



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
DEPARTAMENTO DE MATEMATICAS

TESIS DOCTORAL

**MODELOS DE SUPERFICIES
E INTERCARAS:
TRANSICIONES DE FASE,
DESORDEN Y APLICACIONES**

Autor: Saúl Ares García

Director: Angel Sánchez Sánchez

Leganés, Abril 2005

*A mis abuelos.
A la memoria de los que lo fueron.
Y a la salud de la que lo es.*

Y, por supuesto, a mis padres.

Agradecimientos

De bien nacidos es ser agradecido, reza el dicho castellano. Pero en ciencia, no es simplemente una cuestión de educación y buenas maneras, sino la simple justicia de que a cada cual se le reconozca su trabajo. De justicia es entonces que yo empiece dando las gracias a mi director de tesis, Anxo Sánchez. Más que un jefe, ha sido un compañero que enderezaba el rumbo de mi trabajo cada vez que mi viento soplabo por donde no debía, y que siempre estaba ahí con su experiencia y conocimientos para ilustrarme o ayudarme en lo que hiciera falta, ya fuese en temas científicos o personales. Para seguir por orden de proximidad, debo mencionar a José Cuesta, siempre dispuesto a discutir sobre cualquier tema y que colaboró activamente en el trabajo sobre el modelo de sine-Gordon. Varios han sido mis jefes por el mundo en estos cuatro años, y a ellos también debo dar las gracias, pues hicieron cuanto estuvo en su mano para hacer más sencilla mi estancia en sus lugares de trabajo, y su entusiasmo y saber fueron vitales para que yo nunca volviese con las manos vacías de mis estancias fuera de Leganés. Estos jefes han sido, por orden cronológico: Raúl Toral en Palma de Mallorca, Michel Peyrard en Lyon y Kim Rasmussen y Alan Bishop en Los Alamos. Debo recordar también a mi amigo João Lopes, por todas esas discusiones sobre métodos de Monte Carlo.

En un nivel más cotidiano, quiero dar las gracias a todos los miembros de Grupo Interdisciplinar de Sistemas Complejos, con los que en este tiempo he compartido seminarios, workshops y congresos. A ellos se debe principalmente lo poco que yo pueda saber de ciencia fuera de los temas en los que se ha centrado mi trabajo. En particular, es forzoso y un placer mencionar a Luis Lafuente, por dejarse robar el formato de esta memoria, y haber estado ahí desde el primer día para lo que fuese. Y, sin hacer de menos al resto del grupo, hay dos personas más del GISC a las que debo destacar por motivos profesionales: a Carlos Rascón, por darme a conocer algunos de los trabajos sobre mojado que al final han resultado ser capitales para una parte del trabajo aquí recogido, y a Mario Castro, por lo que nos hemos divertido jugando con los números primos.

A Pablo Ares le agradezco la minuciosa lectura crítica que ha hecho de esta memoria.

Hecho el debido reconocimiento a los méritos profesionales de cada cual, es costumbre en este apartado acordarse de la gente que desde un punto de vista estrictamente humano ha sido importante en el periodo de la vida que se cierra con la

redacción de esta memoria. No voy a caer en la tentación de convertir esto en una lista: primero, porque sería demasiado larga, con lo que se haría tediosa, segundo, porque aún así habría quien injustamente echase su nombre a faltar, pues mi memoria no llega tan lejos como yo quisiera a la hora de redactar estas líneas. Así que, para abreviar, debo dar aquí de nuevo las gracias a todos los que ya las han recibido antes. Este trabajo nunca hubiera llegado a existir si no hubiesen estado ahí. También me han tenido que aguantar cada día mis compañeros del Departamento de Matemáticas de la Universidad Carlos III de Madrid. Compartir despachos o cafés o cervezas con ellos ha sido estupendo. Y fuera del mundillo universitario, han estado mis padres, mi hermano y el resto de mi familia, y todos mis amigos, tanto en El Bierzo como en Madrid como en otros lugares repartidos por los mapas. No pondré nombres aquí, si alguien duda de si está incluido, la respuesta es que sí, indudablemente.

Para terminar, quiero dar las gracias a quien tiene en estos momentos esta memoria entre sus manos. Fue divertido realizar las investigaciones aquí recogidas, pero no hubiesen tenido sentido si no fuese para que alguien, cuando menos, se interesase fugazmente por ellas. Con eso me doy por pagado.

S. A. G.
Leganés, Abril de 2005

Este trabajo ha sido posible gracias a los proyectos del Ministerio de Ciencia y Tecnología BFM2000-0006 y BFM2003-07749-C05-01, especialmente gracias a la beca de Formación de Personal Investigador concedida en el marco del primer proyecto. Deseo agradecer también al Los Alamos National Laboratory la financiación de mi estancia y viaje a Nuevo México.

Índice general

I	Introducción	1
1.	Presentación	3
2.	Metodología	9
2.1.	Un poco de Mecánica Estadística de equilibrio	9
2.2.	Métodos de Monte Carlo	12
2.2.1.	Brevísima introducción histórica	12
2.2.2.	El mecanismo de los métodos de Monte Carlo	13
2.2.3.	El algoritmo de Metropolis	17
2.2.4.	El algoritmo de baño térmico	18
2.2.5.	Templado paralelo	21
2.2.6.	Cálculo de errores en simulaciones de Monte Carlo	32
2.3.	Formalismo del operador de transferencia	33
2.3.1.	Formalismo general	33
2.3.2.	Pseudo ecuación de Schrödinger	36
2.3.3.	Tratamiento numérico del operador de transferencia	40
2.3.4.	Hamiltonianos con variables discretas	41
2.3.5.	Modelos con desorden	42
2.3.6.	Potenciales periódicos	44
II	Modelos de intercaras	49
3.	El modelo de sine-Gordon en una dimensión: transición de fase aparente	51
3.1.	El modelo de sine-Gordon	52
3.2.	Magnitudes de interés	53
3.3.	Ecuación de Langevin: aproximaciones analíticas	55
3.3.1.	Aproximación de bajas temperaturas	56
3.3.2.	Aproximación de altas temperaturas	61
3.4.	Simulaciones numéricas	62

3.5. Operador de transferencia	70
3.6. Conclusiones	74
4. Desorden en modelos unidimensionales de mojado. Universalidad en el desorden y aplicación al ADN	77
4.1. El modelo de Chui y Weeks	78
4.1.1. RSOS infinito	79
4.1.2. RSOS semi-infinito	80
4.1.3. ASOS infinito	81
4.1.4. ASOS semi-infinito	83
4.2. Desorden en el modelo de Chui y Weeks	83
4.3. El modelo de Burkhardt	87
4.4. Desorden en el modelo de Burkhardt	89
4.5. Aplicación al ADN. Universalidad en el desorden.	89
4.5.1. Universalidad en el desorden	92
4.6. Conclusiones	93
5. Modificación del modelo de sine-Gordon y analogía con la fase superrugosa.	95
5.1. El problema de la fase superrugosa	96
5.2. Modelo de sine-Gordon modificado: el modelo de Burkhardt-sine-Gordon	97
5.3. El modelo de Burkhardt-sine-Gordon sin desorden	99
5.3.1. Pseudo ecuación de Schrödinger	99
5.3.2. Aproximaciones de temperaturas bajas y altas	101
5.3.3. Tratamiento numérico del operador de transferencia	106
5.3.4. Simulaciones de Monte Carlo	112
5.4. El modelo BsG con desorden: la superrugosidad como una fase plana dominada por el desorden.	117
5.4.1. Propiedades estadísticas del desorden	118
5.4.2. El efecto del desorden en el modelo parabólico	119
5.4.3. Simulaciones de Monte Carlo	124
5.5. Comparación con el modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones	129
5.6. Conclusiones	134
III Aplicaciones a la biología	137
6. Modelos de la molécula de ADN: desnaturalización térmica y dinámica de horquillas	139
6.1. Desnaturalización térmica del ADN: teoría de formación de burbujas y efectos cooperativos	140
6.1.1. Antecedentes experimentales	141

6.1.2.	El modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop	144
6.1.3.	Técnica de simulación	146
6.1.4.	Resultados	148
6.1.5.	Conclusiones	153
6.2.	Propiedades estructurales de cadenas individuales de ADN	154
6.2.1.	Antecedentes experimentales	154
6.2.2.	Modelo	156
6.2.3.	El papel de los emparejamientos incorrectos	161
6.2.4.	Resultados	163
6.2.5.	Conclusiones	169
IV	Conclusiones	171
7.	Conclusiones y cuestiones abiertas	173
	Publicaciones	179
	Referencias	181



Introducción

1

Presentación

*-¿Por dónde empiezo, Majestad?
-Empieza por el principio -contestó gravemente el rey-. Y sigue hasta que llegues al final. Entonces te detienes.*

◇ Lewis Carroll, *Alicia en el País de las Maravillas* ◇

En este capítulo de presentación haremos un breve recorrido por el contenido de esta memoria. El objetivo es pintar un cuadro global del trabajo, de tal forma que cualquiera que se encuentre con esta obra entre sus manos pueda hacerse una idea de a qué me he dedicado estos años, sin necesidad de una base previa en Física, Matemáticas o Biología. Como segundo objetivo, está mostrar la ligazón interna de la investigación realizada, que a primera vista parece tratar temas sin ninguna relación como el crecimiento de superficies e intercaras o el estudio de algunos aspectos de la molécula de ADN.

Para empezar, los temas tratados en esta tesis parecen dividirse en dos grandes bloques: los problemas “físicos”, como el crecimiento de superficies, y los problemas “biológicos”, como el de la desnaturalización térmica del ADN. (Calma, ahora explico lo que es todo esto). Como se verá, el punto de unión es el formalismo matemático común que utilizamos para describir ambos tipos de fenómenos. (No te asustes, las ecuaciones vienen en los siguientes capítulos).

El cemento que une todos los temas tratados en esta memoria está formado por tres ingredientes: se trata de problemas en una dimensión, con desorden y que

admiten una formulación matemática muy parecida. Lo de una dimensión no tiene mucho que entender: una línea es una dimensión, un plano son dos, un cubo es un objeto en tres dimensiones... Pues bien, aquí nos ocuparemos de problemas que se puedan describir matemáticamente en una dimensión.

Lo del desorden puede ser un poco más complejo. Básicamente, lo que se quiere decir con esa palabra es que un sistema no es homogéneo. Así, por ejemplo, un helado de nata es un sistema sin desorden. Sin embargo, si tiene trocitos de chocolate dentro, diseminados de forma más o menos aleatoria, entonces tendríamos que incluir la presencia de los trocitos de chocolate para poder tener una descripción correcta del helado. En esta descripción, por lo tanto, tenemos que introducir el desorden causado por los trocitos de chocolate. Otro ejemplo de desorden podría verse comparando la superficie de una llanura con la de un macizo montañoso. Mientras que para describir matemáticamente la llanura basta la noción de plano, para el macizo no existe ninguna función matemática *suave* que describa su superficie. El macizo es muy irregular y complejo, en este sentido decimos que es desordenado.

El parecido en la formulación matemática de los distintos problemas tratados lo verá quien lea toda la tesis. De momento, se dirá sólo para el que entienda que casi todo el trabajo de la tesis tratará de modelos que se pueden formular por medio de hamiltonianos en una dimensión de tipo *sólido-sobre-sólido*. Principalmente dos juegos de herramientas, simulaciones por ordenador de tipo Monte Carlo y el formalismo del operador de transferencia, permitirán conseguir información a partir de los modelos formulados.

El primero de los problemas por el que nos interesaremos es el de crecimiento de superficies. Al hablar de crecimiento de superficies, se habla del proceso físico por el cual se van depositando partículas de un material sobre un sustrato. De esta forma, la superficie del material depositado está cada vez más lejos del sustrato a medida que se deposita más material: es en este sentido que decimos que la superficie crece. Un problema muy relacionado es el de *mojado* de una pared: la formación de una película líquida sobre un sustrato sólido. La única diferencia con el problema de crecimiento de superficies es que, al hablar de mojado, la superficie que crece es líquida. Y a la hora de escribir ecuaciones, eso nos va a dar casi lo mismo.

Uno de los problemas abiertos más interesantes referentes al crecimiento de superficies es el de la superrugosidad. Un material que crece sobre un sustrato plano presenta una superficie rugosa cuando estamos a temperaturas altas, y una superficie plana cuando la temperatura es baja. Sin embargo, si el sustrato es rugoso (esto es, si como las montañas, tiene desorden), seguimos teniendo una superficie rugosa a altas temperaturas, pero a bajas temperaturas los estudios teóricos hechos hasta ahora predicen una fase *más rugosa todavía*. Los distintos estudios no se acaban de poner de acuerdo sobre las características de esta misteriosa fase superrugosa. El modelo emblemático en el estudio de este problema es el modelo de sine-Gordon (que también es muy importante en la descripción de otro tipo de problemas). (Inexperto, tranquilo; del modelo de sine-Gordon sólo voy a reproducir

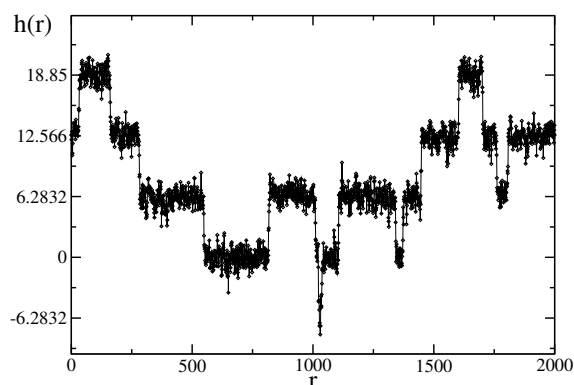


Figura 1.1: Intercara típica descrita por el modelo de sine-Gordon. Como veremos, los escalones que se ven en ella son fundamentales para entender las propiedades del modelo.

aquí el nombre, porque de alguna forma lo tengo que llamar). Matemáticamente, podemos definir una superficie dando la altura de cada punto de la superficie sobre un plano de referencia, por lo tanto, aunque el espacio físico en el que crece la superficie es tridimensional, nos basta con un modelo matemático en dos dimensiones para describirla. Como el estudio del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones es muy complicado tanto analítica como computacionalmente, decidimos simplificar el problema estudiando el modelo en una dimensión, a ver qué se podía aprender. Y, para empezar desde el principio, estudiamos el modelo de sine-Gordon en una dimensión sin desorden. Un ejemplo de las intercaras descritas por este modelo se ve en la figura 1.1. Este estudio, que concluye con el hallazgo de una transición de fase aparente para cualquier tamaño finito del sistema (más abajo digo lo que es una transición de fase), está descrito en el capítulo tres de la memoria. (El capítulo dos, del que no he dicho nada, no es más que una recopilación de la metodología utilizada para abordar la mayoría de los problemas a lo largo de la tesis).

El siguiente paso lógico hubiera sido introducir el desorden en el modelo de sine-Gordon en una dimensión. Pero si hacemos esto tal y como se hace en el modelo en dos dimensiones, no se obtiene nada útil. La razón es que en el modelo de sine-Gordon en una dimensión sólo existe una fase: a cualquier temperatura distinta de cero, la intercara (estamos en una dimensión, así que ya no es una superficie) descrita por el modelo es rugosa. Por lo tanto, no tenemos nada parecido a las fases plana o superrugosa que veíamos en dos dimensiones. Hace falta un modelo que tenga una *transición de fase*: esto es, que tenga dos comportamientos distintos según estemos a altas o a bajas temperaturas. Ejemplos de transiciones de fase son cambios bruscos que se producen en un medio al variar sus condiciones, como la congelación del agua cuando la enfriamos por debajo de cero grados Celsius o su ebullición cuando la calentamos a más de cien. Y ahí, en el asunto de las

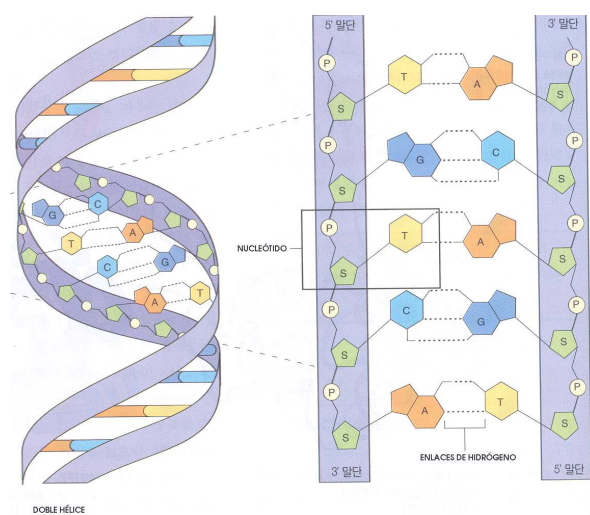


Figura 1.2: Esquema de la molécula de ADN.

transiciones de fase, es donde entra el contenido del siguiente capítulo.

A principios de los años 80 se formularon algunos modelos sencillos en una dimensión para estudiar la transición de mojado. Estos modelos, a diferencia del de sine-Gordon, sí presentan una transición de fase: a bajas temperaturas la pared no está completamente mojada, y sólo pasa a estarlo para temperaturas mayores que una cierta temperatura crítica. Los modelos están matemáticamente muy relacionados con el de sine-Gordon, de hecho, se podría decir también que a bajas temperaturas describen una intercara plana y a altas una intercara rugosa. Hay distintas formas de incluir desorden en estos modelos: a lo largo del capítulo cuarto veremos alguna de ellas y desarrollaremos aproximaciones analíticas para estudiar el efecto del desorden en la transición de fase. Para finalizar el capítulo, veremos que estos mismos modelos, con cierto tipo de desorden, se pueden utilizar para modelar de forma muy sencilla la desnaturalización térmica de la molécula de ADN. La desnaturalización térmica del ADN, muy estudiada experimentalmente, es el proceso por el cual, al aumentar la temperatura a la que se encuentra la molécula, las dos cadenas que forman la doble hélice del ADN se separan la una de la otra, deshaciendo la doble hélice y la molécula tal y como se encuentra dentro de las células de los seres vivos. El estudio de este proceso es de gran importancia, pues algunos procesos biológicos fundamentales, como la replicación del ADN y la lectura de su información genética para la síntesis de proteínas, dependen de la correcta apertura de la doble hélice que forma la molécula.

En la figura 1.2 vemos una representación esquemática de la molécula de ADN. Cada una de las cadenas que forma la doble hélice está formada por un armazón compuesto de azúcares (S en la figura) y fosfatos (P). Los azúcares están ligados a uno de los cuatro tipos posibles de bases nitrogenadas que aparecen en la molécula.

la: adenina (A), guanina (G), timina (T) y citosina (C). Estas cuatro bases son las “letras” que forman el código genético: su ordenación en la molécula de ADN es la que guarda la información contenida en la molécula. En la configuración normal de la molécula, la adenina de una cadena sólo puede unirse, por medio de dos enlaces de hidrógeno (las dos líneas punteadas que unen la A y la T en la figura 1.2), a una timina de la otra cadena. A su vez, la guanina sólo puede unirse a una citosina, pero lo hace por medio de tres enlaces de hidrógeno en lugar de dos. Así pues, sólo hay dos posibles pares de bases: adenina-timina y guanina-citosina.¹ El primer tipo de par es más inestable, al tener sólo dos puentes de hidrógeno, por lo que es más fácil de romper que el par guanina-citosina. Esto significa que al construir modelos para estudiar las propiedades físicas de la molécula, y en particular la desnaturalización térmica, hay que tener en cuenta el efecto introducido por el hecho de que la secuencia genética no es homogénea, esto es, el desorden de la secuencia. Utilizando los modelos sencillos de mojado que se han mencionado antes, mostramos que es posible reproducir con exactitud el efecto que la secuencia genética tiene sobre la temperatura a la cual se produce la desnaturalización. Esto nos lleva a introducir el concepto de la *universalidad en el desorden*: en problemas con desorden, su efecto puede ser tenido en cuenta con modelos muy sencillos, siempre y cuando el desorden haya sido incluido de la forma adecuada en el modelo. Es decir, es más importante la correcta descripción del desorden que la minuciosidad en los detalles del modelo utilizado.

En el capítulo quinto se hace uso de lo estudiado en los dos anteriores, el modelo de sine-Gordon y los modelos con transición de fase en una dimensión, para construir una modificación del modelo de sine-Gordon que sí presenta una transición de fase. Se estudia este nuevo modelo tanto con desorden como sin él. La comparación de los resultados obtenidos en el caso con desorden con estudios previos del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones nos lleva a uno de los principales resultados expuestos en esta tesis: la hipótesis de que la llamada fase superrugosa es en realidad una fase plana dominada por el desorden, que es el causante de los comportamientos no triviales observados en las fases de baja temperatura de estos modelos.

El capítulo sexto trata por completo de la molécula de ADN. Se vuelve a estudiar la transición de desnaturalización del ADN, esta vez utilizando el modelo propuesto por Peyrard, Bishop y Dauxois. Este modelo se basa a su vez en modelos anteriores de la transición de mojado, y es un modelo matemáticamente muy cercano a los otros descritos en esta memoria. Utilizando este modelo estudiamos la desnaturalización de moléculas cortas de ADN, estableciendo teóricamente resultados sobre la formación de burbujas (regiones abiertas en la molécula) y los efectos cooperativos (esto es, de participación simultánea de varios pares de bases) en la transición de desnaturalización en perfecto acuerdo con resultados experimentales previamente publicados. En la segunda parte del capítulo, desarrollamos

¹Esto son los llamados pares de Watson y Crick. Muy raramente pueden formarse otros tipos de pares: no tendremos esta posibilidad en cuenta.

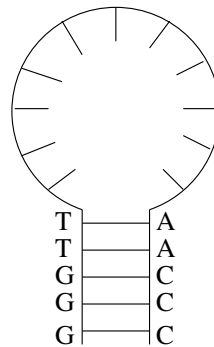


Figura 1.3: Ejemplo esquemático de horquilla de ADN.

un modelo computacional para el estudio de la dinámica de *horquillas* de ADN. Las horquillas se forman cuando tenemos una cadena única de ADN (no las dos cadenas complementarias que forman la molécula tal y como se ve en la figura 1.2). Esa cadena individual tiene en sus dos extremos bases complementarias, de tal forma que los dos extremos de la cadena son capaces de unirse, cerrando así una horquilla. Un ejemplo esquemático puede verse en la figura 1.3. El estudio de estas cadenas aisladas tiene interés porque juegan un papel esencial en muchos procesos metabólicos del ADN, como la replicación, la recombinación, la reparación y la transcripción, y además algunas de estas cadenas individuales son específicamente reconocidas por muchas proteínas. Incluso se ha propuesto la utilización de horquillas de ADN en la lucha contra el virus del SIDA. El estudio teórico de la dinámica de estas cadenas individuales, y en particular de las horquillas que forman, se haya aún en sus comienzos. Veremos que el modelo propuesto puede reproducir cualitativamente la fenomenología observada en los experimentos con horquillas, y nos permitirá arrojar luz sobre el origen físico de los comportamientos observados.

Para finalizar, en el último capítulo se exponen las conclusiones del trabajo desarrollado y se perfilan los principales problemas y cuestiones que quedan aún por abordar. Y tras ello, naturalmente, la bibliografía.

(Neófito, enhorabuena si has sido capaz de llegar hasta aquí. Ya puedes dejar de leer. De aquí en adelante habrá figuras, ecuaciones, cuentas, referencias y lenguaje poco inteligible. Muy desagradable, te lo aseguro.)

2

Metodología

La ciencia [...] consiste en construir la amplia escala desde la pequeña escala, lo mismo que se hace con una gran estatua partiendo de un modelo en miniatura. Esos asuntos son imposibles de escribir en detalle; conocer miles de cosas a través de una sola cosa es un principio de la ciencia [...].

◇ Miyamoto Musashi, *El Libro de Los Cinco Anillos* ◇

En este capítulo se hará un breve repaso de las principales herramientas utilizadas en esta la tesis: los métodos de Monte Carlo y el formalismo del operador de transferencia.

2.1. Un poco de Mecánica Estadística de equilibrio

Antes de empezar con otra cosa, vamos a introducir los conceptos mínimos de Mecánica Estadística que serán necesarios para tener una base a la que referirnos en secciones posteriores.

En 1902, Gibbs (Gibbs 1902) mostró que para un sistema en equilibrio térmico en contacto con un baño térmico a temperatura T , la probabilidad de ocupación de un estado μ es

$$p_{\mu} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-E_{\mu}/k_B T}, \quad (2.1)$$

donde E_μ es la energía del estado μ y k_B es la constante de Boltzmann. Denotaremos, como es habitual, a la cantidad $(k_B T)^{-1}$ con el símbolo β . La constante de normalización \mathcal{Z} es la **función de partición**, y su valor está dado por:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\mu} e^{-\beta E_\mu}, \quad (2.2)$$

(en caso de un sistema con grados de libertad continuos, la suma debe sustituirse por una integral sobre todo el espacio de configuraciones). La distribución de probabilidad (2.1) es conocida como **distribución de Boltzmann**. En esta memoria, la energía generalmente la definiremos por medio del hamiltoniano del sistema, que denotaremos con \mathcal{H} . Así pues, en las fórmulas de este capítulo las notaciones E y \mathcal{H} son intercambiables.

A partir de la ecuación (2.1) tenemos que el valor medio de una cantidad Q para un sistema en equilibrio térmico es:

$$\langle Q \rangle = \sum_{\mu} Q_{\mu} p_{\mu} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}. \quad (2.3)$$

Por ejemplo, el valor medio de la energía $\langle E \rangle$, que es lo que en termodinámica se llama energía interna U , viene dado por:

$$U = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\mu} E_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}. \quad (2.4)$$

Usando la ecuación (2.2) vemos que se puede escribir esto como una derivada de la función de partición:

$$U = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta}. \quad (2.5)$$

El calor específico es la derivada de la energía interna respecto a la temperatura:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \log \mathcal{Z}}{\partial \beta^2}. \quad (2.6)$$

Sin embargo, de la termodinámica sabemos que el calor específico también está relacionado con la entropía:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = -\beta \frac{\partial S}{\partial \beta}. \quad (2.7)$$

Igualando estas dos expresiones para C e integrando con respecto a β , encontramos la siguiente expresión para la entropía:

$$S = -k_B \beta \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} + k_B \log \mathcal{Z}. \quad (2.8)$$

La constante de integración que debería aparecer en esta ecuación se hace cero en virtud del tercer principio de la termodinámica. Usando las ecuaciones (2.5) y (2.8) se puede escribir la energía libre del sistema de la siguiente forma:

$$F = U - TS = -k_B T \log \mathcal{Z}. \quad (2.9)$$

Hemos visto que podemos calcular U , F , C y S directamente a partir de la función de partición \mathcal{Z} . Pero aún se puede ir un poco más lejos. Las variables de un sistema tienen variables conjugadas que representan la respuesta del sistema a cambios en la primera variable. Así, por ejemplo, la presión p es la variable conjugada del volumen, V ; la magnetización M es la variable conjugada del campo magnético aplicado, B . La termodinámica nos enseña que una variable se obtiene a partir de su conjugada como derivada de la energía libre:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}, \quad (2.10)$$

$$M = \frac{\partial F}{\partial B}. \quad (2.11)$$

Vemos así que el conocimiento de la dependencia de la función de partición con la temperatura y demás parámetros del sistema nos proporciona una información termodinámica completa del sistema estudiado.

Hasta aquí puede llegar la termodinámica. Sólo es posible obtener información sobre magnitudes macroscópicas, pero no sobre sus fluctuaciones. Sin embargo, la mecánica estadística nos permite obtener información muy útil acerca de estas fluctuaciones de los valores instantáneos de una variable con respecto al valor medio de la variable en equilibrio. Así, por ejemplo, la desviación cuadrática media de los valores instantáneos de la energía con respecto a su valor medio $U = \langle E \rangle$ es:

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2. \quad (2.12)$$

Podemos calcular $\langle E^2 \rangle$ a partir de derivadas de la función de partición de una forma similar a como calculábamos $\langle E \rangle$:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\mu} E_{\mu}^2 e^{-\beta E_{\mu}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2}. \quad (2.13)$$

Así:

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} - \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right]^2 = \frac{\partial^2 \log \mathcal{Z}}{\partial \beta^2}. \quad (2.14)$$

Usando la ecuación (2.6) podemos escribir esto como:

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{C}{k_B \beta^2}. \quad (2.15)$$

Como veremos más adelante, esta relación entre las fluctuaciones de la energía y el calor específico nos será muy útil a la hora de realizar simulaciones.

2.2. Métodos de Monte Carlo

En esta sección se introducirán brevemente los conceptos básicos de la simulación con métodos de Monte Carlo. Casi toda la información (al igual que, por cierto, la de la sección anterior) está sacada de la referencia (Newman y Barkema 1999), un libro muy interesante que cubre diversos temas dentro del campo de la simulación de Monte Carlo en mecánica estadística.

2.2.1. Brevísimas introducción histórica

Por métodos de Monte Carlo podemos entender, de forma amplia, aquellos métodos que utilizan números aleatorios (más frecuentemente, números pseudoaleatorios) para resolver problemas (habitualmente, en Física, pero también y cada vez más en diversos campos de las Matemáticas, la Economía, la Sociología, la Biología o la Química, por poner ejemplos). Podemos entender los algoritmos de Monte Carlo como contrapuestos a los algoritmos deterministas. Aunque hoy en día están íntimamente ligados al uso de ordenadores, su existencia precede en mucho a la del ordenador. Bajo el nombre de *muestreo estadístico*, desde al menos el siglo XVIII se sabe de su uso para estimar integrales. A lo largo de la segunda mitad del siglo XIX y principios del XX estos métodos se fueron desarrollando y perfeccionando, aunque no fue hasta los años 30 del siglo XX que se tiene noticia de una aplicación seria del muestreo estadístico a la resolución de problemas de investigación en Física. De acuerdo a su estudiante Emilio Segrè (Segrè 1980), algunos de los métodos que utilizó Fermi para estudiar la difusión de neutrones eran, en todo menos en el nombre, los métodos de Monte Carlo que Ulam y Metropolis reinventarían en la década siguiente.

La auténtica cuna a partir de la cual empezaron a crecer los métodos de Monte Carlo fue el laboratorio de Los Alamos durante la época del Proyecto Manhattan. Se dice que la idea de aplicar métodos estadísticos a problemas físicos se le ocurrió a Stam Ulam mientras jugaba un solitario con las cartas. Aburrido del juego, se propuso calcular la probabilidad de ganar en el juego en cuestión (un tipo de solitario llamado “Canfield” en inglés). Desesperado por la complejidad de la combinatoria involucrada en el cálculo, se le ocurrió pensar que podría hallar una respuesta aproximada jugando muchas partidas y viendo cuántas veces ganaba. En aquellos días, la mente de Ulam nunca estaba lejos del nuevo juguete de Los Alamos: el computador ENIAC, un cacharro con 18000 válvulas de vacío. Inmediatamente se le ocurrió que el computador podría ser programado para jugar las partidas por él de forma mucho más rápida. De ahí a pensar en aplicar el mismo método para resolver problemas físicos, ya no había más que un paso. Le contó su idea a John Von Neumann, e inmediatamente se pusieron a hacer planes y cálculos. El término Monte Carlo lo acuñaría poco después, en 1949, Nicholas Metropolis para referirse a este tipo de métodos. Precisamente fue Nick Metropolis, quien junto con Marshall y Arianna Rosenbluth y Edward y Mici Teller, dieron el pistoletazo

de salida de los métodos de Monte Carlo de cara a la comunidad científica, con la publicación en 1953 del artículo en el que se describe el algoritmo que hoy en día lleva el nombre de Metropolis (Metropolis et al. 1953). Desde entonces, se ha recorrido un largo camino en el desarrollo de nuevos y poderosos algoritmos. Casi tanto como desde los mastodónticos ENIAC y MANIAC de Los Alamos a los modernos ordenadores.

2.2.2. El mecanismo de los métodos de Monte Carlo

Como hemos visto, la forma de obtener el valor medio de una cantidad Q es promediando sobre todos los estados μ del sistema, pesando cada uno con su factor de Boltzmann:

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}. \quad (2.16)$$

Sin embargo, esta suma (integral en el caso continuo) es por lo general intratable en sistemas reales, a menos que sean muy pequeños. Lo que hacen las técnicas de Monte Carlo es seleccionar un subconjunto de estados de forma aleatoria utilizando alguna distribución de probabilidad p_{μ} especificada por el algoritmo utilizado en particular. En el caso de seleccionar M estados $\{\mu_1 \dots \mu_M\}$, la mejor estimación que podemos hacer de Q es:

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}}. \quad (2.17)$$

A Q_M se le llama el **estimador** de Q . Tiene la propiedad, en la que se basan los métodos de Monte Carlo, de que cuanto mayor sea el número de estados muestreados la estimación que hace de $\langle Q \rangle$ es cada vez mejor, y en el límite $M \rightarrow \infty$ tenemos que $Q_M = \langle Q \rangle$.

¿Con qué distribución de probabilidad p_{μ} muestreamos nuestro sistema? Existen varias respuestas en función del método de Monte Carlo elegido. Una de las más habituales (utilizada, por ejemplo, en el algoritmo de Metropolis) es utilizar $p_{\mu} = \mathcal{Z}^{-1} e^{-\beta E_{\mu}}$. Utilizando esta probabilidad, el estimador de $\langle Q \rangle$ toma la sencilla forma:

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i}. \quad (2.18)$$

Otra posibilidad es la utilizada en los métodos de muestreo entrópico, que muestrean el sistema utilizando una probabilidad p_{μ} proporcional a la inversa de la densidad de estados, $[\rho(E_{\mu})]^{-1}$.

Procesos de Markov

Una cuestión importante es cómo generamos los estados con los que muestreamos el sistema. Podríamos generarlos de forma aleatoria, pero entonces la inmensa mayoría de los estados generados serían muy poco representativos del estado del sistema en el equilibrio térmico, y haría falta generar un número astronómico de estados distintos, muchos más de los accesibles en el tiempo de una simulación, para conseguir un correcto muestreo de la región del espacio de fases en la que se encuentran los estados representativos del equilibrio térmico. La solución a este problema que utilizan la mayoría de los métodos de Monte Carlo es seleccionar un estado nuevo ν a partir del último estado μ que se haya generado. Un proceso en que los nuevos estados dependen solamente del último estado del sistema y no de cómo se llegó hasta él (esto es, un proceso sin memoria) se llama **proceso de Markov**. Así, podremos pasar de un estado μ a un estado ν con una probabilidad $P(\mu \rightarrow \nu)$. Para que el proceso sea auténticamente de Markov, la probabilidad $P(\mu \rightarrow \nu)$ debe cumplir dos condiciones: no debe variar a lo largo de la simulación (no depende del tiempo) y debe depender sólo de las propiedades de los estados μ y ν , y no de cualquier otro estado por el que haya pasado el sistema. Por supuesto, las probabilidades de transición deben cumplir la condición:

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1. \quad (2.19)$$

¡Ojo! El nuevo estado ν puede ser el mismo que el antiguo μ , así que la probabilidad de que el sistema permanezca en el mismo estado, $P(\mu \rightarrow \mu)$, no tiene por qué ser cero. De hecho, generalmente no lo será.

En la mayoría de las simulaciones de Monte Carlo se utiliza un proceso de Markov repetidamente para generar una **cadena de Markov** de estados. El proceso de Markov debe escogerse de tal manera que finalmente consigamos una sucesión de estados dada por la distribución de Boltzmann. El tiempo que tarda el sistema en alcanzar una cadena de estados que cumplan esta distribución se llama **tiempo de equilibrado** o **tiempo de termalización**. Este tiempo dependerá, entre otras cosas, del tipo de algoritmo utilizado y de la condición inicial del sistema desde la que empezamos la simulación. Para conseguir que la cadena de Markov generada tienda a representar finalmente la distribución de Boltzmann, se suelen imponer dos condiciones: “ergodicidad” y “balance detallado”.

Ergodicidad

La **condición de ergodicidad** requiere que un proceso de Markov pueda alcanzar cualquier estado del sistema a partir de cualquier otro estado del sistema dado, si se espera lo suficiente. Cada estado ν aparece con una probabilidad p_{ν} , distinta de cero en la distribución de Boltzmann. Si desde otro estado μ nunca pudiéramos

alcanzar el estado ν , es evidente que la cadena de Markov de estados que generemos no representará la correcta distribución de Boltzmann. En otras palabras, la condición de ergodicidad nos exige que nuestra simulación sea capaz de visitar el estado de fases completo.

Aunque es muy deseable respetarla, en ocasiones es preciso prescindir de la condición de ergodicidad. Puede ocurrir que sea más interesante que un algoritmo de Monte Carlo reproduzca de la forma más fiel posible la dinámica de un sistema, aún a costa de que la descripción termodinámica que la simulación proporcione del sistema pueda no ser completamente correcta. Bajo ciertas condiciones, se puede prescindir de la condición de ergodicidad para conseguir una representación mejor de la dinámica con la cual evoluciona el sistema.

Balance detallado

Para asegurarnos de que nuestra simulación acabará llegando a un estado de equilibrio, es necesario imponer que la probabilidad con la que la simulación hace una transición hacia el estado μ sea la misma que la probabilidad con la que lo abandona. Matemáticamente podemos expresar esto de la siguiente manera:

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.20)$$

Usando la ecuación (2.19) podemos simplificar la condición anterior:

$$p_{\mu} = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.21)$$

Para cualquier conjunto de probabilidades $P(\mu \rightarrow \nu)$ que satisfagan esta ecuación, la distribución de probabilidad p_{μ} será una distribución de equilibrio de la dinámica del proceso de Markov. Desgraciadamente, esta condición no es suficiente para garantizar que la distribución de probabilidad tienda a p_{μ} desde cualquier estado del sistema por mucho tiempo que dure la simulación. Puede ocurrir que se alcance un ciclo límite y, de esta forma, nunca se llegue a tener nada parecido a la distribución de probabilidad deseada. Para evitar este problema recurrimos a imponer una condición aún más restrictiva sobre las probabilidades de transición:

$$p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.22)$$

Esta es la condición de **balance detallado**. Es evidente que cualquier conjunto de probabilidades de transición que satisfagan balance detallado satisfacen también la condición (2.20). Se puede demostrar, además, que esta condición elimina los ciclos límites. Lo que nos impone la condición de balance detallado es que, en media, el sistema pasa tantas veces del estado μ al estado ν como del estado ν al μ . Esto tiene también una ventaja física. La mayoría de los sistemas que interesa simular

siguen las leyes de la mecánica clásica o cuántica. Ambas mecánicas son invariantes bajo inversión temporal. Con la condición de balance detallado, una simulación también lo es, siendo así una representación más adecuada de lo que se observa en la naturaleza.

Si la distribución de probabilidad que queremos que sigan los estados generados por nuestro proceso de Markov es la distribución de Boltzmann, la condición de balance detallado adopta la siguiente forma:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.23)$$

Cualquier proceso de Markov que construyamos cuyas probabilidades de transición satisfagan la condición anterior y al mismo tiempo la de ergodicidad nos asegura que la distribución de equilibrio de la cadena de Markov generada será la distribución de Boltzmann. Eso sí, no sabemos nada sobre cuánto se tarda en alcanzar esa distribución de equilibrio, ni de cuántos estados habrá que generar luego para conseguir un muestreo suficiente del espacio de fases del problema.

Tasas de aceptación

Podemos partir la probabilidad de transición en dos partes:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu). \quad (2.24)$$

La cantidad $g(\mu \rightarrow \nu)$ es la **probabilidad de selección**, que es la probabilidad de que, dado un estado inicial μ , nuestro algoritmo genere como posible nuevo estado el ν . $A(\mu \rightarrow \nu)$ es la **tasa de aceptación** (llamada también a veces “probabilidad de aceptación”). La tasa de aceptación nos dice que si a partir del estado μ generamos un estado ν , aceptaremos ese cambio con probabilidad $A(\mu \rightarrow \nu)$. Esto nos da completa libertad sobre el modo en que se generan estados nuevos (esto es, la probabilidad de selección $g(\mu \rightarrow \nu)$), pues la condición de balance detallado lo único que fija es la razón:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)}. \quad (2.25)$$

La razón $A(\mu \rightarrow \nu)/A(\nu \rightarrow \mu)$ puede tomar cualquier valor entre cero e infinito, lo que significa que tanto $g(\mu \rightarrow \nu)$ como $g(\nu \rightarrow \mu)$ pueden tomar cualquier valor que queramos (entre 0 y 1, evidentemente).

Así pues, para crear un algoritmo de Monte Carlo generamos estados nuevos ν a partir de estados viejos μ con un conjunto de probabilidades $g(\mu \rightarrow \nu)$, y luego aceptamos o rechazamos esos estados nuevos con tasas de aceptación $A(\mu \rightarrow \nu)$ que satisfagan la ecuación 2.25. Si el algoritmo es ergódico y cumple balance detallado, produciremos una cadena de estados que, cuando el algoritmo alcance el equilibrio, aparecerán con la probabilidad de Boltzmann correcta.

2.2.3. El algoritmo de Metropolis

El algoritmo de Metropolis fue el primer algoritmo de Monte Carlo publicado, y sigue siendo el más conocido y, posiblemente, el más utilizado. En el algoritmo de Metropolis se escogen las probabilidades de selección $g(\mu \rightarrow \nu)$ de tal forma que sean todas iguales. Por ejemplo, en un modelo de Ising se escogería un espín al azar y se le daría la oportunidad de cambiar de signo. Así, si hubiera N espines, se tendría que la probabilidad de seleccionar un nuevo estado que se diferencia del anterior sólo en el signo de un único espín es $g(\mu \rightarrow \nu) = g(\nu \rightarrow \mu) = 1/N$. En un modelo en el que sobre un red estuviera definida una variable continua x_i en cada nodo i de la red, se elegiría un nodo i al azar, y después se generaría de alguna forma aleatoria un nuevo valor x'_i , de tal forma que la probabilidad de proponer x'_i a partir de x_i sea la misma que la de proponer x_i a partir de x'_i . De esta forma, de nuevo se cumple que $g(\mu \rightarrow \nu) = g(\nu \rightarrow \mu)$. Una vez elegido el movimiento que vamos a proponer en el sistema, debemos decidir si aceptarlo o no. Llegados a este punto la explicación más clara posible es la dada en el artículo en el que originalmente se explicó este algoritmo (Metropolis et al. 1953):

“Entonces calculamos el cambio en la energía del sistema debida al movimiento, ΔE . Si $\Delta E < 0$, esto es, si el movimiento lleva al sistema a un estado de energía más baja, aceptamos el movimiento y ponemos el sistema en el nuevo estado. Si $\Delta E > 0$, aceptamos el movimiento con probabilidad $\exp(-\Delta E/k_B T)$; esto es, tomamos un número aleatorio ξ entre 0 y 1, y si $\xi < \exp(-\Delta E/k_B T)$, movemos el sistema al nuevo estado. Si $\xi > \exp(-\Delta E/k_B T)$, devolvemos el sistema a su antiguo estado. Entonces, tanto si el movimiento ha sido permitido como si no, esto es, tanto si estamos en un estado diferente o en el estado original, consideramos que estamos en un nuevo estado en lo que a calcular medias se refiere.”

Una pequeña sutileza respecto a esta definición del algoritmo. Se puede observar que no dice explícitamente qué hacer cuando la energía del estado propuesto es la misma que la del estado original. En ese caso, $\Delta E = 0$ y, se mire como se mire, el movimiento debe ser aceptado. Tampoco dice qué hacer si $\xi = \exp(-\Delta E/k_B T)$. Teóricamente, la probabilidad de que un número real generado en un intervalo coincida con un número dado es nula, así que no debemos preocuparnos por esto. Sin embargo, como la precisión del ordenador en el que se realiza la simulación será limitada, se elige un convenio para aceptar o rechazar el movimiento en caso de que ocurra eso, y listo. Si la simulación está bien hecha, esto no debe tener ninguna influencia sobre ella.

En el lenguaje de las probabilidades de selección y tasas de aceptación, esto se resume de la siguiente manera. Dado que elegimos los candidatos a estados nuevos imponiendo que $g(\mu \rightarrow \nu) = g(\nu \rightarrow \mu)$, la condición de balance detallado de la

ecuación (2.25) adopta la forma:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} = e^{-\beta\Delta E}. \quad (2.26)$$

La definición del algoritmo de Metropolis nos dice que debemos escoger la tasa de aceptación de la siguiente manera:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{si } E_\nu - E_\mu > 0, \\ 1 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (2.27)$$

La correcta elección de la probabilidad de selección garantiza la ergodicidad del algoritmo. Como se puede comprobar fácilmente, esta tasa de aceptación hace que se verifique la condición de balance detallado.

2.2.4. El algoritmo de baño térmico

Otra familia de algoritmos son los de baño térmico, una buena descripción de los cuales se puede encontrar en la referencia (Toral 1994). Los algoritmos de baño térmico se caracterizan porque en ellos el nuevo valor que se propone para una variable no depende de su valor anterior, sino de los valores del resto de las variables del sistema (no necesariamente todas). Así, por ejemplo, en un modelo de Ising con el algoritmo de Metropolis elegíamos un espín y proponíamos cambiarle el signo. En un algoritmo de baño térmico se elegirá un espín, pero el nuevo valor propuesto para ese espín se elegirá en función del resto de espines del sistema, y podría ser que se propusiera el mismo valor que el espín tenía originalmente. Así pues, en este tipo de algoritmos, se elige la variable a la que se le va a dar la oportunidad de cambiar de valor, y el resto del sistema, que permanece constante, actúa como un **baño térmico** que determina el posible nuevo valor de la variable elegida.

En el trabajo recogido en esta memoria, sólo se utilizan algoritmos de baño térmico para simular sistemas definidos en redes unidimensionales de N nodos en una dimensión cuyo hamiltoniano consta de un acoplamiento cuadrático entre próximos vecinos y un potencial que actúa de forma local sobre cada nodo de la red. Estos hamiltonianos tienen la siguiente forma (supónganse condiciones de contorno periódicas):

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{J}{2} (h_{i+1} - h_i)^2 + V(h_i) \right\}, \quad (2.28)$$

donde J es la constante de acoplamiento, h_i es una variable real definida en cada nodo i de la red y que toma valores en $(-\infty, \infty)$ o en $[0, \infty)$, y $V(h_i)$ es el potencial que actúa sobre cada nodo. La razón de utilizar la letra h para denotar las variables es que el primer uso que veremos de este tipo de modelos es para

modelar crecimiento de intercaras, donde la variable h representa la altura (*height*) de la intercara sobre algún sustrato o altura de referencia. El algoritmo de baño térmico aprovecha el carácter gaussiano de las fluctuaciones debidas al acoplamiento armónico para proponer nuevos valores de las variables h_i a partir de una distribución gaussiana. Para ver cómo lo hace, vamos a hacer una derivación (sin demasiado rigor) del algoritmo a utilizar.

En primer lugar, separamos el hamiltoniano en la parte armónica (gaussiana) y la parte del potencial: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_g + \mathcal{H}_V$. Ahora suponemos que queremos simular sólo con el hamiltoniano \mathcal{H}_g , esto es, generar nuevos estados con la distribución de probabilidad $p_\mu = e^{-\beta\mathcal{H}_g} / \mathcal{Z}_g$, donde \mathcal{Z}_g es la función de partición asociada al hamiltoniano \mathcal{H}_g . Elegimos un nodo i al azar, y suponemos que en todos los demás la variables $h_{j \neq i}$ están fijas e inmutables. Así pues, la variable h_i está inmersa en un baño térmico compuesto por el resto de variables h_j con $j \neq i$. En este baño térmico, el valor de equilibrio de h_i es aquel que minimiza \mathcal{H}_g . Pero esto se produce cuando $\delta\mathcal{H}_g / \delta h_i = 0$. La parte de \mathcal{H}_g que depende sólo de h_i es:

$$\mathcal{H}_g^i = J[h_i^2 - h_i(h_{i+1} + h_{i-1})], \quad (2.29)$$

de donde podemos ver que el valor de equilibrio de h_i es:

$$\frac{\delta\mathcal{H}_g}{\delta h_i} = \frac{\delta\mathcal{H}_g^i}{\delta h_i} = J[2h_i - (h_{i+1} + h_{i-1})] = 0 \Rightarrow h_i = \frac{h_{i+1} + h_{i-1}}{2}. \quad (2.30)$$

Como la única variable es h_i , nos da igual trabajar con la distribución de probabilidad $e^{\beta\mathcal{H}_g}$ o con $e^{\beta\mathcal{H}_g^i}$ (la contribución de los h_j constantes se elimina al normalizar). A partir de todo lo anterior, vemos que $e^{\beta\mathcal{H}_g^i}$ es una distribución gaussiana ($e^{(x-\bar{x})^2/2\sigma^2}$) con media $\bar{x} = (h_{i+1} + h_{i-1})/2$ y varianza y desviación típica:

$$2\sigma^2 = (\beta J)^{-1} \Rightarrow \sigma^2 = (2\beta J)^{-1} \rightarrow \sigma = \sqrt{(2\beta J)^{-1}}. \quad (2.31)$$

Para simular una distribución gaussiana, sólo tenemos que proponer nuevos valores de la variable gaussiana dados por la media más una fluctuación dependiente de la desviación típica de la distribución. En el caso que nos ocupa, el nuevo valor de la variable, h'_i , lo obtenemos de la siguiente expresión:

$$h'_i = \frac{h_{i-1} + h_{i+1}}{2} + \xi \sqrt{(2\beta J)^{-1}} \quad (2.32)$$

donde ξ es un ruido blanco gaussiano con $\langle \xi \rangle = 0$ y $\langle \xi^2 \rangle = 1$. Sólo hay una pequeña precaución: cuando h_i está definida en $[0, \infty)$, si obtenemos un valor $h'_i < 0$ debemos rechazarlo y considerar que en este paso de la simulación el valor de h_i sigue siendo el mismo que en el paso anterior. Esto no debe verse como un rechazo de la propuesta (que es una propuesta imposible en este caso), más bien debe interpretarse como que la nueva propuesta coincide con el valor antiguo.

Que este algoritmo es ergódico es evidente, pues en cada paso de la simulación podemos cambiar el valor de la h_i elegida (recordemos que en cada paso elegimos un nodo i al azar) por cualquier otro valor posible de la variable, por lo que en teoría en un número finito de pasos se podría pasar de un estado del sistema a cualquier otro. Veamos qué sucede con el balance detallado. La gran ventaja del algoritmo propuesto para la simulación de \mathcal{H}_g es que su tasa de aceptación es 1: todos los nuevos valores propuestos son automáticamente aceptados. Así pues, $A(\mu \rightarrow \nu) = A(\nu \rightarrow \mu) = 1$. La condición de balance detallado (2.23) queda entonces:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(\mathcal{H}_g^\nu - \mathcal{H}_g^\mu)}. \quad (2.33)$$

Pero la probabilidad de selección $g(\mu \rightarrow \nu)$, como hemos visto, no depende del estado inicial μ (es independiente de h_i). La probabilidad de elegir un nodo i determinado es $1/N$, la de generar un nuevo valor h_ν está dada por la distribución gaussiana $e^{(h_\nu - \bar{h})^2 / 2\sigma^2} = e^{-\beta J(h_\nu - \bar{h})^2}$, que como hemos visto representa la misma distribución de probabilidad que $e^{-\beta \mathcal{H}_g^\nu}$. Por lo tanto, la condición de balance detallado queda:

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{(1/N)e^{-\beta J(h_\nu - \bar{h})^2}}{(1/N)e^{-\beta J(h_\mu - \bar{h})^2}} = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_g^\nu}}{e^{-\beta \mathcal{H}_g^\mu}} = e^{-\beta(\mathcal{H}_g^\nu - \mathcal{H}_g^\mu)}. \quad (2.34)$$

Tenemos, por lo tanto, un algoritmo para simular la parte gaussiana del hamiltoniano, que es ergódico y que verifica balance detallado, con la gran ventaja además de que las propuestas se aceptan siempre. ¿Cómo podemos utilizarlo para simular el hamiltoniano completo (2.28)? El truco está en que podemos ahora imponer una nueva tasa de aceptación que haga que el algoritmo verifique balance detallado para el potencial $V(h_i)$ deseado. Si mantenemos el mismo esquema de propuesta de nuevos estados, es evidente que el algoritmo siempre será ergódico. La condición de balance detallado es ahora:

$$\begin{aligned} \frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} &= \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(\mathcal{H}^\nu - \mathcal{H}^\mu)} \\ &= e^{-\beta(\mathcal{H}_g^\nu + \mathcal{H}_V^\nu - \mathcal{H}_g^\mu - \mathcal{H}_V^\mu)} = e^{-\beta(\mathcal{H}_g^\nu - \mathcal{H}_g^\mu)} e^{-\beta(\mathcal{H}_V^\nu - \mathcal{H}_V^\mu)} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Por lo tanto, si mantenemos el esquema de propuesta que hemos visto, la ecuación (2.33) me dice que puedo simular un hamiltoniano con cualquier potencial si escojo una tasa de aceptación que cumpla:

$$\frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(\mathcal{H}_V^\nu - \mathcal{H}_V^\mu)} \quad (2.36)$$

Análogamente a como se elige la tasa de aceptación en el algoritmo de Metropolis, podemos cumplir le exigencia anterior sencillamente haciendo:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta[V(h_\nu) - V(h_\mu)]} & \text{si } V(h_\nu) - V(h_\mu) > 0, \\ 1 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (2.37)$$

Así, la receta final de nuestro algoritmo de baño térmico es:

- Se escoge un nodo i aleatoriamente.
- Se propone un nuevo valor h'_i para la variable h_i siguiendo la ecuación (2.32).
- Se acepta o rechaza esa propuesta con la tasa dada por (2.37).

La ventaja de este algoritmo frente al de Metropolis es que proponemos los nuevos valores de una forma óptima, y además sólo necesitamos evaluar una parte del hamiltoniano para decidir si aceptamos o rechazamos el cambio. En el algoritmo de Metropolis tendríamos que decidir primero *a priori* el esquema de propuestas a utilizar, y después evaluar la expresión completa del hamiltoniano para decidir si aceptar o rechazar el cambio. Por otro lado, el algoritmo de baño térmico que se ha expuesto aquí tiene el inconveniente de que sólo se puede utilizar con modelos cuyo hamiltoniano tenga un acoplamiento armónico.

2.2.5. Templado paralelo

El algoritmo de templado paralelo (*parallel tempering*) se diferencia de los explicados anteriormente en que no muestrea la distribución de Boltzmann de un único sistema, sino que muestrea una distribución generalizada formada por varias copias (*réplicas*) de un sistema a temperaturas diferentes. En este sentido de recurrir a distribuciones de probabilidad generalizadas, podemos decir que este algoritmo pertenece a la familia de los métodos de Monte Carlo de colectividad extendida, dentro de los que entrarían también, por ejemplo, los métodos de Monte Carlo multicanónicos. El método de templado paralelo fue propuesto independientemente durante el periodo 1990-1994 en una serie de contextos diferentes (Geyer 1991; Hukushima et al. 1996; Iba 2000; Kimura y Taki 1991) (aunque ya en 1986 Swendsen y Wang (Swendsen y Wang 1986) habían propuesto un algoritmo que utilizaba varias réplicas en paralelo), y es por ello que también se conoce con una serie de nombres distintos: algoritmo de Monte Carlo de Intercambio (*Exchange Monte Carlo algorithm*), algoritmo de Cadena Acoplada (*Coupled Chain algorithm*), Templado Paralelo de Tiempo Homogéneo (*Time-homogeneous Parallel Annealing*), algoritmo de Cadena de Markov Múltiple (*Multiple Markov Chain algorithm*). Las fuentes más importantes de la descripción del método recogida en esta memoria son las referencias (Iba 2001; Newman y Barkema 1999) y la experiencia del propio autor.

