

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física**

**Dinámica y termodinámica
de sistemas no extensivos**

por Matías Julián Ison

Director de Tesis: Dr. Claudio O. Dorso

Lugar de Trabajo: Dpto. de Física, FCEyN, UBA.

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor de la
Universidad de Buenos Aires en el área de Física

Marzo de 2006

A mi abuela Bocha

Resumen:

Esta tesis presenta un estudio de la mecánica estadística de sistemas no extensivos. En particular trataremos en forma abarcativa el proceso de fragmentación de sistemas clásicos que interactúan mediante diversos potenciales, de corto y largo rango, sujetos a condiciones de contorno significativamente diferentes mediante técnicas de Dinámica Molecular. El uso de potenciales que confinan al sistema permite el estudio de aspectos generales de la termodinámica de sistemas en equilibrio *lejos del límite termodinámico*. Mediante la utilización de condiciones de contorno abiertas, que dejan al sistema evolucionar en el vacío, analizamos varios aspectos relacionados con la falta de equilibrio en el mismo. Los resultados presentados apuntan a contribuir al entendimiento de los fundamentos de la mecánica estadística y a proveer un marco referencial de particular interés para el problema de multifragmentación nuclear y por extensión a la física de agregados que evaporan.

En relación a los sistemas finitos diluidos en equilibrio mostramos evidencias de una transición de fase de primer orden entre un estado tipo líquido, donde el sistema forma una gran gota, a un estado tipo gaseoso, donde el sistema se encuentra formado por fragmentos livianos y partículas libres. Identificamos el origen de comportamientos *anómalos* desde el punto de vista de la mecánica estadística usual: calores específicos negativos e intrusos convexos en la entropía microcanónica, signatures de la transición de fase en los sistemas finitos. En particular mostramos que, contrariamente a lo que se creía anteriormente, la aparición de capacidades caloríficas negativas no se debe a la presencia de interacciones de largo rango ni a metaestabilidades, sino a la generación de superficies internas en el espacio configuracional.

El análisis de sistemas que evolucionan libremente nos permitió confirmar que estos alcanzan cierto grado de *equilibrio local* alrededor de un modo colectivo de expansión. Esto hizo posible proponer termómetros que dieron lugar a la confirmación de que la temperatura del sistema alcanza una meseta para altas energías, resultado particularmente relevante en el campo de las colisiones nucleares a energías intermedias. Otros resultados novedosos que se presentan en esta tesis incluyen haber encontrado la presencia y la vinculación existente entre las fluctuaciones anormalmente grandes de la energía cinética del sistema y la distribución de masas asintóticas, y el análisis del problema de la *reducibilidad* en la fragmentación de sistemas clásicos.

Palabras Clave:

Fragmentación - Sistemas No Extensivos - Transiciones de Fase - Inequivalencia de ensamblés - Colisiones de Nucleos Pesados - Física Computacional - Dinámica Molecular

'Dynamics and thermodynamics of non-extensive systems'

Abstract: This thesis presents a statistical mechanics study of non-extensive systems. In particular, we present an in-depth study of the fragmentation process of classical systems interacting via diverse potentials, both short and long-ranged, under significantly different boundary conditions, by means of Molecular Dynamics techniques. With the utilization of confining potentials a study of general aspects of the thermodynamics of systems at equilibrium *far away from the thermodynamic limit* is performed. Open boundary conditions, which let the system freely expand in vacuum, allow an exploration of the nonequilibrium features of the process. Our goal in this thesis is to contribute to the understanding of the fundamentals of statistical mechanics on one hand, and on the other hand to provide a general framework of particular interest to the nuclear multifragmentation problem and by extension to the melting of atomic clusters.

Concerning equilibrated finite systems we present evidences of a first-order phase transition between a liquid-like state, where the system behaves as a big drop, to a vapour-like state, where the system is composed by light clusters and free particles. We identified the origin of *anomalous* behaviors from the point of view of standard statistical mechanics, like negative heat capacities and convex intruders in the microcanonical entropy, signatures of a phase transition in finite systems. In particular we show that, contrary to previous belief, their appearance are not due to the presence of long-range interactions neither to metastabilities but to the development of internal surfaces in configuration space.

By studying systems freely evolving in vacuum we confirmed that a certain degree of equilibration around an expanding collective motion is reached. This fact allowed us to propose several thermometers which let us confirm that temperature reaches a plateau at high energies, a particularly relevant result for the field of nuclear collisions at intermediate energies. Other new results that are original to this thesis include the finding of anomalous big fluctuations of the kinetic energy of the system and its relationship with asymptotic mass distributions, and the analysis of a classical fragmenting systems in terms of *reducibility*.

Key Words: Fragmentation - Non-extensive Systems - Phase Transitions - Ensemble Inequivalence - Heavy Ion Collisions - Computational Physics - Molecular Dynamics

Glosario

Siglas

CC	<i>Curva Calórica</i> . dependencia funcional de la temperatura de un sistema con su energía.
ECRA	<i>Early Cluster Recognition Algorithm</i> (algoritmo de reconocimiento temprano de fragmentos).
EOS	<i>Equation of State</i> (ecuación de estado).
IMF	<i>Intermediate Mass Fragments</i> (fragmentos de masas intermedias).
LEH	<i>Local Equilibrium Hypothesis</i> (hipótesis de equilibrio local).
LJ	<i>Lennard-Jones</i> .
MD	<i>Molecular Dynamics</i> (dinámica molecular).
MEE	<i>Massive Emission Events</i> (eventos de emisión masiva).
MST	<i>Minimum Spanning Tree</i> (algoritmo de reconocimiento de fragmentos configuracionales).
MSTE	<i>Minimum Spanning Tree in Energy Space</i> (algoritmo de reconocimiento de fragmentos).
NTSF	<i>Number of Times the System Fragments</i> (cantidad de veces que se fragmenta el sistema).
pdf	<i>Probability Density Function</i> (densidad de probabilidad).
TRF	<i>Thermal Response Function</i> (Función de respuesta térmica).

Definiciones

cluster fragmento.

lattice gas, lattice gas model Modelo de gas reticulado.

loop bucle.

plateau meseta.

power law ley de potencias.

Índice general

Glosario	vii
1. Introducción	1
1.1. Organización de la tesis	4
1.2. Nota a los jurados de esta tesis	5
2. Procesos de fragmentación	7
2.1. Fragmentación nuclear	7
2.1.1. Calorimetría	8
2.1.2. Evidencias experimentales de la transición: Capacidades caloríficas negativas	11
2.1.3. Fragmentación en sistemas clásicos: El estado del arte	13
2.1.4. Recapitulación	16
3. Termodinámica de sistemas finitos en equilibrio	17
3.1. Introducción	17
3.2. Generalidades acerca de las transiciones de fase	17
3.3. Señales de la transición de fase en sistemas finitos	18
3.3.1. Inequivalencia de ensambles estadísticos	20
3.3.2. Fluctuaciones de energías parciales y capacidad calorífica	21
3.3.3. El enfoque microcanónico	23
3.3.4. Transiciones de fase y el límite termodinámico	26
3.4. Análisis numérico	27
3.4.1. Sistema bajo estudio	28
3.4.2. Ensamble microcanónico I	28
3.4.3. Implementación canónica	31
3.4.4. Ensamble microcanónico II	37
3.5. Notas y comentarios	39
4. El rol de las interacciones de largo rango	41
4.1. Sistemas Lennard-Jones generalizados	42
4.1.1. Discusión acerca del parámetro de escaleo no extensivo	44
4.1.2. Características de las simulaciones	45
4.1.3. Curvas calóricas y fluctuaciones de energía cinética en tres dimensiones	45

4.1.4.	Correcciones por ineficiencia estadística	47
4.1.5.	El caso bidimensional	51
4.2.	Efectos de la interacción coulombiana en la fragmentación	53
4.2.1.	Análisis de las señales	54
4.2.2.	Morfología del sistema	57
4.3.	Discusión	58
5.	Dinámica y termodinámica de sistemas finitos en expansión	61
5.1.	Fluctuaciones de energía cinética	62
5.1.1.	Consideraciones previas y simulaciones numéricas	62
5.1.2.	Evolución de correlaciones entre partículas	64
5.1.3.	Sistemas en expansión y fluctuaciones anormalmente grandes	66
5.2.	Estudiando un sistema fuera del equilibrio a partir de sus fragmentos	70
5.2.1.	Experimentos numéricos	71
5.2.2.	Distribuciones de masa de los fragmentos	71
5.2.3.	Tiempos característicos	73
5.2.4.	Temperaturas efectivas	75
5.2.5.	Reducibilidad	84
5.3.	Discusión	87
6.	Hacia una descripción estadística de sistemas con modos colectivos de expansión: Resultados y perspectivas	89
6.1.	Introducción	89
6.2.	Teoría de información para sistemas en expansión	90
6.3.	Perspectivas	96
7.	Conclusiones	99
A.	Potenciales armónicos y valores medios en la Ecuación de Boltzmann	101
B.	Técnicas de Dinámica Molecular isotérmica	104
C.	Reconocimiento de fragmentos en <i>MD</i>	106

Capítulo 1

Introducción

Dice la Encyclopedia Britannica [1] sobre la mecánica estadística: *”Rama de la física que combina los principios y procedimientos de la estadística con las leyes de la mecánica clásica y cuántica. Considera el comportamiento promedio de un **gran número de partículas** más que el comportamiento de las partículas individualmente, basándose en las leyes de la probabilidad, e intenta predecir y explicar las propiedades medibles de sistemas macroscópicos (bulk) sobre la base de las propiedades y el comportamiento individual de sus constituyentes microscópicos”*. Esto es a *grosso modo* lo que encontramos en cada libro sobre física estadística. Esta definición no resulta de manera alguna sorprendente debido al origen mismo de la mecánica estadística y a su contraparte puramente macroscópica: la termodinámica. La gran mayoría de los estudios en este campo se ha hecho precisamente en el límite termodinámico, límite en el número de partículas y el volumen del sistema tienden a infinito tal que el cociente entre ambos se mantiene constante. En dicho límite, si las interacciones entre las partículas son de *corto rango*, los diferentes *ensambles estadísticos* (es decir los diferentes conjuntos de estados microscópicos compatibles con el estado macroscópico) resultan equivalentes.

Sabemos sin embargo que en muchas situaciones físicas dicho límite está lejos de coincidir con la situación real. Tomemos por ejemplo el caso de las interacciones espaciales de largo rango. En todas las escalas contribuyen a darle forma a nuestro universo, desde la fuerza electromagnética a un nivel microscópico hasta la fuerza gravitacional en las estructuras astrofísicas. Mientras que en el caso de la fuerza electromagnética la existencia de cargas eléctricas y corrientes de signos opuestos da lugar a un apantallamiento que tiende a reducir el rango de la fuerza y la interacción resulta en forma *efectiva* de corto rango, en el caso gravitacional aun cuando los sistemas sean extremadamente grandes nunca alcanzan el límite termodinámico debido a que el rango del potencial de interacción

es del orden del tamaño del sistema.

Otro caso está constituido por sistemas pequeños, como el núcleo o los clusters metálicos, cuyo número de constituyentes los mantiene lejos del límite termodinámico. Para el núcleo, por ejemplo, aunque las fuerzas de interacción sean de corto rango, resultan del orden del tamaño lineal del sistema por lo que poseen una característica en común con las fuerzas gravitatorias: en ambos casos los sistemas resultan *no extensivos*¹.

La descripción de estos sistemas en términos de la mecánica estadística consiste en un tarea de gran interés para la comunidad científica en distintas áreas. La diferencia entre sistemas en el límite termodinámico y lejos de éste se manifiesta de manera notoria en las *transiciones de fase*, las cuales en sistemas pequeños deben reconsiderarse desde un punto de vista más general. La variedad de situaciones físicas en las que encontramos estos casos hacen que el esfuerzo valga la pena: Los clusters metálicos pueden derretirse antes de ser vaporizados [2], gases atómicos mesoscópicos confinados en trampas magnéticas pueden sobrellevar condensación de Bose [3]. Se ha predicho que la materia hadrónica densa puede combinarse en una fase quark gluon plasma, estado de la materia donde quarks y gluones se mueven libremente [4]. Por último, se discute si existe una transición de fase del tipo líquido-gas en colisiones de núcleos pesados [5], proceso comunmente llamado *Fragmentación nuclear*.

En todos estos casos es de sumo interés encontrar señales que permitan identificar claramente la ocurrencia de una transición de fase en el sistema finito.

Cabe aclarar que al tratar con sistemas no extensivos se debe realizar una descripción termodinámica cuidadosa. Una posibilidad consiste en utilizar la estadística de Tsallis [6], quien en 1988 introdujo una extensión a la entropía de Boltzmann-Gibbs que resulta no extensiva. Sin embargo también *es posible construir en forma consistente la termodinámica de un sistema finito a partir de la entropía de Boltzmann* [7, 8], con la ventaja de contar con una entropía justificada bajo la teoría de la información.

Hemos mencionado que existen numerosos sistemas lejos del límite termodinámico en los cuales se ha estudiado la posibilidad de una transición de fase. Tal vez el campo más activo esté dado por el problema de la fragmentación nuclear. Se entiende por fragmentación al proceso en el cual un sistema finito muy excitado se rompe formando fragmentos de distintos tamaños. En el caso nuclear, la aparición reciente de grandes aceleradores de núcleos pesados ha dado lugar al desarrollo de este nuevo campo.

¹Veremos en el Capítulo 4 que podemos realizar una distinción entre no extensividad y no aditividad. Sin embargo la mayor parte de los sistemas estudiados en esta tesis resultan no extensivos y no aditivos por lo que, salvo cuando la distinción traiga consecuencias físicas relevantes, ambos términos se usaran indistintamente.

La semejanza entre los aspectos fundamentales de las interacciones entre nucleones y las del tipo Van der Waals (repulsión a muy corta distancia seguida por una cola atractiva de rango algo más largo) [9] han sugerido que la ecuación de estado nuclear presenta las características de una transición líquido-gas.

Este esfuerzo fue estimulado fuertemente a partir de los resultados del grupo de Purdue [10] que encontró una distribución en el espectro de masas del tipo “ley de potencias”, con un exponente dentro de los límites predichos por el modelo de la gota líquida de Fisher [11] para transiciones de fase.

Desde entonces han tomado gran impulso estudios centrados en el cálculo de exponentes críticos [12–14] y en la obtención de curvas calóricas (relación funcional entre la energía de excitación y la temperatura del sistema) [15–17]. La obtención de las primeras estimaciones de temperatura que daban lugar a curvas calóricas del tipo subida-meseta-subida, característica de las transiciones de fase usuales, sumado a una distribución de fragmentos de tipo “power law”², aventuraron a algunos especialistas a declarar que el núcleo se comporta en gran medida como una gota líquida [19–21].

Cabe destacar que se encuentran dificultades enormes al enfocar de manera estadística el problema de la fragmentación nuclear:

- Los núcleos son sistemas pequeños, por lo que los potenciales termodinámicos son funciones analíticas y las nociones tradicionales de transición de fase [22, 23] deben ser reconsideradas. Los picos abruptos o discontinuidades en el calor específico a una temperatura crítica perfectamente definida son reemplazados por picos suaves que se extienden en un pequeño rango de temperaturas.
- Los núcleos están cargados. La repulsión Coulombiana de largo rango entre los protones produce inestabilidades que podrían tener consecuencias importantes en la termodinámica del sistema.
- Las colisiones nucleares son un fenómeno *transitorio* sin un campo externo (como por ejemplo la presión) por lo que sufren una expansión antes de fragmentarse y en forma más profunda, cualquier teoría estadística de la fragmentación nuclear no puede ser sino una *aproximación* a un proceso *dinámico*. En este sentido existe una

²Actualmente una gran cantidad de investigadores dentro del ámbito de la física estadística se encuentra buscando el origen detrás de la aparición de distribuciones power-law en la naturaleza. En relación a la fragmentación damos un pequeño ejemplo: Si se arrojan objetos de yeso al suelo o se los rompe con un martillo el espectro resultante da una ley de potencias con $\tau = 1,6$ [18], que nada tiene que ver con la transición líquido-gas (donde $\tau > 2$).

gran cantidad de descripciones estadísticas que emplean el concepto de un volumen de *freeze-out* dentro del cual se asume que existe un conjunto de fragmentos en equilibrio termodinámico.

- Los núcleos son sistemas aislados y por lo tanto sin un baño térmico. Consecuentemente la temperatura del sistema no puede determinarse sino que tiene que ser reconstruida de manera indirecta a partir de observables experimentales. Veremos en el Capítulo 2 que las dos definiciones de temperatura más comúnmente empleadas arrojan resultados contradictorios.

Apartándonos del problema nuclear podemos preguntarnos, en forma más general, qué sucede con la termodinámica de un sistema finito, investigar la presencia de comportamientos “anómalos” desde el punto de vista de la termodinámica usual: la presencia de un *intruso convexo* en la entropía microcanónica (es decir que la entropía presenta una región incompatible con la estabilidad termodinámica local), la aparición de capacidades caloríficas negativas microcanónicas y distribuciones bimodales en el ensamble canónico. Resulta interesante buscar evidencias de sistemas en los que estos comportamientos aparecen, estudiar su universalidad e implicancias. Es claro entonces que el estudio de la termodinámica de sistemas finitos es interesante para la mecánica estadística *per se*.

Más aún, podemos preguntarnos cómo influye la dinámica en un sistema en expansión, y por lo tanto, fuera de equilibrio. En este sentido trabajos realizados previamente por este grupo de investigación han dado lugar a la *Hipótesis de Equilibrio Local*, según la cual el sistema alcanza el equilibrio alrededor de un modo colectivo de expansión. Estudiar la plausibilidad de dicha hipótesis, ensayar formas de calcular la *temperatura efectiva* del sistema e investigar si puede obtenerse el equilibrio dentro del no equilibrio son algunas de las preguntas que motivaron la realización de esta tesis. Durante el desarrollo de la misma pretendemos contestar algunos de estos interrogantes, formular nuevas preguntas y señalar posibles caminos a seguir.

1.1. Organización de la tesis

El presente trabajo está organizado de la siguiente forma:

En el capítulo 2 introducimos algunos de los resultados que motivaron la realización de esta tesis. Presentaremos resultados experimentales mostrando características ‘anómalas’ desde el punto de vista de la termodinámica usual y describiremos, en relación a la fragmentación nuclear, los enfoques teóricos comúnmente empleados.

En el capítulo 3 nos ocupamos de las transiciones de fase de sistemas en equilibrio. Presentaremos algunos conceptos necesarios para entender las transiciones de fase fuera del límite termodinámico: En qué situaciones los ensambles estadísticos son inequivalentes y cuáles son las señales de la transición en cada ensamble. Ejemplificaremos muchos de estos conceptos a partir de simulaciones numéricas realizadas en los ensambles canónico y microcanónico.

El capítulo 4 se centra en el rol de las interacciones de largo rango en la termodinámica de sistemas finitos confinados, y por ende capaces de alcanzar el equilibrio termodinámico. Se realiza un estudio exhaustivo de sistemas Lennard-Jones generalizados y se introduce un modelo para incluir la interacción Coulombiana en la fragmentación. Mostraremos en qué medida las señales de transición son afectadas por el rango del potencial.

Un problema conceptualmente importante ligado a los experimentos de multifragmentación reside en que los fragmentos resultantes de una colisión nuclear no se encuentran confinados en un recipiente sino que se enfrían expandiéndose en el vacío. Esta situación fuera del equilibrio nos obliga a introducir nuevas herramientas para estudiar el problema. En el capítulo 5 nos focalizaremos en el papel de las fluctuaciones relativas de energía cinética en sistemas Lennard-Jones (LJ) que se expanden libremente. Además estudiaremos la dinámica del sistema y propondremos nuevas formas de calcular la temperatura efectiva del mismo a partir de un análisis de fragmentos. Mostraremos evidencias que sugieren que el sistema alcanza un cierto grado de equilibramiento alrededor de un modo colectivo de expansión.

Pese a los grandes esfuerzos experimentales y teóricos puestos en el estudio de la fragmentación nuclear todavía no existe una teoría que incorpore de forma consistente el modo colectivo de expansión. En el capítulo 6 reportaremos brevemente un enfoque al problema desde la teoría de información, introduciremos algunos resultados correspondientes a simulaciones numéricas y presentaremos los problemas abiertos y las perspectivas que surgen para futuras investigaciones.

Finalmente, en el capítulo 7 presentaremos las conclusiones del presente trabajo.

1.2. Nota a los jurados de esta tesis

Gran parte de los resultados presentados en esta tesis se encuentra publicada en distintas revistas especializadas.

Los análisis numéricos realizados en el Capítulo 3 a partir de los cuales

ejemplificamos los desarrollos formales sobre inequivalencia de ensambles son originales de esta tesis y serán publicados en [24].

Las dos secciones del Capítulo 4 están basadas en “Caloric curves in two- and three-dimensional Lennard-Jones-like systems including Long-range forces”, aparecido en Physica A [25], y en “Role of Coulomb interaction in fragmentation”, publicado en Physical Review C [26].

La primera parte del Capítulo 5, publicada en Physical Review C como “Enhancement of kinetic energy fluctuations due to expansion” [27], fue realizada en colaboración con F.Gulminelli, del *LPC* de Caen (Francia) y con el principal aporte de A.Chernomoretz. El análisis de la fragmentación en términos de los fragmentos emitidos, que se presenta en la segunda parte del mismo capítulo apareció en Physical Review C bajo el título “Dynamics and thermodynamics of fragment emission from excited sources” [28]. La discusión sobre el problema de la *reducibilidad*, y la consecuente discusión en términos de secuencialidad y simultaneidad fue explorada en un artículo a aparecer en Heavy Ion Physics “Dynamical aspects of fragmentation” [29].

El enfoque del problema de la fragmentación de sistemas libres a partir de la teoría de la información fue realizado a partir de una colaboración entre F.Gulminelli, Ph.Chomaz y O.Juillet del *LPC*, quienes desarrollaron el formalismo y nuestro grupo, que realizó las simulaciones numéricas y el análisis de datos. Parte de estos resultados se encuentran en un artículo a aparecer en Heavy Ion Physics “Information theory of open fragmenting systems” [30].

Capítulo 2

Procesos de fragmentación

En este capítulo describiremos algunos aspectos de la problemática que dio origen a esta tesis. Mostraremos resultados experimentales provenientes del caso de la fragmentación nuclear, paradigma de las investigaciones sobre transiciones de fase en sistemas finitos, que resultan relevantes para esta tesis y describiremos brevemente los modelos teóricos utilizados para su estudio.

2.1. Fragmentación nuclear

El decaimiento del núcleo altamente excitado a través de su desintegración en núcleos más livianos y partículas, lo que llamamos multifragmentación, es actualmente un tópico de muchísimo interés en la física nuclear. Evidencias de que tal proceso pudiera estar asociado a un fenómeno crítico, fuertemente vinculado con la transición de fase de la materia nuclear ¹ que se espera sea de tipo líquido-gas debido a la forma específica de la interacción nucleón-nucleón han suscitado un gran interés en el tema, tanto desde el punto de vista teórico como experimental.

Los enfoques teóricos propuestos para entender el proceso de fragmentación nuclear pueden ser divididos en dos ramas: los modelos estadísticos y los modelos dinámicos.

Los modelos estadísticos, como el *Statistical Multifragmentation Model (SMM)* [31,32] y el *Microcanonical Metropolis Montecarlo (MMMM)* de D.H.E.Gross [33–35] han sido muy exitosos en explicar algunos de los aspectos del proceso de multifragmentación nuclear. Sin embargo asumen que el sistema alcanza un estado de equilibrio termodinámico a tiempo

¹Se denomina materia nuclear a la idealización teórica de un medio homogéneo, infinito, electricamente neutro cuyos constituyentes interactúan sólo mediante fuerzas nucleares. Si bien puede verse como una utilidad teórica para el estudio de los núcleos, esta existe abundantemente en la naturaleza (supernovas, estrellas de neutrones).

de fragmentación en un cierto volumen (Hipótesis de freeze-out). Dentro de ese volumen los cálculos se realizan siguiendo la mecánica estadística de equilibrio. Además de que la hipótesis de freeze-out no tiene, a nuestro juicio, ninguna justificación adecuada, los grados colectivos de expansión no son tratados correctamente. Cabe destacar que este tipo de análisis se ha realizado también en sistemas que tienen *a priori* poca relación con el problema nuclear, como por ejemplo el modelo del lattice gas [36] y el modelo de Ising [37]. La motivación para el uso de este tipo de sistemas se basa en que los mismos presentan transiciones de fase bien definidas como las que se supone ocurren en los sistemas nucleares en el régimen de multifragmentación.

Los modelos dinámicos pueden a su vez ser divididos en modelos de transporte y microscópicos [38]:

La familia de modelos de transporte se basa en la resolución de alguna ecuación cinética (Boltzmann nuclear [39] o Vlasov [40]) para la densidad de probabilidad $\rho(t)$ de un cuerpo. Es claro que estos enfoques descartan a priori las correlaciones de todo orden que son la esencia misma de la multifragmentación [33], por lo que los modelos de transporte no pueden explorar aspectos fundamentales como la formación de fragmentos.

Por otro lado los modelos microscópicos (tanto clásicos [41–45] como cuánticos [46–48]) siguen la dinámica de un sistema con características similares al problema nuclear (p.ej. ecuación de estado tipo Van der Waals). Estos modelos no hacen ninguna suposición sobre el grado de equilibrio del sistema (como sí lo hacen los modelos estadísticos) por lo que permiten analizar las características de *equilibrio* y *no equilibrio*. Además se dispone de las correlaciones de todo orden y a todo tiempo. Debido al carácter universal de las transiciones de fase estudiar la evolución de un sistema clásico excitado, interactuando por medio de un potencial de interacción de dos cuerpos, puede proveernos un marco general para el entendimiento del proceso de fragmentación nuclear.

2.1.1. Calorimetría

El concepto de temperatura² en el estudio de reacciones de iones pesados ha sido utilizado desde hace varios años [50, 51]. A energías intermedias, donde se ha predicho que la transición de fase ocurre, una medición precisa de esta variable “macroscópica” es de gran interés. Es por esto que durante los últimos años han habido muchísimos trabajos dedicados a termometría nuclear.

²Siempre que nos refiramos a situaciones en las cuales el sistema bajo estudio no se encuentra confinado en un recipiente el concepto de temperatura debe entenderse como *temperatura efectiva* [49].

Cabe destacar que el cálculo experimental de la temperatura para un sistema finito y pequeño excitado no es una tarea fácil, y si además el sistema está fuera de equilibrio la complicación aumenta considerablemente. El principal problema al estudiar un sistema fragmentante es la presencia de un modo colectivo de expansión [52], pero también las fluctuaciones en las barreras Coulombianas y las emisiones de pre-equilibrio contribuyen a complicar la extracción de la temperatura en función del espectro de energías.

El primer termómetro en ser utilizado consistió en el estudio de la pendiente del espectro de la energía cinética por partícula asumiendo una distribución Maxwelliana. Este termómetro esconde las emisiones de pre-equilibrio ya que el espectro observado es la convolución de los espectros a diferentes tiempos de emisión y no debe ser utilizado salvo para espectros elegidos muy cuidadosamente [53].

Si consideramos que el sistema se encuentra en equilibrio térmico y químico a una densidad suficientemente baja podemos a partir del ensamble Gran Canónico, obtener la temperatura a partir de cocientes dobles de poblaciones de dos isótopos adyacentes correspondientes a dos elementos distintos [51]:

$$\frac{Y_1/Y_2}{Y_3/Y_4} = a \exp \frac{(\Delta B)}{T_{iso}} \quad (2.1)$$

Donde Y_i son las poblaciones de pares de isótopos, ΔB es la diferencia de energías de ligadura $\Delta B = BE_1 + BE_2 - (BE_3 + BE_4)$, y a es un factor de peso estadístico que depende de la masa y del spin de los fragmentos. Invirtiendo trivialmente la Ec.2.1 obtenemos

$$T_{iso} = \frac{\Delta B}{\ln(a(Y_1/Y_2)/(Y_3/Y_4))} \quad (2.2)$$

Algunos ejemplos de los pares de isótopos más utilizados son $({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})/({}^3\text{He}/{}^4\text{He})$ y $(d/t)/({}^3\text{He}/{}^4\text{He})$. Como dijimos anteriormente esta definición de temperatura asume equilibrio químico y estadístico, por lo que para extraer resultados concluyentes se deben contrastar los resultados con algún otro termómetro ³.

Por otro lado, analizando las poblaciones relativas de dos estados internos distintos de un mismo isótopo, se obtiene la denominada "Temperatura de emisión (T_{emis})" [52]. Los modelos que describen el decaimiento estadístico de núcleos termalizados predicen que el cociente entre las dos

³Sin embargo en un trabajo más reciente Kolomiets et al. [54] obtuvieron esencialmente el mismo resultado asumiendo solamente equilibrio térmico.

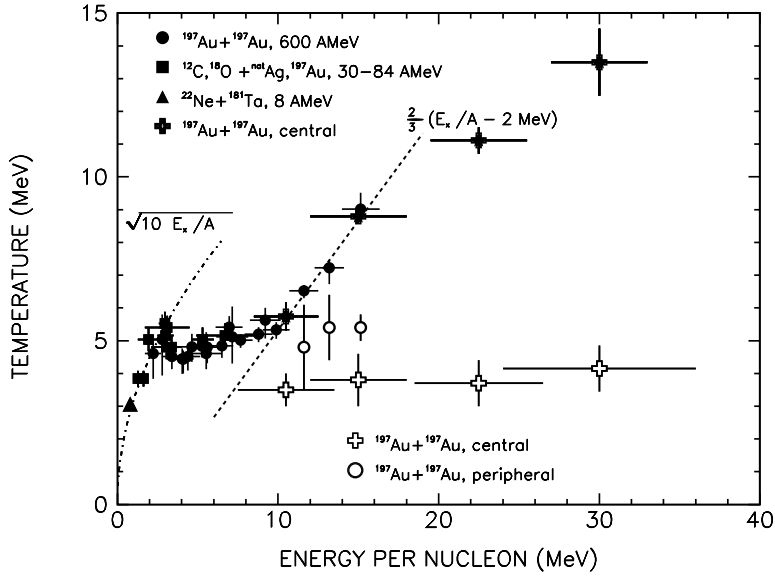


Figura 2.1: Comparación de curvas calóricas experimentales. Temperatura de isótopos (símbolos llenos) [15] y temperatura de emisión (símbolos vacíos) deducida de poblaciones relativas de estados excitados de ${}^5\text{Li}$ [16]

poblaciones está dado por

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{2J_1 + 1}{2J_2 + 1} e^{\Delta E/T_{emi}} \quad (2.3)$$

Los Y_i y J_i son la población media y el spin de los dos estados del mismo isótopo separados por una energía ΔE , por lo que la temperatura de emisión resulta

$$T = \frac{E_1 - E_2}{\ln(a \frac{Y_1}{Y_2})} \quad (2.4)$$

En la Fig.2.1 se muestran las curvas calóricas experimentales para distintas reacciones adoptando la definición de temperatura de isótopos (símbolos llenos) y la temperatura de estados excitados (símbolos vacíos). Con relación a la temperatura de isótopos podemos fácilmente distinguir tres regiones en la curva calórica: Una región a bajas energías donde la dependencia es parabólica, como se espera para un líquido fermiónico; una región de altas energías (el límite clásico para un gas de Boltzmann), con un incremento lineal de T como función de E^* ; y finalmente una región intermedia donde la temperatura se mantiene alrededor de un valor constante de 5 MeV . Este “plateau” fue propuesto por la colaboración ALADIN como una signatura de la transición de fase de primer orden [15]. Es relevante aclarar que la presencia de la rama gaseosa coincide con resultados de simulaciones clásicas de dinámica molecular [44] y

de modelos de Lattice-gas [55] en situaciones de *equilibrio global* (confinados en recipientes o sujetos a presiones externas). Por otro lado el análisis de la temperatura de emisión muestra que aun para energías muy altas la temperatura del sistema se mantiene casi constante. Este resultado coincide con simulaciones de sistemas LJ en los que se tiene en cuenta el modo colectivo de expansión [43].

En suma, existen grandes diferencias en la obtención de la temperatura a partir de experimentos de colisiones nucleares.

2.1.2. Evidencias experimentales de la transición: Capacidades caloríficas negativas

La aparición de una rama de capacidades caloríficas negativas como signatura de una transición de fase de primer orden ha sido predicha por la teoría en el marco del ensamble microcanónico [7, 33]. Si bien trataremos el tema en profundidad en el capítulo siguiente podemos mencionar que para los sistemas que presentan capacidades caloríficas negativas la energía necesaria para producir interfaces no puede ser despreciada por lo que ni la energía ni la entropía de las partes (de ambas fases) resultan aditivas. El costo que se paga por la producción de interfaces (generación de superficies) se traduce en un decrecimiento en la temperatura microcanónica al aumentar la energía y consecuentemente en la aparición de una capacidad calorífica negativa.

En principio la capacidad calorífica podría obtenerse directamente a partir de la curva calórica del sistema. Sin embargo las curvas calóricas dependen en general del camino seguido en el plano de las variables de estado [55]. En el caso de la multifragmentación nuclear, la situación experimental no permite controlar la situación e incluso difícilmente identificarla [55] (por ejemplo la comunmente utilizada hipótesis de freeze-out, correspondiente a considerar un volumen constante no ha sido hasta el momento, a nuestro entender, debidamente justificada).

Recientemente se ha propuesto un método para medir la capacidad calorífica microcanónica a partir de las fluctuaciones de energía parciales [55–57]. En dichos trabajos se observan fluctuaciones de energía parciales anormalmente grandes (en comparación con los valores de expectación canónicos) en forma independiente del camino elegido, siempre que haya capacidades caloríficas negativas. La prescripción propuesta se basa en el hecho que para una dada energía total del sistema, la energía parcial promedio almacenada en una de las partes del sistema es un buen termómetro microcanónico, mientras que las fluctuaciones asociadas pueden ser usadas para la construcción de la capacidad calorífica. A partir de los experimentos la descomposición más simple de la energía total E^* consiste en una parte cinética E_1 y una parte potencial E_2 (energía

Coulombiana + masa en exceso total). Sin embargo esas cantidades deben determinarse en condiciones de freeze-out y consecuentemente es necesario rastrear las configuraciones sobre un análisis evento a evento. Las verdaderas configuraciones necesitan, en principio, del conocimiento del volumen de freeze-out y de todas las partículas que fueran evaporadas de los fragmentos primarios calientes incluyendo los neutrones, los que no son detectados experimentalmente en forma directa. Consecuentemente existen algunas hipótesis de trabajo que son utilizadas eventualmente para discutir resultados experimentales específicos [58]. La correlación experimental entre la energía cinética por nucleón E_1/A y la energía de excitación total por nucleón E^*/A del sistema considerado puede obtenerse, así como también la varianza de la energía cinética σ_1^2 . Un estimador de la temperatura microcanónica del sistema puede obtenerse a partir de invertir la ecuación de estado cinética

$$\langle E_1 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^M a_i \right\rangle T^2 + \left\langle \frac{3}{2}(M-1) \right\rangle T \quad (2.5)$$

Los corchetes $\langle \rangle$ indican un promedio sobre eventos con la misma energía E^* , a_i es el parámetro de densidad de niveles y M es la multiplicidad del sistema al dado freeze-out. Como veremos en detalle en el Capítulo 3 una estimación de la capacidad calorífica microcanónica total puede ser extraída a partir de las siguientes ecuaciones:

$$C_1 = \frac{\delta \langle E_1/A \rangle}{\delta T} \quad (2.6)$$

$$A\sigma_1^2 \simeq T^2 \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \quad (2.7)$$

y

$$\left(\frac{C}{A} \right)_{micro} \simeq C_1 + C_2 \simeq \frac{C_1^2}{C_1 - \frac{A\sigma_1^2}{T^2}} \quad (2.8)$$

La capacidad calorífica microcanónica $(C/A)_{micro}$ se vuelve negativa si las fluctuaciones de energía cinética $A\sigma_1^2$ sobrepasan el valor de expectación canónico $C_1 T^2$.