La esencia del método es sencilla. Trabajamos simultáneamente con varias copias a distintas temperaturas del sistema que nos interesa. Simulamos cada una de ellas individualmente utilizando el algoritmo que más nos convenga, por ejemplo, el de Metropolis, el de baño térmico o cualquier otro. Cada cierto tiempo (ya discutiremos esto) proponemos intercambiar el estado completo de cada réplica por el de

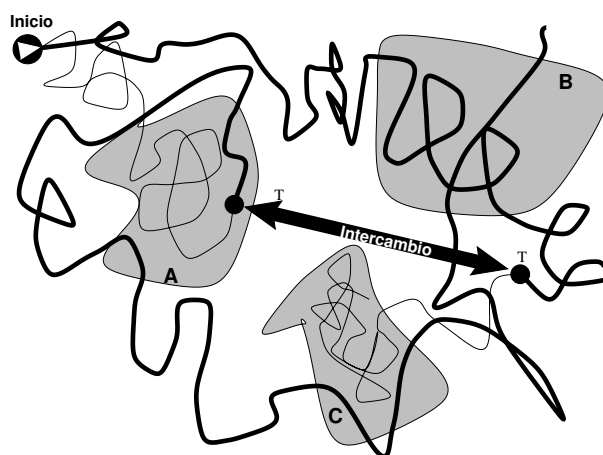


Figura 2.1: Ejemplo de trayectorias en el espacio de fases de dos réplicas distintas del sistema durante una simulación de templado paralelo.

la temperatura vecina. Si denotamos la diferencia de energía entre las dos réplicas entre las que proponemos el intercambio como $\Delta E = E_{alta} - E_{baja}$, donde E_{alta} es la energía de la réplica que está a mayor temperatura y E_{baja} la de la réplica a temperatura menor, la probabilidad de aceptar el intercambio es:

$$A = \begin{cases} e^{-(\beta_{baja} - \beta_{alta})\Delta E} & \text{si } \Delta E > 0, \\ 1 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (2.38)$$

Este esquema tan sencillo es el templado paralelo. Su principal ventaja es que, al estar intercambiando constantemente entre sistemas a distintas temperaturas, ayuda a sacar las simulaciones realizadas a bajas temperaturas de posibles estados metaestables (mínimos locales de la energía libre) en los que pudieran caer, sobre todo cuando hablamos de sistemas desordenados. Al llevar estas configuraciones atrapadas a temperaturas altas, les es posible con más facilidad escapar de estos estados, impidiendo así que nuestra simulación se quede atascada por largos periodos de tiempo. Podemos ver una representación gráfica de esto en la figura 2.1. En ella vemos una representación idealizada de la trayectoria en el espacio de fases de dos réplicas del sistema a dos temperaturas distintas. Ambas comienzan con la misma condición inicial, y la réplica que está a menor temperatura tiene su trayectoria indicada con una línea más fina que la de la réplica a temperatura mayor. Las regiones sombreadas, denotadas con las letras A , B y C denotan regiones con mínimos de la energía libre en el que las simulaciones tienden a quedarse atrapadas. Vemos que la réplica que inicialmente está a una temperatura más baja queda enseguida atrapada en la región A , y de esta forma deja de muestrear el espacio de fases de forma eficiente. Sin embargo, la réplica a mayor temperatura no tiene ningún problema para escapar de la región B . Hasta aquí las dos réplicas han sido simuladas independientemente utilizando cualquier algoritmo al uso, por ejemplo,

el de Metropolis. En el punto señalado por la flecha que pone “Intercambio”, se propone y acepta un intercambio entre las dos réplicas. Con ello, como vemos en la figura, la réplica de temperatura alta pasa a ser la de baja y viceversa. Ahora, a la réplica que estaba atrapada en la región A le resulta sencillo escapar de ella, al estar a una temperatura mayor. Sin embargo, la otra, que ahora está a temperatura baja, cae atrapada en la región C . Futuras iteraciones de templado paralelo la sacarán de ahí en algún momento. Otra de las ventajas del método es que, como las iteraciones de simulado paralelo tienden a intercambiar las réplicas de modo que posiciona cada una en una temperatura más acorde con la “temperatura efectiva” de la réplica (aquella que deduciríamos que tiene viendo sólo su configuración en el instante dado de proponer el intercambio), se favorece un equilibrio mucho más rápido de la simulación. También es conveniente el hecho de que, para cada temperatura estudiada, la estadística que se realiza proviene del conjunto de réplicas que van pasando por esa temperatura, de modo que los resultados finales no dependen tanto de los sesgos que la caída en estados metaestables producen en simulaciones independientes.

Para poder abordar las sutilezas que entraña el método de simulado paralelo, debemos explicar la técnica con un poco más de detalle y rigor. De paso, mostraremos que la técnica cumple balance detallado (que es ergódica es evidente, siempre y cuando el algoritmo que utilicemos para la simulación individual de las réplicas lo sea). Las dos preguntas principales que nos planteamos son “¿cada cuánto debemos proponer un intercambio entre réplicas?” y “¿cuál es la distribución óptima de temperaturas a las que simular las réplicas?”. La más sencilla de contestar es la primera de estas preguntas.

Si intercambiamos las réplicas con demasiada frecuencia, no damos tiempo a cada una de ellas a evolucionar de modo que alcancen un estado que sea suficientemente diferente del que tenían al intentar el anterior intercambio. Así, podemos cambiar la temperatura de una réplica atrapada en un mínimo de la energía libre por otra más alta, pero si luego, al tener la temperatura más alta, no dejamos el número suficiente de pasos de simulación normal para que escape de ese mínimo, puede que en el siguiente intento de intercambio la volvamos a llevar a la temperatura baja, con lo que seguirá atrapada en el mínimo y no habremos conseguido nada. Por otro lado, esperar demasiado a intentar un intercambio es obviamente desaprovechar las ventajas del templado paralelo y perder tiempo de CPU de forma innecesaria. Dependiendo del sistema a simular, con un poco de experiencia y de intuición se puede elegir el tiempo entre intercambios *a ojo* de forma bastante satisfactoria. Evidentemente, esto no será siempre sencillo, y hay formas más cuantitativas de solucionar el problema. Lo mejor es, para cada réplica, calcular un tiempo característico en el que decaigan las correlaciones temporales del sistema, de forma que al final de ese tiempo la réplica esté en un estado fundamentalmente distinto al que tenía al principio. Hay varias funciones que nos proporcionan correlaciones temporales que pueden ser útiles a la hora de determinar tiempos

característicos. Una de ellas es la **función de autocorrelación de la energía**:

$$\chi_E(t) = \frac{1}{t_{\max} - t} \sum_{t'=0}^{t_{\max}-t} E(t')E(t'+t) - \sum_{t'=0}^{t_{\max}-t} E(t') \times \sum_{t'=0}^{t_{\max}-t} E(t'+t). \quad (2.39)$$

Esta función decae como $\exp(-t/\tau)$, donde τ es el tiempo de correlación. Podemos obtener τ a partir de un ajuste semilogarítmico de la ecuación anterior; también podemos obtenerlo a partir de la integral:

$$\int_0^{\infty} \frac{\chi_E(t)}{\chi_E(0)} dt = \int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt = \tau. \quad (2.40)$$

Calcular la función $\chi_E(t)$ directamente a partir de la expresión (2.39) es computacionalmente bastante trabajoso; el tiempo que lleva evaluar esa fórmula es de orden n^2 (donde n es el número de valores de la energía que tenemos en la serie temporal $E(t)$); si los valores de t son discretos y varían de unidad en unidad, en la fórmula (2.39) tendremos $n = t_{\max} - t$). Una forma más eficiente de calcular el tiempo de correlación es aprovechando las propiedades de la transformada de Fourier rápida, o algoritmo FFT (Cooley y Tukey 1965). La transformada de Fourier de la autocorrelación tiene la siguiente relación con los valores de la energía:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_E(\omega) &= \int dt e^{i\omega t} \int dt' [E(t') - \langle E \rangle][E(t'+t) - \langle E \rangle] \\ &= \int dt \int dt' e^{-i\omega t'} [E(t') - \langle E \rangle] e^{i\omega(t'+t)} [E(t'+t) - \langle E \rangle] \\ &= \tilde{E}'(\omega) \tilde{E}'(-\omega) = |\tilde{E}'(\omega)|^2, \end{aligned} \quad (2.41)$$

donde $\tilde{E}'(\omega)$ es la transformada de Fourier de $E'(t) = E(t) - \langle E \rangle$ (que se diferencia de la de $E(t)$ sólo en la componente $\omega = 0$: para $E'(t)$ esta componente es cero). Así pues, todo lo que hay que hacer es calcular el módulo al cuadrado de la transformada de Fourier de $E'(t)$ y hallando después su transformada inversa ya tenemos la función de autocorrelación buscada. El algoritmo FFT calcula la transformada de Fourier en un tiempo que va como $n \log n$, con lo que el ahorro de tiempo es evidente. Un pequeño truco más que podemos hacer es normalizar $E'(t)$ dividiéndolo por la desviación típica de todos los valores de E , que habremos calculado al mismo tiempo que calculábamos $\langle E \rangle$. Dividir todos los valores de E por el mismo número no afecta al tiempo de correlación entre esos valores, y así se evita el posible problema de tener números demasiado grandes o demasiado pequeños. Un aspecto importante es que la serie temporal $E(t)$ que utilizamos debe haber sido obtenida de simulaciones que no utilicen el templado paralelo, pues de utilizarlo, al intercambiar réplicas destruimos toda las correlaciones en una temperatura dada. Esto no significa que no hayamos podido utilizar el templado paralelo antes (con algún valor de τ para cada temperatura elegido de forma tentativa) para equilibrar un poco el sistema. Pero para obtener los valores de la serie $E(t)$ es

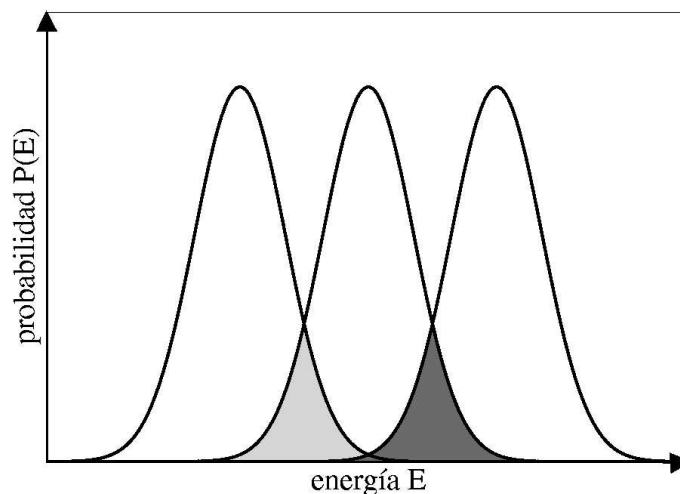


Figura 2.2: Probabilidad de muestrear estados de una energía determinada para simulaciones a tres temperaturas diferentes. Las áreas de solapamiento representan los estados en los que un intercambio tiene más posibilidades de ser aceptado.

necesario interrumpir cualquier maquinaria de templado paralelo que se esté utilizando y simular cada réplica de forma independiente.

La otra pregunta que tenemos pendiente se refiere a cuál es el conjunto de temperaturas a las que debemos poner las réplicas en la simulación. El objetivo es que la probabilidad de muestrear estados con un determinado valor de la energía a una temperatura dada solape suficientemente con las de las temperaturas vecinas: ni demasiado, de modo que siempre estemos saltando de una temperatura a otra, ni demasiado poco, en cuyo caso nunca se aceptará un intercambio entre réplicas. La situación ideal está representada en la figura 2.2: los valores muestreados de la energía a distintas temperaturas se solapan de modo que se obtiene una tasa de intercambio razonable. A partir de este hecho, se puede obtener una regla empírica para espaciar las distintas temperaturas en función de las fluctuaciones de la energía en cada temperatura que, como vimos en la ecuación (2.15), están directamente relacionadas con el calor específico. Este conocimiento y un poco de mano suelen ser suficientes para decidir conjuntos de temperaturas con los que la simulación dé buenos resultados. Vamos a ver, sin embargo, cómo deducir la forma óptima en que debe elegirse el conjunto de temperaturas. Para ello, vamos a generalizar al caso de distribuciones de probabilidad cualquiera, de las que la de Gibbs será un caso particular, e introduciremos el concepto de colectividad extendida.

Consideremos un conjunto de distribuciones $\{p_k(\mathbf{x}_k)\}$, donde \mathbf{x}_k son las variables del sistema k -ésimo, con distintos parámetros $\{\lambda_k\}$, $k = 1, \dots, K$. Estos

parámetros están ordenados de la forma $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_K$. Un ejemplo son las distribuciones de Gibbs con inversas de la temperatura $\{\lambda_k\} = \{\beta_k\}$:

$$p_k = \frac{e^{-\beta_k E(\mathbf{x}_k)}}{\mathcal{Z}(\beta_k)}. \quad (2.42)$$

La distribución simultánea \tilde{p} del conjunto $\{\mathbf{x}_k\}$ es la siguiente:

$$\tilde{p}(\{\mathbf{x}_k\}) = \prod_k p_k(\mathbf{x}_k). \quad (2.43)$$

Como ya hemos visto para el caso particular de la distribución de Gibbs, para simular esta **colectividad extendida** consideramos dos tipos de movimientos: el primero, simulación de Monte Carlo convencional en cada una de las réplicas k utilizando algoritmos como el de Metropolis o el de baño térmico que satisfagan balance detallado para la distribución $p_k(\mathbf{x}_k)$. El segundo movimiento consiste en proponer intercambios entre las réplicas vecinas con parámetros λ_k y λ_{k+1} . Más explícitamente, lo que hacemos es proponer el estado \mathbf{x}_k como el nuevo estado $\tilde{\mathbf{x}}_{k+1}$ del sistema \mathbf{x}_{k+1} ; análogamente, el nuevo estado $\tilde{\mathbf{x}}_k$ propuesto para el estado \mathbf{x}_k será el \mathbf{x}_{k+1} . Tomamos como probabilidad de aceptación de este intercambio de réplicas el mínimo entre 1 y r , con r definida por

$$r = \frac{p_k(\tilde{\mathbf{x}}_k)p_{k+1}(\tilde{\mathbf{x}}_{k+1})}{p_k(\mathbf{x}_k)p_{k+1}(\mathbf{x}_{k+1})} = \frac{p_k(\mathbf{x}_{k+1})p_{k+1}(\mathbf{x}_k)}{p_k(\mathbf{x}_k)p_{k+1}(\mathbf{x}_{k+1})}. \quad (2.44)$$

Vamos a comprobar que esto satisface balance detallado. La probabilidad de selección de nuevos estados $\tilde{\mathbf{x}}$ de la colectividad extendida $g(\mathbf{x} \rightarrow \tilde{\mathbf{x}})$ se puede hacer constante simplemente haciendo que el número de pasos de las simulaciones individuales que se realizan entre cada intento de intercambio sea el mismo a lo largo de la simulación. Así, en la condición de balance detallado sólo sobreviven las tasas de aceptación (véase la ecuación [2.25]). La condición de balance detallado para el intercambio de las réplicas k y $k + 1$ dentro de la colectividad extendida $\tilde{p}(\mathbf{x})$ es:

$$\frac{P(\mathbf{x} \rightarrow \tilde{\mathbf{x}})}{P(\tilde{\mathbf{x}} \rightarrow \mathbf{x})} = \frac{\tilde{p}(\tilde{\mathbf{x}})}{\tilde{p}(\mathbf{x})} = \frac{p_k(\mathbf{x}_{k+1})p_{k+1}(\mathbf{x}_k)}{p_k(\mathbf{x}_k)p_{k+1}(\mathbf{x}_{k+1})}. \quad (2.45)$$

Es evidente ver que la tasa de aceptación dada por $A(\mathbf{x} \rightarrow \tilde{\mathbf{x}})$ igual al mínimo de 1 o r satisface la condición anterior, y por lo tanto el algoritmo de templado paralelo verifica balance detallado. En el caso de la distribución de Gibbs, r es:

$$r = e^{-(\beta_{k+1}-\beta_k) \cdot (E(\mathbf{x}_k) - E(\mathbf{x}_{k+1}))}, \quad (2.46)$$

recuperando así la expresión que habíamos visto en la ecuación (2.38).

Las medias tomadas sobre cada factor $p_k(\mathbf{x}_k)$ reproducen exactamente la distribución deseada para el valor $\lambda = \lambda_k$ del parámetro, debido a que los intercambios definidos por el algoritmo muestrean de forma correcta la colectividad extendida, lo que significa que si el algoritmo que utilizamos para la simulación individual de

las réplicas entre cada intento de intercambio es correcto, recuperamos a partir de la colectividad extendida las distribuciones de probabilidad individuales correctas. Un argumento intuitivo que permite ver esto más fácilmente es que el algoritmo de templado paralelo favorece el intercambio de réplicas acercando cada una a su “temperatura efectiva” como se dijo antes. Esto es, si intentamos intercambiar dos réplicas y la que tiene la temperatura más alta tiene un valor menor de la energía, el cambio se acepta automáticamente. Pero en ese caso, podemos decir que la réplica de temperatura mayor tenía una “temperatura efectiva” menor. El algoritmo de templado paralelo no sólo coloca las réplicas en la temperatura que les es más natural, sino que al respetar balance detallado para la colectividad extendida asegura que tras el cambio de las réplicas la distribución individual en cada una de las temperaturas sigue siendo la correcta. Por otro lado, los estados de las réplicas se propagan efectivamente de altas a bajas temperaturas a través de intercambios de réplicas y la mezcla en las cadenas de Markov se facilita por la rápida relajación a temperaturas altas (o, en general, a valores del parámetro λ para los cuales la mezcla de la cadena de Markov es rápida y la entropía de la distribución grande).

Ahora estamos preparados para ver la mejor manera de elegir las temperaturas (o los parámetros generalizados λ). Lo ideal es coger un conjunto de parámetros cuyo espaciado sea tal que la tasa de intercambios sea constante en todo el rango de parámetros λ_k con el que trabajamos. A partir de la ecuación (2.44) podemos escribir el promedio $\overline{\log r}$ del logaritmo de la tasa r de la siguiente forma:

$$\overline{\log r} = \sum_{\mathbf{x}_k} \sum_{\mathbf{x}_{k+1}} p_k(\mathbf{x}_k) p_{k+1}(\mathbf{x}_{k+1}) \cdot \log \left\{ \frac{p_k(\mathbf{x}_{k+1}) p_{k+1}(\mathbf{x}_k)}{p_k(\mathbf{x}_k) p_{k+1}(\mathbf{x}_{k+1})} \right\}, \quad (2.47)$$

que se puede expresar como:

$$\overline{\log r} = - \left\{ \sum_{\mathbf{x}} p_k(\mathbf{x}) \log \frac{p_k(\mathbf{x})}{p_{k+1}(\mathbf{x})} + \sum_{\mathbf{x}} p_{k+1}(\mathbf{x}) \log \frac{p_{k+1}(\mathbf{x})}{p_k(\mathbf{x})} \right\}. \quad (2.48)$$

Cuando $\lambda_k \sim \lambda_{k+1}$, la expresión entre llaves se puede aproximar por

$$\overline{\log r} \sim -I(\lambda_k) \cdot (\lambda_{k+1} - \lambda_k)^2, \quad (2.49)$$

con

$$I(\lambda_k) = - \sum_{\mathbf{x}} p_k(\mathbf{x}) \frac{\partial^2 \log p_{\lambda}(\mathbf{x})}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=\lambda_k} = - \left\langle \frac{\partial^2 \log p_{\lambda}(\mathbf{x})}{\partial \lambda^2} \right\rangle_{\lambda_k}, \quad (2.50)$$

donde $\langle \dots \rangle_{\lambda_k}$ es el promedio sobre la distribución $p_k(\mathbf{x})$. En Estadística, $I(\lambda_k)$ es conocida como *información de Fisher*. Para el caso de la distribución de Gibbs está relacionada con la **susceptibilidad** $\sigma_E^2 = -dU/d\beta$ a la temperatura inversa β (que, como la notación indica, coincide con la varianza de la energía) y con el **calor específico** como:

$$I(\beta_k) = \frac{\partial^2 \mathcal{Z}(\beta)}{\partial \beta^2} \Big|_{\beta=\beta_k} = \sigma_E^2 = \frac{C}{k_B \beta^2} \quad (2.51)$$

(véanse las ecuaciones [2.14] y [2.15]). Por lo tanto, el intervalo $|\lambda_{k+1} - \lambda_k|$ que proporciona una tasa razonable y uniforme de intercambio entre las réplicas es el que verifica:

$$I(\lambda_k) \cdot |\lambda_{k+1} - \lambda_k|^2 \sim 1. \quad (2.52)$$

A partir de esta condición obtenemos una expresión para la densidad $Q(\lambda)$ de puntos $\{\lambda\}$:

$$Q(\lambda) \propto \sqrt{I(\lambda)}, \quad (2.53)$$

que para una distribución de Gibbs es:

$$Q(\beta) \propto \sqrt{\sigma_E^2} = \sqrt{\frac{C}{k_B \beta^2}}. \quad (2.54)$$

El calor específico C es una cantidad extensiva: como se vio en las ecuaciones (2.6) y (2.7), se puede definir a partir de la energía interna o de la entropía, que son magnitudes extensivas que dependen del tamaño del sistema. Si definimos el calor específico intensivo $c = C/N$, la ecuación (2.54) queda:

$$Q(\beta) \propto \sqrt{\sigma_E^2} = \sqrt{\frac{c \cdot N}{k_B \beta^2}}. \quad (2.55)$$

A partir de esta última expresión podemos deducir algunos resultados importantes. Primero, vemos que el número de réplicas necesarias para hacer una simulación de templado paralelo crece como \sqrt{N} , la raíz cuadrada del tamaño del sistema, cuando el calor específico (por unidad de tamaño del sistema) es constante. Esto se puede entender fácilmente mirando de nuevo la figura 2.2. El valor medio de la energía de una réplica vecina debe estar separada por un valor que va como la desviación típica (la anchura de una gaussiana) $\sigma_E = (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)^{1/2}$ de la energía de la réplica. Pero estas fluctuaciones de la energía (por unidad de tamaño del sistema) decrecen como $1/\sqrt{N}$ cuando aumenta el tamaño del sistema (en el límite termodinámico se anulan), así que cuanto mayor sea nuestro sistema más cerca tendremos que colocar la réplicas vecinas para que siga habiendo una tasa de intercambio razonable. Otra observación es que el número de réplicas necesarias es mayor en las regiones en las que el calor específico o $I(\lambda)$ toman valores altos, como por ejemplo, cerca de los puntos críticos de transiciones de fase de segundo orden. Esto también nos permite ver el talón de Aquiles del método de templado paralelo: no funciona bien para estudiar transiciones de fase de primer orden. En ellas, el calor específico diverge, por lo tanto, haría falta una densidad de réplicas que tiende a infinito para estudiar el sistema. De una forma más gráfica, lo que ocurre es que el sistema es demasiado distinto por encima y por debajo de la transición, con lo cual casi nunca se aceptan intercambios de réplicas entre temperaturas a distintos lados de un punto crítico de primer orden. Al no poder cambiarse las réplicas por debajo de la temperatura crítica con las que están por encima, se pierde la principal ventaja del método, que es la capacidad de las simulaciones a

alta temperatura de favorecer el mezclado de las cadenas de Markov y sacar a las réplicas de posibles mínimos de la energía libre. Volveremos a mencionar este tema en el capítulo en el que se hable del modelo de Dauxois-Bishop-Peyrard, que es el único modelo estudiado en esta memoria que presenta una transición de fase de primer orden (o que al menos lo parece).

Implementación de una simulación de templado paralelo

Hemos visto que la determinación del tiempo de simulación óptimo entre cada propuesta de intercambio de réplicas precisa el conocimiento del tiempo de correlación de cada réplica (calculado a partir de los valores de la energía, por ejemplo). Y para decidir el espaciado conveniente entre las temperaturas de distintas réplicas se necesita conocer el calor específico del sistema en el rango de temperaturas de interés. Todo esto son cosas que esperaríamos obtener como *resultados* de nuestra simulación, y desde luego no es la situación habitual que los tengamos como datos de partida. ¿De qué sirve pues toda la información teórica sobre el algoritmo que acabamos de ver? La palabra clave que nos da la respuesta es *autoajuste*. De hecho, no sólo para el algoritmo de templado paralelo, sino para los métodos de Monte Carlo de colectividad extendida en general, se puede exponer la siguiente estrategia como su pilar central:

Determinar los valores óptimos de los parámetros del algoritmo realizando simulaciones previas y utilizando sus resultados ir ajustando los valores de los parámetros paso a paso.

Vamos a ver cómo se ha puesto esta estrategia en práctica en las simulaciones de templado paralelo cuyos resultados se discutirán a lo largo de esta memoria.

Como dato de entrada del programa damos la temperatura máxima y la temperatura mínima del intervalo de temperaturas que queremos simular. Se crea una réplica con una condición inicial aleatoria y se simula esta réplica individualmente (utilizando el algoritmo de Metropolis o el de baño térmico) durante un cierto número de pasos de Monte Carlo. Se suele llamar *paso de Monte Carlo* al proceso por el que se proponen N nuevos valores para variables del sistema, esto es, en media, se da a cada variable una oportunidad de tomar un valor nuevo. Esta simulación se realiza a la temperatura más alta del rango de interés, con lo cual la condición inicial no es realmente importante: se supone que estamos simulando a una temperatura lo suficientemente alta como para que no haya ningún efecto indeseable que dificulte la simulación. Tras estos primeros pasos de Monte Carlo de termalización (en simulaciones de modelos de sine-Gordon o de mojado, solemos utilizar el valor de 10000 pasos de Monte Carlo) se corre la simulación durante otro número de pasos (solemos utilizar 1000) durante los que se calcula el valor medio de la energía, su desviación típica y el tiempo de correlación, después se

deja correr la simulación durante un número de pasos igual al tiempo de correlación y se repite el proceso. Se comparan los dos valores medios de la energía que se han obtenido: si su diferencia es menor que sus respectivas desviaciones típicas, se sigue adelante con la simulación; si no, se continúa repitiendo el proceso y comparando las dos últimas medias de la energía obtenidas hasta que coincidan (dentro de su error estadístico). Esta precaución de no parar de simular hasta no obtener valores de la energía coincidentes sirve, si no para garantizar que se ha alcanzado el equilibrio, sí al menos para pensar que la última estimación de la media de la energía, de sus fluctuaciones y del tiempo de correlación es razonable. Una vez en este punto, se deja correr la simulación un tiempo más largo (10000 pasos, por ejemplo) registrando los valores de la energía en cada paso para así obtener una estimación más precisa de la energía, su desviación típica σ_E y el tiempo de correlación. Después se crea una nueva réplica, copia exacta del estado final de la anterior, a una temperatura:

$$T_{k+1} = T_k \left(1 - \frac{T_k}{\sigma_E} \right) \quad (2.56)$$

que se obtiene directamente a partir de la ecuación (2.52) sin más que hacer la aproximación $T_k T_{k+1} \approx T_k^2$. k es el índice de cada una de las réplicas, empezando por la primera que se ha simulado, la de más alta temperatura. En la ecuación (2.56) se ha hecho $k_B = 1$. En general, es más cómodo trabajar con magnitudes adimensionales durante las simulaciones y convertir al final los resultados al sistema de unidades que nos interese. La razón por la que la condición inicial de la nueva réplica es igual al de la réplica anterior es porque así ya tenemos automáticamente la réplica a una temperatura cercana a la suya, y de esta forma los pasos necesarios para la termalización se reducen considerablemente.

Ahora se repite el proceso de equilibrar la nueva réplica, y el de calcular su tiempo de correlación y σ_E . Con esa información, se crea una réplica nueva, con la que se hace lo mismo... Y así hasta que se haya cubierto el intervalo completo de temperaturas a estudiar. La última réplica que se crea es la primera cuya temperatura esté por debajo de la temperatura mínima que se ha fijado al principio. Una vez terminado este proceso, se tiene un juego completo de réplicas y tiempos de correlación para cada una de ellas. Con esos parámetros, ya se puede hacer una simulación de templado paralelo, dejando que cada réplica evolucione individualmente un número de pasos de Monte Carlo igual a su tiempo de correlación antes de proponer un intercambio con la réplica vecina. El proceso durante el cual se simulan todas las réplicas individualmente y se propone una vez un intercambio con otra réplica, lo vamos a llamar un paso de templado paralelo. Solemos realizar 50000 de estos pasos para equilibrar mejor el sistema. Tras esto, se realizan de nuevo 10000 pasos de Monte Carlo individuales para cada réplica, sin que haya intercambios, para obtener valores mejorados de σ_E y del tiempo de correlación. Con los nuevos valores de σ_E se recalcula un nuevo conjunto de temperaturas en las que colocar las réplicas. Si el nuevo conjunto no llena todo el intervalo que se quiere estudiar, se colocan todas las réplicas existentes en las temperaturas más

bajas, de modo que las configuraciones nuevas que haya que crear para completar el intervalo sean las de temperaturas más altas, que son más rápidas de termalizar. Si, por el contrario, sucede que sobran réplicas, las que se desechan son también las de más alta temperatura. Tras haber simulado las nuevas réplicas (en el caso de que las haya) individualmente para obtener sus parámetros, se repite de nuevo todo el proceso de templado paralelo. Después, de nuevo se hacen simulaciones individuales para obtener parámetros mejorados, y así todas las veces que se considere necesario (solemos repetir todo el proceso cinco veces). Al final, se simula utilizando templado paralelo durante un tiempo más largo (usamos 100000 pasos de templado paralelo) para conseguir la termalización definitiva del conjunto de réplicas final.

Todo este proceso se hace sin ninguna intervención, utilizando un programa que automáticamente va realizando todos los procesos distintos. Una buena forma de monitorizar el progreso de la simulación es aprovechar que cada cierto tiempo hay que calcular σ_E de todas las réplicas para representar gráficamente el calor específico frente a la temperatura, aprovechando la relación (2.15). Si el sistema está auténticamente en equilibrio, las curvas del calor específico que se obtienen en las últimas iteraciones del proceso deben tener “buen aspecto” y ser muy parecidas entre ellas. De esta forma, si se está satisfecho con lo que va saliendo, se puede incluso parar la simulación antes de que termine el programa para pasar directamente a la fase de medida. Y si, por el contrario, tras terminar la simulación aún no se tuviera confianza en lo que sale, se podría continuar termalizando a partir de los datos y las configuraciones finales (aunque nunca hemos tenido que recurrir a esto).

Una vez que se han autoajustado los parámetros necesarios para realizar la simulación de templado paralelo y al mismo tiempo se han equilibrado las réplicas, se inicia el proceso de medida de las magnitudes que nos interesen del modelo simulado. Se realiza la simulación de templado paralelo partiendo de los parámetros que se han ajustado durante el equilibrado, y que ahora se mantienen inmutables durante toda la simulación (al igual que lo fueron en la última etapa del equilibrado). Las medidas de las magnitudes se toman justo antes de la propuesta de intercambios, pues de esta forma se deja que cada réplica evolucione individualmente durante su tiempo de correlación antes de medir. El aprovechamiento estadístico de las medidas realizadas se acentúa por el hecho de que a la misma temperatura vamos midiendo sobre las distintas configuraciones que van pasando por ella, de forma que la independencia entre cada toma de datos es mayor de lo que sería en una simulación sin intercambios. Al igual que durante el proceso de termalización, es conveniente escribir resultados cada cierto tiempo, para así monitorizar la simulación y de paso estar prevenido contra posibles problemas informáticos o de suministro eléctrico que podrían terminar con la simulación de forma inesperada. Por lo general, realizamos estadística sobre 500000 pasos de templado paralelo, aunque los resultados son casi indistinguibles si se realiza una estadística diez veces menor.

En definitiva, el proceso de las simulaciones de templado paralelo realizadas se puede resumir de la siguiente forma:

- Realizar una simulación preliminar de una única réplica a la temperatura más alta de interés.
- A partir de sus parámetros, calcular la temperatura de la segunda réplica. Repetir el proceso hasta tener un conjunto de réplicas que cubra todo el rango de interés.
- Simular todas las réplicas utilizando templado paralelo. Tras esto, recalculamos los parámetros de la simulación, y variar las réplicas como sea necesario.
- Repetir el proceso anterior hasta alcanzar el equilibrio térmico. La observación del calor específico es un buen indicador para saber si se ha alcanzado el equilibrio o no.
- Definidos los parámetros definitivos y el conjunto de réplicas finales, hacer una última simulación para ajustar el equilibrio de las réplicas a sus parámetros finales.
- Realizar una simulación de templado paralelo con los parámetros calculados durante el proceso de termalización. Durante ella se miden las magnitudes de interés.

Una cosa importante que hay que comprobar, al menos cuando se empieza a trabajar con un código de templado paralelo, es que efectivamente las réplicas se intercambian correctamente, con una tasa adecuada de aceptaciones (entre el 30 y el 50 por ciento suele estar bien) y que las configuraciones se mueven por todo el intervalo de temperaturas.

2.2.6. Cálculo de errores en simulaciones de Monte Carlo

La estimación de errores de magnitudes m que se calculan como promedios a lo largo de una simulación, sobre todo si cada una de las n medidas m_i que se hacen de m se pueden considerar estadísticamente independientes (el templado paralelo ayuda mucho a esto), se hace siguiendo los métodos habituales de la estadística. Podemos estimar el error de la media $\langle m \rangle$ con la siguiente fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (m_i - \langle m \rangle)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2)}. \quad (2.57)$$

Los errores de magnitudes calculadas a partir de otras cuyo error conocemos se pueden obtener utilizando las fórmulas habituales de propagación de errores.

Sin embargo, el método anterior no nos sirve para calcular el error de todas las magnitudes de interés que obtenemos en una simulación. Por ejemplo, el calor específico, que a partir de la fórmula (2.15) se puede escribir como:

$$C = k_B \beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (2.58)$$

no se calcula como una media a lo largo de la simulación, sino que se obtiene al final de ésta a partir de las fluctuaciones de la energía. De hecho, su cálculo es equivalente al del error de la energía. ¿Y cómo calcular el error de un error?

Hay diversos métodos estadísticos que responden a esta pregunta. El que se ha utilizado para obtener los resultados mostrados en esta memoria es el método de *bootstrap*¹. Se trata de un método de *remuestreo*, y explicaremos su mecanismo aplicándolo al cálculo del error del calor específico. A partir de las s medidas de la energía que hemos obtenido en nuestra simulación, elegimos s de ellas de forma aleatoria (sí, exactamente tantas como medidas tenemos, el truco está en que el mismo valor de la energía puede aparecer varias veces en esta muestra). A partir de estos valores remuestreados, calculamos el calor específico. Si repetimos el proceso un número suficiente de veces, podemos calcular una “media” del calor específico a partir de los valores del calor específico provenientes de cada remuestreo. En ese caso, la estimación del error del calor específico viene dada por la siguiente fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\langle C^2 \rangle - \langle C \rangle^2} \quad (2.59)$$

Ahora ya no tenemos el factor $1/(n-1)$ de la ecuación (2.57), ya que, de ser así, podríamos hacer tender la estimación del error a cero remuestreando indefinidamente a partir de una muestra finita, lo cual es absurdo.

En la práctica, para calcular este error lo que hacemos es utilizar un número de remuestreos n cada vez mayor, hasta que la diferencia entre un valor de σ y el siguiente sean menores que cierta cota preestablecida.

Una cosa curiosa de este método es que por sí mismo es un método de Monte Carlo, al depender del remuestreo aleatorio de la muestra original. Así, estamos utilizando un Monte Carlo para analizar los datos obtenidos a partir de otro Monte Carlo.

2.3. Formalismo del operador de transferencia

2.3.1. Formalismo general

El operador de transferencia (matriz de transferencia cuando hablamos de sistemas con grados de libertad discretos) es una técnica habitual en mecánica estadística, que se usó ya en estudios clásicos del modelo de Ising (Kramers y Wannier 1941), y que se puede encontrar en la mayoría de los textos de la especialidad

¹Bootstrap es el término en inglés que se utiliza para nombrar a un lazo hecho de cuero o de tela recia colocado detrás de una bota grande para ayudar a calzarla. Tirar fuertemente del bootstrap permite calzar la bota al pie.

(Huang 1987; Plischke y Bergersen 1994). En esta memoria nos centraremos en su uso para sistemas en una dimensión descritos por hamiltonianos de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \{W(h_{i+1} - h_i) + V(h_i)\}, \quad (2.60)$$

donde $W(h_{i+1} - h_i)$ es un acoplamiento entre variables vecinas en la red unidimensional y $V(h_i)$ es un potencial local que actúa en cada nodo de la red. Supondremos que las variables h_i son reales y definidas en $(-\infty, \infty)$. Más adelante veremos lo que pasa cuando las variables son discretas. El caso en el que el dominio de definición de h_i sea más restringido, en $[a, b]$, por ejemplo, se puede transformar en el caso $(-\infty, \infty)$ haciendo que el potencial $V(h_i)$ sea ∞ para $h_i < a$ y $h_i > b$. La discusión que sigue está basada en la que se encuentra en la referencia (Schneider y Stoll 1980).

La función de partición del hamiltoniano (2.60) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dh_1 \int_{-\infty}^{\infty} dh_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dh_N e^{-\beta\mathcal{H}}. \quad (2.61)$$

Nos preocuparemos sólo de acoplamientos $W(x)$ que cumplan $W(x) = W(-x)$. Además, para garantizar la existencia de la función de partición, $W(x)$ debe ser tal que

$$\int_0^{\infty} dx e^{-\beta W(x)} < \infty \quad \text{para todo } \beta > 0, \quad (2.62)$$

y el potencial $V(h)$ debe estar acotado inferiormente. Imponiendo condiciones de contorno periódicas, $h_1 = h_{N+1}$, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \int_{-\infty}^{\infty} dh_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dh_{N+1} e^{-\beta\mathcal{H}} \delta(h_1 - h_{N+1}). \quad (2.63)$$

Para evaluar $\mathcal{Z}_N(\beta)$, representamos la función δ como un desarrollo en un conjunto completo de funciones ortonormales $\varphi_n(h)$:

$$\delta(h - h') = \sum_{n=0}^{\infty} \varphi_n^*(h) \varphi_n(h'). \quad (2.64)$$

Las funciones φ_n se eligen de tal forma que satisfagan la ecuación de la integral de transferencia:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dh \exp[-\beta K(h, h')] \varphi_n(h) = \exp(-\beta\epsilon_n) \varphi_n(h'), \quad (2.65)$$

donde $K(h, h')$ es el núcleo del operador de transferencia:

$$K(h, h') = W(h - h') + \frac{1}{2}[V(h) + V(h')], \quad (2.66)$$

φ_n es una autofunción de la ecuación de la integral de transferencia con autovalor asociado $\exp(-\beta\epsilon_n)$ y

$$\mathcal{T}(\beta) = \exp[-\beta K(h, h')] \quad (2.67)$$

es el operador de transferencia simetrizado del modelo. El formalismo también puede desarrollarse sin simetrizar, utilizando $K(h, h') = W(h - h') + V(h)$, pero la forma preferida en esta memoria es la simétrica. Finalmente, la función de partición puede reescribirse:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_N(\beta) &= \sum_n \exp(-\beta\epsilon_n N) \int_{-\infty}^{\infty} dh \varphi_n^*(h) \varphi_n(h) \\ &= \sum_n \exp(-\beta\epsilon_n N). \end{aligned} \quad (2.68)$$

En el último paso se ha utilizado la ortonormalidad de las φ_n . La ortogonalidad y completitud de las autofunciones está garantizada por la teoría de Sturm-Liouville para ecuaciones integrales de Fredholm con núcleo simétrico (Courant y Hilbert 1989), de las cuales las ecuaciones (2.65) y (2.66) son un ejemplo.

Los potenciales $V(h_i)$ que usaremos estarán acotados inferiormente, lo que significa que el espectro del operador de transferencia asociado también estará acotado (superiormente). Llamaremos ϵ_0 al valor mínimo de los ϵ_n , que corresponde al autovalor máximo del operador de transferencia, $\exp(-\beta\epsilon_0)$. Utilizando esta notación, la energía libre por partícula en el límite termodinámico se puede expresar como:

$$f = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \mathcal{Z}_N(\beta) = \epsilon_0. \quad (2.69)$$

A partir de la expresión de la energía libre, obtenemos otras magnitudes termodinámicas. Por ejemplo, la energía interna por partícula:

$$u = \frac{U}{N} = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{N} = f - T \frac{\partial f}{\partial T}, \quad (2.70)$$

donde el promedio $\langle \dots \rangle$ debe ser entendido como un promedio sobre la distribución de Gibbs, tal y como especifica la ecuación (2.3). El calor específico intensivo se calcula como:

$$c = \frac{\partial u}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2}. \quad (2.71)$$

De la ecuación (2.68), es evidente que podemos entender la función de partición como la traza del operador de transferencia:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \text{Tr}(\mathcal{T}(\beta)^N). \quad (2.72)$$

Utilizando esa notación, se puede calcular el valor medio (de nuevo, en el sentido de la distribución de Gibbs) de cualquier función $g(h_i)$ de la variable h_i definida en el nodo i como:

$$\langle g(h_i) \rangle = \frac{\text{Tr}(\mathcal{T}^i g(h_i) \mathcal{T}^{N-i})}{\text{Tr}(\mathcal{T}^N)}. \quad (2.73)$$

Se pueden calcular también funciones de correlación espacial:

$$\langle g(h_i)g(h_{i+j}) \rangle = \frac{\text{Tr}(\mathcal{T}^i g(h_i) \mathcal{T}^j g(h_j) \mathcal{T}^{N-i-j})}{\text{Tr}(\mathcal{T}^N)}. \quad (2.74)$$

Podemos simplificar estas expresiones en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$):

$$\langle g(h_i) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_0(h)|^2 g(h) dh, \quad (2.75)$$

$$\langle g(h_i)g(h_{i+j}) \rangle = \sum_n e^{-\beta j(\epsilon_n - \epsilon_0)} \left| \int \varphi_0(h) \varphi_n^*(h) g(h) dh \right|^2. \quad (2.76)$$

La ecuación (2.75) nos muestra que el conocimiento de la autofunción $\varphi_0(h)$ correspondiente al autovalor ϵ_0 es suficiente para calcular promedios; a partir de la ecuación vemos que $|\varphi_0(h)|^2$ se puede interpretar como la densidad de probabilidad de que las variables h_i tomen valores h . A diferencia de los promedios de valores locales de una función, en la ecuación (2.76) vemos que para calcular correlaciones espaciales es necesario el conocimiento de todo el espectro del operador de transferencia, aunque en la práctica el factor $\exp(-\beta j(\epsilon_n - \epsilon_0))$ puede hacer que una suma sobre los primeros ϵ_n sea suficiente para obtener una aproximación razonable. En esta memoria, a falta de criterios sencillos que nos digan cuántos términos de la suma en la ecuación (2.76) hay que tener en cuenta para obtener resultados fiables, nos limitaremos a la información que puede extraerse a partir de ϵ_0 y de $\varphi_0(h)$, y obtendremos información sobre correlaciones de otras fuentes.

2.3.2. Pseudo ecuación de Schrödinger

Acoplamiento armónico

En el caso de acoplamientos armónicos entre próximos vecinos:

$$W(h_{i+1} - h_i) = \frac{J}{2}(h_{i+1} - h_i)^2, \quad (2.77)$$

podemos reescribir la ecuación integral (2.65) como una ecuación diferencial. Para ello se define:

$$\psi_n(h) = e^{-\beta \frac{V(h)}{2}} \varphi_n(h), \quad (2.78)$$

con lo cual podemos escribir la ecuación de la integral de transferencia (2.65) como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dh \exp\left(-\frac{\beta J}{2}(h - h')^2\right) \psi_n(h) = \exp[-\beta(\epsilon_n - V(h'))] \psi_n(h'). \quad (2.79)$$

Utilizando la identidad

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \left(\exp\left(-\frac{1}{2t}(x - y)^2\right) \right) f(y) = \exp\left(\frac{t}{2} \frac{d^2}{dx^2}\right) f(x), \quad (2.80)$$

se puede reescribir la ecuación (2.79) de la siguiente manera:

$$\exp\left(\frac{1}{2\beta J} \frac{d^2}{dh'^2}\right) \psi_n(h') = \sqrt{\frac{\beta J}{2\pi}} \exp[-\beta(\epsilon_n - V(h'))] \psi_n(h'). \quad (2.81)$$

Definiendo:

$$V_0 = \frac{1}{2\beta} \log\left(\frac{\beta J}{2\pi}\right), \quad (2.82)$$

y cambiando el nombre de la variable h' por h se puede reescribir la ecuación (2.81) de la siguiente manera:

$$\exp\left(\frac{1}{2\beta J} \frac{d^2}{dh^2}\right) \psi_n(h) = \exp[-\beta(\epsilon_n - V_0 - V(h))] \psi_n(h). \quad (2.83)$$

En el límite de acoplamiento fuerte o temperaturas bajas ($J \gg k_B T$) se puede desarrollar en serie el primer miembro de la ecuación anterior y conservar el primer término no nulo. Así obtenemos una ecuación diferencial de segundo orden:

$$\frac{d^2 \psi_n}{dh^2} = 2\beta J \{1 - \exp[-\beta(\epsilon_n - V_0 - V(h))]\} \psi_n. \quad (2.84)$$

Esta ecuación ofrece un punto de partida para trabajar numéricamente, pero sin embargo es muy difícil de tratar analíticamente para formas no triviales del potencial $V(h)$. Nos gustaría desarrollar también el segundo miembro de la ecuación (2.83), pero tal y como está escrita la ecuación, el parámetro pequeño que hace falta para desarrollar parece ser de forma natural β , lo cual significa que el desarrollo sería válido sólo en el régimen de altas temperaturas. Esto es lo contrario de lo que exigimos para desarrollar el primer miembro; debemos por tanto reescribir la ecuación de forma que encontremos un régimen en el que sea válido el desarrollo simultáneo de ambos miembros. Para ello vamos a reescribir el potencial $V(h)$ como $V(h) = \omega U(h)$, donde ω es un parámetro que controla la fuerza del potencial. Si reescalamos $\epsilon'_n = \epsilon_n/\omega$ y definimos:

$$V_1 = \frac{1}{2\beta\omega} \log\left(\frac{\beta J}{2\pi}\right), \quad (2.85)$$

podemos escribir la ecuación (2.83) de la siguiente forma:

$$\exp\left(\frac{1}{2\beta\sqrt{\omega J}} \sqrt{\frac{\omega}{J}} \frac{d^2}{dh^2}\right) \psi_n(h) = \exp\left[-\beta\sqrt{\omega J} \sqrt{\frac{\omega}{J}} (\epsilon'_n - V_1 - U(h))\right] \psi_n(h). \quad (2.86)$$

Ahora está claro cuál es el parámetro común en ambos miembros que debemos hacer pequeño para poder desarrollarlos simultáneamente: $\sqrt{\omega/J}$. Esto significa que $J \gg \omega$: el desarrollo simultáneo de ambos miembros es posible en un régimen de acoplamiento fuerte, entendido como tal uno en el que el acoplamiento es mucho más fuerte que el potencial. Pero en ambos términos tenemos el factor $\beta\sqrt{\omega J}$ en

funciones opuestas: dividiendo en uno, multiplicando en otro. Esto implica que ωJ debe permanecer constante en el límite en el que $\omega/J \rightarrow 0$; además, a la condición $J \gg \omega$ debemos añadir las condiciones:

$$\frac{1}{\beta\sqrt{\omega J}} \sqrt{\frac{\omega}{J}} \ll 1 \Rightarrow J \gg k_B T, \quad (2.87)$$

$$\beta\sqrt{\omega J} \sqrt{\frac{\omega}{J}} \ll 1 \Rightarrow \omega \ll k_B T. \quad (2.88)$$

Así, la condición final a la que llegamos para poder desarrollar los dos términos de la ecuación es ²:

$$\omega \ll k_B T \ll J. \quad (2.89)$$

En principio parece claro: el régimen que buscamos es aquel en el que el acoplamiento es mucho mayor que la temperatura y ambos son mucho mayores que el potencial. Sin embargo, esto es engañoso, porque dependiendo de la forma del potencial $U(h)$ puede no tener sentido hablar de potencial pequeño. Hemos visto que para que la función de partición esté bien definida el potencial debe estar acotado inferiormente. Podemos entender ω como un parámetro que especifica el rango de variación del potencial, si éste está acotado superiormente. Si no está acotado superiormente, aún así la distribución de probabilidad de h , $|\varphi_0(h)|^2$, presenta sus máximos en los mínimos del potencial, así que si el valor de esta probabilidad es despreciable en las regiones en las que $V(h) - V_{min}$ no es pequeño frente a la temperatura, la aproximación puede aplicarse. Volveremos sobre esto al hablar de casos concretos. De la condición (2.89) se deduce que cuando los efectos del acoplamiento y el potencial son comparables, no hay ningún rango de temperaturas en el que la aproximación sirva para describir cuantitativamente al sistema. Precisamente es este caso en el que los dos efectos compiten el más interesante; veremos que, si bien la aproximación no sirve para dar resultados precisos, sí es una buena indicadora del comportamiento cualitativo que cabe esperar del sistema estudiado. Finalmente, si se cumple la condición (2.89), la ecuación (2.83) puede aproximarse por:

$$\left[-\frac{1}{2\beta^2 J} \frac{d^2}{dh^2} + V(h) \right] \psi_n(h) = (\epsilon_n - V_0) \psi_n(h). \quad (2.90)$$

Esta ecuación tiene la forma de una ecuación de Schrödinger, por eso a esta aproximación de la ecuación de la integral de transferencia se la llama pseudo ecuación de Schrödinger. Su principales ventajas son que ahora el potencial $V(h)$ entra directamente en la ecuación, sin formar parte de exponenciales u otras funciones. Además, la forma de la ecuación permite utilizar todo el bagaje analítico y numérico desarrollado para el estudio de ecuaciones de tipo Schrödinger.

²La formulación explícita de esta condición es un resultado original de este trabajo.

Acoplamiento con el valor absoluto

En el caso en el que la función que define el acoplamiento no sea cuadrática sino un valor absoluto:

$$W(h_{i+1} - h_i) = J|h_{i+1} - h_i|, \quad (2.91)$$

se puede llegar a una ecuación tipo Schrödinger sin necesidad de realizar ninguna aproximación (Burkhardt 1981). Para ello, ahora se define:

$$\psi_n(h) = e^{\beta \frac{V(h)}{2}} \varphi_n(h), \quad (2.92)$$

con lo que la ecuación de la integral de transferencia (2.65) adopta la forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dh \exp[-\beta(J|h - h'| + V(h))] \psi_n(h) = \exp[-\beta\epsilon_n] \psi_n(h'). \quad (2.93)$$

Utilizando la identidad:

$$\left(-\frac{d^2}{dx^2} + K^2\right) e^{-K|x-y|} = 2K\delta(x-y), \quad (2.94)$$

la ecuación (2.93) se convierte en la siguiente ecuación del tipo de la de Schrödinger:

$$\left[-\frac{d^2}{dh^2} - 2\beta J e^{-\beta(V(h)-\epsilon_n)} + (\beta J)^2\right] \psi_n(h) = 0. \quad (2.95)$$

Evidentemente, la ventaja de utilizar un acoplamiento con la forma de un valor absoluto es que podemos transformar la ecuación de la integral de transferencia en una ecuación diferencial del tipo de la de Schrödinger de forma exacta. El precio a pagar es que el acoplamiento en valor absoluto es menos físico que el armónico en la mayoría de los sistemas de interés. Sin embargo, esto no impide que el comportamiento cualitativo de modelos iguales salvo en el acoplamiento, que puede ser uno de estos dos, sea parecido. En ese caso, puede resultar ventajoso la utilización del acoplamiento en valor absoluto, si tenemos un potencial lo suficientemente sencillo que permita extraer información de la ecuación (2.95). Conviene observar, sin embargo, que en la ecuación (2.95) el potencial aparece como argumento de una exponencial, igual que en la ecuación (2.84), y por lo tanto presenta una dificultad similar a ésta última. La única ventaja es que (2.95) se obtiene de forma exacta. Si queremos simplificarla para que el potencial deje de estar en una exponencial, hay que hacer de nuevo aproximaciones y se pierde toda la ventaja de haber utilizado un acoplamiento en valor absoluto. Por lo tanto, la elección de este tipo de acoplamiento es aconsejable cuando se estudian potenciales sencillos con los que la ecuación (2.95) sea tratable.

2.3.3. Tratamiento numérico del operador de transferencia

El problema de resolver la ecuación de la integral de transferencia (2.65) es en realidad el problema de calcular los autovalores y autofunciones del operador de transferencia (2.67). Esto puede hacerse numéricamente con la precisión que se quiera discretizando el operador y calculando los autovalores y autovectores de la matriz resultante [véanse las referencias (Dauxois y Peyrard 1995; Dauxois et al. 2002; Schneider y Stoll 1980; Theodorakopoulos 2003); véase (Dauxois 1993) para una explicación más detallada]. La razón de que hayamos escogido una forma simetrizada del operador de transferencia se ve ahora clara: así, la matriz resultante al discretizarlo es simétrica, lo que simplifica su tratamiento.

Para discretizar el operador primero hay que elegir el intervalo de valores de la variable h con el que se va a trabajar, $[h_{\min}, h_{\max}]$. Para algunos potenciales, la distribución de probabilidad de h estará muy centrada en alguna región, con lo que es suficiente que esa región esté incluida en el intervalo; en otros casos, es importante intentar hacer el intervalo lo más grande posible. La forma más sencilla de discretizar es dar valores equiespaciados a h con una longitud de discretización constante Δh . Para los potenciales $V(h)$ estudiados en esta memoria, este procedimiento es suficiente para dar buenos resultados. Sin embargo, otros potenciales más irregulares con regiones bien delimitadas en las que a temperaturas bajas se encuentran la práctica totalidad de los valores de las variables h_i pueden necesitar un esquema de discretización más elaborado. Por ejemplo, en la referencia (Dauxois 1993) se recurre al método de integración de Bode de orden seis. De esa forma, se consigue una discretización más fina en la región del pozo del potencial de Morse que se estudia en esa referencia, mientras que la región en la que el potencial es plano no es tan importante y admite una longitud de discretización mayor. Sea el que sea el método de discretización utilizado, tendremos finalmente un número M de puntos en el intervalo $[h_{\min}, h_{\max}]$. En el límite $M\Delta h \rightarrow \infty$, y $\Delta h \rightarrow 0$, con $h_{\min} \rightarrow -\infty$ y $h_{\max} \rightarrow \infty$, la resolución numérica del problema coincide con la solución exacta. La forma de comprobar que la resolución numérica obtenida con precisión finita es razonable es resolver utilizando distintos intervalos $[h_{\min}, h_{\max}]$, y distinto número de puntos de discretización M , comparando los resultados y viendo que al mejorar los parámetros de la discretización mejora el resultado obtenido. Hemos visto en la ecuación (2.69) que en el límite termodinámico la energía libre está determinada por el primer autovalor del operador de transferencia. Cuando este autovalor se cruza o se une con el siguiente se produce una no analiticidad de la energía libre, y por lo tanto, una transición de fase. Por ello, en algunos modelos, en un valor de la temperatura en el que haya una transición de fase debe ocurrir que la diferencia entre el primer autovalor y el segundo tienda a cero (se verá más clara la razón de esto al estudiar ejemplos concretos) según hacemos M mayor mientras mantenemos el intervalo en el que h toma valores constante.

La ventaja principal del tratamiento numérico del operador de transferencia es que se trata de resolver la ecuación exacta, sin aproximaciones. Hay dos fuentes de error: el número de puntos que se usan en la discretización, M , y el intervalo en el

que se le dan valores a las variables, $[h_{\min}, h_{\max}]$. Se verá que en un caso especial (potenciales periódicos) esta última fuente de error puede ser eliminada.

2.3.4. Hamiltonianos con variables discretas

En el caso en el que las variables h_i del hamiltoniano puedan tomar sólo valores enteros, el formalismo es el mismo, sustituyendo integrales por sumas y el operador de transferencia por una matriz de transferencia. Así, para un hamiltoniano de la forma vista en la ecuación (2.60), pero en el que las variables sólo pueden tomar valores enteros:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \{W(h_{i+1} - h_i) + V(h_i)\}, \quad (2.96)$$

la función de partición es ahora:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \sum_{\{h_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}} \quad (2.97)$$

La matriz de transferencia simetrizada es:

$$\mathcal{T}_{\beta s}(h', h) = \exp \left[-\beta \left(W(h' - h) + \frac{1}{2}[V(h) + V(h')] \right) \right]. \quad (2.98)$$

Sin embargo, siguiendo la referencia (Chui y Weeks 1981), en esta memoria se utilizará la versión sin simetrizar:

$$\mathcal{T}_{\beta}(h', h) = \exp[-\beta W(h' - h)] \exp[-\beta V(h)] = \mathcal{T}_{0\beta}(h', h) \exp[-\beta V(h)], \quad (2.99)$$

donde $\mathcal{T}_{0\beta}$ es la matriz de transferencia en ausencia de potencial, esto es, de cualquier tipo de campo externo. La ecuación de la matriz de transferencia es ahora:

$$\sum_h \mathcal{T}_{\beta}(h', h) \varphi_n(h) = \epsilon_n \varphi_n(h'). \quad (2.100)$$

De nuevo se puede comprobar que la función de partición puede escribirse como la traza de la matriz de transferencia elevada a N : $\mathcal{Z}_N(\beta) = \text{Tr}(\mathcal{T}_{\beta}^N) = \sum_n \epsilon_n^N$, y en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ se tiene

$$\beta f = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \mathcal{Z}_N(\beta) = - \log \epsilon_0, \quad (2.101)$$

donde ϵ_0 es el mayor de los autovalores ϵ_n . La distribución de probabilidad de los valores de h es $P(h) = c|\varphi_0(h)|^2$, donde c es una constante de normalización.

Finalmente, el cambio de variable $\psi_n(h) = e^{-\beta V(h)} \varphi_n(h)$ nos permite reescribir la ecuación de la matriz de transferencia (2.100) utilizando sólo la matriz de transferencia en ausencia de campo externo:

$$\sum_h \mathcal{T}_{0\beta}(h', h) \psi_n(h) = e^{\beta V(h')} \epsilon_n \psi_n(h'). \quad (2.102)$$

Al aplicar este formalismo a ejemplos concretos utilizaremos esta última forma de la ecuación para conseguir resultados analíticos. Para el caso particular de un potencial que actúe sólo sobre un valor de las variables h (que, sin pérdida de generalidad, puede ser $h = 0$) y sea cero para cualquier otro valor, $V(h) = V\delta_{h,0}$, podemos reescribir la ecuación anterior de la forma:

$$\sum_h \mathcal{T}_{0\beta}(h', h)\psi_n(h) = \epsilon_n\psi_n(h'), \quad h' \neq 0, \quad (2.103)$$

con el caso especial

$$\sum_h \mathcal{T}_{0\beta}(0, h)\psi_n(h) = e^{\beta V}\epsilon_n\psi_n(0). \quad (2.104)$$

En este caso, las autofunciones $\psi_n(h')$ deben estar muy relacionadas con las de la matriz con campo nulo $\mathcal{T}_{0\beta}$, y la ecuación (2.104) representa una condición de contorno creada por el campo $V\delta_{h,0}$ que $\psi_n(0)$ debe satisfacer.

Una de las ventajas de la utilización de variables discretas es que en ocasiones esto permitirá obtener resultados analíticos con mayor facilidad. Otra ventaja es que así la evaluación numérica del espectro de la matriz de transferencia no depende de ninguna discretización, con lo que la única fuente de error está en el rango elegido para la variable h .

2.3.5. Modelos con desorden

Una de las propiedades del hamiltoniano (2.60) que está subyacente en todo el formalismo desarrollado es que la forma del hamiltoniano no depende del nodo i de la red (cuando usamos condiciones de contorno periódicas). De esta forma, podíamos reducirlo todo al operador de transferencia elevado a N , y así de los N nodos de la red sólo necesitábamos el operador (matriz en el caso discreto) definido para uno de los nodos. En el caso de que haya algún tipo de desorden en el sistema que haga que cada nodo sea distinto, tendremos que multiplicar N operadores, cada uno definido sobre un nodo. Vamos a verlo con más detalle.

Escribimos un hamiltoniano en el que de alguna forma la función que determina el acoplamiento o la que determina el potencial (o las dos) dependen del nodo i de la red sobre la que están definidas las variables h_i :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \{W_i(h_{i+1} - h_i) + V_i(h_i)\}. \quad (2.105)$$

Para cada nodo de la red se puede definir:

$$K_i(h, h') = W_i(h - h') + V_i(h), \quad (2.106)$$

que determina el operador de transferencia para el nodo i :

$$\mathcal{T}_i(\beta) = \exp[-\beta K_i(h, h')]. \quad (2.107)$$

Como, en general, $V_{i+1}(h) + V_i(h') \neq V_{i+1}(h') + V_i(h)$, ni utilizando la forma de la ecuación (2.66) se puede definir un operador simetrizado, con lo que utilizamos la definición más sencilla de la ecuación (2.106). Hay que notar, sin embargo, que, aunque inútil, una definición “simetrizada” también es correcta.

Debido a que hay que tener en cuenta todos los nodos de la red para representar adecuadamente este sistema, la ecuación de la integral de transferencia toma ahora la forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dh \left(\prod_{i=1}^N \mathcal{T}_i(h, h') \right) \varphi_n(h) = \exp(-\beta \epsilon_{n,N}) \varphi_n(h'), \quad (2.108)$$

donde $\exp(-\beta \epsilon_{n,N})$ son los autovalores asociados al operador $\prod_{i=1}^N \mathcal{T}_i(h, h')$. De nuevo podemos obtener la función de partición como la traza de este operador:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \text{Tr} \left(\prod_{i=1}^N \mathcal{T}_i(h, h') \right) = \sum_n \exp(-\beta \epsilon_{n,N}). \quad (2.109)$$

Se puede ver que el caso sin desorden está contenido en esta expresión, pues en ese caso todos los \mathcal{T}_i son iguales y recuperamos el \mathcal{T}_i^N de la ecuación (2.72). En el límite termodinámico la energía libre es:

$$f = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \mathcal{Z}_N(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\epsilon_{0,N}}{N}. \quad (2.110)$$

De igual forma que en el caso sin desorden, ahora también podemos obtener la misma información de las autofunciones del operador de transferencia. Y de igual manera podemos hacer un estudio numérico de las propiedades del operador, definiendo N matrices, una por cada nodo de la red, y multiplicándolas luego, a fin de obtener la matriz definitiva de la que calcular el espectro. Sin embargo, al hacer esto hay que prestar atención a posibles problemas con rebasar los límites de la representación en coma flotante de la máquina. A veces será necesario redefinir de forma astuta el hamiltoniano que se estudia para minimizar este problema. Y hay que tener en cuenta que se está introduciendo una nueva fuente de error: el efecto de tamaño finito de multiplicar sólo N matrices, esto es, tener en cuenta sólo N nodos de la red. En el caso sin desorden, incluso numéricamente trabajábamos en el límite termodinámico.

El formalismo presentado para modelos con desorden puede simplificarse (al menos en el tratamiento numérico) en dos casos: cuando hay una periodicidad del desorden en la red y cuando las formas distintas que el desorden puede tomar son finitas. En este último caso, sólo hay que definir tantas matrices como valores distintos pueda tener el desorden, y luego multiplicarlas N veces en el orden adecuado. El caso más sencillo es el de dos únicos valores del desorden, que veremos al estudiar modelos de ADN.

Cuando el desorden tiene una periodicidad finita de k sitios de la red, no necesitamos construir un operador a base de multiplicar los de los N sitios de la red;

nos basta con el producto de k operadores. En este caso, utilizando la ecuación de la integral de transferencia de la siguiente forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dh \left(\prod_{i=1}^k \mathcal{T}_i(h, h') \right) \varphi_n(h) = \exp(-\beta\epsilon_n) \varphi_n(h'), \quad (2.111)$$

podemos escribir la función de partición como:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \sum_n \exp(-\beta\epsilon_n N/k), \quad (2.112)$$

y de ahí obtener la energía libre en el límite termodinámico:

$$f = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \mathcal{Z}_N(\beta) = \frac{\epsilon_0}{k}. \quad (2.113)$$

En este caso de periodicidad en la red, pagando el precio de una definición más compleja del operador de transferencia (producto de k operadores) recuperamos todas las ventajas del caso sin desorden, teniendo en cuenta el factor k . Así, si hacemos un estudio numérico, volvemos a estar teniendo en cuenta la red entera, esto es: estamos en el límite termodinámico.

2.3.6. Potenciales periódicos

Un caso en el que podemos simplificar el problema eliminando la fuente de error que supone imponer un intervalo de discretización finito $[h_{\min}, h_{\max}]$ de las variables es cuando el potencial $V(h)$ es periódico en la variable h . La discusión original de este caso está en la referencia (Cuesta y Sánchez 2002).

En un hamiltoniano de la forma (2.60) con un potencial $V(h)$ periódico, siempre se puede reescalar la variable h de forma que se cumpla $V(h) = V(h+1)$. De nuevo se imponen condiciones periódicas de contorno, y en esta ocasión las variables h_i pueden tomar cualquier valor real (de no ser así, el potencial no podría ser periódico). De esta forma, el espacio de configuraciones de las variables del modelo estudiado es \mathbb{R}^N . Pero una configuración $\{h_1, \dots, h_N\}$ tiene la misma energía que una configuración $\{h_1 + k, \dots, h_N + k\}$ con $k \in \mathbb{Z}$, por lo que sin pérdida de generalidad se puede imponer que la variable h_1 esté siempre en un único periodo del potencial. Más concretamente, se hace $h_1 \in (-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, de modo que el espacio de configuraciones se reduce a $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}] \times \mathbb{R}^{N-1}$. De esta forma, la función de partición asociada es:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \int_{-1/2}^{1/2} dh_1 \int_{-\infty}^{\infty} dh_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dh_N e^{-\beta\mathcal{H}}. \quad (2.114)$$

Ahora se introduce la descomposición

$$h_i = n_i + \phi_i, \quad (2.115)$$

con $n_i \in \mathbb{Z}$ y $-\frac{1}{2} < \phi_i \leq \frac{1}{2}$. Por la restricción que se ha impuesto sobre h_1 se tiene que $n_1 = 0$. Usando esta descomposición la función de partición se expresa de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_N(\beta) &= \int_{[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]^N} d\phi \prod_{i=1}^N e^{-\beta V(\phi_i)} \\ &\times \sum_{\mathbf{n} \in \{\mathbf{0}\} \times \mathbb{Z}^{N-1}} \prod_{i=1}^N \exp\{-\beta W(n_{i+1} - n_i + \phi_{i+1} - \phi_i)\}, \end{aligned} \quad (2.116)$$

donde $\phi \equiv (\phi_1, \dots, \phi_N)$, $\mathbf{n} \equiv (n_1, \dots, n_N)$ y se han tenido en cuenta las condiciones periódicas de contorno $\phi_1 = \phi_{N+1}$ y $n_1 = n_{N+1}$. La serie de Fourier:

$$B(\beta, \phi, \theta) \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(n+\phi)} e^{-in\theta} \quad (2.117)$$

define un función de θ con periodo 2π . La condición (2.62) asegura que esta serie converge uniformemente en θ para cada $\phi \in \mathbb{R}$ y $\text{Re}\beta > 0$; por lo tanto B es una función continua de θ . Además, si $W(x) > 0$ para todo x suficientemente grande (cosa asegurada cuando $W(x) = |x|$ o $W(x) = x^2$), la serie converge uniformemente en compactos de $\text{Re}\beta > 0$, así que por el teorema de convergencia analítica B es holomorfa en $\text{Re}\beta > 0$.

Ahora se introduce la fórmula de los coeficientes de (2.117),

$$e^{-\beta W(n+\phi)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta B(\beta, \phi, \theta) e^{-in\theta} \quad (2.118)$$

en la ecuación (2.116) y se utiliza la identidad

$$\sum_{n \in \mathbb{Z}} e^{-inx} = 2\pi \sum_{k \in \mathbb{Z}} \delta(x - 2k\pi), \quad (2.119)$$

para obtener la siguiente reescritura de la función de partición:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \int_{[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]^N} d\phi \prod_{i=1}^N e^{-\beta V(\phi_i)} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \prod_{i=1}^N B(\beta, \phi_{i+1} - \phi_i, \theta). \quad (2.120)$$

Definimos el operador integral $\mathsf{T}_{\beta, \theta}$:

$$\mathsf{T}_{\beta, \theta} f(\phi) \equiv \int_{-1/2}^{1/2} d\phi' \mathcal{T}_{\beta, \theta}(\phi, \phi') f(\phi'), \quad (2.121)$$

$$\mathcal{T}_{\beta, \theta}(\phi, \phi') \equiv B(\beta, \phi - \phi', \theta) \exp\left\{-\frac{\beta}{2}[V(\phi) + V(\phi')]\right\}. \quad (2.122)$$

Utilizando este operador, podemos escribir de nuevo la función de partición como su traza:

$$\mathcal{Z}_N(\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \operatorname{Tr}(\mathbb{T}_{\beta,\theta})^N. \quad (2.123)$$

Excepto por el promedio en θ , $\mathbb{T}_{\beta,\theta}$ es la forma a la que se puede reducir el operador de transferencia en caso de potenciales periódicos. La gran ventaja de esta forma del operador de transferencia es que todas las variables están definidas en intervalos finitos, con lo que al hacer un tratamiento numérico no es necesario introducir cotas artificiales a los valores de las variables del operador. Pero todavía se puede simplificar un poco más la fórmula anterior, al tiempo que se obtiene una información muy valiosa.

Según la definición (2.117), $B(\beta, \phi, -\theta) = B(\beta, \phi, \theta)^*$; por otro lado,

$$\int_{-1/2}^{1/2} d\phi \int_{-1/2}^{1/2} d\phi' |\mathcal{T}_{\beta,\theta}(\phi, \phi')|^2 < \infty, \quad (2.124)$$

así que para cada $-\pi < \theta < \pi$ y $\beta > 0$, $\mathbb{T}_{\beta,\theta}$ es un operador de Hilbert-Schmidt en $L^2([-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}])$ (y por lo tanto compacto y hermítico). El espectro completo de un operador compacto y hermítico consiste en una secuencia finita o infinita de autovalores reales y aislados λ_n . Si la secuencia es infinita, los λ_n tienden a cero (que puede ser o no un autovalor). Además, debido a (2.124), un operador de Hilbert-Schmidt también cumple $\sum_n \lambda_n^2 < \infty$, por lo que, cuando $N \rightarrow \infty$:

$$\operatorname{Tr}(\mathbb{T}_{\beta,\theta})^N = \sum_{n \geq 1} [\lambda_n(\beta, \theta)]^N = m(\beta, \theta) [\lambda_{\max}(\beta, \theta)]^N [1 + o(1)], \quad (2.125)$$

donde $m(\beta, \theta)$ es la multiplicidad (finita) de $\lambda_{\max}(\beta, \theta)$, el autovalor mayor de $\mathbb{T}_{\beta,\theta}$, que necesariamente ha de ser positivo. La serie en la fórmula (2.125) converge para cualquier $N \geq 2$.

A partir de (2.123) y (2.125), la energía libre puede escribirse de la siguiente manera:

$$-\beta f(\beta) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \mathcal{Z}_N(\beta) = \max_{-\pi \leq \theta \leq \pi} \log[\lambda_{\max}(\beta, \theta)]. \quad (2.126)$$

Se tiene además que $0 < \operatorname{Tr}(\mathbb{T}_{\beta,\theta})^N = |\operatorname{Tr}(\mathbb{T}_{\beta,\theta})^N| \leq \operatorname{Tr}|\mathbb{T}_{\beta,\theta}|^N \leq \operatorname{Tr}(\mathbb{T}_{\beta,0})^N$, donde $|\mathbb{T}_{\beta,\theta}|$ es el operador integral cuyo núcleo es el valor absoluto del núcleo (2.122), y la última desigualdad se deduce a partir de la definición (2.117). Esto implica que $\lambda_{\max}(\beta, \theta)$ alcanza su máximo valor en $\theta = 0$. Pero $\mathbb{T}_{\beta,0}$ satisface las hipótesis del teorema de Jentzsch-Perron para operadores positivos en retículos de Banach, así que $\lambda_{\max}(\beta, 0)$ tiene multiplicidad 1 para cualquier $\beta > 0$ (de ahí que no se haya incluido la multiplicidad en la fórmula (2.126)). Asegurado esto, el que el núcleo sea holomorfo en $\operatorname{Re}\beta > 0$ implica que $\lambda_{\max}(\beta, 0)$ también lo es, y por lo tanto lo mismo puede decirse de la energía libre $f(\beta)$.

El que la energía libre analítica para todo $\beta > 0$ significa que la clase de modelos con potencial periódico que hemos estudiado en este apartado no pueden tener transiciones de fase termodinámicas (salvo tal vez en $\beta = 0$ y $\beta = \infty$). Esto será de especial relevancia en el capítulo 3.

Aparte de eso, hemos visto que el único valor de θ en el que nos interesa estudiar el operador de transferencia (2.121) es $\theta = 0$, lo que simplifica enormemente el estudio numérico al no tener que definir el operador para todos los valores de θ y luego integrar. La expresión definitiva de la energía libre (y la función de partición) es:

$$-\beta f(\beta) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \mathcal{Z}_N(\beta) = \log[\lambda_{\max}(\beta, 0)]. \quad (2.127)$$

Así, finalmente, en este caso periódico hemos definido un operador de transferencia que, para su estudio numérico, sólo dependerá del parámetro β , y cuyas variables ϕ y ϕ' están definidas en $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, a diferencia de lo que ocurre con el operador de transferencia (2.67) en el que la variables h y h' podían tomar cualquier valor real. De este modo, al hacer un estudio numérico del operador (2.121), la única fuente de error es la discretización de la variable ϕ , siendo así sencillo realizar cálculos de gran precisión. El rango infinito de definición de h queda escondido en la suma sobre n en la definición (2.117). Como se ha visto, sólo nos interesa estudiar el operador (2.121) para el valor $\theta = 0$, con lo que la serie se simplifica:

$$B(\beta, \phi, 0) \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(n+\phi)}. \quad (2.128)$$

Evaluar numéricamente esta suma infinita es sencillo, pues para los acoplamientos $W(x)$ que nos pueden interesar (cuadrático o de valor absoluto), los sumandos decaen exponencialmente al aumentar n , y sólo unos pocos términos son necesarios para evaluar la suma con precisión. Aún así, el ordenador permite sumar un gran número de ellos en un tiempo de cálculo despreciable frente a la solución numérica completa del problema.

De nuevo tenemos la posibilidad de calcular valores medios de funciones. La fórmula (2.73) para el cálculo de valores medios sigue siendo válida, utilizando ahora $T_{\beta,0}$ como operador de transferencia. A diferencia de lo que ocurría con el operador de transferencia en el caso general, $T_{\beta,0}$ sólo está definida para variables ϕ que toman valores en $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$. Por lo tanto $\varphi_0(\phi)$, la autofunción correspondiente al autovalor mayor λ_{\max} , está definida en el intervalo $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, y calcular promedios de funciones $g(\phi_i)$ en el intervalo $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, en el límite termodinámico (2.73) se reduce a:

$$\langle g(\phi_i) \rangle = \int_{-1/2}^{1/2} |\varphi_0(\phi)|^2 g(\phi) d\phi. \quad (2.129)$$

Más importante que el cálculo de promedios, como veremos, es la observación de que el módulo al cuadrado de la autofunción, $|\varphi_0(\phi_i)|^2$, nos da la densidad de probabilidad para las alturas h_i en el intervalo $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ (módulo 1).



Modelos de intercaras

3

El modelo de sine-Gordon en una dimensión: transición de fase aparente

- *Me pregunto si existe alguna constante en el Multiverso. ¿No será acaso el Equilibrio más que un agradable invento con el que los mortales se tranquilizan a sí mismos, convencidos de que hay alguna clase de orden? ¿Qué evidencias observamos sobre esto?*

- *Nosotros creamos la evidencia - respondió Elric con serenidad.*

◇ Michael Moorcock, *La venganza de la Rosa* ◇

En este capítulo, como primera aproximación al problema de la fase superrugosa que presenta el modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones, se estudiará el caso más sencillo posible: el modelo en una dimensión y sin desorden. El formalismo del apartado 2.3.6 demuestra que, en este caso, el problema no puede tener una transición de fase termodinámica. A pesar de la falta de interés del modelo que este resultado parece sugerir, al estudiar el problema para sistemas finitos aparece fenomenología no trivial: un comportamiento similar a una transición de fase, que llamaremos *transición de fase aparente*. Demostraremos que esta transición de fase aparente se produce a temperaturas distintas de cero para cualquier tamaño finito del sistema, por enorme que sea; sólo en el límite en el que el tamaño tiende a infinito la temperatura de la transición aparente tiende a cero.

3.1. El modelo de sine-Gordon

El modelo de sine-Gordon sin desorden está definido, en el límite sobreamortiguado (nótese la ausencia de un término cinético), por el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{r}} \left\{ \frac{J}{2} \sum_{pv} [h(\mathbf{r}) - h(\mathbf{r}')]^2 + V_0 [1 - \cos(h(\mathbf{r}))] \right\}. \quad (3.1)$$

La variable $h(\mathbf{r})$ es real y definida en todo \mathbb{R} . La suma sobre \mathbf{r} es una suma sobre los nodos \mathbf{r} de una red hipercúbica en dimensión arbitraria; la suma sobre pv es la suma sobre los próximos vecinos del nodo \mathbf{r} de la red, y representa el gradiente discreto de la variable $h(\mathbf{r})$. Ese gradiente representa el acoplamiento entre nodos vecinos de la red, y su efecto es intentar minimizar las diferencias entre el valor de $h(\mathbf{r})$ en distintos nodos \mathbf{r} de la red; J es la constante de acoplamiento que determina la fuerza de este efecto. El término entre corchetes multiplicado por la constante V_0 es un potencial que actúa independientemente sobre cada nodo de la red: su efecto es favorecer que las variables $h(\mathbf{r})$ tomen valores lo más cercanos posibles a múltiplos enteros de 2π . La competición entre los efectos del acoplamiento, el potencial y las fluctuaciones térmicas será la responsable de la fenomenología presentada por el modelo. En dos dimensiones ésta consiste en una transición de fase del tipo de Kosterlitz-Thouless (Kosterlitz y Thouless 1973; Kosterlitz 1974) entre una fase plana a bajas temperaturas y una rugosa a altas (un poco más adelante se explicará lo que se entiende por fase *plana* o fase *rugosa*). En una dimensión, el modelo pertenece a la clase de modelos con potenciales periódicos estudiados en el apartado 2.3.6, por lo que no puede presentar transiciones de fase a temperaturas distintas de cero. Como modelo de crecimiento de superficies, el modelo de sine-Gordon pertenece a la clase de modelos llamados *sólido-sobre-sólido* (Burton et al. 1951) (SOS, *solid-on-solid* en inglés). Estos modelos se caracterizan porque la altura de la fase condensada (pues, a pesar del nombre, estos modelos se pueden utilizar para estudiar líquidos) está definida de forma unívoca en cada punto, sin posibilidad de que se formen huecos en el interior de la fase condensada o de que se formen ganchos en que una parte de la superficie esté colgando sobre otra.

Una generalización importante del modelo es la que corresponde a introducir desorden de acuerdo con el siguiente hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{r}} \left\{ \frac{J}{2} \sum_{pv} [h(\mathbf{r}) - h(\mathbf{r}')]^2 + V_0 [1 - \cos(h(\mathbf{r}) - h^{(0)}(\mathbf{r}))] \right\}, \quad (3.2)$$

donde $h^{(0)}(\mathbf{r})$ es un desorden congelado (esto es, constante en el tiempo) en el que para cada nodo \mathbf{r} de la red, $h^{(0)}(\mathbf{r})$ toma valores en $[0, 2\pi]$ de acuerdo a alguna distribución dada. El único caso que estudiaremos en esta memoria es en el que $h^{(0)}(\mathbf{r})$ toma valores de forma homogénea en $[0, 2\pi]$ y de forma independiente para cada nodo \mathbf{r} .

En esta memoria se considerará que el problema descrito por el modelo de sine-Gordon es el de crecimiento de la superficie de un material cristalino (Sánchez et al. 2000). En este contexto, el acoplamiento entre vecinos representa la tensión superficial; el término del coseno, un potencial que favorece que la superficie crezca adoptando valores enteros de un cierto parámetro de red, cuyo valor se hace que sea 2π redefiniendo los parámetros del problema. Ese parámetro de red (2π en las unidades que utilizamos) puede representar un parámetro de red atómico, esto es, la distancia media entre diferentes capas atómicas que se van depositando. Sin embargo, cada uno de los puntos \mathbf{r} de la red sobre la que está definido el modelo no debe entenderse como correspondiente a la posición de un átomo, sino que debe entenderse en un sentido mesoscópico, de tal forma que el valor $h(\mathbf{r})$ nos proporciona una medida de la altura promediada sobre una zona no puntual del sustrato, y más concretamente sobre el plano de referencia que corresponde a $h(\mathbf{r}) = 0$. En el caso del modelo con desorden, $h^{(0)}(\mathbf{r})$ representa el efecto que algún tipo de rugosidad en el sustrato ejerce sobre el crecimiento del material.

El interés del modelo reside en que, con más o menos variaciones respecto a la forma en que aquí se ha presentado, es una herramienta importante en la descripción de diferentes problemas de gran relevancia: anclado aleatorio de líneas de flujo confinadas en un plano (Batrouni y Hwa 1994; Blatter et al. 1994; Fisher 1989; Hwa et al. 1993; Zeng et al. 1999), líneas de vórtices en uniones Josephson planas (Vinokur y Koshelev 1990), ondas de densidad de carga (Fukuyama y Lee 1978), y dinámica de aperturas en la molécula de ADN (Cuenda y Sánchez 2004; Englander et al. 1980). No se hará referencia en esta memoria a estas aplicaciones del modelo, aunque algunos de los resultados obtenidos son fácilmente aplicables a estos problemas.

Finalmente, la versión con desorden del modelo presenta una transición de fase entre una fase rugosa a altas temperaturas y una fase poco entendida aún a bajas temperaturas, la llamada fase *superrugosa*. Arrojar alguna luz sobre esta misteriosa fase es uno de los principales objetivos del trabajo expuesto en esta memoria, y el origen de nuestro interés en el modelo de sine-Gordon. En este capítulo nos centraremos en el caso más sencillo del modelo en una dimensión sin desorden, dejando el estudio de los efectos del desorden (y por lo tanto, de la superrugosidad) para el capítulo 5.

3.2. Magnitudes de interés

En este capítulo estudiaremos el modelo de sine-Gordon en una dimensión y sin desorden, cuyo hamiltoniano puede escribirse de la siguiente manera:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{J}{2} [h_{i+1} - h_i]^2 + V_0 [1 - \cos(h_i)] \right\}, \quad (3.3)$$

donde i es el nodo de la red unidimensional, N es el número de puntos en la red (el tamaño del sistema) y se han utilizado condiciones periódicas de contorno. A fin de caracterizar el comportamiento del sistema descrito por el hamiltoniano anterior, conviene estudiar las siguientes magnitudes:

- La energía media por nodo de la red:

$$e = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle}{N}. \quad (3.4)$$

- El calor específico por nodo:

$$c = \frac{\partial e}{\partial T}. \quad (3.5)$$

- Factor de estructura: si los modos de Fourier de la variable h_j son

$$\hat{h}_q = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iqj} h_j, \quad (3.6)$$

con $q = 2\pi k/N$, $k = 0, 1, \dots, N-1$, se define el factor de estructura como:

$$S(q) = \langle \hat{h}_q \hat{h}_{-q} \rangle. \quad (3.7)$$

A partir del factor de estructura se pueden calcular las demás magnitudes que estudiaremos:

- La rugosidad o anchura de la intercara:

$$w^2 = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i [h_i - \bar{h}]^2 \right\rangle = \langle \bar{h}^2 \rangle - \langle \bar{h} \rangle^2 = \frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} S(q), \quad (3.8)$$

donde \bar{h} es:

$$\bar{h} = \frac{1}{N} \sum_j h_j, \quad (3.9)$$

y \bar{h}^2 :

$$\bar{h}^2 = \frac{1}{N} \sum_j h_j^2. \quad (3.10)$$

A partir de la rugosidad podemos definir lo que se entiende por un fase plana y por una fase rugosa. Una fase **plana** será aquella en la que la rugosidad no dependa del tamaño del sistema. En una fase **rugosa**, la rugosidad depende del tamaño del sistema, y diverge cuando $N \rightarrow \infty$.

- Función de correlación del producto de alturas:

$$G(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i h_{r+i} h_i \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} S(q) \cos(qr). \quad (3.11)$$

- Función de correlación de la diferencia de alturas:

$$C(r) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_i [h_{r+i} - h_i]^2 \right\rangle = \frac{2}{N} \sum_{q \neq 0} S(q) (1 - \cos(qr)). \quad (3.12)$$

A la vista de esto, podemos escribir:

$$C(r) = 2[w^2 - G(r)]. \quad (3.13)$$

3.3. Ecuación de Langevin: aproximaciones analíticas

Un modelo para el estudio de la dinámica inherente a un hamiltoniano \mathcal{H} se obtiene a partir de la ecuación de Langevin asociada. El estudio de la dinámica de Langevin ha sido ampliamente utilizado en problemas similares al que estamos estudiando con buenos resultados (Falo et al. 1991; Sánchez et al. 1995a; Sánchez et al. 1995b; Sánchez et al. 2000). Para un hamiltoniano como el que estamos estudiando, la evolución temporal de las variables $h_i(t)$ se modela con la siguiente ecuación de Langevin:

$$\frac{dh_i(t)}{dt} = -\frac{\delta \mathcal{H}}{\delta h_i(t)} + \eta_i(t), \quad (3.14)$$

donde $\eta_i(t)$ es un ruido blanco gaussiano de media cero y correlaciones dadas por el teorema de fluctuación-disipación,

$$\langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle = 2T \delta_{i,j} \delta(t - t'), \quad (3.15)$$

donde T es la temperatura del sistema, $\langle \dots \rangle$ indica media térmica, y la constante de Boltzmann se ha tomado como $k_B = 1$. Esto equivale a absorber la constante de Boltzmann dentro de la definición de la temperatura; el convenio $k_B = 1$ será el que seguiremos de aquí en adelante. Para nuestro hamiltoniano (3.3), la ecuación de Langevin es:

$$\frac{dh_i(t)}{dt} = J \{h_{i+1}(t) - 2h_i(t) + h_{i-1}(t)\} - V_0 \sin[h_i(t)] + \eta_i(t). \quad (3.16)$$

Ésta es una ecuación diferencial estocástica en la que la parte dentro de las llaves es la forma discretizada del laplaciano de $h_i(t)$, $\nabla^2 h$. Se puede simplificar la ecuación haciendo la constante de acoplamiento $J = 1$. Esto puede hacerse siempre, sin pérdida de generalidad, reescalando los distintos parámetros de la ecuación de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} t' &= Jt, \\ V_0' &= \frac{V_0}{J}, \\ \eta' &= \frac{\eta}{J} \Rightarrow T' = \frac{T}{J^2}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Prescindiendo de las tildes, la forma que usaremos de aquí en adelante de la ecuación (3.16) es:

$$\frac{dh_i(t)}{dt} = \{h_{i+1}(t) - 2h_i(t) + h_{i-1}(t)\} - V_0 \sin[h_i(t)] + \eta_i(t). \quad (3.18)$$

Esta ecuación se puede integrar numéricamente. Una vez la evolución temporal alcanza el equilibrio, se puede realizar estadística para calcular cualquier magnitud de interés. Se ha hecho esto utilizando como método de integración un método de Heun (San Miguel y Toral 1999). Los resultados obtenidos son en todo compatibles con los que se detallarán más adelante obtenidos a partir de simulaciones de Monte Carlo. Sin embargo, el estudio por medio de simulaciones de Monte Carlo demostró ser más eficiente y robusto para este problema, por lo que el estudio por medio de la integración numérica de la ecuación (3.18) se abandonó antes de tener resultados tan completos como los que se expondrán para las simulaciones de Monte Carlo. Por lo tanto, por no añadir nada nuevo sobre lo que mostrarán las simulaciones de Monte Carlo, y por no haber llegado el estudio a un punto tan completo, no se mostrará el resultado de estos cálculos.

La integración analítica de la ecuación (3.18) se ve dificultada por el carácter no lineal de la ecuación, debido a la presencia del término $V_0 \sin[h_i(t)]$. La única forma entonces de obtener información analítica de la ecuación es por medio de aproximaciones que nos permitan linealizarla de alguna forma razonable. Será importante determinar el rango de validez de estas aproximaciones para que la información obtenida de ellas sea de utilidad.

3.3.1. Aproximación de bajas temperaturas

A temperaturas suficientemente bajas ($T \ll V_0$), el término de fluctuaciones térmicas $\eta_i(t)$ es mucho menor que el potencial representado por el término del seno, y es una buena aproximación considerar que las fluctuaciones son insuficientes para sacar cada $h_i(t)$ del pozo del potencial en el que se encuentre (esto es, de las regiones cercanas a los múltiplos enteros de 2π , que son los mínimos de $[1 - \cos(h_i)]$). A $T = 0$ el estado fundamental del sistema, infinitamente degenerado, es aquel en el que todas las h_i tienen el mismo valor, que ha de ser un múltiplo entero de 2π . Por ello, es una aproximación razonable suponer que a bajas temperaturas todos los h_i toman valores en un único periodo del potencial, esto es, en un único pozo de $[1 - \cos(h_i)]$. Una observación interesante es que si todas las alturas toman valores en un intervalo de anchura π , la rugosidad (anchura de la intercara) no puede presentar una divergencia, por lo que la aproximación lleva implícito el resultado que se obtendrá a partir de ella: que la fase descrita es plana.

Si todas las variables h_i toman valores cerca de un mismo mínimo del potencial (consideraremos, sin pérdida de generalidad, el mínimo $h_i = 0$), podemos

considerar una buena aproximación el desarrollo en primer orden del potencial, $1 - \cos(h_i) \simeq h_i^2 + O(h_i^4)$. Por el hecho de sustituir el potencial con forma de coseno por una parábola, llamaremos a veces a esta aproximación *aproximación parabólica*. Introduciendo esta aproximación del potencial en el hamiltoniano (3.3), la correspondiente ecuación de Langevin (que se obtendría también desarrollando a primer orden el seno en la ecuación (3.18)) es:

$$\begin{aligned} \frac{dh_i(t)}{dt} &= \{h_{i+1}(t) - 2h_i(t) + h_{i-1}(t)\} - V_0 h_i(t) + \eta_i(t) \\ \Rightarrow \dot{h}_i(t) &= \{h_{i+1}(t) - (2 + V_0)h_i(t) + h_{i-1}(t)\} + \eta_i(t). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Esta ecuación diferencial estocástica es lineal, y por lo tanto podemos integrarla. Para ello, utilizamos la transformada de Fourier de la ecuación (eliminamos la dependencia explícita en t para aligerar la notación):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iqj} \dot{h}_j &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iqj} [\{h_{j+1} - (2 + V_0)h_j + h_{j-1}\} + \eta_j] \\ \Rightarrow \dot{\hat{h}}_q &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iqj} [\{h_{j+1} - (2 + V_0)h_j + h_{j-1}\} + \eta_j]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

La transformada de la parte entre llaves es:

$$\begin{aligned} e^{-iq} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iq(j+1)} h_{j+1} + e^{iq} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iq(j-1)} h_{j-1} - (2 + V_0) \hat{h}_q \\ = [(e^{-iq} + e^{iq}) - (2 + V_0)] \hat{h}_q = [2 \cos(q) - (2 + V_0)] \hat{h}_q. \end{aligned} \quad (3.21)$$

La transformada del ruido blanco gaussiano $\eta_j(t)$ es el ruido $\hat{\eta}_q(t)$, cuyas propiedades se obtienen a partir de las de $\eta_j(t)$:

$$\langle \hat{\eta}_q(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iqj} \eta_j(t) \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iqj} \langle \eta_j(t) \rangle = 0, \quad (3.22)$$

$$\langle \hat{\eta}_q(t) \hat{\eta}_{q'}(t') \rangle = \left\langle \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iqj} \eta_j(t) \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j'} e^{iq'j'} \eta_{j'}(t') \right) \right\rangle. \quad (3.23)$$

En esta expresión, el resultado de multiplicar términos de ambos sumandos entre sí que tengan $j \neq j'$ da contribución nula debido a que $\langle \eta_j \eta_{j'} \rangle = 0$ cuando $j \neq j'$. Por lo tanto, $\langle \hat{\eta}_q(t) \hat{\eta}_{q'}(t') \rangle$ se simplifica a:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\eta}_q(t) \hat{\eta}_{q'}(t') \rangle &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_j e^{i(q+q')j} \eta_j(t) \eta_j(t') \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_j e^{i(q+q')j} \langle \eta_j(t) \eta_j(t') \rangle = \frac{1}{N} \sum_j e^{i(q+q')j} 2T \delta(t-t') \\ &= 2T \delta(t-t') \left\{ \frac{1}{N} \sum_j e^{i(q+q')j} \right\} = 2T \delta(t-t') \delta_{q,-q'}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Por lo tanto, $\hat{\eta}_q(t)$ es un ruido con media nula y correlaciones:

$$\langle \hat{\eta}_q(t) \hat{\eta}_{q'}(t') \rangle = 2T \delta_{q,-q'} \delta(t-t'). \quad (3.25)$$

Así, utilizando la identidad $\cos(x) - 1 = -2 \sin^2(x/2)$, la ecuación (3.20) finalmente queda de la forma:

$$\dot{\hat{h}}_q = - \left[4 \sin^2 \left(\frac{q}{2} \right) + V_0 \right] \hat{h}_q + \hat{\eta}_q. \quad (3.26)$$

Esta es la ecuación que verifica cada uno de los modos de Fourier, que como se ven son totalmente independientes unos de otros. Es una ecuación diferencial estocástica de la forma:

$$\frac{\partial \hat{h}_q}{\partial t} = -\omega_q \hat{h}_q + \hat{\eta}_q. \quad (3.27)$$

ω_q es la relación de dispersión lineal, que en este caso vale:

$$\omega_q = 4 \sin^2 \left(\frac{q}{2} \right) + V_0. \quad (3.28)$$

Suponiendo condiciones iniciales nulas ($h_i(0) = 0$), lo cual no resta generalidad porque estamos interesados en el comportamiento en el equilibrio termodinámico, por lo que se acabará tomando el límite $t \rightarrow \infty$, la solución exacta de una ecuación de este tipo es (Gardiner 1985; Moro 1999; San Miguel y Toral 1999):

$$\hat{h}_q = e^{-\omega_q t} \int_0^t e^{\omega_q s} dW_q(s); \quad (3.29)$$

donde $W_q(t)$ es un proceso de Wiener (por lo tanto, con media cero) que verifica:

$$\langle W_q(t) W_{q'}(t') \rangle = 2T \delta_{q,-q'} \min(t, t'). \quad (3.30)$$

A partir de esta solución de la ecuación se puede calcular el factor de estructura:

$$\begin{aligned} S(q) &= \langle \hat{h}_q \hat{h}_{-q} \rangle = \left\langle \left(e^{-\omega_q t} \int_0^t e^{\omega_q s} dW_q(s) \right) \left(e^{-\omega_{-q} t'} \int_0^{t'} e^{\omega_{-q} s'} dW_{-q}(s') \right) \right\rangle \\ &= e^{-\omega_q t} e^{-\omega_{-q} t'} \int_0^t \int_0^{t'} e^{\omega_q s} e^{\omega_{-q} s'} \langle dW_q(s) dW_{-q}(s') \rangle; \end{aligned} \quad (3.31)$$

$$\begin{aligned} \langle dW_q(s) dW_{-q}(s') \rangle &= d\{2T \delta_{q,-q'} \min(s, s')\} = 2T \delta_{q,-q'} d\{\min(s, s')\} \\ &= 2T \delta_{q,-q'} \delta(s' - s) ds. \end{aligned} \quad (3.32)$$

En esta última expresión el diferencial se podría haber tomado respecto a s' , el resultado al sustituir en (3.31) es el mismo:

$$S(q) = e^{-2\omega_q t} 2T \int_0^t e^{2\omega_q s} ds = T \frac{1 - e^{-2\omega_q t}}{\omega_q}. \quad (3.33)$$

Esta forma del factor de estructura es común para cualquier ecuación diferencial estocástica de la forma (3.27) y válida para toda función ω_q . En el caso que nos interesa, con ω_q dada por (3.28) y en el régimen de equilibrio térmico ($t \rightarrow \infty$) obtenemos la siguiente expresión para el factor de estructura:

$$S(q) = \frac{T}{\omega_q} = \frac{T}{4 \sin^2\left(\frac{q}{2}\right) + V_0}. \quad (3.34)$$

A partir del factor de estructura, podemos calcular la expresión del resto de magnitudes de interés en esta aproximación:

$$w^2 = \frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} S(q) = \frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} \frac{T}{4 \sin^2\left(\frac{q}{2}\right) + V_0} = \frac{T}{N} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{1}{4 \sin^2\left(\frac{\pi k}{N}\right) + V_0}. \quad (3.35)$$

Llamando $x = \pi k/N$, el incremento entre valores consecutivos de esta variable es $\Delta x = \pi/N$. En el límite en el que $N \rightarrow \infty$, $\Delta x \rightarrow 0$ y se puede sustituir la suma por una integral, $\sum \approx \frac{1}{\Delta x} \int$:

$$w^2 \approx \frac{N T}{\pi N} \int_0^\pi \frac{1}{4 \sin^2(x) + V_0} dx = \frac{T}{\sqrt{(2 + V_0)^2 - 4}}. \quad (3.36)$$

Esta expresión de la rugosidad no depende del tamaño del sistema, N , y por lo tanto en esta aproximación la intercara descrita por el modelo es plana. Puede observarse que en el caso de ausencia de potencial, $V_0 = 0$, la expresión de la rugosidad diverge: la intercara sería rugosa.

La función de correlación del producto de alturas vale:

$$\begin{aligned} G(r) &= \frac{1}{N} \sum_q S(q) \cos(qr) = \frac{T}{N} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{\cos\left(\frac{2\pi k}{N} r\right)}{4 \sin^2\left(\frac{\pi k}{N}\right) + V_0} \\ &= \frac{T}{N} \sum_{k=1}^{N-1} \frac{\cos\left(\frac{2\pi k}{N} r\right)}{2 + V_0 - 2 \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right)}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Tomando $x = 2\pi k/N$, $\Delta x = 2\pi/N$, y cuando $N \gg 1$ se puede sustituir la suma de nuevo por una integral:

$$\begin{aligned} G(r) &= \frac{N T}{2\pi N} \int_0^{2\pi} \frac{\cos(xr)}{2 + V_0 - 2 \cos(x)} dx \\ &= \frac{T}{\sqrt{(2 + V_0)^2 - 4}} \left(\frac{2 + V_0}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2}{2 + V_0}\right)^2} \right] \right)^r \end{aligned} \quad (3.38)$$

Se puede demostrar que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G(r) = 0. \quad (3.39)$$

Para ello basta con demostrar que toda la parte que está elevada a r en (3.38) es menor que 1 para cualquier V_0 . Como $V_0 > 0$, definimos $x = 2/(2 + V_0)$, con $0 < x < 1$, y entonces se quiere demostrar:

$$x^{-1}(1 - \sqrt{1 - x^2}) < 1 \Rightarrow \sqrt{1 - x^2} > 1 - x \Rightarrow x > x^2, \quad (3.40)$$

y esto último está asegurado por el hecho de que $x < 1$. Por lo tanto, queda demostrado el límite (3.39).

A partir de las expresiones de la rugosidad y la función de correlación del producto de alturas, se obtiene inmediatamente la función de correlación de la diferencia de alturas por medio de la fórmula (3.13):

$$C(r) = \frac{2T}{\sqrt{(2 + V_0)^2 - 4}} \left[1 - \left(\frac{2 + V_0}{2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{2}{2 + V_0} \right)^2} \right] \right)^r \right]. \quad (3.41)$$

A partir de (3.39), es inmediato comprobar que para valores grandes de r , $C(r)$ tiene como valor asintótico:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C(r) = 2w^2 = \frac{2T}{\sqrt{(2 + V_0)^2 - 4}}. \quad (3.42)$$

Finalmente, a partir del factor de estructura se puede calcular también la energía media por nodo (Moro 1999). De acuerdo con el teorema de equipartición de la energía (Huang 1987) se obtiene:

$$e = \frac{1}{2N} \sum_q \omega_q S(q) = \frac{T}{2}, \quad (3.43)$$

y, a partir de ahí, el calor específico:

$$c = \frac{\partial e}{\partial T} = \frac{1}{2}. \quad (3.44)$$

En (Schneider y Stoll 1980) se calculan correcciones mayores de la energía media y el calor específico introduciendo términos anarmónicos en la pseudo ecuación de Schrödinger del modelo. En unidades de $J = 1$, el resultado es:

$$e = \frac{T}{2} + 2V_0 \left[\left(\frac{T}{8V_0^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{T}{8V_0^{1/2}} \right)^3 + \dots \right], \quad (3.45)$$

$$c = \frac{1}{2} + 2V_0 \left[\frac{2T}{(8V_0^{1/2})^2} + \frac{3T^2}{(8V_0^{1/2})^3} + \dots \right]. \quad (3.46)$$

3.3.2. Aproximación de altas temperaturas

A temperaturas suficientemente altas ($T \gg V_0$) el término de fluctuaciones térmicas $\eta_i(t)$ es mucho mayor que el término del potencial $V_0 \sin[h_i(t)]$. Por lo tanto, una aproximación razonable es despreciar el término del seno. Argumentos procedentes de cálculos del Grupo de Renormalización (Weeks y Gilmer 1979; Weeks 1980) así lo indican también. La ecuación resultante es conocida como la ecuación de Edwards-Wilkinson (Edwards y Wilkinson 1982):

$$\frac{dh_i(t)}{dt} = \{h_{i+1}(t) - 2h_i(t) + h_{i-1}(t)\} + \eta_i(t). \quad (3.47)$$

Una solución detallada de esta ecuación se encuentra en (Moro 1999) (véase también (Sánchez et al. 2000)); haciendo $V_0 = 0$ en la expresión para el factor de estructura del apartado anterior y operando se pueden obtener también las expresiones para las distintas magnitudes. Estas son:

$$e = \frac{T}{2}, \quad (3.48)$$

$$c = \frac{1}{2}, \quad (3.49)$$

$$S(q) = \frac{T}{4 \sin^2(q/2)}, \quad (3.50)$$

$$w^2(N) = \frac{TN}{12} \left(1 - \frac{1}{N^2}\right), \quad (3.51)$$

$$G(r) \simeq \frac{TN}{12} - \frac{T}{2}r \left(1 - \frac{r}{N}\right), \quad (3.52)$$

$$C(r) \simeq Tr \left(1 - \frac{r}{N}\right). \quad (3.53)$$

Vemos que para tamaños del sistema N suficientemente grandes, la rugosidad crece linealmente con el tamaño del sistema. Esto significa que la fase descrita por la ecuación de Edwards-Wilkinson es rugosa. Hemos visto que para bajas temperaturas, la aproximación parabólica predice una fase plana. Esto implica que, de ser correctas ambas aproximaciones, debería haber una transición de fase entre una fase plana a bajas temperaturas y una rugosa a altas. Sin embargo, el hamiltoniano (3.3) pertenece a la clase de modelos para los que el formalismo del operador de transferencia desarrollado en el apartado 2.3.6 prohíbe una transición de fase. Veremos que ambas aproximaciones son buenas descripciones del modelo para sistemas finitos; sin embargo, la hipótesis de la aproximación de bajas temperaturas, que todas las alturas h_i están en el mismo pozo del potencial, resulta falsa en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$. Esto está relacionado con el argumento de Landau (Landau y Lifshitz 1980) acerca de las transiciones de fase en una dimensión: si en nuestro modelo consideramos el estar en cada pozo del potencial como un estado diferente, hay una barrera energética (o pared de dominio) entre dos pozos diferentes, y según Landau debemos tener infinitas paredes de dominio (que en nuestro

modelo son escalones) en el límite termodinámico. Este argumento no es riguroso, y, en general, no tiene porqué ser cierto (Cuesta y Sánchez 2004), pero en el caso que nos ocupa, sirve como explicación cualitativa de lo que ocurre.

Una última aclaración. La física del problema es invariante bajo cambio del origen de energías, por ejemplo al sumarle una constante al hamiltoniano. Esto significa que las expresiones dadas para la energía media deben entenderse módulo la posible adición de una constante. En particular, la expresión para temperaturas altas es válida sin adición de constantes para el modelo de Edwards-Wilkinson. Sin embargo, la física que ocurre a temperaturas menores en el modelo de sine-Gordon tiene un efecto equivalente a variar el origen de energías del modelo de Edwards-Wilkinson, con lo que esperamos que en nuestro caso la fórmula para la energía media (3.48) describa correctamente la pendiente de la energía en nuestro modelo, pero que sea necesario añadir un término constante para tener en cuenta el cambio en el origen de energías.

3.4. Simulaciones numéricas

Las aproximaciones analíticas presentadas anteriormente no son suficientes para describir de forma satisfactoria el modelo que estamos estudiando. En primer lugar, porque su validez está restringida a rangos de temperaturas limitados, excluyendo explícitamente el régimen más interesante, el de temperaturas intermedias. En segundo lugar, aún en las temperaturas en que se espera que estas aproximaciones resulten válidas, sus resultados se apoyan en hipótesis que es necesario comprobar para asegurar su aplicabilidad. A falta de una solución analítica completa del modelo, recurrimos a simulaciones numéricas para poder describir la física del modelo y comprobar la validez de los resultados de la sección anterior.

Para ello hemos realizado simulaciones de Monte Carlo del modelo descrito por el hamiltoniano (3.3), utilizando el algoritmo de templado paralelo descrito en la sección 2.2.5. Para simular cada una de las réplicas individualmente, se ha utilizado el algoritmo de baño térmico descrito en la sección 2.2.4. Como se dijo en la descripción del algoritmo de templado paralelo, sólo se necesita una condición inicial para la réplica a más alta temperatura; como ésta termaliza rápidamente, la consecuencia es que el efecto de la condición inicial sobre el resultado de la simulación es nulo, como se ha comprobado trabajando con todo tipo de condiciones iniciales. Los parámetros del modelo utilizados en la simulación han sido $J = 1$ y $V_0 = 1$. Se han realizado también simulaciones con diferentes valores de V_0 , encontrando exactamente el mismo comportamiento cualitativo, con variación del rango de temperaturas en el que se observan los fenómenos. También se han realizado algunas simulaciones integrando numéricamente con el método de Heun la ecuación diferencial estocástica (3.18). Sus resultados coinciden con las simulaciones de Monte Carlo, y al no añadir ninguna información nueva, no se reproducen en esta memoria, aunque es importante señalar el respaldo que supone para nuestros resultados el que se obtengan independientemente utilizando dos métodos tan

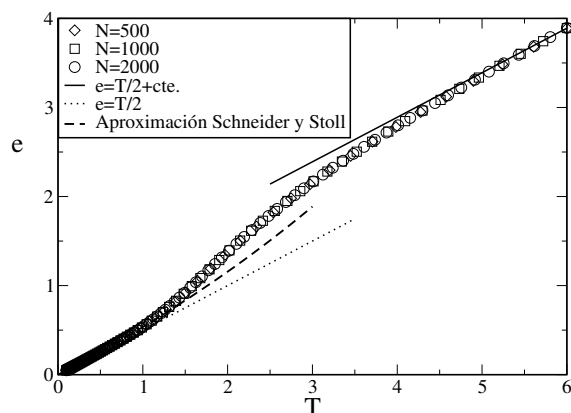


Figura 3.1: Energía media en función de la temperatura del modelo definido por el hamiltoniano (3.3) para tres tamaños diferentes del sistema (indicados en la figura). Las barras de error son menores que el tamaño de los símbolos. Para comparación, se muestran las predicciones de las aproximaciones analíticas de las ecuaciones (3.43), (3.45) y (3.48).

diferentes. Las simulaciones de Monte Carlo se han realizado con sistemas de diferentes tamaños: $N = 50, 125, 250, 500, 1000, 2000$. Se ha simulado también, con resultado satisfactorio, un sistema de tamaño $N = 4000$, aunque no se muestran aquí sus resultados por ser su estadística más pobre que la del resto de simulaciones presentadas. No se ha promediado entre resultados de diferentes simulaciones de un mismo tamaño: la técnica de templado paralelo hace que esto no sea tan necesario al ser ya sus resultados el producto de un promedio entre diferentes réplicas. Sí se han hecho, sin embargo, diferentes simulaciones de cada uno de los tamaños del sistema, comprobando que los resultados coinciden entre distintas simulaciones. El intervalo de temperaturas simulado ha sido el comprendido entre $T = 6$ y $T < 0.1$ (se explicó en el apartado 2.2.5 que la temperatura más baja simulada está siempre por debajo de una cota establecida, que en este caso es $T = 0.1$); en nuestras unidades la constante de Boltzmann vale 1 y la temperatura está dada en unidades de J^2 (ecuación [3.17]). El intervalo de temperatura entre cada réplica de cada simulación es variable, como se explicó en la sección 2.2.5, aunque menor cuanto mayor es el tamaño del sistema simulado, como muestra la ecuación (2.55). En particular, para las simulaciones cuyos resultados se presentan, se ha necesitado el siguiente número de réplicas para cada tamaño del sistema: para $N = 2000$, 118 réplicas; para $N = 1000$, 84 réplicas; para $N = 500$, 59 réplicas; para $N = 250$, 42 réplicas; para $N = 125$, 29 réplicas; y para $N = 50$, 19 réplicas. Se ve que los sistemas más pequeños no pueden proporcionar una descripción muy detallada del comportamiento del sistema; a ello se añade que en ellos los efectos de tamaño finito son muy acusados. Pero son esos mismos efectos los que van a presentar

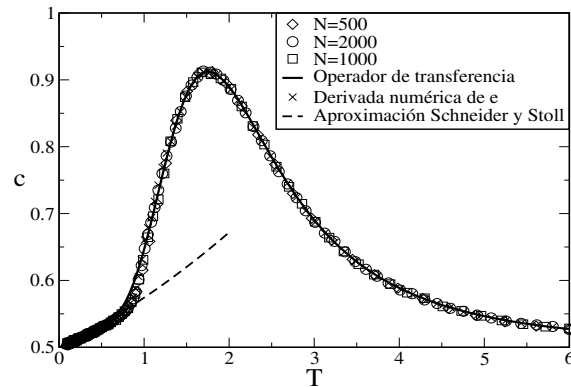


Figura 3.2: Calor específico en función de la temperatura del modelo definido por el hamiltoniano (3.3) para tres tamaños diferentes del sistema (indicados en la figura). Las barras de error son menores que el tamaño de los símbolos. Para comparación, se muestran las curvas obtenidas a partir de la derivación numérica de la curva de la energía media correspondiente a $N=2000$ y la curva obtenida a partir del operador de transferencia (esto se explicará en la siguiente sección). Se muestra también la predicción de la ecuación (3.46).

mayor interés, y por ello hemos incluido sistemas de estos tamaños en el trabajo.