En la Fig.2.2 mostramos los resultados obtenidos en [59] por M. D'Agostino y colaboradores para nucleos calientes con una masa alrededor de 200 formados en colisiones $Au + Au$ con una energía incidente de $35A MeV$ asumiendo dos hipótesis extremas de configuraciones de freeze-out. Es claro que en ambos casos se observa la presencia de una rama de capacidades caloríficas negativas indicando, como veremos en el capítulo 3, una transición de fase de primer orden, con un calor latente asociado a la distancia entre los polos.

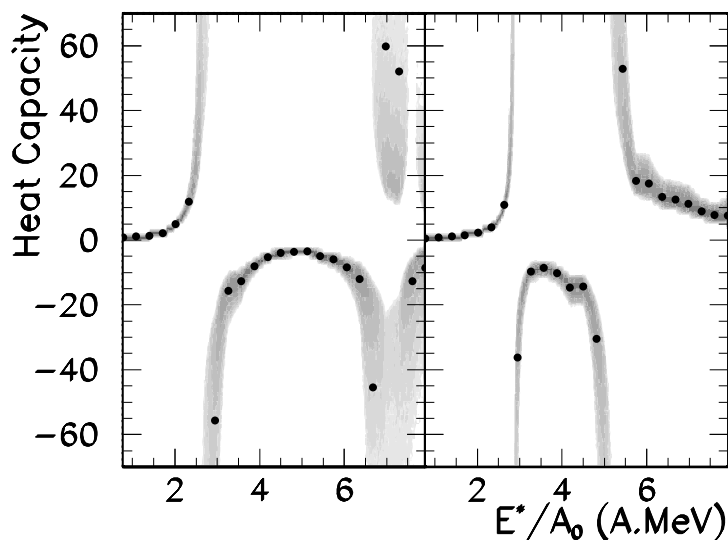


Figura 2.2: Mediciones de capacidad calorífica microcanónica por nucleón (símbolos) como función de la energía de excitación por nucleón para cuasi-proyectiles producidos en colisiones $Au + Au$. Los dos paneles corresponden a dos hipótesis de freeze-out diferentes. El contorno gris indica la región de confianza para $(C/A)_{micro}$ [59].

2.1.3. Fragmentación en sistemas clásicos: El estado del arte

Hemos visto que existen grandes diferencias en la obtención de la temperatura a partir de experimentos de colisiones nucleares. Mientras que la curva calórica correspondiente a la temperatura de isótopos presenta una “rama gaseosa” para energías altas la adopción de la temperatura de emisión lleva a una curva calórica que presenta una meseta en la temperatura en la región de altas energías.

Dentro de los enfoques teóricos desarrollados para entender el problema de fragmentación, el único que ha sido hasta el momento capaz de explicar la aparición de los dos tipos de curvas calóricas encontradas está constituido por experimentos computacionales de dinámica molecular clásica. En [43] A.Strachan y C.O.Dorso mostraron, a partir de un análisis en términos de fragmentos, que es posible definir un tiempo de fragmentación luego del cual el sistema logra un cierto grado de equilibrio local. Este hecho permitió construir la curva calórica de un sistema en expansión, que se muestra en la Fig.2.3.

En esta figura se muestra la curva calórica para un sistema LJ formado por 147 partículas. Se observa la región de bajas energías (donde se distingue la transición de fase sólido-líquido) y la región de energías

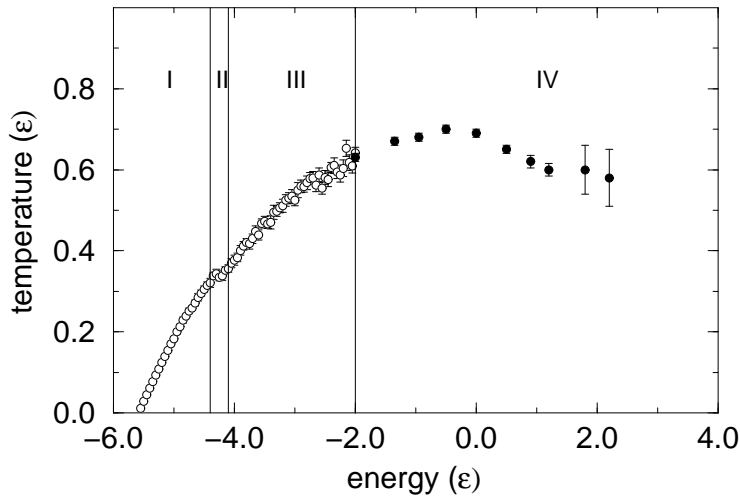


Figura 2.3: Curva calórica para un sistema Lennard-Jones 3-D de 147 partículas. I) Región cuasi-sólido, II) Transición cuasi-sólido a cuasi-líquido, III) Región cuasi-líquido, IV) Región multifragmentación. [43].

altas (la región de fragmentación). Notemos que, en lugar de una rama gaseosa, se observa una región de temperatura más o menos constante seguida de una disminución lenta para energías muy altas. Esta curva calórica se asemeja a la curva calórica experimental (Fig. 2.1) adoptando la definición de "temperatura de emisión".

Por otro lado, A. Chernomoretz et. al. mostraron en [44] cómo la curva calórica es afectada por la imposición de equilibrio global mediante el uso de potenciales confinantes con decaimientos muy abruptos que actúan en forma práctica como "paredes". En el mismo trabajo se reporta, por primera vez en relación a modelos microscópicos, la aparición de capacidades caloríficas negativas.

En la Fig. 2.4 se muestran las curvas calóricas y el calor específico (denotado como TRF por "Función Respuesta Térmica") asociadas a sistemas LJ de 147 partículas confinados en volúmenes de radios $R = 15\sigma$ (a) y $R = 8\sigma$ (b).

Comencemos por analizar el caso correspondiente a $R = 15\sigma$, correspondiente al sistema diluido. Podemos claramente identificar tres zonas bien diferenciadas. A energías bajas, en la fase líquida, la temperatura es una función creciente con la energía. A temperaturas intermedias la curva calórica presenta un loop, y el calor específico, calculado a partir de la derivada numérica de la temperatura, resulta negativo por lo que, como veremos en el capítulo 3, se encuentra la presencia de una transi-

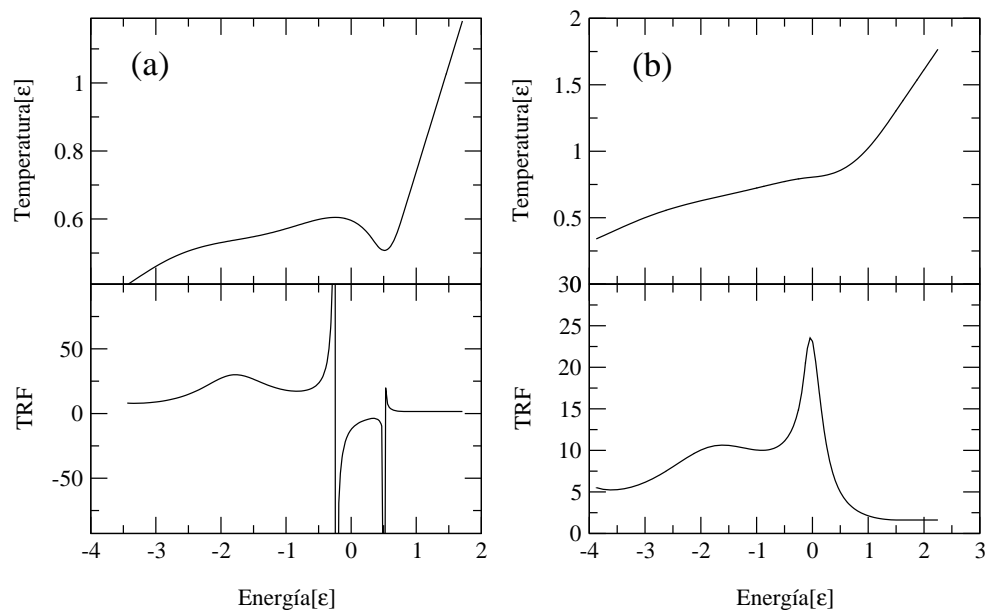


Figura 2.4: Curva calórica y función respuesta térmica asociada para sistemas LJ confinados en volúmenes de radios $R = 15\sigma$ (a) y $R = 8\sigma$ (b) [60].

ción de fase en el sistema finito. Recordemos que en el caso experimental (Fig.2.2) se encontraron evidencias de capacidades negativas en la fragmentación nuclear. En forma intuitiva podemos entender por qué pueden aparecer capacidades caloríficas negativas en la fragmentación en el marco del ensamble microcanónico: Recordemos que el parámetro de orden en la transición líquido-gas está dado por la diferencia de densidades. En forma práctica podemos pensar en una transición entre la fase líquida (sistema denso, energía potencial grande -en módulo-) a la fase gaseosa (sistema poco denso, energía potencial cercana a cero). Al aumentar la energía en la región de transición la generación de superficies hace que la energía potencial aumente (disminuye en valor absoluto). La restricción microcanónica de $E = cte$ fuerza a la energía cinética (y por el principio de equipartición a la temperatura) a disminuir, dando lugar a la aparición de capacidades caloríficas negativas. Volviendo al análisis de la Fig.2.4 se observa que para energías altas, correspondientes a la fase gaseosa, la temperatura crece en forma lineal con la energía del sistema. La pendiente resulta ligeramente superior a la correspondiente al gas ideal y puede ser vinculada con el volumen del sistema [61].

El caso denso, correspondiente a $R = 8\sigma$, presenta algunas similitudes, como la existencia de la rama gaseosa, sin embargo la función respuesta térmica se mantiene siempre positiva y muestra un pico en la región de transición, con lo que el sistema presenta características que sugieren que en este caso el sistema sobrelleva una transición de fase de segundo orden.

Es importante subrayar que la existencia de la rama gaseosa en las curvas calóricas coincide con las temperaturas experimentales adoptando la temperatura de isótopos (y por consiguiente asumiendo la existencia de equilibrio térmico).

2.1.4. Recapitulación

En este capítulo mostramos algunos resultados experimentales y los principales enfoques teóricos desarrollados para el estudio de la fragmentación nuclear. Hemos visto las dificultades que presenta la estimación de la temperatura del sistema y cómo los distintos modelos utilizados arrojan resultados significativamente distintos (presencia o ausencia de una rama gaseosa en la curva calórica, aparición de capacidades caloríficas negativas).

También intentamos reflejar el estado del conocimiento sobre la fragmentación de sistemas clásicos que existía al comienzo de la presente tesis.

Capítulo 3

Termodinámica de sistemas finitos en equilibrio

3.1. Introducción

Las transiciones de fase constituyen una propiedad universal de la materia interactuante que tradicionalmente ha sido estudiada en el límite termodinámico de sistemas infinitos. Una transición de fase ocurre cuando una de las fases se vuelve inestable bajo dadas condiciones termodinámicas descritas por variables intensivas como presión, densidad, etc. Sin embargo, en algunas situaciones físicas, el límite termodinámico se encuentra lejos de la situación real y las transiciones de fase deben ser reconsideradas desde un punto de vista más general. Este hecho ocasionó hace algunos años el advenimiento de un gran esfuerzo teórico para caracterizar y proponer señales de las transiciones de fase en sistemas pequeños [7, 55, 62–66].

En este capítulo presentaremos una introducción a las transiciones de fase en equilibrio bajo un enfoque teórico, y luego ejemplificaremos algunos de estos cálculos con resultados provenientes de simulaciones de sistemas LJ confinados en un potencial armónico. En particular discutiremos la inequivalencia entre los ensambles estadísticos en las transiciones de fase de primer orden y presentaremos el origen de la aparición de resultados anómalos desde el punto de vista de la termodinámica usual.

3.2. Generalidades acerca de las transiciones de fase

Dentro de la mecánica estadística tradicional estamos acostumbrados a que, dado un valor particular de los parámetros de control (o *variables*

intensivas λ_l), las propiedades de una sustancia están unívocamente determinadas, i.e. las *variables extensivas* conjugadas $\langle A_l \rangle$ tienen un único valor determinado a partir de la ecuación de estado correspondiente. Por ejemplo el volumen ocupado por n moles de un gas ideal a una dada presión P y temperatura T está dado por $V = nRT/P$. Sin embargo sabemos que las variables extensivas, siendo por definición valores de expectación de operadores, están asociadas a una distribución de probabilidad. Nuestra intuición, basada mayormente en el estudio de sistemas macroscópicos, sugiere que las variables extensivas en equilibrio tienen un único valor lo que significa que la distribución de probabilidad es normal y angosta, de forma tal que reemplazando la distribución por su valor más probable tenemos una buena aproximación.

En este caso puede verse [67, 68] que la transformada de Legendre da un mapeo exacto entre los ensambles intensivos usuales, en los cuales el parámetro de control es intensivo y sólo se conoce el valor promedio de la variable extensiva, y los ensambles extensivos, donde una variable extensiva (como la energía en el caso de colisiones de núcleos pesados) se controla evento a evento.

Sin embargo veremos que existen situaciones en las cuales la distribución de probabilidades de las variables extensivas son bimodales: En este caso dos propiedades diferentes (fases) coexisten para la misma variable intensiva de control.

Estas anomalías topológicas de las distribuciones de probabilidad implican que en una transición de fase de primer orden los diferentes ensambles estadísticos son en general *inequivalentes*.

3.3. Señales de la transición de fase en sistemas finitos

Hemos mencionado que en los sistemas finitos los ensambles pueden ser inequivalentes. En esta sección formalizaremos estos conceptos. Esto nos permitirá proponer una definición de transiciones de fase en sistemas finitos tanto para ensambles extensivos como intensivos.

Concentrémonos en la relación entre los ensambles canónico (ensamble donde la temperatura es constante) y microcanónico (ensamble donde la energía es constante), tomando a los mismos como ejemplos típicos de ensambles intensivos y extensivos respectivamente. Recordemos que la función de partición del sistema se define como

$$Z(\beta) = \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_E W(E) \exp(-\beta E) \quad (3.1)$$

Donde la primera suma se aplica sobre todos los estados del sistema mientras que la segunda corresponde a una suma en energías teniendo en cuenta los factores de degeneración $W(E)$. Definimos la temperatura como $\beta^{-1} = k_b T = T$, con lo que estamos tomando por conveniencia el valor de la constante de Boltzmann $k_b = 1$. La probabilidad canónica de que una configuración a la temperatura β^{-1} tenga una energía E es [69]

$$P_\beta(E) = \frac{W(E)}{Z(\beta)} e^{-\beta E} \quad (3.2)$$

Donde $W(E)$ es la densidad de estados e indica la degeneración del estado de energía E . La densidad de estados está ligada a la entropía microcanónica, según el postulado de equiprobabilidad de los estados mediante

$$S(E) = \ln W(E)$$

A partir de estas dos relaciones podemos obtener en forma sencilla la entropía microcanónica en terminos de β y E :

$$S(E) = \ln W(E) = \ln P_\beta(E) + \ln Z(\beta) + \beta E \quad (3.3)$$

Esta ecuación nos permite obtener directamente la curva calórica microcanónica por la relación:

$$T^{-1}(E) = \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln P_\beta(E)}{\partial E} + \beta \quad (3.4)$$

En este punto hemos pasado de la termodinámica canónica a la microcanónica: En efecto, para cada β canónico, obtenemos en principio toda la curva calórica microcanónica $T(E)$.

Para el extremo de la distribución de probabilidad ubicado en \bar{E}_β obtenemos

$$T^{-1}(E) = \frac{\partial S(\bar{E}_\beta)}{\partial E} = \beta \quad (3.5)$$

Si la distribución de probabilidad puede ser aproximada por una gaussiana alrededor del valor más probable, como pasa en muchos casos donde $W(E)$ es una función fuertemente creciente y $e^{-\beta E}$ una función que decae rápidamente, tenemos $P_\beta(E) = (2\pi C)^{-1/2} \exp(-(E - \bar{E}_\beta)^2/2C)$ con lo que la energía media resulta

$$\langle E \rangle_\beta = \int dE E \frac{1}{\sqrt{2\pi C}} e^{-\frac{(E - \bar{E}_\beta)^2}{2C}} = \bar{E}_\beta \quad (3.6)$$

donde $C = T^2 C_v$. Podemos aun ser más generales realizando una aproximación de punto de ensilladura [70] alrededor del valor más probable \bar{E}_β lo que lleva a

$$\langle E \rangle_\beta = \int dE E e^{-\frac{(E-\bar{E}_\beta)^2}{2C}} g_\beta(E - \bar{E}_\beta) \quad (3.7)$$

con $g_\beta(x) = c_0 + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 x^4 + \dots$. Si P_β es simétrica, $\langle E \rangle_\beta = \bar{E}_\beta$ y $T^{-1}(\langle E \rangle) = \beta$ lo que significa que la curva calórica microcanónica $T(\bar{E})$ coincide exactamente con la canónica $\beta^{-1}(\langle E \rangle)$. Incluso si la distribución no es simétrica las correcciones suelen ser tan chicas tal que mientras que P_β tenga un único máximo los ensambles son casi equivalentes incluso fuera del límite termodinámico.

3.3.1. Inequivalencia de ensambles estadísticos

Una situación de muchísimo interés se da cuando el sistema sobrelleva una transición de fase de primer orden. En ese caso P_β tiene una forma bimodal [71–73] con dos máximos en $\bar{E}_\beta^{(1)}, \bar{E}_\beta^{(2)}$ que pueden ser asociados con las dos fases y un mínimo en $\bar{E}_\beta^{(0)}$. Estas tres soluciones de la Ec.3.5 implican que existe un loop en la curva microcanónica.

Aquí no es posible realizar una aproximación de un único punto silla. Sin embargo, siempre podemos escribir $P_\beta = m_\beta^{(1)} P_\beta^{(1)} + m_\beta^{(2)} P_\beta^{(2)}$, con $P_\beta^{(i)}$ una distribución de probabilidad normalizada con un pico en $\bar{E}_\beta^{(i)}$. La energía canónica media se obtiene como el promedio pesado de las dos energías

$$\langle E \rangle_\beta = \tilde{m}_\beta^{(1)} \bar{E}_\beta^{(1)} + \tilde{m}_\beta^{(2)} \bar{E}_\beta^{(2)} \quad (3.8)$$

con $\tilde{m}_\beta^{(i)} = m_\beta^{(i)} \int dE P_\beta^{(i)}(E) E / \bar{E}_\beta^{(i)} \simeq m_\beta^{(i)}$, donde la última igualdad es válida para distribuciones simétricas. Como en el ensamble canónico cada temperatura β^{-1} está asociada a un solo valor de la energía media la curva calórica canónica resulta monótona, lo que indica que en una transición de fase de primer orden los ensambles no son equivalentes.

Siguiendo a [70], es interesante notar que si miramos a la energía más probable \bar{E}_β , en vez de la energía media $\langle E \rangle_\beta$, esta curva calórica canónica inusual coincide con la microcanónica hasta la temperatura de transición β_t^{-1} para la cual los dos componentes de $P_\beta(E)$ tienen la misma altura. En este punto la energía más probable salta de la rama de bajas energías de la curva calórica microcanónica a la de energías altas (ver Fig.3.1). La energía más probable sigue siendo una curva monótona

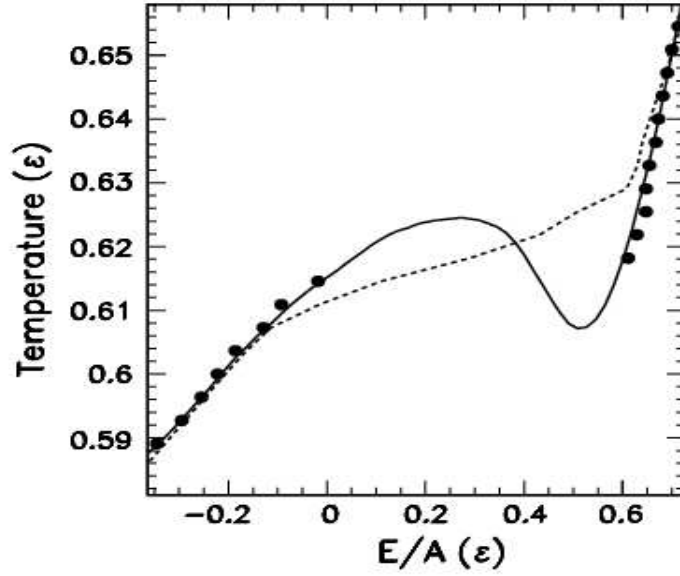


Figura 3.1: Curva calórica microcanónica (línea continua) comparada con la energía canónica más probable (círculos) y energía media (línea a trazos) para cada β . Resultados correspondientes a un modelo de lattice gas de 216 partículas [57].

creciente con la energía pero presenta un plateau para β_t^{-1} que resulta equivalente a la construcción de Maxwell ya que

$$S(\bar{E}_\beta^{(2)}) - S(\bar{E}_\beta^{(1)}) = \int_{\bar{E}_\beta^{(1)}}^{\bar{E}_\beta^{(2)}} \frac{dE}{T} = \beta (\bar{E}_\beta^{(2)} - \bar{E}_\beta^{(1)}) \quad (3.9)$$

Por lo que la diferencia entre las curvas calóricas microcanónica y canónica persisten aun cuando miramos al valor de energía más probable en vez del valor medio.

3.3.2. Fluctuaciones de energías parciales y capacidad calorífica

Consideremos, en el marco del ensamble microcanónico, un sistema finito en el cual el Hamiltoniano puede ser separado en dos componentes $E = E_1 + E_2$, tales que $(W(E_1, E_2) = W_1(E_1)W_2(E_2))$. Un caso típico está dado por la separación de la energía en términos de la energía cinética (E_1) y la energía potencial (E_2).

Dado que las energías parciales son independientes la degeneración total $W(E)$ está dada simplemente por el producto de los factores de degeneración individuales de los dos subsistemas $W_1(E_1) = \exp(S_1(E_1))$

22 Capítulo3. Termodinámica de sistemas finitos en equilibrio

y $W_2(E_2) = \exp(S_2(E_2))$.

$$W(E) = \int_0^E dE_1 \exp(S_1(E_1) + S_2(E - E_1)) \quad (3.10)$$

A partir de la Ec.3.10, si miramos la distribución de energías en el sistema (1) cuando la energía total es E obtenemos

$$P_E(E_1) = \frac{W_1(E_1)W_2(E - E_1)}{W(E)} = \exp(S_1(E_1) + S_2(E - E_1) - S(E)) \quad (3.11)$$

Si la distribución es normal podemos realizar una aproximación de punto silla para función de partición correspondiente al sistema (1) (la energía cinética), lo que corresponde a una aproximación gaussiana para la distribución [56], $P_1(E_1) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp(-(E_1 - \bar{E}_1)^2/2\sigma^2)$. Sustituyendo esta expresión en la Ec.3.11 obtenemos

$$\frac{1}{\sigma^2} = -\left. \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right|_{\bar{E}_1} - \left. \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right|_{E - \bar{E}_1} = \left(\frac{\partial^2 \log Z_1}{\partial \beta^2} \right)^{-1} - \frac{1}{T^2 C_2} \quad (3.12)$$

donde T es la temperatura microcanónica

$$T^{-1}(E) = \partial S_1 / \partial E_1(\bar{E}_1) = \partial S_2 / \partial E_2(E - \bar{E}_1) \quad (3.13)$$

que está asociada con la partición de la energía total E_T más probable entre dos subsistemas, C_2 es la capacidad calorífica del subsistema que interactúa (asociado al potencial), Z_1 es la función de partición para el sistema (1), y la segunda igualdad proviene del hecho de que en la aproximación de punto silla las transformadas de Legendre y Laplace coinciden [70]. En la misma aproximación la capacidad calorífica es simplemente aditiva $C = C_1 + C_2$, lo que lleva a una capacidad calorífica total

$$C = \frac{C_1^2}{C_1 - \frac{\sigma^2}{T^2}} \quad (3.14)$$

Esta ecuación fue derivada por primera vez en un excepcional trabajo de J.L.Lebowitz, J.K.Percus y L.Verlet [74].

Como en el ensamble canónico las fluctuaciones de energía son una medida directa de la capacidad calorífica, $\partial^2 \log Z_1 / \partial \beta^2 = \sigma_{can}^2$, podemos a partir de la Ec.3.12 reescribir para la capacidad calorífica de la parte potencial

$$C_2^{-1} = T^2 \left(\frac{1}{\sigma_{can}^2} - \frac{1}{\sigma^2} \right)$$

y para la capacidad calorífica de todo el sistema

$$\left(\frac{C}{C_1}\right)^{-1} = 1 - \frac{\sigma^2}{\sigma_{can}^2} \quad (3.15)$$

La Ec.3.15 muestra que una capacidad calorífica negativa corresponde a fluctuaciones de energía parciales en el ensamble microcanónico que exceden las correspondientes fluctuaciones en el ensamble canónico ¹

Nos encontramos en este punto con una paradoja conectada con capacidades caloríficas negativas: La restricción $E_{tot} = cte$ produce un aumento de las fluctuaciones de la variable E_1 , con respecto al caso canónico en el cual la misma variable se encuentra capaz de fluctuar libremente. Sin embargo el origen físico de este extraño comportamiento es fácil de comprender si recordamos que en el ensamble microcanónico las fluctuaciones de los dos subsistemas son idénticas (en el caso de la energía cinética y potencial $\sigma_K = \sigma_V$). La energía potencial presenta fluctuaciones grandes debido a que el sistema se encuentra saltando entre las dos fases y la restricción microcanónica fuerza a la energía cinética a compensar exactamente esta fluctuación.

3.3.3. El enfoque microcanónico

Al describir nuestro entendimiento sobre las transiciones de fase en sistemas finitos no podemos no hacer mención al enfoque fundador puramente microcanónico de Dieter Gross [7]. El punto de partida de los trabajos de Gross sobre transiciones de fase microcanónicas proviene del epitafio de la tumba de L. Boltzmann, en la que se puede leer

$$S = k \ln W \quad (3.16)$$

donde $W(E, N, V)$ está dada, en aproximación semiclásica por

$$W(E, N, V) = \int \frac{d^{3N} \vec{p}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} d^{3N} \vec{q} \delta(E - H(\vec{q}, \vec{p})) \quad (3.17)$$

E es la energía total del sistema, N el número de partículas y V el volumen. En la visión de Gross [75] “esta definición es hasta el día de hoy la más profunda, más fundamental y más simple definición de entropía. No hay necesidad del límite termodinámico, no hay necesidad de concavidad, extensividad y homogeneidad”. En la aproximación semiclásica la Ec.3.17 mide el area de la subvariedad de puntos en el espacio de fases

¹Para un gas ideal no interactuante $W(E) \propto E^{3N/2-1} \sim E^{3N/2} \Rightarrow P_\beta(E) \propto E^{3N/2} e^{-\beta E}$. Tomando logaritmo en ambos miembros y derivando obtenemos $E/N = e = 3T/2$. Utilizando que en ensamble canónico $\sigma_E^2 = T^2 C_v$ llegamos a que el valor de expectación canónico resulta $\sigma_{can}^2 = \bar{T}^2 3/2$.

24 Capítulo3. Termodinámica de sistemas finitos en equilibrio

$6N$ dimensional con una dada energía E , número de partículas N en un dado volumen V . Esta interpretación geométrica lleva a la interpretación de la fórmula de Boltzmann más simple y aun así profunda: S mide nuestra ignorancia acerca del conjunto completo de valores iniciales de los $6N$ grados de libertad microscópicos que son necesarios para determinar sin ambigüedad el sistema de N cuerpos.

Continuando con la perspectiva microcanónica encontramos

$$\beta = \frac{1}{T} = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{\partial s(\epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (3.18)$$

donde $e = E/N$ y $s = S/N$.

El calor específico por partícula resulta

$$c_N(\epsilon) = \left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon} \right)^{-1} = - \frac{s'_N{}^2}{s''_N} \quad (3.19)$$

Normalmente $c_N > 0$, con lo que $s''_N < 0$ (la entropía es una función concava de la energía). Sin embargo hemos visto que en las transiciones de fase de primer orden se tiene que $c_N < 0$, por lo que aparece un *intruso convexo* en la entropía. En la Fig.3.2 mostramos las signaturas microcanónicas de una transición de fase de primer orden en un sistema finito: Presencia de un intruso convexo en la entropía (a), en correspondencia con un loop en la curva calórica (b) y la presencia de calores específicos negativos (c) para un modelo de Potts ² con $q = 10$ en 2 dimensiones.

Para un sistema infinito con interacciones de corto rango el teorema de Van Hove [77] prohíbe la existencia de un intervalo de energías en el cual la entropía resulte convexa. Podemos entender esto fácilmente a partir del siguiente razonamiento: Supongamos que tenemos un sistema en equilibrio con una región convexa de la entropía como la que muestra la Fig.3.2.

Si el sistema se separase en dos partes de entropías $S_1(E_1)$ y $S_3(E_3)$ tendríamos $(S_1(E_1) + S_3(E_3))/2 > S(E_2 = (E_1 + E_3)/2)$ con lo que el sistema estaría ganando entropía al dividirse espontáneamente. Sin embargo si el sistema es finito debemos tener en cuenta que al separarse el sistema pierde entropía en la formación de superficies. Llamando S_{sup} a la entropía que necesita el sistema para formar las superficies tenemos

$$S_{div} = (S_1(E_1) + S_3(E_3))/2 - S_{sup} \leq S((E_1 + E_3)/2) \quad (3.20)$$

En sistemas con interacciones de corto rango este es un efecto de tamaño finito. $S_{sup} \propto N^{2/3}$ por lo que $\frac{S_{sup}}{V}$ se anula en el límite $V \rightarrow \infty$.

²El modelo de Potts [76] es una generalización del modelo de Ising, donde cada sitio posee un spin con q componentes discretos.

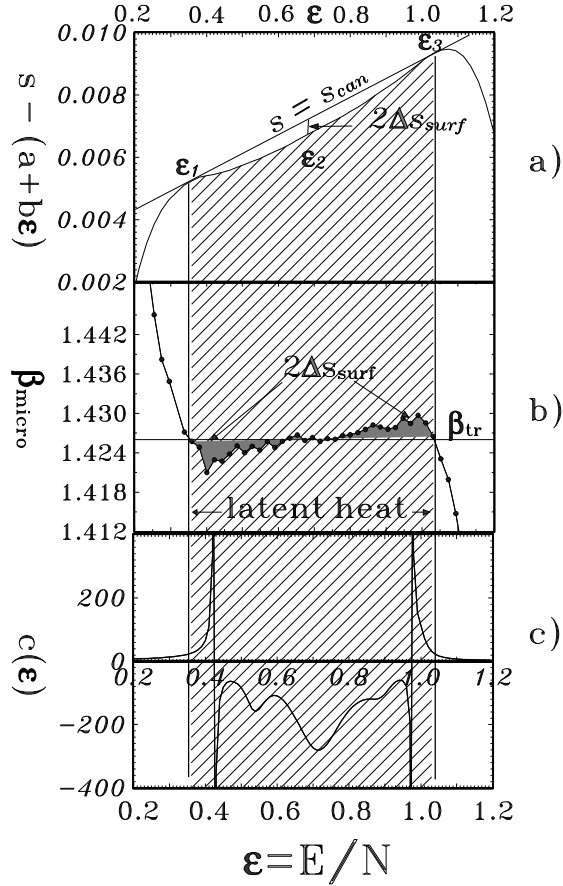


Figura 3.2: a) Entropía específica en función de la energía específica para un modelo de Potts en 2 dimensiones con $q = 10$ en una red de 100×100 sitios. b) Inversa de la temperatura calculada directamente a partir de un muestro de Monte Carlo microcanónico (MMMC). c) Calor específico en función de la energía del sistema [33].

La entropía es no aditiva para sistemas finitos pero se vuelve aditiva en el límite termodinámico.

La función de partición canónica se obtiene, por definición, como la transformada de Laplace de $W(E, V, N)$ (versión continua de la Ec.3.1)

$$Z(\beta) = \int_0^{\infty} W(E, V, N) e^{-\beta E} dE \quad (3.21)$$

Siguiendo a Gross, para recuperar nuevamente el ensamble microcanónico deberíamos utilizar la transformada inversa de Laplace. Sin embargo el más ligero error en Z_β impide recobrar el número de estados W original. Esta es *la profunda razón por la cual uno debe estudiar la termodinámica microcanómicamente* [33].

A lo que Gross se refiere al hablar de errores en Z_β es al procedimiento habitual en sistemas infinitos que consiste en reemplazar al integrando

por su valor máximo. Sin embargo, hemos visto en el comienzo de este capítulo que este procedimiento es incorrecto, sumamente inadecuado si la distribución de energías es bimodal y esto corresponde al hecho de que *los ensambles canónico y microcanónico son inequivalentes*.

3.3.4. Transiciones de fase y el límite termodinámico

Hasta aquí hemos presentado las señales de las transiciones de fase en sistemas finitos para el ensamble microcanónico, donde aparecen capacidades caloríficas negativas y una región de curvatura anómala en la entropía, y para el ensamble canónico, que presenta una distribución bimodal de energías. Vimos cómo una distribución bimodal de energías implica la aparición de capacidades caloríficas negativas en el ensamble microcanónico³. Sin embargo nos parece relevante profundizar en la pregunta: ¿Cómo se conectan estas definiciones de transiciones de fase de primer orden con las definiciones “usuales” en el límite termodinámico?

Recordemos que en el límite termodinámico Yang y Lee mostraron [78] que la aparición de singularidades en las funciones termodinámicas, como la presión en un fluido o la magnetización en un material ferromagnético, pueden entenderse a partir del estudio de la distribución de las raíces complejas de la función partición Z_β en el límite termodinámico para sistemas con interacciones de corto rango. En el caso particular de las transiciones de fase de primer orden existe una acumulación de las raíces de Z_β en el eje real a la temperatura T_c a la cual la energía libre canónica $\phi(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \ln Z_\beta$ resulta no diferenciable.

En [79] K.Lee mostró que si W_E , la densidad de estados con energía E , es *bimodal* entonces en el límite termodinámico se satisface el teorema de Yang y Lee. Por otro lado en [80] se muestra que si las raíces de Z_β satisfacen el teorema de Yang y Lee entonces W_E es bimodal⁴ por lo que la definición topológica de las transiciones de fase a partir de la bimodalidad en la distribución de probabilidades resulta equivalente a la definición de las transiciones de fase de Yang y Lee en el límite termodinámico.

³En interesante que exactamente el mismo desarrollo se puede aplicar a cualquier par de variables canónicas conjugadas. Por ejemplo, una distribución bimodal en la distribución del número de partículas en el ensamble gran canónico corresponde a un potencial químico negativo en el ensamble canónico, una distribución bimodal del volumen en el ensamble isobárico corresponde a una compresibilidad negativa en el ensamble canónico, etc [73].

⁴Más recientemente se encontró [81] que W_E puede mantenerse estrictamente constante en alguna región, por lo que deberíamos reformular W_E es *bimodal* o *tiene una región afín*.

3.4. Análisis numérico

Hemos visto en la sección anterior que los ensambles estadísticos para sistemas finitos no son equivalentes. Hemos mostrado las señales de las transiciones de fase en el ensamble canónico (distribuciones bimodales del parámetro de orden) y en el ensamble microcanónico (capacidades caloríficas negativas). Al ser los ensambles inequivalentes resulta imprescindible preguntarse por las condiciones de la situación física a estudiar a la hora de elegir en qué ensamble debemos trabajar.

En el caso de las colisiones nucleares, donde el único parámetro de control evento a evento es la energía total, no existe un baño térmico y el uso de las técnicas de calorimetría ordena los eventos en bins de energía constante, es necesario que trabajemos en el ensamble microcanónico.

Por esta razón este grupo de investigación ha llevado a cabo numerosos estudios utilizando el método de dinámica molecular (método esencialmente microcanónico) para sistemas que interactúan con un potencial LJ , que posee a grandes rasgos las mismas características de las interacciones entre nucleones. En el caso de sistemas equilibrados en recipientes esféricos es relevante aclarar que hemos encontrado [44] la presencia de capacidades caloríficas negativas y la correspondiente presencia de fluctuaciones relativas de energía cinética anormalmente grandes, mostrando la consistencia de los experimentos numéricos.