En la figura 3.1 se muestra la energía media por nodo frente a la temperatura. El resultado es el mismo para todos los tamaños del sistema simulados (por sencillez, no se muestran los resultados de los sistemas más pequeños). Para temperaturas menores que $T \approx 1$, la predicción de la aproximación para bajas temperaturas (ecuación (3.43)) funciona bien; la ecuación (3.45) supone una mejora en la aproximación, como era de esperar. Para temperaturas altas ($T \gtrsim 4$) la pendiente de la energía es la predicha por el modelo de Edwards-Wilkinson (ecuación (3.48)). Hay un cambio respecto al valor de la energía a $T = 0$ del modelo de Edwards-Wilkinson, debido al rápido aumento de la energía en la región entre $T \approx 1.5$ y $T \approx 3$. Esto no merma la validez de la aproximación, que en su región de validez describe correctamente el comportamiento de la energía (a la que siempre es posible sumar o restar una constante variando el origen de energías sin alterar la física del sistema).

En la figura 3.2 se muestra el calor específico por nodo frente a la temperatura. Tanto cuando $T \rightarrow 0$ como cuando $T \rightarrow \infty$, $c \rightarrow 0.5$, como predicen las ecuaciones (3.44) y (3.49). El calor específico ha sido calculado en las simulaciones a partir de las fluctuaciones de la energía utilizando la fórmula (2.15). Se muestra también en la figura el calor específico obtenido como derivada numérica de la curva de la energía media en la figura 3.1 para la simulación de $N = 2000$. La per-

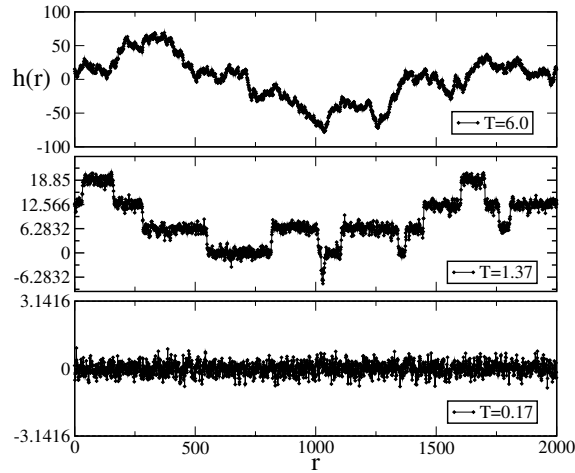


Figura 3.3: Tres configuraciones típicas del sistema a tres temperaturas distintas, indicadas en la figura. Nótese la diferente escala en el eje vertical (alturas) en las tres gráficas.

fecta concordancia entre ambas curvas es una señal de que el sistema estaba bien termalizado al tomar las medidas y de que la estadística tomada (descrita en la sección 2.2.5) es suficiente. Se muestra también la curva del calor específico obtenida a partir del cálculo numérico de los autovalores del operador de transferencia del modelo; sobre esto se hablará en la sección siguiente.

La característica que más llama la atención de la curva del calor específico es el pico que presenta en $T \approx 1.76$. A partir de soluciones numéricas del operador de transferencia del modelo y consideraciones surgidas de su pseudo ecuación de Schrödinger, en la referencia (Schneider y Stoll 1980) se llega a la siguiente fórmula para la temperatura a la que se encuentra el pico del calor específico:

$$T_{\max} = \frac{8\sqrt{JV_0}}{4.52}, \quad (3.54)$$

que para los parámetros $J = 1$ y $V_0 = 1$ predice un valor de $T_{\max} = 1.77$, en excelente acuerdo con nuestro resultado. Simulaciones que hemos realizado con diferentes valores de V_0 satisfacen también la relación (3.54).

Este pico no está relacionado con una transición de fase, sino que se trata de una anomalía de tipo Schottky (Goldenfeld 1992; Sánchez et al. 2000) del calor específico. Ésta se produce por el aumento de la energía del sistema asociado a la aparición de escalones (*kinks* en inglés) en la configuración de las intercaras del sistema. En la figura 3.3 vemos tres configuraciones del sistema a tres temperaturas distintas ($T = 0.17$, $T = 1.37$ y $T = 6.0$). A temperaturas bajas las fluctuaciones térmicas no son suficientes para producir escalones, por lo que todas las alturas del sistema están atrapadas dentro de un único pozo del potencial en forma de coseno.

A temperaturas mayores (alrededor de $T \approx 1$) las fluctuaciones térmicas empiezan a ser suficientes para producir la presencia de escalones en vez de aumentar la temperatura. En esta memoria se está trabajando sobre la ecuación de sine-Gordon definida sobre una red unidimensional, pero cuando la ecuación se define sobre un continuo, admite como solución excitaciones no lineales con forma de escalones. Estos escalones son un tipo de solitón, con una energía finita bien definida. Los escalones que aparecen en nuestro estudio son la reminiscencia sobre la red de estas soluciones que aparecen en el modelo continuo, y tienen también una energía bien definida [cuyo valor en el caso continuo es 8 en las unidades que estamos utilizando (Schneider y Stoll 1980)] que hace la presencia de estas excitaciones muy improbable a bajas temperaturas. Cuando la temperatura es suficiente para que aparezcan, su contribución a la energía total del sistema hace que ésta aumente de forma más rápida con la temperatura a medida que se forman más y más escalones al aumentar ésta. Este proceso es el responsable del aumento acelerado de la energía que produce el aumento del calor específico entre $T \approx 1$ y $T = 1.76$. En la figura 3.3 se ve un ejemplo de configuración con la temperatura en este rango. Los valores de las alturas se distribuyen alrededor de los múltiplos enteros de 2π , con escalones cuando la altura pasa de estar de un pozo del potencial a otro. A partir de la temperatura del máximo del calor específico, los escalones van teniendo cada vez menos importancia en la física del sistema. Las fluctuaciones térmicas son tan grandes que permiten a las alturas ignorar en buena medida el efecto del potencial. Finalmente, éste se vuelve despreciable. En la configuración a $T = 6.0$ ya no se observan escalones: la intercara se comporta como si efectivamente sólo actuase la tensión superficial. De hecho, las características estadísticas de esta intercara son las mismas que las del movimiento puramente difusivo de una partícula browniana.

La figura 3.2 muestra también la predicción de la ecuación (3.46). Esta fórmula se obtiene en (Schneider y Stoll 1980) incluyendo términos anarmónicos en la aproximación parabólica y estudiando la pseudo ecuación de Schrödinger correspondiente. Esta aproximación no tiene en cuenta el efecto de los escalones (que está fuera del alcance de la teoría de perturbaciones); por lo tanto su validez está limitada a la región en la que no hay escalones, $T \lesssim 1$. Sin embargo, esta ecuación predice un comportamiento creciente del calor específico a bajas temperaturas, con $c = 0.5$ para $T = 0$. Esto, junto con la predicción $c \rightarrow 0.5$ cuando $T \rightarrow \infty$ (ecuación (3.49)), ya nos indicaba que en algún lugar intermedio el calor específico debía alcanzar al menos un máximo.

En la figura 3.4 se muestra la rugosidad al cuadrado escalada por el tamaño del sistema, para todos los tamaños del sistema considerados. Durante las simulaciones, la rugosidad se ha calculado directamente a partir de la expresión que la define como la fluctuación cuadrática media de las alturas (3.8). Se ha comprobado después que calculándola a partir del factor de estructura (3.7) el resultado es exactamente el mismo, como debe ocurrir.

A temperaturas altas la rugosidad al cuadrado depende linealmente del tamaño del sistema, tal y como predice asintóticamente la fórmula (3.51): $w^2 = TN/12$.

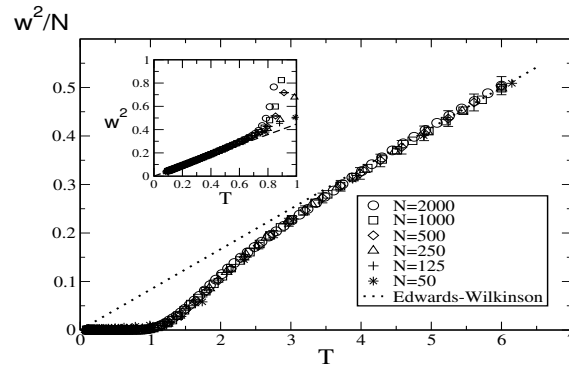


Figura 3.4: Rugosidad al cuadrado dividida entre el tamaño del sistema en función de la temperatura para varios tamaños del sistema (indicados en la figura). Se muestran las barras de error de una de las simulaciones como ejemplo; excepto para las temperaturas más altas, éstas son menores que los símbolos utilizados. La línea punteada es la predicción de la ecuación (3.51). Recuadro: rugosidad al cuadrado en la región de bajas temperaturas. La línea a trazos es la predicción de la ecuación (3.36).

Esto significa que en este régimen de temperaturas el sistema está en una fase rugosa.

En el recuadro interno de la figura se muestra la rugosidad al cuadrado, sin dividirla entre el tamaño del sistema, en la región de bajas temperaturas. Se ve que aquí no depende del tamaño del sistema, y para $T \lesssim 0.8$ la rugosidad de todos los sistemas es la misma y coinciden con la predicción para bajas temperaturas, ecuación (3.36). Esto indicaría que, por debajo de $T \approx 0.8$, el sistema estaría en una fase plana.

En las figuras 3.5 y 3.6 se muestra el factor de estructura dividido entre la temperatura para todas las réplicas de la simulación del sistema de tamaño $N = 1000$, y sólo para unas pocas de ellas, respectivamente. El resto de tamaños del sistema producen resultados cualitativamente iguales (la coincidencia es total teniendo en cuenta que el rango de definición del número de onda, q , depende del tamaño del sistema, N), y por lo tanto no se muestran. A partir del factor de estructura se calcula la función de correlación de la diferencia de alturas a través de la fórmula (3.12). La relación entre ambas magnitudes es directa, y la información que contienen, la misma. A pesar de que lo que medimos directamente en la simulación es el factor de estructura (que también suele ser la información accesible directamente en los experimentos), en esta memoria discutiremos los resultados de las simulaciones a partir de la función de correlación de la diferencia de alturas. Hemos mostrado en esta primera ocasión el factor de estructura como ejemplo, de aquí en adelante, lo omitiremos y procederemos directamente al estudio de la función de correlación.

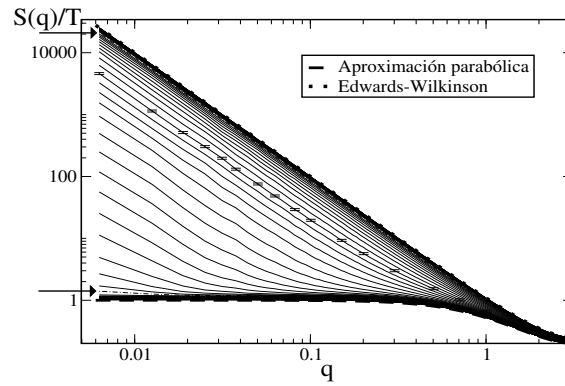


Figura 3.5: Factor de estructura dividido entre la temperatura frente a q para todas las temperaturas simuladas del hamiltoniano (3.3) con tamaño $N = 1000$. Las temperaturas correspondientes a cada curva descienden de arriba a abajo desde $T = 6.0$ hasta $T = 0.0956$. La flecha superior señala el comienzo de la curva correspondiente a $T = 2.56$, la inferior, la de $T = 0.64$. Se han incluido algunas de las barras de error de la curva correspondiente a $T = 1.31$, de anchura típica. Se muestran también las predicciones de las ecuaciones (3.34) (aproximación parabólica) y (3.50) (Edwards-Wilkinson).

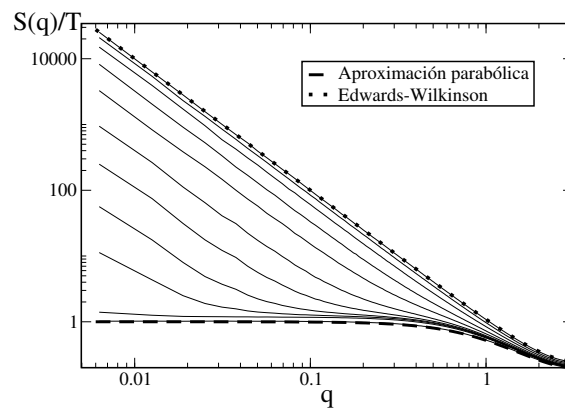


Figura 3.6: Igual que la figura 3.5, pero sólo se muestran las curvas correspondientes a algunas temperaturas. De abajo a arriba, las temperaturas correspondientes a las curvas son: $T = 0.096, 0.64, 0.77, 0.85, 0.94, 1.04, 1.24, 1.48, 1.90, 2.56, 6.00$.

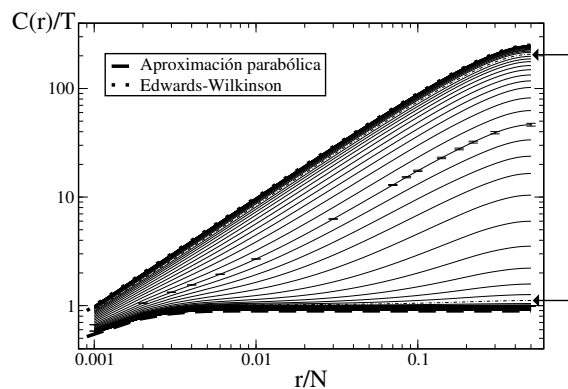


Figura 3.7: Función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura frente a r normalizada por el tamaño del sistema. Las indicaciones son las mismas que en la figura 3.5, salvo que en este caso la curva señalada por la flecha inferior corresponde a $T = 0.77$. De nuevo se muestran las predicciones analíticas: aproximación parabólica (3.41) y Edwards-Wilkinson (3.53).

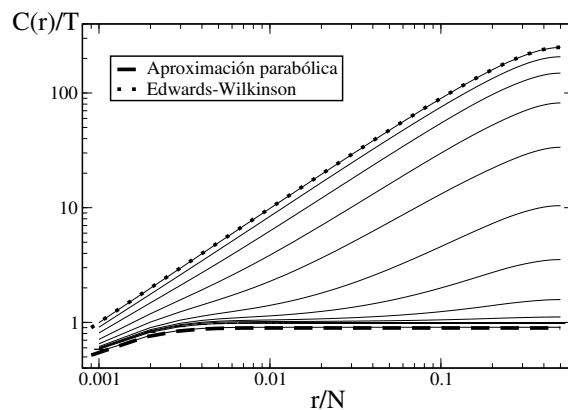


Figura 3.8: Igual que la figura 3.7, pero sólo se muestran las curvas correspondientes a algunas temperaturas. De abajo a arriba, las temperaturas correspondientes a las curvas son: $T = 0.096, 0.64, 0.77, 0.85, 0.94, 1.04, 1.24, 1.48, 1.90, 2.56, 6.00$.

En las figuras 3.7 y 3.8 se muestra la función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura; de nuevo se muestra para todas las temperaturas resultantes de la simulación con $N = 1000$ y restringiéndonos sólo a unas pocas temperaturas, respectivamente. A altas temperaturas (a partir de la gráfica se ve que para $T \gtrsim 2.56$) la función de correlación tiende asintóticamente al valor predicho por el modelo de Edwards-Wilkinson (ecuación (3.53)), lo que implica una fase rugosa. Sin embargo, a bajas temperaturas ($T \lesssim 0.8$), la tendencia es hacia la predicción de la aproximación parabólica (ecuación (3.41)), lo que, como ya vimos con la rugosidad, conlleva que a estas temperaturas el sistema debe encontrarse en una fase plana. Por lo tanto, todos los indicios procedentes de las simulaciones y de las aproximaciones analíticas parecen indicar la presencia de una transición de fase plano-rugosa a una temperatura $T^* \approx 0.8$. Sin embargo, sabemos que tal transición está prohibida por el teorema expuesto en el apartado 2.3.6. En la sección siguiente, utilizando el formalismo del operador de transferencia, veremos cómo reconciliar lo que dice el teorema con el resultado de las simulaciones de Monte Carlo.

3.5. Operador de transferencia

Para estudiar numéricamente nuestro modelo utilizando el formalismo del operador de transferencia para modelos con potenciales periódicos descrito en el apartado 2.3.6, reescalamos las variables h_i un factor 2π y escribimos el hamiltoniano (3.3) de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{4\pi^2 J}{2} [h_{i+1} - h_i]^2 + V_0 [1 - \cos(2\pi h_i)] \right\}. \quad (3.55)$$

De esta forma el periodo del potencial es 1, y se puede aplicar tal cual el formalismo explicado en el apartado 2.3.6.

Se ha procedido a discretizar el operador de transferencia definido en la ecuación (2.121) (haciendo desde el principio $\theta = 0$) para el hamiltoniano (3.55). Se han utilizado para ello matrices de tamaño 2001×2001 , y se han calculado los autovalores y autofunciones mayores utilizando la edición para estudiantes del programa MATLAB. Salvo por la discretización del operador (y la precisión del método numérico utilizado para calcular el espectro de la matriz), este cálculo es exacto. Dado que hay que definir una matriz y diagonalizarla para un cierto número de temperaturas a fin de obtener la dependencia del autovalor con la temperatura $\lambda_{\max}(\beta)$, hemos comprobado con un número limitado de temperaturas que la utilización de matrices mucho mayores (se ha llegado a 4001×4001) no cambia el resultado, con lo que podemos estar razonablemente seguros de que los resultados

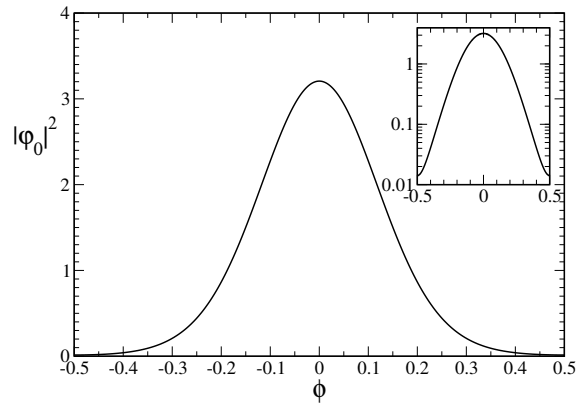


Figura 3.9: Autofunción al cuadrado típica (normalizada de forma que sea de área unidad) del operador de transferencia del modelo (3.55) a una temperatura baja ($T = 0.8$ en este caso). Recuadro: lo mismo en escala semilogarítmica, mostrando que la autofunción tiene los mínimos distintos de cero (0.014 en este caso) en $\phi = -0.5$ y $\phi = 0.5$.

de este cálculo numérico son, a todos los efectos, exactos. Hemos repetido el cálculo también utilizando paquetes informáticos distintos de MATLAB, consiguiendo el mismo resultado.

A partir del autovalor máximo $\lambda_{\max}(T)$ calculado, se obtiene el calor específico intensivo aplicando las fórmulas (2.127), que nos proporciona la energía libre por nodo, y (2.71), que nos da el calor específico a partir de la energía libre. En la figura 3.2 se representó el calor específico así obtenido junto al resultado de las simulaciones de Monte Carlo. El acuerdo es perfecto, lo que aumenta la confianza tanto en las simulaciones como en el cálculo numérico del operador de transferencia.

En la figura 3.9 se muestra un ejemplo de módulo al cuadrado de la autofunción correspondiente al autovalor mayor del operador de transferencia del modelo. Está convenientemente normalizada de forma que represente correctamente una probabilidad. Recordemos que esta función representa la densidad de probabilidad de que las alturas tomen valores en un periodo del potencial. Esto es, limitándonos a mirar en un único periodo $-\frac{1}{2} < \phi_i \leq \frac{1}{2}$, esta función nos indica la densidad de probabilidad de la variable ϕ_i definida en (2.115). Vemos en el recuadro de la figura que el mínimo de esta densidad de probabilidad se localiza en los bordes del intervalo de definición, esto es, en los lugares en los que el potencial $V(h_i)$ tiene sus máximos. Esta observación es general y se reproduce en todas las temperaturas.

Para que se produzca un escalón en el sistema, debe ocurrir que una altura pase de estar en un periodo del potencial a otro vecino. Para ello ha de superar la

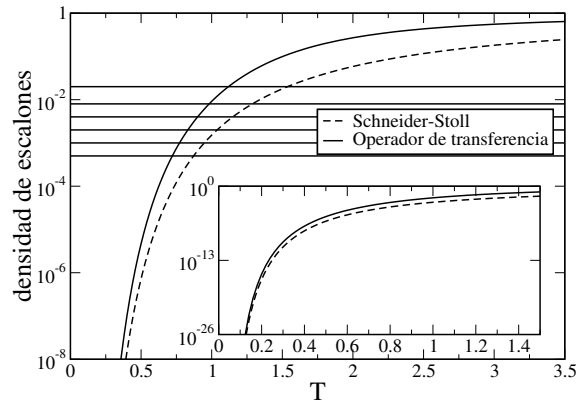


Figura 3.10: Densidad de escalones estimada a partir de la probabilidad de que una altura atraviese un máximo del potencial en $\phi = \pm 1/2$ (esto es, mínimo de $|\varphi_0|^2$ frente a T). Las líneas horizontales corresponden a las inversas de los tamaños de los sistemas para los que se han realizado simulaciones de Monte Carlo. Para comparación, se muestra la fórmula aproximada (3.56). Recuadro: la misma curva con el eje vertical extendido.

barrera de potencial que supone el máximo de $[1 - \cos(2\pi h_i)]$ en los valores semienteros de h_i . Como criterio para comparar la probabilidad de que esa barrera sea atravesada a distintas temperaturas, y por lo tanto la probabilidad de formación de escalones a una temperatura dada, podemos tomar precisamente el valor del mínimo de la autofunción $|\varphi_0|^2$, que es la probabilidad de que una altura h_i esté justo en el máximo de potencial que marca la separación entre dos pozos. Pero esa probabilidad de formación de un escalón en un sitio i dado admite también otra interpretación: la de densidad de escalones del sistema.

En la referencia (Schneider y Stoll 1981) se da la siguiente expresión para la densidad de escalones:

$$n_k = \sqrt{\frac{64J\beta}{\pi V_0}} e^{-8\beta}. \quad (3.56)$$

Esta fórmula procede de la aproximación de considerar un gas ideal de escalones (Currie et al. 1980), y es más precisa cuanto menor es la densidad de escalones, por lo tanto, cuando $T \rightarrow 0$.

En la figura 3.10 se muestra el mínimo del módulo al cuadrado de la autofunción, $|\varphi_0|^2$, frente a la temperatura. Para reforzar su interpretación como densidad de escalones mostramos junto a ella la curva resultante de la ecuación (3.56), que es aproximada pero asintóticamente exacta cuando $T \rightarrow 0$. Vemos que la curva resultante de nuestro cálculo coincide asintóticamente con la de la ecuación (3.56) según $T \rightarrow 0$, lo que refuerza nuestra interpretación de esta curva como la densidad de escalones. Nuestra curva presenta la ventaja de que no procede de ninguna

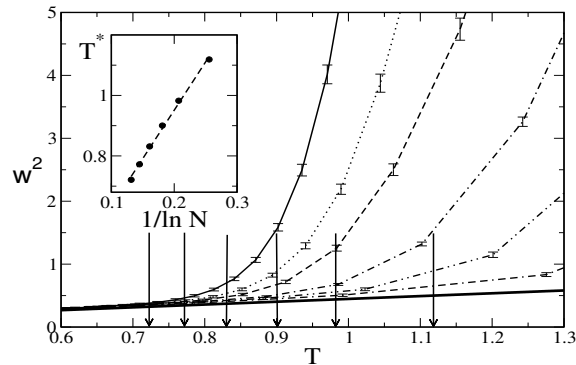


Figura 3.11: Rugosidad frente a la temperatura para distintos tamaños del sistema (de izquierda a derecha, $N = 2000, 1000, 500, 250, 125, 50$). Las flechas marcan la temperatura predicha por nuestro criterio basado en las autofunciones para cada tamaño del sistema. La recta que recorre la figura por debajo es la ecuación 3.36, que da la aproximación de la rugosidad a bajas temperaturas. Recuadro: estimaciones de T^* frente a $1/\log N$. Los puntos proceden de nuestro criterio, la recta es un ajuste lineal.

aproximación: el cálculo hecho a partir del operador de transferencia ha sido exacto, salvo por la discretización necesaria para el cálculo numérico.

Como criterio para observar escalones en un sistema de tamaño N , podemos decir que estos aparecerán en temperaturas tales que la densidad de escalones sea mayor o igual que $1/N$. Con esta densidad, el número medio de escalones del sistema es precisamente 1, y lo podemos tomar como la densidad umbral. Por eso en la figura 3.10 mostramos también la inversa de los tamaños del sistema para los que hemos realizado simulaciones de Monte Carlo. Por debajo de la temperatura $T^*(N)$ en la que la densidad de escalones coincide con $1/N$, vemos que la densidad de escalones decae órdenes de magnitud en un rango muy pequeño de temperaturas, lo que significa que observar escalones en sistemas finitos por debajo de $T^*(N)$ tiene una probabilidad extremadamente baja. Y, lo que es más, la temperatura $T^*(N)$ sigue teniendo valores claramente distintos de cero incluso para sistemas astronómicamente grandes. En el recuadro interior de la figura 3.10 vemos que incluso para sistemas tan enormes como $N = 10^{26}$, $T^*(10^{26}) \approx 0.12$, una temperatura finita y muy alejada aún del límite $T^*(\infty) = 0$.

En la figura 3.11 se muestra de nuevo la rugosidad al cuadrado frente a la temperatura obtenida de las simulaciones de Monte Carlo para los distintos tamaños de sistema simulados. La región de temperaturas mostrada es precisamente aquella en la que las curvas de la rugosidad de los distintos tamaños dejan de coincidir entre ellas y la rugosidad pasa a depender de N . Se muestra también en la figura la predicción de la ecuación (3.36) para la rugosidad a bajas temperaturas. Las flechas

verticales señalan las temperaturas $T^*(N)$ obtenidas a partir de nuestro cálculo del operador de transferencia. Vemos que estas flechas señalan con gran precisión la temperatura en la que la rugosidad para cada N deja de mostrar un comportamiento plano, es decir, independiente de N , y pasa a depender de N . Esta observación, junto con la figura 3.10, explica toda la contradicción observada entre las simulaciones y las aproximaciones analíticas, por un lado, y el teorema que prohíbe la transición de fase en el modelo, por otro: efectivamente, en el límite termodinámico (donde se aplica el teorema), hay una única fase rugosa ($T^*(\infty) = 0$), y, por lo tanto, no hay transición de fase a temperaturas *distintas de cero*. Sin embargo, para tamaños finitos del sistema, existe una temperatura $T^*(N)$ distinta de cero por debajo de la cual la probabilidad de que haya escalones es exponencialmente pequeña, lo que en la práctica significa que nunca se observan: a todos los efectos, un sistema de tamaño finito (por enorme que sea, recordemos, por ejemplo, que $T^*(10^{26}) \approx 0.12$) tendrá dos fases: una plana a bajas temperaturas y una rugosa a altas. Al paso entre una y otra lo hemos llamado **transición de fase aparente**. La temperatura a la que se produce esta transición depende del tamaño del sistema. En el recuadro de la figura 3.11 se muestra la dependencia de T^* con N para los tamaños de sistema con los que se ha trabajado. El resultado expuesto en este recuadro se entiende fácilmente dándose cuenta de que la formación de escalones es un fenómeno que necesita una energía de activación, y por lo tanto la densidad de escalones sigue una ley de tipo Arrhenius (con correcciones, como se puede ver en la ecuación (3.56)).

Queda una pequeña cuestión por aclarar. ¿Por qué es incorrecta entonces la aproximación de bajas temperaturas en el límite termodinámico? Vimos en el apartado 3.3.1 que la hipótesis subyacente tras esta aproximación es que la intercara debe encontrarse completamente dentro de un único periodo del potencial. En otras palabras, esto quiere decir que no puede haber escalones. En el límite termodinámico, la única forma de que no haya ningún escalón es que la densidad de escalones sea idénticamente cero, lo que sólo se produce en $T = 0$. Pero para tamaños finitos del sistema, la densidad de escalones es despreciable frente a $1/N$ para un rango finito de temperaturas, lo que implica que en ese rango la hipótesis de la aproximación se cumple y sus resultados son una buena aproximación del sistema, como ya hemos visto.

3.6. Conclusiones

En este capítulo hemos estudiado el modelo de sine-Gordon en una dimensión y sin desorden definido por el hamiltoniano (3.3). A pesar de que el formalismo del operador de transferencia expuesto en el apartado 2.3.6 prohíbe de forma rigurosa que haya una transición de fase termodinámica en este modelo, tanto las aproximaciones analíticas como las simulaciones de Monte Carlo que hemos realizado muestran claramente la presencia de dos fases: una plana a bajas temperaturas y

una rugosa a altas. Un estudio numérico del operador de transferencia exacto del modelo ha confirmado los resultados de las aproximaciones y de las simulaciones, pero nos ha permitido además determinar, a partir de las autofunciones del operador, la densidad de escalones en el modelo y su dependencia con la temperatura. Ésta nos muestra que para cualquier tamaño finito del sistema, existe una temperatura T^* distinta de cero por debajo de la cual la densidad de escalones se hace despreciable, haciendo que toda la intercara descrita por el modelo se halle confinada en un único periodo del potencial $V(h_i)$ y por lo tanto en una configuración plana. Decimos que a la temperatura T^* se produce una transición de fase aparente; en el límite termodinámico $T^* \rightarrow 0$ y se recupera el resultado del teorema prohibiendo transiciones de fase termodinámicas a $T \neq 0$, por lo que el sistema se encuentra en una fase rugosa a todas las temperaturas distintas de cero.

En otro sentido, sin embargo, el término *transición de fase aparente* quizá no sea el más adecuado, y tal vez hubiera sido mejor llamarla transición de fase de sistemas finitos, en contraposición a las transiciones de fase termodinámicas que sólo se definen en el límite termodinámico. Este fenómeno de la transición de fase aparente no tiene, en realidad, nada de aparente: no es un artificio del cálculo ni de las simulaciones, sino que es un hecho real que, en el caso estudiado, puede observarse incluso en sistemas macroscópicos ($N > 10^{23}$). Esto lleva a un replanteamiento del (ya sutil y discutido) concepto de límite termodinámico: está claro que, en sistemas como el que hemos estudiado, los resultados obtenidos sobre el límite termodinámico no describen correctamente la física de sistemas reales, por grandes que éstos sean. Puede discutirse que el modelo que hemos estudiado es académico y alejado de la realidad, y que esta discordancia no se presentará en sistemas reales. Esto, sin embargo, no es cierto: por ejemplo, la física de una red unidimensional de uniones Josephson superconductoras sería, bajo ciertas condiciones, bien descrita por el modelo aquí estudiado, cualitativa e incluso cuantitativamente. Y esto sin mencionar la importancia creciente que dispositivos pequeños, en el reino de lo mesoscópico, están teniendo en aplicaciones tecnológicas. Por construcción, estos dispositivos se encuentran muy lejos del límite termodinámico, pero son lo suficientemente grandes como para permitir su estudio por medio de la mecánica estadística. Por lo tanto, una extensión del concepto de transición de fase para englobar también a sistemas finitos puede ser conveniente.

Una segunda enseñanza que se puede extraer de lo expuesto en este capítulo es la cautela con la que deben tratarse siempre los resultados procedentes de simulaciones que no tengan una base teórica o experimental que las apoye. De no haber sabido que la transición de fase era imposible en nuestro modelo, el resultado de las simulaciones de Monte Carlo nos hubiera inducido a pensar en la existencia de una auténtica transición de fase termodinámica. Aún la observación de que la temperatura de esta transición (T^*) disminuía al aumentar el tamaño del sistema no nos hubiera sacado del error, al tratarse de temperaturas muy alejadas de cero. El conocimiento de que el tipo de simulación utilizado, templado paralelo, favore-

ce la nucleación de escalones a bajas temperaturas por el intercambio de réplicas con temperaturas mayores (dando así la menor T^* esperable) hubiese ahondado nuestro convencimiento. Por ello, de nuestro propio estudio queda claro que hay que aceptar siempre con reservas los resultados que no estén apoyados más que en simulaciones, pues aún en el caso de que sean correctos pueden inducir a error (comparados con el límite termodinámico).

4

Desorden en modelos unidimensionales de mojado. Universalidad en el desorden y aplicación al ADN

La amplia escala es fácil de ver, la pequeña escala es difícil de ver. Para ser concreto, es imposible invertir la dirección de un gran grupo de personas de una vez, mientras que la pequeña escala es difícil de conocer, porque en el caso de un individuo existe una sola voluntad implicada y pueden hacerse cambios rápidamente. Esto debe ser considerado cuidadosamente.

◇ Miyamoto Musashi, *El Libro de los Cinco Anillos* ◇

En este capítulo presentaremos dos modelos sólido-sobre-sólido (SOS), uno de ellos formulado con variables enteras y el otro con variables reales. Mostraremos formas de introducir desorden en estos modelos, y mediante aproximaciones analíticas calcularemos el efecto del desorden sobre la transición de fase que presentan los modelos sin desorden. Finalmente, utilizaremos estos modelos con desorden para compararlos con la dependencia de la secuencia genética que muestra la transición de desnaturalización del ADN. Esto nos permitirá proponer una idea con vocación de generalidad: la *universalidad en el desorden*.

4.1. El modelo de Chui y Weeks

¹ En 1.981, Chui y Weeks (Chui y Weeks 1981) formularon un modelo SOS para estudiar la transición de mojado en dos dimensiones. El año anterior, Abraham (Abraham 1980) había considerado un modelo de Ising en una red cuadrada semi-infinita con condiciones de contorno elegidas para introducir una interfase separando dos dominios, con el que efectivamente encontró una transición de mojado. El año siguiente, el trabajo de Chui y Weeks, junto con los trabajos de Burkhardt (Burkhardt 1981) (del que hablaremos más adelante) y van Leeuwen y Hilhorst (van Leeuwen y Hilhorst 1981) mostraron que la transición no se ve afectada por describir el problema con modelos SOS, que son mucho más simples de analizar y reducen la dimensionalidad matemática del problema a una dimensión.

En la referencia (Chui y Weeks 1981) se definen en realidad dos modelos, un modelos SOS restringido (RSOS) y uno sin restringir (ASOS). Para ambos la energía del modelo viene dada por el siguiente hamiltoniano definido en una red unidimensional de N nodos con condiciones de contorno periódicas:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ J|h_{i+1} - h_i| - B\delta_{h_i,0} \right\}. \quad (4.1)$$

En ambos casos las variables h_i son variables enteras. J es la constante de acoplamiento entre próximos vecinos en la red y $B\delta_{h_i,0}$ es un potencial que favorece el que las variables h_i tomen el valor cero. La diferencia entre los modelos ASOS y RSOS es que mientras en el modelo ASOS la diferencia $h_{i+1} - h_i$ puede tomar cualquier valor entero, en el modelo RSOS sólo puede valer $-1, 0$ o 1 . El hamiltoniano (4.1) pertenece a la clase de hamiltonianos de la ecuación (2.96), y por lo tanto para estudiarlo podemos utilizar el formalismo visto en el apartado 2.3.4. Definiendo $R \equiv e^{-\beta J}$, la matriz de transferencia en ausencia de potencial del modelo RSOS sólo tiene los siguientes elementos distintos de cero:

$$\mathcal{T}_{0\beta}(h', h) = \begin{cases} R, & |h - h'| = 1, \\ 1, & h = h'. \end{cases} \quad (4.2)$$

En el caso del modelo ASOS, la matriz $\mathcal{T}_{0\beta}$ es:

$$\mathcal{T}_{0\beta}(h', h) = R^{|h-h'|}. \quad (4.3)$$

El modelo representa una interfase entre una fase condensada (líquida o sólida) que crece formando escalones de altura 1 en las unidades del modelo, y un vapor, con un potencial que intenta mantener la interfase pegada a un sustrato, en el caso de que definamos el modelo con variables positivas, $h_i \geq 0$, o que simplemente intenta mantener la interfase en un valor dado ($h_i = 0$) lejos de las fronteras del sistema, en el caso en que $-\infty \leq h_i \leq \infty$. Al primer caso, $h_i \geq 0$, lo llamaremos

¹Esta sección está basada en la referencia (Chui y Weeks 1981).

semi-infinito, y al segundo, $-\infty \leq h_i \leq \infty$, caso *infinito*.

Siguiendo el formalismo del apartado 2.3.4, se define la matriz de transferencia:

$$\mathcal{T}_\beta(h', h) \equiv \mathcal{T}_{0\beta}(h', h) \exp[\beta B \delta_{h,0}], \quad (4.4)$$

y la ecuación de transferencia:

$$\sum_h \mathcal{T}_\beta(h', h) \varphi_n(h) = \epsilon_n \varphi_n(h'). \quad (4.5)$$

Con el cambio de variable $\psi_n(h) = e^{b\delta_{h,0}} \varphi_n(h)$, donde $b = \beta B$, la ecuación (4.5) se escribe:

$$\sum_h \mathcal{T}_{0\beta}(h', h) \psi_n(h) = \epsilon_n \psi_n(h'), \quad h' \neq 0, \quad (4.6)$$

con la condición de contorno:

$$\sum_h \mathcal{T}_{0\beta}(0, h) \psi_n(h) = e^{-b} \epsilon_n \psi_n(0). \quad (4.7)$$

Vamos a considerar las cuatro variantes posibles del problema: RSOS infinito, RSOS finito, ASOS infinito y ASOS finito.

4.1.1. RSOS infinito

En este caso, se puede ver que una solución de la ecuación (4.6) que no tenga ceros y sea par en h (la autofunción ψ_0 correspondiente al autovalor mayor) es de la forma:

$$\psi(h) = t^{|h|}, \quad (4.8)$$

donde t es un parámetro de la solución que introducimos por conveniencia. Para satisfacer las condiciones de contorno en $h = \pm\infty$ y que la probabilidad $|\varphi|^2$ sea finita y normalizable, debe ocurrir que $t < 1$. Cuando ocurre esto, la interfase está atrapada por el potencial, o, lo que es lo mismo, su anchura no diverge y la interfase descrita por el modelo es plana. Si $t > 1$, la probabilidad ya no está bien definida: la interfase se libera del efecto del potencial y ya no se encuentra localizada en ninguna región en particular. En otras palabras: su anchura diverge y tenemos una fase rugosa. La transición de fase entre el estado atrapado y el deslocalizado (o la transición plano-rugosa en otro lenguaje) tiene lugar cuando $t = 1$. El valor de t es dependiente de los parámetros del modelo y de la temperatura, y para calcularlo hemos de resolver explícitamente la ecuación (4.6), con la condición (4.7).

En el caso que nos ocupa, la ecuación (4.6) es:

$$R\psi(h' - 1) + \psi(h') + R\psi(h' + 1) = \epsilon\psi(h'). \quad (4.9)$$

Introduciendo $\psi(h') = t^{|h'|}$ y dividiendo entre $t^{|h'|}$ (teniendo en cuenta que $h' \neq 0$) la ecuación anterior es:

$$Rt + 1 + Rt^{-1} = \epsilon \quad (h' \neq 0). \quad (4.10)$$

A partir de que $\psi(-1) = \psi(1) = t$ y que $\psi(0) = 1$, se ve inmediatamente que la condición de contorno (4.7) adopta la forma:

$$Rt + 1 + Rt = \epsilon e^{-b}. \quad (4.11)$$

Dividiendo la ecuación (4.11) entre la (4.10), vemos que para que (4.8) sea una solución t debe satisfacer:

$$e^{-b} = \frac{t(1 + 2Rt)}{t + R(t^2 + 1)}. \quad (4.12)$$

Haciendo $t = 1$ en esta ecuación obtenemos $e^{-b_c} = 1$, y por lo tanto la única transición de fase posible sería a $b_c = 0 \Rightarrow T = \infty$: temperatura infinita. Para cualquier temperatura finita, existe una solución con $t < 1$ de la ecuación (4.12), por lo que en este modelo tenemos una interfase plana (o atrapada por el potencial, según como quiera verse) a todas las temperaturas finitas: la densidad de probabilidad $P(h) = c|\varphi(h)|^2$ decae exponencialmente con $|h|$. Una analogía con este resultado se encuentra en el problema cuántico del pozo cuadrado en una dimensión, para el cual el estado fundamental es siempre un estado ligado (Schiff 1968). Esta analogía va más allá del puro ejemplo: veremos al explicar el modelo de Burkhardt, que es la versión continua del de Chui y Weeks, que la ecuación de transferencia del modelo es equivalente a la ecuación de Schrödinger del pozo cuadrado en una dimensión.

4.1.2. RSOS semi-infinito

En el caso en el que las alturas sólo toman a valores positivos ($0 \leq h < \infty$), el comportamiento es muy distinto. Ahora el potencial que tiende a atrapar la interfase está colocado junto a una pared impenetrable que la interfase no puede traspasar. Volviendo a la analogía cuántica, esto es como el problema de un pozo cuadrado situado junto a una barrera infinita de potencial. En este caso, la existencia de estados ligados depende de los parámetros del pozo de potencial: su anchura y su profundidad (Schiff 1968). En nuestro problema de mecánica estadística, estas propiedades dependerán de la inversa de la temperatura, y por lo tanto encontraremos una interfase atrapada por el potencial a bajas temperaturas y una fase deslocalizada a altas, con una temperatura crítica T_c entre medias en la que se produce la transición de fase.

Al igual que en el caso infinito, la ecuación (4.6) produce la ecuación (4.10), pero ahora la condición de contorno (4.7) es:

$$Rt + 1 = \epsilon e^{-b}. \quad (4.13)$$

Combinando ambas ecuaciones se obtiene:

$$e^{-b} = \frac{t(1 + Rt)}{t + R(t^2 + 1)}. \quad (4.14)$$

Para esta ecuación, sólo se encuentra una solución $t < 1$ que produzca una interfase atrapada para valores suficientemente grandes de b . El valor b_c para el que se produce la transición entre la fase plana y la rugosa es aquel para el cual $t = 1$. Imponiendo esto en la ecuación (4.14) se encuentra:

$$e^{-b_c} = \frac{1 + R}{1 + 2R}. \quad (4.15)$$

Para $b > b_c$ (esto es, $T < T_c$) existe una solución de la ecuación (4.14) con $t < 1$ y por lo tanto la probabilidad $P(h)$ está bien definida y tenemos una interfase atrapada o plana. Pero según $b \rightarrow b_c^+$, $t \rightarrow 1$ y el decaimiento exponencial de $P(h)$ se hace más y más lento, hasta que para $b < b_c$ la probabilidad de encontrar la interfase en cualquier altura h se hace cero y la interfase está deslocalizada. Estamos en la fase rugosa.

A temperaturas suficientemente bajas $R \equiv e^{-\beta J} \rightarrow 0$, y por lo tanto de la ecuación (4.15) vemos que $b_c \equiv \beta_c B \rightarrow 0$. Así, para un potencial fijado B siempre hay una temperatura suficientemente baja tal que $\beta > \beta_c$ y $b > b_c$, de modo que para cualquier valor de los parámetros siempre se encuentra una fase plana a temperaturas suficientemente bajas. La temperatura crítica T_c puede obtenerse numéricamente a partir de la ecuación (4.15). Esto significa que este modelo es un ejemplo de transición de fase termodinámica en una dimensión. Esta transición se ha encontrado de forma analítica exacta, por lo que sirve de contraejemplo a todos los argumentos especulativos en contra de la existencia de este tipo de transiciones.

4.1.3. ASOS infinito

En el caso del modelo en el que la diferencia entre las alturas no está restringida, la fenomenología cualitativa que se encuentra es exactamente la misma que en el caso restringido ya expuesto, por lo que nos limitaremos a mostrar cómo se resuelven las ecuaciones en este caso sin entrar a discutir las implicaciones físicas resultantes.

Sin pérdida de generalidad, se puede suponer que $h' \geq 0$ (pues el modelo infinito es invariante bajo cambio de signo de todas las variables, y en el caso semi-infinito lo anterior se cumple por definición). Ahora la autofunción par que buscamos como solución tiene la forma:

$$\psi(h) = \begin{cases} t^{|h|}, & h \neq 0, \\ \psi_0, & h = 0, \end{cases} \quad (4.16)$$

con lo que además de determinar la forma de t también hay que encontrar el ψ_0 de tal forma que se satisfagan las ecuaciones (4.6) y (4.7). Teniendo todo esto en

cuenta, ahora la ecuación (4.6) del estado fundamental es, dividiendo entre el factor $t^{|h'|}$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{t^{|h'|}} \left\{ \sum_{h=-\infty}^{-1} R^{(h'-h)} t^{-h} + R^{h'} \psi_0 + \sum_{h=1}^{h'-1} R^{(h'-h)} t^h + \sum_{h=h'}^{\infty} R^{(h-h')} t^h \right\} \\ & = \left(\frac{R}{t} \right)^{h'} \frac{Rt}{1-Rt} + \left(\frac{R}{t} \right)^{h'} \psi_0 + \left(\frac{R}{t-R} - \left(\frac{R}{t} \right)^{h'} \frac{t}{t-R} \right) + \frac{1}{1-Rt} = \epsilon. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Reordenando los términos, esta ecuación es:

$$\left(\frac{R}{t} \right)^{h'} \left[\psi_0 + \frac{Rt}{1-Rt} - \frac{t}{t-R} \right] + \frac{1}{1-Rt} + \frac{R}{t-R} = \epsilon. \quad (4.18)$$

Si imponemos:

$$\psi_0 = \frac{t}{t-R} - \frac{Rt}{1-Rt} \quad (4.19)$$

de modo que se anule el término entre corchetes en la ecuación (4.18), obtenemos una expresión para el autovalor ϵ independiente de h' :

$$\epsilon = \frac{1}{1-Rt} + \frac{R}{t-R}. \quad (4.20)$$

La ecuación (4.7) ahora es:

$$\begin{aligned} & \sum_{h=-\infty}^{-1} R^{-h} t^{-h} + \psi_0 + \sum_{h=1}^{\infty} R^h t^h = \psi_0 + 2 \sum_{h=1}^{\infty} R^h t^h = \epsilon e^{-b} \psi_0 \\ & \Rightarrow \psi_0 + \frac{2Rt}{1-Rt} = \epsilon e^{-b} \psi_0 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.21) el valor de ψ_0 dado por (4.19) y el de ϵ dado por (4.20), obtenemos la ecuación final que debe satisfacer t :

$$e^{-b} = \frac{(1-Rt)(t-R)}{t(1-2Rt+R^2)}. \quad (4.22)$$

Esta ecuación cuadrática siempre tiene una solución $1 \geq t \geq R$ al variar b de cero a infinito, por lo cual la interfase está atrapada a todas las temperaturas (excepto a $T = \infty$, para la que la solución es $t = 1$ y la interfase se deslocaliza) y tenemos una fase plana para todas las temperaturas finitas, igual que ocurría en el caso con variables restringidas.

4.1.4. ASOS semi-infinito

En el caso en el que $h \geq 0$ se procede de igual forma que en el caso infinito, pero ahora todos los términos procedentes de las alturas negativas estarán ausentes. Así en lugar de la ecuación (4.18) ahora tenemos:

$$\left(\frac{R}{t}\right)^{h'} \left[\psi_0 - \frac{t}{t-R}\right] + \frac{1}{1-Rt} + \frac{R}{t-R} = \epsilon, \quad (4.23)$$

con lo que ψ_0 es:

$$\psi_0 = \frac{t}{t-R}, \quad (4.24)$$

y ϵ sigue siendo igual:

$$\epsilon = \frac{1}{1-Rt} + \frac{R}{t-R}. \quad (4.25)$$

La ecuación (4.21) ahora es

$$\psi_0 + \frac{Rt}{1-Rt} = \epsilon e^{-b}\psi_0. \quad (4.26)$$

Sustituyendo (4.24) y (4.25) en esta última ecuación y operando, obtenemos:

$$e^{-b} = \frac{t-R}{t}. \quad (4.27)$$

Esta ecuación sólo tiene solución $t < 1$ para $b > b_c = -\log(1-R)$. Para $b > b_c$, la interfase está atrapada y estamos en la fase plana, para $b < b_c$, la interfase se deslocaliza y estamos en la fase rugosa.

4.2. Desorden en el modelo de Chui y Weeks

² Basados en el modelo recién explicado, han aparecido diversos trabajos que lo generalizan de distintas formas y aprovechan su aparente sencillez para plantearse nuevas preguntas. En todos ellos el estudio se limita al caso RSOS, más sencillo de tratar. En la referencia (Owczarek y Prellberg 1993) se generaliza el modelo introduciendo un término proporcional a $\sum_i h_i$, que representa un potencial químico, o un campo magnético si comparamos el problema con un modelo de Ising. En la referencia (Nechaev y Zhang 1995) se introduce una dependencia del potencial en el nodo de de la red. En esa referencia, la constante B del hamiltoniano (4.1) toma valores $B_i = u$ en los nodos pares y $B_i = -v$ en los impares (con $u \geq 0$ y $v \geq 0$). En las referencias (Giugliarelli y Stella 1996; Giugliarelli y Stella 1997) se introduce un desorden autoafín con rugosidad fijada en el sustrato (no en el potencial) y se encuentra un interesante comportamiento de transiciones de fase reentrantes. En la referencia (Swain y Parry 1997) se introduce un método distinto por el que

²Esta sección está basada en las referencias (Forgacs et al. 1986) y (Forgacs et al. 1988).

se puede estudiar también este caso, y se aplica al estudio de desorden periódico en el sustrato.

Los trabajos en los que nos basaremos en esta sección son las referencias (Derrida et al. 1992; Forgacs et al. 1986; Forgacs et al. 1988). En ellas se estudia el modelo RSOS y se introduce desorden en el potencial: la constante B depende del nodo de la red, y los valores que toma B_i vienen dados por alguna distribución de probabilidad $P(B)$. La única restricción es que no haya correlaciones entre el valor del potencial en distintos nodos, de modo que B_i es independiente para distintos valores de i . Se distinguen dos formas distintas de interpretar este desorden: el caso en el que se promedia la función de partición \mathcal{Z} sobre el desorden (*annealed*) y el caso en que se promedia la energía libre (*quenched*). En el caso *annealed* la energía libre es

$$f_a = -k_B T \log \overline{\mathcal{Z}}, \quad (4.28)$$

mientras que en el *quenched*:

$$f_q = -k_B T \overline{\log \mathcal{Z}}, \quad (4.29)$$

donde la barra indica promedio sobre el desorden. En el primer caso, el promedio se hace directamente sobre \mathcal{Z} , mientras en el segundo se calcula \mathcal{Z} primero y después se hace el promedio sobre su logaritmo: esto es, a partir de valores independientes de \mathcal{Z} obtenidos con diferentes realizaciones del desorden, se calcula la energía libre y se obtiene $f_q = \overline{f}$. En el caso del promedio en \mathcal{Z} se puede calcular la temperatura crítica fácilmente: el factor e^b , con $b = \beta B$ que aparecía en las soluciones del modelo, debe ser sustituido por el promedio:

$$\int_{-\infty}^{\infty} du P(u) e^{\beta u}, \quad (4.30)$$

donde u son los valores que puede adoptar el potencial B_i aleatorio y $P(u)$ es la distribución de probabilidad con la que aparecen. En caso de que esta distribución no sea continua y los posibles valores u que pueda tomar B_i sean finitos, la integral anterior es una suma sobre los M valores distintos que pueda tener u :

$$\sum_{j=1}^M P(u_j) e^{\beta u_j}. \quad (4.31)$$

En el caso particular en que esta distribución tenga sólo dos posibles valores (como veremos en el caso del ADN), si tenemos que el desorden sólo puede adoptar el valor u con probabilidad p y el valor v con probabilidad $(1 - p)$, el factor anterior se reduce a:

$$p e^{\beta u} + (1 - p) e^{\beta v}. \quad (4.32)$$

Como el factor e^b se mantiene inalterado desde su introducción en la ecuación (4.7) hasta las condiciones finales para la temperatura crítica, las ecuaciones (4.12) para

el modelo RSOS infinito, (4.14) para el RSOS semi-infinito, (4.22) para el ASOS infinito y (4.27) para el ASOS semi-infinito, no hay más que sustituir e^b en estas ecuaciones por su generalización para el desorden dada por las ecuaciones (4.30) o (4.31) para encontrar las condiciones críticas de los modelos desordenados en el caso en que hacemos el promedio en la función de partición. El caso en el que se hace el promedio sobre la energía libre es más complicado: para él las referencias (Forgacs et al. 1986; Forgacs et al. 1988) encuentran, utilizando un desarrollo para desorden pequeño y el truco de la réplica (Edwards y Anderson 1975), que la temperatura crítica es la misma independientemente de cómo se haga el promedio sobre el desorden. En la referencia (Derrida et al. 1992), por medio de un cálculo del grupo de renormalización, se encuentra una corrección logarítmica a la temperatura crítica al promediar sobre la energía libre.

Centrándonos en el promedio en \mathcal{Z} , la presencia de desorden en los modelos semi-infinitos cambia la temperatura crítica, pero la fenomenología de transición plano-rugosa no varía (un potencial completamente repulsivo, por supuesto, hace desaparecer la transición, igual que en el caso sin desorden). Más adelante veremos aplicaciones de estos modelos con desorden y comprobaciones numéricas de la fórmula teórica. En los modelos infinitos, sin embargo, la existencia de desorden sí que cambia la física. Haciendo $t = 1$ en las ecuaciones (4.12) y (4.22), vemos que en el caso sin desorden la condición para una transición de fase es $e^{-b} = 1$. Esta condición sólo se cumple para $b = 0$, esto es, para temperatura infinita (o potencial cero, un potencial repulsivo tampoco tendría transición de fase, pero el estado del sistema sería el rugoso). Con desorden, la condición de la transición de fase sería:

$$\int_{-\infty}^{\infty} du P(u) e^{\beta u} = 1. \quad (4.33)$$

Esta condición puede cumplirse cuando el potencial tiene una parte atractiva y otra repulsiva. Para verlo con un ejemplo concreto que tenga una expresión analítica sencilla, supongamos un desorden gaussiano con media μ y desviación típica σ :

$$P(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{u - \mu}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (4.34)$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación (4.33), obtenemos como condición para la transición de fase:

$$\exp \left[\beta \mu + \frac{\beta^2 \sigma^2}{2} \right] = 1, \quad (4.35)$$

lo que implica una temperatura crítica:

$$\beta_c = -\frac{2\mu}{\sigma^2}. \quad (4.36)$$

Esto significa que para cualquier desorden gaussiano que en promedio sea repulsivo ($\mu < 0$) se produce una transición de fase entre una fase atrapada a bajas

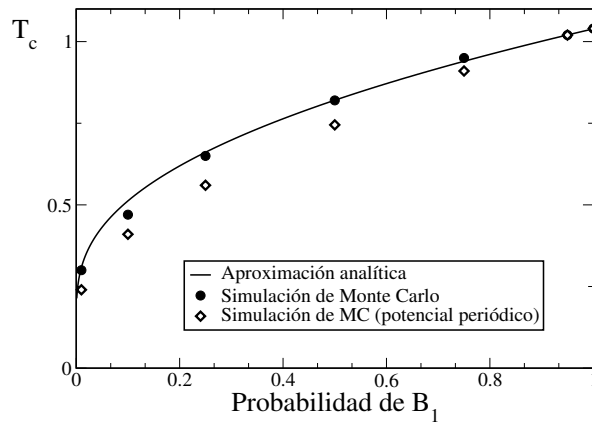


Figura 4.1: Temperatura crítica en el modelo ASOS semi-infinito con desorden dicotómico en función de la probabilidad de que el potencial tome el valor $B_1 = 1$. El otro valor posible del potencial es $B_2 = 0$, siendo la constante de acoplamiento $K = 0.5$. Las unidades son arbitrarias. Los círculos muestran el resultado de simulaciones de Monte Carlo del modelo, y los rombos son simulaciones en las que el potencial no toma valores aleatorios en los nodos, sino que tiene una estructura periódica.

temperaturas y una deslocalizada a altas. La existencia de una parte atractiva en el potencial, por pequeña que sea, es imprescindible: nótese que cuando $\sigma \rightarrow 0$, $T_c \rightarrow 0$ y la transición desaparece. Lo más interesante de esta transición es que se trata de una transición de fase inducida por desorden en un sistema unidimensional, en el que no se incluye ningún tipo de pared ni limitación en las variables (en el modelo ASOS). Por lo tanto, no es necesario la presencia de paredes como la que impide el que las variables tomen valores negativos en los modelos semi-infinitos para que puedan tener lugar transiciones de fase termodinámicas en una dimensión.

Lo explicado hasta aquí con el desorden gaussiano es fácilmente generalizable a otro tipo de distribuciones. Por ejemplo, en el caso del potencial dicotómico de la ecuación (4.32), es sencillo probar que si en promedio el potencial es repulsivo ($pu + (1 - p)v < 0$) pero uno de los valores del potencial es atractivo, se recupera la misma fenomenología y hay transición de fase. Para verlo, basta con observar que con cualquier valor de u y v (sin pérdida de generalidad, supondremos $u > 0$ y $v < 0$), el lado izquierdo de la ecuación

$$pe^{\beta u} + (1 - p)e^{\beta v} = 1 \tag{4.37}$$

vale 1 para $\beta = 0$ y tiende a infinito cuando $\beta \rightarrow \infty$ (si $u > 0$, de ahí la necesidad de que uno de los valores del potencial sea positivo). Basta buscar la condición

para que el lado izquierdo sea decreciente en $\beta = 0$, de modo que el miembro de la izquierda de la ecuación valga 1 para un valor finito de β , y eso se produce precisamente cuando $(pu + (1 - p)v) < 0$.

En la figura 4.1 se ha representado la predicción teórica de la temperatura crítica del modelo ASOS semi-infinito con desorden dicotómico que puede tomar los valores 1 y 0. Simulaciones del modelo utilizando el algoritmo de Metropolis y templado paralelo muestran un acuerdo excelente con la predicción teórica. Se muestra también el resultado de la temperatura crítica para el mismo modelo pero utilizando desorden correlacionado, en este caso periódico. Esto nos muestra que la hipótesis de que el desorden es descorrelacionado es importante para la validez del resultado teórico, pues éste deja de ser válido cuando hay presentes correlaciones fuertes, como en el caso de un potencial periódico.

4.3. El modelo de Burkhardt

³ En la referencia (Burkhardt 1981), Burkhardt introduce un modelo que es la versión continua del modelo de Chui y Weeks sin restringir (ASOS) y con las variables definidas positivas (semi-infinito) que acabamos de estudiar. Su fundamentación física es la misma, siendo la única diferencia el tratamiento de las variables. El hamiltoniano del modelo se define sobre una red unidimensional con N nodos, utilizando de nuevo condiciones de contorno periódicas:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ J|h_{i+1} - h_i| + V(h_i) \right\}, \quad (4.38)$$

donde las variables h_i toman valores reales en $0 < h_i < \infty$ y representan la altura sobre el sustrato plano en $h_i = 0$, $V(h)$ es un potencial que vale $-U$ para $h_i \leq R$ y 0 para $h_i > R$. Se trata pues de un potencial de pozo cuadrado entre 0 y R , que intenta mantener la interfase descrita por el modelo atrapada (cuando $U > 0$) cerca del origen, entre $h = 0$ y $h = R$. La ecuación de la integral de transferencia de este modelo se puede transformar de forma exacta en una ecuación diferencial del tipo de la de Schrödinger, tal y como se explicó en el apartado 2.3.2, para resultar en la ecuación:

$$\left[-\frac{d^2}{dh^2} - 2\beta J e^{-\beta(V(h) - \epsilon_n)} + (\beta J)^2 \right] \psi_n(h) = 0. \quad (4.39)$$

Para este caso de variables definidas positivas, la ecuación de la integral de transferencia (2.93) puede entenderse como una integral entre cero e infinito, e implica

³Esta sección está basada en la referencia (Burkhardt 1981).

para nuestro problema la condición de contorno (denotando por $\psi \equiv \psi_0$ la autofunción correspondiente al autovalor mayor ϵ_0):

$$\frac{\psi'_0(0)}{\psi_0(0)} = \beta J. \quad (4.40)$$

Con el potencial que estamos usando, esta ecuación es la ecuación de Schrödinger de una partícula en un pozo de potencial cuadrado que tiene una de las paredes impenetrable, de altura infinita. Este problema cuántico sólo tiene solución para determinados valores de los parámetros del pozo (Schiff 1968), que en nuestro caso son β , J y R . Más concretamente, en nuestro caso la autofunción $\psi(h)$ correspondiente al estado atrapado (en caso de que lo haya) es de la forma $\psi(h) = A \sin(kh) + B \cos(kh)$ para $0 < h < R$ y $\psi(h) = C e^{-px}$ para $h > R$. Denotando por $\lambda = e^{-\beta\epsilon_0}$ al autovalor correspondiente en la ecuación (4.39), las ecuaciones (4.39) y (4.40) junto con la continuidad de $\psi(h)$ y $\psi'(h)$ en $h = R$ determinan las siguientes ecuaciones para λ :

$$k^2 - (2\beta J/\lambda)e^{\beta U} + (\beta J)^2 = 0, \quad (4.41)$$

$$-p^2 - 2\beta J/\lambda + (\beta J)^2 = 0, \quad (4.42)$$

$$\beta J = k \frac{\sin(kR) - (p/k) \cos(kR)}{\cos(kR) + (p/k) \sin(kR)}. \quad (4.43)$$

El estado atrapado y el primer estado deslocalizado coinciden (hay degeneración) cuando $p = 0$. Combinando esta condición con las ecuaciones (4.41)-(4.43) se obtiene la condición crítica del modelo:

$$\beta J R = (e^{\beta U} - 1)^{-1/2} \tan^{-1} \left[(e^{\beta U} - 1)^{-1/2} \right]. \quad (4.44)$$

Por lo tanto, la fenomenología del modelo es exactamente la misma que la del modelo de Chui y Weeks semi-infinito: hay una transición de fase entre una interfase atrapada por el potencial, plana, a bajas temperaturas y una interfase deslocalizada, rugosa, a altas temperaturas. La temperatura crítica del modelo para J , U y R constantes se desprende de la ecuación (4.44).

Una cosa que nos resultará de interés más adelante es ver cómo varía la diferencia entre el autovalor correspondiente al estado atrapado y el primer autovalor del continuo de estados deslocalizados. Las ecuaciones (4.41)-(4.43) implican que p se hace cero como $(T_c - T)$ cuando nos acercamos a la temperatura crítica por debajo manteniendo constantes J , U y R . El autovalor del estado atrapado es $\lambda_p = 2\beta J / ((\beta J)^2 - p^2)$ y el primer autovalor del continuo es $\lambda(0) = 2/(\beta J)$, por lo que la diferencia entre ellos varía como $p^2 \propto (T_c - T)^2$ cuando estamos cerca de T_c . Esta dependencia de la diferencia entre los dos autovalores nos indica también cómo se comporta la energía libre en la transición, e implica que el calor específico es discontinuo en ésta (esto es, tiene un salto discontinuo, pero no una divergencia).

4.4. Desorden en el modelo de Burkhardt

A diferencia del modelo de Chui y Weeks, no tenemos constancia de que se haya estudiado anteriormente alguna versión con desorden del modelo de Burkhardt. El propio Burkhardt en la referencia (Burkhardt 1998) estudia una versión en que el potencial en los nodos pares de la red es distinto del potencial en los nodos impares, pero aunque esto rompa la homogeneidad del modelo sigue siendo de una forma determinista y no desordenada. Al igual que se ha hecho con el modelo de Chui y Weeks, consideraremos el modelo definido con un potencial $V(h_i) = U_i$ para $h_i < R$ y cero para $h_i > R$, donde el valor del potencial U_i es independiente en cada nodo de la red y viene definido por una distribución de probabilidad $P(U)$. De forma análoga al promedio de la función de partición sobre el desorden que se vio en el modelo de Chui y Weeks, ahora, en lugar de hacer el cambio:

$$\psi_n(h) = e^{\beta \frac{V(h)}{2}} \varphi_n(h), \quad (4.45)$$

introducido en la ecuación (2.92), se puede hacer el cambio:

$$\psi_n(h) = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dU P(U) e^{\beta \frac{V(h)}{2}} \right) \varphi_n(h). \quad (4.46)$$

Con esto se llega a que la nueva condición crítica en el modelo con desorden es:

$$\beta J R = (e^{\tilde{\beta U}} - 1)^{-1/2} \tan^{-1} \left[(e^{\tilde{\beta U}} - 1)^{-1/2} \right], \quad (4.47)$$

donde

$$e^{\tilde{\beta U}} = \int_{-\infty}^{\infty} dU P(U) e^{\beta U}. \quad (4.48)$$

Para el caso particular de un desorden dicotómico que tome valores u con probabilidad p o v con probabilidad $1 - p$, el factor (4.48) toma la forma:

$$e^{\tilde{\beta U}} = p e^{\beta u} + (1 - p) e^{\beta v}. \quad (4.49)$$

La fenomenología que induce este tipo de desorden en el potencial en el modelo de Burkhardt es cualitativamente similar a la del modelo de Chui y Weeks semi-infinito.

4.5. Aplicación al ADN. Universalidad en el desorden.

Los modelos sólido-sobre-sólido como los que acabamos de estudiar se pueden aplicar también al estudio de fenómenos distintos de los procesos de mojado o crecimiento de superficies. Por ejemplo, en el campo de la biofísica, uno de los modelos paradigmáticos para el estudio teórico de la transición de desnaturalización térmica de la molécula de ADN, el modelo de Peyrard-Bishop (Peyrard y Bishop

1989) (luego mejorado con la colaboración de Dauxois (Dauxois et al. 1993; Dauxois y Peyrard 1995)), es un modelo sólido-sobre-sólido, estrechamente relacionado con los que acabamos de estudiar. En un capítulo posterior nos ocuparemos de este modelo en detalle. Aquí su mención nos sirve para recalcar que, aparte de sus aplicaciones tradicionales, el modelo de Chui y Weeks y el de Burkhardt nos pueden servir también como modelos muy sencillos del ADN, con los que podremos tener en cuenta de una forma analítica sencilla un aspecto importante en la física de la molécula: el efecto de la secuencia genética.

La desnaturalización térmica de la molécula de ADN es una transición de fase mediante la cual la doble cadena que forma la molécula se separa en dos cadenas individuales. El proceso puede ser modelado de una forma sencilla utilizando modelos en una dimensión como los que hemos estudiado. En este caso, cada uno de los nodos de la red se corresponde con un par de bases, y el valor de la variable correspondiente a ese nodo es una medida de la distancia absoluta entre las dos bases del par, por lo que sólo nos interesan los modelos que hemos visto con variables definidas positivas. El término de acoplamiento entre vecinos en el hamiltoniano de los modelos representa la interacción entre pares de bases vecinas, que intentan tener una separación similar para minimizar la tensión en cada una de las cadenas. El término del potencial representa la energía de los puentes de hidrógeno que unen las dos bases de un par. La transición de fase en los modelos corresponde a la desnaturalización térmica del ADN: en la fase atrapada, las dos cadenas de la molécula están ligadas la una a la otra, mientras que en la fase de altas temperaturas, en la que la interfase está deslocalizada, las dos cadenas del ADN están completamente desligadas la una de la otra: la molécula se ha desnaturalizado. En estos modelos tan sencillos, sólo se contemplan dos estados: el enlace entre las dos bases puede estar correctamente formado (lo que en el modelo de Chui y Weeks sería $h_i = 0$ y en el de Burkhardt $h_i < R$) o puede estar completamente roto. Y aquí es donde entra el desorden en el problema por medio del efecto de la secuencia genética.

En la figura 1.2 (página 6) se muestra un esquema de la molécula de ADN. En este esquema se pueden ver los dos tipos de pares de bases que, como se estableció en la referencia (Watson y Crick 1953), se pueden formar en la molécula: adenina-timina (A-T) y guanina-citosina (G-C). Los pares de A-T están unidos por dos enlaces de hidrógeno, mientras que los de G-C están unidos por tres. Esto significa que las energías de enlace de cada tipo de par son distintas, siendo mayor la de G-C. Los modelos que hemos estudiado tienen la propiedad de que incluir en ellos de forma simplificada pero realista este efecto de la secuencia es muy sencillo: basta con utilizar un potencial que pueda tener dos valores distintos en su intensidad, uno menor en los nodos que representen pares de A-T y otro mayor en los que representen G-C. En primera aproximación, solamente para el estudio de la física de la desnaturalización, podemos despreciar las correlaciones dentro de la secuencia genética y considerar que ésta se trata de una secuencia aleatoria de pares A-T o G-C en la que lo único que se fija es la concentración de cada uno de los tipos de pares. Pero esto es justamente la versión dicotómica del desorden que se

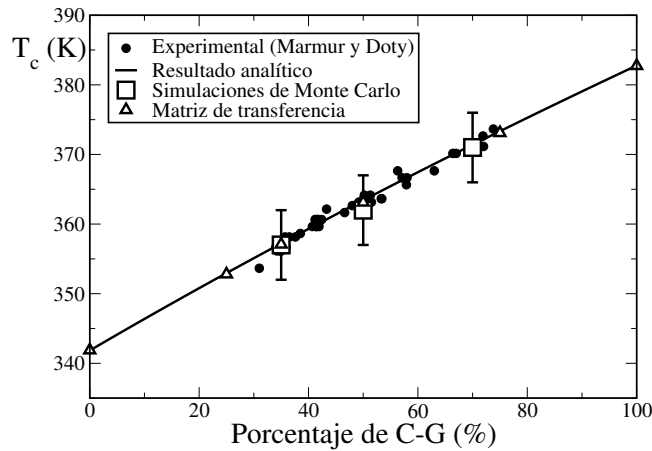


Figura 4.2: Temperatura de desnaturalización del ADN en función de la concentración de G-C en la molécula. Se compara el resultado experimental con la predicción del modelo de Chui y Weeks, tal y como se explica en el texto.

ha mostrado en las ecuaciones (4.32) y (4.49) para los modelos discreto y continuo respectivamente, por lo que es posible obtener la temperatura de desnaturalización a partir de las ecuaciones (4.27) (centrándonos en la versión sin restricción en las variables y semi-infinita del modelo de Chui y Weeks) y (4.47). Sólo es necesario especificar el valor de los parámetros de los modelos, y de esta forma se puede obtener analíticamente (aunque sea resolviendo las ecuaciones de forma numérica) la temperatura de desnaturalización de una molécula de ADN en función de su composición (esto es, del porcentaje de pares A-T y pares G-C). Esto fue ya hecho experimentalmente en la referencia (Marmur y Doty 1962).

En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran estos resultados experimentales junto con las predicciones analíticas del modelo de Chui y Weeks (ecuaciones [4.27] y [4.32]) y el modelo de Burkhardt (ecuaciones [4.47] y [4.49]), resueltas numéricamente para los valores de los parámetros (comunes para ambos modelos) $J = 0.03$ eV, $B_{GC} = U_{GC} = 0.017$ eV, $B_{AT} = U_{AT} = 0.0132$ eV, y $R = 1.195$ A en el modelo continuo. Junto a los datos experimentales y al resultados de las aproximaciones analíticas, se muestran también los resultados de dos tipos distintos de cálculos numéricos para comprobar la validez de las aproximaciones: simulaciones de Monte Carlo utilizando el algoritmo de Metropolis y templado paralelo, y cálculo numérico del operador (matriz) de transferencia siguiendo el formalismo expuesto en el apartado 2.3.5. En el caso de las simulaciones de Monte Carlo, el valor de la temperatura crítica se obtiene observando la temperatura en la que se produce el salto en el calor específico, o la temperatura en la que la función de correlación de la diferencia de alturas deja de escalar con las curvas correspondientes a la fase rugosa y presenta ya una región asintóticamente plana. Las barras de error son indicativas del intervalo de temperaturas entre la réplica en la que se

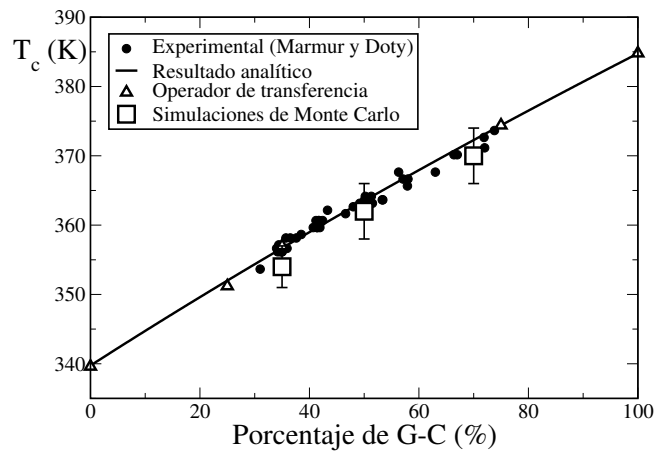


Figura 4.3: Temperatura de desnaturalización del ADN en función de la concentración de G-C en la molécula. Se compara el resultado experimental con la predicción del modelo de Burkhardt, tal y como se explica en el texto.

observan los indicadores de la transición y las temperaturas de las réplicas vecinas en la simulación de templado paralelo. El tamaño de los sistemas simulados ha sido de $N = 1000$ para el modelo de Chui y Weeks y $N = 2000$ para el modelo de Burkhardt. En el caso del cálculo numérico del operador de transferencia, en ambos modelos hemos multiplicado 80 matrices (esto es, sólo tenemos en cuenta el desorden en un sistema de tamaño $N = 80$). Para el modelo de Chui y Weeks el rango de la variable utilizado ha sido desde $h = 0$ hasta $h_{max} = 200$, en el modelo de Burkhardt, hemos utilizado $h_{max} = 125$ y matrices de tamaño 1441×1441 , con lo que el tamaño de discretización utilizado ha sido $\Delta h \approx 0.0868$. La temperatura crítica se obtiene de la temperatura en la que el autovalor mayor, correspondiente al estado ligado, se funde con los autovalores del continuo. Numéricamente, esto se obtiene buscando la temperatura a la que se produce el mínimo de la diferencia entre los dos autovalores mayores. Obviamente, el valor obtenido coincide con el que se obtiene calculando el calor específico a partir del autovalor mayor y mirando en qué temperatura tiene el salto. Los dos métodos numéricos (Monte Carlo y operador de transferencia) utilizados para comprobar las aproximaciones de los apartados anteriores son completamente independientes, y ambos dan resultados que coinciden con las aproximaciones analíticas, lo que nos muestra la validez de los desarrollos de las secciones anteriores.

4.5.1. Universalidad en el desorden

Vemos en las figuras 4.2 y 4.3 que los modelos estudiados reproducen de forma perfecta la dependencia de la temperatura de desnaturalización con el desorden

de la secuencia genética. Los parámetros utilizados para los modelos están dentro del orden de magnitud de las interacciones físicas que se observan dentro de la molécula de ADN. Sin embargo, esta coincidencia entre la predicción teórica y los datos experimentales es sorprendente pues los modelos son demasiado sencillos para hacer una descripción mínimamente realista de la física del ADN. De hecho, la transición de desnaturalización que se observa experimentalmente en el ADN es muy abrupta, de primer orden (con divergencia en el calor específico en la transición) (Saenger 1984), mientras que en los modelos sencillos que hemos utilizado nosotros la transición de fase es continua, y el calor específico no diverge, sino que tiene un salto discontinuo en la transición. Pero mientras que la física de los modelos no es suficiente para describir adecuadamente la física del ADN, lo que si está tenido en cuenta en ellos de forma realista es el efecto del desorden, en este caso el de la secuencia genética. Y este hecho, el de la correcta descripción del desorden, ha sido suficiente para que modelos aparentemente insuficientes para el estudio de un fenómeno físico determinado hayan sido capaces de reproducir de forma muy precisa el efecto del desorden en el problema. Esta observación nos ha llevado a formular la hipótesis que hemos llamado **universalidad en el desorden**: la correcta descripción del efecto del desorden en un problema no depende de los detalles del modelo que se utilice para estudiarlo, sino solamente de que la descripción del desorden que se haga en el modelo sea adecuada.

Como ejemplo de esta propuesta de la universalidad en el desorden hemos visto que dos modelos muy sencillos en los que se puede incorporar el desorden, en este caso el efecto de la secuencia genética, de forma consistente con la realidad, han sido suficientes para reproducir la dependencia con el desorden del fenómeno estudiado, la desnaturalización térmica del ADN. Siguiendo con este ejemplo, en un capítulo posterior estudiaremos con detalle algunos aspectos de este problema, utilizando un modelo mucho más realista, el de Dauxois-Peyrard-Bishop, en el que sin embargo el efecto de la secuencia se incluye prácticamente de la misma manera que en los modelos utilizados en este capítulo. Veremos entonces que el modelo permite no sólo reproducir el efecto de la secuencia en los experimentos, sino estudiar magnitudes mucho más sensibles a este desorden y determinar qué interacciones físicas son relevantes en el fenómeno estudiado.

4.6. Conclusiones

En este capítulo hemos introducido dos modelos sencillos sólido-sobre-sólido en una dimensión que en su día fueron formulados en el contexto del estudio de las transiciones de mojado. Ambos modelos son resolubles de forma analítica exacta y presentan transiciones de fase termodinámicas en una dimensión. Se ha estudiado después el efecto sobre la transición de fase de introducir desorden en los modelos. A partir de la versión con desorden de los modelos se los ha utilizado para estudiar la dependencia de la temperatura de desnaturalización del ADN con la secuencia

genética. El buen acuerdo entre las predicciones teóricas y los datos experimentales, unido a la sencillez de los modelos, nos ha llevado a formular la hipótesis de la universalidad en el desorden.

5

Modificación del modelo de sine-Gordon y analogía con la fase superrugosa.

Yo soy el Caos. Lo soy todo. Soy el señor de lo no-lineal, capitán de la partícula aleatoria y sumo pontífice de la entropía. Soy el viento que surge de ninguna parte, y el que es capaz de anegar mundos. ¡Soy el príncipe de la Posibilidad Infinita!

◇ Michael Moorcock, *La venganza de la Rosa* ◇

En el capítulo 3 se introdujo el problema de la superrugosidad en el modelo de sine-Gordon desordenado en dos dimensiones, y se mostró que estudiar el mismo modelo en una dimensión no era una forma útil de buscar analogías con el problema en dos dimensiones, pues el modelo en una dimensión carece de transición de fase termodinámica. Sin embargo, en el capítulo 4 se estudiaron modelos sencillos en una dimensión que sí tienen transiciones de fase termodinámicas. En este capítulo retomaremos el problema de la superrugosidad, y para simplificarlo recurriremos a la formulación de un nuevo modelo en una dimensión, diseñado a partir del modelo de sine-Gordon y del modelo de Burkhardt descrito en el capítulo 4. Caracterizaremos este nuevo modelo primero sin la presencia de desorden, mostrando que tiene una transición de fase termodinámica entre una fase plana a bajas temperaturas y una rugosa a altas, y una fenomenología compleja debido al efecto de los distintos elementos que componen el modelo. La presencia de una auténtica transición de fase termodinámica nos permitirá estudiar el efecto que tiene sobre ella la introducción de desorden del tipo mostrado al explicar el modelo de sine-Gordon. En presencia de este desorden, seguiremos encontrando una transición de

fase, en la que la fase de altas temperaturas es rugosa y la fase de bajas temperaturas presenta todas las características de la fase superrugosa del modelo de sine-Gordon en dos dimensiones. Sin embargo, en el caso de nuestro modelo se puede ver que, a pesar de estas características, la fase de bajas temperaturas es plana. La extensión de la analogía a dos dimensiones nos lleva a uno de los resultados más importantes expuestos en esta memoria: la conjetura de que la fase superrugosa del modelo de sine-Gordon en dos dimensiones es en realidad una *fase plana dominada por el desorden*.

5.1. El problema de la fase superrugosa

Se ha hablado ya en esta memoria de la llamada fase superrugosa, que es el nombre dado a la fase de bajas temperaturas del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones (hamiltoniano [3.2]). Ahora procederemos a explicar en detalle qué se entiende por fase superrugosa y cuáles son sus principales características.

El modelo de sine-Gordon sin desorden en dos dimensiones es un modelo bastante bien entendido (Barabási y Stanley 1995; Krug 1997; Pimpinelli y Villain 1998; Plischke y Bergersen 1994; van Beijeren y Nolden 1987; Weeks y Gilmer 1979; Weeks 1980), que presenta una transición de fase entre una fase rugosa a altas temperaturas y una plana a bajas. En la fase rugosa el término del potencial con forma de coseno del hamiltoniano del modelo (ecuación [3.1]) deja de tener efecto y el modelo se comporta como el de Edwards-Wilkinson (Edwards y Wilkinson 1982). En la versión bidimensional del modelo de Edwards-Wilkinson (y, por lo tanto, en la de altas temperaturas del de sine-Gordon), el cuadrado de la rugosidad o anchura de la superficie definida en la ecuación (3.8) escala logarítmicamente con el tamaño del sistema:

$$w^2 \sim \log L, \quad (5.1)$$

donde L es la longitud de uno de los lados de la red cuadrada en la que se define el modelo.

En 1990 se comenzó a estudiar la versión con desorden del modelo (Toner y DiVincenzo 1990), y con ello se introdujeron en el modelo de sine-Gordon los conceptos de transición *superrugosa* y de *fase superrugosa*. La fase de altas temperaturas es análoga a la del modelo sin desorden, con el mismo comportamiento de la rugosidad. Sin embargo, la fase de bajas temperaturas está muy mal entendida, y existe poco consenso en general sobre su naturaleza. En los años posteriores a la introducción de la transición superrugosa, se presentaron una “miríada de predicciones” (Batrouni y Hwa 1994), que suscitaron gran controversia acerca de la naturaleza de la fase superrugosa (Shapir 1997). Por medio de simulaciones o métodos de optimización (Blasum et al. 1996; Coluzzi et al. 1997; Lancaster y Ruiz-Lorenzo 1995; Marinari et al. 1995; Rieger 1995; Rieger y Blasum 1997; Rieger 1998; Ruiz-Lorenzo 1998; Sánchez et al. 1997) no se llegó a resolver la

cuestión, aunque se llegó a un cierto grado de acuerdo sobre el comportamiento de la rugosidad con el tamaño del sistema en esta fase: la rugosidad al cuadrado crecía con el logaritmo al cuadrado del tamaño del sistema:

$$w^2 \sim (\log L)^2; \quad (5.2)$$

de ahí que, en cierto sentido, esta fase de bajas temperaturas fuese “más rugosa” que la fase de altas temperaturas, y por eso fuese llamada superrugosa. Pero incluso sobre este aspecto han surgido dudas, debido a que en recientes simulaciones del modelo (Sánchez et al. 2000) se han observado otros tipos de comportamientos, que sugieren incluso la posibilidad de que la llamada fase superrugosa sea en realidad plana.

Nuestra intención es esclarecer todo lo posible el problema planteado por esta fase superrugosa del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones. Sin embargo, la simulación directa del modelo tiene un coste computacional alto, de tal forma que un estudio efectivo por medio de simulaciones directas del modelo resultaría lento y laborioso. Por ello es por lo que, como método de estudiar la problemática en dos dimensiones, hemos optado por buscar analogías con modelos en una dimensión. Este método de trabajo no nos permitirá decir nada sobre la naturaleza de la transición de fase en dos dimensiones, pero sí sobre la naturaleza de la fase de bajas temperaturas, la llamada fase superrugosa. Es en este aspecto en el que se centrará el estudio.

5.2. Modelo de sine-Gordon modificado: el modelo de Burkhardt-sine-Gordon

El modelo obvio para buscar analogías en una dimensión con la problemática del modelo de sine-Gordon en dos dimensiones sería el propio modelo de sine-Gordon en una dimensión. Pero como hemos visto en el capítulo 3, este modelo carece de transición de fase termodinámica, por lo que introducir desorden en él no nos permitiría estudiar el efecto del desorden sobre la fase de bajas temperaturas. Sin embargo hemos visto en el capítulo 4 que existen modelos muy sencillos en una dimensión, de carácter similar (sólido-sobre-sólido) al modelo de sine-Gordon, que sí presentan transiciones de fase termodinámicas. En particular, el modelo de Burkhardt definido en el hamiltoniano (4.38) tiene una transición de fase termodinámica. Los únicos ingredientes que necesita para ello son un acoplamiento entre los vecinos de la red unidimensional, un muro de potencial infinito que impide a las variables tomar valores negativos, y un pozo de potencial pegado a este muro. El modelo de sine-Gordon ya tiene un acoplamiento entre vecinos (el hecho de que sea cuadrático y no en valor absoluto, como en el modelo de Burkhardt, no introduce diferencias cualitativas). Por lo tanto, añadiendo el muro y el pozo de potencial al modelo de sine-Gordon esperamos obtener un modelo que tenga

transición de fase, y al mismo tiempo conserve la capacidad de añadir desorden en el potencial del coseno para estudiar su efecto sobre la transición de fase. A la modificación resultante del modelo de sine-Gordon la hemos llamado *modelo de Burkhardt-sine-Gordon* (BsG):

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{J}{2} [h_{i+1} - h_i]^2 + V_0 [1 - \cos(h_i)] + U(h_i) \right\}, \quad (5.3)$$

donde la notación utilizada es la misma que en la definición del hamiltoniano de sine-Gordon en una dimensión, ecuación (3.3), excepto por la adición del potencial $U(h_i)$, que viene dado por:

$$U(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x < 0, \\ U_0 & \text{si } 0 \leq x \leq R, \\ 0 & \text{si } x > R. \end{cases} \quad (5.4)$$

El potencial $U(h_i)$ es por lo tanto el mismo que el del modelo de Burkhardt, y hacer que sea infinito para valores negativos de la variable es equivalente a que las variables del modelo sean definidas positivas. Introducir la restricción en el potencial, en lugar de en las variables, permite utilizar el formalismo del operador de transferencia definido directamente en $(-\infty, \infty)$: el potencial hará que para alturas negativas los elementos del operador sean nulos.

El hecho de que en este nuevo modelo el acoplamiento sea cuadrático en lugar de recurrir a un acoplamiento en valor absoluto permite conservar el mayor parecido posible con el modelo de sine-Gordon original, que es del que queremos obtener toda la información posible. Una segunda razón para conservar el acoplamiento cuadrático, ya que cambiarlo no hubiera introducido diferencias cualitativas en el modelo, es que de esta forma podremos utilizar el algoritmo de baño térmico del apartado 2.2.4 para realizar simulaciones de Monte Carlo del modelo, que serán más eficientes que las simulaciones con el algoritmo de Metropolis que tendríamos que realizar en caso de que el acoplamiento fuese en valor absoluto.

Este hamiltoniano que acabamos de definir, además del interés que tendrá por la posibilidad de introducir desorden en el coseno y establecer analogías con el problema de la superrugosidad, es relevante en sí mismo. Físicamente, describe una intercara sobre un sustrato impenetrable, con un potencial ($U(h_i)$) que intenta mantener la intercara pegada a las proximidades del sustrato, y otro (el coseno) que favorece la formación de capas en las que las variables toman valores enteros de 2π . La lucha de estos dos efectos, junto con la tensión superficial que introduce el acoplamiento, harán que el modelo presente comportamientos no triviales. De esta manera, el modelo resultaría adecuado para el estudio de sólidos cristalinos o para líquidos que se depositan sobre un sustrato, siendo atraídos por éste pero a su vez teniendo una tendencia a crecer formando capas.

En primer lugar se estudiará la versión sin desorden del modelo de Burkhardt-sine-Gordon, y se caracterizará la transición de fase que presenta entre una fase plana a bajas temperaturas y una rugosa a altas. Se prestará especial atención a

la fase plana, que presenta algunas características singulares. Después se introducirá desorden en el modelo, se estudiará su efecto y se comparará con la fenomenología del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones. En ambos casos, cuando sea necesario fijar valores de los parámetros se utilizará $J = 1$, $V_0 = 1$, $U_0 = 2$ y $R = 2\pi$. Esto significa que la atracción del sustrato alcanza a las dos primeras capas que se forman por la acción del potencial en forma de coseno. Además del estudio que se va a presentar con estos valores de los parámetros, se han realizado también simulaciones utilizando valores diferentes, sin encontrar ningún comportamiento cualitativamente distinto. Variando los parámetros se puede cambiar la temperatura crítica, o el número de capas que atrae el sustrato (lo que cambia algunos detalles), pero el cuadro general de la transición de fase del modelo permanece inalterado.

5.3. El modelo de Burkhardt-sine-Gordon sin desorden

En el estudio del modelo hemos utilizado distintas técnicas, tanto numéricas como analíticas. Utilizando el formalismo del operador de transferencia del apartado 2.3.1, hemos procedido a formular la pseudo ecuación de Schrödinger del modelo, y también a la evaluación numérica del operador de transferencia exacto, utilizando una técnica de escalado de tamaño finito para estudiar el efecto de la discretización del operador. Además, se han utilizado aproximaciones analíticas para estudiar el comportamiento asintótico del modelo a temperaturas bajas y altas. Finalmente, se han realizado simulaciones de Monte Carlo del modelo, cuyos resultados se comparan con los cálculos anteriores. A partir de todo esto, somos capaces de caracterizar cualitativa y cuantitativamente las propiedades del modelo, y establecer firmemente la existencia de una transición de fase.

5.3.1. Pseudo ecuación de Schrödinger

Siguiendo el formalismo de la sección 2.3.2 se puede aproximar la ecuación de transferencia asociada al hamiltoniano (5.3) por una ecuación diferencial. Definiendo:

$$V_{eq} = \frac{1}{2\beta} \log \frac{\beta J}{2\pi}, \quad (5.5)$$

y llamando a la parte del potencial del hamiltoniano:

$$V(h) = V_0[1 - \cos(h)] + U(h), \quad (5.6)$$

la pseudo ecuación de Schrödinger (2.90) resultante para nuestro modelo es:

$$\left[-\frac{1}{2\beta^2 J} \frac{d^2}{dh^2} + V(h) \right] \psi_n(h) = (\epsilon_n - V_{eq}) \psi_n(h). \quad (5.7)$$

Esta ecuación representa una aproximación, cuya condición de validez (2.89) es en este caso:

$$V_0, U_0 \ll k_B T \ll J. \quad (5.8)$$

Por lo tanto, la ecuación (5.7) es válida sólo en el régimen de acoplamiento fuerte, a temperaturas bajas y cuando el potencial es muy débil. La divergencia del potencial para $h < 0$ no afecta al problema, porque $\psi_n(h) = 0$ para $h < 0$. No es el caso descrito por la condición (5.8) el que nos interesa, pues queremos caracterizar plenamente el efecto de un potencial no despreciable. Los valores de los parámetros de trabajo que hemos elegido, $J = 1$, $V_0 = 1$ y $U_0 = 2$, están muy lejos del rango dado por la condición (5.8). Por lo tanto, un estudio detallado analítico o numérico de las soluciones de la ecuación (5.7) no es de utilidad para comparar con el caso en el que nosotros estamos interesados. Sin embargo, la imagen cualitativa del problema que podemos obtener a partir de esta ecuación sí es válida (más teniendo en cuenta que nos interesan potenciales más fuertes), y ofrece una descripción correcta de la fenomenología del problema, como veremos más adelante.

Esta fenomenología resulta evidente sin más que darse cuenta de que si nos olvidamos de la parte sinusoidal del potencial, la ecuación (5.7) es la ecuación de una partícula cuántica afectada por un pozo de potencial situado junto a una barrera infinita. Este es el mismo caso que vimos al estudiar el modelo de Burkhardt. La parte sinusoidal del potencial afecta por igual a todo el espacio en el que puede moverse la partícula, y aunque introduce cambios cuantitativos, su existencia no influye en el hecho de que el potencial pueda tener o no estados ligados. De hecho, si se diese la condición $V_0 \ll U_0$, se podría resolver exactamente el problema del pozo cuadrado y tratar la parte sinusoidal del potencial utilizando teoría de perturbaciones.

En esa aproximación de pozo cuadrado, la ecuación (5.7) admite estados ligados para ciertos valores de los parámetros. En particular, haciendo β suficientemente grande, siempre se encuentra al menos un estado ligado. En nuestro problema mecano-estadístico, esto significa que a temperaturas suficientemente bajas la densidad de probabilidad $|\varphi_0(h)|^2 = e^{\beta V(h)} |\psi_0(h)|^2$ es normalizable y está localizada alrededor del pozo cuadrado, mientras que a temperaturas suficientemente altas esta densidad de probabilidad deja de ser normalizable, lo que significa que la interfase descrita por el modelo está deslocalizada. Como ya vimos en el caso del modelo de Burkhardt, esto es una transición de fase entre una fase plana a bajas temperaturas y una rugosa a altas. El efecto del coseno en el potencial cambia el aspecto cuantitativo de esta transición, pero no el cualitativo: su principal efecto será en las características de la fase de bajas temperaturas.

Otro aspecto interesante que se deriva de esta ecuación, como ya vimos en el modelo de Burkhardt, es que para la ecuación (5.7), cuando $T \rightarrow T_c^-$, la diferencia entre el autovalor ϵ_0 correspondiente al estado más fuertemente ligado y el primer autovalor del continuo de estados no ligados, que cuando $T \rightarrow T_c^-$ es ϵ_1 , decrece de forma cuadrática al acercarse a la temperatura crítica:

$$\Delta\epsilon \equiv \epsilon_0 - \epsilon_1 \propto (T_c - T)^2. \quad (5.9)$$

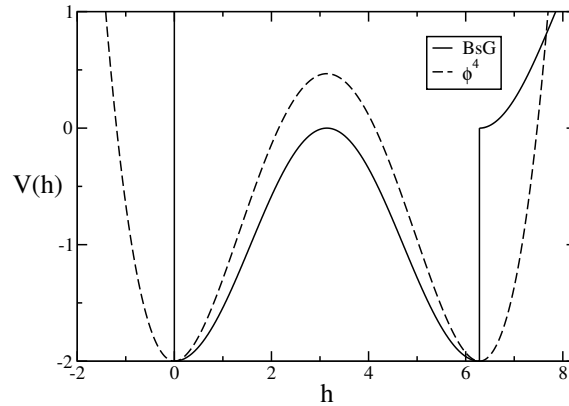


Figura 5.1: Aproximación del potencial en el interior del pozo cuadrado por medio de un potencial ϕ^4 . La línea continua es el potencial del modelo BsG, la discontinua la del potencial ϕ^4 .

Esta dependencia cuadrática con la temperatura de la diferencia entre los dos primeros autovalores es responsable de que en la transición de fase el calor específico tenga un salto finito, al ser discontinua la derivada segunda de ϵ_0 en T_c . Este hecho se verá claramente al calcular el calor específico tanto a partir del operador de transferencia como a partir de simulaciones de Monte Carlo.

5.3.2. Aproximaciones de temperaturas bajas y altas

Temperatura baja

Al igual que al estudiar el modelo de sine-Gordon se utilizó la aproximación de que a bajas temperaturas la interfase descrita por el modelo estaba atrapada en un único pozo de potencial, que después se aproximaba por un potencial parabólico, ahora es una idea razonable (más aún tras haber estudiado la pseudo ecuación de Schrödinger del modelo) suponer que a temperaturas suficientemente bajas la interfase está atrapada en el pozo cuadrado de potencial. Para el valor $R = 2\pi$ que utilizamos de la anchura del pozo, éste tiene dentro dos mínimos del potencial sinusoidal. En ese caso, es posible aproximar el potencial del modelo BsG por un potencial ϕ^4 , que es el potencial más sencillo posible con dos mínimos. La comparación entre el potencial original y el potencial ϕ^4 se muestra en la figura 5.1. La ventaja del potencial ϕ^4 , aparte de tener dos mínimos, es el hecho de que la interfase está atrapada en ellos, al tender el potencial a infinito según $h \rightarrow \pm\infty$. Para aproximar de la mejor forma posible el potencia del modelo BsG, el potencial

ϕ^4 utilizado debe ser el siguiente:

$$V_{\phi^4}(h) = V_0 \frac{(h - \pi)^4}{4\pi^2} - V_0 \frac{(h - \pi)^2}{2} + \frac{\pi^2}{4} - U_0. \quad (5.10)$$

Este es el potencial mostrado en la figura 5.1 (utilizando $V_0 = 1$ y $U_0 = 2$); reproduce de forma exacta el desarrollo a primer orden del potencial en forma de coseno en los mínimos del potencial, y también reproduce la distancia 2π entre los dos mínimos.

En la referencia (Schneider y Stoll 1980) se dan valores para algunas propiedades termodinámicas de un desarrollo a bajas temperaturas del modelo ϕ^4 . Para la energía interna por nodo de la red se tiene:

$$e = \frac{T}{2} + \frac{6T^2}{5\Delta^2}, \quad (5.11)$$

y para el calor específico por nodo:

$$c_V = \frac{1}{2} + \frac{12T}{5\Delta^2}. \quad (5.12)$$

Estas fórmulas no dependen de V_0 , y el único parámetro del potencial ϕ^4 que les afecta (supuesto $J = 1$ en el hamiltoniano) es la distancia entre los dos mínimos del potencial, que en nuestro caso es $\Delta = 2\pi$.

En la referencia (Schneider y Stoll 1980) estos resultados se obtienen tras suponer implícitamente que a temperaturas suficientemente bajas la interfase está principalmente en un único pozo del potencial ϕ^4 , aproximándolo por un potencial parabólico e introduciendo los términos de orden mayor como correcciones. En efecto, veremos más adelante que a temperaturas bajas la interfase se encuentra en sólo uno de los dos mínimos del potencial que están dentro del pozo cuadrado. Pero ésta es la misma aproximación que se utilizaba en el caso de sine-Gordon, así que podemos comparar las simulaciones y las predicciones del modelo ϕ^4 con las que daban las ecuaciones (3.45) y (3.46) para el modelo de sine-Gordon. El término de primer orden en ambas aproximaciones (ϕ^4 y sine-Gordon) es el mismo, y la diferencia relativa entre el coeficiente del término de segundo orden es menor del tres por ciento, por lo que apenas existe diferencia entre las predicciones de ambas ecuaciones cuando $T \rightarrow 0$. Veremos que ambas describen bien la termodinámica del sistema. Nótese que las expresiones provenientes del potencial ϕ^4 no dependen de la intensidad V_0 del potencial, mientras que para sine-Gordon V_0 aparece por primera vez en los términos de tercer orden. Por lo tanto, incluso en el caso de sine-Gordon es de esperar que la aproximación funcione bien aún en el caso de que la aproximación que se esté haciendo sea poco acertada en su modo de tratar el potencial.

No es así a la hora de calcular la rugosidad. La anchura de una interfase depende de forma crucial de la anchura del potencial en el que está atrapada, y en los cálculos anteriores hemos obviado completamente el hecho de que el pozo parabólico que sirve de primera aproximación para los potenciales está en realidad

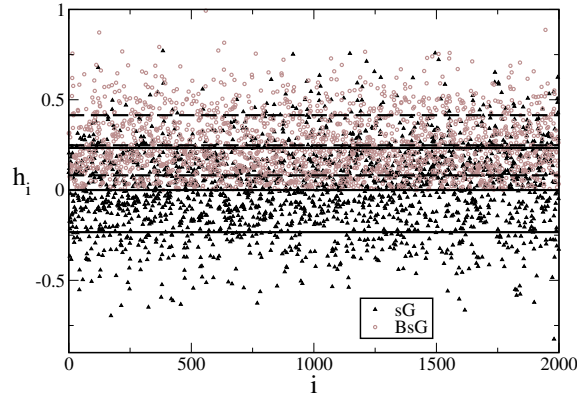


Figura 5.2: Ejemplos de configuraciones de los modelos de sine-Gordon (triángulos negros) y Burkhardt-sine-Gordon (círculos vacíos) a $T = 0.1318$ en nuestras unidades. Las tres líneas continuas son el valor medio y la desviación típica de las variables del modelo de sine-Gordon, las líneas discontinuas indican lo mismo para el modelo de Burkhardt-sine-Gordon.

cortado por la mitad, como puede inferirse de la figura 5.1. Esto no tiene demasiada importancia para el cálculo de la energía y del calor específico, pues como se ha visto la forma del potencial sólo repercute en términos de orden superior. Un modelo con un potencial parabólico con el mínimo en cero tiene un valor medio de las variables nulo, con lo que su rugosidad al cuadrado es simplemente el promedio térmico del valor medio del cuadrado de las variables:

$$w_{par}^2 = \langle \bar{h}^2 \rangle_{par}. \quad (5.13)$$

En el modelo de Burkhardt-sine-Gordon, las variables siempre toman valores positivos, así que hay que tener en cuenta la contribución del valor medio de la altura:

$$w_{BsG}^2 = \langle \bar{h}^2 \rangle_{BsG} - \langle \bar{h} \rangle_{BsG}^2. \quad (5.14)$$

Una aproximación algo burda consiste en suponer que, a bajas temperaturas, la distribución de las variables en el modelo de Burkhardt-sine-Gordon es la misma que en el modelo parabólico (o que en sine-Gordon con todas las alturas en un único pozo de potencial), pero tomando el valor absoluto de las variables. En la figura 5.2 vemos comparadas dos configuraciones a la misma temperatura de los modelos de sine-Gordon y de Burkhardt-sine-Gordon, obtenidas a partir de simulaciones de Monte Carlo. Vemos en ella que la aproximación tiene sentido, al tener una distribución parecida las variables de ambos modelos en el semiplano positivo. Esta aproximación no es exacta porque no tiene en cuenta el muro infinito del potencial, que por efecto entrópico es ligeramente repulsivo. Sin embargo, su uso simplifica mucho las cosas, porque con esta hipótesis resulta que la distribución del cuadrado

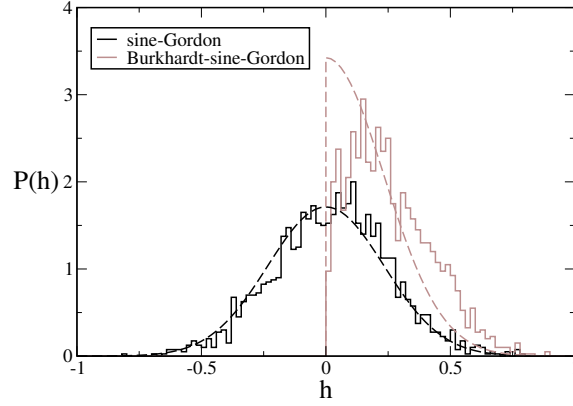


Figura 5.3: Histogramas normalizados de los valores de las alturas de las dos configuraciones de la figura 5.2. Como comparación, se muestra una gaussiana con desviación típica igual a la calculada para las alturas de la configuración de sine-Gordon, y una media gaussiana de altura doble de la anterior.

de las alturas, que no depende del signo, es la misma para el modelo de Burkhardt-sine-Gordon y para la aproximación parabólica. Pero, como se vio en el capítulo 3, para este caso sabemos calcular el valor de la rugosidad (ecuación [3.36]):

$$\langle \bar{h}^2 \rangle_{BsG} = \langle \bar{h}^2 \rangle_{par} = w_{par}^2 = \frac{T}{\sqrt{(2 + V_0)^2 - 4}}. \quad (5.15)$$

Por lo tanto, si podemos calcular $\langle \bar{h} \rangle_{BsG}$ obtendremos una expresión para la rugosidad a bajas temperaturas del modelo de Burkhardt-sine-Gordon. Pero si seguimos con la hipótesis de que la distribución de las variables en el modelo de Burkhardt-sine-Gordon a bajas temperaturas es como la del pozo parabólico pero con todas positivas, una buena aproximación es suponer que las variables del pozo parabólico son gaussianas con desviación típica dada por la rugosidad, $\sigma = w_{par}$. En la figura 3.9 (página 71) vimos que, efectivamente, para sine-Gordon a bajas temperaturas la distribución de las variables es muy similar a una gaussiana. En ese caso, $\langle \bar{h} \rangle_{BsG}$ se obtendría de la siguiente manera:

$$\langle \bar{h} \rangle_{BsG} = \int_0^{\infty} 2\mathcal{N}(0, \sigma) h dh = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma, \quad (5.16)$$

donde $\mathcal{N}(0, \sigma)$ es una distribución gaussiana de media cero y desviación típica σ , y el factor 2 en la integral procede de normalizar correctamente la media gaussiana definida sólo para valores positivos. A partir de este resultado,

$$\langle \bar{h} \rangle_{BsG}^2 = \frac{2}{\pi} \sigma^2 = \frac{2}{\pi} w_{par}^2, \quad (5.17)$$

y podemos escribir una expresión para la rugosidad asintótica del modelo de Burkhardt-sine-Gordon cuando la temperatura tiende a cero:

$$w_{BsG}^2 = \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) w_{par}^2 = \left(1 - \frac{2}{\pi}\right) \frac{T}{\sqrt{(2 + V_0)^2 - 4}}, \quad (5.18)$$

donde el factor numérico $1 - 2/\pi \approx 0.3634$. Al comentar los resultados de las simulaciones de Monte Carlo del modelo, mostraremos en la figura 5.11 una comparación entre las simulaciones y la predicción de la ecuación (5.18). Podemos ver ya, sin embargo, algunas de las limitaciones de este cálculo utilizando las configuraciones mostradas en la figura 5.2. Los argumentos son sólo cualitativos, pues a partir de una configuración instantánea del modelo no se tiene estadística para comparar las predicciones del cálculo. En la figura 5.3 se muestra el histograma de las alturas representadas en la figura 5.2. Se aprecia que en el caso de sine-Gordon este histograma se ajusta bastante bien a una gaussiana (aún teniendo en cuenta la falta de estadística). En el caso de Burkhardt-sine-Gordon se ve el efecto que ya habíamos advertido: el pico de la distribución no está en cero, sino en un valor finito de la variable. Esto hace que nuestra aproximación subestime tanto $\langle \bar{h} \rangle_{BsG}^2$ como $\langle \bar{h}^2 \rangle_{BsG}$, aunque se puede esperar cierto grado de cancelación entre estos dos errores al calcular la rugosidad. Podemos ver claramente estas subestimaciones en la figura 5.2. El valor predicho por la ecuación (3.36) para la rugosidad de la interfase del modelo de sine-Gordon a esa temperatura es de $w_{sG} = 0.24$, en buen acuerdo con $w_{sG} = 0.23$ que se mide a partir de los datos de la gráfica. Para el modelo de Burkhardt-sine-Gordon, los datos de la figura dan $\langle \bar{h}^2 \rangle_{BsG}^{-1/2} = 0.30$, por encima de lo que predice la ecuación (3.36), como es de esperar. Por lo tanto, para el caso de Burkhardt-sine-Gordon la fórmula (5.16) predice $\langle \bar{h} \rangle_{BsG} = 0.19$, claramente por debajo del valor 0.25 que medimos en la gráfica. Para la rugosidad, la fórmula (5.18) predice $w_{BsG} = 0.15$, más cercano al valor 0.17 que se mide, por lo que efectivamente los errores de la aproximación se cancelan en cierto grado. Una cosa a tener en cuenta es que la repulsión de la pared es un efecto puramente entrópico, por lo que su importancia disminuye al bajar la temperatura y desaparece asintóticamente al llegar a $T \rightarrow 0$. En ese límite el comportamiento del sistema depende sólo de la energía, y la aproximación que hemos hecho reproduce correctamente el desarrollo a primer orden (parabólico) del potencial, al igual que la aproximación parabólica hacía con sine-Gordon.

Finalmente, a la hora de estimar el comportamiento asintótico de la función de correlación de la diferencia de alturas nos encontramos con el mismo problema que teníamos a la hora de calcular la rugosidad. Sin embargo, sabemos que ambas magnitudes están estrechamente relacionadas, y que el valor asintótico cuando $r \rightarrow \infty$ de la función de correlación es $C(r) = 2w^2$. Por lo tanto, podemos aproximar $C(r)$ utilizando la misma expresión que para sine-Gordon, la ecuación (3.41), multiplicada por el factor $(1 - 2/\pi)$ que hemos encontrado para la rugosidad del modelo de Burkhardt-sine-Gordon.

Temperatura alta

En la fase de altas temperaturas, el efecto del potencial se anula y, al igual que en el caso de sine-Gordon, el modelo es equivalente al de Edwards-Wilkinson (apartado 3.3.2). La única diferencia consiste en que al poder tener sólo alturas positivas, existe un sustrato impenetrable que tiene un efecto sobre la estadística de la interfase: por ello, las predicciones del modelo de Edwards-Wilkinson para la rugosidad y las funciones de correlación no son ahora tan precisas como en el caso de sine-Gordon. Sin embargo, es de esperar que las predicciones para la energía ($e = T/2 + \text{constante}$) y el calor específico ($c = 1/2$) sigan funcionando.

5.3.3. Tratamiento numérico del operador de transferencia

Utilizando el formalismo presentado en el apartado 2.3.1 podemos definir el operador de transferencia asociado al hamiltoniano (5.3) y calcular numéricamente sus autovalores y autofunciones, tal y como se explicó en el apartado 2.3.3. Discretizamos el operador en un intervalo de variables que va desde 0 hasta un h_{\max} que sea lo suficientemente grande. Para ello se define una longitud de discretización Δh de tal modo que $h_{\max} = (M - 1)\Delta h$, donde M es el número de puntos en los que discretizamos el operador, esto es, para el cálculo numérico se utiliza una matriz $M \times M$. El modelo de Burkhardt-sine-Gordon no tiene un potencial periódico, como el de sine-Gordon, por lo que no podemos plantear el operador de transferencia de forma exacta en un intervalo finito de las variables. Aún así se tiene la ventaja de que las variables están acotadas inferiormente, y toda la física interesante está asociada a valores de las variables en la cercanía de esta cota, con lo que escogiendo un h_{\max} razonable se puede hacer un estudio bastante preciso del modelo. Como ya se dijo en el apartado 2.3.3, en el límite $\Delta h \rightarrow 0$ y $M\Delta h \rightarrow \infty$, este tratamiento numérico es exacto. Para garantizar que el modelo estudiado tiene una transición de fase termodinámica, la diferencia entre el autovalor mayor del operador y el segundo autovalor ha de hacerse cero en un punto, que marca la existencia de una singularidad en el primer autovalor, a partir del cual se calcula la energía libre utilizando la ecuación (2.69). Para encontrar el punto en el que se produce la transición, hemos de buscar una temperatura en la que haya un mínimo en la diferencia entre los dos primeros autovalores, y comprobar que ese mínimo tiende a cero cuando mejoramos la discretización del operador, por ejemplo aumentando M .