Sin embargo, en relación a la fragmentación nuclear, se ha sugerido recientemente [65] que la inclusión del volumen al cual se fragmenta el sistema como una variable que fluctúa, lo que lleva a trabajar en el ensamble "isobárico", presenta ventajas como la posibilidad de incluir movimientos colectivos presentes en las colisiones nucleares. En particular veremos en el Capítulo 6 que el primer paso en el desarrollo de una formulación estadística para sistemas fuera de equilibrio que presentan un modo colectivo de expansión consiste en estudiar la matriz densidad

$$\hat{D}_{\beta,P} = \frac{1}{Z_{\beta,P}} \exp -\beta \left(\hat{H} + \frac{\lambda_{R^2}}{\beta} \hat{R}^2 \right), \quad (3.22)$$

Donde $Z_{\beta,P}$ es la función de partición del sistema y λ_{R^2} es el multiplicador de Lagrange asociado a $\langle \hat{R}^2 \rangle$. De este modo el análisis de un sistema que fragmenta a un tamaño medio que puede asociarse a $\langle \hat{R}^2 \rangle$ puede analizarse como un sistema de partículas interactuantes bajo un potencial externo de tipo armónico.

En esta sección realizaremos la correspondiente descripción estadística de un sistema Lennard-Jones que se encuentra bajo un potencial externo de tipo armónico ($V_{HO} = \frac{m}{2} \omega^2 R^2 = \frac{m}{2} \omega^2 \sum_{i=1}^N r_i^2$). En este caso el

volumen del sistema fluctúa.

Además de ser necesario para una descripción estadística de sistemas en expansión este tipo de confinamiento resulta de gran generalidad en diversos sistemas, como por ejemplo en el caso de sistemas de bosones o fermiones confinados por trampas magnéticas.

3.4.1. Sistema bajo estudio

El sistema a estudiar está compuesto por $N = 147$ partículas que interactúan mediante un potencial de LJ truncado y corrido:

$$V_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 \right] & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (3.23)$$

Donde ϵ indica la profundidad del pozo de potencial, σ caracteriza al radio de una partícula y m indica su masa. Tomamos unidades adimensionales de energía, distancia y tiempo de forma tal que $\epsilon = \sigma = 1$, $t_0 = \sqrt{\sigma^2 m / 48\epsilon}$. El radio de corte fue fijado en $r_c = 3\sigma$.

Si ahora confinamos al sistema en un contenedor definido por un potencial armónico el Hamiltoniano del sistema resulta

$$H = E_{int} + E_{HO} = K + V_{LJ} + \frac{m}{2}\omega^2 R^2$$

Podemos ver de esta expresión que ω , la frecuencia que caracteriza al oscilador armónico juega el rol de una presión, mientras que $R^2 = \sum_{i=1}^N r_i^2$, interpretado como el multiplicador de Lagrange asociado a la presión, corresponde al “volumen” del sistema. Es interesante ver desde un punto de vista conceptual que H puede interpretarse como la entalpía del sistema o como la energía total, suma de la energía “interna” y la energía proveniente del potencial externo.

3.4.2. Ensamble microcanónico I

Comencemos por estudiar la evolución microcanónica del sistema. Para ello integramos las ecuaciones clásicas de movimiento utilizando el algoritmo de Verlet en velocidades [82] el cual presenta numerosas ventajas, ya que preserva el volumen en el espacio de fases, es reversible temporalmente y tiene una baja deriva.

Las condiciones iniciales fueron generadas a partir de gotas confinadas en recipientes rígidos pequeños en el espacio de configuraciones, y con una

distribución de velocidades maxwelliana que se adaptó en cada caso para que el sistema tenga una entalpía H dada.

El procedimiento que se sigue en el ensamble microcanónico consiste en varios pasos: Para empezar se generan condiciones iniciales a distintas energías, por ejemplo mediante el método que describimos en el párrafo anterior. Luego se integran las ecuaciones de movimiento y se sigue el comportamiento de algunas magnitudes como la energía cinética del sistema, a fin de identificar la etapa inicial en la cual el sistema se encuentra generalmente fuera del equilibrio, y la etapa correspondiente al equilibrio que se utiliza para realizar todos los estudios termodinámicos.

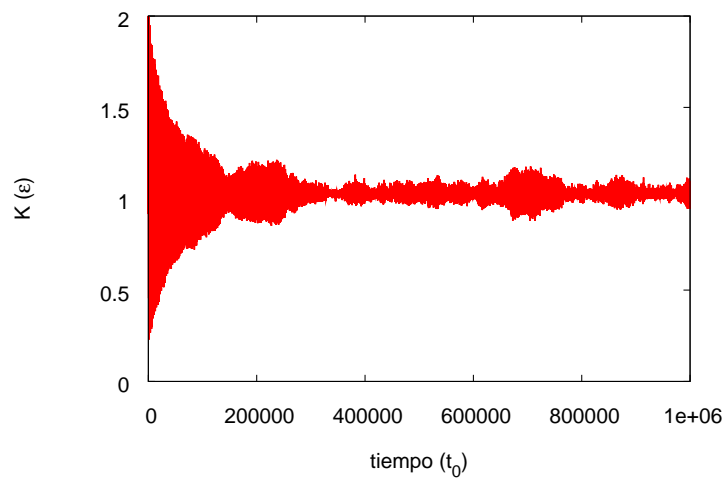


Figura 3.3: Evolución de la energía cinética para tiempos muy largos correspondiente a una entalpía total $H = 2,0\epsilon$ y $\omega = 0,01t_0^{-1}$.

Cabe aclarar que la identificación de la entrada del sistema al equilibrio suele ser una tarea compleja, ya que el tiempo de equilibramiento depende de magnitudes tales como la condición inicial, la energía del sistema, algún tamaño característico del potencial externo (el radio en el caso de un confinamiento de paredes casi “rígidas” o el inverso de la frecuencia en el caso de un confinamiento tipo potencial armónico) e incluso del rango de potencial (esto resultará importante para la implementación de sistemas de largo rango en el capítulo siguiente).

Existen varias formas de estudiar la entrada del sistema al equilibrio, siendo la más utilizada la estabilización de primeros (promedios) y segundos (fluctuaciones) momentos de magnitudes dinámicas.

En la Fig.3.3 mostramos la evolución de la energía cinética para una energía relativamente alta (todos los valores (K, E, etc) se reportan por partícula). Para dar una idea de la magnitud de la ventana temporal que estamos mostrando la misma resulta hasta 20 veces más grande que estudios realizados por este y otros grupos que trabajan con métodos de

dinámica molecular. Si bien el valor medio de $K(E)$ parece mantenerse aproximadamente constante se observan variaciones extremadamente grandes en la magnitud de las fluctuaciones como función del tiempo. Es claro entonces que el sistema no alcanza el equilibrio o lo hace para tiempos tan largos que resultan irrealizables debido al alto costo computacional.

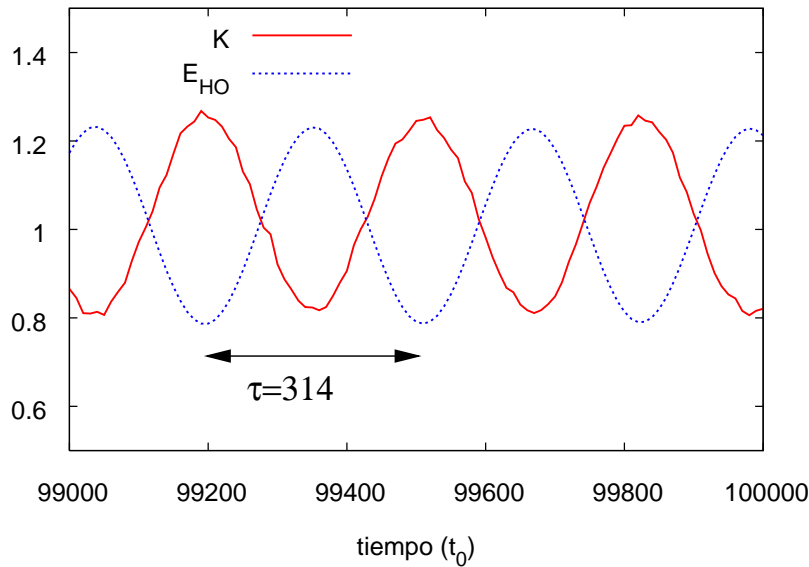


Figura 3.4: Detalle de la evolución de la energía cinética y la energía correspondiente al oscilador armónico.

Una inspección más detallada de la misma evolución es mostrada en la Fig.3.4. En este caso agregamos también el aporte a la energía que proviene del potencial armónico (E_{HO}). Podemos ver que claramente K y E_{HO} se encuentran a oscilando a contrafase con un período $\tau \sim 314t_0$, que resulta la mitad del período de oscilación natural del oscilador armónico $\tau_{HO} = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi}{0,01t_0^{-1}} = 628t_0$ lo que sugiere que existe un mecanismo subyacente que genera un modo colectivo de oscilación que le impide o dificulta al sistema llegar al equilibrio.

Para entender estos resultados que parecen, a priori, no intuitivos estudiemos formalmente el problema en el caso en que el sistema se encuentra extremadamente diluido a temperaturas altas, y por consiguiente es válida la ecuación de Boltzmann [23].

En dicho límite podemos demostrar analíticamente (ver Apéndice A) que la dinámica de los valores medios de K y E_{HO} posee una solución oscilante tal que K y E_{HO} se encuentran a contrafase con una frecuencia igual al doble de la frecuencia del oscilador armónico, exactamente lo que vimos a partir de los experimentos numéricos.

Nos encontramos entonces con un resultado que a primera vista resulta extraño. Un sistema interactuando con un potencial muy conocido, que incluso es un sistema caótico [60], no termaliza cuando se lo somete a uno de los potenciales más simples en los que podemos pensar, como el potencial armónico.

Como mostramos en esta sección una implementación microcanónica no es posible debido a que la presencia del modo colectivo de oscilación impide la termalización del sistema. Sin embargo podemos buscar la solución a este problema incorporando una fuerza estocástica que rompa las correlaciones del modo colectivo de oscilación. Como veremos esto permitirá obtener configuraciones en el ensamble canónico a partir del cual, utilizando la Ec.3.4, podremos obtener todo el diagrama de fases microcanónico.

3.4.3. Implementación canónica

La técnica de Dinámica Molecular, con la que hemos trabajado hasta aquí, es el esquema natural para estudiar la evolución temporal de un sistema clásico de N partículas en un volumen V que conserva la energía E . Esta técnica es esencialmente microcanónica ⁵.

Para realizar simulaciones de MD en otros ensambles y, particularmente en el canónico, se han propuesto, entre otros, dos enfoques muy diferentes. El primero es de origen dinámico: se basa en la reformulación de las ecuaciones Lagrangianas de movimiento del sistema. El segundo enfoque se basa en la idea de acoplar la mecánica Newtoniana con ciertos movimientos de Monte Carlo.

Dentro del primer enfoque el termostato más comunmente utilizado es el termostato de Nosé-Hoover [83,84]. Sin embargo para el caso en el que estamos interesados, el termostato de Nosé-Hoover tiene problemas de ergodicidad y la distribución de velocidades Maxwelliana, característica de un sistema en equilibrio a temperatura T no es alcanzada ⁶

Por otro lado, el método para mantener la temperatura constante propuesto por Andersen [86], perteneciente al segundo grupo de soluciones, acopla al sistema con un baño térmico que impone la temperatura deseada. El acoplamiento del baño térmico está representado por fuerzas impulsivas estocásticas que actúan ocasionalmente sobre algunas partículas elegidas aleatoriamente. Estas fuerzas estocásticas pueden ser consi-

⁵En realidad podemos distinguir entre el ensamble microcanónico ($N, V, E = ctes$) y el ensamble de dinámica molecular, constituido por el microcanónico y la conservación de los momentos angular y lineal

⁶Cabe aclarar que en [85] se desarrolló una extensión al termostato de Nosé-hoover cuya dinámica sí exhibe una distribución canónica para una partícula en un oscilador armónico unidimensional.

deradas como pasos de Monte Carlo que transportan al sistema de una superficie de energía constante a otra. Entre dos colisiones estocásticas, el sistema evoluciona a energía constante según la mecánica Newtoniana. En el Apéndice B se discute este algoritmo en más detalle.

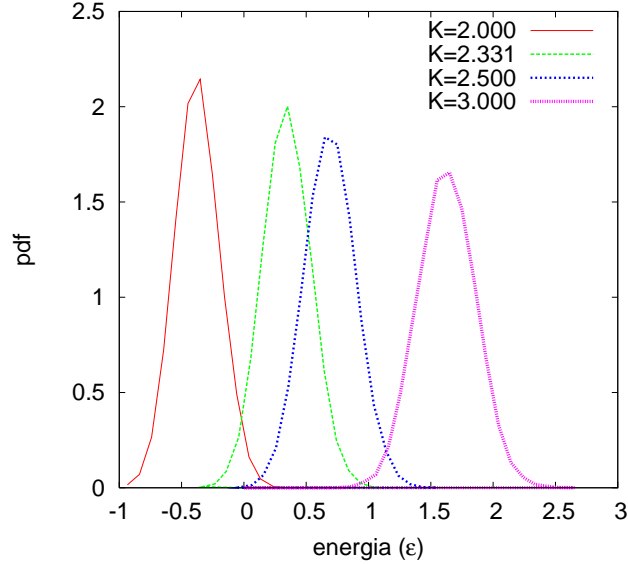


Figura 3.5: Densidad de probabilidad para diferentes temperaturas con $\omega = 0,1t_0^{-1}$.

Para comenzar el estudio del sistema elegimos los parámetros de forma tal de encontrarnos lejos de una transición de fase -por ejemplo altas temperaturas y presiones (ω)-. En la Fig.3.5 mostramos la densidad de probabilidad para distintas temperaturas como función de la energía del sistema para el caso $\omega = 0,1t_0^{-1}$. Podemos ver que las distribuciones son monomodales y a simple vista normales pero debemos todavía mostrar que el termostato está realmente generando el ensamble canónico.

Sea $H = K + E_{LJ} + E_{HO}$. La probabilidad de que una configuración tenga una entalpía H dada es

$$P_{\beta,\omega}(H) = \frac{W(H)}{Z_{\beta,\omega}} e^{-\beta(E+\tilde{\omega}R^2)} \quad (3.24)$$

donde $E = K + V_{LJ}$ y $\tilde{\omega} = \frac{m}{2}\omega^2$ de forma tal que $E_{HO} = \tilde{\omega}R^2$.

Para dos realizaciones correspondientes a distintas temperaturas obtenemos fácilmente a partir de la ecuación anterior

$$\ln \frac{P_{\beta_1,\omega}}{P_{\beta_2,\omega}} = -(\beta_1 - \beta_2)H + \ln \frac{Z_{\beta_2,\omega}}{Z_{\beta_1,\omega}} \quad (3.25)$$

A partir de la Ec.3.25 es inmediato que el gráfico de $\ln(P_1/P_2)$ es lineal como función de la entalpía con una pendiente determinada a partir de

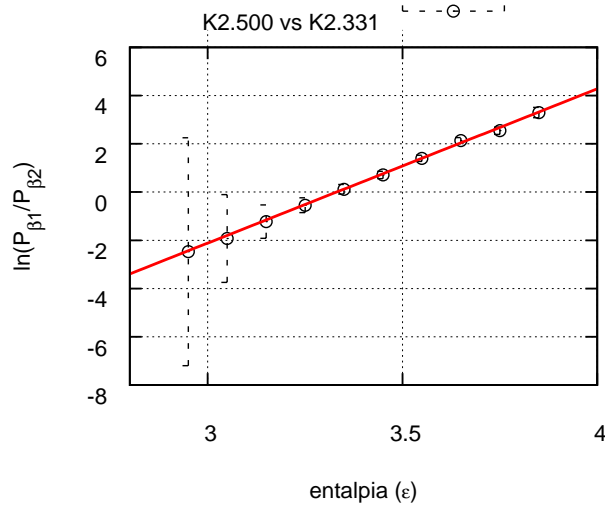


Figura 3.6: Test canónico para dos temperaturas correspondientes a la fase gaseosa para $\omega = 0,1t_0^{-1}$.

la diferencia de temperaturas. En la Fig.3.6 mostramos el resultado del “test canónico” a partir del cual podemos ver no solamente que el gráfico resulta lineal, sino también que la pendiente del mismo es exactamente la esperada. Para el cálculo de los errores se tuvo en cuenta el número de eventos para cada entalpía considerada, de forma tal que las incertezas mayores se presentan en las colas de las distribuciones.

Hemos visto que, a partir de la Ec.3.4, podemos obtener el ensamble microcanónico a partir del ensamble canónico. En la práctica la forma más directa de obtener el ensamble microcanónico a partir de una simulación canónica consiste en realizar un biseo en energías. Se necesitan varias temperaturas para construir la curva calórica microcanónica completa, ya que debemos tener apreciablemente poblados todos los bins en la región de interés.

Teniendo esto en cuenta todavía podemos realizar un test más para ver la consistencia de nuestros experimentos numéricos. Consideremos nuevamente la probabilidad de tener una configuración con una entalpía H dada

$$P_{\beta,\omega}(H) = \frac{W(H)}{Z_{\beta,\omega}} e^{-\beta H}$$

donde

$$W_{\beta,\omega}(H) = \sum_{E,R^2} W(E, R^2) \delta(H - E - \tilde{\omega}^2 R^2)$$

De aquí podemos obtener la temperatura y el calor específico directamente a partir de las distribuciones de energía.

$$\frac{\partial S}{\partial H} = \frac{\partial \ln W_{\beta, \omega}(H)}{\partial H} = \frac{1}{T_{dist}} = \frac{\partial \ln P_{\beta, \omega}(H)}{\partial H} + \beta$$

Tenemos entonces tres formas de calcular la curva calórica microcanónica: A partir de un biseo en energías, desde la distribución de probabilidades y directamente a partir de una evolución microcanónica, aunque mostramos que esta última no es correcta en el caso patológico de un confinamiento de tipo armónico.

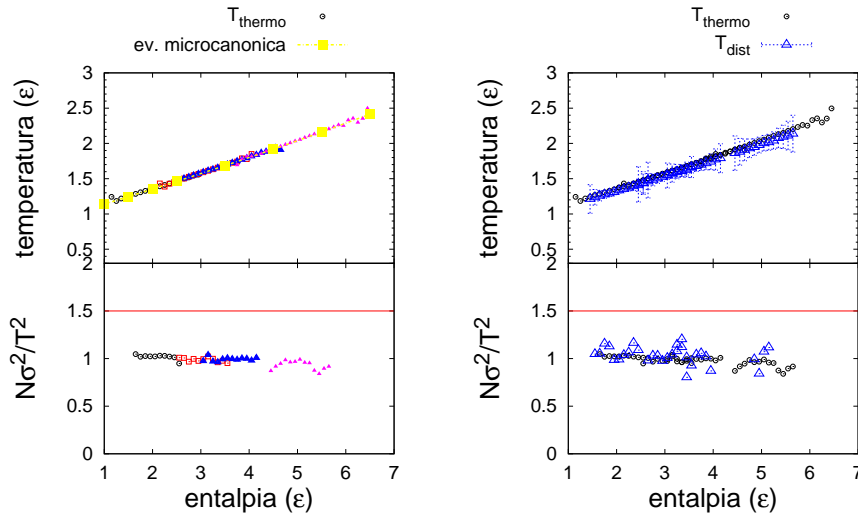


Figura 3.7: Curva calórica y fluctuaciones relativas de energía cinética para varias temperaturas (círculos), curva calórica obtenida a partir de simulaciones no equilibradas en el microcanónico (cuadrados) y temperatura obtenida directamente a partir de las distribuciones (líneas con triángulos).

En el panel izquierdo de la Fig.3.7 mostramos la curva calórica y las fluctuaciones relativas de energía cinética como función de la entalpía para varias temperaturas (círculos y símbolos pequeños), así como también la curva calórica obtenida directamente a partir de simulaciones en el ensamble microcanónico (cuadrados grandes). En el panel derecho de la misma figura se muestra también la curva calórica y fluctuaciones calculadas a partir de la distribución de probabilidades (triángulos).

Todos los resultados tomados a partir del ensamble canónico se realizaron a partir de un biseo en entalpía y un análisis posterior en cada bin teniendo en cuenta que el sistema está en equilibrio, por lo que por el principio de equipartición $T_{thermo} = \frac{2\langle K \rangle}{3}$, donde K es la energía cinética media por partícula. Podemos ver que es posible mezclar eventos prove-

nientes de distintas temperaturas, y además encontramos que hay una consistencia entre la curva calórica y las fluctuaciones.

Por otro lado, en el panel superior de la misma figura también mostramos la curva calórica que obtuvimos directamente a partir de una evolución microcanónica del sistema. Es notable que, si bien demostramos previamente que el sistema no termaliza en el ensamble microcanónico, los efectos de no equilibrio no se ven en los valores medios (correspondientes a altas temperaturas y presiones), aunque sí lo hacen en las fluctuaciones, ya que como mostramos cantidades tales como la energía cinética resultan oscilatorias.

Hasta aquí hemos testeado al termostato en una fase pura, y hemos visto como podemos obtener la curva calórica microcanónica a partir de una simulación canónica.

Sin embargo, la situación más interesante para estudiar es aquella en la cual el sistema presenta una transición de fase.

Para explorar adecuadamente la región del diagrama de fases que presenta una transición líquido-gas es relevante aclarar que en el caso de sistemas LJ confinados en recipientes esféricos de paredes rígidas encontramos la presencia de calores específicos negativos, indicadores de la transición en el ensamble microcanónico, para densidades bajas [44]. En este caso es de esperarse que encontremos la transición para valores bajos de la frecuencia del oscilador. El otro parámetro a ajustar para el estudio de la región de transición es la temperatura. Sólo si la elegimos adecuadamente podemos esperar que el sistema explore tanto la fase líquida como la gaseosa. Además debemos tener en cuenta que para realizar esta exploración el sistema debe de alguna forma “saltar” la barrera de energía existente entre las dos fases. La altura y forma de dicha barrera, así como la topología del paisaje energético en general depende del potencial de interacción, y suele ser extremadamente complicado en sistemas pequeños [87, 88].

Cabe aclarar que el salto de la barrera entre las dos fases es una característica propia de los sistemas finitos. A principios de la década del 90 Labastie y Whetten [72] mostraron como la coexistencia temporal en sistemas finitos reemplaza a la coexistencia espacial característica de las transiciones de fase usuales. Esto fue observado en la transición sólido-líquido en el marco del ensamble canónico y también en el ensamble microcanónico. En este último caso fue Wales [89] quien describió claramente como la coexistencia espacial, propia de los sistemas finitos, es reemplazada por una coexistencia temporal o dinámica.

Para lograr una buena estadística en ambas fases se eligieron condiciones iniciales cerca del punto de bifurcación, que separa la fase líquida (con una energía potencial apreciable) de la fase gaseosa, con una energía

potencial sumamente pequeña. Se realizó un promedio sobre un conjunto de 500 simulaciones con condiciones iniciales similares para cada temperatura.

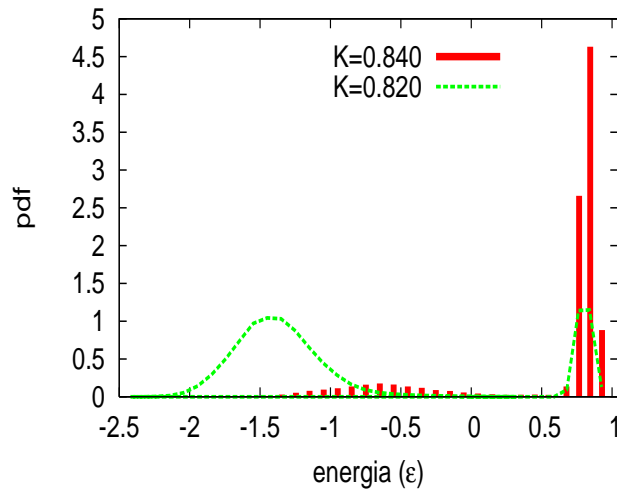


Figura 3.8: Densidad de probabilidad de energías para dos temperaturas en la región de transición para $\omega = 0,01t_0^{-1}$.

En la Fig.3.8 mostramos la densidad de probabilidad (*pdf*) de energía para dos temperaturas (o lo que es lo mismo energías cinética del termostato) cercanas a la temperatura de transición. El sistema pasa de estar mayormente en la fase líquida, presentando una distribución de energías bimodal con un pico más alto en la fase líquida a una distribución también bimodal, pero con un pico mucho más alto en la fase gaseosa. Para temperaturas algo superiores el sistema pasará a estar completamente en la fase gaseosa. El sistema pasa de estar en la fase líquida para la temperatura más baja a tener una distribución típica del estado gaseoso (monomodal y angosta) para la temperatura más alta. Entre ambas identificamos una región de transición y vemos que la distribución de energías resulta bimodal, indicadora de una transición de fase en el ensamble canónico.

El hecho de haber encontrado una distribución de energías bimodal indica que el sistema sobrelleva una transición de fase de primer orden y muestra que el termostato es capaz de explorar la rama líquida y la gaseosa. Sin embargo esto no alcanza para tener un verdadero ensamble canónico. Es necesario hacer especial hincapié en este hecho debido a que gran parte de la comunidad científica de la física computacional utiliza este (u otro) termostato sin verificar que los datos provenientes de las simulaciones correspondan verdaderamente al ensamble canónico [90–94]. En nuestro caso, mostramos en la Fig.3.9 el resultado del test canónico aplicado a dos temperaturas en la región de transición. Podemos identificar claramente la relación lineal esperada para la fase líquida y para la fase gaseosa. Sin embargo vemos que ambas se encuentran desplaza-

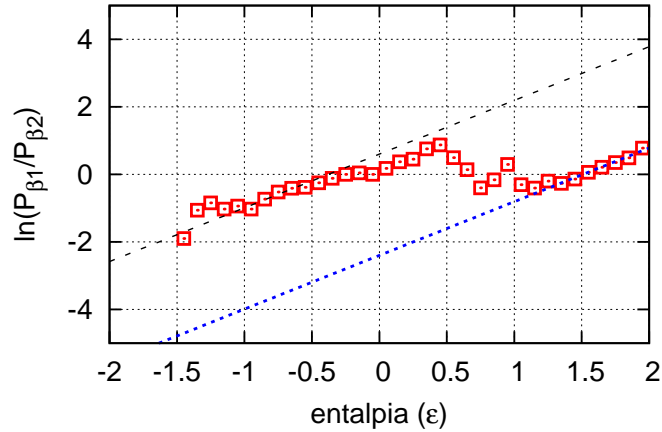


Figura 3.9: Test canónico para dos temperaturas ($K = 0,830$ vs $K = 0,835$) correspondientes a la región de transición para $\omega = 0,01t_0^{-1}$.

das. Este hecho nos muestra que el termostato realiza una exploración adecuada del espacio de fases en los estados, pero no puebla ambas ramas correctamente, lo que nos impide realizar un estudio extensivo del sistema en el ensamble canónico.

3.4.4. Ensamble microcanónico II

Hemos visto que podemos obtener el ensamble microcanónico a partir del ensamble canónico a través de un baneo en energías.

En la Fig.3.10 mostramos la curva calórica y las fluctuaciones relativas de energía cinética en función de la energía total del sistema para una frecuencia fija $\omega = 0,01t_0^{-1}$. El panel izquierdo corresponde a datos tomados a distintas temperaturas en la región de transición y el panel derecho resulta de un promedio sobre los datos provenientes de todas las temperaturas. A partir de ambos paneles se desprenden varios resultados importantes:

- Los eventos se encuentran equilibrados *microcanómicamente*.
- Todas las temperaturas colapsan a una misma curva.
- La curva calórica del sistema presenta un loop en la región de transición
- Las fluctuaciones relativas de energía cinética resultan mayores que el valor de expectación canónico, tanto cuando se calculan directamente a partir de las fluctuaciones de K (símbolos), como cuando se las calcula a partir de un ajuste de la curva calórica (línea llena del panel derecho).

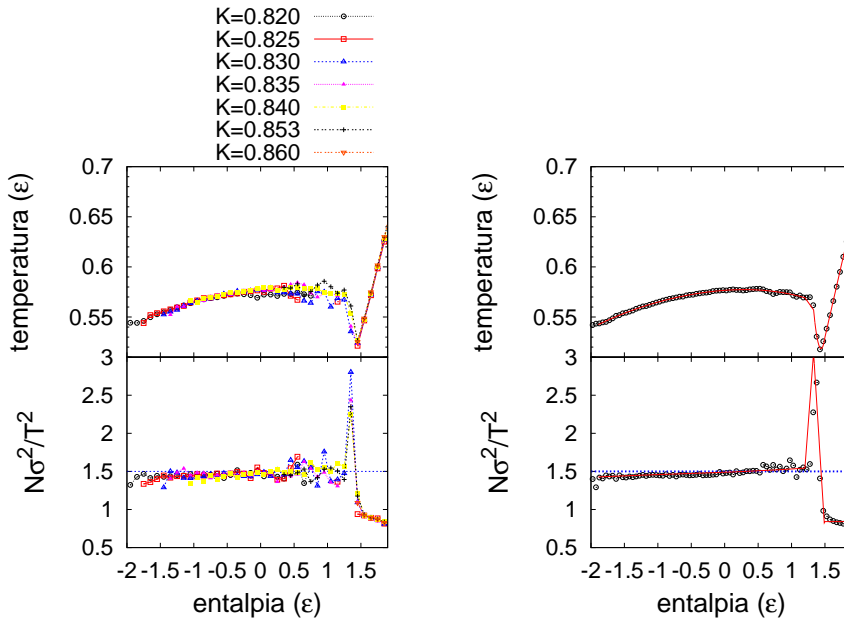


Figura 3.10: Paneles superiores: Curva calórica obtenida a partir de promedios sobre diferentes temperaturas (símbolos) y ajuste polinomial (línea llena). Paneles inferiores: Fluctuaciones relativas de energía cinética obtenida a partir de promedios sobre diferentes temperaturas (símbolos) y a partir del ajuste de la curva calórica (línea llena). Los paneles izquierdos muestran los datos “crudos” correspondientes a distintas temperaturas. En los paneles derechos se muestran los datos que surgen del promedio de todas las temperaturas.

Acerca del equilibrio

Parece sorprendente el hecho de haber encontrado que el sistema se encuentra equilibrado microcanónicamente, ya que hemos mostrado que el termostato no es capaz de generar un verdadero ensamble canónico en la región de transición. La pregunta que surge entonces es ¿Qué entendemos por equilibrio?

Desde un punto de vista general podemos pensar en el equilibrio a partir del postulado fundamental de la mecánica estadística dentro de la teoría de información [67, 95, 96]: “La distribución estadística de microestados que usualmente llamamos equilibrio es aquella que maximiza la entropía estadística sujeta a ligaduras externas (i.e. la información pertinente) que se le impone al sistema.”

Este formalismo es completamente general ya que puede ser aplicado a cualquier número de partículas, sin necesidad del límite termodinámico, y además cualquier observable (no solamente aquellas variables conservadas por la dinámica) puede ser utilizado como ligadura. Por ejemplo, en el caso en el que la única ligadura es la energía

$\langle E \rangle$, asociada al multiplicador de Lagrange β , la maximización de la entropía mediante el método de los multiplicadores de Lagrange nos lleva a la Ec.3.2 $P_\beta(E) = \frac{W(E)}{Z(\beta)} e^{-\beta E}$. Si en cambio no existe ninguna restricción externa (salvo la normalización de las probabilidades) todos los estados debieran ser equiprobables [23], lo que nos lleva al ensamble microcanónico, cuya distribución de equilibrio $p_i^{eq} = 1/W(E)$, $S(E) = -\sum_{i=1}^W W^{-1} \ln W^{-1} = \ln W$, donde W indica el número de estados correspondientes a una energía E .

La exploración del espacio de fases accesible al sistema desde un punto de vista microcanónico corresponde entonces a la obtención de una cantidad representativa de los estados posibles. En términos prácticos debemos obtener un número suficientemente grande de configuraciones “típicas” del sistema. En particular para una energía que presente dos fases se deben obtener una cantidad suficiente de configuraciones en cada una de las mismas, lo que puede verse directamente a partir de una repartición entre los términos de energía cinética y potencial.

Para lograr que una simulación canónica se encuentre equilibrada se debe, no sólo obtener equilibrio microcanónico en cada bin de energía, lo que implica que cada bin se encuentre poblado, sino que la población relativa de cada bin debe ser la correcta. En el caso concreto del sistema bajo estudio, existe una tendencia del termostato a poblar una de las fases por lo que el equilibrio canónico no es alcanzado completamente.

Es interesante notar que el mismo Andersen era conciente de la posible aparición de problemas en el salto de barreras en el paisaje energético. “Una gran causa de preocupación ... aparece por la posibilidad de que el sistema quede atrapado en ciertas regiones del espacio configuracional de las que no pueda salir en un tiempo infinito o en el tiempo finito de una simulación” [86].

3.5. Notas y comentarios

En este capítulo discutimos generalidades de las transiciones de fase de sistemas en equilibrio termodinámico focalizándonos en lo que ocurre en sistemas lejos del límite termodinámico. Mostramos cómo en los sistemas finitos los ensambles estadísticos resultan inequivalentes y obtuvimos las señales de la transición de fase en los ensambles canónico y microcanónico. En la segunda sección del presente capítulo ejemplificamos los conceptos introducidos a partir de experimentos numéricos provenientes de simulaciones de sistemas LJ confinados en un potencial externo armónico.

La primera parte de este capítulo se basa mayormente en resultados provenientes de F.Gulminelli, Ph.Chomaz y colaboradores, D.Gross,

40 Capítulo3. Termodinámica de sistemas finitos en equilibrio

L.Verlet, J.Lebowitz, J.Perkus, D.Wales y R.Berry, P.Labastie y R.Whetten, además de desarrollos realizados por el autor de esta tesis.

El objetivo de la segunda parte del capítulo es ambicioso: por un lado deseamos ejemplificar los resultados teóricos mediante experimentos numéricos, examinando aspectos relacionados a los fundamentos de la mecánica estadística, como lo son la inequivalencia de ensambles y el acercamiento de un sistema al equilibrio. Además deseamos, mediante la descripción de tests numéricos, proveer herramientas para situaciones encontradas comunmente en la física computacional que van desde la descripción de fluidos hasta el modelado del plegamiento de proteínas. En este sentido debemos realizar un llamado de atención debido a que hasta el día de hoy se encuentra generalizado el uso de algoritmos que llevan a una descripción termodinámica incorrecta.

Capítulo 4

El rol de las interacciones de largo rango

Como vimos en los capítulos anteriores la no aditividad se manifiesta en sistemas finitos aun en presencia de fuerzas de "corto rango", cuando las mismas son del orden del tamaño característico del sistema. Algunos ejemplos típicos son clusters metálicos, colisiones nucleares y galaxias. En el primer caso el sistema está compuesto por un pequeño número de partículas por lo que los efectos de las superficies pueden ser importantes. En el segundo caso el sistema también es chico e interactúa mediante fuerzas tipo Van der Waals y la fuerza de Coulomb, de largo rango. En el último ejemplo el sistema es macroscópico pero el potencial gravitatorio es de rango "infinito".

Hemos visto que una de las características más espectaculares que pueden presentar los sistemas no extensivos es la existencia de valores negativos en el calor específico. Cabe aclarar que, desde un punto de vista histórico, la problemática de los calores específicos negativos surgió a principios de la década del 70 en el contexto de los sistemas auto-gravitatorios [97]. Cuando una estrella está acabando su combustible nuclear radiante (i.e. pierde energía) y se calienta debido a la contracción gravitatoria, comportándose como un sistema con calor específico negativo. Esta interpretación termodinámica de las últimas etapas de la evolución estelar fue considerada como una trivialidad por los astrónomos y como algo completamente absurdo por la comunidad dedicada a la termodinámica que sabía que en el *ensamble canónico* el calor específico no puede ser negativo ¹. Como vimos en el Capítulo 3 sistemas que presen-

¹Si consideramos un sistema aislado con una energía potencial $\propto r^{-n}$, por el teorema del virial tenemos $2K + nV = 0$. En el caso del potencial gravitatorio $n = 1$ por lo que para N partículas tenemos $E_{tot} = -E_{kin} = -3/2NT$ lo que implica que un sistema autogravitante siempre tiene $C < 0$. Esta aparente paradoja fue resuelta por Thirring [98] quien mostró porqué un sistema con $C < 0$ no puede alcanzar equilibrio térmico con un termostato (vease por ejemplo [99]).

tan transiciones de fase de primer orden exhiben capacidades caloríficas negativas *en el ensamble microcanónico*.

Más recientemente Constantino Tsallis y colaboradores han propuesto que anomalías como la presencia de calores específicos negativos y distribuciones de velocidades no-Maxwellianas podrían ser entendidas en el marco de la mecánica estadística no extensiva [6, 100]. Lamentablemente, sus conclusiones en este sentido se basan en estudios de sistemas Lennard-Jones generalizados bidimensionales, no teniendo en cuenta el posible rol que juega la dimensión del sistema.

En el problema nuclear el efecto de la interacción Coulombiana en la curva calórica ha dado lugar a un reciente debate en la comunidad científica. Mientras que algunos autores [55, 64] sostienen que existe un loop en la curva calórica para sistemas de 200 partículas o más, otros autores sostienen que existe un límite en la masa del sistema ($A = 60$) [101, 102] por encima del cual no puede existir tal anomalía. En la Ref. [103] se afirma que la presencia de la interacción Coulombiana prohíbe la transición de fase para sistemas con $A = 200, Z = 82$ (una fracción protón/neutrón de 0,4). Por otro lado, en la Ref. [104] se propone un modelo en el cual c_v nunca es negativo. En suma, existen numerosos estudios cuyos resultados son contradictorios.

En este capítulo nos centraremos en el rol de las interacciones de largo rango en diversos sistemas tomando en cuenta el efecto de la dimensionalidad de los mismos. En la primera sección estudiaremos sistemas Lennard-Jones generalizados en dos y tres dimensiones. En la segunda sección examinaremos los efectos de agregar un término de interacción coulombiana a un sistema Lennard-Jones, buscando un acercamiento a la descripción del proceso de fragmentación nuclear.

4.1. Sistemas Lennard-Jones generalizados

El sistema bajo estudio está compuesto por un gas de 147 partículas confinadas en un recipiente esférico, con un hamiltoniano $H = K + V/\tilde{N} + V_{walls}$, donde K es la energía cinética del sistema y el potencial de interacción está dado por $V = \sum v(r_{ij})$ con

$$v(r_{ij}) = C_\alpha \left[\frac{\sigma^{-12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma^{-\alpha}}{r_{ij}^\alpha} \right] \quad (0 \leq \alpha < 12) \quad (4.1)$$

Donde $C_\alpha = \epsilon(12^{12}/\alpha^\alpha)^{1/(12-\alpha)}/(12-\alpha)$.

En la Fig. 4.1 se muestra un conjunto de potenciales Lennard-Jones generalizados en tres dimensiones y distintos valores de α .

El confinamiento se realizó mediante un potencial externo del tipo $V_{wall} \sim (r - r_{wall})^{-12}$ con una distancia de corte $r_{wall} = 1\sigma$.

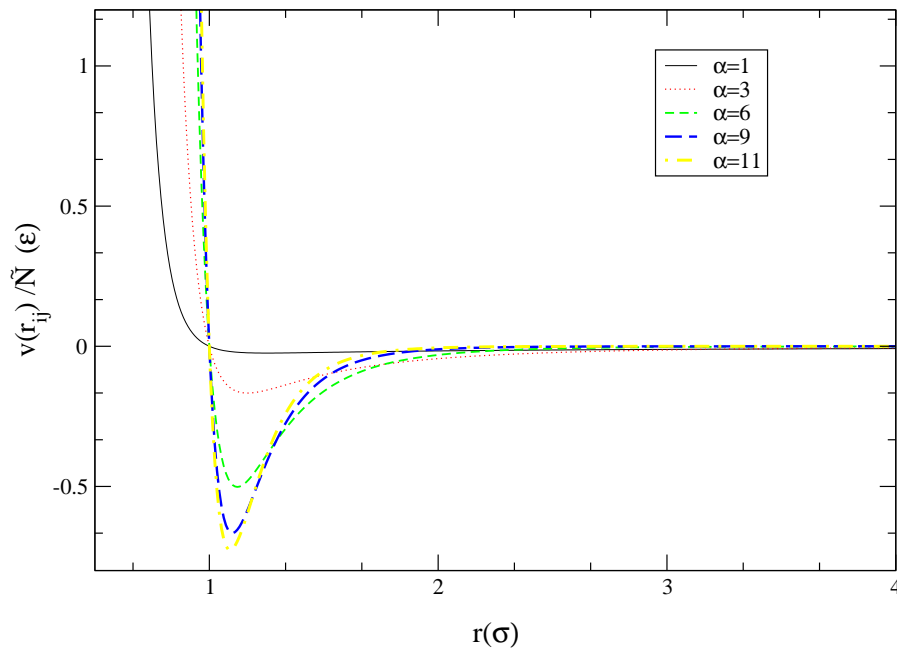


Figura 4.1: Familia de potenciales Lennard-Jones generalizados.

Este modelo, utilizado por primera vez en [100] y que consiste en una variación del introducido en [105], resulta sumamente general ya que distintos valores del parámetro α pueden ser asociados a interacciones standard en modelos de fluidos. Por ejemplo el caso $\alpha = 6$ corresponde al célebre modelo Lennard-Jones, $\alpha = 3$ corresponde esencialmente a interacciones dipolo-dipolo en sistemas en los que las configuraciones de dipolos resultan atractivas, $\alpha = 2$ corresponde a interacciones dipolo-monopolo (como las que resultan relevantes en las mareas), $\alpha = 1$ emula a las interacciones gravitacionales y la interacción Coulombiana sin apantallamiento. Además existen ciertas situaciones especiales en las que esferas pequeñas y neutras de tipo vidrioso pueden interactuar via potenciales de largo rango con un valor de α bajo, incluso no entero. Esos casos pueden ocurrir mediante un efecto tipo Casimir debido a las fluctuaciones grandes en el punto crítico del fluido en el que las pequeñas esferas se encuentran sumergidas [106].

El parámetro de escaleo no extensivo, introducido en [100],

$\tilde{N} \equiv 1 + d \int_1^{N^{1/d}} dr r^{d-1-\alpha}$ transforma al hamiltoniano en *formalmente* extensivo para cualquier α/d , donde d es la dimensionalidad del sistema. Esta transformación de cantidades no extensivas, siguiendo la prescripción de Kac [107], se trata básicamente de transformar una variable no extensiva en una extensiva reescaleándola por el factor dependiente de N que coincide exactamente con su ley de escaleo no-lineal.

4.1.1. Discusión acerca del parámetro de escaleo no extensivo

Para entender correctamente la inclusión del factor de normalización \tilde{N} , recordemos la expansión en clusters para gases reales. Integrando en momentos la función de partición del sistema llegamos a la integral de configuraciones

$$\frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N} q \exp[-\beta \sum v_{ij}] \quad (4.2)$$

En la aproximación de Van der Waals

$$V(r) = \infty \quad r < r_0 \quad (4.3)$$

$$\exp[-\beta V(r)] \sim 1 - \beta V(r) \quad r > r_0 \quad (4.4)$$

Puede ser mostrado facilmente que

$$E - E_{ideal} = N_{pairs} \langle V(r) \rangle \quad (4.5)$$

Donde $\langle V(r) \rangle = \frac{4\pi}{V} \int dr r^2 V(r)$ y N_{pairs} es el número de pares de partículas del sistema. Podemos ver entonces que \tilde{N} es una generalización de este término teniendo en cuenta la adimensionalización y el número finito de partículas. A partir de un desarrollo en serie de la exponencial de la Ec.4.2 se puede ver que la integral de configuraciones está mal definida para potenciales de largo rango (en los cuales $\alpha \leq d$), por lo que las magnitudes termodinámicas χ_N como la energía interna, la energía libre, etc. asociadas con sistemas incluyendo interacciones de largo rango siguen una ley de escaleo del tipo [105].

$$\frac{\chi_N}{N} \propto \int_1^{N^{1/d}} dr r^{d-1-\alpha} = \frac{1}{d} \frac{N^{1-\alpha/d} - 1}{1 - \alpha/d} \quad (4.6)$$

Renormalizando la energía potencial mediante \tilde{N} el hamiltoniano resulta entonces formalmente extensivo. Aquí es relevante aclarar que existe en realidad una diferencia entre los terminos aditividad y extensividad.

Un observable físico resulta aditivo cuando el valor que toma para un sistema compuesto resulta igual a la suma de los valores que toma el observable para los componentes individuales. Por ejemplo, podemos plantear que en general la entropía de un sistema compuesto de dos subsistemas puede escribirse a partir de las contribuciones de entropía individuales (S_1, S_2) y la entropía que necesita el sistema para formar superficies (S_{sup}) como: $S_{div} = S_1(E_1) + S_2(E_2) - S_{sup} \leq S(E_1 + E_2)$ [61]. En general la entropía es no aditiva salvo cuando S_{sup}/V se anula, como ocurre con interacciones de corto rango en el límite termodinámico. En ese caso tenemos que la entropía resulta aditiva.

Por otro lado una función termodinámica resulta extensiva si en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$) la misma es proporcional a N [108].

El hecho de que en la mayoría de los casos encontrados en la física, la aditividad implica extensividad [109], ha hecho que en general una gran parte de la comunidad científica tome ambas palabras como sinónimos.

4.1.2. Características de las simulaciones

Realizamos experimentos de dinámica molecular utilizando el algoritmo de Verlet en velocidades, con un paso temporal elegido de forma tal que la conservación de la energía resultase superior al 0,01 %. Las condiciones iniciales fueron tomadas como en algunas de las simulaciones de los capítulos anteriores, a partir del estado fundamental de una gota LJ en el espacio de configuraciones y a partir de una distribución Maxwelliana en el espacio de momentos.

El tiempo total utilizado para cada simulación varió entre $50,000t_0$ y $1,000,000t_0$ dependiendo del rango del potencial, la densidad y la energía del sistema. De estas tres magnitudes también depende el tiempo de equilibramiento, el cual se encontraba en el rango $5,000 - 20,000t_0$. Todos los cálculos fueron realizados descartando el comportamiento transitorio.

4.1.3. Curvas calóricas y fluctuaciones de energía cinética en tres dimensiones

Comenzaremos por focalizarnos en sistemas tridimensionales. En la Fig.4.2 mostramos la CC para un sistema compuesto de $N = 147$ partículas con $\alpha = 9$ (panel superior izquierdo) y para $\alpha = 1$ (panel superior derecho), que como vimos anteriormente es de largo rango. Es interesante en este punto recalcar que el caso $\alpha = 9$ en 3 dimensiones corresponde al caso $\alpha = 6$ en dos dimensiones, ya que en ambos casos $\alpha/d = 3$. Puede verse claramente la presencia de un loop en la curva calórica en los casos en que el sistema se encuentra muy diluido (notese la diferencia en densidades para ambos casos). Hemos visto en el capítulo 2 que en el caso de potenciales de corto rango la presencia del loop en la curva calórica puede ser entendida en términos del desarrollo de superficies, la formación de clusters no interactuantes en el espacio de configuraciones. En el caso de interacciones de largo rango el escenario cambia ligeramente: Si bien los clusters interactúan, podemos tener clusters que interactúan debilmente si agrandamos sustancialmente el volumen del contenedor.

En los paneles inferiores de la Fig. 4.2 se muestra $A_K = \frac{N\sigma_K^2}{T^2}$ en función de la energía del sistema para distintas densidades. Los símbolos se refieren a estimaciones de A_K obtenidas a partir de fluctuaciones,

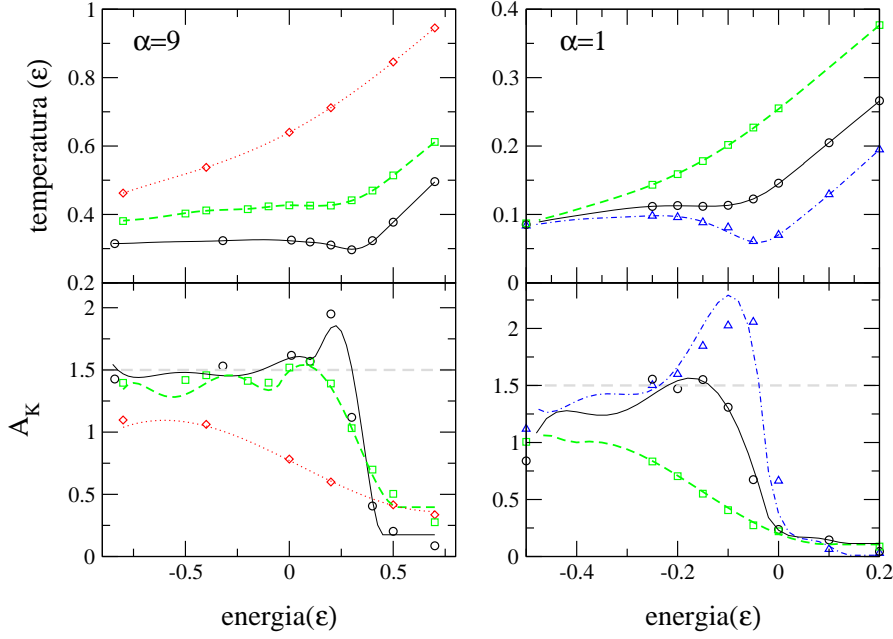


Figura 4.2: Curvas calóricas y fluctuaciones relativas de energía cinética para $\alpha = 9$, $\rho = 0,01\sigma^{-3}$ (círculos), $\rho = 0,06\sigma^{-3}$ (cuadrados) and $\rho = 0,3\sigma^{-3}$ (diamantes) (paneles en la izquierda) y $\alpha = 1$, $\rho = 0,001\sigma^{-3}$ (triángulos), $\rho = 0,01\sigma^{-3}$ (círculos), $\rho = 0,06\sigma^{-3}$ (cuadrados) (paneles en la derecha).

mientras que las líneas muestran los valores obtenidos a partir de la información de las curvas calóricas, utilizando una generalización de la relación obtenida en el capítulo 3 para d dimensiones:

$$A_K = \beta^2 N \langle \sigma_K^2 \rangle_E = \frac{d}{2} \left(1 - \frac{d}{2C}\right) \quad (4.7)$$

Donde el calor específico $C = \frac{1}{(\partial T / \partial E)_v}$ se obtiene a partir de un ajuste numérico de la curva calórica.

Cabe aclarar que en el caso general esperamos que existan valores negativos del calor específico cuando A_K excede el valor canónico ($A_K = 1,5$ para $d = 3$ y $A_K = 1,0$ para $d = 2$) [44, 57]. A partir del panel inferior de la Fig.4.2 comprobamos que tanto para sistemas con interacciones de corto largo rango las fluctuaciones resultan superiores al valor de expectación canónico en los casos en los que la curva calórica presenta un loop.

Para explorar el efecto del rango de interacción en las curvas calóricas mostramos en la Fig. 4.3 curvas calóricas para distintos valores de α y densidad fija ($\rho = 0,01\sigma^{-3}$). Podemos ver que, salvo para el caso $\alpha = 1$ (de muy largo rango), en todos los demás casos esta densidad puede ser identificada como "baja", lo que se encuentra reflejado en la presencia

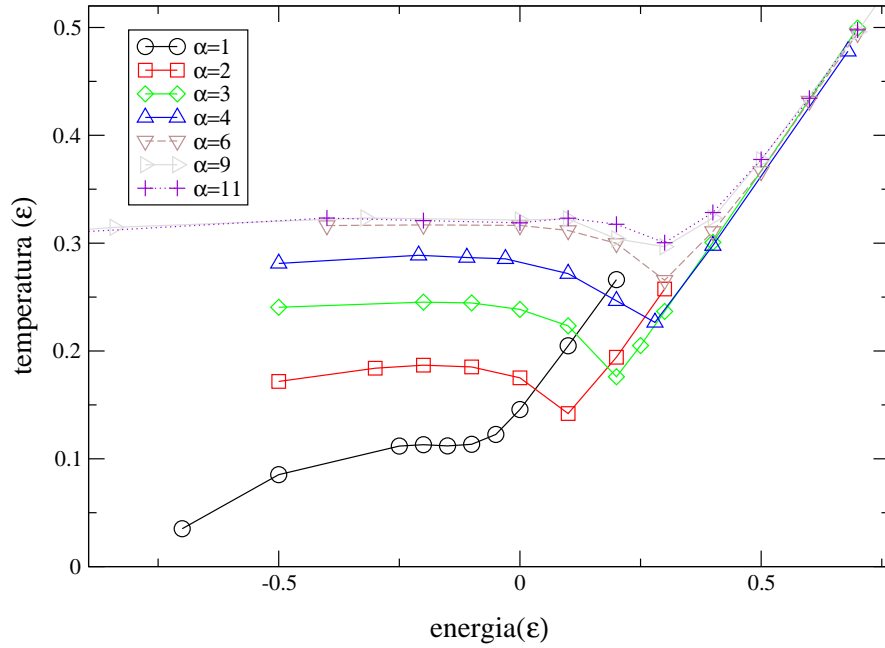


Figura 4.3: Dependencia de las curvas calóricas con el rango del potencial a una densidad constante ($\rho = 0,01\sigma^{-3}$).

de loops en las curvas calóricas. También es interesante destacar que la energía que señala la entrada del sistema a la rama gaseosa es una función creciente de la energía para sistemas de largo rango ($\alpha \leq 3$) y luego colapsa a un valor constante de energía para todos los casos de corto rango.

4.1.4. Correcciones por ineficiencia estadística

La importancia del loop en la CC reside en el hecho que es la señal que identifica la presencia de una transición de fase de primer orden en el ensamble microcanónico. En la Ref. [110] se construyó el diagrama de fases de un sistema LJ mediante el análisis de distintos observables y se dividió al mismo en tres regiones. La región de bajas densidades corresponde a una región en la cual la transición de fase resulta de primer orden. A densidades algo más altas, la CC no presenta loop y el calor específico presenta un pico en la región de transición lo que indicaría que la transición pudiera ser de segundo orden. En la tercer región no se obtuvo información relevante de la curva calórica pero el análisis en términos de exponentes críticos indica que la transición de fase resulta de segundo orden. La identificación precisa de la densidad para la cual el loop desaparece, que denotaremos ρ_{dis} , resulta entonces sumamente interesante ya que actúa como una separatriz en el diagrama de fases.

Hasta este punto hemos identificado la presencia de calores específicos

negativos mediante dos señales independientes: La presencia del loop en la CC y fluctuaciones relativas de energía cinética A_K anormalmente grandes. Definimos ρ_{dis} como la densidad para la cual ambas señales (presencia del loop incluyendo errores en la curva calórica y fluctuaciones relativas grandes) desaparecen o se vuelven inconsistentes, i.e., loop en la CC sin grandes fluctuaciones o viceversa. Es importante recalcar que sólo en una región muy próxima a ρ_{dis} estas dos señales pueden volverse inconsistentes.

Debemos tener especial cuidado ya que no sólo estamos tratando con observables relacionados con valores medios sino también con fluctuaciones (segundos momentos). Para descartar completamente la presencia de algún resultado erróneo realizamos un estudio de la ineficiencia estadística, una herramienta introducida por Jacucci y Rahman [111] para estimar errores de series de datos correlacionados.

El procedimiento de promedio por bloques es utilizado para calcular el error de una cantidad K obtenida a partir de una serie de datos correlacionados. Para este cálculo los datos son agrupados en b bloques de longitud n_b . El tamaño del bloque (n_b) es utilizado para obtener datos no correlacionados (la ineficiencia estadística s) para una cantidad K según:

$$s = \lim_{n_b \rightarrow \infty} \frac{n_b \sigma^2(\langle K \rangle_b)}{\sigma^2(K)} \quad (4.8)$$

donde $\sigma^2(K)$ y $\sigma^2(\langle K \rangle_b)$ están dados por:

$$\sigma^2(K) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (K_i - \langle K \rangle_{total})^2 \quad (4.9)$$

$$\sigma^2(\langle K \rangle_b) = \frac{1}{b} \sum_{j=1}^b (\langle K \rangle_j - \langle K \rangle_{total})^2 \quad (4.10)$$

$\langle K \rangle_j$ es el promedio de cada bloque $\langle K \rangle_{total}$ es el promedio sobre el conjunto entero de datos de longitud $b * n_b = M$.

Una vez determinado el valor de la ineficiencia estadística las series de datos son divididas en bloques de tamaño n_b , y muestreados ya sea por un muestreo aleatorio, donde un solo valor es tomado aleatoriamente por cada bloque, o mediante un *coarsegraining*², donde el conjunto de datos es tomado como aquel que resulta de los promedios en cada bloque.

²Una descripción coarse graining es un modelo donde algún detalle fino de la misma se ha promediado o suavizado.

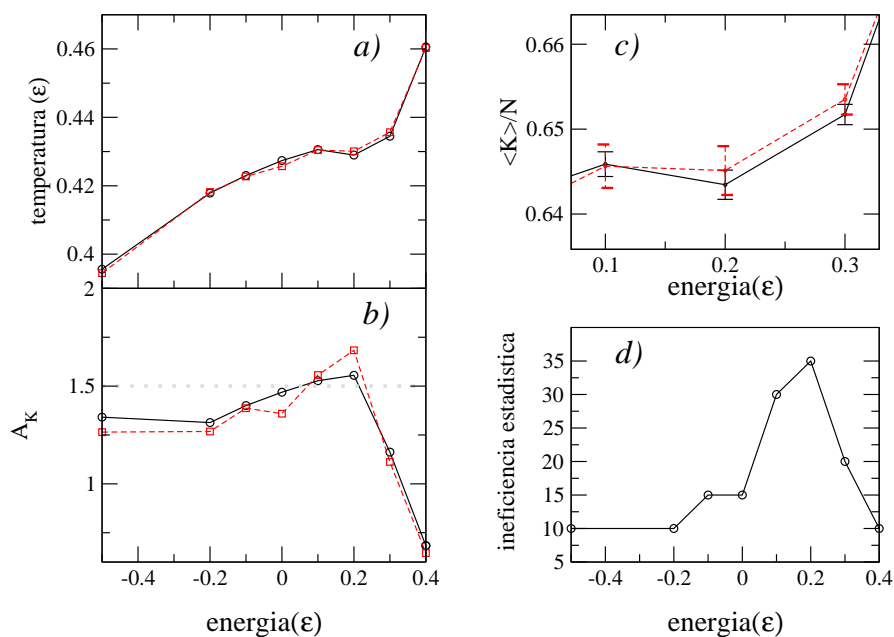


Figura 4.4: En esta figura mostramos los resultados del análisis por ineficiencia estadística para $\alpha = 9$, $\rho = 0,06\sigma^{-3}$. El panel a) muestra los datos 'crudos' (círculos y línea continua) y los datos obtenidos mediante un muestreo aleatorio (cuadrados y línea a trazos). El panel b) muestra las fluctuaciones relativas de energía cinética para las mismas situaciones. En el panel c) mostramos en más detalle las diferencias entre los dos sampleos (notar que los errores en el caso del sampleo aleatorio resultan mayores). En el panel d) mostramos la ineficiencia estadística en función de la energía total.

En la Fig.4.4 mostramos los resultados del análisis por ineficiencia estadística para el caso $\alpha = 9, \rho = 0,06\sigma^{-3}$. Para este caso particular daremos algunos valores de referencia correspondientes al caso $E = -0,5\epsilon$ -mínimo valor de s en el panel d)-, y $E = 0,2\epsilon$ -máximo valor de s en el panel d)-: Para $E = -0,5$: $M = 9000, n_b = 900, b = 10$, y para $E = 0,2$: $M = 9000, n_b = 257, b = 35$. En ambos casos el largo total de la simulación fue de $100000t_0$, con un transitorio de $10000t_0$.

Podemos ver que, si bien la curva calórica no cambia apreciablemente, no podemos asegurar que exista un loop debido a las incertezas numéricas (ver panel c). Si bien A_K es más sensible a correlaciones numéricas entre los datos, ya que depende de momentos de primer y segundo orden, esta señal no cambia cualitativamente entre los datos crudos y los tratados por ineficiencia estadística. También resulta interesante notar el comportamiento de la ineficiencia estadística como función de la energía del sistema: Existe un claro pico en la región donde la curva calórica presenta el loop, mostrando que la transición cuasi-líquido a cuasi-gas está ligada a un aumento en el tiempo de correlación. Esto no debería sorprendernos ya que se encuentra este mismo comportamiento en análisis de modelos más simples como el de Ising, al acercarnos a la temperatura crítica, con la salvedad de que en vez del tiempo presente aquí en el caso de Ising tratamos con pasos de Monte Carlo.

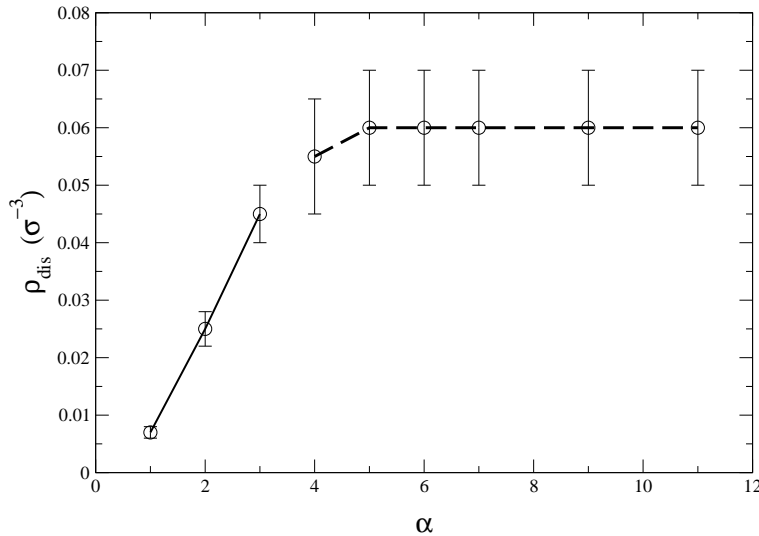


Figura 4.5: Densidad separatriz del diagrama de fases en función del rango del potencial para tres dimensiones.

Utilizando esta metodología, mostramos en la Fig.4.5 la densidad separatriz del diagrama de fases ρ_{dis} , como función de α . Existe una clara distinción entre los sistemas de corto y largo rango. Para sistemas de largo rango ($\alpha \leq 3$), ρ_{dis} es una función creciente de α (una función decreciente del rango del potencial) lo que sugiere que el loop actúa como indicador de "superficies", ya que un sistema de largo rango necesita más volumen

para desarrollar una estructura de clusters debilmente interactuantes. Para sistemas de corto rango en cambio encontramos un colapso a un valor de densidad $\rho_{dis} = 0,06\sigma^{-3}$ para todas las situaciones estudiadas.

4.1.5. El caso bidimensional

Nos concentraremos ahora en el estudio de sistemas bidimensionales. En el panel superior de la Fig.4.6 mostramos la dependencia de las curvas calóricas con el rango del potencial para un sistema con $N = 100$ partículas y un valor constante de densidad $\rho = 0,01\sigma^{-2}$.

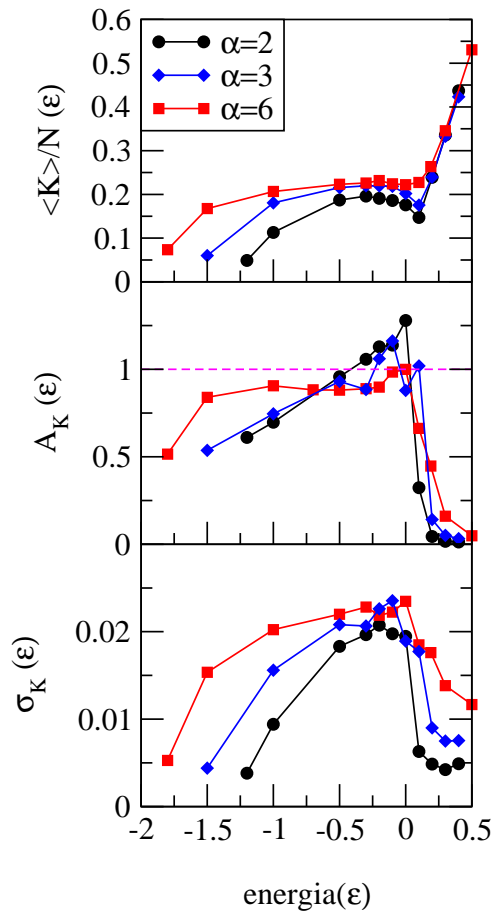


Figura 4.6: Temperatura, fluctuación relativa de energía cinética y fluctuación de energía cinética en función de la energía del sistema para $d = 2$, $\rho = 0,01\sigma^{-2}$.

Visiblemente existen diferencias significativas entre los casos en tres y dos dimensiones. Mientras que en el primer caso encontramos que para densidades suficientemente bajas el loop de la CC se encuentra presente para cualquier α , en el caso bidimensional encontramos que podemos identificar un loop en la curva calórica para $\alpha = 2$ y $\alpha = 3$, pero no para

mayores valores de α debido a las incertezas numéricas. Debemos de todas formas recordar que en el caso bidimensional $\alpha = 2$ es un potencial de largo rango, mientras que $\alpha = 3$ corresponde a un potencial de corto rango. Podemos extraer dos importantes conclusiones a partir de estos resultados:

Los calores específicos negativos no están solamente presentes en sistemas con interacciones de largo rango (como fuera incorrectamente señalado en [100] por Tsallis y colaboradores).

Además, si tomamos dos sistemas con el mismo rango de potencial α/d y comparamos lo que pasa en dos y tres dimensiones, observamos dos comportamientos cualitativamente diferentes. Recordemos que mostramos anteriormente (Fig.4.3) que el caso correspondiente a $\alpha = 9, d = 3$ muestra un claro loop, que se encuentra ausente para el caso $\alpha = 6, d = 2$. Esto muestra que *la presencia del loop no depende sólo del rango del potencial de interacción, sino también de la dimensionalidad del sistema.*

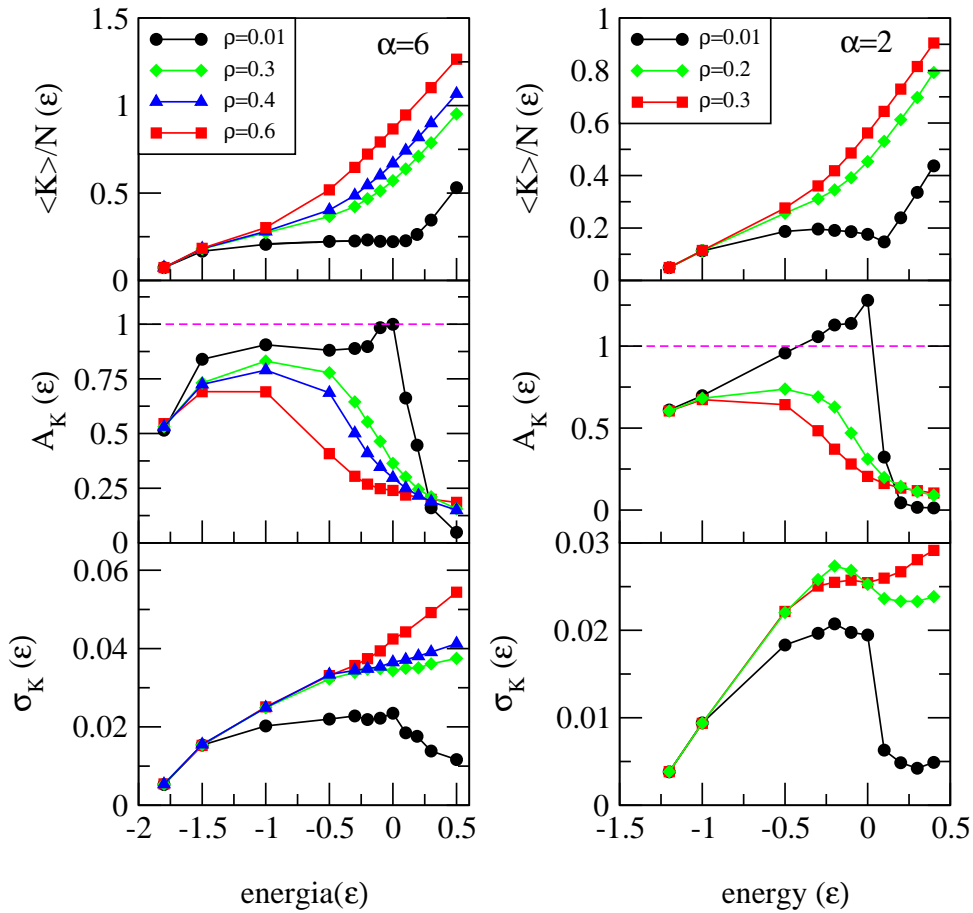


Figura 4.7: Temperatura, fluctuación relativa de energía cinética y desviación standard de la energía cinética en función de la energía del sistema para $d = 2$.

Ahora nos enfocaremos en el análisis de las fluctuaciones relativas de

energía cinética para el caso bidimensional. En los paneles central e inferior de la Fig.4.6 mostramos las fluctuaciones relativas de energía cinética A_K y la desviación standard de la energía cinética por partícula como función de la energía total del sistema para $d = 2, \rho = 0,01\sigma^{-2}$. Vemos que una vez más A_K es una señal de la transición de fase consistente con la presencia del loop. Por otro lado, σ es esencialmente la misma para todas las curvas que mostramos (presenten o no loop). En el caso de un sistema LJ en $3d$ se ha encontrado [110] que esta señal pasa de mostrar un loop para densidades bajas a ser monótona creciente con la energía a la densidad crítica ρ_c . Esta imagen es compatible con el panel izquierdo de la Fig.4.7, donde mostramos la dependencia de las curvas calóricas con la densidad, A_K y σ en función de la energía para un caso de corto rango ($\alpha = 6$, panel izquierdo) y para un sistema de largo rango ($\alpha = 2$, panel derecho). Es relevante aclarar que sólo en el caso correspondiente a $\alpha = 6$ podemos establecer una correspondencia con el diagrama de fases de un fluido LJ . De todas maneras, el panel derecho de la Fig.4.7 nos indica que el escenario no cambia cualitativamente para potenciales de largo rango en dos y tres dimensiones.

4.2. Efectos de la interacción coulombiana en la fragmentación

En la sección precedente hemos visto aspectos generales de la termodinámica de sistemas con interacciones de corto y largo rango. En esta sección nos enfocaremos en el caso particular de la fragmentación nuclear. Introduciremos un término de interacción Coulombiana en el Hamiltoniano de un potencial LJ siguiendo dos prescripciones distintas.

En este punto no debemos olvidar que el interés de estudiar sistemas que interactúan con potenciales simples es relevante en el caso nuclear debido a que la ecuación de estado de un gas de Van-der Waals y la de la materia nuclear resultan similares [41, 112].

El primer caso, que denotaremos como "sistema homogéneo", y fuera introducido para el estudio de la fragmentación nuclear en [41], la interacción coulombiana es incluida entre todas las partículas del sistema. La magnitud de la misma, $V_{coulomb} = q^2/r_{ij}$, con $q^2 = 0,055$ fue obtenida en [41] por comparación entre la fórmula de la energía de ligadura de un sistemas de partículas de argón con la fórmula de la gota líquida nuclear asumiendo que la fracción protón neutrón es de 0,4. En forma más intuitiva, se ajustó el valor de q para que gotas líquidas de argón de 300 átomos fuesen inestables frente a fisión.

En el segundo caso, el "sistema inhomogéneo", la interacción de Coulomb está presente sólo en un subconjunto (Z) de las A partículas, que serán

referenciadas de aquí en más como "protones", mientras que las $A-Z$ restantes serán llamadas neutrones. Tomando la misma fracción $Z/A = 0,4$ ajustamos la magnitud del término de Coulomb para que una misma configuración tenga la misma energía total ($E = K + V_{LJ} + V_{coulomb} + V_{walls}$). El valor resultante de q^2 fue 0,238. Si bien a priori puede pensarse que este último enfoque se acerca más al escenario nuclear, no olvidemos que en ambos casos queremos ver efectos globales de la interacción de largo rango en la termodinámica del sistema.