En la figura 5.4 se muestran los tres primeros autovalores¹ del operador discretizado con $M = 4096$ y $\Delta h = 1/32$, y utilizando los parámetros del modelo ya indicados $V_0 = 1$, $U_0 = 2$ y $R = 2\pi$. Se puede observar a simple vista que los dos primeros autovalores están muy cerca para $T \approx 10$. En el cuadro interior se com-

¹Cuidado con la notación: siguiendo lo hecho en el apartado 2.3.1, los autovalores del modelo se denotan con $\exp(-\beta\epsilon_n)$, de tal modo que los ϵ_n *no* son los autovalores.

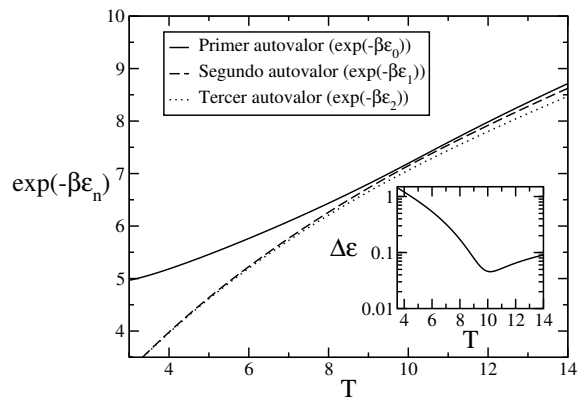


Figura 5.4: Los tres primeros autovalores del operador de transferencia del modelo BsG sin desorden para $M = 4096$ y $\Delta h = 1/32$. El cuadro interior muestra la diferencia entre los dos primeros.

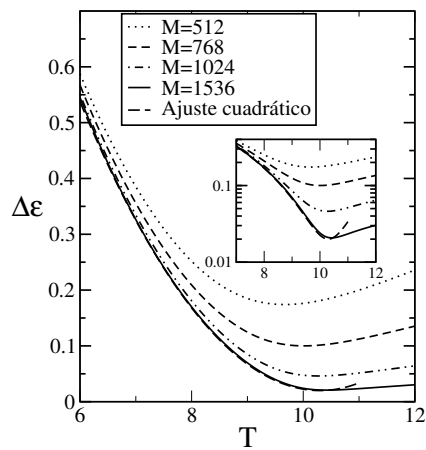


Figura 5.5: Diferencia entre los dos primeros autovalores para distintos tamaños de matriz, tal y como se indica en la figura, con $\Delta h = 1/8$. Cuadro interior: misma figura en escala semilogarítmica.

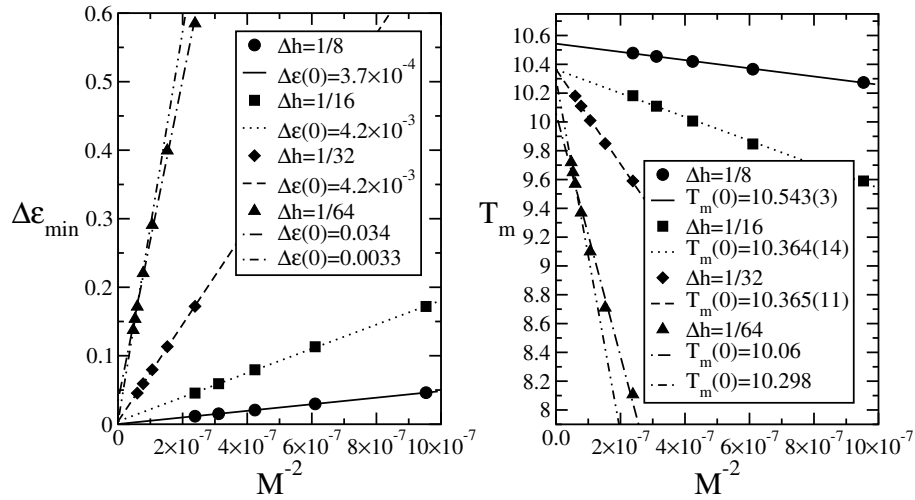


Figura 5.6: Izquierda: Valor del mínimo de la diferencia entre los dos primeros autovalores en función de la inversa al cuadrado del tamaño de la matriz utilizada, para diferentes discretizaciones, tal y como se indica en la figura. Derecha: temperatura a la que se alcanza el mínimo.

prueba que efectivamente hay un mínimo en la diferencia entre los dos primeros autovalores cerca de $T \approx 10$. Ni la pendiente de esta diferencia ni la del primer autovalor cambian de forma discontinua en T_m , la temperatura del mínimo, por lo que la transición de fase asociada será continua y no de primer orden.

En la figura 5.5 se muestra la diferencia entre los dos primeros autovalores obtenidos a partir de matrices de distinto tamaño, pero manteniendo fijo en todos los casos $\Delta h = 1/8$. Vemos que, al aumentar M , el mínimo tiende a cero, lo que confirma que ese mínimo es indicativo de una transición de fase. Se puede observar en la figura que cuando $T \rightarrow T_m^-$, la diferencia entre los autovalores decrece de forma cuadrática, tal y como el análisis de la pseudo ecuación de Schrödinger del modelo indica (ecuación [5.9]) que debe ocurrir en la temperatura crítica.

En la figura 5.6 se realiza un análisis de tamaño finito de la matriz de transferencia resultante de discretizar el operador. De esta forma se pretende comprobar que $\Delta\epsilon_{\min}$, el mínimo de la diferencia entre los dos primeros autovalores, efectivamente tiende a cero al mejorar la discretización, y de paso determinar con más precisión la temperatura crítica del modelo. Para ello escogemos varias longitudes de discretización Δh , y para cada una de ellas representamos el valor de $\Delta\epsilon_{\min}$ (figura de la izquierda) y el de la temperatura T_m a la que se produce el mínimo (figura de la derecha) para distintos tamaños M de la matriz de discretización. Al igual que se observó en la referencia (Theodorakopoulos et al. 2000) para el modelo de Peyrard-Bishop (que, en el fondo, es bastante parecido al que nos ocupa),

tanto $\Delta\epsilon_{\min}$ como T_m escalan linealmente con M^{-2} cuando se varía M manteniendo Δh constante. Este escalado mejora cuanto mayor es M ; al ser entonces el cálculo más exacto, esta observación es especialmente importante cuando Δh es muy pequeño, porque entonces h_{\max} puede no ser suficientemente grande y es necesario ir a valores mayores de M para encontrar el comportamiento correcto. En la parte izquierda de la figura 5.6 vemos que al aumentar M , $\Delta\epsilon_{\min}$ tiende a cero. En la propia figura están expresados los valores que para cada Δh se obtienen de $\Delta\epsilon_{\min}$ al hacer la extrapolación $M \rightarrow 0$. Extrañamente, se encuentra que cuanto menor es Δh , el resultado de esta extrapolación es mayor, en vez de tender a cero por ser la discretización más fina. La explicación de esto es sencilla: para el mismo valor de M , al ser Δh más pequeño, también lo es h_{\max} , con lo que la discretización del operador no es fiel al problema original. La solución trivial a este problema sería ir a valores de M mayores; sin embargo, esto no podemos hacerlo debido a limitaciones computacionales ($M = 4096$ es el valor mayor que hemos utilizado; para $M \gtrsim 5000$ limitaciones de memoria hacen que el cálculo sea demasiado lento). Lo que sí se puede hacer es aprovechar el hecho de que cada punto de la gráfica es el resultado de un cálculo exacto, no un dato procedente de una simulación y afectado por un error. Por lo tanto, para cada Δh podemos aprovechar los mejores puntos, esto es, los dos con mayor valor de M , para ajustar la recta y calcular el valor asintótico de $\Delta\epsilon_{\min}$ para $M^{-2} \rightarrow 0$. Hemos hecho esto para el Δh más pequeño utilizado, $\Delta h = 1/64$, y el valor asintótico de $\Delta\epsilon_{\min}$ obtenido se aproxima un orden de magnitud a cero con respecto del obtenido al considerar todos los valores de M utilizados con $\Delta h = 1/64$. Esto confirma que, efectivamente, para $M\Delta h \rightarrow \infty$ y $\Delta h \rightarrow 0$, el mínimo de la diferencia entre los dos primeros autovalores del operador tiende a cero, lo que significa que en el modelo existe una transición de fase termodinámica, como ya se infería del análisis cualitativo de la pseudo ecuación de Schrödinger. La temperatura de esa transición la obtenemos de la parte derecha de la figura 5.6. Al hacer $\Delta h \rightarrow 0$ vemos que la temperatura calculada para la transición en el límite $M^{-2} \rightarrow 0$ decrece, lo que podría hacer pensar que todo es un artificio del cálculo y que en realidad la temperatura crítica se va a cero cuando tomamos el límite $M\Delta h \rightarrow \infty$ y $\Delta h \rightarrow 0$. Para comprobar que éste no es el caso, de nuevo se ha repetido el ajuste utilizando sólo los dos mejores valores (los de mayor M) calculados usando $\Delta h = 1/64$. Al hacer esto, la temperatura crítica predicha pasa de ser $T_m = 10.06$ a $T_m = 10.298$, con lo que es evidente que al utilizar solamente los mejores datos disponibles la temperatura crítica no va a cero, sino a un valor que a partir de los datos de la gráfica podemos estimar en $T_c \approx 10.3$ en nuestras unidades.

A partir del autovalor mayor del operador de transferencia podemos calcular la energía libre utilizando la fórmula (2.69), y a continuación obtener el calor específico por medio de la expresión (2.71). En la figura 5.7 se muestra con una línea continua el calor específico obtenido de esta forma, junto con los resultados de las simulaciones de Monte Carlo (de las que se hablará un poco más adelante). El salto en $T \approx 10.3$ está asociado con la transición de fase; en el límite $M\Delta h \rightarrow \infty$ y

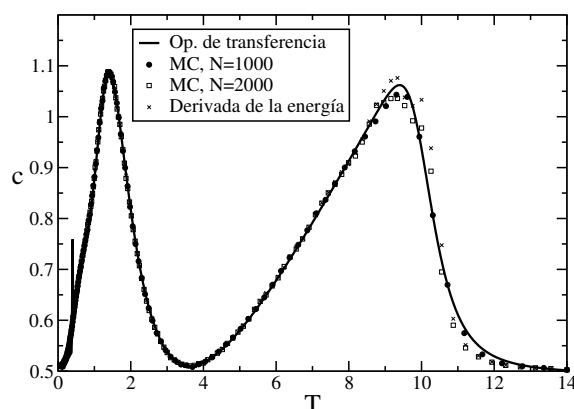


Figura 5.7: Calor específico en función de la temperatura para el modelo BsG sin desorden. La línea continua procede de la discretización del operador de transferencia con $M = 4096$ y $\Delta h = 1/32$. Los símbolos son el resultado de simulaciones de Monte Carlo de sistemas del tamaño indicado en la figura. Las barras de error son del mismo orden que los símbolos o menores. Se muestra también el resultado de realizar una derivada numérica para el valor de la energía obtenido de la simulación del sistema de $N = 2000$.

$\Delta h \rightarrow 0$ el salto ha de ser completamente discontinuo, como hemos visto examinando las propiedades de los autovalores del operador. El pico en $T \approx 1.4$ está asociado a la anomalía Schottky que ya vimos en el caso de sine-Gordon. Ahora la temperatura a la que se observa este pico es más baja que en el caso de sine-Gordon porque el fenómeno observado es debido a la formación de escalones entre los dos “semi-pozos” del coseno que están dentro del potencial cuadrado. La forma de estos pozos hace que todas las alturas dentro de un pozo estén como máximo a una distancia igual a π del pozo vecino (a diferencia de la distancia 2π en pozos normales del coseno), lo que facilita el paso de las alturas de uno de estos dos pozos al otro, por lo que empiezan a formarse escalones a temperaturas menores que en el caso de sine-Gordon.

Observando la figura 5.7 vemos en la curva del calor específico obtenida a partir del operador de transferencia una característica inesperada, que además no aparece en las simulaciones: un pico muy estrecho en $T \approx 0.4$. Si estudiamos el comportamiento de la diferencia entre los dos primeros autovalores del operador, se encuentra un mínimo precisamente a esa temperatura, lo que nos haría pensar que lo que sucede es una nueva transición de fase. Esta interpretación se vería reforzada por el hecho de que es posible encontrarle un significado físico a esa transición. En la figura 5.8 representamos el módulo al cuadrado de la primera autofunción del operador, normalizada de tal forma que el área bajo la curva sea unidad y la función represente la densidad de probabilidad de las variables h_i . En esta figura hemos utilizado una discretización peor que en la figura 5.7, y como consecuencia

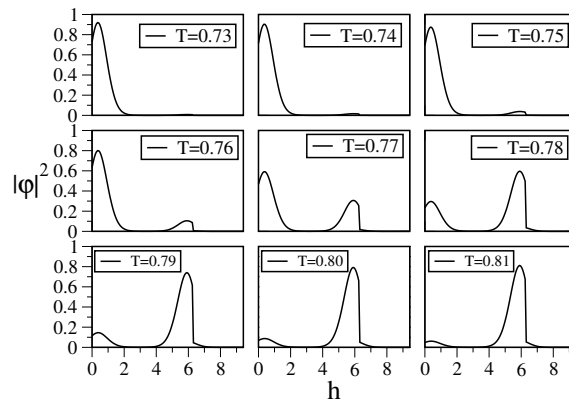


Figura 5.8: Densidad de probabilidad de h a distintas temperaturas alrededor del pico estrecho que se observa en el calor específico obtenido a partir del operador de transferencia discretizado al usar $M = 1440$ y $\Delta h = 5/72$.

de ello la temperatura a la que aparece el pico es $T \approx 0.77$, casi el doble que en la figura 5.7: esto es muy indicativo de que lo que tenemos entre manos es un efecto debido a la discretización del operador de transferencia. En la figura 5.8 la densidad de probabilidad pasa muy bruscamente de estar casi completamente contenida en el pozo del potencial en forma de coseno con mínimo en 0 a estar en el pozo con mínimo en 2π . Por lo tanto, la presunta transición consistiría en el paso de todas las alturas del pozo con mínimo en 0 al pozo con mínimo en 2π . Esta “transición”, sin embargo no sobrevive a un estudio del escalado de tamaño finito como el que hemos hecho con la verdadera transición de fase. Un estudio más detallado, utilizando distintas discretizaciones en las que mantenemos fijo h_{\max} y disminuimos Δh , muestra que la temperatura de este pico tiende a cero según $\Delta h \rightarrow 0$, mostrando que no es un fenómeno real sino un producto de la técnica numérica empleada. Esto lo confirman las simulaciones de Monte Carlo, que no muestran la menor traza de este pico. Dado que este pico no existe, ello significa que en realidad, a temperaturas suficientemente bajas, la interfase está siempre en el pozo de potencial con mínimo en 2π . Ante esto surge una pregunta: si, energéticamente, los pozos con mínimo en 0 y en 2π son equivalentes, ¿por qué el sistema elige estar en el de 2π ? La respuesta es que aunque energéticamente son equivalentes, no lo son entrópicamente. Las alturas en el pozo con mínimo en 0 sólo pueden escapar de él saltando al pozo con mínimo en 2π . Sin embargo, las alturas en el pozo de 2π , además de poder ir al pozo con mínimo en 0 con la misma probabilidad que las que están en el de 0 pueden ir al de 2π , también pueden pasar a la mitad del pozo con mínimo en 2π que está fuera del pozo cuadrado, e incluso saltar al pozo con mínimo en 4π . Todo esto, claro está, en el régimen de bajas temperaturas en el que se ha encontrado este fenómeno; a temperaturas suficientemente altas las variables pueden evolucionar mucho más libremente y realizar cambios mayores

en su valor, que impliquen saltos de varios pozos de potencial, poco probables en las temperaturas bajas. En conclusión, las alturas en el semi-pozo con mínimo en 2π tienen más posibilidades para salir de él, por eso su entropía es siempre mayor que en el semi-pozo con mínimo en 0. El estado fundamental del modelo a bajas temperaturas es entonces el de la interfase atrapada en el semi-pozo con mínimo en 2π , el estado en el que la interfase está en el semi-pozo con mínimo en 0 (como se ve en las temperaturas más bajas de la figura 5.8) se trata de un estado metaestable, con la misma energía interna pero energía libre mayor que el estado fundamental.

La figura 5.8 nos muestra también otra cosa: el efecto ligeramente repulsivo de las paredes de potencial de las que hablamos al ver la aproximación a bajas temperaturas. En la figura se ve claramente que el máximo de la densidad de probabilidad no se alcanza en el mínimo del potencial del coseno, que coincide con las paredes del potencial cuadrado, sino siempre a una cierta distancia (pequeña) de la pared.

5.3.4. Simulaciones de Monte Carlo

Para confirmar toda la información obtenida a partir de las aproximaciones analíticas y del cálculo numérico del operador de transferencia se han realizado simulaciones de Monte Carlo del modelo descrito por el hamiltoniano (5.3), lo cual permite además obtener información nueva y complementaria a la de los enfoques anteriores. Para ello se ha utilizado exactamente la misma técnica de simulación descrita en el capítulo 3 para el modelo de sine-Gordon, esto es, templado paralelo y algoritmo de baño térmico para la simulación individual de cada una de las réplicas del sistema. Se han realizado distintas simulaciones utilizando sistemas de tamaño $N = 500$, $N = 1000$ y $N = 2000$, encontrándose los mismos resultados en todas las simulaciones, tanto en las de distintos tamaños como en varias que se han hecho con cada uno de los tamaños de sistema. Por simplicidad sólo se muestran resultados de una simulación con $N = 1000$ y otra con $N = 2000$. Al igual que en el caso de sine-Gordon, no se ha promediado entre resultados de distintas simulaciones. En la simulación con $N = 1000$ mostrada han sido necesarias 127 réplicas cubriendo un rango de temperaturas entre $T = 14$ y $T = 0.097$, en la de $N = 2000$, 180 réplicas entre $T = 14$ y $T = 0.098$.

En la figura 5.9 se muestra la energía interna por unidad de tamaño del sistema obtenida de las simulaciones. La expresión $e = T/2 + \text{constante}$ obtenida a partir del modelo de Edwards-Wilkinson para el régimen de altas temperaturas coincide perfectamente con los resultados de las simulaciones para $T \gtrsim 10.3$, temperatura en la que se observa un cambio en la pendiente de la energía, señal de la transición de fase. En el recuadro se muestra en detalle la región de bajas temperaturas, y se ve que el resultado de las simulaciones coincide bien tanto con la predicción de la ecuación (5.11) para el modelo ϕ^4 como con la ecuación (3.45) para sine-Gordon. Hay que tener en cuenta que hay que sumar una energía de $e = -2$ a la predicción de esas ecuaciones para tener en cuenta el cambio en el origen de energías causado por el pozo cuadrado con $U_0 = -2$.

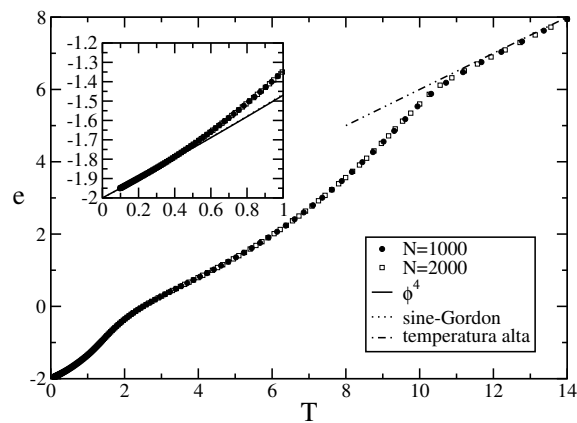


Figura 5.9: Energía interna por unidad de tamaño del sistema obtenida a partir de simulaciones de Monte Carlo. Las barras de error son del mismo orden que los símbolos empleados. Recuadro: detalle de la región de bajas temperaturas. Las dos aproximaciones teóricas son indistinguibles en esta escala.

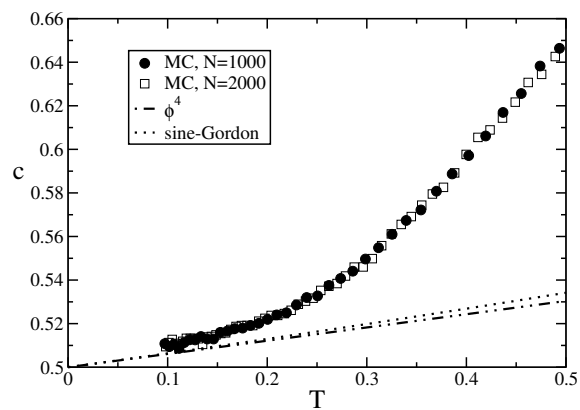


Figura 5.10: Detalle de la región de bajas temperaturas del calor específico obtenido a partir de las simulaciones, y comparación con las predicciones teóricas a bajas temperaturas.

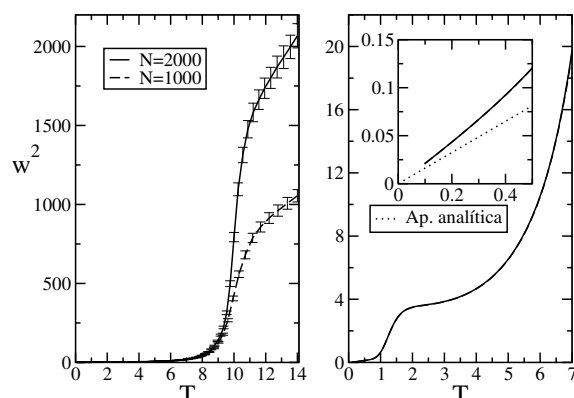


Figura 5.11: Izquierda: rugosidad al cuadrado en función de la temperatura, obtenida de las simulaciones. Derecha: detalle de la región de bajas temperaturas. Nótese la coincidencia perfecta de las dos curvas correspondientes a distintos tamaños del sistema en la fase plana. Recuadro: detalle de la región próxima a $T = 0$, y comparación con la predicción teórica.

En la figura 5.7 se mostró el calor específico. Junto con el resultado obtenido del operador de transferencia y el obtenido directamente de las simulaciones, se muestra la derivada numérica de la energía interna obtenida en la simulación de $N = 2000$. La coincidencia entre todos es muy buena, salvo por el pico espúreo que se obtiene a temperaturas bajas en el cálculo a partir del operador de transferencia, que no aparece en las simulaciones. De hecho, todas las curvas coinciden exactamente excepto en la región de la transición de fase, donde hay pequeñas discrepancias. La transición es más abrupta en la simulación de $N = 2000$ que en la de $N = 1000$, como es de esperar debido a los efectos de tamaño finito. En la figura 5.10 se muestra una ampliación de la región de temperatura baja del calor específico, junto con las predicciones de las ecuaciones (5.12) y (3.46) obtenidas a partir de los modelos ϕ^4 y sine-Gordon, respectivamente. Como ya se había argumentado, la diferencia entre ambas predicciones es pequeña, y en la gráfica se observa que el comportamiento asintótico cuando $T \rightarrow 0$ del calor específico está bien descrito por ambas.

Como una de las verificaciones más importantes de la transición de fase plano-rugosa, en la figura 5.11 se muestra la rugosidad al cuadrado frente a la temperatura. Para temperaturas por encima de la transición de fase, la rugosidad depende del tamaño del sistema y diverge cuando $N \rightarrow \infty$, señalando de esta forma que nos encontramos en la fase rugosa. Por debajo de T_c el resultado de los diferentes tamaños de sistema coincide perfectamente, por lo que la fase descrita es plana. Vemos en el recuadro de la figura de la derecha el resultado de las simulaciones a bajas temperaturas junto a la predicción de la fórmula (5.18). La comparación no es mala, pero habría que simular hasta temperaturas mucho más bajas para llegar a

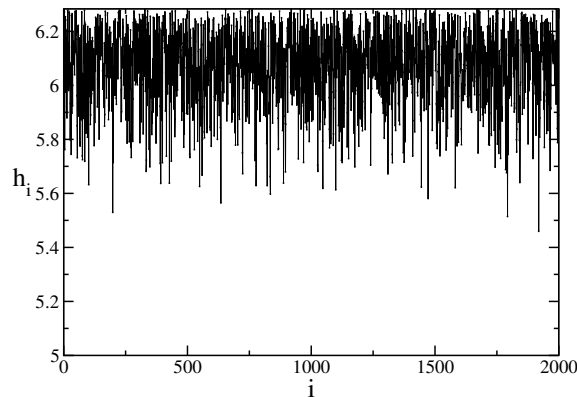


Figura 5.12: Configuración típica de la interfase a temperaturas bajas. La de la figura se ha obtenido de la simulación de Monte Carlo de un sistema de tamaño $N = 2000$ a $T = 0.0981$.

un régimen en el que el efecto entrópico de repulsión por la pared de potencial fuese despreciable y la aproximación que lleva a la expresión (5.18) tuviese verdadero sentido cuantitativo. Desgraciadamente, el coste computacional de las simulaciones aumenta al acercarnos a $T = 0$, y realizarlas sólo para comprobar con mayor finura este detalle no nos pareció relevante.

Otro detalle interesante de la curva de la rugosidad es el escalón entre $T \approx 1$ y $T \approx 1.5$, relacionado con la abrupta aparición de escalones en la interfase asociada a la anomalía Schottky de la que ya hemos hablado. Lo que es nuevo en este modelo, sin embargo, es la región llana en la curva de la rugosidad entre $T \approx 2$ y $T \approx 4$. Esta región en la que la rugosidad aumenta lentamente es debida a que, tras el gran aumento asociado a la aparición de escalones entre el pozo con mínimo en 2π y el pozo con mínimo en 0 , al seguir aumentando la temperatura la formación de escalones se ve frenada por la dificultad de las alturas en tomar valores fuera del pozo cuadrado de potencial. En ese rango de temperaturas, las fluctuaciones de la interfase están dominadas por los escalones, teniendo las pequeñas fluctuaciones dentro de cada pozo del coseno un efecto menor. Por lo tanto, hasta que la temperatura del sistema no es lo suficientemente alta como para que la contribución de las fluctuaciones dentro de cada pozo sea comparable a la contribución de los escalones (lo que implica que de nuevo se pueden formar más escalones), no empieza a crecer la rugosidad de forma acusada. Cuando esto ocurre, es porque además se empiezan a formar los primeros escalones entre alturas dentro del pozo del potencial y pozos del potencial del coseno fuera del pozo cuadrado. Todo esto no es pura argumentación, sino que se puede comprobar fácilmente observando las configuraciones de la interfase a distintas temperaturas. Como ejemplo, en la figura 5.12 se muestra una configuración en la temperatura más baja simulada, comprobándose que toda la interfase está dentro del pozo de potencial con mínimo en 2π , como ya se había

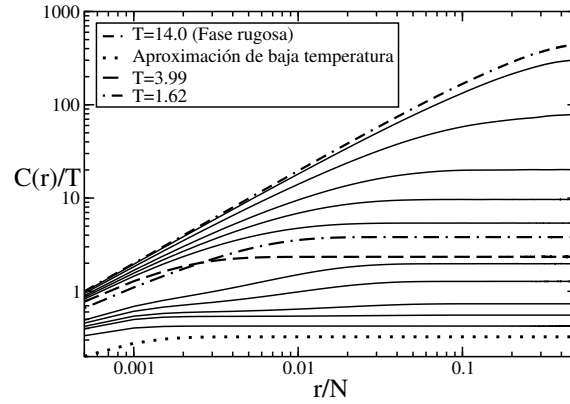


Figura 5.13: Función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura obtenida de la simulación con $N = 2000$. Las temperaturas de cada curva son, de arriba a abajo del valor asintótico en $r/N = 0.5$: $T = 14.0$, 10.26, 9.53, 8.56, 7.80, 6.90, 1.62, 3.99, 1.12, 0.995, 0.836, 0.697, 0.0981.

deducido a partir del operador de transferencia. Este régimen persiste hasta $T \approx 1$, donde el salto en la rugosidad indica que empieza a haber alturas en el pozo con mínimo en 0.

Finalmente, en la figura 5.13 se muestra la función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura, obtenida a partir de la simulación con $N = 2000$. La simulación con otros tamaños del sistema produce los mismos resultados. Como en el caso de sine-Gordon, todas las curvas correspondientes a temperaturas mayores que la temperatura crítica colapsan en una única curva, siguiendo la predicción del modelo de Edwards-Wilkinson. La curva correspondiente a la temperatura más alta que no sigue este comportamiento es la de $T = 10.26$ para la simulación de $N = 2000$ y la de $T = 10.31$ para la simulación de $N = 1000$. Esto, junto con las curvas de la rugosidad y el calor específico, nos permite estimar la temperatura crítica a partir de las simulaciones de Monte Carlo como $T_c = 10.3$, en completo acuerdo con el operador de transferencia. Se muestra también en la figura la predicción que se ha hecho para la función de correlación asintótica cuando $T \rightarrow 0$. A diferencia de lo que ocurría en sine-Gordon, ahora las curvas correspondientes al rango inferior de temperaturas simuladas ya no colapsan en una única curva, lo que significa que el régimen asintótico todavía no se ha alcanzado. Por lo tanto, como ya se dijo al hablar de la rugosidad, para comprobar si la aproximación hecha es cuantitativamente correcta habría que recurrir a simulaciones a temperaturas aún inferiores.

Vemos de nuevo en la función de correlación el efecto sobre el que ya habíamos llamado la atención al hablar de la rugosidad. Entre $T = 1.62$ y $T = 3.99$ las funciones de correlación escaladas por la temperatura dejan de crecer monótonamente

con la temperatura, invirtiéndose en ese rango la tendencia y disminuyendo los valores asintóticos de las funciones al aumentar T . Esto es debido a que, al igual que vimos con la rugosidad, en ese rango la función de correlación depende muy débilmente de T , por lo que en la función escalada domina la tendencia impuesta por el factor $1/T$. Nuestra interpretación de lo observado se ve reforzada por el hecho de que esta inversión del comportamiento habitual sólo se produce por encima de cierta escala de longitud, cuantificable en cinco nodos de la red, valor de r para el cual se cruzan las curvas correspondientes a $T = 1.62$ y $T = 3.99$. Por debajo de esa escala, es poco probable encontrar un escalón en una sucesión de cinco nodos consecutivos de la red, por lo que la física del modelo es casi insensible a la existencia de escalones y la rugosidad a escala local sigue aumentando con la temperatura como efecto del aumento de la magnitud de las fluctuaciones de la interfase dentro de un mismo pozo de potencial.

5.4. El modelo BsG con desorden: la superrugosidad como una fase plana dominada por el desorden.

Una vez establecida y caracterizada la existencia de una transición de fase termodinámica en el modelo de Burkhartd-sine-Gordon podemos pasar a uno de nuestros objetivos centrales: el estudio del efecto del desorden en el modelo. El desorden jugará el papel de un sustrato no uniforme, y lo introducimos en el modelo reformulando el hamiltoniano de la siguiente forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{J}{2} [h_{i+1} - h_i]^2 + V_0 [1 - \cos(h_i - h_i^0)] + U(h_i - h_i^0) \right\}, \quad (5.19)$$

donde de nuevo el potencial $U(h_i)$ vale:

$$U(x) = \begin{cases} \infty & \text{si } x < 0, \\ U_0 & \text{si } 0 \leq x \leq R, \\ 0 & \text{si } x > R, \end{cases} \quad (5.20)$$

y h_i^0 es un ruido congelado (esto es, constante en el tiempo) que es independiente en cada nodo i y toma valores de forma uniforme en el intervalo $[0, 2\epsilon]$.² Nótese que por la definición de $U(x)$, ahora las variables h_i están acotadas inferiormente por h_i^0 . Los valores de los parámetros para los que vamos a estudiar el modelo son los mismos que en el caso sin desorden, $J = 1$, $V_0 = 1$, $U_0 = 2$ y $R = 2\pi$. El desorden lo imponemos distribuido en un periodo completo del potencial del coseno, esto es, con $\epsilon = \pi$.

²Este ϵ es la constante con la que se caracteriza la anchura del desorden, no tiene nada que ver con los autovalores del operador de transferencia.

El estudio de este modelo utilizando el operador de transferencia presenta dificultades adicionales frente al caso sin desorden: ahora, para tener en cuenta el desorden correctamente, al hacer el cálculo numérico hay que definir una matriz por cada nodo de la red, multiplicarlos después todos y calcular los autovalores de la matriz resultante. Aunque ya hicimos algo similar en el modelo de Burkhardt al añadir desorden para estudiar la desnaturalización del ADN, en aquel caso el desorden era dicotómico, por lo que sólo había que definir dos matrices y luego multiplicarlas en el orden adecuado las veces que fuese necesaria. Ahora, al ser el desorden continuo, hay que definir una matriz distinta para cada nodo de la red. Esto tiene un coste computacional considerable, lo que limita el tamaño N de los sistemas que se pueden estudiar por este procedimiento. Como en realidad ya establecimos para el caso sin desorden (en el que el cálculo numérico del operador de transferencia se hace para $N = \infty$) la existencia de la transición de fase usando este formalismo, no lo hemos considerado necesario ahora, por lo que nos hemos restringido a las simulaciones de Monte Carlo.

5.4.1. Propiedades estadísticas del desorden

En el hamiltoniano (5.19), el efecto de desplazar una constante k el intervalo en el que está definido el desorden, esto es, usar el intervalo $[k, 2\epsilon + k]$, deja invariante el hamiltoniano al hacer una traslación de las variables $h'_j = h_j + k$ (denotamos los nodos de la red con j para no confundirlos más adelante con la unidad imaginaria). Podemos aprovechar este hecho para estudiar el desorden como si estuviese definido en el intervalo $[-\epsilon, \epsilon]$, lo que hace que la media del desorden sea cero, $\langle h_j^0 \rangle_d = 0$ (el subíndice d en $\langle \dots \rangle_d$ significa que el promedio es sobre el desorden y no térmico), y simplifica cualquier cálculo que se quiera hacer con el desorden. Así, la fluctuación cuadrática media del desorden (esto es, $(w^0)^2$, la rugosidad del sustrato al cuadrado) es:

$$\begin{aligned} & \langle (h_j^0)^2 \rangle_d - \langle h_j^0 \rangle_d^2 = \langle (h_j^0)^2 \rangle_d \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} dh^0 (h^0)^2 P(h^0) = \frac{1}{2\epsilon} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dh^0 (h^0)^2 = \frac{\epsilon^2}{3}, \end{aligned} \quad (5.21)$$

donde $P(h^0)$ es la distribución de probabilidad del desorden, que vale $(2\epsilon)^{-1}$ para h^0 en $[-\epsilon, \epsilon]$ y 0 para cualquier otro valor de h^0 . La función de correlación del producto de alturas del desorden es, recordando que el valor del desorden es independiente en cada nodo j y $\langle h_j^0 \rangle_d = 0$:

$$\begin{aligned} G^0(r) & = \left\langle \frac{1}{N} \sum_j h_{r+j}^0 h_j^0 \right\rangle_d = \frac{1}{N} \sum_j \langle h_{r+j}^0 h_j^0 \rangle_d \\ & = \frac{1}{N} \sum_j \langle (h_j^0)^2 \rangle_d \delta_{r,0} = \langle (h_j^0)^2 \rangle_d \delta_{r,0} = \frac{\epsilon^2}{3} \delta_{r,0}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

A partir de aquí podemos calcular la función de correlación de diferencia de alturas:

$$C^0(r) = 2w^{02} - 2G^0(r) = 2\langle (h_j^0)^2 \rangle_d (1 - \delta_{r,0}) = \frac{2\epsilon^2}{3} (1 - \delta_{r,0}). \quad (5.23)$$

Podemos calcular también el promedio sobre el desorden de los modos de Fourier del sustrato:

$$\langle \hat{h}_q^0 \rangle_d = \left\langle \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{iqj} h_j^0 \right\rangle_d = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{iqj} \langle h_j^0 \rangle_d = 0. \quad (5.24)$$

El segundo momento de los modos de Fourier vale:

$$\begin{aligned} \langle \hat{h}_q^0 \hat{h}_{q'}^0 \rangle_d &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N e^{iqj} e^{iq'j'} h_j^0 h_{j'}^0 \right\rangle_d \\ &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N e^{iqj} e^{iq'j'} \langle h_j^0 h_{j'}^0 \rangle_d \\ &= \frac{\epsilon^2}{3} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N e^{iqj} e^{iq'j'} \delta_{j,j'} = \frac{\epsilon^2}{3} \delta_{k,-k'}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

5.4.2. El efecto del desorden en el modelo parabólico

Una cosa interesante sería obtener alguna información analítica del efecto del desorden. Ya vimos para el modelo de Burkhardt-sine-Gordon sin desorden que la aproximación parabólica del potencial necesitaba correcciones para describir el modelo. Ahora, sin embargo, ni con correcciones es una buena aproximación, pues, como veremos, uno de los efectos del desorden es hacer que las h_i a bajas temperaturas tomen valores tanto en el pozo con mínimo en h_i^0 como en el que tiene mínimo en $h_i^0 + 2\pi$. No hemos sido capaces de desarrollar una aproximación consistente para la fase de bajas temperaturas del modelo de Burkhardt-sine-Gordon con desorden (para la de altas, de nuevo, el potencial se hace irrelevante y tenemos el modelo de Edwards-Wilkinson). Sin embargo, en el modelo con potencial parabólico se puede introducir el desorden y estudiar de forma analítica su efecto. Aunque esto tiene poca validez cuantitativa para comparar con el modelo que nos interesa, sin embargo vale la pena por la información que se obtiene del efecto cualitativo del desorden en una fase plana (que es la que tiene el modelo parabólico para cualquier temperatura).

Hay que notar que si hubiésemos definido nuestro modelo introduciendo el potencial del coseno de la forma $V_0[1 - \cos(h_i - h_i^0 + \pi)]$, con los mismos parámetros que hemos usado tendríamos un único pozo del coseno dentro del pozo cuadrado, y este pozo del coseno estaría entero, no cortado por la mitad. Este cambio en el modelo aún hubiera permitido hacer comparaciones con la fenomenología de la superrugosidad en dos dimensiones, aunque se perdería el efecto que la posible

degeneración del estado fundamental pudiera introducir. En este modelo modificado la aproximación por medio de un potencial parabólico con desorden hubiera sido correcta, al ser el potencial parabólico el desarrollo exacto en primer orden del potencial del coseno, en el que en este caso está atrapada la interfase por efecto del pozo cuadrado. Por lo tanto, el estudio del efecto del desorden en el modelo parabólico es realmente de interés para comprender mejor el fenómeno de la superrugosidad.

El modelo parabólico con desorden lo podemos definir de la siguiente manera:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{J}{2} [h_{i+1} - h_i]^2 + \frac{V_0}{2} (h_i - h_i^0)^2 \right\}, \quad (5.26)$$

donde, como hemos visto, podemos considerar sin pérdida de generalidad que el desorden toma valores con probabilidad uniforme en $[-\epsilon, \epsilon]$. La ecuación de Langevin correspondiente a este hamiltoniano es:

$$\frac{dh_i(t)}{dt} = J\{h_{i+1}(t) - 2h_i(t) + h_{i-1}(t)\} - V_0[h_i(t) - h_i^0] + \eta_i(t), \quad (5.27)$$

donde recordemos que $\eta_i(t)$ es un ruido blanco gaussiano de media cero y correlación dadas por el teorema de fluctuación-disipación:

$$\langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle = 2T \delta_{i,j} \delta(t - t'). \quad (5.28)$$

Es conveniente definir la nueva variable $x_i(t) = h_i(t) - h_i^0$ y de esa forma sustituir la ecuación (5.27) por:

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = \{x_{i+1}(t) - (2 + V_0)x_i(t) + x_{i-1}(t)\} + \eta_i(t) + F_i^0, \quad (5.29)$$

donde el desorden aparece a través de un potencial químico efectivo, dependiente del nodo de la red, que vale $F_i^0 = h_{i+1}^0 - 2h_i^0 + h_{i-1}^0$. Además, sin pérdida de generalidad, se ha hecho $J = 1$. A la hora de hacer este cambio de variables hay que tener en cuenta que el valor de algunos observables cambia. Así, la rugosidad al cuadrado de las variables h_i está relacionada con la de las variables x_i de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} w_h^2 &= \langle h_i^2 \rangle - \langle h_i \rangle^2 = \langle (x_i + h_i^0)^2 \rangle - \langle x_i + h_i^0 \rangle^2 \\ &= \langle x_i^2 \rangle + \langle h_i^{02} \rangle - \langle x_i \rangle^2 - \langle h_i^0 \rangle^2 = w_x^2 + \langle h_i^{02} \rangle = w_x^2 + \frac{\epsilon^2}{3}. \end{aligned} \quad (5.30)$$

De la misma forma, la función de correlación del producto de alturas cambia de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} G_h(r) &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_{r+i} h_i \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{r+i} + h_{r+i}^0)(x_i + h_i^0) \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{r+i} x_i \right\rangle + \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_{r+i}^0 h_i^0 \right\rangle = G_x(r) + \frac{\epsilon^2}{3} \delta_{r,0}. \end{aligned} \quad (5.31)$$

A partir de las ecuaciones (5.30) y (5.31) se establece la relación entre la función de correlación de la diferencia de alturas en ambas variables:

$$C_h(r) = 2(w_h^2 - G_h(r)) = C_x(r) + \frac{2\epsilon^2}{3}(1 - \delta_{r,0}). \quad (5.32)$$

Magnitudes como la energía o el calor específico no varían al cambiar de variables, pues el hamiltoniano es independiente de las variables en las que se exprese.

La transformada de Fourier de la ecuación (5.29) es igual que la de la ecuación (3.19), simplemente añadiendo la transformada de F_i^0 , que se calcula exactamente de la misma forma que en el apartado 3.3.1 se calculó la transformada de Fourier de la parte entre llaves de la ecuación (5.29). De esta forma, la ecuación transformada es:

$$\dot{\hat{h}}_q = - \left[4 \sin^2 \left(\frac{q}{2} \right) + V_0 \right] \hat{h}_q + \hat{\eta}_q - \left[4 \sin^2 \left(\frac{q}{2} \right) \right] \hat{h}_q^0, \quad (5.33)$$

donde $\hat{\eta}_q(t)$ era un ruido con media nula y correlación:

$$\langle \hat{\eta}_q(t) \hat{\eta}_{q'}(t') \rangle = 2T \delta_{q,-q'} \delta(t - t'). \quad (5.34)$$

Si para simplificar definimos:

$$\alpha_q = 4 \sin^2 \left(\frac{q}{2} \right), \quad (5.35)$$

y de nuevo se introduce la relación de dispersión lineal ω_q :

$$\omega_q = \alpha_q + V_0, \quad (5.36)$$

lo que tenemos es una ecuación diferencial estocástica de la forma:

$$\frac{\partial \hat{h}_q}{\partial t} = -\omega_q \hat{h}_q + \eta_q - \alpha_q \hat{h}_q^0. \quad (5.37)$$

Esta ecuación tiene solución exacta (Gardiner 1985; Moro 1999; San Miguel y Toral 1999) partiendo de condiciones iniciales nulas (que son irrelevantes en el límite $t \rightarrow \infty$ que nos interesa) dada por:

$$\hat{h}_q = e^{-\omega_q t} \int_0^t e^{\omega_q s} dW_q(s) + e^{-\omega_q t} \int_0^t \alpha_q \hat{h}_q^0 e^{\omega_q s} ds, \quad (5.38)$$

donde $W_q(t)$ es un proceso de Wiener de media cero. Esta solución es la misma que encontramos en la ecuación (3.29) para el modelo parabólico sin desorden, pero con un término nuevo que aparece por efecto del desorden. Integrando este término, encontramos que la ecuación tiene la forma:

$$\hat{h}_q = e^{-\omega_q t} \int_0^t e^{\omega_q s} dW_q(s) + \frac{\alpha_q}{\omega_q} (1 - e^{-\omega_q t}) \hat{h}_q^0. \quad (5.39)$$

Al calcular el factor de estructura $S(q) = \langle \hat{h}_q \hat{h}_{-q} \rangle$ hay tres contribuciones: la que depende solamente del primer término en (5.39), la que depende del segundo y

un término cruzado. La que depende del primer término es el factor de estructura que se calculó en el capítulo 3 y cuyo resultado está en las ecuaciones (3.33) y (3.34). El término cruzado no hace falta calcularlo, porque en él aparece $\langle W_q(s) \rangle$, que es cero. Al final estaremos interesados en el promedio sobre el desorden del factor de estructura, $\langle S(q) \rangle_d$, por lo que la contribución de este término cruzado sería cero aún obviando la nulidad del promedio del proceso de Wiener, debido a que $\langle \hat{h}_q^0 \rangle_d = 0$. El segundo término es independiente de la temperatura, así que el promedio térmico se realiza de forma automática y la contribución al factor de estructura que depende sólo de este término es, utilizando que $\omega_q = \omega_{-q}$:

$$\frac{\alpha_q^2}{(\alpha_q + V_0)^2} (1 - e^{-\omega_q t})^2 \hat{h}_q^0 \hat{h}_{-q}^0. \quad (5.40)$$

Estamos interesados en el equilibrio termodinámico, por lo que en el límite $t \rightarrow \infty$ la ecuación (5.40) toma la forma:

$$\frac{\alpha_q^2}{(\alpha_q + V_0)^2} \hat{h}_q^0 \hat{h}_{-q}^0. \quad (5.41)$$

Por lo tanto, en el equilibrio termodinámico el factor de estructura del modelo es:

$$S(q) = \frac{T}{\alpha_q + V_0} + \frac{\alpha_q^2}{(\alpha_q + V_0)^2} \hat{h}_q^0 \hat{h}_{-q}^0. \quad (5.42)$$

Ahora podemos calcular lo que realmente nos interesa, el promedio sobre el desorden del factor de estructura:

$$\langle S(q) \rangle_d = \frac{T}{\alpha_q + V_0} + \frac{\alpha_q^2}{(\alpha_q + V_0)^2} \langle \hat{h}_q^0 \hat{h}_{-q}^0 \rangle_d = \frac{T}{\alpha_q + V_0} + \frac{\alpha_q^2}{(\alpha_q + V_0)^2} \frac{\epsilon^2}{3}. \quad (5.43)$$

A partir de aquí podemos calcular las expresiones promediadas sobre el desorden de la rugosidad o de las funciones de correlación. Para la rugosidad al cuadrado,

$$\langle w_x^2 \rangle_d = \frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} \langle S(q) \rangle_d, \quad (5.44)$$

tendremos dos contribuciones: la primera es la calculada en el capítulo 3 (ecuación [3.36]), y la segunda la contribución del desorden. Esta segunda vale:

$$\frac{1}{N} \sum_{q \neq 0} \frac{\alpha_q^2}{(\alpha_q + V_0)^2} \frac{\epsilon^2}{3}. \quad (5.45)$$

Cuando $N \gg 1$, se puede sustituir la suma anterior por una integral:

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon^2}{3} \frac{1}{N} \frac{N}{\pi} \int_0^\pi \frac{16 \sin^4(y)}{(4 \sin^2(y) + V_0)^2} dy &= \frac{\epsilon^2}{3\pi} \int_0^\pi \frac{4(1 - \cos(y))^2}{(2 + V_0 - 2 \cos(y))^2} dy \\ &= \frac{\epsilon^2}{3} \left(1 - \frac{V_0^2 + 6V_0}{(V_0^2 + 4V_0)\sqrt{1 + 4/V_0}} \right). \end{aligned} \quad (5.46)$$

Así, la rugosidad en las variables x_i , que es con las que hemos hecho el cálculo, es:

$$\langle w_x^2 \rangle_d = \frac{T}{\sqrt{V_0^2 + 4V_0}} + \frac{\epsilon^2}{3} \left(1 - \frac{V_0 + 6}{(V_0 + 4)\sqrt{1 + 4/V_0}} \right), \quad (5.47)$$

lo que en las variables originales h_i es:

$$\langle w_h^2 \rangle_d = \frac{T}{\sqrt{V_0^2 + 4V_0}} + \frac{\epsilon^2}{3} \left(2 - \frac{V_0 + 6}{(V_0 + 4)\sqrt{1 + 4/V_0}} \right). \quad (5.48)$$

Una característica importante es que, en presencia de desorden, la rugosidad tiene un valor finito incluso para $T = 0$. Además, es fácil ver que:

$$\lim_{V_0 \rightarrow 0} \langle w_h^2 \rangle_d = \infty \quad (5.49)$$

y

$$\lim_{V_0 \rightarrow \infty} \langle w_h^2 \rangle_d = \frac{\epsilon^2}{3}, \quad (5.50)$$

lo que significa que en ausencia de potencial la rugosidad diverge y la interfase es rugosa (como debe ser, al tratarse ese límite del modelo de Edwards-Wilkinson), mientras que en el límite de potencial infinitamente atractivo la interfase está estrictamente pegada al sustrato, y por lo tanto tiene la misma rugosidad que éste.

La función de correlación del producto de alturas, al igual que la rugosidad, tiene dos contribuciones: la debida al término procedente del desorden en el factor de estructura, y la habitual que ya se calculó en el apartado 3.3.1. Por lo tanto, la única parte que queda por calcular es la que procede del desorden:

$$\frac{\epsilon^2}{3} \frac{1}{N} \sum_q \frac{\alpha_q^2}{(\alpha_q + V_0)^2} \cos(qr) = \frac{\epsilon^2}{3} \frac{1}{N} \sum_q \frac{4(1 - \cos(q))^2 \cos(qr)}{(2 + V_0 - 2\cos(q))^2}. \quad (5.51)$$

De nuevo, en el caso $N \gg 1$ podemos aproximar esta suma por una integral, pero en este caso la integral es difícil de evaluar, y de todas formas al saber que el modelo parabólico no es una buena aproximación cuantitativa del problema que nos interesa, tampoco necesitamos el resultado de esa integral. La única información relevante de la suma (5.51) es que tiende rápidamente a cero, de tal modo que para $r \approx 14$ ya vale menos de 10^{-3} , como se puede comprobar por medio de una sencilla suma numérica. Por lo tanto, al igual que con $G(r)$ en el caso sin desorden, encontramos que el valor asintótico cuando $r \rightarrow \infty$ es cero.

A partir de la rugosidad y de la función de correlación del producto de alturas puede obtenerse la función de correlación de la diferencia de alturas:

$$\langle C_h(r) \rangle_d = 2(\langle w_h^2 \rangle_d - \langle G_h(r) \rangle_d) =_{r \gg 1} 2\langle w_h^2 \rangle_d. \quad (5.52)$$

Por lo tanto, la gran diferencia entre esta función en los casos con y sin desorden es que, al igual que la rugosidad, en el caso con desorden la función no tiende a

cero con la temperatura, sino que tiene un valor finito como cota inferior. En el límite $V_0 \rightarrow \infty$ esta cota inferior es precisamente igual a la función de correlación del desorden: como ya vimos al calcular la rugosidad, la interfase está pegada al desorden. Hay que observar también que la función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura *crece* al disminuir la temperatura, al ser el término constante introducido por el desorden independiente de la temperatura.

Finalmente, podemos decir algo sobre la energía interna del modelo. A partir de la fórmula (5.48), vemos que para cualquier valor finito de V_0 la interfase tiene una cierta rugosidad a cualquier temperatura. Eso significa que ahora la energía interna del modelo nunca se anula, ni siquiera a $T = 0$.

5.4.3. Simulaciones de Monte Carlo

Hemos estudiado el modelo de Burkhardt-sine-Gordon con desorden por medio de simulaciones de Monte Carlo, utilizando el mismo procedimiento que en el caso sin desorden. De nuevo se ha trabajado con diferentes tamaños de sistema, y para cada uno se han hecho varias simulaciones con distintas realizaciones del desorden para asegurar que los resultados que se muestran son típicos. Las simulaciones mostradas son una de tamaño $N = 1000$ para la que se han precisado 121 réplicas entre $T = 14$ y $T = 0.0997$, y una con $N = 2000$ para la que han hecho falta 172 réplicas entre $T = 14$ y $T = 0.0986$. Aparte de diferentes simulaciones con estos tamaños que no se muestran, se han hecho simulaciones con $N = 500$, cuyos resultados concuerdan perfectamente con los presentados.

En la figura 5.14 mostramos la energía interna por nodo de la red obtenida de las simulaciones. Los valores para ambos tamaños de sistema coinciden perfectamente. Para temperaturas altas vemos el comportamiento predicho por el modelo de Edwards-Wilkinson. El inicio de este régimen nos muestra la temperatura de la transición entre esa fase rugosa a altas temperaturas y la fase de bajas. Vemos también que cuando la temperatura tiende a cero, la energía interna no vale -2 , que corresponde al mínimo de energía del modelo sin desorden, sino que tiende a un valor finito claramente mayor que -2 . En esto, el comportamiento del modelo coincide con la fenomenología que habíamos estudiado en el modelo parabólico.

En la figura 5.15 se muestra el calor específico obtenido a partir de las simulaciones. Junto con el obtenido a partir de las fluctuaciones de la energía, se muestra también la derivada numérica de la energía interna del sistema de tamaño $N = 2000$; la perfecta coincidencia es indicativa de que el sistema se encuentra en equilibrio y la termalización ha sido correcta. Al igual que en el caso sin desorden, vemos en el calor específico el salto asociado a una transición de fase, aunque ahora la temperatura de la transición es más baja, en torno a $T_c = 9.3$ en nuestras unidades. El pico debido al efecto Schottky que tan llamativo era en ausencia de

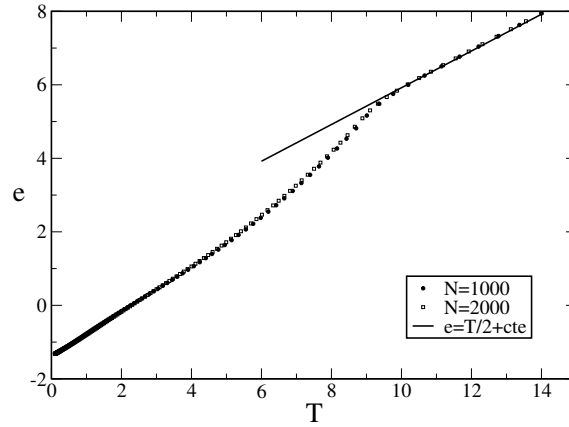


Figura 5.14: Energía interna del modelo BsG con desorden obtenido a partir de simulaciones de Monte Carlo de dos sistemas de tamaños distintos, tal como se indica en la figura. Las barras de error son del orden del tamaño de los símbolos o menores.

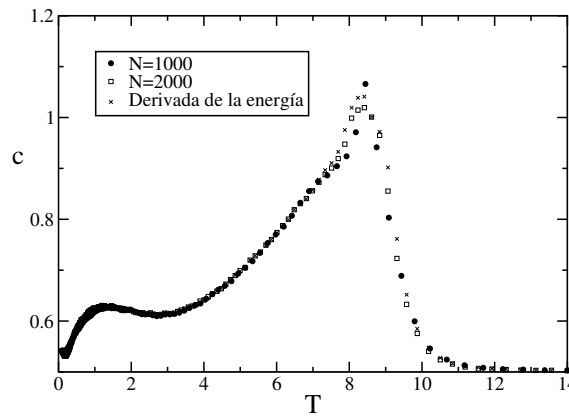


Figura 5.15: Calor específico del modelo BsG con desorden obtenido a partir de simulaciones de Monte Carlo de dos sistemas de tamaños distintos, tal como se indica en la figura. Las barras de error son del orden del tamaño de los símbolos o menores. Se muestra también la derivada numérica de la energía obtenida para $N = 2000$.