4.2.1. Análisis de las señales

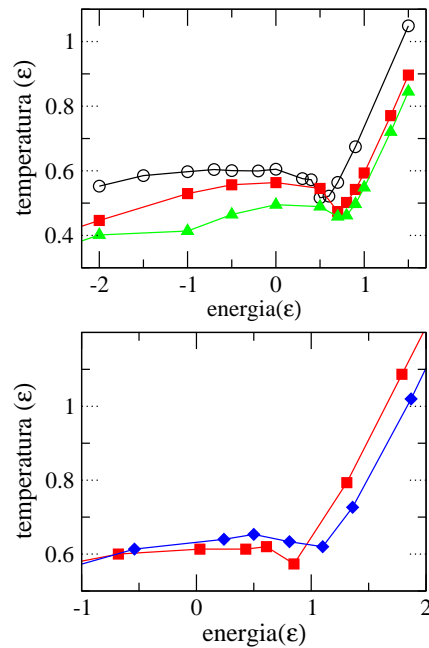


Figura 4.8: Panel superior: Curva calórica a densidad fija $\rho = 0,01\sigma^{-3}$ para el sistema LJ (círculos vacíos), el caso inhomogéneo (cuadrados llenos) y el caso homogéneo (triángulos llenos). Panel inferior: Curva calórica de un sistema $LJ + Coulomb$ inhomogéneo a densidad $\rho = 0,023\sigma^{-3}$ con $A = 147, Z = 62$ (cuadrados) y $A = 294, Z = 124$ (diamantes).

Comencemos por concentrarnos en la termodinámica de estos sistemas para bajas densidades. En este régimen el sistema LJ presenta un loop bien definido en la curva calórica. En el panel superior de la Fig.4.8 mostramos la curva calórica para un sistema LJ (círculos vacíos), $LJ+Coulomb$ para el sistema inhomogéneo (triángulos llenos) y para el caso homogéneo (cuadrados llenos) para $\rho = 0,01\sigma^{-3}$. La primera observación consiste en ver que la presencia de Coulomb enfría al sistema. Además podemos ver que para los tres casos encontramos un claro loop. Si restringimos nuestro análisis a los sistemas coulombianos notamos que

la ubicación del mínimo del loop se encuentra desplazado en energía con respecto al caso LJ . Este corrimiento es del orden de $0,3\epsilon$, que corresponde a la energía coulombiana media del sistema. Esto puede ser fácilmente verificado graficando la temperatura del sistema como función de la energía parcial $K+V_{LJ}$. En este caso el corrimiento desaparece denotando que la energía potencial puede ser separada en dos términos: La energía potencial LJ que es extremadamente sensible a la presencia de superficies internas y el responsable de la transición de fase de primer orden que se da en el sistema, y el término coulombiano, el que, justamente por ser de largo rango, es insensible a la formación de superficies.

En el panel inferior de la misma figura mostramos que, si bien la curva calórica depende del tamaño del sistema, la presencia del loop se mantiene aún si duplicamos el tamaño del mismo. En particular, mostramos la CC para $\rho = 0,023\sigma^{-3}$, y $A = 294$ para el sistema LJ y el caso inhomogéneo. Puede verse claramente que además de la presencia del loop, el corrimiento en energías también se mantiene.

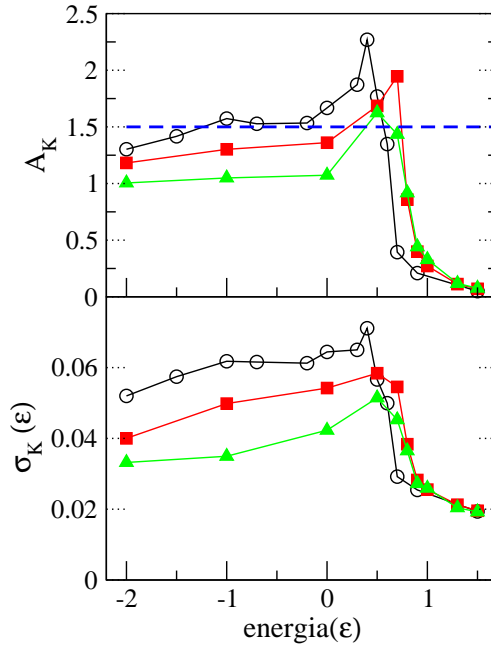


Figura 4.9: Panel superior: Fluctuaciones relativas de energía cinética a densidad fija $\rho = 0,01\sigma^{-3}$ para el sistema LJ (círculos vacíos), el caso inhomogéneo (cuadrados llenos) y el caso homogéneo (triángulos llenos). Panel inferior: Desvío standard de la energía cinética por partícula para los mismos casos.

En la Fig.4.9 mostramos las fluctuaciones de energía cinética y fluctuaciones relativas en los paneles inferior y superior, respectivamente. Vemos que el sistema presenta fluctuaciones relativamente grandes para todos los casos en que los calores específicos son negativos. Incluso es posible ver que para el sistema homogéneo el tamaño del pico se en-

cuentra reducido, en correspondencia con una curva calórica con un loop más pequeño.

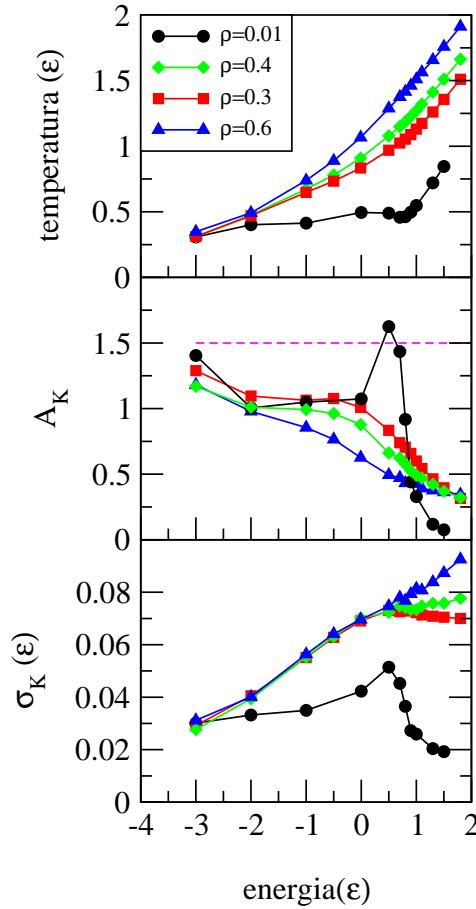


Figura 4.10: Curva calórica para el caso $LJ + Coulomb$ homogéneo para distintas densidades (panel superior). Fluctuaciones relativas de energía cinética en función de la energía (panel central). Desvío standard de la energía cinética por partícula en función de la energía (panel inferior).

Siguiendo el procedimiento desarrollado en otros sistemas exploramos los efectos de un incremento en la densidad del sistema en las magnitudes termodinámicas. En la Fig.4.10 presentamos la temperatura (panel superior), A_K (panel central) y σ_K (panel inferior) como función de la energía para diferentes densidades. En el caso de la temperatura, ésta presenta una transición entre una CC con loop ($\rho = 0,01\sigma^{-3}$) a una función monótonamente creciente de la energía para la densidad más alta considerada ($\rho = 0,60\sigma^{-3}$). Para valores de densidad intermedios la curva calórica presenta un cambio de pendiente. Tanto estas características como las que observamos en las fluctuaciones relativas se encuentran en correspondencia con el sistema LJ sin Coulomb. Esto muestra que los resultados obtenidos en este mismo capítulo para sistemas LJ generalizados son aun más generales. También resulta interesante mencionar que el

comportamiento de la fluctuación de energía cinética cambia cualitativamente para una densidad entre $\rho = 0,3\sigma^{-3}$ y $\rho = 0,4\sigma^{-3}$, que corresponde a la densidad crítica para un sistema $LJ+Coulomb$ homogéneo [45].

4.2.2. Morfología del sistema

Hasta ahora mostramos que la presencia de la interacción coulombiana no cambia cualitativamente ninguna de las propiedades termodinámicas del sistema. Ahora nos enfocaremos en la morfología del mismo. Primero estudiaremos los perfiles de densidad para los tres casos estudiados. Para ello dividimos al sistema en casquetes esféricos equispacedados y calculamos en cada uno la población media normalizada. Realizamos este análisis para dos energías relevantes, $E = -2,0\epsilon$ y $E = 1,0\epsilon$ para los sistemas coulombianos a baja densidad y para $E = -2,7\epsilon$ y $E = 0,7\epsilon$ en el caso LJ (paneles *a* y *b* en la Fig.4.11). Para entender el comportamiento de este observable calculamos los fragmentos presentes en cada caso. La definición de fragmentos en este caso en los que existe una fuerza de interacción de largo rango se realizó a partir de una modificación a definiciones comunmente utilizadas [62, 113] (ver Apéndice C para una descripción de las definiciones de fragmentos más utilizadas en el problema de fragmentación).

Dado un conjunto de partículas i, j, \dots, k , estas pertenecen al mismo fragmento C_i si:

$$\forall i \in C_i, \exists j \in C_i / e_{ij} \leq V_{max} \quad (4.11)$$

donde $e_{ij} = V(r_{ij}) + (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j)^2/4\mu$, μ es la masa reducida del par $\{i, j\}$, y V_{max} es un límite superior para la energía potencial (0 en el caso LJ).

Esta definición tiene en cuenta en forma aproximada el momento relativo de las partículas. Las correspondientes distribuciones de masa se muestran en los paneles *c* y *d* de la Fig.4.11. Para no oscurecer los resultados mostramos solamente los espectros de masa para los casos LJ y el sistema homogéneo.

Comencemos por estudiar el espectro de masas para configuraciones a baja energía (paneles *a* y *c*). Podemos ver que, tanto para el sistema LJ como para el caso homogéneo el sistema está compuesto por un fragmento de gran tamaño, monómeros, y algunos otros fragmentos livianos, para energías bajas (espectro con forma de U). La diferencia en los perfiles de densidad provienen del hecho de que el fragmento de mayor tamaño para el caso LJ se desplaza a través de todo el volumen, mientras que en los sistemas coulombianos los fragmentos se encuentran mayormente cerca de las paredes debido a la repulsión coulombiana.

Por otro lado, para el caso altamente energético el sistema está prin-

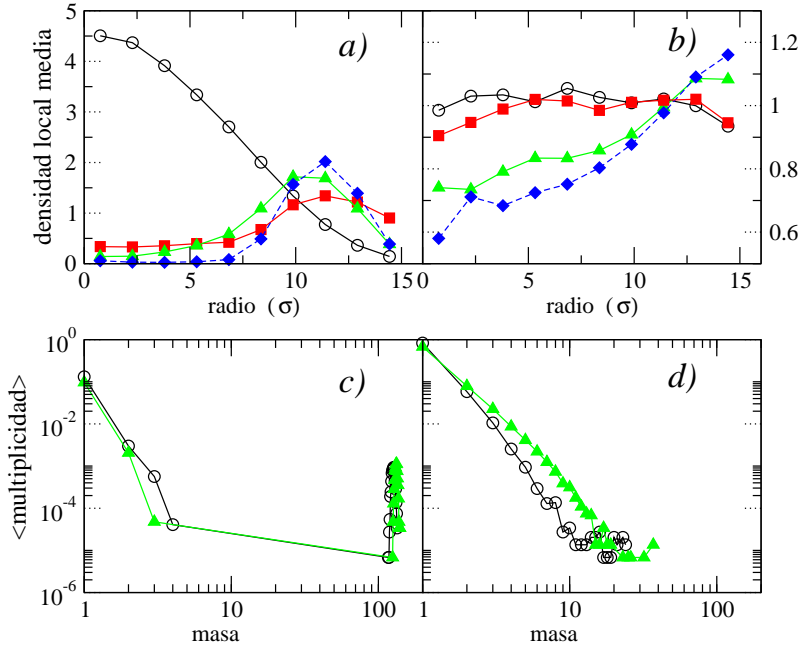


Figura 4.11: Paneles a) y b): Perfil de densidad local promedio para una configuración líquida (a) y del estado gaseoso (b). Los círculos vacíos corresponden al sistema LJ , los triángulos llenos al sistema homogéneo, los diamantes llenos al perfil de densidad de protones, y los cuadrados llenos corresponden al perfil de densidad neutrónico. Paneles c) y d): Distribuciones de masa para el caso LJ (círculos vacíos) y homogéneo (triángulos llenos). Ver el texto para más detalles.

principalmente compuesto por fragmentos pequeños (espectro de tipo decaimiento exponencial). En este caso, el sistema LJ y el perfil de densidad neutrónico resultan aproximadamente constantes, lo que es de esperar para un gas ideal (recordemos que los perfiles están normalizados por el volumen de los casquetes). Por otro lado la repulsión coulombiana aumenta la densidad cerca de las paredes del recipiente.

4.3. Discusión

En este capítulo estudiamos los efectos de las interacciones de largo rango en la termodinámica de sistemas finitos en equilibrio.

Contrariamente a lo que se creía anteriormente mostramos que *la presencia de calores específicos negativos es una característica general que pueden presentar los sistemas no extensivos bajo un tratamiento microcanónico*: Se encuentran presentes en sistemas en tres y dos dimensiones que interactúan con potenciales de corto y largo rango.

Haciendo una distinción entre los términos extensividad y aditividad

mostramos en este capítulo que aun cuando trabajamos con sistemas formalmente extensivos encontramos comportamientos anómalos, por lo que *la presencia de calores específicos negativos no se debe a la no extensividad, sino a la no aditividad de los sistemas.*

En el caso de la fragmentación nuclear, y en el estudio de clusters metálicos, donde se encontraron experimentalmente calores específicos negativos, mostramos que la presencia de los mismos es bastante robusta ante la inclusión de la interacción coulombiana, la que sólo produce un ligera reducción en la magnitud de las señales de transición.

Capítulo 5

Dinámica y termodinámica de sistemas finitos en expansión

Gran parte de lo desarrollado hasta el momento en esta tesis, que podríamos resumir como *Termodinámica de sistemas finitos en equilibrio*, resulta de gran generalidad en la mecánica estadística (tengamos en cuenta que todavía se discuten tanto las evidencias experimentales [114–116], como el enfoque teórico [7, 117–120] que hemos presentado). En el caso particular de la fragmentación nuclear, hemos intentado mostrar en qué medida resultados de sistemas en equilibrio pueden resultar pertinentes, sobre todo teniendo en cuenta que los sistemas nucleares compuestos que resultan de las reacciones de iones pesados a energías intermedias no se encuentran confinados en un recipiente sino que se expanden libremente en el vacío.

Este grupo de investigación posee ya un vasta experiencia en el estudio de sistemas en expansión. Uno de los resultados más relevantes fue el haber mostrado que se puede construir la curva calórica del sistema, bajo la hipótesis de equilibrio local (*LEH*). Además se ha considerado el problema de la formación de fragmentos (ver Apéndice C) y se mostró que dicho fenómeno tiene lugar en el espacio de fases, por lo que no es un observable experimental. Sólo los fragmentos emitidos pueden ser detectados experimentalmente.

En este capítulo estudiaremos diversas características del proceso de fragmentación de sistemas *LJ* que se expanden libremente. El uso de un modelo dinámico, como el de *MD*, tiene la ventaja de permitir el análisis de los aspectos relacionados al no equilibrio ya que contamos con las correlaciones de todo orden a todo tiempo.

En la primera sección estudiaremos el rol de las fluctuaciones relativas de energía cinética en la dinámica del sistema. En la segunda sección nos enfocaremos en el estudio de los fragmentos emitidos y mostraremos entre

otras cosas que el sistema es una mezcla de eventos simultáneos y secuenciales, propondremos varias definiciones para la temperatura efectiva del sistema y mostraremos como surge el escenario de equilibrio local.

5.1. Fluctuaciones de energía cinética

Hasta aquí hemos visto que las fluctuaciones relativas de energía cinética se presentan como una señal robusta en las transiciones de fase de primer orden, tanto para sistemas en equilibrio interactuando con potenciales de corto rango (Capítulo 3), como largo rango (Capítulo 4). Encontramos que las mismas resultan anormalmente grandes cuando el volumen confinante es lo suficientemente extenso como para acomodar fragmentos separados en el espacio configuracional. Ahora extenderemos este análisis para concentrarnos en la caracterización del sistema observando su evolución temporal una vez que quitamos las paredes en las cuales el sistema fue equilibrado. Trabajos realizados por este mismo grupo mostraron que es posible calcular la curva calórica de un sistema LJ que se expande libremente en el vacío. La misma presenta un plateau a energías altas y una función de respuesta térmica con valores negativos. Es interesante estudiar entonces si en este caso las fluctuaciones de energía cinética también resultan anormalmente grandes. También estudiaremos cuanta memoria del estado inicial equilibrado permanece en las distribuciones de fragmentos asintóticas, las cuales son accesibles experimentalmente.

5.1.1. Consideraciones previas y simulaciones numéricas

Los experimentos de MD a los que nos referiremos en esta sección fueron realizado para sistemas LJ . Hemos visto que para sistemas en equilibrio las principales características del sistema resultan inmunes al detalle del potencial de interacción. En este caso en que el sistema se encuentra libre de expandirse la inclusión de la interacción Coulombiana es ciertamente un paso necesario para asegurar que nuestros resultados resultan pertinentes al problema de la fragmentación nuclear. Sin embargo, el hecho de que la fuerza nuclear y las interacciones del tipo Van der Waals posean las mismas características (i.e., carozo duro y una región atractiva) apoyan el uso de modelos clásicos simplificados para obtener resultados cualitativos relevantes en el caso nuclear.

El primer paso consistió en dejar al sistema equilibrar en un volumen confinante a una densidad elegida. Llamaremos al estado que describe esta etapa *estado confinado*. Luego removemos las paredes, dejando que

el sistema evolucione hasta tiempos largos, en los cuales la composición de fragmentos alcanza la estabilidad [42]. Nos referiremos a esta etapa como *estado asintótico*.

La elección de las densidades a estudiar se realizó en bases a resultados obtenidos previamente por este grupo [110], provenientes de un estudio de la ecuación de estado (*EOS*) del sistema confinado utilizando propiedades de la distribución de fragmentos en el espacio de fases y en el espacio configuracional.

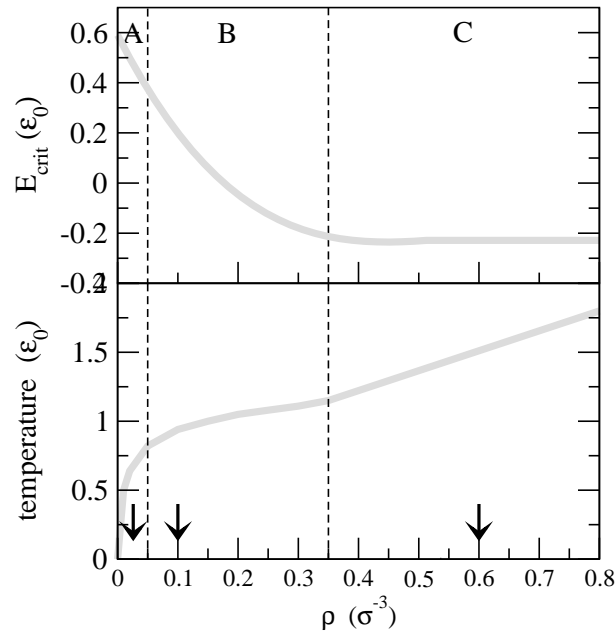


Figura 5.1: Panel superior: Energía E_{crit} para la cual las señales de transición son detectadas en un sistema confinado, como función de la densidad del sistema. Panel inferior: Misma línea de transición en el plano temperatura-densidad. Las flechas indican los valores de densidad considerados para nuestros cálculos. (Tomada de Ref. [110]).

La Fig.5.1, tomada de [110] resume estos resultados. En el panel superior se muestra la dependencia de la densidad del sistema con la energía E_{crit} del mismo a la cual se detectaron las señales de la transición (espectro de masa tipo ley de potencias, máximo en el segundo momento de la distribución de masa y varianza promedio normalizada). Dado un sistema confinado a una densidad ρ , para $E < E_{crit}(\rho)$ se encuentra un fragmento *ECRA* (ver Apéndice C) de gran tamaño, mientras que para $E > E_{crit}(\rho)$ el escenario está dominado por fragmentos *ECRA* livianos de gran multiplicidad. El panel inferior muestra la misma línea de transición en el más usual plano (T, ρ) .

De acuerdo a los exponentes críticos τ y γ (ver [110]) calculados en dicho trabajo se pueden identificar tres regiones bien diferenciadas. En

la región de bajas densidades (región A de la Fig.5.1) el sistema presenta calores específicos negativos, pudiendo ser asociado unívocamente a una transición de fase de primer orden. En el otro extremo se halla la región C, correspondiente a un régimen de densidades altas, en la cual los fragmentos en el espacio de fases muestran un comportamiento crítico compatible con la clase de universalidad de Ising en tres dimensiones, lo que sugiere que en esta región la transición de fase es de segundo orden. Por último se puede identificar una región de densidades intermedias (región B en la Fig.5.1) en la cual el calor específico presenta un pico y se observan leyes de potencia en la distribución de fragmentos pero las mismas no corresponden a la clase de universalidad 3D-Ising. Es notable que el punto crítico termodinámico ($\rho_c \sim 0,35\sigma^{-3}$, $T_c \sim 1,12\epsilon_0$) corresponde a la intersección de las regiones B y C.

Elegimos como densidades iniciales $\rho_1 = 0,026\sigma^{-3}$, $\rho_2 = 0,10\sigma^{-3}$, $\rho_3 = 0,6\sigma^{-3}$ (i.e. una por cada región relevante de la *EOS*) para estudiar el efecto de la evolución dinámica de los observables que caracterizan a los sistemas inicialmente equilibrados.

5.1.2. Evolución de correlaciones entre partículas

Para explorar los efectos de quitar las paredes en el espectro de fragmentos del sistema comparamos la distribución de fragmentos ECRA (fragmentos en el espacio de fases) del sistema confinado con los correspondientes MST (fragmentos configuracionales) del estado asintótico.

En la Fig.5.2 mostramos las distribuciones de masa de los fragmentos calculados para sistemas inicialmente confinados a los valores de densidad mencionados arriba y para tres valores de energía total diferentes (energía creciente desde abajo hacia arriba). En la comparación entre las distribuciones de fragmentos ECRA y MST para un conjunto (E, ρ) debe tenerse en cuenta que para los estados iniciales confinados a ρ_2 y ρ_3 se presenta sólo un gran fragmento de acuerdo al algoritmo MST.

En el caso del sistema que inicialmente se encuentra extremadamente diluido (primera columna de la Fig.5.2) los estados confinados ya se encuentran fragmentados en el espacio configuracional. La estructura de fragmentos del correspondiente estado asintótico se mantiene esencialmente sin alteraciones, más allá de la evaporación de algunos clusters livianos del fragmento más pesado.

Por otro lado, en los casos correspondientes a densidades más altas que las correlaciones en el espacio de fases del estado confinado, medidas por las particiones ECRA, son modificadas por la dinámica que sigue a la remoción de las paredes. Para esas densidades el tamaño de los mayores fragmentos detectados en ambos estados (confinado y asintótico) se

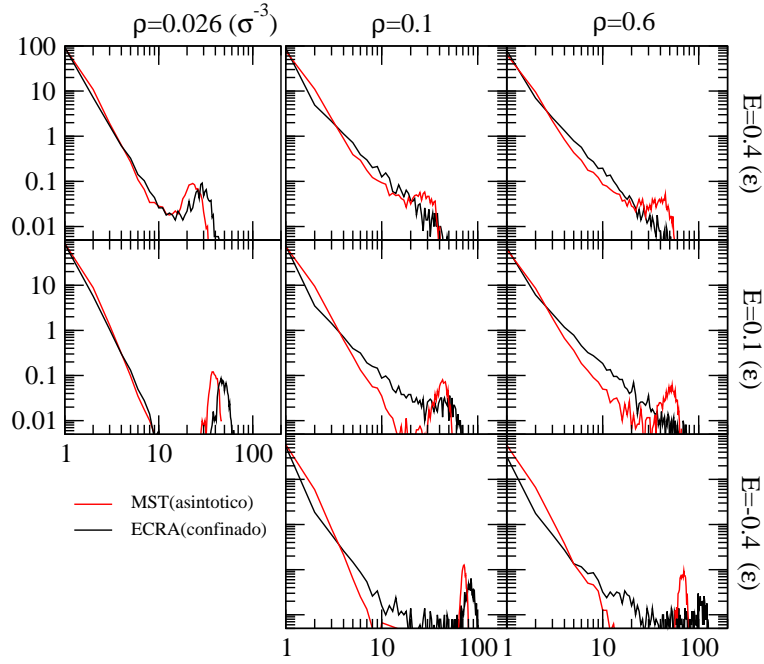


Figura 5.2: Espectro de masa ECRA confinado vs MST asintótico calculado para tres densidades iniciales diferentes: $\rho_1 = 0,026\sigma^{-3}$, $\rho_2 = 0,10\sigma^{-3}$ y $\rho_3 = 0,60\sigma^{-3}$ aparecen en la primera, segunda y tercer columna respectivamente.

parecen en un alto grado. Sin embargo, encontramos diferencias notables en las abundancias relativas, especialmente en el caso de los fragmentos de masas intermedias (IMF).

El desarrollo de un flujo expansivo modifica el patrón de correlaciones observado en el espacio de fases para configuraciones inicialmente densas, actuando como un mecanismo de pérdida de memoria de su estructura de fragmentos inicial. Este resultado conlleva a que incluso una densidad subcrítica relativamente diluida como el caso $\rho = 0,1\sigma^{-3}$ no pueda tomarse como una configuración de tipo freeze-out, ya que el mismo implica por definición que existe una persistencia de la información hasta tiempos asintóticos. Resulta entonces claro que entre los estados confinados y las configuraciones asintóticas correspondientes existe una etapa intermedia, caracterizada por el desarrollo de un movimiento colectivo expansivo y la consiguiente expansión del sistema, que juega un rol crucial en el proceso de formación de fragmentos. La similitud relativa entre las distribuciones asintóticas originadas a partir de las condiciones iniciales correspondientes a $\rho = 0,1\sigma^{-3}$ y $\rho = 0,6\sigma^{-3}$, sugieren que la dinámica de la expansión lleva a un patrón de fragmentación esencialmente determinado por la energía total del sistema. Por otro lado la distribución originada a partir del sistema inicialmente muy diluido es sensiblemente diferente a los otros casos. El mayor fragmento resulta más liviano y la distribución de IMF cae en forma más abrupta. Esto

significa que el patrón de fragmentos originado a partir de un proceso de expansión no es equivalente a un freeze-out equilibrado con condiciones de contorno rígidas. Se ha propuesto [65] que tal patrón de fragmentación podría ser descrito en términos estadísticos por medio de un enfoque a partir de la teoría de información sujeta a un volumen fluctuante y un flujo radial. Pospondremos la discusión y el análisis de dicha propuesta hasta el Capítulo 6.

5.1.3. Sistemas en expansión y fluctuaciones anormalmente grandes

Como hemos visto anteriormente sistemas que fragmentan en equilibrio muestran calores específicos negativos en el ensamble microcanónico siempre que las fluctuaciones de energía cinética relativas superan el valor de expectación canónico.

En nuestro sistema bajo estudio, si asumimos equiprobabilidad de los diferentes microestados, como resulta por construcción de las condiciones iniciales en nuestro caso, $K = K(T)$ y

$$A_K \equiv N \frac{\sigma_K^2}{\langle K \rangle^2} \propto \frac{\sigma_K^2}{T^2} \quad (5.1)$$

Recordando la relación entre las fluctuaciones de energía cinética y el calor específico del sistema:

$$\frac{1}{N} \langle \sigma_K^2 \rangle_E = \frac{3}{2\beta^2} \left(1 - \frac{3}{2C}\right) \quad (5.2)$$

De esta forma el calor específico del estado inicial puede ser calculado a partir de la Ec.5.2 conociendo tanto $\langle K \rangle$ como σ_K^2 .

Como la dinámica de la expansión lleva al sistema a un estado con fluctuaciones de volumen evento a evento que están ausentes en el caso de condiciones de contorno rígidas, es interesante ver si fluctuaciones anormalmente grandes también aparecen en una simulación puramente dinámica. En este caso la energía cinética media no puede ser asociada directamente a la temperatura, y la relación 5.2 no puede ser invocada para el cálculo del calor específico. Sin embargo veremos que podemos extraer información relevante a partir de A_K , sobre todo en relación a las variables dinámicas.

En la Fig.5.3 mostramos la evolución temporal del espectro de masas MST (paneles 5.3.a, 5.3.b y 5.3.c), A_K (paneles 5.3.d, 5.3.e y 5.3.f), K y σ_K (paneles 5.3.g, 5.3.h y 5.3.i) calculados para un sistema inicialmente confinado a la densidad $\rho = \rho_3 = 0,6\sigma^{-3}$, para tres valores de energía

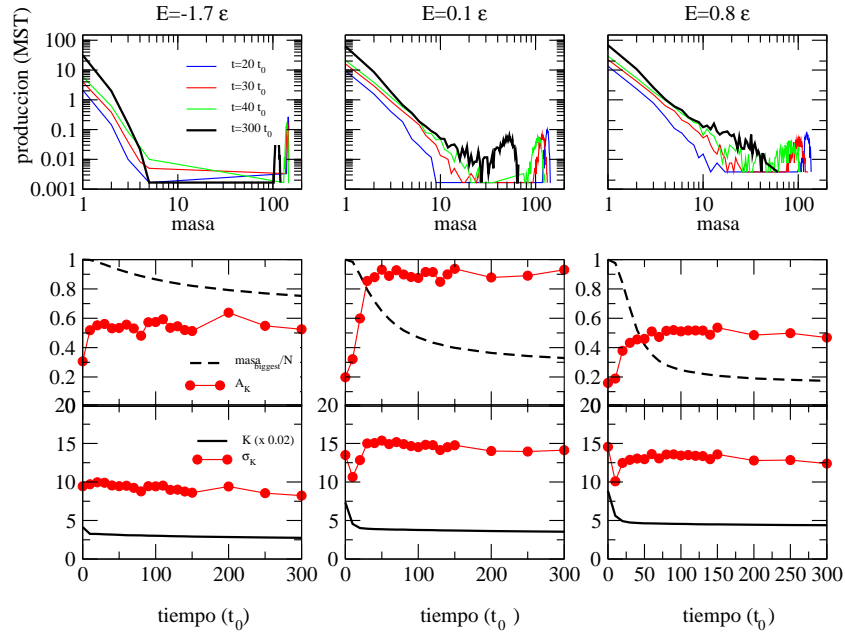


Figura 5.3: Paneles superiores (a,b,c): Espectro de fragmentos MST calculados a $t = 20, 30, 40$ y $300t_0$ para tres energías diferentes a densidad $\rho = 0,60\sigma^{-3}$. Paneles centrales (d,e,f): $A_K(t)$ (círculos) y masa normalizada del mayor fragmento MST (líneas punteadas) como función del tiempo. Paneles inferiores (g,h,i): Energía cinética total (línea llena) y fluctuaciones de energía cinética (círculos) como función del tiempo

diferentes. También mostramos en las Figs. 5.3.d-5.3.f la correspondiente evolución temporal de la masa normalizada del máximo fragmento MST (línea punteada).

A partir de esta figura podemos ver que el tiempo en el que A_K alcanza su valor asintótico [paneles (d), (e) y (f)] indica el tiempo para el cual, en promedio, el patrón de fragmentación queda establecido para cada evento para una dada energía y densidad inicial. Para mostrar esto más claramente mostramos en el panel superior de la Fig.5.3 el espectro de masa MST calculado para distintos tiempos. Para $t \sim 40t_0$ una proporción significativa de los fragmentos MST de masa intermedia ya han sido producidos, i.e. las superficies internas ya han aparecido. A tiempos algo mayores el gran residuo evoluciona principalmente mediante la evaporación de partículas livianas. En este punto es relevante aclarar que hasta el momento estamos analizando magnitudes de primer y segundo orden (promedios y fluctuaciones). En la siguiente sección de este mismo capítulo extenderemos este estudio a partir de un análisis evento a evento.

A partir de la Fig.5.3 se observa que, como resultado de la expansión, observables físicos como A_K cambian en el tiempo durante un

período relativamente corto luego del cual alcanzan valores casi constantes. Un tiempo de *freeze-out* τ_{fo} puede entonces ser introducido. Para tiempos posteriores a este la evolución resulta casi irrelevante. Mas aun, las Figs.5.3(d)-5.3(f) también indican que mediciones asintóticas nos permiten reconstruir observables para tiempos tan tempranos como $\tau_{fo} \sim 40t_0$.

Esta observación coincide con resultados previos de este mismo grupo. En la Ref. [43] fue mostrado que para sistemas no confinados se puede definir un tiempo de fragmentación (τ_{ff}), que está relacionado con la estabilización microscópica de la composición de fragmentos. Para los casos estudiados encontramos que $\tau_{ff} \sim \tau_{fo}$, lo que significa que la información del sistema se congela una vez que las superficies de los fragmentos se han desarrollado. A partir de los paneles inferiores podemos ver que la varianza de la energía cinética σ_K también encuentra su valor asintótico para este tiempo. Es importante destacar que esta definición de un tiempo de freeze-out corresponde, según la teoría de la información, a un principio de máxima entropía (MaxEnt) con restricciones impuestas por la evolución dinámica. Como tal, esta definición no implica que la configuración de freeze-out corresponde a un valor máximo de la entropía, i.e. al equilibrio termodinámico.

Para la energía más baja considerada, σ_K no cambia significativamente en el tiempo y esto sigue siendo cierto si cambiamos la densidad inicial. Este es el comportamiento esperado del sistema, si en casi todas las realizaciones, el sistema solamente evapora partículas livianas a estadíos tempranos de la evolución y un gran fragmento se encuentra presente casi independiente del volumen del sistema. Por otro lado, para los casos más energéticos podemos relacionar al crecimiento inicial de σ_K con la dinámica de preequilibrio que conlleva el desarrollo de un flujo expansivo y la emisión temprana de partículas livianas. Luego, el desarrollo de superficies internas da lugar a un gran número de canales de decaimiento posibles (el espacio de fases se 'abre'), y es el responsable del aumento de σ_K .

Los valores asintóticos de A_K caracterizan la cantidad de configuraciones de fragmentación diferentes compatible con una restricción de energía total constante. Fluctuaciones grandes en la energía cinética reflejan fluctuaciones grandes en la energía potencial que pueden ser directamente relacionadas con la distribución final de fragmentos evento a evento. En este sentido las fluctuaciones de K pueden ser asociadas con el número de canales de decaimiento accesibles al sistema para una dada energía, i.e. con la entropía microcanónica.

En la Fig.5.4 resumimos los resultados más importantes que obtuvimos en esta sección. En el panel superior mostramos las fluctuaciones relativas de energía cinética para los tres estados confinados a densidades

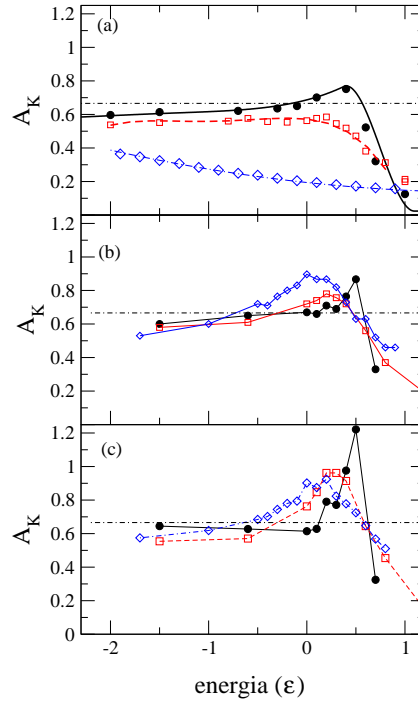


Figura 5.4: Panel superior: Fluctuaciones de energía cinética relativa como función de la energía total para densidades ρ_1 (círculos), ρ_2 (cuadrados) y ρ_3 (diamantes). Panel central: Mismos observables pero evaluados a tiempo de estabilización de σ_K ($t(\rho_1) \sim 5t_0$, $\sigma_K(t(\rho_2)) \sim 30t_0$, $\sigma_K(t(\rho_3)) \sim 40t_0$). Panel inferior: Mismos observables, pero evaluados para configuraciones asintóticas.

ρ_1 (círculos), ρ_2 (cuadrados) y ρ_3 (diamantes). Las líneas llenas no son un ajuste, sino una estimación de A_K obtenida a partir de la información de la curva calórica correspondiente. El acuerdo excelente entre las líneas y los símbolos reflejan la calidad de nuestro muestreo numérico. En los paneles central e inferior reportamos la misma cantidad calculada a tiempo de estabilización de σ_K (como mencionamos anteriormente este tiempo está muy correlacionado con el tiempo de formación de fragmentos) y para las correspondientes configuraciones asintóticas. En el panel superior la línea punteada indica el valor de expectación canónico. También lo incluimos en los demás paneles pero sólo como referencia. En el análisis de fluctuaciones realizado en datos experimentales de iones pesados, la energía cinética media es corregida para tener en cuenta la evaporación y el efecto de Coulomb, mientras que se supone que las fluctuaciones dadas por mediciones asintóticas resultan correctas [59]. Esto indicaría que el panel central es el más relevante para una comparación con datos experimentales.

El estado confinado a una densidad ρ_1 , que corresponde a la región A del diagrama de fases de la Fig.5.1 (círculos llenos) muestra un máximo que está muy por encima del valor canónico. En esta región la función

respuesta térmica resulta, consistentemente, negativa. Por otro lado para los estados confinados ρ_2 y ρ_3 que pertenecen a las regiones B y C del diagrama de fases, los valores de fluctuación de energía cinética se muestran siempre por debajo del valor de expectación canónico.

Si ahora nos enfocamos en los resultados correspondientes al sistema una vez que se quitó la pared, observamos en los paneles central e inferior que las fluctuaciones normalizadas caen en una curva casi independiente de la condición inicial, y principalmente determinada por la energía total. Mas aún, esta curva se encuentra cercana a la de un sistema diluido en equilibrio microcanónico. Las fluctuaciones de energía que se encontraban por debajo del valor de referencia han aumentado en forma considerable en la región $0 \leq E \leq 0,5\epsilon_0$. Este hecho, como mencionamos anteriormente, refleja la existencia de un gran número de canales de decaimiento que son explorados por la dinámica del sistema. En particular, para estas energías, particiones con grandes residuos, por un lado, y particiones con alta multiplicidad sin estructuras grandes pueden ser producidas dando lugar a una distribución de masa del tipo ley de potencia. Si miramos al estadio asintótico (panel inferior), la imagen se encuentra ligeramente oscurecida debido a la evaporación secundaria que continuamente hace decrecer el valor medio de la energía cinética sin afectar sustancialmente a las fluctuaciones. Es relevante notar que a tiempo de formación de fragmentos el volumen medio del sistema es aproximadamente independiente de la densidad inicial. Esto significa que la información es congelada cuando el sistema alcanza la región del diagrama de fases donde aparecen fluctuaciones anormalmente grandes en equilibrio. Esta observación sugiere que el movimiento colectivo lleva al sistema a un estado de configuraciones de baja densidad que no se encuentra lejos del equilibrio termodinámico.

5.2. Estudiando un sistema fuera del equilibrio a partir de sus fragmentos

Hasta aquí nos hemos concentrado mayormente en magnitudes globales y en las correlaciones entre partículas que dan lugar a fragmentos en el espacio de fases. Ahora tomaremos otro punto de vista y nos acercaremos al problema de la fragmentación por medio del estudio de los fragmentos emitidos en el espacio configuracional, y de aquellos fragmentos que los emiten (fragmentos fuente). Con este enfoque mostraremos como es posible caracterizar el grado de equilibramiento del sistema, pondremos nuevas formas de calcular la temperatura local del mismo, y daremos evidencia que muestra que este proceso no puede considerarse como simultáneo ni como secuencial, sino como una mezcla de ambos.

5.2.1. Experimentos numéricos

Se integraron las ecuaciones de movimiento utilizando el algoritmo de Verlet, muestreando cada $1t_0$ hasta un tiempo final de $250t_0$.

Como mencionamos anteriormente estamos principalmente interesados en las propiedades de los fragmentos en el espacio configuracional. Por esto utilizamos el algoritmo *MST* para detectar fragmentos. Definimos un proceso de fragmentación como aquel en el cual un fragmento “fuente”, emite un fragmento *estable* de al menos cuatro partículas, i.e. la determinación de fragmentos *MST* se complementa con una condición de estabilidad temporal. Las partículas emitidas deben mantenerse juntas por al menos $5t_0$ para ser consideradas como un fragmento estable. Este tiempo fue elegido debido a que resulta del orden del período natural del potencial *LJ* en su aproximación armónica (la frecuencia de Einstein de este sistema es $\nu_0 \sim 1/5t_0$).

Las evoluciones son analizadas evento a evento y se determinan los tiempos en los que el sistema fragmenta. Se analizó un amplio rango de energías; para cada una de estas realizamos 1000 eventos.

5.2.2. Distribuciones de masa de los fragmentos

El rango de energías estudiado cubre todas las regiones de interés para la fragmentación. A partir de la Fig.5.5, podemos observar como la distribución de masas asintótica varía desde una forma de U , a bajas energías, hasta una exponencial decreciente, a muy altas energías. Entre ambos extremos podemos encontrar un espectro de tipo ley de potencias (panel *b*) de la Fig.5.5. Los detalles técnicos del ajuste necesario para identificar la ley de potencias de los espectros pueden ser encontrados en [14] pero es relevante aclarar que el procedimiento excluye el fragmento de mayor tamaño en cada evento, y también excluye los monómeros, dímeros y trímeros.

Hemos estudiado la distribución del número de veces en que el sistema se fragmenta (*NTSF*) para todos los eventos como función de la energía del sistema. En este caso nuestro enfoque consistió en el seguimiento del fragmento de mayor tamaño. A un dado tiempo $t_i = nt_0$, identificamos el mayor fragmento *MST* y buscamos las partículas que pertenecieron a ese fragmento a t_i y formaron un fragmento de menor tamaño a $t = (n+5)t_0$. De esta forma mostramos en la Fig.5.6 la distribución del *NTSF* para tres de las energías consideradas. Mientras la energía del sistema crece, el máximo en la multiplicidad de la distribución se corre a valores mayores (el sistema se fragmenta mayor cantidad de veces) y aumenta el ancho de la distribución.

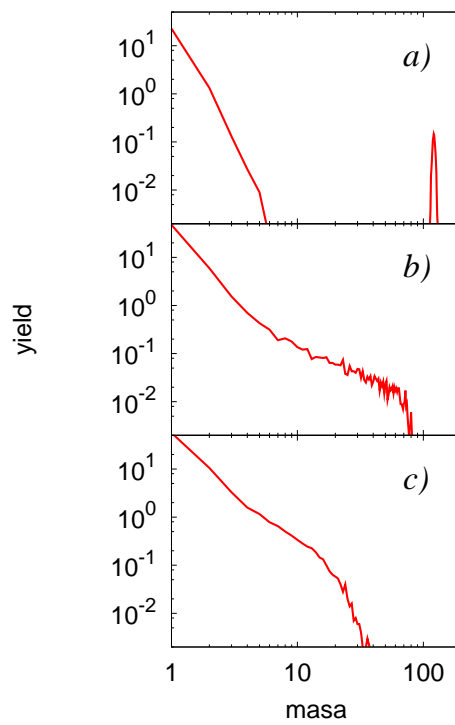


Figura 5.5: Espectro de masas asintótico. Las energías $E = -2,0\epsilon$, $E = 0,0\epsilon$, y $E = 2,0\epsilon$ se muestran en los paneles a), b), y c), respectivamente.

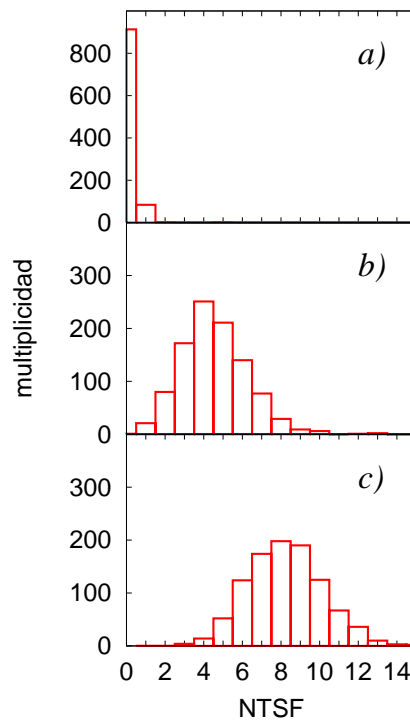


Figura 5.6: Distribución del número de veces en que el sistema se fragmenta ($NTSF$) para $E = -2,0\epsilon$, $E = 0,0\epsilon$, y $E = 2,0\epsilon$.

5.2.3. Tiempos característicos

La caracterización del proceso de fragmentación como secuencial o simultáneo ha sido un tema de gran debate durante los últimos años [121–123]. En este sistema, cuya dinámica está guiada por el potencial LJ , dos emisiones de fragmentos son definidas como simultáneas si ambos son emitidos dentro de una ventana temporal de $5t_0$. También definimos fragmentos estables a aquellos fragmentos que permanecen juntos por al menos $5t_0$.

Existen varios tiempos característicos a explorar. Empezaremos por estudiar los tiempos en los que ocurre la primera y última emisión.

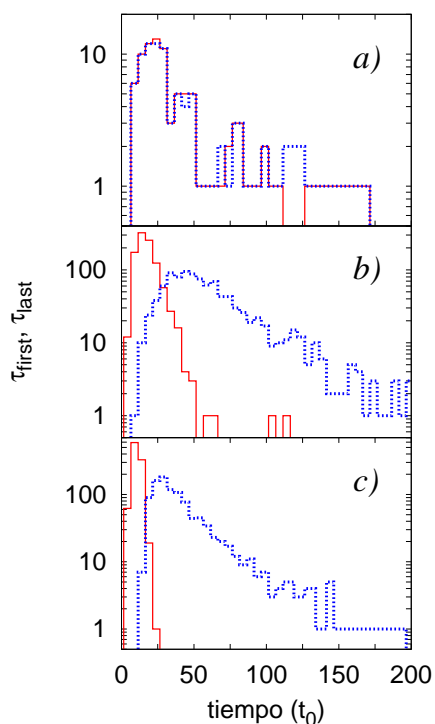


Figura 5.7: Distribución temporal de la primera fragmentación (líneas llenas) y última fragmentación (línea punteada) para las energías: $E = -2,0\epsilon$, $E = 0,0\epsilon$, y $E = 2,0\epsilon$ en los paneles *a*), *b*), y *c*), respectivamente.

En la Fig.5.7 mostramos la distribución temporal de la primera y última fragmentación. Para energías altas ($E = 2,0\epsilon$) la distribución de tiempos es más angosta que para energías bajas pero de todas formas no parece acordar con un proceso simultáneo en el espacio configuracional. Otra forma de ver esto mismo se muestra en la Fig.5.8, en la que mostramos la distribución de tiempos entre la última y la primera fragmentación. Una vez más la distribución es más ancha para energías bajas que para energías altas (esta comparación debe remitirse solamente a los últimos dos paneles debido a la poca cantidad de procesos de emisión

que ocurren para $E = -2,0\epsilon$.

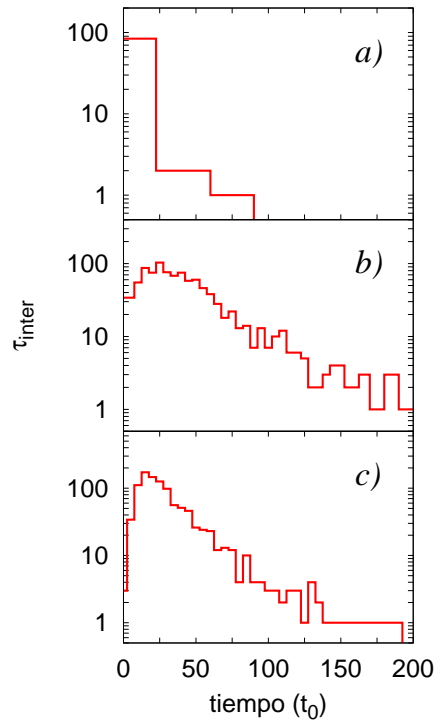


Figura 5.8: Distribución de tiempos entre la primera y última fragmentación.

Otro aspecto interesante a estudiar es la distribución de tamaños de los fragmentos fuente. Esto es interesante entre otras cosas, porque existen numerosos trabajos en la literatura en los cuales se estudia al proceso de fragmentación a partir de extensiones al modelo de gota líquida de Fisher (vease por ejemplo [124]).

En la Fig.5.9 mostramos las distribuciones de masa y podemos ver claramente que las distribuciones son amplias. En particular el rango de masas más amplio lo encontramos para $E = 0,0\epsilon$, lo que es de esperar ya que para ese valor de energía el espectro de masas es de tipo ley de potencias.

La razón por la cual mencionamos anteriormente que estos resultados no parecen encajar en la imagen de una emisión simultánea sin asegurarlo es debido al hecho que todavía podemos explorar la aparición de eventos con fragmentaciones masivas. Podemos preguntarnos si tal vez las fragmentaciones masivas sí poseen un tiempo característico bien definido lo que apoyaría la imagen de simultaneidad.

Hemos utilizado dos definiciones diferentes de eventos de emisión masiva (MEE). La primera considera que existe un MEE si la masa del fragmento emitido es de al menos 30% de la masa total del fragmento fuente. La segunda definición considera que una fragmentación masiva

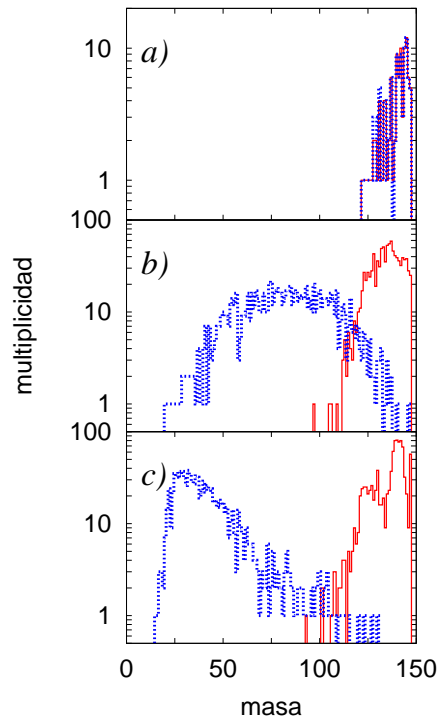


Figura 5.9: Distribución de masas de los fragmentos que emiten (fragmentos fuente) para la primera (línea llena) y última (línea punteada) fragmentación.

tiene lugar cuando la masa del fragmento emitido resulta de al menos 40 partículas.

Los resultados de estos cálculos se muestran en la Fig.5.10. Es inmediato que la emisión de fragmentos masivos, según el criterio 1, puede ocurrir en cualquier momento de la evolución; mientras que adoptando el segundo criterio, más restrictivo, casi no ocurren fragmentaciones masivas para tiempos mayores a $t \sim 100t_0$. También notemos que el menor valor de energía estudiado, $E = -2,0\epsilon$, no está presente en el análisis ya que no se encontró ningún evento de fragmentación masiva para este valor de energía.

Juntando los resultados discutidos en esta sección podemos tener una primera imagen del proceso como una mezcla entre fragmentaciones secuenciales y simultáneas. Este punto será abarcado en mayor profundidad en la sección 5.2.5

5.2.4. Temperaturas efectivas

Para realizar un estudio termodinámico de este sistema debemos primeramente dar una prescripción para el cálculo de la temperatura de un sistema pequeño (y en principio fuera del equilibrio). Al lector le será útil

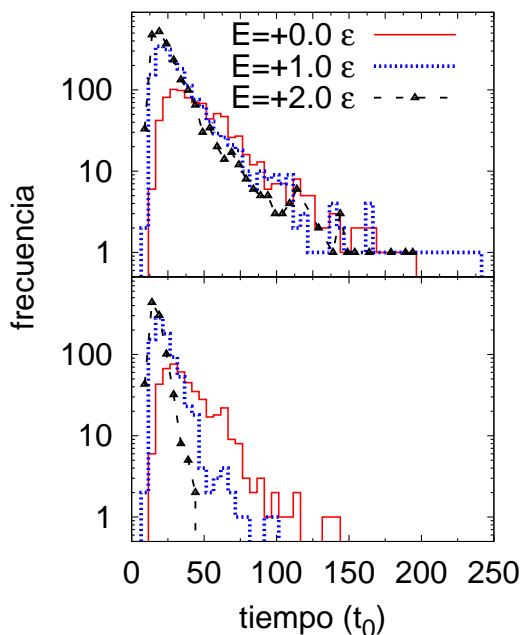


Figura 5.10: Distribución de tiempos de emisión de fragmentos masivos utilizando el criterio 1 (panel superior) y el criterio 2 (panel inferior).

recordar que en nuestro caso, así como también en los experimentos nucleares, el sistema se expande y fragmenta en el vacío; i.e. no existe un baño térmico ni una presión externa. Entonces nuestra definición de temperatura se refiere en realidad a una “temperatura efectiva”. En particular haremos uso frecuente del concepto de temperatura local, definición aceptada actualmente por la teoría moderna de la termodinámica [49]. También debemos tener en cuenta que vamos a analizar un proceso en el ensamble de dinámica molecular, constituido por la suma del ensamble microcanónico y la conservación del momento total lineal y angular. Asumamos que para cualquier paso de la evolución del sistema somos capaces de identificar al fragmento de mayor tamaño en el espacio configuracional.

Para estudiar la evolución de la termodinámica del fragmento de mayor tamaño definimos la temperatura local $T_{loc}(t)$ como las fluctuaciones de velocidad alrededor de la expansión media radial del fragmento. Introducimos entonces la velocidad media radial del mayor fragmento del evento:

$$\tilde{v}_{rad}(t) = \frac{1}{N_{BF}} \sum_{i=1}^{N_{BF}} \frac{\mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{r}_i(t)}{|\mathbf{r}_i(t)|} \quad (5.3)$$

Donde N_{BF} indica el número de partículas del mayor fragmento a tiempo t . Tanto $\mathbf{v}_i(t)$ como $\mathbf{r}_i(t)$ son medidos desde el centro de masa

del mayor fragmento. A partir de esta cantidad obtenemos la velocidad media radial del sistema como $v_{rad}(t) = \langle \tilde{v}_{rad}(t) \rangle_e$, donde $\langle \rangle_e$ denota un promedio sobre eventos. Teniendo en cuenta que el movimiento colectivo no debe considerarse en el cálculo de la temperatura, definimos la temperatura local T_{loc} como

$$\tilde{T}_{loc}(t) = \frac{2}{3N_{BF}} \sum_{i=1}^{N_{BF}} \frac{m}{2} (\mathbf{v}_i(t) - \tilde{v}_{rad}(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}_i(t))^2 \quad (5.4)$$

Recordemos que desde el punto de vista microscópico la temperatura es una propiedad del ensamble; las propiedades del termómetro varían de evento a evento. Sólo en el límite termodinámico las fluctuaciones se reducen a cero y la distribución de respuestas del termómetro corresponde a un solo valor. Teniendo esto en cuenta obtenemos la temperatura como $T_{loc}(t) = \langle \tilde{T}_{loc}(t) \rangle$. Esta definición está muy ligada a la que fuera introducida en [42] para el análisis de sistemas en expansión. En ese caso la temperatura local del sistema se obtenía según el siguiente procedimiento: Se divide al sistema en regiones esféricas concéntricas, centradas alrededor del centro de masa del sistema, de ancho $\delta r = 2\sigma$. La velocidad radial media de la región i resulta en ese caso:

$$v_{radshell}^{(i)}(t) = \frac{1}{N_i(t)} \sum_{ev} \sum_{j \in i} \frac{\mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{r}_j(t)}{|\mathbf{r}_j(t)|} \quad (5.5)$$

donde la primera suma corresponde a diferentes eventos para una dada energía, la segunda sobre las partículas j que pertenecen, a tiempo t , a la región i ; \mathbf{v}_j y \mathbf{r}_j indican la velocidad y posición de la partícula j . $N_i(t)$ denota el número total de partículas que pertenecen a la región i en todos los eventos. La temperatura local en ese caso, que denotaremos $T_{shell}^{(i)}$, es definida como

$$T_{shell}^{(i)} = \frac{2}{3} \frac{1}{N_i} \sum_{j \in i} \frac{1}{2} m \left(\mathbf{v}_j - \frac{v_{rad}^{(i)} \cdot \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_j|} \right)^2 \quad (5.6)$$

La validez de las Ecs 5.4 y 5.6 se basan en la *conjetura* de que el sistema que fragmenta alcanza equilibrio local (hipótesis de equilibrio local *LEH*). Mientras que en el último caso todas las partículas de los shells internos deben estar equilibradas, la ventaja de la Ec.5.4 se basa en el hecho que se asume que sólo el mayor fragmento alcanzó un cierto grado de equilibramiento. Si asumimos que el mismo alcanzó el equilibrio, la distribución de velocidades debería ser [23]

$$f(v) = \rho \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m}{2} (v - v_{rad})^2} \quad (5.7)$$

Un primer acercamiento al estudio de la hipótesis de equilibrio local consiste en analizar la isotropía de las fluctuaciones de velocidad alrededor de la expansión. Para este propósito, introducimos las temperaturas locales radial y transversal

$$T_{loc}^{rad} = \frac{2}{N_{BF}} \sum_{i=1}^{N_{BF}} \frac{m}{2} [(\mathbf{v}_i(t) - v_{rad}(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}_i(t)) \cdot \hat{\mathbf{r}}_i(t)]^2 \quad (5.8)$$

$$T_{loc}^{tra} = \frac{2}{N_{BF}} \sum_{i=1}^{N_{BF}} \frac{m}{2} [(\mathbf{v}_i(t) - v_{rad}(t) \cdot \hat{\mathbf{r}}_i(t)) \cdot \hat{\mathbf{r}}_{\perp i}(t)]^2 \quad (5.9)$$

Un estudio aun más profundo de la validez de la *LEH* consiste en estudiar la función de distribución de velocidades. Para esto ajustamos la distribución de velocidades que resultan de nuestros experimentos numéricos mediante una maxwelliana (Ec.5.7) y calculamos la significancia S de dicho ajuste.

Para decidir si ambas distribuciones son diferentes realizamos un test Pearson χ^2 [125]. Si la significancia es lo suficientemente alta como para no poder rechazar la hipótesis de que ambas distribuciones son diferentes, obtenemos inmediatamente que la temperatura efectiva puede ser calculada mediante

$$T_{fit} = m\sigma^2 \quad (5.10)$$

Donde σ es el ancho de la distribución de velocidades.

Es natural pensar que al fragmentarse, los fragmentos fuentes van a irse enfriando. Tengamos en cuenta que pretendemos realizar un análisis evento a evento, evitando siempre que sea posible realizar promedios que puedan obscurecer el escenario. Por esto calculamos la temperatura para cada energía y para cada tiempo en el cual ocurre un proceso de fragmentación. La temperatura es la correspondiente al mayor fragmento justo antes de fragmentarse. En la Fig.5.11 mostramos esta información para eventos correspondientes a la primera, octava, y doceava fragmentación y para 1000 eventos y una energía inicial $E = 2,0\epsilon$. Podemos observar la manera en la que el sistema se enfría, y la presencia de una relación lineal entre la energía cinética interna y la energía total. Este comportamiento no cambia si consideramos eventos de evaporación además de las fragmentaciones. Es interesante notar que si calculásemos las temperaturas a partir del análisis de fragmentos livianos emitidos (monómeros, dímeros y trímeros), estaríamos muestreando una fuente que comenzando a una temperatura bastante elevada, va enfriándose monotonamente. Entonces la temperatura correspondiente debería presentar un máximo

a tiempos cortos y luego descender. Esto es exactamente lo que se observa experimentalmente [17]. Cabe aclarar que este comportamiento de la temperatura no resulta problemático debido a que el sistema está fuera del equilibrio, por lo que debemos apartarnos del concepto usual de temperatura en sistemas estables para adoptar un criterio más amplio de “temperatura efectiva”.

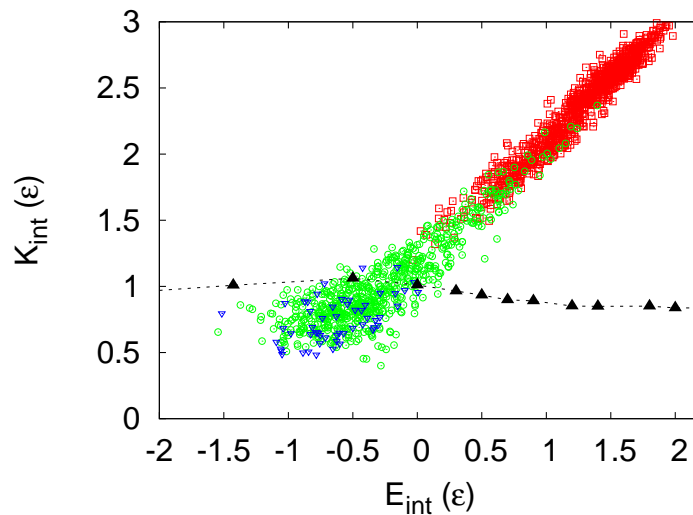


Figura 5.11: Energía cinética interna del fragmento fuente como función de la energía total interna para tres *NTSFs*. Los cuadrados vacíos corresponden al primer proceso de emisión. Los círculos vacíos corresponden a la octava emisión y los triángulos vacíos corresponden a la emisión #12. Los triángulos llenos corresponden a la curva calórica del sistema en expansión.

El rol del flujo radial

En una serie de trabajos previos llevados a cabo por el grupo [44] mostramos que si la presencia del movimiento colectivo (no térmico) no es tenida en cuenta apropiadamente, se obtiene un resultado erróneo: La presencia de una rama gaseosa en la curva calórica. Sólo cuando el flujo radial es incorporado a la definición de temperatura se obtiene que el proceso de no equilibrio de multifragmentación se presenta como una región de temperatura casi-constante para altas energías. En particular, en [113], calculamos el tiempo de formación de fragmentos (utilizando el método de reconocimiento en el espacio de fases *ECRA*). Los valores de la velocidad radial media a tiempo de fragmentación del mayor fragmento, calculados para cada evento según la Ec.5.3, para el mayor fragmento son mostrados en la Fig.5.12. Puede observarse que el modo colectivo de expansión del mayor fragmento es importante a energías altas e intermedias.

En la Fig.5.13 mostramos la temperatura local del mayor fragmento a tiempo de formación de fragmentos, como función de la energía total (línea llena). La línea punteada fue incluida para enfatizar el efecto de no remover el movimiento colectivo radial al calcular las curvas calóricas.

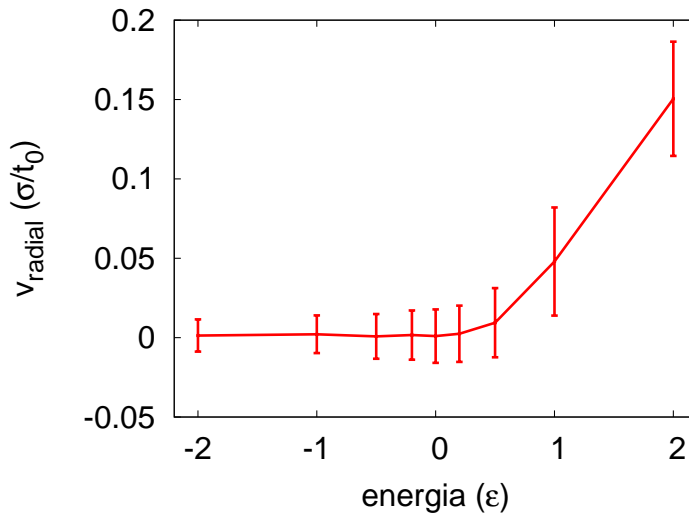


Figura 5.12: Flujo radial en función de la energía a tiempo de formación de fragmentos τ_{ff}

Para ver como la imagen emergente del análisis en el espacio de fases se relaciona con el análisis en el espacio configuracional calculamos la temperatura del mayor fragmento para aquel momento de la evolución que corresponde al máximo de la distribución de multiplicidades (por ejemplo, a partir de la Fig.5.6(b), identificamos al máximo de la distribución como $NTSF_{max} = 4$). Podemos ver en la Fig.5.14 que ambos enfoques llevan a una misma temperatura. A partir de la misma figura también podemos deducir un resultado interesante: La temperatura del fragmento de mayor tamaño coincide con la temperatura local del sistema.

Testeando la Hipótesis de equilibrio local

Para comenzar a estudiar la validez de la hipótesis de equilibrio local *LEH* partimos de la necesaria isotropía en las fluctuaciones de velocidad en una situación de equilibrio local. Calculamos las fluctuaciones de velocidad en la dirección radial y en una transversal, según las Ecs 5.8 y 5.9 y estudiamos la evolución de las mismas, para un mismo evento y para las energías en las que nos concentramos en esta sección. En cada uno de los paneles de la Fig.5.15 mostramos los resultados para las tres definiciones de temperatura aplicadas a un solo evento. Es inmediato que todas resultan esencialmente iguales, excepto para tiempos muy tempranos en la

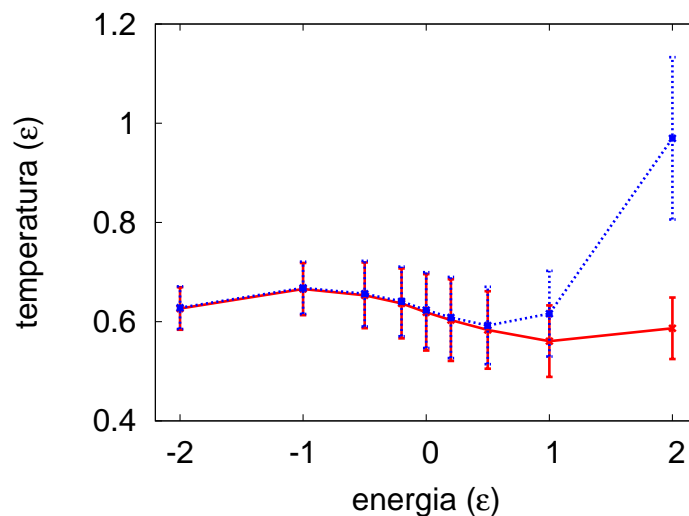


Figura 5.13: Temperatura local a tiempo de fragmentación τ_{ff} (línea continua) y “temperatura ficticia” (línea punteada) . La temperatura ficticia es calculada a partir de la energía cinética total del mayor fragmento sin tener en cuenta la importancia del flujo radial

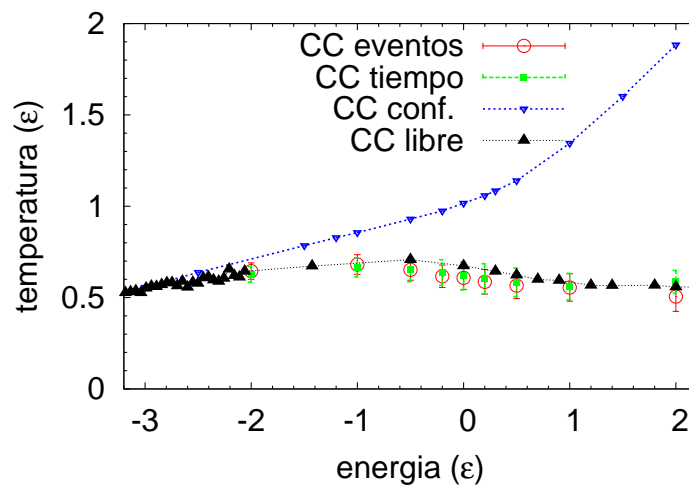


Figura 5.14: En esta figura mostramos una comparación entre las curvas calóricas obtenidas mediante diferentes termómetros. Los círculos vacíos corresponden a una temperatura basada en eventos. Los cuadrados llenos a la temperatura del mayor fragmento a tiempo de formación de fragmentos. Los triángulos hacia arriba denotan la temperatura local (T_{shells}) y la línea punteada con triángulos hacia abajo corresponden a la curva calórica obtenida para un sistema confinado en un recipiente con densidad $\rho = 0,17\sigma^{-3}$.

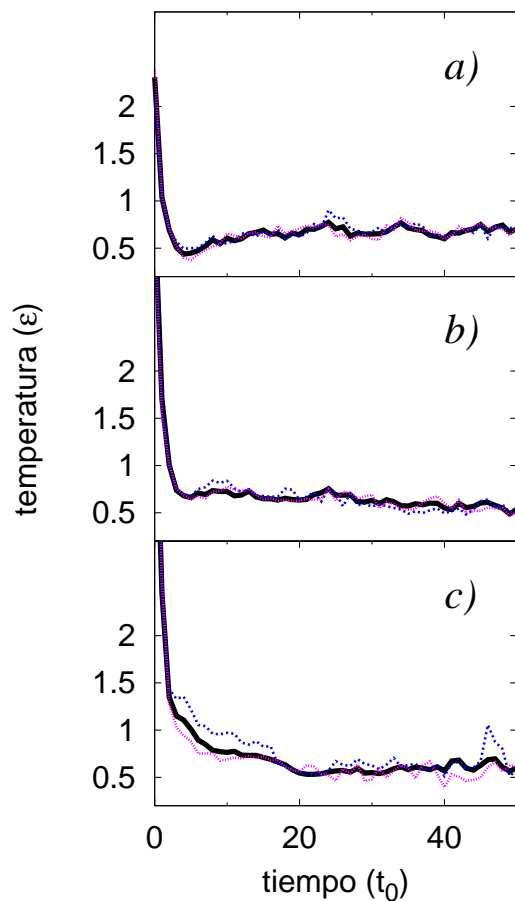


Figura 5.15: Evolución temporal de la temperatura radial (línea punteada), transversal (línea delgada) y local (línea llena) para el fragmento de mayor tamaño a energías $E = -2,0\epsilon$ (panel a)), $E = 0,0\epsilon$ (panel b) y $E = 2,0\epsilon$ (panel c))

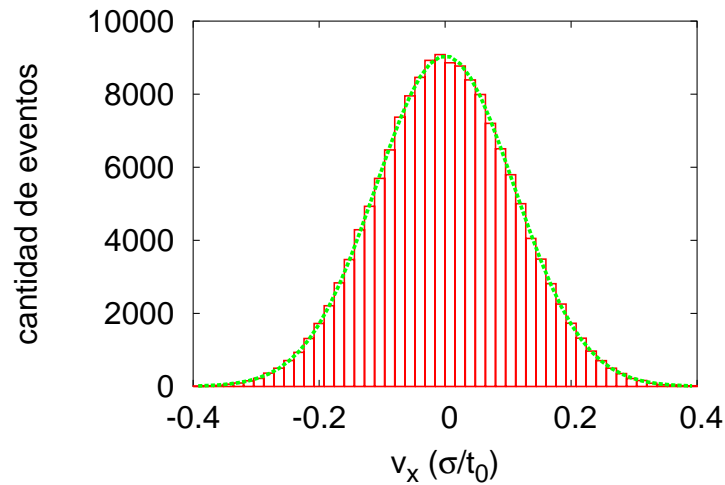


Figura 5.16: Distribución de velocidades (histograma) y ajuste Maxwelliano (línea punteada) para $E = +2,0\epsilon$

evolución (entendemos por tiempos tempranos a aquellos mucho menores que el tiempo de formación de fragmentos). Esto sugiere que la *LEH* a τ_{ff} es al menos plausible para todas las energías.

Sin embargo podemos ser aun más ambiciosos y preguntarnos por la distribución de velocidades del mayor fragmento. En la Fig.5.16 mostramos la distribución de velocidades a tiempo de formación de fragmentos así como también el ajuste Maxwelliano para $E = 2,0\epsilon$.

Para cuantificar el acuerdo excelente entre la distribución y su ajuste, que se desprende de la Fig.5.16 realizamos un test χ^2 , intentando rechazar la hipótesis consistente en que las dos distribuciones difieren. Encontramos una significancia mayor a 0,25 en todos los casos estudiados, mostrando que aun para un nivel de confianza bajísimo como $CL = 0,80$, podemos rechazar la hipótesis de que ambas distribuciones difieren, i.e. la distribución de velocidades es Maxwelliana.

En la tabla 5.1 mostramos una comparación entre los termómetros estudiados y los existentes en la literatura. A los resultados ya presentados, le agregamos la temperatura obtenida a partir del fiteo Maxwelliano T_{fit} y también la significancia del ajuste.

En suma, en esta sección mostramos que podemos calcular en forma consistente la temperatura efectiva del sistema, la cual resulta dependiente del tiempo. Esto sugiere que los modelos termodinámicos usuales que fijan la temperatura y el volumen no resultan apropiados para revelar la verdadera naturaleza del fenómeno bajo estudio.