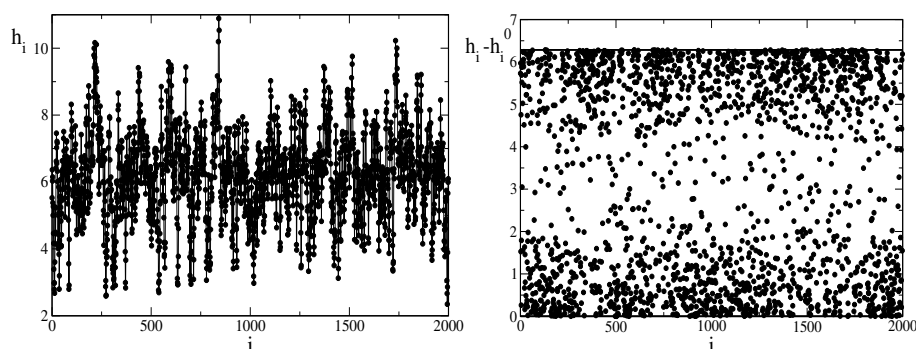


Figura 5.16: Valores de h_i (izquierda) y de $x_i = h_i - h_i^0$ (derecha) típicos para una configuración de baja temperatura. Obtenida de la simulación con $N = 2000$ a $T = 0.0986$.

desorden ahora se ha reducido hasta casi desaparecer. Como puede verse en la figura 5.16, con objeto de minimizar la tensión superficial debida al acoplamiento cuadrático al tiempo que se minimiza el valor de la energía debido al potencial, ahora en las temperaturas más bajas los h_i se colocan en los dos pozos del coseno dentro del pozo cuadrado, de tal forma que minimicen la energía potencial y al mismo tiempo se sitúen lo más cerca posible de h_{i+1} y h_{i-1} , que por efecto del desorden pueden tener el mínimo del primer pozo situado en cualquier lugar entre 0 y 2π , y el del segundo a una altura 2π mayor. En la gráfica de la derecha vemos efectivamente la tendencia de los h_i a pegarse al sustrato e intentar ocupar posiciones cercanas a los mínimos de potencial, mientras que en la gráfica de la izquierda se aprecia mejor la tendencia a intentar disminuir todo lo posible la tensión de la interfase, a pesar del desorden. Esta es la razón de que el pico Schottky sea ahora casi inexistente: en el caso sin desorden, era debido a la súbita aparición de escalones ausentes a las temperaturas más bajas; en el caso con desorden, hay escalones a todas las temperaturas, por lo que el efecto se ve muy mermado y aparece sólo como el producto de la relajación de la superficie al alejarnos de las temperaturas próximas a cero. La figura 5.16 también nos sirve para comprobar la diferencia en las propiedades estadísticas de la interfase descrita utilizando las variables h_i y las variables $x_i = h_i - h_i^0$ del apartado anterior.

En la figura 5.17 se muestra la rugosidad al cuadrado frente a la temperatura, como prueba definitiva de que el modelo con desorden también tiene una transición de fase plano-rugosa. Por encima de la temperatura de la transición la rugosidad depende del tamaño del sistema, que de hecho coincide exactamente con la del modelo sin desorden, con lo que tenemos la misma fase rugosa de aquel caso. Por debajo de la transición la rugosidad es exactamente la misma para los distintos tamaños de sistema estudiados, prueba inequívoca de que la fase de bajas temperaturas es una fase plana. La huella del desorden aparece cuando vamos a tempe-

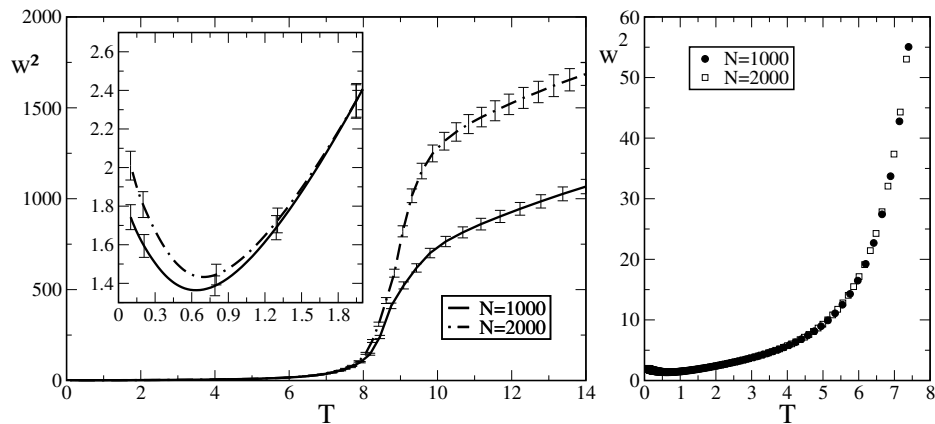


Figura 5.17: Rugosidad al cuadrado frente a la temperatura a partir de las simulaciones. Recuadro: detalle de la región de bajas temperaturas, mostrando el comportamiento no monótono de la rugosidad. Derecha: región correspondiente a la fase plana, mostrando la perfecta coincidencia de los resultados para los dos tamaños del sistema.

raturas muy bajas. Por debajo de una cierta temperatura, $T \approx 0.65$, la rugosidad no crece monótonamente con la temperatura, sino que disminuye, de tal modo que tiene un valor finito distinto de cero cuando $T \rightarrow 0$, como se había predicho para el modelo parabólico (aunque en aquel caso el comportamiento de la rugosidad sí era monótono creciente con la temperatura). La pequeña diferencia entre las dos curvas mostradas en este régimen de temperaturas carece de importancia: su origen es que las simulaciones corresponden a realizaciones del desorden distintas, y en estas temperaturas la interfase es especialmente sensible a las características del sustrato, como se vio en la figura 5.16. Observando los resultados obtenidos para otras simulaciones no mostradas, se ha podido descartar categóricamente que esta pequeña diferencia dependa del tamaño del sistema, garantizando que hay una única fase plana para todas las temperaturas menores que $T_c \approx 9.3$. La razón de este descenso de la rugosidad con la temperatura está en la competición de las dos interacciones presentes en el hamiltoniano: el potencial y la tensión superficial. A temperaturas muy bajas domina el efecto del potencial, haciendo que los h_i estén muy pegados al sustrato. Al aumentar la temperatura, las fluctuaciones térmicas hacen posible que la interfase se despegue un poco del sustrato, haciendo la tensión superficial que la interfase adopte una configuración menos rugosa. Este proceso continua al crecer la temperatura, hasta llegar a un punto ($T \approx 0.65$) en el que el efecto de las fluctuaciones térmicas de arrugar la interfase es más fuerte que el de la tensión superficial de alisarla, por lo que a partir de esa temperatura la rugosidad ya crece de forma monótona con la temperatura. La razón por la que este comportamiento anómalo de la rugosidad no aparecía en el modelo parabólico es

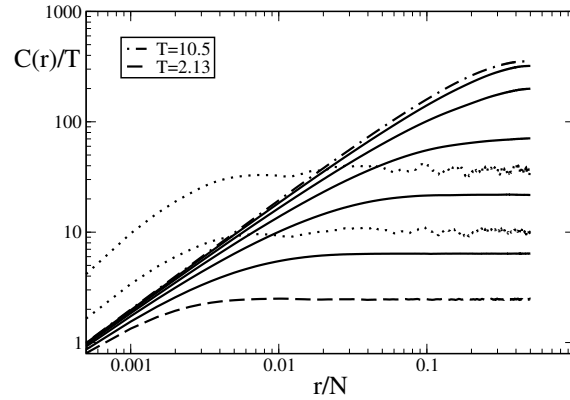


Figura 5.18: Función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre las temperaturas, para la simulación de $N = 2000$. Las temperaturas de las curvas a trazos están indicadas en la figura, las correspondientes a las curvas continuas son, de arriba a abajo: $T = 9.33$, 8.84 , 8.41 , 7.70 , 6.17 . Las temperaturas de las curvas punteadas son $T = 0.301$ (inferior) y $T = 0.0986$ (superior).

que allí cada h_i está siempre atrapada, a cualquier temperatura, en un único pozo de potencial, con lo que la posibilidad de escapar del pozo en el que se está a temperaturas próximas a cero para posibilitar el mayor alisamiento de la interfase no existe en aquel modelo. Donde sí se ha observado este comportamiento anómalo es en la llamada fase superrugosa del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones, sin que hasta el momento haya un acuerdo en la explicación de este fenómeno.

En las figuras 5.18 y 5.19 se muestran las funciones de correlación de la diferencia de alturas para diferentes temperaturas, obtenidas de la simulación con $N = 2000$. Para $N = 1000$ se obtienen resultados equivalentes. Para temperaturas por encima de $T_D = 2.13$ la fenomenología es muy similar a la del modelo sin desorden: a temperaturas altas, en la fase rugosa, todas las curvas divididas entre la temperatura colapsan en una única curva. La primera curva por debajo de este colapso es la correspondiente a $T = 9.33$ ($T = 9.37$ para $N = 1000$), lo que nos permite establecer definitivamente la temperatura crítica $T_c = 9.3$. Por debajo de esa temperatura, tenemos las curvas características de la fase plana, que se caracterizan por alcanzar un valor asintótico en un r finito, siendo el resto de la curva plana según crece r . Por debajo de $T_D = 2.13$, ocurre lo que habíamos visto con el modelo parabólico con desorden: la función de correlación tiende a un valor constante (como se ve en la gráfica sin escalar por la temperatura), y por lo tanto según sigue descendiendo la temperatura la función escalada aumenta. Sin embargo, al igual que en el modelo parabólico, esto no es síntoma de que estemos en una fase nueva que pudiera ser *superrugosa*; simplemente lo que ocurre es que en

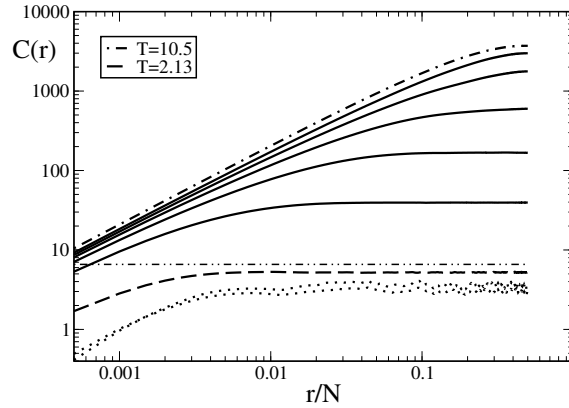


Figura 5.19: Igual que la figura 5.18, pero mostrando la función de correlación de la diferencia de alturas sin dividir entre la temperatura. La línea recta a trazos corresponde a la función de correlación del desorden, $2\pi^2/3$.

estas temperaturas tan bajas *la fase plana está dominada por el desorden*. Que la fase es plana es evidente viendo que en las temperaturas más bajas sigue habiendo una longitud de correlación (el r en el que la función de correlación alcanza su comportamiento asintótico) finita, y para r mayores la función es completamente plana. Un detalle interesante, que se muestra en la figura 5.19, es que el valor de la función de correlación correspondiente a $T_D = 2.13$, que es la temperatura en la que se produce el “rebote” de la función escalada, es muy parecido al valor de la función de correlación del sustrato, que para $\epsilon = \pi$ vale $2\pi^2/3$. Esto nos enseña que la interfase pasa a estar dominada por el desorden precisamente cuando sus correlaciones son comparables a las del sustrato (o su rugosidad comparable a la del sustrato). A esa temperatura y todas las inferiores, el efecto del sustrato no puede ser mitigado por la tensión superficial, y aparece toda esta fenomenología anómala que hemos descrito.

5.5. Comparación con el modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones

La fenomenología descrita para el modelo de Burkhardt-sine-Gordon no es sólo interesante por sí misma. Lo es porque coincide, casi punto por punto, con las características que definen la fase superrugosa del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones. Ambos son la versión con desorden de un modelo que tiene una transición plano-rugosa. En ambos se han descrito comportamientos no monótonos de la rugosidad con la temperatura. Al igual que en nuestro modelo, en la fase superrugosa la función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura tiene un valor asintótico mayor cuanto más baja la temperatura. La única diferencia es que en nuestro modelo, en la fase plana la ru-

gosidad no depende del tamaño del sistema, mientras que en la fase superrugosa se describe una dependencia con el logaritmo al cuadrado del tamaño del sistema, $w^2 \sim (\log L)^2$. Veremos que esa dependencia se puede explicar como un efecto de tamaño finito, producto del hecho de que en el sistema en dos dimensiones las correlaciones entre vecinos son más fuertes (al haber cuatro próximos vecinos en lugar de dos), y de que al mismo tiempo los sistemas estudiados son de tamaño muy inferior a los que nuestro modelo en una dimensión nos ha permitido simular. Todo esto nos lleva a formular la hipótesis de que la fase superrugosa no es tal, sino una fase plana dominada por el desorden, igual que la que hemos encontrado en nuestro modelo. Sobre las características de la transición de fase superrugosa no decimos nada, pues al ser diferentes el tipo de transición de fase que tiene nuestro modelo sin desorden (transición de fase continua con salto finito en el calor específico) y el modelo de sine-Gordon sin desorden en dos dimensiones (transición de fase de Kosterlitz-Thouless, en la que la energía libre y todas sus derivadas son continuas), nuestra analogía entre las fases de bajas temperaturas de los dos modelos con desorden no se puede extender a la transición de fase que las separa de las fases de alta temperatura.

Para mostrar detalladamente las características del modelo de sine-Gordon y compararlas con las de nuestro modelo, reproduciremos en esta sección resultados del estudio del modelo de sine-Gordon hecho en la referencia (Sánchez et al. 2000). En esa referencia se estudió el modelo por medio de la integración numérica de la ecuación de Langevin asociada. Todas las figuras de esta sección están tomadas de ese artículo. Para evitar repeticiones innecesarias, siempre que no se especifique otra cosa al hablar del modelo de sine-Gordon se entenderá que es en dos dimensiones y con desorden. “Nuestro modelo” será el modelo de Burkhardt-sine-Gordon en una dimensión con desorden. Los parámetros de las simulaciones de ambos modelos, cuando no se diga nada, serán $J = 1$, $V_0 = 1$ y $\epsilon = \pi$. Para nuestro modelo siempre se tendrá además que la anchura del pozo cuadrado de potencial es $R = 2\pi$. Al hablar de funciones de correlación siempre se entenderá que son las de la diferencia de alturas, y que están divididas entre la temperatura.

En la figura 5.20 se muestra la rugosidad para el modelo de sine-Gordon con $V_0 = 5$. Como puede verse, hay una región de temperaturas en la que la rugosidad descende al aumentar la temperatura, tal y como ocurría en nuestro modelo. También hay que observar que la rugosidad tiende a un valor finito cuando la temperatura tiende a cero.

En la figura 5.21 se muestra la función de correlación del modelo de sine-Gordon sin desorden. El comportamiento cualitativo es similar al visto en nuestro modelo (figura 5.13): una fase rugosa a altas temperaturas, en la que todas las curvas colapsan, y una fase plana por debajo de $T = 16$, en la que las curvas muestran una longitud de correlación finita y una región plana para r mayor que esa longitud de correlación.

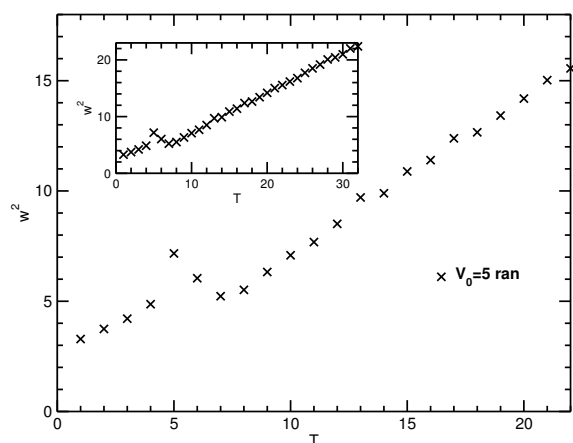


Figura 5.20: Rugosidad al cuadrado del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones. Los parámetros de la simulación son $J = 1$, $V_0 = 5$ y $\epsilon = \pi$.

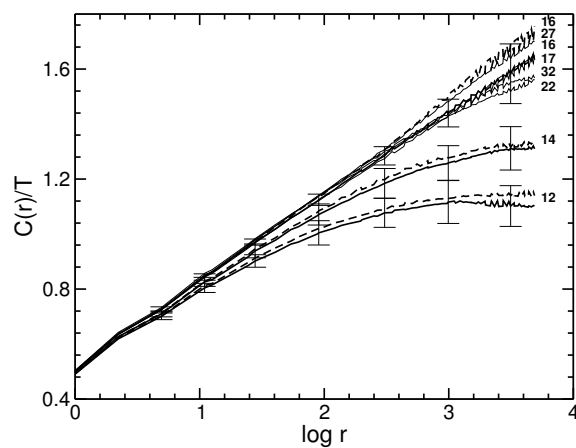


Figura 5.21: Función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura del modelo de sine-Gordon sin desorden en dos dimensiones, con los parámetros $J = 1$ y $V_0 = 1$. La temperatura de cada curva se indica en la figura.

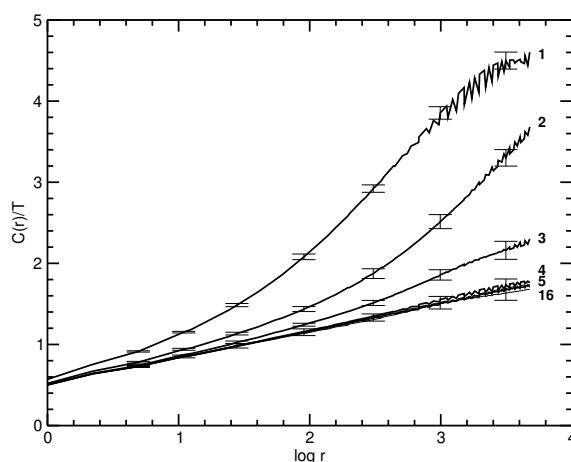


Figura 5.22: Función de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones, con los parámetros $J = 1$, $V_0 = 1$ y $\epsilon = \pi$. La temperatura de cada curva se indica en la figura.

En la figura 5.22 se muestra la función de correlación de sine-Gordon con desorden. En la fase rugosa la función es igual que en el caso sin desorden, pero a temperaturas bajas la función aumenta, teniendo un valor asintótico mayor. No es posible asegurar que haya una longitud de correlación finita para alguna de las temperaturas, pero sí se observa para temperaturas bajas un comportamiento de la función de correlación compatible con el logaritmo al cuadrado de r . El comportamiento de la función de correlación con r está ligado al de la rugosidad con el tamaño del sistema, por lo tanto, para las temperaturas $T = 1$ y $T = 2$, sistemas de distintos tamaños menores que $e^{3.4} = 30$ tendrían valores de la rugosidad que escalarían con el logaritmo al cuadrado del tamaño del sistema. Pero vemos en la figura 5.18 que para esa longitud casi ninguna de las curvas de nuestro modelo ha alcanzado aún su valor asintótico. Así, si nuestras simulaciones se limitasen a ese tamaño, la función de correlación crecería con r en todo el rango, y por lo tanto la rugosidad hubiese dependido del tamaño del sistema: hubiéramos visto una fase rugosa donde es plana.

Para verlo más claro, hagamos más fuerte el efecto del desorden. En la figura 5.23 se muestran funciones de correlación de sine-Gordon con $V_0 = 5$. Cualitativamente es similar a la figura 5.22, pero hay una diferencia importante: ahora, al menos para las dos temperaturas más bajas, se puede establecer con bastante seguridad la existencia de una longitud de correlación finita. En la referencia (Sánchez et al. 2000) hay datos también para simulaciones hechas con $V_0 = 25$; en ellas

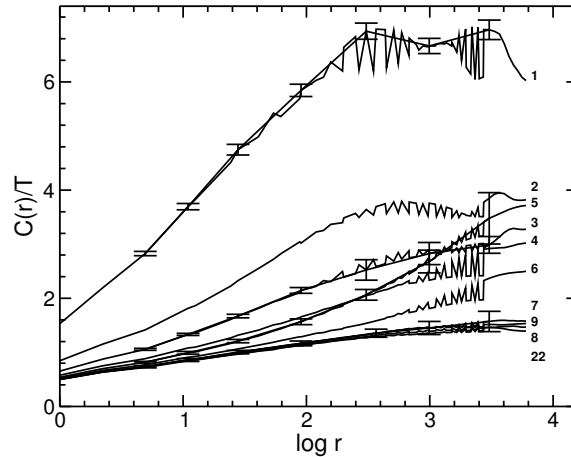


Figura 5.23: Funciones de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones, con los parámetros $J = 1$, $\epsilon = \pi$, $V_0 = 5$. La temperatura de cada curva se indica en la figura.

la función de correlación alcanza su valor asintótico para valores pequeños de r . Esta longitud de correlación finita llamó la atención de los autores de dicha referencia, pues iba acompañada además de independencia del tamaño del sistema por parte de la rugosidad. Estos autores especularon con la posibilidad de una segunda transición de fase por debajo de la transición superrugosa, que daría lugar en las temperaturas más bajas a una fase la cual, aunque no se le dio ese nombre, es evidentemente plana. Aquí vamos un paso más allá: comparando los resultados de sine-Gordon con los de nuestro modelo, no sólo decimos que esas temperaturas pertenecen a una fase plana, sino que toda la fase superrugosa es en realidad una fase plana dominada por el desorden. Eso explicaría el crecimiento de la función de correlación a temperaturas bajas: igual que en nuestro modelo, se debería a que la función no se anula en $T = 0$, sino que tiende a una constante, por lo que al dividirla entre la temperatura crece para temperaturas bajas. El que sólo se observe la longitud de correlación finita para las temperaturas más bajas sería debido a que a temperaturas mayores de la fase de bajas temperaturas los sistemas simulados en dos dimensiones (nunca mayores de $L = 128$) son más pequeños que la longitud de correlación. Lo mismo sucedería, como ya hemos explicado, con nuestro modelo si los tamaños simulados no fuesen lo suficientemente grandes. El problema se agrava porque en dos dimensiones, al haber cuatro próximos vecinos en la red en lugar de dos, las correlaciones son más importantes, por lo que las longitudes de correlación son mayores y harían falta sistemas mayores que éstas para poder observar la verdadera naturaleza del modelo.

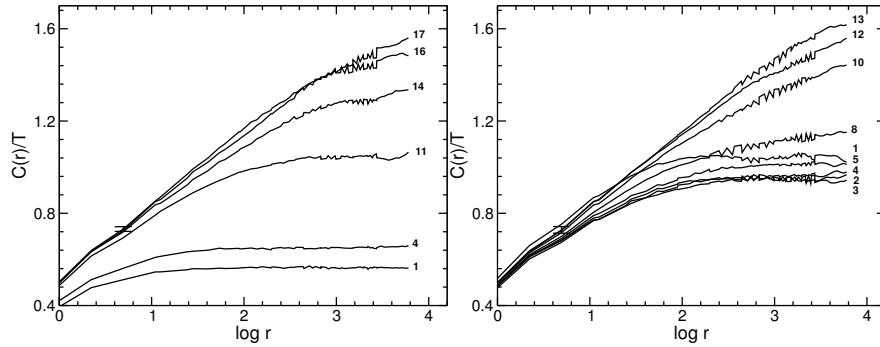


Figura 5.24: Funciones de correlación de la diferencia de alturas dividida entre la temperatura del modelo de sine-Gordon con desorden en dos dimensiones, con los parámetros $J = 1$, $V_0 = 1$, $\epsilon = 0.2\pi$ (izquierda) y $\epsilon = 0.8\pi$ (derecha). La temperatura de cada curva se indica en la figura.

Finalmente, si se reduce la anchura del sustrato, como en las funciones de correlación mostradas en la figura 5.24, se ve una analogía completa con los resultados de nuestro modelo. Para un sustrato muy estrecho, $\epsilon = 0.2\pi$, el desorden es demasiado débil para llegar a producir efectos apreciables en las temperaturas simuladas, y las funciones de correlación son a todos los efectos similares al caso sin desorden. Sin embargo, para un desorden con $\epsilon = 0.8\pi$, la curva obtenida es idéntica a la de nuestro modelo: fase rugosa a altas temperaturas, claramente plana a bajas y rebote en la función de correlación, cuyo valor asintótico crece a medida que descendemos la temperatura más allá de cierta T_D . Lo más interesante, tanto en estas curvas como en las figuras 5.22 y 5.23, es que el valor de la función de correlación en las temperaturas en las que se produce el rebote de la función con la temperatura es próximo a $2\epsilon^2/3$, el valor de la función de correlación del desorden, que al ser descorrelacionado no depende de la dimensión. Esto ya ocurría en nuestro modelo, y refuerza aún más la idea de que en realidad todo lo que se está observando en la fase superrugosa corresponde a una fase plana dominada por el desorden, en la que el limitado tamaño de las simulaciones y estudios realizados no ha permitido establecer la verdadera naturaleza del modelo. En la simulación con $\epsilon = 0.2\pi$ mostrada en la figura 5.24 la función de correlación a la temperatura más baja simulada es mayor que $2\epsilon^2/3$, con lo que el hecho de que no se observe un rebote en la función de correlación es justo lo que cabía esperar.

5.6. Conclusiones

En este capítulo se ha propuesto un modelo nuevo, al que se ha llamado modelo de Burkhardt-sine-Gordon por estar formado a partir de los modelos de Burkhardt y

de sine-Gordon. Se ha caracterizado este modelo en una dimensión y sin introducir desorden, utilizando la pseudo ecuación de Schrödinger del modelo, aproximaciones analíticas, evaluación numérica del operador de transferencia y simulaciones de Monte Carlo. Se ha determinado que el modelo presenta una transición de fase termodinámica continua, con un salto finito en el calor específico, entre una fase rugosa a altas temperaturas, similar al modelo de Edwards-Wilkinson, y una fase plana a bajas temperaturas, determinándose la temperatura crítica de la transición. En el cálculo del operador de transferencia se ha encontrado lo que parecía una segunda transición de fase a temperaturas bajas, pero un análisis de tamaño finito mostró que no se trataba más que un efecto espúreo de la discretización del operador de transferencia. Una vez más, esto nos muestra lo especialmente cuidadoso que hay que ser en el análisis y aceptación de resultados numéricos, sobre todo cuando no hay ninguna teoría o algún otro cálculo alternativo que los avale. No era este el caso aquí, pues las simulaciones de Monte Carlo no mostraban rastro de esta posible transición. Debido a las dos interacciones que compiten en el modelo, la tensión superficial y el efecto del potencial, en la fase de bajas temperaturas hay un régimen de temperaturas (entre $T \approx 1.6$ y $T \approx 4$) en el que hay fenomenología no trivial, en el que la rugosidad y la función de correlación de la diferencia de alturas apenas varían con la temperatura. Esto es debido a que la física del modelo en este rango de temperaturas está dominada por los escalones que se forman a temperaturas más bajas, enmascarando el efecto de las fluctuaciones más pequeñas que se producen en la interfase descrita por el modelo.

Posteriormente hemos caracterizado por medio de simulaciones de Monte Carlo la versión con desorden del modelo. El desorden no altera la existencia de la transición de fase ni su tipo, lo único que hace es disminuir la temperatura a la que se produce. Se ha caracterizado analíticamente un modelo sencillo con un potencial parabólico en el que se introduce desorden, para comparar sus características con las del modelo de Burkhardt-sine-Gordon. A bajas temperaturas, el desorden juega un papel primordial, determinando las propiedades de la interfase. La rugosidad no tiene un comportamiento monótono con la temperatura, y la función de correlación de la diferencia de alturas no se anula en el límite $T \rightarrow 0$. Éstas son características comunes con la fase superrugosa del modelo de sine-Gordon en dos dimensiones. A la luz de la fenomenología del modelo de Burkhardt-sine-Gordon en una dimensión con desorden, cuya fase de bajas temperaturas queda claramente caracterizada como plana, pero dominada por el desorden (al menos en las temperaturas más bajas), se hace un nuevo análisis de las simulaciones del modelo de sine-Gordon en dos dimensiones presentadas en la referencia (Sánchez et al. 2000). El resultado de este análisis es uno de los resultados más importantes contenidos en esta memoria: la hipótesis de que la fase superrugosa se trata en realidad de una fase plana dominada por el desorden, y que la dependencia de la rugosidad con el logaritmo al cuadrado del tamaño del sistema está causada porque los sistemas estudiados son del orden o menores que la longitud de correlación del modelo.

Se extrae también una conclusión sobre el método empleado para llegar a este resultado: construir un modelo de dimensionalidad menor para estudiar un problema que necesitaría mayor esfuerzo computacional para su estudio. Este modo de atacar problemas puede ser útil, y debe contarse como una herramienta más a la hora de abordar un problema. El capítulo también sirve como ejemplo del estudio de un modelo no trivial en una dimensión que presenta una transición de fase termodinámica, y el análisis del efecto del desorden sobre esta transición.



Aplicaciones a la biología

6

Modelos de la molécula de ADN: desnaturalización térmica y dinámica de horquillas

*¿Qué es el ser? ¿Qué es la esencia? ¿Qué es la nada? ¿Qué es la eternidad?
¿Somos alma? ¿Somos materia? ¿Somos sólo fruto del azar? ¿Es fiable el carbono
14? ¿Es nuestro antepasado el hombre de Orce?*

◇ Siniestro Total, *¿Quiénes somos? ¿De dónde venimos? ¿Adónde vamos?* ◇

En el capítulo 4 se hizo una primera aproximación muy cruda al estudio de la desnaturalización térmica del ADN. En la primera parte de este capítulo se hará un estudio mucho más detallado y realista de algunos aspectos de esta transición, utilizando para ello el modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop (Dauxois 1993; Dauxois y Peyrard 1995), que es del tipo sólido-sobre-sólido en una dimensión. En este sentido, se halla estrechamente relacionado con el modelo de sine-Gordon y los modelos de mojado que hemos estudiado en esta memoria. Como ya se explicó anteriormente, la desnaturalización del ADN es la transición mediante la cual la doble cadena del ADN (que suele denotarse por dsDNA, *double stranded DNA* en inglés) se separa en dos cadenas individuales. Cuando hablamos del ADN en la forma de cadenas individuales en lugar de formando la doble cadena, lo llamaremos ssDNA (*single stranded DNA* en inglés). En la segunda parte del capítulo, nos centraremos en el estudio de las propiedades de cadenas individuales, en especial de secuencias que pueden formar el tipo de estructuras denominadas *horquillas*. Desarrollaremos

un modelo para estudiar este tipo de cadenas de ADN y, comparando las predicciones del modelo con resultados experimentales, determinaremos qué interacciones y aspectos físicos son relevantes en la dinámica del ssDNA.

6.1. Desnaturalización térmica del ADN: teoría de formación de burbujas y efectos cooperativos

El acceso a la información genética codificada en el ADN es fundamental para el desarrollo de procesos biológicos como la replicación y la transcripción. Este acceso requiere que la estructura, sumamente estable, de la doble hélice se abra localmente para exponer físicamente las bases, que en condiciones normales están aisladas en su interior. A pesar de que en la célula este proceso está controlado por proteínas, el estudio del efecto de las fluctuaciones térmicas en la formación de burbujas de desnaturalización (regiones en las que la molécula de ADN está localmente abierta) es fundamental para la correcta comprensión del fenómeno. Así, estudios recientes han relacionado la propensión de una región de la molécula de ADN a abrirse con el que esa región se trate de una parte de la secuencia en la que se inicien procesos de transcripción (Choi et al. 2004; Kalosakas et al. 2004), aunque otros estudios relacionan esta correlación con el hecho de tratarse de códigos genéticos de seres muy primitivos (Yeramian 2000a; Yeramian 2000b), con lo que esta observación tendría importancia en estudios evolutivos del ADN. Efectos térmicos importantes como la estabilidad de diferentes secuencias de ADN o las propiedades de las burbujas de desnaturalización se pueden estudiar *in vitro* y proporcionan información sobre procesos biológicos en los que interviene la molécula.

El proceso de desnaturalización del dsDNA tiene lugar por medio de una transición de fase inducida por la entropía. La entropía ganada al pasar del dsDNA, que es muy rígido, al ssDNA, mucho más flexible, puede ser suficiente para compensar el coste energético de romper un par de bases, incluso a temperaturas moderadas. Como la doble cadena se mantiene unida gracias a los enlaces de hidrógeno entre las bases (dos en el caso de pares de A y T, tres en el caso de G y C), la heterogeneidad de la secuencia, junto con los efectos entrópicos, dan lugar a un rango de temperaturas (que incluye las temperaturas con relevancia biológica) en el que nos encontramos en un régimen de pre-desnaturalización, pudiendo formarse burbujas de desnaturalización de tamaños considerables. Históricamente, en el estudio teórico de la transición de desnaturalización se han utilizado modelos basados en el modelo de Ising (Azbel 1979) en el que los valores 1 o -1 denotan pares formados o rotos; modelos que pretenden una descripción termodinámica, como por ejemplo modelos de próximos vecinos (Santa Lucia Jr. 1998); modelos de Poland-Scheraga (Poland y Scheraga 1966a; Poland y Scheraga 1966b; Poland 2004; Richard y Guttmann 2004); modelos sencillos de cremallera (Ivanov et al. 2004; Kittel 1969), o modelos que introducen un potencial fenomenológico entre

las bases para describir los puentes de hidrógeno (Dauxois 1993; Dauxois et al. 1993; Dauxois y Peyrard 1995; Peyrard y Bishop 1989). En particular, el modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop (Dauxois et al. 1993; Dauxois y Peyrard 1995) está demostrando ser capaz de describir adecuadamente la transición de desnaturalización pero también la dependencia de la secuencia de la dinámica de formación de burbujas en el régimen de pre-desnaturalización. Es este modelo el que compararemos, a través de simulaciones de Monte Carlo, con experimentos recientes (Montrichok et al. 2003; Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004) que han dado información nueva sobre el régimen de pre-desnaturalización y la formación de burbujas.

6.1.1. Antecedentes experimentales

Los estudios experimentales clásicos sobre la desnaturalización térmica del ADN [por ejemplo, la referencia (Marmur y Doty 1962)] utilizan el hecho de que la absorción de luz ultravioleta por parte de una muestra que contenga la molécula en disolución es proporcional al número de bases que están abiertas. De esta forma, se puede monitorizar el proceso total de la desnaturalización y su dependencia con la temperatura, pero no se tiene información alguna sobre qué proporción de las bases abiertas es debida a moléculas completamente desnaturalizadas y cuál a burbujas y regiones parcialmente abiertas en moléculas que aún no se han separado completamente en dos cadenas individuales de ssDNA. Sin embargo, recientemente se han publicado unos experimentos (Montrichok et al. 2003; Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004) en los que se estudia el papel de los estados intermedios en la desnaturalización combinando la técnica tradicional de la absorción ultravioleta con un procedimiento novedoso que permite diferenciar moléculas que se hallan totalmente desnaturalizadas de las que sólo se hallan parcialmente abiertas. La piedra angular de esta técnica se basa en la utilización de moléculas que tienen partes complementarias en sus secuencias, de forma que cuando una molécula se encuentra totalmente desnaturalizada esas partes de las cadenas individuales de ssDNA pueden enlazarse entre sí formando el tipo de estructura llamado *horquilla* de ADN, del cual se mostró un esquema en la figura 1.3 de la página 8. El procedimiento consiste en, tras tener una disolución de la molécula de ADN que se quiere estudiar en equilibrio térmico a la temperatura de interés, enfriar de forma muy repentina y abrupta la muestra. De esta forma, las cadenas individuales de ssDNA presentes en la muestra procedentes de moléculas de dsDNA completamente desnaturalizadas no tienen tiempo de recombinarse con cadenas individuales complementarias, y se cierran sobre sí mismas formando horquillas. Las moléculas de dsDNA que estuvieran sólo parcialmente abiertas vuelven a cerrarse. La medida de la proporción de horquillas en la muestra resultante nos proporciona p , la proporción de moléculas que se hallaban completamente desnaturalizadas a la temperatura estudiada. Un esquema de este procedimiento se puede ver en la mitad superior de la figura 6.1, y los detalles se encuentran en la referencia (Montrichok et al. 2003), de la cual se ha tomado la figura. A partir de experimentos de absorción de luz ultravioleta

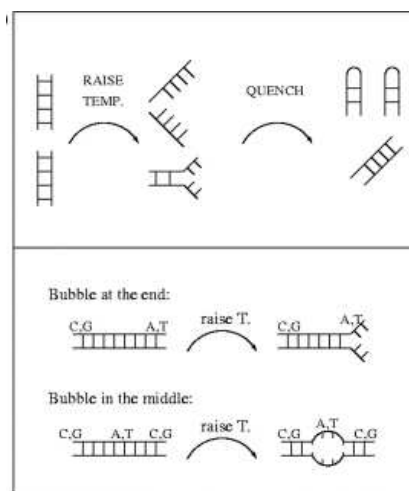


Figura 6.1: Arriba: esquema del procedimiento experimental utilizado en las referencias citadas. Abajo: esquemas de los dos tipos de secuencias estudiadas.

se mide f , la fracción de pares de bases abiertos. A partir de estas magnitudes, p y f , podemos conocer propiedades de los estados intermedios (burbujas) que se producen en la desnaturalización. Por ejemplo, la fracción de pares de bases abiertos puede escribirse como suma de la contribución de moléculas completamente desnaturalizadas y contribución de burbujas de desnaturalización:

$$f(T) = [1 - p(T)]\langle l \rangle + p(T), \quad (6.1)$$

donde $\langle l \rangle$ es el promedio de la longitud fraccionaria de las burbujas (esto es, la longitud de la burbuja dividida por la longitud de la molécula). A partir de esto podemos calcular fácilmente $\langle l \rangle$ (que, por comodidad, llamaremos simplemente l de aquí en adelante) de la siguiente forma:

$$l = \frac{f - p}{1 - p}. \quad (6.2)$$

Otro observable interesante es la fracción de bases que se encuentran participando en estados intermedios, σ . Su valor se obtiene simplemente restando a la fracción de pares de bases abiertos la fracción correspondiente a moléculas desnaturalizadas, de tal forma que:

$$\sigma = f - p. \quad (6.3)$$

Una idea de la importancia que tiene el papel jugado por los estados intermedios en el proceso completo de desnaturalización de una secuencia dada lo obtenemos calculando el área bajo la curva de $\sigma(T)$ y normalizándola dividiendo por la anchura de la curva en la altura correspondiente a la mitad de su altura máxima. A

Cuadro 6.1: Secuencias de ADN estudiadas experimentalmente en las referencias citadas, y que nosotros estudiamos utilizando el modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop.

	(a) Secuencias con burbuja-en-el-medio:
L60B36	CCGCCAGCGGCGTTATTACATTTAATTCTT AAGTATTATAAGTAATATGGCCGCTGCGCC
L42B18	CCGCCAGCGGCGTTAATACTT AAGTATTATGGCCGCTGCGCC
L33B9	CCGCCAGCGGCCTTTACTAAAGGCCGCT GCGCC
	(b) Secuencias con burbuja-al-final:
L48AS	CATAAATACTTTATATTTAATTGGC GGCGCACGGGACCCGTGCGCCGCC
L36AS	CATAAATACTTTATATTGCCGCGCACGCGT GCGCGGC
L30AS	ATAAAATACTTATTGCCGCGCACGCGTGC GGC
L24AS	ATAATAAAATTGCCCGGTCCGGGC
L19AS_2	ATAATAAAGGCGGTCCGCC

este observable lo llamaremos σ_{av} , y el estudio de su comportamiento para distintas secuencias permitirá determinar bajo qué condiciones los estados intermedios son importantes o no en la transición de desnaturalización.

En los experimentos de las referencias (Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004) se han utilizado dos tipos de secuencias, mostradas esquemáticamente en la mitad inferior de la figura 6.1: secuencias ricas en G y C en los extremos y en A y T en el medio, y secuencias ricas en A y T en un extremo. Como el par formado por A-T está unido por dos enlaces de hidrógeno, en lugar de tres como el par G-C, el primer tipo de secuencias tiene mayor facilidad para empezar a abrirse por el medio (secuencias con *burbuja-en-el-medio*), y las secuencias ricas en A-T en un extremo tienden a empezar a abrirse por él (secuencias con *burbuja-al-final*). Las secuencias utilizadas se muestran en el cuadro 6.1. El primer número en el nombre de las secuencias con burbuja-en-el-medio nos dice el número de bases que tiene la secuencia, el segundo, el número de bases que forman la región rica en A y T en el medio. Se puede comprobar que estas tres secuencias tienen una fracción alta de bases que pueden autoensamblarse en la propia secuencia para formar horquillas: 44 de 60 en L60B36, 30 de 42 en L40B18 y 24 de 33 en L33B9. En las secuencias con burbuja al final, el número en su nombre nos indica de nuevo la longitud en bases de la secuencia. La terminación “AS” nos indica que las secuencias son asimétricas: en este caso, la región que puede autoensamblarse para formar la horquilla es la región rica en G y C, que ocupa uno de los lados de la secuencia (en el otro extremo está la región de enlaces débiles de A y T).

6.1.2. El modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop

Inicialmente, Peyrard y Bishop (Peyrard y Bishop 1989) propusieron el estudio de la desnaturalización del ADN utilizando un modelo de tipo sólido-sobre-sólido para describir la diferencia entre la distancia que separa dos bases de un mismo par y su distancia de equilibrio. El modelo se definía sobre una red unidimensional y consistía en un acoplamiento armónico entre próximos vecinos para tener en cuenta la tensión en la cadena, y un potencial de Morse para modelar los enlaces de hidrógeno dentro de cada par de bases. A pesar de que el modelo tiene una transición de fase termodinámica y de que explicaba ciertos aspectos cualitativos observados en la molécula del ADN, presentaba el mismo problema del que hemos hablado al aplicar el modelo de Chui y Weeks y el de Burkhardt al ADN: la transición de fase observada experimentalmente es muy abrupta, compatible con una transición de primer orden, mientras que la que presentaba el modelo de Peyrard y Bishop es mucho más suave (cualitativamente, comparable a la del modelo de Burkhardt). Para solucionar este problema, Dauxois, Peyrard y Bishop (Dauxois et al. 1993; Dauxois y Peyrard 1995) introdujeron un acoplamiento anarmónico, que describe mucho mejor los aspectos colectivos de la transición y tiene en cuenta de forma más realista la interacción que en inglés se llama de *stacking* (en castellano sería interacción de *apilado*). Ésta es la interacción que se produce entre las bases al intentar colocarse formando estructuras ordenadas, de forma que empaquetándose reduzcan su contacto con el medio (una solución acuosa) que rodea a la molécula.

Prescindiendo del término cinético, que al trabajar en equilibrio no nos interesa, el hamiltoniano del modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop es:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N-1} \left[\frac{k}{2} (1 + \rho e^{-\alpha(h_{i+1}+h_i)})(h_{i+1} - h_i)^2 + D_i (e^{-a_i h_i} - 1)^2 \right]. \quad (6.4)$$

Como se puede ver, es un hamiltoniano en una dimensión muy parecido a otros que se han estudiado en esta memoria. Como ya se ha dicho, la variable h_i representa la diferencia entre la distancia que separa las dos bases del par i y su distancia de equilibrio. El término $D_i (e^{-a_i h_i} - 1)^2$ es el potencial de Morse que modela los enlaces de hidrógeno entre dos bases. En la figura 6.2 se muestra un ejemplo de este potencial: para valores negativos el potencial crece exponencialmente, por lo que a efectos prácticos es como tener una barrera de potencial que impide tener valores demasiado negativos de h_i . En cierto modo esta característica del potencial sirve para modelar la repulsión entre los armazones de azúcares y fosfatos de las dos cadenas. Para valores suficientemente grandes de h_i , el potencial prácticamente alcanza su valor asintótico y es plano: las dos bases se han separado, el enlace entre ellas se ha roto y por lo tanto ya no existe interacción entre ellas, a no ser que vuelvan a acercarse. Las constantes D_i (la profundidad del potencial) y a_i (que

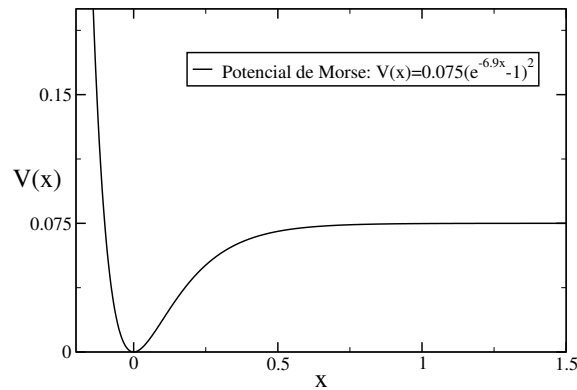


Figura 6.2: Ejemplo de potencial de Morse, con los parámetros indicados en la figura. Éstos son los mismos que usamos en el modelo para los pares de G-C.

determina su anchura) pueden depender del nodo i de la red en función de que ese nodo represente un par de A-T (con enlace más débil) o de G-C (con enlace más fuerte). De esta forma, la heterogeneidad de la secuencia queda introducida en el modelo prácticamente de la misma forma que la que se usó en el modelo de Burkhardt (allí, por sencillez, no se introducía heterogeneidad en la anchura del potencial).

El término $\frac{k}{2}(h_{i+1} - h_i)^2$ es el acoplamiento armónico que hemos visto en el modelo de sine-Gordon, siendo k la constante de acoplamiento. La parte novedosa del modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop es el factor $(1 + \rho e^{-\alpha(h_{i+1}+h_i)})$ que multiplica al acoplamiento y le confiere el carácter anarmónico. La constante ρ la podríamos llamar constante de anarmonicidad, pues cuando $\rho = 0$ el acoplamiento es armónico, y cuanto mayor sea ρ más importante es el efecto anarmónico. Este efecto consiste en cambiar el valor efectivo de la constante de acoplamiento k : cuando $(h_{i+1} + h_i) \approx 0$ (esto es, las bases $i + 1$ e i están cerradas, porque recordemos que no pueden tener valores negativos demasiado grandes), el modelo es localmente un hamiltoniano armónico con una constante de acoplamiento efectiva $k' \approx k + \rho$, mientras que cuando $(h_{i+1} + h_i)$ es muy grande (alguna de las bases i o $i + 1$ está abierta) la constante de acoplamiento efectiva sigue siendo $k' \approx k$. De esta forma, el factor anarmónico introduce el efecto entrópico del que hemos hablado antes: cuando las bases están cerradas, la constante de acoplamiento efectiva es mayor, lo que reproduce la rigidez de la doble cadena del ADN; cuando las bases están abiertas, la configuración está formada por dos cadenas individuales de ssDNA, mucho más flexibles, con lo que la constante de acoplamiento es menor. La constante α es la que controla la dependencia de este cambio en el acoplamiento: cuando α es pequeña, el régimen de acoplamiento tipo dsDNA se prolonga para valores mayores de $(h_{i+1} + h_i)$. A pesar de seguir siendo una interacción de corto alcance, el acoplamiento anarmónico no-lineal introduce efectos cooperativos

de largo alcance en la desnaturalización, llevando a una transición de fase abrupta como la observada en los experimentos. De hecho, el estudio del modelo llevado a cabo en (Theodorakopoulos et al. 2000) concluye que la transición de fase del modelo es de primer orden (o lo parece a todos los efectos) cuando $\rho \neq 0$.

Los parámetros que hemos utilizado para el modelo no los hemos ajustado ni decidido nosotros (tal y como hicimos al comparar el modelo de Chui y Weeks y el modelo de Burkhardt con resultados experimentales), ni tan siquiera hemos tenido en cuenta el tipo de secuencias que queríamos estudiar. Hemos utilizado los parámetros que en la referencia (Campa y Giansanti 1998) se utilizaron para ajustar propiedades termodinámicas de secuencias muy diferentes a las que nosotros estudiamos aquí. El valor de estos parámetros es: $k = 0.025 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, $\rho = 2$, y $\alpha = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$ para el acoplamiento; mientras que para el potencial de Morse tenemos $D_{GC} = 0.075 \text{ eV}$, $a_{GC} = 6.9 \text{ \AA}^{-1}$ para un par G-C, y $D_{AT} = 0.05 \text{ eV}$, $a_{AT} = 4.2 \text{ \AA}^{-1}$ para un par A-T. El hecho de que $D_{GC} > D_{AT}$ refleja el hecho de que los pares de G-C están unidos más fuertemente entre sí que los pares de A-T, por tres enlaces de hidrógeno en lugar de dos. En este caso, esta razón tres a dos está reflejada de forma exacta en los parámetros, aunque debe decirse que hay más factores que afectan al enlace entre las bases y que la energía de estos enlaces que se mide en experimentos no tiene porqué seguir exactamente esta razón. Se debe ser muy cuidadoso si se intenta relacionar estos parámetros con fenómenos microscópicos, ya que hay que tener en cuenta que en realidad representan de forma conjunta toda una serie de procesos que tienen lugar a nivel microscópico.

6.1.3. Técnica de simulación

Hemos estudiado las mismas secuencias que las referencias (Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004), mostradas en el cuadro 6.1, utilizando simulaciones de Monte Carlo del hamiltoniano (6.4) con los parámetros dados en la referencia (Campa y Giansanti 1998) que acabamos de enumerar. Hemos utilizado el algoritmo de Metropolis, eligiendo al azar un nodo i y proponiendo para h_i un valor nuevo:

$$h'_i = h_i + \frac{T}{2k}\xi, \quad (6.5)$$

donde ξ son números aleatorios que siguen una distribución gaussiana de media cero y varianza uno. El valor h'_i se acepta o rechaza tras calcular la diferencia de energía entre la configuración vieja y la que se propone utilizando la probabilidad de Metropolis (2.27). En este caso no hemos utilizado el algoritmo de templado paralelo, pues tal y como se explica en el apartado 2.2.5 éste funciona muy mal cuando hay transiciones de fase de primer orden, como es aquí el caso. Aun así, hemos realizado algunas simulaciones de templado paralelo y comprobado que no producen ningún resultado útil, al no haber intercambio efectivo de réplicas entre las fases de alta y baja temperatura.

Un problema del hamiltoniano (6.4) es que, si todos los pares de bases se separan lo suficiente como para escapar del pozo del potencial de Morse, no hay nada

que favorezca el que las dos cadenas vuelvan a unirse, y las variables h_i divergen (Dauxois y Peyrard 1995), impidiendo hacer simulaciones lo suficientemente largas como para obtener una estadística razonable. Para solucionar este problema, hemos puesto una cota superior al valor de h_i . Cuando se propone un h'_i que supera esta cota, se rechaza inmediatamente y durante ese paso de la simulación el sistema permanece igual que en el paso anterior. La cota utilizada en los resultados que se muestran es de 50 Å, pero se han hecho simulaciones con valores de la cota comprendidos entre 20 y 100 Å, obteniendo exactamente los mismos resultados. Siempre que la cota tenga un valor razonable, ni demasiado pequeña para no afectar a la física del problema, ni demasiado grande (con lo que resultaría inútil), su efecto sobre el resultado de la simulación es mínimo. Sin embargo, si no se usa esta cota es extremadamente difícil obtener resultados razonables.

Una primera cuestión para obtener las magnitudes que nos interesan y que se miden en las referencias (Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004) es definir cuándo debemos considerar que un par de bases está abierto y cuándo cerrado. A diferencia de los modelos vistos en el capítulo 4, en el modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop no hay ninguna forma evidente de decidir el estado del par. Por ello, introducimos el convenio de considerar que un par está abierto cuando $h_i > 0.5$ Å. Esta elección puede justificarse a la vista de la figura 6.2: a partir de esta separación entre las bases el potencial de Morse representa un efecto muy pequeño, y si las bases ya no interactúan entre ellas es que el enlace entre ellas debe considerarse roto. De todas formas, hemos utilizado también valores diferentes y hemos comprobado que los resultados no dependen fuertemente de este convenio. Esto se debe principalmente a que cuando h_i está en la zona plana del potencial de Morse, el coste energético de tomar valores arbitrariamente altos es prácticamente nulo. Por encima de la temperatura crítica de la transición de desnaturalización la interfase descrita por las variables h_i es rugosa y se encuentra deslocalizada, por lo que el hecho de tomar como convenio cualquier valor que pueda parecer razonable, como 0.5 Å o 1 Å, no importa mucho a la hora de ver si una molécula está completamente abierta o cerrada, esto es, de medir $p(T)$. La fracción de pares de bases abiertos, $f(T)$, presenta una dependencia un poco más fuerte, pero de todas formas poco importante.

Para cada temperatura se han hecho varias simulaciones independientes de cada una de las secuencias, del orden de varios cientos de simulaciones en el peor de los casos. Consideramos cada una de estas simulaciones como el estudio de una molécula independiente, de forma que promediar al final entre los resultados de todas las simulaciones es equivalente al proceso de medida que se realiza en un experimento al tomar datos sobre una muestra que contiene gran cantidad de moléculas en disolución.

En cada una de estas simulaciones se ha calculado el perfil promedio $\langle h_i \rangle$ sobre los pasos de Monte Carlo una vez que se ha considerado alcanzado el equilibrio térmico. A partir de este promedio obtenemos la fracción de pares de bases abiertos de una molécula. Si todos los $\langle h_i \rangle > 0.5$ Å, consideramos que la molécula está completamente desnaturalizada. Finalmente, promediamos las fracciones de

pares abiertos que hemos obtenido de cada una de las simulaciones para obtener $f(T)$. La fracción de moléculas abiertas $p(T)$ la obtenemos sumando el número de simulaciones que han resultado en una molécula completamente abierta y dividiendo entre el número de simulaciones realizadas. A partir de $f(T)$ y de $p(T)$ se calculan $l(T)$ y $\sigma(T)$, utilizando las ecuaciones (6.2) y (6.3), respectivamente. La función σ la representaremos a veces en función de T y otras, para comparar directamente con los resultados experimentales, en función de $T - T_m$, donde T_m denota la temperatura de desnaturalización. Tradicionalmente, se define como la temperatura de desnaturalización la temperatura a la cual la mitad de los pares de bases están abiertos, esto es, $f(T_m) = 0.5$ (Marmur y Doty 1962). Nosotros seguiremos aquí ese convenio.

Queda por hablar de las condiciones de contorno utilizadas en las simulaciones. Teniendo en cuenta el proceso físico que se pretende simular, lo más razonable parece utilizar condiciones de contorno abiertas, esto es, en las que la base 1 y la base N de la molécula no estén acopladas. Sin embargo, hemos comprobado que la molécula descrita por el modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop tiene demasiada propensión a abrirse por los bordes cuando estos se dejan libres. En su día el modelo se propuso para ser estudiado en el límite termodinámico, o en su defecto para representar moléculas largas, nunca secuencias tan cortas como las que nos interesan aquí. En el caso de las secuencias con burbuja-al-final, el imponer unas condiciones de contorno distintas de las abiertas eliminaría el efecto que queremos estudiar, por lo que hemos tenido que utilizar estas condiciones. Veremos en sus resultados esta tendencia demasiado grande a abrirse de la que hablamos. El cálculo de la magnitud σ_{av} y su estudio permite estudiar los resultados para estas moléculas deshaciéndonos en cierto modo de este efecto indeseado. Para el caso de las secuencias con burbuja-en-el-medio, el problema puede ser fácilmente evitado utilizando condiciones periódicas de contorno, pues en este caso el fenómeno que nos interesa (la formación de burbujas) no está en el extremo de la molécula. Así, a pesar de que físicamente es menos intuitivo, hemos utilizado condiciones periódicas para las secuencias con burbuja-en-el-medio.