Cuadro 5.1: Comparación de termómetros y significancia estadística del ajuste maxwelliano

$E(\epsilon)$	$T_{local}(\epsilon)$	$T_{fit}(\epsilon)$	$T_{event}(\epsilon)$	$T_{shell}(\epsilon)$	S
-2,0	$0,627 \pm 0,043$	0,623	0,645	0,647	0,86
0,0	$0,619 \pm 0,077$	0,630	0,608	0,674	0,82
2,0	$0,587 \pm 0,062$	0,575	0,506	0,558	0,78

5.2.5. Reducibilidad

El problema de la secuencialidad vs simultaneidad en multifragmentación [121, 122] se originó a partir de que Moretto y colaboradores propusieran que el comportamiento complejo de la emisión de fragmentos podría ser descrito en términos de una simple distribución binomial

$$P_n^m = \frac{m!}{n!(m-n)!} p^n (1-p)^{m-n} \quad (5.11)$$

donde m indica el número de 'intentos' y n representa el número de éxitos. Siguiendo a [121] asociamos al parámetro m con la máxima multiplicidad para cada energía y a p con la probabilidad de emisión. Es interesante notar que m podría pensarse como el número de intervalos de tiempo naturales en los cuales el sistema se fragmenta con probabilidad p . Este enfoque asume que una sola probabilidad de transición p es capaz de describir todo el proceso de emisión sin importar las características del fragmento fuente.

Desde el costado experimental, se encontró en muchas reacciones que la multiplicidad de los fragmentos de masas intermedias (IMF , con cargas $Z = 3 - 20$) está distribuida como función de la energía transversal E_t binomialmente. Se asume que esta energía es proporcional a la energía de excitación E^* , la que está relacionada con la temperatura, asumiendo que el sistema es un gas de Fermi, por medio de $T \propto \sqrt{E^*}$, con lo que $p \propto e^{-B/T}$, una ley de Arrhenius. Entonces es inferido que el proceso de multifragmentación es una secuencia de eventos termales binarios.

En la Fig.5.17 mostramos que la distribución de fragmentos emitidos puede ser bien ajustada por medio de una distribución binomial. Este acuerdo es especialmente notorio si tenemos en cuenta que el proceso se encuentra fuera de equilibrio, y que estamos explorando un amplio rango de energías, desde $E = -2,0\epsilon$, caracterizada por un espectro de masas en forma de U , hasta $E = 2,0\epsilon$, con una distribución de masas que decae exponencialmente.

Para ilustrar este hecho de manera más notoria mostramos en la

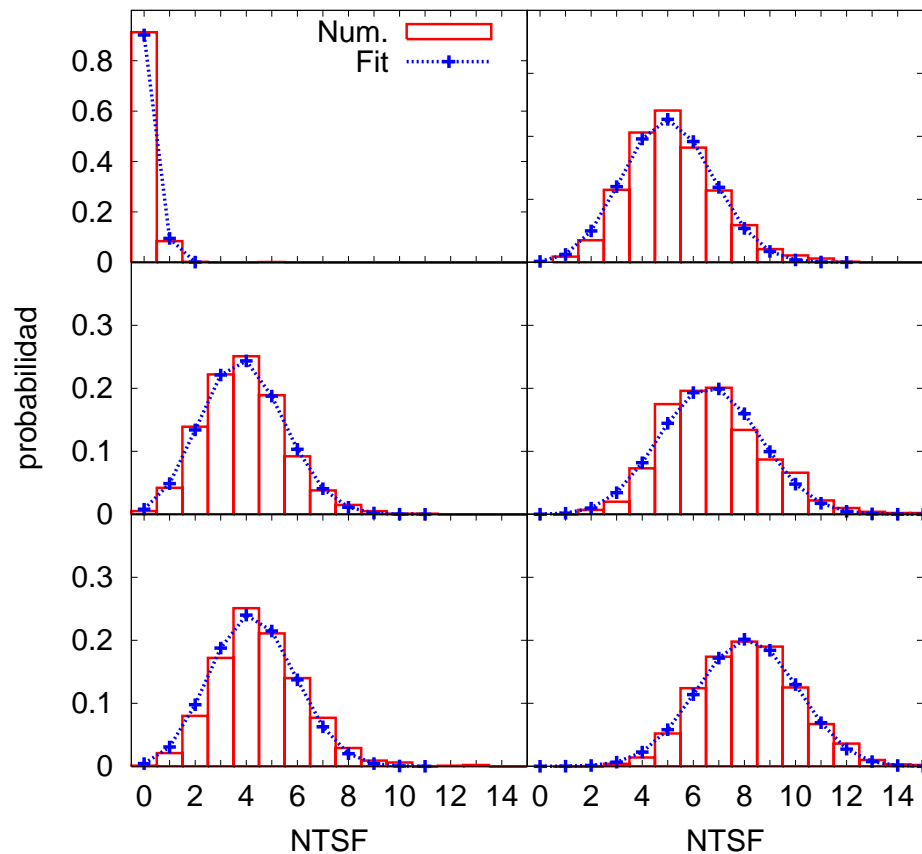


Figura 5.17: Probabilidad de fragmentación como función del número de veces que el sistema fragmenta (NTSF) (histogramas) y ajuste binomial (línea punteada) para energías (desde el panel superior izquierdo al inferior derecho): $E = -2,0\epsilon$, $E = -0,2\epsilon$, $E = 0,0\epsilon$, $E = 0,2\epsilon$, $E = 1,0\epsilon$, and $E = 2,0\epsilon$

Fig.5.18 la probabilidad calculada de emitir n fragmentos durante todo el proceso como función de la energía total del sistema, con $n = 0 - 5$. P_n es calculado asumiendo una distribución binomial con el valor de p obtenido a partir del mejor ajuste.

Para continuar con este análisis mostramos en la Fig.5.19 la relación entre la probabilidad de emisión y la energía. Puede verse que una relación de tipo lineal puede ser identificada sólo para valores bajos de energía. Para investigar si la relación entre p y E^* puede corresponder a una ley de Arrhenius necesitamos conocer la temperatura del fragmento fuente. Es fácil darse cuenta que para ello deberíamos tener una dependencia del tipo $T \propto E^*$. Sin embargo hemos visto en este mismo capítulo que la relación entre T y E es aproximadamente lineal sólo para valores bajos de energía, lo que sugiere que una ley de tipo Arrhenius va a darse sólo cuando el principal modo de decaimiento sea la evaporación, y no la fragmentación.

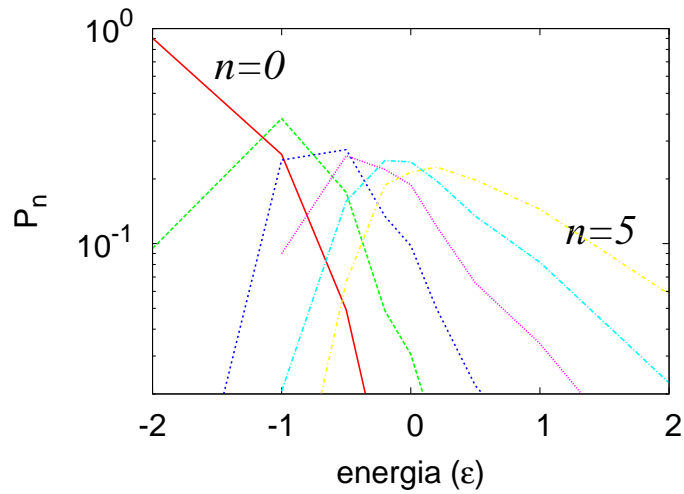


Figura 5.18: Probabilidad de emitir 0,1,2,3,4,5 fragmentos como función de la energía total.

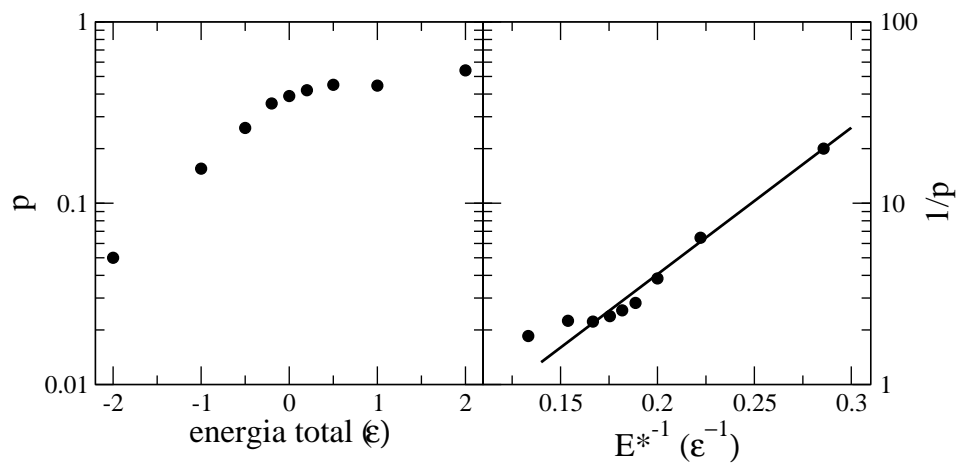


Figura 5.19: Probabilidad de fragmentación como función de la energía total (panel izquierdo) y recíproco de la probabilidad en función de la energía de excitación (panel derecho).

5.3. Discusión

En este capítulo hemos estudiado diversas características de sistemas que se expanden libremente en el vacío. Hemos visto como *la presencia de fluctuaciones anormalmente grandes de la energía cinética del sistema se manifiesta también en sistemas fuera del equilibrio* y como está ligada a la distribución de masas asintóticas. El máximo en A_k como función de la energía se debe a un aumento considerable del número posible de canales de decaimiento. También mostramos que las configuraciones asintóticas no guardan memoria del estado confinado inicial, sino de un tiempo característico que aparece luego del desarrollo de un movimiento colectivo expansivo y que pudimos asociar a un estadio de *freeze out*.

También hemos analizado el sistema mediante los fragmentos emitidos y aquellos fragmentos “fuente” que les dan origen. Hemos visto cómo *es posible calcular la temperatura local del sistema* mediante varias definiciones, todas ellas consistentes. Hemos verificado que la forma de la *curva calórica de no equilibrio es del tipo subida-meseta*, y a diferencia de lo que sucede en los sistemas en equilibrio global *el sistema no presenta una rama gaseosa*.

Focalizándonos en la evolución del fragmento de mayor tamaño hemos mostrado que *el proceso de emisión no puede ser clasificado como puramente secuencial ni simultáneo*: Si bien hay muchos eventos en los que los fragmentos se emiten de forma secuencial, pudiendo ser ajustados por una binomial, el fenómeno de fragmentación masiva es lo suficientemente importante como para no permitir ver al proceso como puramente secuencial. En particular a tiempos cortos dominan las fragmentaciones simultáneas, mientras que para tiempos largos el modo dominante de decaimiento es de tipo fragmentación secuencial. Este escenario cambia para la energía correspondiente a un espectro tipo ley de potencia, caso en el que ocurren fragmentaciones de todo tipo en una extensa ventana temporal.

Capítulo 6

Hacia una descripción estadística de sistemas con modos colectivos de expansión: Resultados y perspectivas

6.1. Introducción

Hemos mencionado que un problema *conceptualmente* importante en relación a los experimentos de fragmentación nuclear está dado por el hecho de que el sistema no se encuentra confinado en un recipiente sino que se enfría expandiéndose en el vacío. Este hecho trae consecuencias sumamente importantes. En particular, aparece la presencia de un flujo colectivo que en principio puede tener implicancias en la formación de fragmentos y en la termodinámica del sistema.

En los modelos estadísticos que mencionamos en la Introducción, como el *SMM* [31, 32], el *MMMC* [33–35] y el modelo canónico termodinámico [126–128] el flujo radial no es tenido en cuenta o, a lo sumo, es agregado a posteriori. Los modelos de transporte en cambio incorporan al flujo en forma natural, ya que el mismo es generado por la dinámica del sistema. Sin embargo en todos los casos el flujo es tratado solamente de manera aproximada. Un desafío importante para una descripción adecuada del proceso de fragmentación nuclear, y más generalmente de sistemas en expansión está dado por la construcción de una teoría que incorpore de forma consistente el modo colectivo de expansión.

Algunos esfuerzos en este sentido incluyen la incorporación del flujo radial en modelos de gases reticulados [65, 129] y en el modelo canóni-

co termodinámico [130], modelo analítico utilizado en el contexto de la multifragmentación nuclear. En [129] se da una prescripción para incorporar el flujo radial en un modelo de lattice gas microcanónico. En [131] se utiliza este modelo para estudiar los efectos del flujo en la distribución de fragmentos a energías intermedias. En [130] se simula al flujo radial mediante una presión externa negativa en el modelo termodinámico canónico y se encuentra que el mismo hace más agudas algunas de las señales de la transición de fase líquido-gas.

6.2. Teoría de información para sistemas en expansión

Recientemente Ph.Chomaz y colaboradores presentaron una descripción de sistemas finitos que evolucionan en el tiempo a partir de un enfoque desde la teoría de la información [132].

Esta teoría, desarrollada por C.E.Shannon [133] y aplicada a la mecánica estadística a partir de una reinterpretación de la misma como una forma de inferencia estadística por Jaynes [95, 96], permite una generalización directa de los ensambles de Gibbs a procesos dependientes del tiempo.

Una interpretación tradicional de un ensamble estadístico está dada por la hipótesis ergódica de Boltzmann. Bajo esta interpretación un ensamble estadístico representa una colección de “fotografías instantáneas” de un sistema físico evolucionando en el tiempo, donde las variables de estado son identificadas con los observables que se conservan en el tiempo. Los fundamentos microscópicos de la termodinámica se encuentran bien establecidos utilizando la hipótesis de Gibbs de ensambles estadísticos maximizando la entropía de Shannon.

Por otro lado, aun cuando el sistema bajo estudio no resulte ergódico, un enfoque estadístico que exprese una reducción de la información total disponible en un número limitado de observables colectivos puede resultar relevante. La visión que comunmente se tiene es que si la dinámica del sistema es lo suficientemente compleja (caótica o mixing) [134], la repetición de un experimento hará poblar el espacio de fases en una forma lo suficientemente “democrática” como para que las características importantes del ensamble de eventos sea dominado por unas pocas variables. En este caso el postulado de Máxima Entropía (MaxEnt) dado por la teoría de la información, debe ser interpretado como un postulado de mínima información que encuentra justificación en la complejidad de la dinámica del sistema para cualquier tiempo [132]. Este extensión al equilibrio de Gibbs a partir de la teoría de información resulta sumamente general: Cualquier observable arbitrario (no sólo aquellos conservados)

pueden actuar como variables de estado. Además cualquier cantidad estadística puede ser definida de forma precisa para cualquier número de partículas. Como veremos el precio a pagar por tal generalización consiste en que tanto las variables que restringen al sistema como la matriz densidad evolucionen en el tiempo.

Equilibrio estadístico

Si el sistema está caracterizado por L observables que sólo se conocen en promedio ($\langle \hat{A}_\ell \rangle = \text{Tr} \hat{D} \hat{A}_\ell$), donde Tr significa una integral sobre el espacio de fases clásico o la traza sobre el espacio de estados de Hilbert $|\Psi\rangle$ en el caso cuántico, el equilibrio estadístico corresponde a la maximización de la entropía restringida

$$S_c = -\text{Tr} \hat{D} \log \hat{D} - \sum_\ell \lambda_\ell \langle \hat{A}_\ell \rangle$$

donde \hat{D} representa la matriz densidad clásica en el espacio de fases o en el caso cuántico $\hat{D} = \sum_{(n)} |\Psi^{(n)}\rangle p^{(n)} \langle \Psi^{(n)}|$, con los estados de los diferentes n eventos $|\Psi^{(n)}\rangle$ y donde $p^{(n)}$ son las probabilidades de ocurrencia. $\vec{\lambda} = \{\lambda_\ell\}$ son los multiplicadores de Lagrange asociados a \hat{A}_ℓ . El equilibrio de Gibbs está dado en notación matricial por

$$\hat{D}_{\vec{\lambda}} = \frac{1}{Z_{\vec{\lambda}}} \exp -\vec{\lambda} \cdot \vec{\hat{A}}, \quad (6.1)$$

donde $Z_{\vec{\lambda}}$ es la función partición asociada al sistema.

Este formalismo es válido para sistemas de cualquier tamaño. Sin embargo, si el operador \hat{A}_ℓ contiene operadores diferenciales como la energía cinética, la Ec.6.1 no se encuentra definida salvo que se especifiquen las condiciones de contorno. Sólo en el límite termodinámico las mismas son irrelevantes, ya que sólo en dicho límite los efectos de superficie son despreciables.

En el caso en el que no tengamos ninguna información sobre las condiciones de contorno (como pasa en sistemas no confinados) una solución consiste en introducir una jerarquía de observables que describa el tamaño y la forma de la distribución de materia. Por ejemplo, si conocemos el tamaño medio del sistema $\langle \hat{R}^2 \rangle$, el principio de mínima información implica

$$\hat{D}_{\beta, P} = \frac{1}{Z_{\beta, P}} \exp \left[-\beta \left(\hat{H} + P R_0 \hat{R}^2 \right) \right], \quad (6.2)$$

que resulta similar al ensamble isobárico canónico, ya que el multiplicador de Lagrange que impone la información del tamaño $\lambda_{R^2} = \beta P R_0$ tiene las dimensiones de una presión, cuando se lo divide por una escala típica R_0 y por β , el inverso de la temperatura. Es interesante remarcar la similitud de este desarrollo con lo visto en el Capítulo 3, ya que el término proporcional a \hat{R}^2 puede ser visto como una restricción del tamaño del sistema o equivalentemente como un potencial armónico externo que modifica al Hamiltoniano del mismo.

Ensamblés estadísticos dependientes del tiempo

Si alguno de los observables \hat{A}_ℓ no es una constante de movimiento entonces el ensamble estadístico (6.1) no es estacionario. Todavía una descripción a un tiempo único puede ser relevante si podemos identificar un tiempo específico para el cual la información que concierne a un dado observable se encuentre “congelada” (i.e. Si el valor de expectación del observable deja de evolucionar). Tal situación se daba, en cierta medida, en los sistemas LJ en expansión que estudiamos en el Capítulo 5. En ese caso pudimos identificar un tiempo de freeze-out que resultaba del mismo orden que el tiempo de formación de fragmentos. Sin embargo este tiempo de freeze-out es en general fluctuante y puede ser distinto para observables diferentes. Por ejemplo en el caso de reacciones de iones pesados en el régimen ultrarrelativista se discute la existencia de dos tiempos de freeze-out [135], uno para el equilibrio químico y otro para la agitación térmica, por lo que se necesita una descripción de ensambles estadísticos con informaciones que provienen de distintos tiempos.

En ese caso la maximización de la entropía a tiempo t sujeto a las restricciones $\langle \hat{A}_\ell \rangle_{t_\ell}$ conocidas a tiempos anteriores t_ℓ corresponde a la maximización de

$$S_c = -\text{Tr} \left(\hat{D}(t) \log \hat{D}(t) + \sum_{\ell=1}^L \lambda_\ell \hat{A}_\ell \hat{D}(t_\ell) \right), \quad (6.3)$$

donde λ_ℓ son los parámetros de Lagrange asociados a las restricciones. Esta maximización dará una matriz densidad que puede ser considerada como una generalización de los ensambles de Gibbs para procesos dependientes del tiempo.

En el caso de una evolución determinista la evolución del estado del sistema está dada por la ecuación de Liouville

$$\partial_t \hat{D} = \{\hat{H}, \hat{D}\}, \quad (6.4)$$

donde $\{.,.\}$ son corchetes de Poisson en el caso clásico y conmutadores divididos por $i\hbar$ en la física cuántica. En este caso la matriz densidad

menos sesgada resulta (ver [30])

$$\hat{D}_{\vec{\lambda}}(t) = \frac{1}{Z_{\vec{\lambda}}(t)} \exp -\vec{\lambda} \cdot \hat{A}'_l[\hat{D}_{\vec{\lambda}}(t)], \quad (6.5)$$

donde \hat{A}'_l representa la evolución temporal de los observables \hat{A}_l en la representación de Heisenberg $\hat{A}'_l[\hat{D}(t)] = \hat{A}'_l(\Delta t_\ell) = e^{-i\Delta t_\ell \hat{H}} \hat{A}_l e^{i\Delta t_\ell \hat{H}}$:

$$\hat{A}'_l = \hat{A}_l + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(t - t_\ell)^p}{p!} \hat{B}_l^{(p)}$$

$$\hat{B}^{(p)} = \{\hat{H}, \hat{B}^{(p-1)}\} ; \hat{B}^{(0)} = \hat{A}.$$

La Ec. (6.5) puede ser interpretada como la introducción de restricciones adicionales $\hat{B}_l^{(p)}$ y parámetros de Lagrange adicionales $\nu_\ell^{(p)}$ asociados con la evolución temporal del sistema

$$\hat{D}_{\lambda, \vec{\nu}} = \frac{1}{Z_{\lambda, \vec{\nu}}} \exp -\vec{\lambda} \cdot \hat{A} \sum_{p=1}^{\infty} \vec{\nu}^{(p)} \cdot \vec{\hat{B}}^{(p)}[\hat{D}_{\lambda, \vec{\nu}}], \quad (6.6)$$

La Ec.6.6 es la solución exacta del problema de muchos cuerpos bajo la hipótesis de mínima información sobre el tiempo final t habiendo realizado observaciones de $\langle \hat{A}_l \rangle$ a tiempos anteriores t_ℓ .

La dinámica de la expansión

Apliquemos este formalismo a un escenario regularmente encontrado experimentalmente: Un sistema finito de partículas débilmente interactuantes con una extensión finita en expansión libre. Asumiremos que a un dado tiempo de freeze-out t_0 el sistema puede ser modelado como un conjunto de $n = 1, \dots, N$ partículas o fragmentos no interactuantes con un radio cuadrático medio $\langle \hat{R}^2 \rangle$ determinado. En este caso el Hamiltoniano del sistema se reduce a

$$\hat{H} = \hat{K} = \sum_n \frac{\vec{p}_n^2}{2m} \equiv \frac{\vec{P}^2}{2m} \quad (6.7)$$

La introducción del observable $\hat{A}_2 = \hat{R}^2$, que representa el tamaño medio del sistema y está asociado al multiplicador de Lagrange λ_0 lleva a

$$\hat{D}_{\beta\lambda_0} = \frac{1}{Z_{\beta\lambda_0}} \exp -\beta \sum_n \left(\frac{\hat{p}_n^2}{2m} + \frac{\lambda_0}{\beta} \hat{r}_n^2 \right). \quad (6.8)$$

Como $\lambda_0 \hat{R}^2$ no es un potencial confinante externo sino solamente una restricción al tamaño del sistema debemos, según lo visto en la sección anterior, introducir nuevos observables para tener en cuenta la evolución temporal

$$\hat{B}_R^{(1)} = \{ \hat{H}, \hat{R}^2 \} = - \sum_n \frac{1}{m} \left(\hat{p}_n \cdot \hat{r}_n + \hat{r}_n \cdot \hat{p}_n \right) \quad (6.9)$$

$$\hat{B}_R^{(2)} = \{ \hat{H}, \hat{B}_R^{(1)} \} = \sum_n \frac{2\hat{p}_n^2}{m^2} \quad (6.10)$$

Como $\{ \hat{H}, \hat{B}_R^{(2)} \} = 0$, todos los otros $\hat{B}_R^{(p)}$ con $p > 2$ son nulos. La matriz densidad está dada por

$$\begin{aligned} \hat{D}_{\beta,\lambda_0}(t) = \frac{1}{Z_{\beta,\lambda_0}} \exp [\sum_n -\beta_{eff}(t) \frac{\hat{p}_n^2}{2m} - \lambda_0 \hat{r}_n^2 \\ + \frac{\nu_0(t)}{2} \left(\hat{p}_n \cdot \hat{r}_n + \hat{r}_n \cdot \hat{p}_n \right)], \end{aligned} \quad (6.11)$$

con

$$\beta_{eff}(t) = \beta + 2\lambda_0(t - t_0)^2 / m ; \quad \nu_0(t) = 2\lambda_0(t - t_0) / m \quad (6.12)$$

La matriz densidad (6.11) puede ser interpretada como un gas ideal expandiéndose radialmente ya que la misma ecuación puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \hat{D}_{\beta,\lambda_0}(t) = \frac{1}{Z_{\beta,\lambda_0}} \exp \sum_n -\beta_{eff}(t) \frac{\left(\hat{p}_n - m\alpha(t) \hat{r}_n \right)^2}{2m} \\ - \lambda_{eff}(t) \hat{r}_n^2 \end{aligned} \quad (6.13)$$

donde $\alpha = \nu_0(t) / \beta_{eff}(t)$ representa un factor Hubliano [132] y el multiplicador de Lagrange se transforma en

$$\lambda_{eff}(t) = \lambda_0 - \frac{m \nu_0^2(t)}{2 \beta_{eff}(t)} = \frac{\lambda_0 \beta m}{\beta m + 2\lambda_0(t - t_0)^2} \quad (6.14)$$

El término $m\alpha(t)\vec{r}_n$ que corrige al momento en la Ec.6.13 puede ser interpretado como un momento producido por una velocidad radial $\alpha(t)\vec{r}_n$. De esta forma, cuando se quita al momento total el movimiento colectivo, la matriz densidad (6.13) corresponde a cualquier dado tiempo al equilibrio standard (6.8) en el sistema de referencia local.

En este caso particular la información que se necesita para seguir la evolución temporal de la matriz densidad (6.6), se reduce a tres observables \hat{r}^2 , \hat{p}^2 , $\vec{r} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{r}$.

Utilizando $\partial_t \langle \hat{A} \rangle = -\{\hat{H}, \hat{A}\}$ podemos mostrar que

$$\partial_t \langle \hat{r}_n^2 \rangle = \frac{1}{m} \langle \vec{p}_n \cdot \vec{r}_n + \vec{r}_n \cdot \vec{p}_n \rangle \quad (6.15)$$

$$\partial_t \langle \vec{p}_n \cdot \vec{r}_n + \vec{r}_n \cdot \vec{p}_n \rangle = \frac{2}{m} \langle \hat{p}_n^2 \rangle \quad (6.16)$$

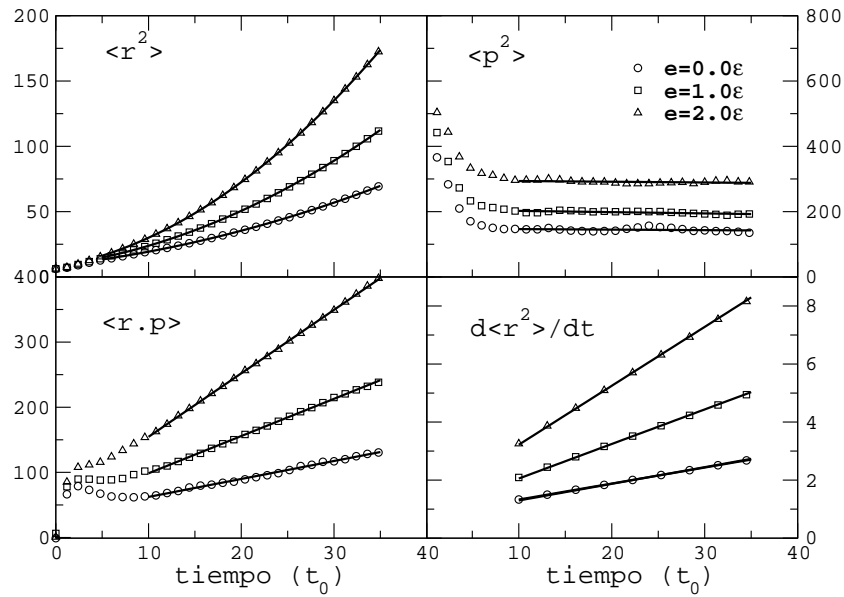


Figura 6.1: Evolución temporal de $\langle R^2 \rangle$, $\langle P^2 \rangle$ y $\langle R \cdot P \rangle$ para un sistema LJ de 147 partículas expandiéndose en el vacío, para diferentes energías totales (símbolos) comparados con las predicciones de las Ecs.6.15 y 6.16. Panel inferior derecho: dinámica de la expansión (símbolos) comparada con la predicción de la Ec.6.15 (líneas).

Además la energía se mantiene constante, por lo que $\langle \hat{p}_n^2 \rangle = cte$. Este desarrollo puede resultar relevante para la situación experimental si las interacciones entre los fragmentos pueden ser despreciadas cuando el sistema es lo suficientemente compacto como para dar información pertinente acerca del diagrama de fases.

La validez de la aproximación de gas ideal para la dinámica de la expansión es testada en la Fig.6.1 en el contexto de simulaciones clásicas de Dinámica Molecular. Como procedimos en el Capítulo 5 un sistema LJ es inicialmente confinado en un volumen pequeño para luego expandirse libremente en el vacío. Después de una primera fase del orden de $10t_0$ en que las interacciones entre partículas no pueden ser despreciadas, la evolución temporal predicha por las Ecs.6.15 y 6.16 se asemeja de manera notoria a la situación experimental para todas las energías estudiadas. Este resultado se debe al hecho de que el tamaño del sistema y su dinámica están dominadas por las partículas libres. Una desviación al perfil del flujo autosimilar¹ puede verse si el análisis se restringe solamente a las partículas ligadas [24]. Sin embargo, todavía podemos esperar que la Ec.6.11 describa aún mejor la evolución del sistema si tomamos en cuenta los grados de libertad de los fragmentos y no de las partículas, como lo sugiere el modelo de condensación de Fisher [11].

6.3. Perspectivas

En este capítulo hemos visto una extensión a los ensambles estadísticos de Gibbs a partir de un enfoque desde la teoría de información que puede ser utilizado para procesos dependientes del tiempo.

Aplicamos este desarrollo al caso de un gas ideal en expansión y lo testeamos mediante simulaciones numéricas de un sistema LJ que se expande en el vacío. Hemos mostrado cómo el escenario de equilibrio local surge *naturalmente* a partir de una imposición al tamaño del sistema. También vimos en detalle cómo la información de la extensión espacial del sistema a un dado tiempo produce una restricción en forma de flujo a un tiempo posterior. De manera inversa una medición de un flujo colectivo tomada a un tiempo particular puede ser trasladada a una información de la densidad del sistema a un tiempo previo. En cualquier caso, la descripción estadística de un sistema finito que no se encuentra confinado debe *necesariamente* incluir un término de velocidad colectiva.

En relación al equilibrio local hemos visto que si sólo conocemos el tamaño medio de un sistema en expansión a un tiempo fijo, la matriz densidad resulta similar² a la de un sistema de partículas sometidas a una trampa armónica.

En la Fig.6.2 mostramos la comparación entre sistemas LJ de 147

¹Se denomina flujo autosimilar a un flujo cuyo perfil es proporcional a r (por ejemplo un gas ideal en expansión).

²Dependiendo del sistema estudiado, puede ser necesario incluir más observables para describir el tamaño o la forma del sistema. Los mismos deben ser introducidos como restricciones adicionales necesarias para minimizar la información.

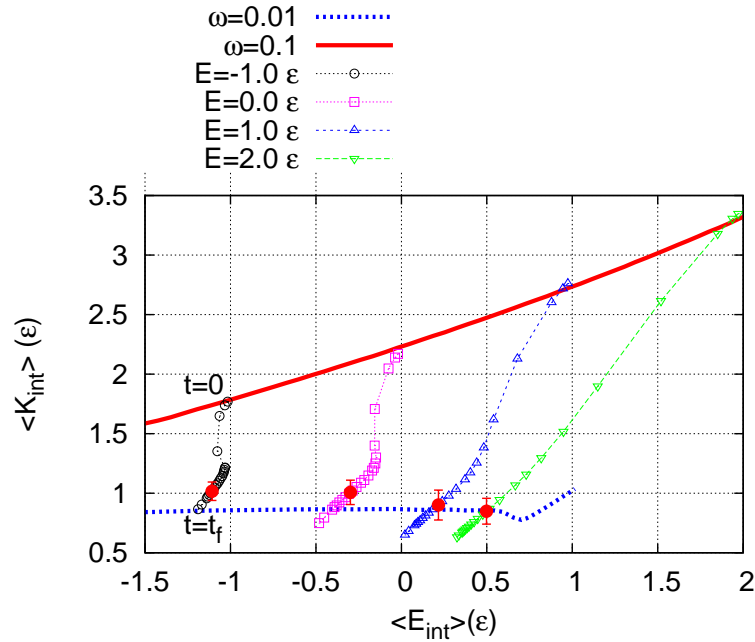


Figura 6.2: Energía cinética en función de la energía interna de un sistema *LJ* confinado en una trampa armónica con $\omega = 0,1t_0^{-1}$ (línea continua) y $\omega = 0,01t_0^{-1}$ (líneas a trazos) comparadas con la energía cinética interna como función de la energía interna para sistemas *LJ* en expansión libre a distintas energías totales y para tiempos entre $0t_0$ y $250t_0$ (símbolos). Los círculos resaltados corresponden al tiempo para el cual el sistema confinado y el libre tienen la misma extensión espacial media.

partículas confinados por medio de un potencial armónico con $\omega = 0,01t_0^{-1}$ y $\omega = 0,1t_0^{-1}$ y un sistema inicialmente denso que luego se expande libremente en el vacío. La curvas que se muestran para los sistemas confinados corresponden a la energía cinética media del sistema como función de la energía interna media, con $E_{int} = K + V_{LJ}$. En el caso de las evoluciones libres la energía cinética interna se calculó según la prescripción utilizada en el cálculo de la temperatura introducida en el Capítulo 5 (i.e. teniendo en cuenta el modo colectivo de expansión que aporta una energía cinética K_{coll}). La repartición de la energía total en ese caso es $E = K_{int} + K_{coll} + V_{LJ} = E_{int} + K_{coll}$. En la figura están representados todos los valores que corresponden a la evolución. Desde el tiempo inicial, que coincide con el caso confinado, en el que el sistema se encuentra denso y caliente, hasta el tiempo final en el cual el sistema se encuentra diluido y frío. Los círculos llenos de mayor tamaño indican el tiempo en el que ambos sistemas tienen la misma extensión espacial (igual $\langle R^2 \rangle$). Podemos ver que, aun teniendo en cuenta una sola restricción sobre el tamaño del sistema, su descripción a partir de un escenario de equilibrio local puede mantenerse.

Capítulo 6. Hacia una descripción estadística de sistemas con 98 modos colectivos de expansión: Resultados y perspectivas

Este enfoque abre naturalmente nuevos interrogantes. El tiempo hasta el que es posible retener el escenario de equilibrio local, la posibilidad de lograr incluso un mejor acuerdo teniendo en cuenta otras restricciones asociadas a deformaciones del sistema, y la posibilidad de incluir al flujo *medido para el sistema que se expande* para ser incluido en el sistema confinado son algunos de los caminos que se abren para futuras investigaciones.

Capítulo 7

Conclusiones

En este trabajo hemos presentado un estudio de procesos de fragmentación de sistemas no extensivos en términos de la mecánica estadística. En este último capítulo recalcaremos, dejando de lado en lo posible los términos técnicos, los resultados que tienen a nuestro criterio mayor relevancia:

Termodinámica de sistemas finitos en equilibrio

Realizamos un estudio consistente de la termodinámica de sistemas finitos en equilibrio a partir de los conceptos tradicionales de la mecánica estadística. Mostramos que las propiedades termodinámicas de un sistema de muchos cuerpos manteniendo la *energía interna* constante se diferencian de las propiedades del mismo cuando se encuentra en contacto con un baño térmico que mantiene su *temperatura* constante. Esta diferencia se manifiesta en las *transiciones de fase* y dan lugar, en un plano teórico, a la inequivalencia entre el ensamble microcanónico (ensamble con energía constante) y el ensamble canónico (ensamble con temperatura constante). Según hemos mostrado, en cada ensamble las transiciones de fase se manifiestan mediante comportamientos 'anómalos' desde el punto de vista de la termodinámica usual: Capacidades caloríficas negativas y una región donde la entropía es una función convexa de la energía, lo que es incompatible con la estabilidad termodinámica local, y distribuciones bimodales en el ensamble canónico.

Estudiamos el rol de las interacciones de largo rango y mostramos que, contrariamente a lo que se creía, las capacidades caloríficas negativas no están solamente presentes en sistemas de largo rango sino que son la manifestación natural de las transiciones de fase de una gran cantidad de sistemas no aditivos bajo un tratamiento microcanónico. Mostramos además que su presencia no depende sólo del rango del potencial de interacción sino también de la dimensionalidad del sistema.

En relación a la vinculación entre la fragmentación nuclear y la interacción Coulombiana (de largo rango) mostramos que ésta produce una reducción en la temperatura del sistema, pero no altera cualitativamente su termodinámica, ya que sólo produce una ligera reducción en las señales de la transición de fase.

Efectos de no equilibrio en la fragmentación

Mediante el estudio de sistemas que se expanden libremente confirmamos que estos alcanzan cierto grado de equilibrio local alrededor de un modo colectivo de expansión. Hemos visto cómo es posible calcular la temperatura local del sistema, que alcanza una saturación a energías muy altas, a diferencia de lo que sucede en los sistemas en equilibrio global donde la temperatura presenta una rama gaseosa.

Encontramos que la presencia de fluctuaciones anormalmente grandes en la energía cinética del sistema, señales de una transición de fase de primer orden en sistemas en equilibrio, también se observa en sistemas en expansión y está vinculada con las distribuciones de masa asintóticas. Evidenciamos que las distribuciones asintóticas no guardan memoria del estado confinado inicial, sino que pueden reconstruirse a partir de un tiempo característico que surge luego del desarrollo de un movimiento colectivo de expansión.

Mostramos también que el proceso de emisión no puede ser clasificado como puramente secuencial (donde en cada paso de la evolución el sistema tendría una probabilidad p de fragmentarse) ni como simultáneo (donde existe un breve intervalo de tiempo bien definido en el que el sistema se fragmenta). En particular vimos que existen situaciones en las cuales el sistema se va dividiendo en fragmentos de todos los tamaños a lo largo de toda la evolución.

Presentamos un enfoque a partir del cual, en principio, es posible incorporar en forma consistente el modo colectivo de expansión en el problema de la fragmentación en el marco de los ensambles de Gibbs generalizados. Este enfoque desde la teoría de información fue testeado a partir de simulaciones numéricas de sistemas en expansión. En particular mostramos bajo qué condiciones la dinámica de la expansión resulta similar a la de un gas ideal y presentamos un acercamiento a un mapeo entre una situación en equilibrio y una fuera del mismo, lo que nos llevó a entender cómo surge en forma natural el escenario de equilibrio local.

Apéndice A

Potenciales armónicos y valores medios en la Ecuación de Boltzmann

Sea $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ la densidad reducida a un cuerpo en el espacio posición \vec{r} - momento \vec{p} . $f(\vec{r}, \vec{p}, t)d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ representa el número medio de partículas caracterizadas en el instante t por una posición y un impulso comprendido en el elemento de volumen $d^3\vec{r}d^3\vec{p}$ alrededor del punto (\vec{r}, \vec{p}) del espacio de fases individual.

Recordemos la ecuación de Boltzmann en presencia de interacciones entre partículas

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \vec{\nabla}_{\vec{r}} f - \vec{\nabla}_{\vec{r}} U \vec{\nabla}_{\vec{p}} f = I(f) = \int d^3\vec{p}_2 d^3\vec{p}_3 d^3\vec{p}_4 W_{\vec{p}\vec{p}_2\vec{p}_3\vec{p}_4} \delta_{\vec{p}}^{(3)} \delta_{\epsilon}(f_3 f_4 - f f_2) \quad (\text{A.1})$$

donde $I(f)$ es la integral de colisión, y $W_{\vec{p}\vec{p}_2\vec{p}_3\vec{p}_4}$ representa la densidad de probabilidad, por unidad de tiempo, para que un par de partículas con impulsos \vec{p}, \vec{p}_2 adquieran los impulsos \vec{p}_3, \vec{p}_4 después de la colisión. Las distribuciones de Dirac $\delta_{\vec{p}}^{(3)}$ y δ_{ϵ} traducen respectivamente la conservación del momento y de la energía cinética en cada colisión. Podemos pensar que la ecuación de Boltzmann indica la importancia de la variación del número de partículas en el interior de una celda elemental $\delta\tau$ del espacio de fases individual. La contribución $f_3 f_4$ de la integral de colisión representa el término de ganancia, es decir las colisiones que agregan una partícula a la celda $\delta\tau$. Por el contrario la contribución $f f_2$ representa al término de pérdida, es decir a las colisiones que quitan una partícula de la celda $\delta\tau$.

Si $\chi(\vec{r}, \vec{p})$ es una magnitud física cualquiera dependiente de la posición y el impulso de una partícula, mediante una integración por partes de la Ec.A.1 se puede probar que la dinámica de su valor medio $\langle \chi \rangle$

está regida por:

$$d \frac{\langle \chi \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \chi \rangle + \langle \vec{\nabla}_{\vec{r}} U \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} \chi \rangle + \left(d \frac{\langle \chi \rangle}{dt} \right)_{coll} \quad (\text{A.2})$$

con

$$\left(d \frac{\langle \chi \rangle}{dt} \right)_{coll} = \frac{1}{4N} \int d^3 \vec{r} \prod_{i=1}^4 d^3 \vec{p}_i (\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4) W_{\vec{p}\vec{p}_2\vec{p}_3\vec{p}_4} \delta_{\vec{p}}^{(3)} \delta_{\epsilon}(f_3 f_4 - f f_2) \quad (\text{A.3})$$

donde $\chi_i = \chi(\vec{r}, \vec{p}_i)$.

Queremos estudiar cantidades como el valor medio de la energía cinética del sistema, el de la energía debida al oscilador, etc. Para ello empezamos por ignorar las interacciones. En este caso, aplicando la Ec.A.2 a $\chi = r^2 \propto E_{HO}$, $\chi = v^2 \propto K$ y $\chi = \vec{r} \cdot \vec{v}$ con $\left(\frac{d\langle \chi \rangle}{dt} \right)_{coll} = 0$ obtenemos:

$$\frac{d \langle r^2 \rangle}{dt} = 2 \langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle, \quad \frac{d \langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle}{dt} = \langle v^2 \rangle - \omega^2 \langle r^2 \rangle, \quad \text{y} \quad \frac{d \langle v^2 \rangle}{dt} = -2\omega^2 \langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle \quad (\text{A.4})$$

Es interesante notar que la evolución de r^2 y v^2 están ligadas con $\vec{r} \cdot \vec{v}$, formando un algebra cerrada [132]. De hecho podemos asociar a $\langle r^2 \rangle$ con el radio cuadrado medio del sistema (el cual da una medida de la extensión del mismo), $\langle v^2 \rangle$ está asociado a la energía cinética del sistema y el término $\vec{r} \cdot \vec{v}$, el momento radial, puede asociarse directamente al movimiento colectivo de expansión que se encuentra presente en situaciones de no equilibrio de sumo interés como las que ocurren en las colisiones nucleares.

Sin embargo la Ec.A.4 se obtuvo ignorando las interacciones por lo que nuestro objetivo ahora consiste en ver de qué manera se modifica la Ec.A.4 en presencia de interacciones. A partir de la Ec.A.2 vemos que esto se reduce al cálculo de la integral de colisión para los observables de interés.

Empecemos por el observable $\chi = r^2$. En ese caso $\chi_i = \chi(\vec{r}, \vec{p}_i)$ y $\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4 = 0$ ya que estos difieren sólo en momentos. Esto es cierto en general para todo observable χ que sea únicamente función de la posición. De esta forma $\left(\frac{d\langle r^2 \rangle}{dt} \right)_{coll} = 0$.

Para $\chi = \vec{r} \cdot \vec{v}$, $\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4 = \frac{\vec{r}}{m} \cdot (\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4)$. La conservación del momento lineal representada por la distribución de Dirac $\delta_{\vec{p}}^{(3)} = \delta^3(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}_3 - \vec{p}_4)$ implica que las colisiones no afectan la dinámica del valor medio $\langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle$.

De manera análoga encontramos para $\chi = v^2$ que a causa de la conservación de la energía cinética, representada por $\delta_\epsilon = \delta(\epsilon_1 + \epsilon_2 - \epsilon_3 - \epsilon_4)$, la integral de colisión resulta idénticamente nula por lo que la dinámica de $\langle v^2 \rangle$ no se ve afectada por las colisiones.

Mostramos entonces que las ecuaciones obtenidas en A.4 *no se ven modificadas por la presencia de colisiones*.

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales (A.4) proponemos soluciones oscilantes, en notación compleja, de la forma

$$\langle r^2 \rangle = C_1 e^{i\Omega t}, \quad \langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle = C_2 e^{i\Omega t} \quad \text{y} \quad \langle v^2 \rangle = C_3 e^{i\Omega t} \quad (\text{A.5})$$

con $C_1, C_2, C_3 \in \mathbb{C}$.

Reemplazando en (A.4) resolvemos en forma inmediata el sistema de ecuaciones algebraicas y obtenemos en relación a la frecuencia de oscilación $\Omega = 2\omega$. Para encontrar las amplitudes y fases debemos conocer las condiciones iniciales. Sin embargo nos interesa en realidad la vinculación entre los distintos términos. La resolución de (A.5) nos lleva a

$$i\Omega C_1 = 2C_2, \quad i\Omega C_2 = C_3 - \omega^2 C_1 \quad \text{y} \quad i\Omega C_3 = -2\omega^2 C_2 \quad (\text{A.6})$$

A partir de esta ecuación podemos ver fácilmente que $\langle r^2 \rangle$ y $\langle v^2 \rangle$ se encuentran a contrafase, por lo que la ecuación de Boltzmann lleva a que las energías parciales E_{HO} (energía del oscilador armónico) y K (energía cinética del sistema) se encuentran oscilando a contrafase con una frecuencia igual al doble de la frecuencia del oscilador armónico.

Apéndice B

Técnicas de Dinámica Molecular isotérmica

Como hemos mencionado en el Capítulo 3 se han propuesto varios enfoques para adaptar el método de Dinámica Molecular, que mantiene N, V, E constantes a otros ensambles como el N, V, T (ensamble canónico), N, P, T (ensamble isobárico) y el N, P, H (ensamble isoentálpico-isobárico). En particular, para simular el ensamble canónico se han propuesto dos enfoques de filosofías diferentes: Uno de origen dinámico que se basa en la reformulación de las ecuaciones Lagrangianas de movimiento y el segundo enfoque que básicamente busca acoplar la mecánica Newtoniana con ciertos movimientos de Monte Carlo. En este apéndice describiremos el termostato de Andersen, perteneciente al segundo grupo de soluciones al problema.

El termostato de Andersen

En el método de Dinámica Molecular a temperatura constante propuesto por Andersen las ecuaciones de movimiento de N partículas en un volumen V son las ecuaciones del Hamiltoniano del sistema más un término suplementario que representa las colisiones estocásticas de la forma $d\vec{p}_i/dt$. Cada colisión estocástica es un evento instantáneo que modifica el momento de una sola partícula. Las colisiones que sufre una partícula se eligen formando un proceso de Poisson por lo que los tiempos entre colisiones sucesivas no están correlacionados. Entre dos colisiones estocásticas el sistema evoluciona de acuerdo a las leyes de movimiento Newtonianas. Para realizar la simulación se deben elegir dos parámetros: T y ν . El primero de ellos (T) es la temperatura deseada del sistema. El segundo, ν , es la tasa media para la que cada partícula sufre las colisiones estocásticas. La probabilidad de que una dada partícula sufra una colisión estocástica en un breve intervalo de tiempo Δt es $\nu\Delta t$.

La simulación a temperatura constante consiste entonces de los siguientes pasos:

- 1. Se comienza con un conjunto de posiciones y momentos iniciales $\vec{r}^N(0), \vec{p}^N(0)$.
- 2. Se integran las ecuaciones de movimiento de las N partículas.
- 3. Se elige una partícula al azar y se hace sufrir una colisión estocástica con probabilidad $\nu\Delta t$.
- 4. Si la partícula i fue elegida para sobrellevar una colisión, su nueva velocidad se toma a partir de una distribución Maxwell-Boltzmann que corresponda a la temperatura T . Ninguna otra partícula es afectada por la colisión.
- 5. Se vuelve a 2.

La combinación de la dinámica Newtoniana con las colisiones estocásticas generan una cadena de Markov en el espacio de fases. Bajo ciertas condiciones bastante generales se puede mostrar [86] que la cadena de Markov resulta irreducible y aperiódica con lo que el algoritmo de Andersen genera la distribución canónica. Sin embargo, existen situaciones (como las que debemos enfrentar en el Capítulo 3) en las cuales el sistema se queda atrapado en mínimos locales en el espacio energético, lo que en esos casos hace que el movimiento no resulte irreducible e impide al algoritmo de Andersen generar un ensamble canónico exacto.

Apéndice C

Reconocimiento de fragmentos en MD

La manera más simple y natural de definir fragmentos entre un grupo de partículas es a partir de un criterio de proximidad en el espacio configuracional: Dos partículas están ligadas si la distancia entre ellas es menor a una dada distancia de corte. Bajo esta filosofía, el algoritmo más usado para el reconocimiento de fragmentos en el estudio de la fragmentación es el denominado MST (Minimum Spanning Tree) en el espacio de configuraciones, que ha sido traído de problemas más simples como el de percolación.

La definición exacta de un cluster según este método es la siguiente: Dado un conjunto de partículas i, j, k, \dots , estas pertenecen a un cluster C si

$$\forall i \in C, \exists j \in C / |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \leq R_{cl}, \quad (C.1)$$

donde r_i y r_j denotan las posiciones de las partículas y R_{cl} es un parámetro comúnmente llamado “Radio de clusterización”. En el caso de trabajar con potenciales con un radio de corte R_{co} debe cumplirse $R_{cl} \leq R_{co}$. En esta definición de clusters el rol del momento de las partículas no es tenido en cuenta, por lo que se trata de un método puramente geométrico. Por esta razón sólo puede ser utilizado para analizar configuraciones asintóticas en las cuales el sistema fragmentante puede ser visto como una mezcla muy diluida de partículas libres y fragmentos equilibrados.

Una mejora del algoritmo MST , que comparte el mismo espíritu, consiste en buscar aquellas estructuras que estén conectadas en el espacio de energías. Este modelo, conocido como $MSTE$ por Minimum Spanning Tree in Energy Space, se define de la siguiente manera: Como antes i, j denotan partículas y C representa un cluster. Un fragmento es un conjunto de partículas tal que

$$\forall i \in C, \exists j \in C / e_{ij} \leq 0 \quad (C.2)$$

con $e_{ij} = V_{ij} + (\vec{p}_i - \vec{p}_j)^2/4\mu$, donde V_{ij} es la energía potencial entre las partículas i y j y μ es la masa reducida. En este caso los efectos del momento son en cierta forma tenidos en cuenta [113].

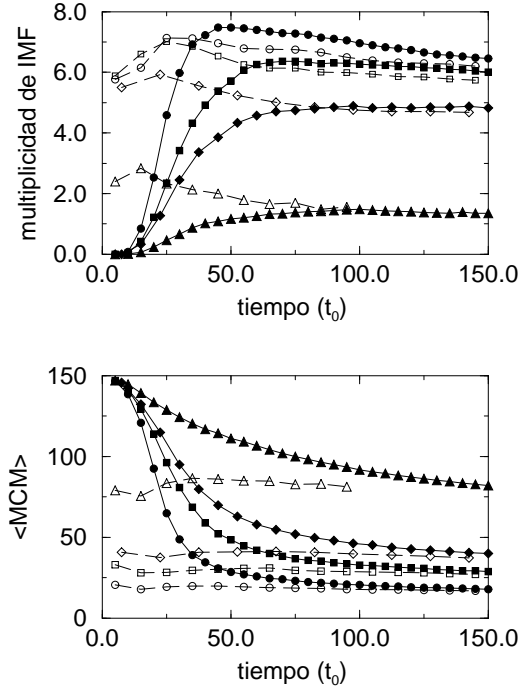


Figura C.1: (a) Multiplicidad de fragmentos de masa intermedia en función del tiempo. (b) Masa media del fragmento mas grande vs. tiempo. Líneas a trazos denotan resultados *ECRA* mientras que líneas llenas denotan *MST*. Las energías graficadas corresponden un sistema *LJ* de 147 partículas en expansión a energías: $E = 1,8\epsilon$ (círculos), $E = 0,9\epsilon$ (cuadrados), $E = 0,5\epsilon$ (diamantes) y $E = -0,5\epsilon$ (triángulos) [136].

El *ECFM* (Early Cluster Formation Model) define a los clusters como la partición mas ligada del sistema, i.e. la partición (definida por el conjunto de clusters C_i) que minimiza la suma de las energías de cada fragmento:

$$E_{C_i} = \sum_i \left[\sum_{j \in C_i} K_j^{c.m.} + \sum_{j,k \in C_i} V_{j,k} \right] \quad (C.3)$$

donde la primer suma corre sobre los clusters de la partición y $K_j^{c.m.}$ es la energía cinética de la partícula j medida desde el centro de masa del cluster que contiene dicha partícula. El algoritmo *ECRA*, [42] desarrollado para encontrar tal partición está basado en una optimización del método de *recocido simulado* (el cual requiere mucho tiempo de cómputo). La partición obtenida a partir de este método es llamada la Fluctuación de Densidad más Ligada. Los clusters que la constituyen se transforman en

fragmentos en el espacio configuracional (i.e. coinciden con los fragmentos MST) solamente a tiempos asintóticos, en el caso de sistemas libres, o en el régimen de bajas densidades para situaciones de equilibrio.

Ahora ejemplificaremos las bondades del $ECRA$ mediante el análisis de la evolución temporal de gotas tridimensionales. En la Fig.C.1 mostramos la evolución del número de masa medio del fragmento de mayor tamaño y la multiplicidad de fragmentos de masa intermedia en función del tiempo. Los fragmentos de masa intermedia, llamados IMF , son usualmente considerados los clusters de masa mayor que 3 y menor que, aproximadamente, un tercio de la masa total; en nuestro caso tomamos el límite superior como 50.

Es claro que tanto el fragmento de mayor tamaño (en este caso denotado por MCM) como las multiplicidades de los IMF calculadas con $ECRA$ alcanzan sus valores asintóticos para tiempos más cortos que las calculadas con el método MST , lo que indica que los fragmentos se forman en el espacio de fases a tiempos tempranos de la evolución y entonces llevan información acerca de la etapa temprana, densa y caliente, del proceso de fragmentación.

Bibliografía

- [1] WWW page, 2006, <http://www.britannica.com/>.
- [2] M. Schmidt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1191, 2001.
- [3] F. Dalfovo, S. Giorgini y L. P. Pitaevskii, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 463, 1999.
- [4] E. V. Shuryak, *Phys. Rep.* **391**, 381, 2004.
- [5] P. J. Siemens, *Nature* **305**, 410, 1983.
- [6] C. Tsallis, *Nonextensive statistical mechanics and thermodynamics: historical background and present status*, in: S. Abe and Y. Okamoto (Eds), *Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications* (Springer, 2001).
- [7] D. H. Gross, *Microcanonical Thermodynamics* (World Scientific, Singapore, 2001), lecture notes on Physics 66.
- [8] T. Dauxois *et al.*, *Dynamics and thermodynamics of systems with long range interactions* (Springer, Berlin, 2002), lecture notes in Physics.
- [9] A. Vicentini, G. Jacucci y V. R. Pandharipande, *Phys. Rev. C* **31**, 1783, 1985.
- [10] J. E. Finn *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1321, 1982.
- [11] M. E. Fisher, *Rep. Prog. Phys.* **30**, 615, 1967.
- [12] X. Campi, *J Phys A* **19**, 917, 1986.
- [13] C. Waddington y P. Freier, *Phys. Rev. C* **34**, 888, 1985.
- [14] P. Balenzuela, C. Chernomoretz y C. O. Dorso, *Phys. Rev. C* **66**, 024613, 2002.
- [15] J. Pochodzalla *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1040, 1995.
- [16] V. Serfling *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3928, 1998.

- [17] J. B. Natowitz *et al.*, *Phys. Rev. C* **65**, 034618, 2002.
- [18] L. Oddershede, P. Dimon y J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3107, 1993.
- [19] *Atomic nucleus can 'boil' like water*, WWW page, <http://newsinfo.iu.edu/news/page/normal/193.html>.
- [20] E. Samuel, *Alchemy for beginners*, *New Scientist* **2327**, 2002.
- [21] *The stuff that nuclei are made of*, WWW page, http://www.gsi.de/portrait/Broschueren/Wunderland/05_e.html.
- [22] L. E. Reichl, *A modern course in Statistical Physics, second Ed.* (John Wiley & Sons Inc., 1998).
- [23] K. Huang, *Statistical Mechanics* (J. Wiley & Sons Inc., 1987), 2nd ed.
- [24] M. J. Ison, F. Gulminelli y C. O. Dorso En preparación.
- [25] M. J. Ison, A. Chernomoretz y C. O. Dorso, *Physica A* **341**, 389, 2004.
- [26] M. J. Ison y C. O. Dorso, *Phys. Rev. C* **69**, 027001, 2004.
- [27] A. Chernomoretz, F. Gulminelli, M. J. Ison y C. O. Dorso, *Phys. Rev. C* **69**, 034610, 2004.
- [28] M. J. Ison y C. O. Dorso, *Phys. Rev. C* **71**, 064603, 2005.
- [29] M. J. Ison y C. O. Dorso 2006, arXiv:nucl-th/0511027 y aceptado en Heavy Ion Physics.
- [30] F. Gulminelli, P. Chomaz, O. Juillet, M. J. Ison y C. O. Dorso 2006, arXiv:nucl-th/0511012 y aceptado en Heavy Ion Physics.
- [31] J. B. Bondorf, A. S. Botvina, A. S. Iljinov, I.Ñ. Mishustin y K. Sneppen, *Physics Reports* **257**, 133, 1995.
- [32] R. P. Scharenberg *et al.*, *Phys. Rev. C* **64**, 054602, 2001.
- [33] D. H. E. Gross, *Physics Reports* **279**, 119, 1997.
- [34] D. H. Gross y H. Massman, *Nucl. Phys. A* **471**, 339, 1987.
- [35] D. H. Gross, *Rep. Prog. Phys* **53**, 605, 1990.
- [36] C. B. Das, L. Shi y S. D. Gupta, *Phys. Rev. C* **70**, 064610, 2004.
- [37] J. M. Carmona, J. Richert y P. Wagner, *Eur. Phys. J. A* **11**, 87, 2001.

- [38] J. A. López y C. O. Dorso, *Phase Transformations in Nuclear Matter* (World Scientific, 2000).
- [39] G. Bertsch y S. D. Gupta, *Phys. Rep.* **160**, 189, 1988.
- [40] S. Ayik *et al.*, *Z. Phys. A* **355**, 407, 1996.
- [41] R. J. Lenk y V. R. Pandharipande, *Phys. Rev. C* **34**, 177, 1986.
- [42] A. Strachan y C. O. Dorso, *Phys. Rev. C* **55**, 775, 1997.
- [43] A. Strachan y C. O. Dorso, *Phys. Rev. C* **59**, 285, 1999.
- [44] A. Chernomoretz, M. Ison, S. Ortíz y C. O. Dorso, *Phys. Rev. C* **64**, 024606, 2001.
- [45] X. Campi, H. Krivine y N. Sator, *Phys. Rev. C* **67**, 044610, 2003.
- [46] R. J. Lenk, T. J. Schlagel y V. R. Pandharipande, *Phys. Rev. C* **42**, 372, 1990.
- [47] Y. Tosaka, A. Ono y H. Horiuchi, *Phys. Rev. C* **60**, 064613, 1999, y referencias.
- [48] J. Aichelin y H. Stocker, *Phys. Lett. B* **176**, 14, 1986.
- [49] D. Kondenpudi y I. Prigogine, *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures* (Wiley, 1998).
- [50] A. J. Cole, *Statistical Models for Nuclear Decay* (Institute of Physics Publishing, 2000).
- [51] S. Albergo, S. Costa, E. Costanzo y A. Rubbino, *Nuovo Cimento* **89**, 1, 1985.
- [52] J. Pochodzalla, *Prog. Part. Nucl. Phys.* **39**, 43, 1997.
- [53] J. Wang y others (NIMROD collaboration), *Phys. Rev. C* **72**, 024603, 2005.
- [54] A. Kolomiets, V. M. Kolomietz y S. Shlomo, *Phys. Rev. C* **55**, 1376, 1997.
- [55] P. Chomaz, F. Gulminelli y V. Dufflot, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3587, 2000.
- [56] P. Chomaz y F. Gulminelli, *Nucl. Phys. A* **647**, 153, 1999.
- [57] F. Gulminelli, P. Chomaz y V. Dufflot, *Euro. Phys. Lett.* **50**, 434, 2000.
- [58] M. D'Agostino *et al.*, *Nucl. Phys. A* **699**, 795, 2002.

- [59] M. D'Agostino *et al.*, *Phys. Lett. B* **473**, 219, 2000.
- [60] M. Ison, P. Balenzuela, A. Bonasera y C. O. Dorso, *Eur. Phys. J. A* **14**, 451, 2002.
- [61] M. J. Ison, *Vinculaciones entre la evolución de un sistema caótico Hamiltoniano y su termodinámica: Estudio de la fragmentación*, Tesis de Licenciatura, Dto Física, FCEyN UBA, 2001.
- [62] T. Hill, *Thermodynamics of small systems* (Dover, 1994).
- [63] D. H. Gross, E. Ecker y X. Z. Zhang, *Ann. Physik* **5**, 446, 1996, arXiv:cond-mat/9607150.
- [64] F. Gulminelli y P. Chomaz, *Phys. Rev. C* **69**, 069801, 2004.
- [65] F. Gulminelli y P. Chomaz, *Nucl. Phys. A* **731**, 581, 2004.
- [66] F. Gulminelli y P. Chomaz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1402, 1999.
- [67] F. Gulminelli, *Phase coexistence in nuclei*, Informe técnico, Laboratoire de Physique Corpusculaire, Université de Caen, Caen, France, 2003.
- [68] R. S. Ellis, H. Touchette y B. Turkington, *Physica A* **335**, 528, 2004.
- [69] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics, second Ed.* (Butterworth-Heinemann, 1996).
- [70] F. Gulminelli y P. Chomaz, *Phys. Rev. E* **66**, 046108, 2002.
- [71] K. Binder y D. P. Landau, *Phys. Rev. B* **30**, 1477, 1984.
- [72] P. Labastie y R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1567, 1990.
- [73] P. Chomaz, F. Gulminelli y V. Dufflot, *Phys. Rev. E* **64**, 046114, 2001.
- [74] J. L. Lebowitz, J. K. Percus y L. Verlet, *Phys. Rev* **153**, 250, 1967.
- [75] D. H. E. Gross, *Nuclear multifragmentation, a rich test-ground of the fundamentals of statistical mechanics*, contribution to the World Consensus Initiative III, Texas A & M University, College Station, Texas, USA, February 11-17, 2005.
- [76] R. B. Potts, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **48**, 106, 1952.
- [77] L. van Hove, *Physica* **15**, 951, 1949.
- [78] C.Ñ. Yang y T. D. Lee, *Phys. Rev.* **87**, 410, 1952.

- [79] K. Lee, *Phys. Rev. E* **53**, 6558, 1996.
- [80] P. Chomaz y F. Gulminelli, *Physica A* **330**, 451, 2003.
- [81] H. Touchette, *Physica A* **359**, 375, 2006.
- [82] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation, from Algorithms to Applications* (Academic Press, 1996).
- [83] S.Ñosé, *Mol. Phys.* **52**, 255, 1984.
- [84] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **34**, 2499, 1986.
- [85] A. C. Branka y K. W. Wojciechowski, *Phys. Rev. E* **62**, 3281, 2000.
- [86] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384, 1980.
- [87] P. A. Frantsuzov y V. A. Mandelshtam, *Phys. Rev. E* **72**, 037102, 2005.
- [88] D. J. Wales y J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5111, 1997.
- [89] D. J. Wales y R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2875, 1994.
- [90] D. J. Evans y G. P. Morriss, *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Liquids* (McGraw-Hill, 1990).
- [91] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di-Nola y J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684, 1984.
- [92] A. A. G. et. al., *J. Chem. Phys.* **124**, 094904, 2006.
- [93] J. Marti, G.Ñagy, M. C. Gordillo y E. Guardia, *J. Chem. Phys.* **124**, 094703, 2006.
- [94] P. Gallo, M. Rovere y E. Spohr, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4317, 2000.
- [95] E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* **106**, 620, 1957.
- [96] E. T. Jaynes, *Phys. Rev.* **108**, 171, 1957.
- [97] D. Lynden-Bell, *Monthly Not. Astr. Soc* **138**, 495, 1968.
- [98] W. Thirring, *Z. Phys.* **235**, 339, 1970.
- [99] D. Lynden-Bell, en *Proceedings of XXth IUPAP International Conference on Statistical Physics* (Paris, France, 1998).
- [100] E. P. Borges y C. Tsallis, *Physica A* **305**, 148, 2002.
- [101] L. G. Moretto, J. B. Elliott, L. Phair y G. J. Wozniak, *Phys. Rev. C* **66**, 041601, 2002.

- [102] L. G. Moretto, J. B. Elliott y L. Phair, *Phys. Rev. C* **68**, 061602, 2003.
- [103] A. H. Raduta y A. R. Raduta, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 202701, 2001.
- [104] C. B. Das, S. D. Gupta y A. Z. Mekjian, *Phys. Rev. C* **68**, 014607, 2003.
- [105] S. Curilef y C. Tsallis, *Phys. Lett. A* **264**, 270, 1999.
- [106] T. W. Burkhardt y E. Eisenriegler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3189, 1995.
- [107] J. Barr, D. Mukamel y S. Ruffo, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 030601, 2001.
- [108] J. R. Grigera, *Phys. Lett. A* **217**, 47, 1996.
- [109] H. Touchette, *Physica A* **305**, 84, 2002.
- [110] A. Chernomoretz, P. Balenzuela y C. O. Dorso, *Nucl. Phys. A* **723**, 229, 2003.
- [111] G. Jacucci y A. Rahman, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D 4D* **4**, 341, 1984.
- [112] T. J. Schlagel y V. R. Pandharipande, *Phys. Rev. C* **36**, 162, 1987.
- [113] A. Strachan y C. O. Dorso, *Phys. Rev. C* **56**, 995, 1997.
- [114] X. Campi, H. Krivine, E. Plagnol y N. Sator, *Phys. Rev. C* **71**, 041601, 2005.
- [115] F. Gulminelli, P. Chomaz y M. D'Agostino 2004, arXiv:nucl-th/040704.
- [116] F. Gulminelli, P. Chomaz y M. D'Agostino, *Phys. Rev. C* **72**, 064618, 2005.
- [117] A. Rapisarda y V. Latora 2002, arXiv:nucl-th/0202075.
- [118] L. Moretto, *Mesoscopic and Thermodynamics*, contribution to the World Consensus Initiative III, Texas A & M University, College Station, Texas, USA, February 11-17, 2005.
- [119] K. A. Bugaev, arXiv:nucl-th/0511031.
- [120] C. Tsallis, A. Rapisarda, V. Latora y F. Baldovin, *Nonextensivity: from low-dimensional maps to hamiltonian systems, LECT.NOTES PHYS.* **602**, 140, 2002.
- [121] L. G. Moretto, R. Ghetti, L. Phair, K. Tso y G. J. Wozniak, *Phys. Rep* **287**, 249, 1997.

- [122] A. S. Botvina y D. H. E. Gross, *Phys. Rev. C* **58**, 23, 1998.
- [123] L. G. Moretto, L. Phair, K. Tso y G. J. Wozniak, *Nucl. Phys. A* **583**, 513, 1995.
- [124] L. G. Moretto, K. A. Bugaev, J. B. Elliott, R. Ghetti, J. Helgesson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 202701, 2005.
- [125] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky y W. T. Vetterling, *Numerical Recipes, The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 1989).
- [126] S. D. Gupta y A. Z. Mekjian, *Phys. Rev. C* **57**, 1361, 1998.
- [127] K. C. Chase y A. Z. Mekjian, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4732, 1995.
- [128] C. B. Das, S. D. Gupta y A. Z. Mekjian, *Phys. Rev. C* **67**, 064607, 2003.
- [129] C. B. Das y S. D. Gupta, *Phys. Rev. C* **64**, 041601, 2001.
- [130] S. K. Samaddar, J.Ñ. De y S. Shlomo, *Phys. Rev. C* **69**, 064615, 2004.
- [131] C. B. Das, L. Shi y S. D. Gupta, *Phys. Rev. C* **70**, 064610, 2004.
- [132] P. Chomaz, F. Gulminelli y O. Juillet, *Annals Phys.* **320**, 135, 2005.
- [133] C. E. Shannon y W. Weaver, *The Mathematical Theory of Communication* (University of Illinois Press, 1949).
- [134] R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics* (Oxford University Press, 1962).
- [135] P. Braun-Munzinger *et al.*, *Invited review for Quark Gluon Plasma 3* (World Scientific Publishing, 2003).
- [136] A. Strachan, *Transiciones de fase en sistemas pequeños*, Tesis Doctoral, Dto Física, FCEyN UBA, 1998.

Agradecimientos

Diez años han pasado desde aquel día en el que entré a la clase de Física 1. Hoy me doy cuenta de que sigo siendo ese mismo pibe y también otra persona. Ambos debemos agradecer muchas cosas.

Agradezco haber tenido la oportunidad de formarme en una Universidad pública. Detesto la burocracia asociada a ella pero tal vez eso me hace querer más a todas las personas que se la ponen al hombro y la hacen crecer. Espero poder volver y hacer algo por la UBA.

Si pienso en las oportunidades que he tenido no puedo sino agradecerle una, cien y mil veces a mis viejos. Me acuerdo cuando mi viejo me llevaba desde Monte Grande a Ciudad Universitaria para que fuese a un seminario de matemáticas, me acuerdo como me pagaban contentos las clases que me daba mi profesor y amigo Ronald aun en momentos en los que no teníamos un mango. Y también me acuerdo que siempre prefirieron que salga con mis amigos a que me quedara estudiando.

Agradezco a las personas que tuvieron que ver con mi formación:

A Claudio Dorso, quien me introdujo al hermoso campo de la física estadística, quien me enseñó una modalidad de trabajo, a quien le debo muchas de mis virtudes como físico y algunos de mis defectos. Por todo, gracias.

Al Chernov, que en algún momento adopté como tutor y del que tanto aprendí en mi primera etapa del doctorado. Y también a Balen y a Salva. Fue un placer el haber podido discutir y aprender de ellos.

A Francesca Gulminelli. Pour ta passion pour la recherche. Pour tout ce que tu m'as enseigné. Pour être une personne géniale.

Gracias a quienes me apoyaron siempre, no desde un costado académico sino del lado humano.

A mis amigos, por supuesto. Al Chino, a Garba, a Parón y al Quinter (¿Hace falta decir por qué?). A Euge, Gaby, Bucc y Minsky, quienes (además de muchas otras cosas) me ayudaron a tomarme el laburo más relajadamente. A Guille y sus ganas de hacer cosas, a Marce, a Zeta, a Ale, A las Cecis, a Luigy y Solernó (por las fiestas) y Alberto (el gurú del Linux). Y nuevamente a Balen.

A mis amigos de siempre: Abel, Car, Beto, Pato, Nacho y también a Vale.

Gracias Ceci por mi sonrisa cuando estoy con vos. Gracias por ayudarme infinitamente en mil formas distintas.

Gracias a mi familia...para que la tesis no se me haga larga nombro a algunos solamente: Fer, Christian, Dami, Laura y Pablo, Zula, Maxi, Fede, Mili, Cami, Nacho, Teo, Ivo, Mel, Diego, Uli, Luciano, Nico y los que vienen. Acá también le agradezco a Rolo.

Le agradezco a la gente del Departamento de Física: A Susi y Milagros, A Josefina, a Mariano y Caro. Le agradezco a Silvina por la ayuda que me dió y finalmente a Marta y sus esfuerzos para que todo salga a tiempo.

Le agradezco a Hernán Solari por sus consejos y su visión crítica de la ciencia.

A Cristina Caputo. Por las charlas, por los consejos y por sus pilas.

Durante estos años he tenido la suerte de compartir, aprender, disfrutar de esta gente. A todos ellos, una vez más, GRACIAS.

Matías

Buenos Aires, marzo de 2006.