6.1.4. Resultados

En la figura 6.3 presentamos los resultados de nuestras simulaciones (a la derecha) junto con los resultados experimentales de la referencias (Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004). Vemos que en general el acuerdo es muy bueno, no sólo desde el punto de vista cualitativo, sino incluso del cuantitativo. Para la secuencia L60B36 encontramos que tanto en los experimentos como en las simulaciones $f \approx l$ para $l < 0.6$. Ello significa que hasta este punto del proceso de desnaturalización apenas hay moléculas completamente abiertas, y las bases que se abren es para formar burbujas. En $l \approx 0.6$ se produce una pequeña meseta, resultado de las moléculas

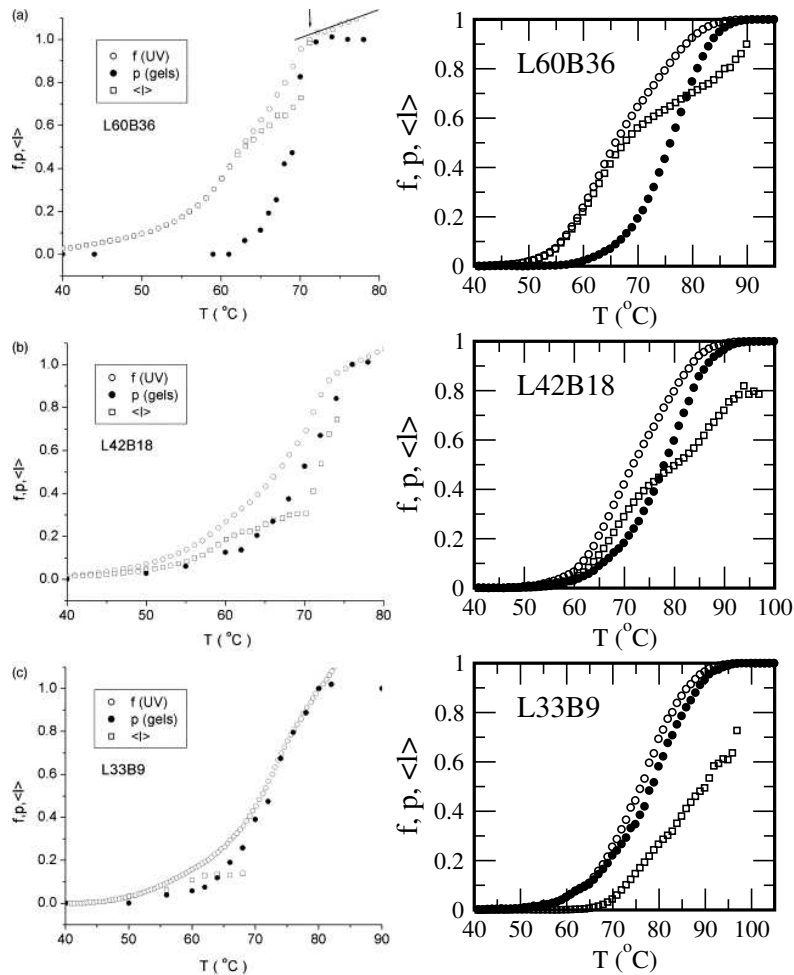


Figura 6.3: Curvas de desnaturalización de las secuencias L60B36, L42B18 y L33B9. Los círculos rellenos son p , la fracción de moléculas desnaturalizadas, los círculos vacíos son f , la fracción de pares de bases abiertos, y los cuadrados son l , la longitud fraccionaria promedio de las burbujas. Las figuras de la izquierda son el resultado experimental (tomado de las referencias citadas en el texto) y las de la derecha el resultado de nuestras simulaciones.

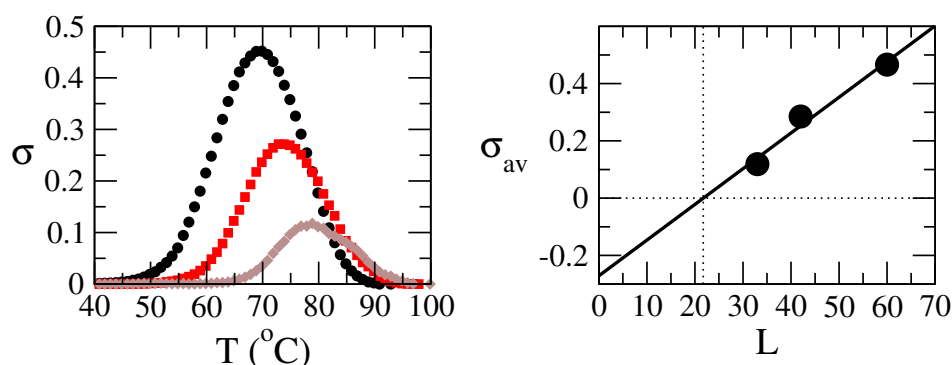


Figura 6.4: Figura de la izquierda: $\sigma = f - p$ en función de la temperatura para las secuencias L60B36 (círculos, curva superior), L42B18 (cuadrados, curva del medio) y L33B9 (rombos, curva inferior). Figura de la derecha: σ_{av} , el área bajo las curvas de σ dividida por su anchura a mitad de altura, en función de L , la longitud de la secuencia en pares de bases.

que empiezan a desnaturalizarse por completo alrededor de $T \simeq 65^{\circ}\text{C}$. Como se indicaba en las referencias (Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004), esta meseta se produce en el valor de la longitud promedio de burbujas $l \approx 0.6$ porque precisamente este valor es la razón entre la longitud de la zona central de la secuencia rica en A-T, 36 pares de bases, y la longitud de la molécula completa, 60 pares de bases. Esto significa que la burbuja de la parte central de la molécula se va abriendo de forma continua al aumentar la temperatura, hasta que la región entera se ha abierto formando una burbuja de tamaño ≈ 36 . A partir de ahí, al seguir aumentando la temperatura ya empiezan a desnaturalizarse moléculas completas en una fracción significativa. Para la secuencia L42B18 se observa un comportamiento cualitativo similar, aunque ahora en las simulaciones la meseta en l se observa en $l = 18/42 \approx 0.43$, como es de esperar. En el experimento, sin embargo, esta meseta también aparece, pero a un valor algo inferior, $l \approx 0.3$, sin que se entienda muy bien porqué. Lo que sí es observable en esta secuencia, tanto en la simulación como en el experimento, es que $f \neq l$ desde temperaturas más bajas que la de la meseta en l , efecto que es aún más pronunciado en la secuencia L33B9. Esto nos muestra que tanto la formación de burbujas como la desnaturalización completa de la molécula son posibles a temperaturas relativamente bajas. En la secuencia L33B9 la desnaturalización completa se produce de forma casi continua, desde las temperaturas más bajas a las que empieza a haber actividad y sin que las burbujas apenas tengan importancia en el proceso. Dado que estas tres secuencias son muy similares y la única diferencia entre ellas es la longitud de la región central rica en A-T, este distinto comportamiento muestra que la región rica en A-T debe tener una longitud de en torno 20 pares de bases o más para que estructuras como las burbujas puedan formarse y mantenerse, tal y como ya fue argumentado cualitati-

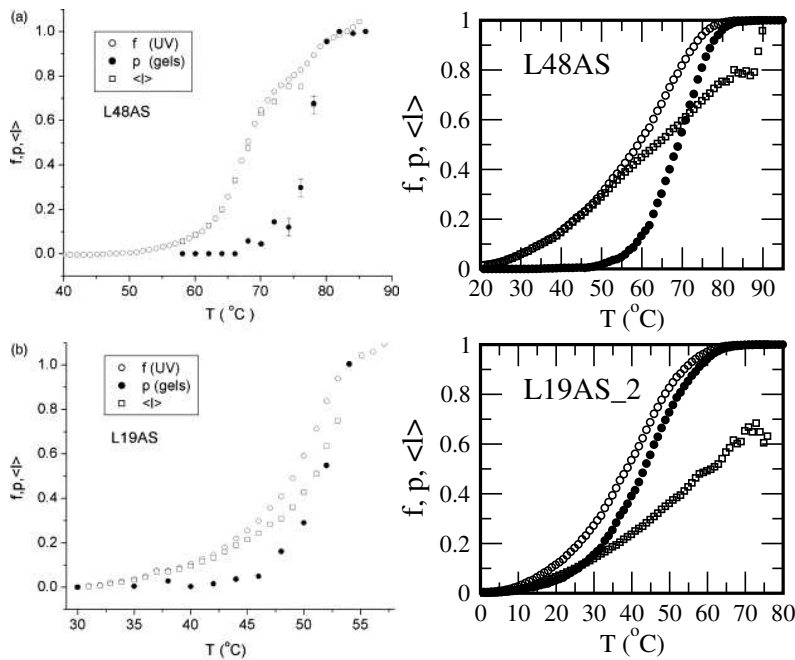


Figura 6.5: Curvas de desnaturalización de las secuencias L48AS y L19AS.2. Los símbolos son iguales que en la figura 6.3. Las figuras de la izquierda son el resultado experimental de las referencias citadas en el texto y las de la derecha el resultado de nuestras simulaciones.

vamente en las referencias (Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004). Para aclarar esto mejor en la figura 6.4 mostramos σ en función de la temperatura y σ_{av} en función de L^1 , la longitud de la secuencia. Como ya se ha dicho, σ representa la fracción de bases que participan en la formación de burbujas a una temperatura dada. La curva de $\sigma(T)$ para las diferentes secuencias nos muestra que, según en la secuencia la región “blanda” es más corta, el papel de las burbujas es cada vez menos importante. Esto se ve corroborado en la curva de σ_{av} frente a L , en la que un ajuste lineal muestra que la existencia de estados intermedios desaparecería ($\sigma_{av} = 0$) para $L \approx 22$, mostrando así el modelo un excelente acuerdo cuantitativo con los argumentos de las referencias (Zeng et al. 2003; Zeng et al. 2004).

En la figura 6.5 se muestran los resultados para dos de las secuencias con burbuja-al-final (las dos secuencias para las que se mostraron los resultados en la referencia (Zeng et al. 2004)). En las simulaciones se ve el problema que tiene el modelo de abrirse demasiado en los extremos (comprobado también observando las curvas de $\langle h_i \rangle$). En estas curvas el problema se aprecia porque a temperaturas

¹Llamamos L a lo que hasta ahora hemos venido llamando N para tener la misma notación que en las gráficas experimentales.

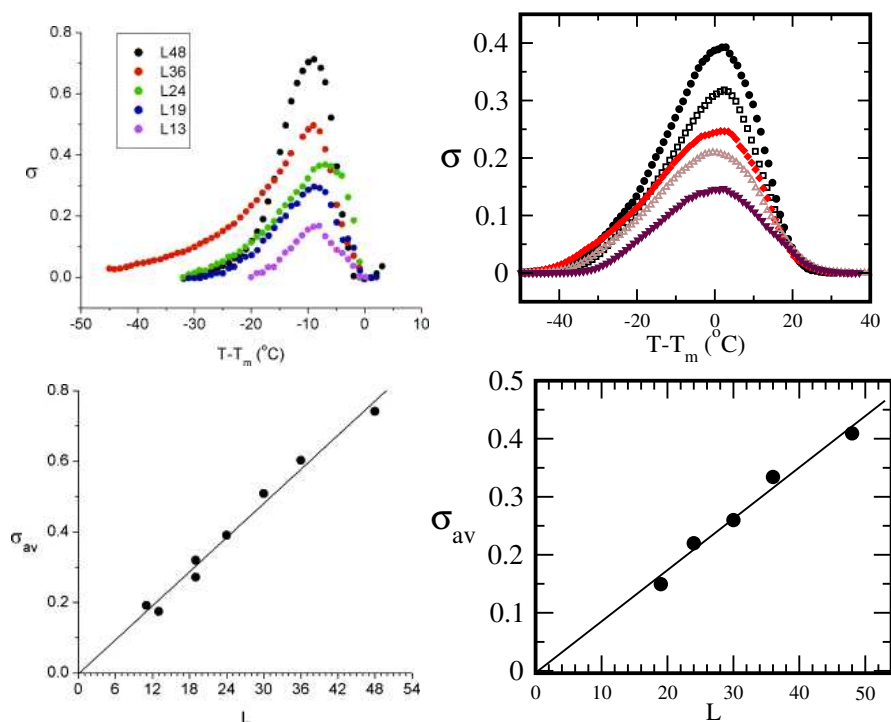


Figura 6.6: Figura superior derecha: resultados de nuestras simulaciones para $\sigma = f - p$ en función de $T - T_m$ (T_m es la temperatura de desnaturalización) para las secuencias L48AS (círculos, curva superior), L36AS (cuadrados, segunda curva por arriba), L30AS (rombos, tercera curva por arriba), L24AS (triángulos apuntados hacia arriba, segunda curva por abajo) y L19AS2 (triángulos apuntados hacia abajo, curva inferior). La figura superior izquierda es el resultado experimental de las referencias citadas. Figuras inferiores: σ_{av} en función de L . La figura de la izquierda es el resultado experimental de las referencias citadas, la de la derecha el de nuestras simulaciones.

muy bajas la fracción de pares de bases abiertas es ya importante, lo que en una molécula tan corta como L19AS_2 lleva a que la fracción de moléculas desnaturalizadas sea también importante. A pesar de este problema, se observa que el acuerdo cualitativo entre simulación y experimento es todavía bueno. Incluso detalles como la meseta en la función $l(T)$ para $l \approx 0.8$ que se observa en los resultados experimentales de la secuencia L48AS aparecen reflejados en las simulaciones. Para que el problema con los extremos no tenga tanta importancia en los resultados, en la figura 6.6 representamos $\sigma(T - T_m)$ para las distintas secuencias con burbuja-alfinal, y σ_{av} frente al tamaño de la secuencia L para estas mismas moléculas. En la curva de σ vemos que de nuevo la importancia de las burbujas decrece al considerar secuencias más cortas, aunque ahora la diferencia no es tan acusada como en el caso de burbujas-en-el-medio. Tanto en los resultados experimentales como en las simulaciones se ve que el ajuste lineal a la curva de σ_{av} frente a L muestra que el valor $\sigma_{av} = 0$ es compatible con $L \approx 1$. Esto significa que cuando las burbujas están en el borde de la molécula, son estructuras estables para cualquier tamaño de la molécula, por corta que ésta sea, y que una transición puramente entre dos estados (abierto-cerrado, sin la existencia de estados intermedios) sólo sería posible en el límite $L \approx 1$ (en el que, evidentemente, no puede haber estados intermedios).

6.1.5. Conclusiones

Hemos visto que el modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop, sin ningún tipo de ajuste ni elección de parámetros, reproduce con fidelidad resultados experimentales sobre la desnaturalización térmica de secuencias cortas de ADN y el papel que juegan en ella los estados intermedios. Esto demuestra que los ingredientes de este modelo, la interacción entre las bases por medio de los enlaces de hidrógeno y el papel de la diferencia de entropía entre la fase cerrada de la molécula (dsDNA) y la abierta (ssDNA), debida en buena parte a la interacción de apilado en el dsDNA, son suficientes para explicar no sólo la desnaturalización, sino incluso detalles como la formación de burbujas. Estos resultados suponen un éxito del modelo, sobre todo teniendo en cuenta que otros intentos de modelar teóricamente los estados intermedios en el régimen de pre-desnaturalización lo hacen introduciendo términos *ad hoc* para favorecer o penalizar explícitamente la aparición de burbujas, y luego ajustan el modelo a experimentos para deducir los valores de los parámetros de estos términos *ad hoc*. Es más, los resultados aquí presentados muestran que el modelo es útil a la hora de describir secuencias cortas de ADN, y no sólo secuencias muy largas.

Entre los aspectos experimentales que el modelo reproduce con éxito, hay dos que merecen ser destacados: el hecho de que las burbujas que aparecen en el interior de las secuencias necesiten un tamaño mínimo de $L \approx 22$ pares de bases para ser estables, y la predicción de que una transición en la que sólo haya dos estados, completamente abierto o cerrado (sin la existencia de estados intermedios) es sólo posible en el límite de un único par de bases, $L = 1$.

6.2. Propiedades estructurales de cadenas individuales de ADN

A pesar de la atención que ha recibido durante las últimas décadas el estudio teórico de la estructura y propiedades físicas de la molécula de ADN (Azbel 1979; Dauxois 1993; Dauxois y Peyrard 1995; Ivanov et al. 2004; Kittel 1969; Peyrard y Bishop 1989; Poland y Scheraga 1966a; Poland y Scheraga 1966b; Poland 2004; Richard y Guttman 2004; Santa Lucia Jr. 1998), los estudios realizados en el caso de cadenas individuales de ADN (ssDNA) han sido escasos, y sólo recientemente se han publicado algunos trabajos en este campo (Ansari et al. 2001; Chen et al. 2004; Cuesta-López et al. 2005; Kumar et al. 2005; Sain et al. 2004; Sheng et al. 2002; Sheng et al. 2003; Sheng et al. 2004; Tsao et al. 2003). Todos los modelos citados de la doble cadena de ADN (dsDNA) se limitan a interacciones locales (“a próximos vecinos”), y no tienen en cuenta las propiedades de las cadenas individuales, o, cuando lo hacen, tratan el ssDNA como un polímero flexible. Sin embargo, entender correctamente las propiedades del ssDNA es crucial para la comprensión de procesos biológicos tan importantes como como la replicación o la transcripción del ADN. Una de las estructuras más importantes que puede formar una cadena de ssDNA son las horquillas. Las bases complementarias de los extremos que se encuentran enlazadas entre sí en una horquilla forman el *tallo* de la horquilla, y el resto de las bases que no se encuentran ligadas a otras forman el *bucle*. En el esquema de horquilla mostrado en la figura 1.3 (página 8) se distinguen claramente el tallo y el bucle. Además de su papel en el estudio de las propiedades del ssDNA, las horquillas pueden ser sondas muy sensibles para secuencias cortas de ADN: un bucle que sea complementario a la secuencia que se desea reconocer puede ligarse con ella. Las horquillas pueden participar en muchas funciones biológicas, como la regulación de la expresión de los genes (Zazopoulos et al. 1997), la recombinación del ADN (Froelich-Ammon et al. 1994), y en procesos mutagénicos (Trinh y Sinden 1993). Incluso se ha propuesto la utilización de horquillas en la lucha contra el virus del SIDA (Tang et al. 1993).

En esta sección se propondrá un modelo de ssDNA en el que todas las bases pueden interaccionar entre ellas, y al mismo tiempo la rigidez de la molécula y su dependencia de la secuencia genética estarán incluidas en el modelo. Se compararán simulaciones por ordenador del modelo con los resultados experimentales de las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000; Wallace et al. 2001) para determinar cuáles son los efectos que gobiernan la formación de horquillas observada en estos experimentos.

6.2.1. Antecedentes experimentales

² En las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000) se estudian las propiedades estáticas y dinámicas de secuencias cortas de ssDNA que tienen la capacidad de formar horquillas. Las secuencias utilizadas en estos experimentos

²En este apartado se explican los resultados experimentales de las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000).

tienen un tallo formado por cinco pares de bases con una secuencia $TTGGG-3'$ en un extremo de la molécula y su secuencia complementaria $5'-CCCAA$ en el otro, tal y como se muestra en la figura 1.3. Se utilizan bucles homogéneos de distintas longitudes desde 8 a 30 bases compuestas por poly(A) (polydesoxiadenosinas) o poly(T) (polydesoxitimidinas) (esto es, todas las bases del bucle son A o todas son T). Colocando un grupo fluorescente en el extremo $5'$ de la molécula y un inhibidor de la fluorescencia en el extremo $3'$ se detecta el estado de la horquilla, pues la fluorescencia sólo se produce cuando la horquilla está abierta y las dos bases de los extremos de la molécula no están ligadas la una a la otra.

A bajas temperaturas estas secuencias se encuentran casi siempre cerradas formando horquillas, mientras que a temperaturas altas la molécula suele encontrarse abierta y las bases del tallo no están ligadas. En las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000) se obtienen las curvas de desnaturalización térmica de las secuencias con bucle de poly(A) y las secuencias con bucle de poly(T) para distintas longitudes (número de bases) del bucle, así como los tiempos de cerrado de la molécula en función de la temperatura para las temperaturas en la región en la que se produce la desnaturalización. En el caso de horquillas, entendemos por desnaturalización la transición por la que se pasa de tener el tallo cerrado, con sus respectivos pares de bases enlazados, al estado en el que la molécula está abierta y, aunque puede haber algunos puentes de hidrógeno entre algunas bases, no se puede decir que el tallo se halle cerrado. En los experimentos mencionados, esto se controla solamente a través del hecho de que estén ligadas entre sí o no las dos bases de los extremos de la molécula. El tiempo de cerrado mide el tiempo promedio que tarda una secuencia abierta (sin los dos extremos ligados) en cerrarse. De la misma forma, el tiempo de apertura mide el tiempo que tarda una secuencia cerrada en abrirse. Finalmente, se introduce una base de citosina (C) como defecto en distintas posiciones del bucle de poly(A), y se miden los tiempos de cerrado de las secuencias con este defecto. A partir de los resultados experimentales se pueden extraer las siguientes propiedades de la formación de horquillas:

- Las secuencias con bucles más largos se desnaturalizan a temperaturas más bajas que las que tienen bucles cortos.
- Poly(A) se desnaturaliza a una temperatura más baja que poly(T).
- Las curvas de desnaturalización de secuencias cortas de poly(A) y poly(T) son muy parecidas, pero se vuelven más y más diferentes a medida que se estudian bucles más largos. Esto, junto con el hecho de que la temperatura de desnaturalización es siempre más baja para poly(A) que para poly(T) (ligeramente inferior para moléculas cortas, bastante más baja para las largas) implica que la dependencia de la temperatura de desnaturalización con el tamaño del bucle es más acusada para poly(A) que para poly(T).
- Las curvas de desnaturalización de poly(A) y poly(T) para bucles de la misma longitud son muy parecidas en la zona de altas temperaturas de la curva,

donde casi todas las moléculas están abiertas, pero son siempre diferentes (muy diferentes para bucles largos) cuando la fracción de moléculas cerradas es más de la mitad (la zona de bajas temperaturas de la curva). Esto es un hecho experimental importante sobre el que no se había llamado la atención explícitamente antes y que necesita una interpretación.

- Los tiempos de apertura son independientes de la longitud del bucle o de su composición.
- Los tiempos de cerrado crecen con la inversa de la temperatura en la región de la curva de desnaturalización donde la fracción de moléculas cerradas es ya importante. Fuera de este rango de temperaturas no se dan datos experimentales. En la referencia (Wallace et al. 2001) se estudian este mismo tipo de secuencias, se muestra la dependencia de los tiempos de cerrado con las condiciones del solvente, y se encuentran comportamientos que no son de tipo Arrhenius para algunas de estas condiciones, al contrario de lo observado (para un único tipo de solvente) en las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000).
- Los tiempos de cerrado son mayores para bucles mayores.
- Los tiempos de cerrado para poly(A) son mayores que para bucles de poly(T) de la misma longitud.
- Los bucles de poly(A) con el defecto de C tienen tiempos de cerrado más cortos que el bucle sin defecto.

Cualquier modelo que intente describir correctamente la dinámica del ssDNA debe reproducir todas las características anteriores. Lo que es más, semejante modelo tendría un valor no sólo descriptivo, sino que arrojaría luz sobre los procesos físicos y las interacciones que gobiernan el comportamiento del ssDNA, muy mal entendidas aún.

Otra magnitud que se muestra en la referencia (Goddard et al. 2000) es la entalpía de cerrado frente a la longitud del bucle. Sin embargo, para derivar esta magnitud a partir de los datos experimentales es necesario interpretarlos en función de una teoría en la que la transición de desnaturalización de las horquillas es básicamente una transición entre dos estados, el de correctamente cerrado o el de completamente abierto. Este modelo y las predicciones resultantes no son aceptadas por otros autores (Ansari et al. 2002), y por lo tanto no incluimos esta entalpía entre los resultados que un modelo teórico deba reproducir. Es más, ya vimos en la sección anterior que estas transiciones entre dos estados no son posibles.

6.2.2. Modelo

Describir el problema por medio de un modelo expresable como una serie de ecuaciones cerradas a partir de las cuales se pueda extraer información analítica

parece estar más allá del estado de comprensión actual de la fenomenología observada. La principal diferencia entre el modelado de la desnaturalización del dsDNA y el de las horquillas de ssDNA es que mientras que en el dsDNA podemos despreciar el efecto de bases que forman pares con la base que no les corresponde, en el ssDNA hay que considerar el proceso completo de ensamblado entre las bases. Se debe estudiar el proceso mediante el cual cada base encuentra su pareja, y esto incluye la posibilidad de estados incorrectamente emparejados (*mismatches* en inglés). Debido a esto, como primer paso para abordar el problema nos hemos decidido por un modelo computacional. En este punto, una buena idea podría ser recurrir a un modelo que reprodujese la fuerzas atómicas en la horquilla y simularlo mediante dinámica molecular. El problema de esto es que las escalas de tiempo del ensamblaje pueden ser muy largas (cientos de μs , por ejemplo), esto es, muchos órdenes de magnitud mayores que las escalas de tiempo típicas en la dinámica de una macromolécula. El estudio utilizando este sistema implicaría simulaciones muy largas y recursos computacionales que están más allá de nuestra actual capacidad. Es más, aún teniendo éxito en simular la dinámica del ssDNA con este método, nos daría poca información de lo que sucede en un nivel más mesoscópico, como el de las bases que componen la molécula.

Todas estas consideraciones nos han llevado a abordar el problema desde un punto de vista más mesoscópico, escogiendo como las unidades de nuestro modelo las bases nitrogenadas que componen la molécula de ssDNA. Para acelerar más las simulaciones, usaremos un modelo de red, en el espíritu de los modelos de red utilizados para estudiar el plegamiento de proteínas. Precisamente en el contexto del plegamiento de proteínas, se ha demostrado (Park y Levitt 1995) que modelos de red y modelos continuos de complejidad comparable tienen la misma precisión describiendo la estructura de una molécula. Por esta razón hemos decidido modelar la molécula de ssDNA como una cadena de bases en la que cada base ocupa un nodo de una red cúbica centrada en las caras (fcc), que puede ser entendida también como una red triangular en tres dimensiones. Bases consecutivas en la secuencia ocupan siempre nodos vecinos en la red, de tal forma que en nuestro modelo se desprecian los posibles cambios en la longitud de la molécula. En una red fcc, cada nodo tiene 12 próximos vecinos, lo que permite una representación precisa de la estructura de moléculas. Es más, en una red fcc todas las bases pueden ser vecinas de cualquier otra base, a diferencia de lo que ocurre en una red cúbica simple, en la que sólo bases con distinta paridad en el ordenamiento de la secuencia pueden ser vecinas, restringiendo así enormemente las posibles interacciones. Otra ventaja de la red fcc es que permite la formación de ángulos en la cadena con cuatro posibles valores: 60, 90, 120 y 180 grados, lo que permite describir la rigidez y resistencia al doblado con un realismo imposible en la red cúbica simple. Finalmente, la superioridad de la red fcc en la representación de moléculas con respecto a otras posibilidades como la red cúbica simple se ha demostrado (Covell y Jernigan 1990) comparando estructuras de moléculas reales con las que se pueden formar en una red.

Técnica de simulación

Queremos estudiar la dinámica de las horquillas de ADN: tiempos de apertura y cerrado. Para conseguir este objetivo, la primera opción parece ser la realización de simulaciones de dinámica molecular. En caso de tener un modelo no definido sobre una red, esta posibilidad se consideraría seriamente, pero para aprovechar al máximo las cualidades del modelo de red con simulaciones rápidas la mejor opción es recurrir a simulaciones de Monte Carlo. Se ha demostrado que el algoritmo de Metropolis con movimientos locales es equivalente a una solución numérica de la ecuación de Fokker-Planck (Kikuchi et al. 1991), y de este modo su utilidad no se limita sólo al estudio de estados de equilibrio, sino que puede utilizarse también para estudios dinámicos. Se ha mostrado también en problemas de plegamiento de proteínas que la dinámica de Monte Carlo de modelos de red proporciona secuencias de plegamiento consistentes con las que se obtienen a partir de la dinámica molecular de modelos continuos (Rey y Skolnick 1991), siempre y cuando los movimientos utilizados en el algoritmo de Monte Carlo sean *locales*, esto es, conlleven solamente el movimiento de partículas (bases en nuestro problema) a posiciones vecinas. Para conseguir esto, en nuestro modelo daremos la posibilidad de moverse a una sola base en cada paso del algoritmo, y sólo podrá hacerlo a un nodo de la red vecino de su posición.

La propuesta de movimientos en la simulación de Monte Carlo se hace de la siguiente manera: se escoge una base i aleatoriamente, y se propone su movimiento a un nodo vecino de tal forma de tal forma de que la distancia a las bases $i - 1$ e $i + 1$ siga siendo unidad. Si el nodo en cuestión está ya ocupado el movimiento se rechaza automáticamente. Esto implica directamente que para bases que estén en el vértice de un ángulo de la cadena de 60 ó 120 grados hay una única posibilidad de movimiento. Para bases en el vértice de un ángulo de 90 grados hay dos posibilidades, de las cuales se escoge una al azar. Las bases colocadas en el vértice de un ángulo de 180 grados no pueden moverse, para hacerlo deben esperar a que lo haga una base vecina y cambie el ángulo formado. Si la base i escogida es una base del extremo de la secuencia, se escoge con igual probabilidad entre los cuatro movimientos que la topología de la red le permite. En cualquier caso, el movimiento propuesto se acepta o rechaza utilizando la probabilidad de Metropolis:

$$\begin{cases} e^{-\beta\Delta E} & \text{si } \Delta E > 0, \\ 1 & \text{en caso contrario,} \end{cases} \quad (6.6)$$

donde $\Delta E = E_{nueva} - E_{vieja}$ es la diferencia de energía entre la configuración nueva y la vieja, y $\beta = 1/k_B T$ es la inversa de la temperatura multiplicada por la constante de Boltzmann. Este algoritmo de Monte Carlo (cadena en una red fcc) ya fue propuesto en las referencias (Gront et al. 2000; Gront et al. 2001) para un modelo físico algo distinto en el contexto del plegamiento de proteínas. Su principal ventaja consiste en ser un algoritmo local que se puede implementar de forma muy eficiente utilizando una tabla de los movimientos permitidos en función de las posiciones de las bases $i - 1$ e $i + 1$.

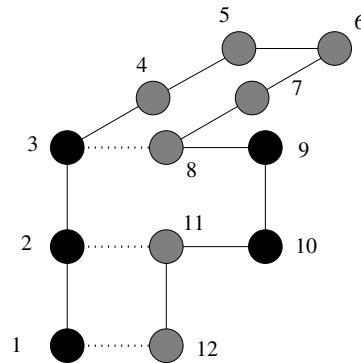


Figura 6.7: Representación esquemática de una cadena de ssDNA en el modelo propuesto. Las líneas continuas unen bases consecutivas en la secuencia, las líneas de puntos indican enlaces de hidrógeno entre bases complementarias. Las bases 4, 5, 6, 7, 9 y 10 están *desparejadas* en el sentido que se define en el texto. Las bases 1, 2, 3, 8, 11 y 12 están *emparejadas*. Además, la base 2 está *cerrada* en el sentido descrito en el texto, al estar emparejada y estarlo también las bases 1 u 3. Todas las bases excepto la 2 están *sin cerrar*.

Una ventaja final de usar simulaciones de Monte Carlo es la posibilidad de usar la técnica de templado paralelo para estudiar las propiedades de equilibrio del problema, como las curvas de desnaturalización. Además, esto permitirá comparar los resultados de las simulaciones dinámicas (sin usar el templado paralelo, que no conserva la dinámica) con los obtenidos utilizando el templado paralelo, que es mucho más eficiente. De esta forma podremos establecer la validez de nuestras simulaciones dinámicas.

Modelo físico

Se definirá el modelo dando una expresión de la energía de cada configuración posible, y esta expresión contendrá todas las interacciones y efectos presentes en el modelo. A partir de esta expresión de la energía se calculan las probabilidades de aceptación de los movimientos de Monte Carlo en la ecuación (6.6).

Debemos incluir en el modelo la interacción por medio de enlaces de hidrógeno entre bases complementarias: A-T y G-C. Una base i no puede formar un enlace de hidrógeno con las bases en las posiciones $i - 1$ e $i + 1$, para evitar interacciones no físicas en la molécula entre bases vecinas en la secuencia. Una base forma un enlace de hidrógeno en cuanto tiene en un nodo vecino de la red una base de tipo complementario, siendo la energía de este enlace H_{AT} o H_{GC} dependiendo del tipo de par. La única restricción es que una base sólo puede formar un enlace de hidrógeno con una única base complementaria. Una vez formado un enlace,

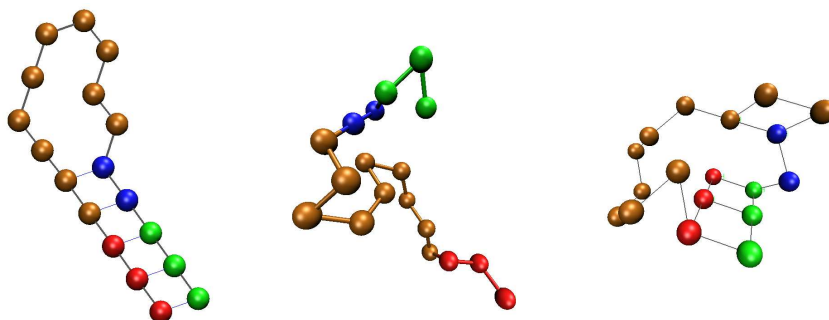


Figura 6.8: Horquilla correctamente cerrada (izquierda), completamente abierta (centro) y con emparejamientos incorrectos (derecha) en simulaciones de Monte Carlo del modelo propuesto. Obsérvese que en esta última las tres bases de cada extremo están emparejadas entre sí en el orden opuesto al correcto, y una base del tallo está emparejada con una del bucle.

este dura mientras las dos bases sigan estando en nodos vecinos, y ninguna puede formar un enlace de hidrógeno nuevo hasta que no se rompa el que tiene formado. Para distinguir entre las propiedades físicas del ssDNA y el dsDNA, definimos dos tipos de bases: *emparejadas*, que son las que están ligadas a otra base por medio de un enlace de hidrógeno, y *desparejadas*, que son las que no tienen ningún tipo de enlace de hidrógeno. Sin embargo, cuando una base i está emparejada pero las bases $i - 1$ e $i + 1$ están desparejadas, estamos en una situación muy alejada de las propiedades físicas del dsDNA. Por tanto, diremos que una base i está *cerrada* cuando está emparejada y al mismo tiempo las bases $i - 1$ e $i + 1$ están emparejadas. En la figura 6.7 pueden verse ejemplos de lo que queremos decir con *emparejada*, *desparejada* y *cerrada*. Podemos decir que las bases cerradas tienen propiedades de dsDNA en lugar de ssDNA, como por ejemplo una rigidez mayor debido a interacciones más fuertes con las bases vecinas en la secuencia. Así pues, la otra contribución a la energía de la secuencia además de la debida a los enlaces de hidrógeno estará dada por la energía de doblado de cada base, que dependerá del ángulo de la cadena en cuyo vértice esté la base, de si la base está cerrada o no y del tipo de base (A, T, G o C). De esta forma, se incluye en el modelo la rigidez de la molécula, su posible dependencia de la secuencia genética y la diferencia entre las conformaciones de ssDNA y dsDNA. Se puede escribir la energía de una molécula compuesta de N bases de la siguiente forma:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N a_i H(B_i) + \sum_{i=2}^{N-1} \left[a_{i-1} a_i a_{i+1} E_c(\theta_i, B_i) + [1 - a_{i-1} a_i a_{i+1}] E_u(\theta_i, B_i) \right], \quad (6.7)$$

donde $a_i = 1$ si la base i está emparejada y $a_i = 0$ en otro caso, θ_i es el ángulo de la base i (60, 90, 120 o 180 grados), B_i es el tipo de base (A, T, G o C), $H(B_i)$ es la energía del enlace de hidrógeno que puede formar una base de tipo B_i ($H(A) = H(T) = H_{AT}$ y $H(G) = H(C) = H_{GC}$), $E_c(\theta_i, B_i)$ es la energía de una base cerrada de tipo B_i formando un ángulo θ_i y $E_u(\theta_i, B_i)$ es lo mismo para una base sin cerrar.

El acoplamiento efectivo entre bases consecutivas dado por el factor $a_{i-1}a_i a_{i+1}$ en la ecuación (6.7) hace posible distinguir localmente entre configuraciones de tipo ssDNA o dsDNA. De esta forma se tienen en cuenta sus distintas propiedades físicas, especialmente la interacción de apilado, que es posible que juegue un papel importante en la rigidez de la molécula. La rigidez (y de esta forma la interacción de apilado) se tiene en cuenta explícitamente dando distintos valores a las energías correspondientes a distintos ángulos.

En la figura 6.8 se muestran tres ejemplos de configuraciones producidas por las simulaciones del modelo: una correctamente cerrada, otra completamente abierta y otra con emparejamientos incorrectos.

6.2.3. El papel de los emparejamientos incorrectos

En las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000) los autores interpretan sus resultados experimentales únicamente sobre la base de la dependencia de la rigidez con las bases que forman la secuencia, despreciando el papel de los emparejamientos incorrectos de bases (esto es, los que no son nativos del estado fundamental de la molécula). Tal y como lo ven ellos, el cambio de un bucle de poly(A) por uno de poly(T) no debería afectar a la contribución de los estados incorrectamente emparejados. Aquí se verá, utilizando un ejemplo, que este no es el caso en el modelo que se ha propuesto: no es simétrico bajo el intercambio poly(A)-poly(T). Creemos que en la naturaleza sucede lo mismo.

En la figura 6.9 se muestran dos configuraciones similares, la de la izquierda con un bucle de poly(T) y la de la derecha con uno de poly(A). Ambas secuencias deben ser consideradas como parte de una secuencia como la mostrada en la figura 1.3. En ellas las bases del tallo no están correctamente emparejadas: en el caso de poly(T), la última A del tallo está emparejada con una T del bucle; en el caso de poly(A), es la última T del tallo la que está emparejada con una A del tallo. Esto hace que en la secuencia de la izquierda tengamos una A cerrada, mientras que en la de la derecha tenemos una T cerrada. Si aceptamos que poly(A) y poly(T) tienen distinta rigidez en el ssDNA, lo que en nuestro caso es equivalente a decir que sus rigideces en el bucle son distintas, entonces debemos admitir también que cuando A y T están en una configuración cerrada, que en cierto sentido es más como el dsDNA que como el ssDNA, la interacción de apilado debe jugar un papel impor-

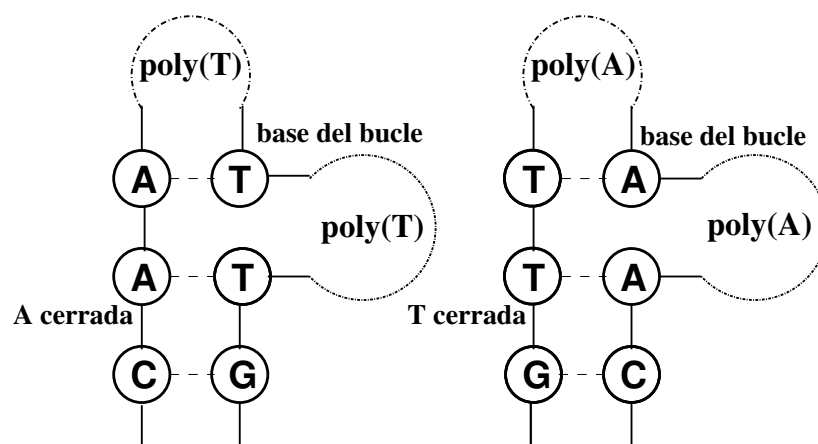


Figura 6.9: Representación esquemática de dos secuencias con emparejamientos incorrectos, una con un bucle de poly(T) y otra con un bucle de poly(A). Las líneas discontinuas uniendo bases representan enlaces de hidrógeno. En el texto se explica que, a pesar de la aparente simetría entre estas dos configuraciones, no son equivalentes.

tante y la diferencia entre A y T debe ser aún mayor que cuando están en el bucle. Las configuraciones en la figura 6.9 son sólo ejemplos; se pueden encontrar otros muchos que muestran esta propiedad general: en la secuencia poly(T) de las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000), las bases A del tallo se pueden emparejar incorrectamente con las bases T del bucle. Esto resulta en configuraciones donde las bases A tienen una fuerte interacción de apilado, mientras que las bases T no tienen suficientes bases con las que emparejarse y no quedan sujetas a una interacción tan fuerte. De la misma forma, en la secuencia de poly(A) son sólo las T del tallo las que pueden quedar en configuraciones cerradas y tener una interacción fuerte de apilado. La adenina es una purina, que es una base de tamaño bastante mayor que la timina, que es una pirimidina. Esto hace que la interacción de apilado que sufren A y T sean distintas, y este tipo de emparejamientos incorrectos rompe la posible simetría entre las secuencias de poly(A) y poly(T) que existe cuando no se tiene en cuenta la rigidez del ssDNA. Por lo tanto, los emparejamientos incorrectos deben jugar un papel en la dinámica de la molécula y en la interpretación de resultados experimentales. Sólo un análisis detallado de los datos experimentales, a ser posible con la ayuda de modelos teóricos que no propongan *a priori* la dependencia de la rigidez con la secuencia o el papel de los emparejamientos incorrectos como las explicaciones únicas de la fenomenología observada, pueden decir si efectos como el papel de los emparejamientos incorrectos son importantes o no.

Cuadro 6.2: Parámetros de las simulaciones mostradas. Para los enlaces de hidrógeno se ha utilizado $H_{AT} = -0.12$ y $H_{GC} = -0.18$. Los valores se dan en eV.

	180°	120°	90°	60°
$E_u(A)$	0.0	0.0	0.01	0.02
$E_u(T)$	0.0	0.0	0.01	0.02
$E_u(G)$	0.0	0.0	0.01	0.02
$E_u(C)$	0.0	0.0	0.01	0.02
$E_c(A)$	-0.06	1.2	12.0	120.0
$E_c(T)$	-0.03	1.2	12.0	120.0
$E_c(G)$	-0.09	1.8	18.0	180.0
$E_c(C)$	-0.045	1.8	18.0	180.0

6.2.4. Resultados

Como consecuencia del método experimental utilizado, en las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000), se considera que una secuencia está desnaturalizada (abierta) cuando las dos bases de los extremos de la secuencia no están ligadas entre sí por un enlace de hidrógeno. Para comparar mejor las simulaciones de nuestro modelo con los resultados experimentales, nosotros utilizamos el mismo criterio para definir el estado de una molécula (*abierta* o *cerrada*), sin tener en cuenta el estado del resto de bases de la secuencia. En este sentido ³ se definen también los tiempos de apertura (el tiempo medio que una secuencia cerrada tarda en abrirse) y los tiempos de cerrado (el tiempo medio que una secuencia abierta tarda en cerrarse).

En las referencias (Bonnet et al. 1998; Goddard et al. 2000) se interpreta toda la fenomenología descrita en el apartado 6.2.1 como un efecto solamente de la dependencia de la rigidez con la secuencia, esto es, del hecho de que sea diferente en los bucles de poly(A) y poly(T). Para confirmar o rebatir esta interpretación utilizando nuestro modelo, hemos realizado simulaciones en las que los parámetros de las bases A y T son los mismos cuando están cerradas ($E_c(A, \theta) = E_c(T, \theta)$), y la única diferencia es que tienen distinta energía cuando están sin cerrar ($E_u(A, \theta) \neq E_u(T, \theta)$). Estas simulaciones (de las que por simplicidad no mostramos los resultados) reprodujeron correctamente el descenso de la temperatura de desnaturalización cuanto mayor era el tamaño del bucle, e incluso se observó que la temperatura de desnaturalización era más baja para poly(A) que para poly(T). Pero a pesar de que se intentaron varios valores para los distintos parámetros, el intento de reproducir los experimentos (al menos cualitativamente) fue un fracaso: las curvas de poly(A) tenían la misma forma que las curvas de poly(T), simplemente desplazadas a temperaturas más bajas. Por ningún lado se observó la coincidencia entre las dos curvas que debería existir en la parte de temperaturas más altas de la curva

³No confundir las *moléculas* cerradas y abiertas con las *bases* cerradas y sin cerrar.

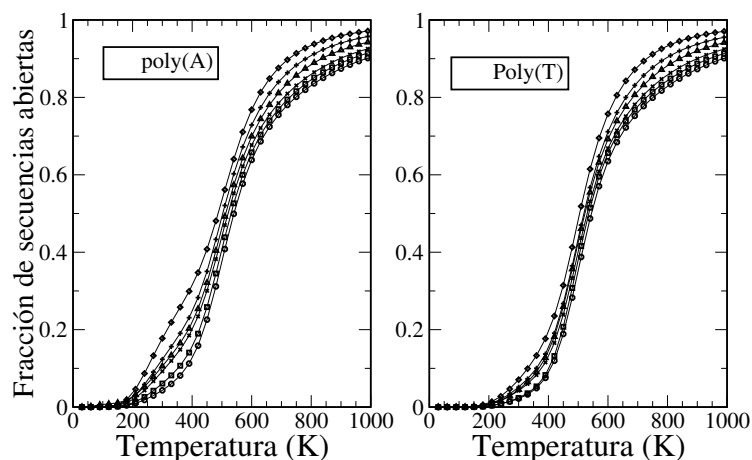


Figura 6.10: Curvas de desnaturalización de poly(A) y poly(T), obtenidas de las simulaciones del modelo. Los distintos símbolos corresponden a diferentes longitudes del bucle: $\circ = 8$, $\square = 10$, $\times = 12$, $\triangle = 16$, $+$ = 21 y $\diamond = 30$.

de desnaturalización. Así pues, la primera conclusión que se desprende de nuestro modelo es que la diferente rigidez de los bucles de poly(A) y poly(T) no es suficiente para explicar los resultados experimentales. A posteriori, un razonamiento heurístico indica que la distinta rigidez de los bucles no podía explicar por sí sola los experimentos: si así fuera, el efecto debería aparecer igualmente tanto en las temperaturas en las que la fracción de moléculas abiertas es alta como en las que es baja. Esto es exactamente lo que se vio en nuestras simulaciones. Por lo tanto, hace falta introducir un efecto que discrimine entre la situación en que hay muchas bases emparejadas (temperaturas bajas) y aquella en que no las hay (temperaturas altas). Como ya vimos en el apartado 6.2.3, este efecto lo introducen los emparejamientos incorrectos.

Para estudiar este efecto, se han realizado multitud de simulaciones con diferentes valores de los parámetros, de las que se muestran los resultados obtenidos con los parámetros recogidos en el cuadro 6.2. Para evitar que la rigidez del bucle enmascare el efecto que queremos estudiar, los parámetros de todas las bases sin cerrar son iguales, en particular los de A y T ($E_u(A, \theta) = E_u(T, \theta)$). Una base del bucle nunca puede estar cerrada (en nuestro sentido), así que con esta elección conseguimos que los bucles de poly(A) y poly(T) sean equivalentes en lo que a rigidez se refiere. Estas simulaciones no pretenden ser realistas: la distinta rigidez del bucle puede jugar un papel, como de hecho parecen indicar los resultados experimentales de la referencia (Mills et al. 1999).

En la figura 6.10 mostramos las diferentes curvas de desnaturalización obte-

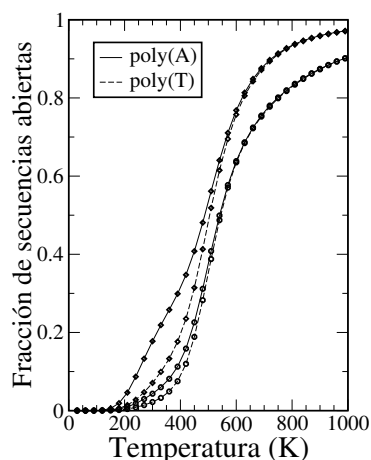


Figura 6.11: Comparación de las curvas de desnaturalización de poly(A) y poly(T). Las longitudes del bucle de las secuencias simuladas están dadas por los símbolos: $\circ = 8$ y $\diamond = 30$.

nidas a partir de simulaciones de Monte Carlo con templado paralelo de nuestro modelo. En esta ocasión se ha utilizado un procedimiento más sencillo para el algoritmo de templado paralelo que en otras simulaciones recogidas en esta memoria: se ha definido desde el principio el conjunto de temperaturas que tendrán las réplicas y se ha intentado un intercambio entre réplicas tras cada paso de Monte Carlo (dar, en promedio, una oportunidad a cada base de moverse). Se ha comprobado a posteriori que el resultado de las simulaciones es consistente y que el intercambio de réplicas entre las distintas temperaturas se produce de forma eficiente. La escala artificial de temperaturas en la que se produce la desnaturalización en nuestras simulaciones no debe ser tenida en cuenta: ya hemos dicho que estas simulaciones todavía no pretenden ser una correcta representación del problema físico, sino que pretendemos caracterizar de forma cualitativa el efecto de los emparejamientos incorrectos. Variando el valor de los parámetros e incluyendo nuevos efectos (como el de la distinta rigidez del bucle) se puede variar esta escala: esto queda para una fase posterior del trabajo. De momento la observación importante es que, tanto de la figura 6.10 como de la figura 6.11, en la que se muestra una comparación directa entre los resultados para poly(A) y poly(T), se desprende que todas las características de las curvas de desnaturalización experimentales enumeradas en la sección 6.2.1 aparecen también en nuestras simulaciones. Así, un segundo resultado de nuestro modelo es que si hubiese que elegir un único efecto para explicar los experimentos, la rigidez del bucle o los emparejamientos incorrectos, sin lugar a duda serían los emparejamientos incorrectos los que explicarían mejor el modo en que se forman las horquillas.

Para estudiar la dinámica del problema y establecer los tiempos característicos

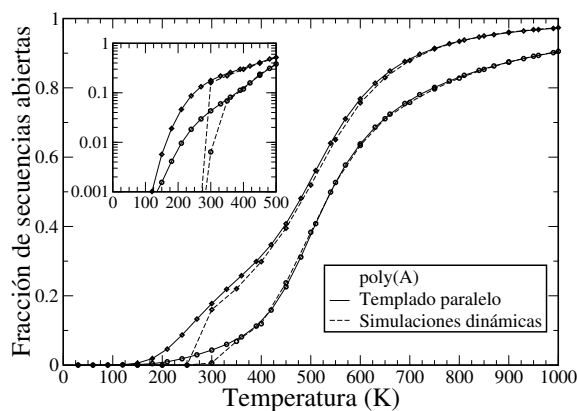


Figura 6.12: Comparación de las curvas de desnaturalización obtenidas a partir de simulaciones que utilizan templado paralelo y simulaciones dinámicas que no lo utilizan. Las longitudes del bucle de las secuencias simuladas están dadas por los símbolos: $\circ = 8$ y $\diamond = 30$. Recuadro: la misma figura en escala semilogarítmica.

del proceso, no se puede utilizar el templado paralelo, por lo que se ha recurrido a simulaciones dinámicas, mucho más lentas y con posibles problemas a bajas temperaturas. En la figura 6.12 comparamos resultados de simulaciones hechas con y sin templado paralelo. Las curvas coinciden bien para temperaturas mayores que $T \approx 350\text{K}$, lo que significa que para $T > 350\text{K}$ se puede confiar en los resultados de las simulaciones dinámicas. Por debajo de esa temperatura, en las simulaciones dinámicas se hace muy difícil abrir las secuencias que se cierran, y el tiempo de simulación (en tiempo de CPU, del orden de 200 veces mayor que el empleado en las simulaciones de templado paralelo) no es suficiente para que la estadística de las simulaciones compense la ralentización de la dinámica. Sin embargo, esto sólo excluye las temperaturas más bajas, con lo cual el intervalo de temperaturas en el que obtenemos resultados dinámicos que no haya que descartar de principio es suficiente. El fracaso en las temperaturas más bajas de las simulaciones dinámicas nos permite llamar la atención de nuevo sobre una de las conclusiones recurrentes de esta memoria: siempre que no haya otra fuente de información con que compararlas (como, en este caso, otras simulaciones utilizando un procedimiento diferente), los resultados de simulaciones deben considerarse con mucha cautela, pues aún siendo correctos (que no es aquí el caso en las temperaturas más bajas) pueden inducir a engaño.

Al igual que en los experimentos, los tiempos de apertura encontrados en las simulaciones son independientes del tipo de bases del bucle o de la longitud de éste, por lo que no tienen especial interés y no se muestran. En la figura 6.13 mostramos el tiempo de cerrado para secuencias con bucles de distinta longitud de poly(A) y poly(T). Se muestran los tiempos en función de $1000/T$, al igual que en la referencia (Goddard et al. 2000). La región que debe compararse con los resultados

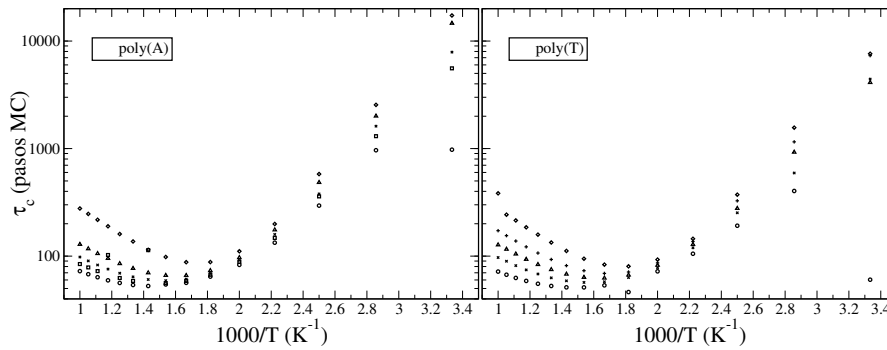


Figura 6.13: Tiempos de cerrado en función de la temperatura para poly(A) (izquierda) y poly(T) (derecha). Los símbolos son los mismos que en la figura 6.10.

de la referencia (Goddard et al. 2000) es la comprendida entre $T \approx 550\text{K}$, que es la temperatura en la que aproximadamente la fracción de moléculas desnaturalizadas es $1/2$ en nuestras simulaciones, y $T \approx 350$, el límite inferior de validez de nuestras simulaciones. Expresado en la forma $1000/T$, eso significa que el rango del eje horizontal de la figura 6.13 que nos interesa es aproximadamente entre 1.8 y 3. Justo en este rango observamos todas las características que se encuentran en los experimentos, enumeradas en el apartado 6.2.1. Para temperaturas mayores encontramos que el comportamiento de los tiempos de cerrado se invierte y pasan a crecer con la temperatura, lo cual está de acuerdo con resultados experimentales de la referencia (Wallace et al. 2001). El que en el límite de temperaturas altas el tiempo de cerrado aumente con la temperatura y en el de bajas disminuya se puede entender fácilmente. A temperaturas muy altas, las interacciones de la molécula pierden importancia ante el comportamiento puramente entrópico, por lo que al aumentar la temperatura se hace cada vez menos probable que la molécula se cierre simplemente debido a las fluctuaciones aleatorias. A temperaturas muy bajas, por el contrario, al descender más la temperatura se ralentiza más la dinámica, por lo que una molécula abierta tarda más en cerrarse.

A partir del resultado de las simulaciones hechas con los parámetros del cuadro 6.2, hemos encontrado que se reproducen cualitativamente todas las características experimentales del apartado 6.2.1. A partir de esto podemos afirmar sin lugar a dudas que los emparejamientos incorrectos y estados intermedios juegan un papel preponderante en la dinámica de horquillas, pero esto no es suficiente para asegurar que sean el único efecto a tener en cuenta, como se asegura en la referencia (Ansari et al. 2001). Nos queda una comprobación por hacer: introducir un defecto de C en distintas posiciones del bucle de poly(A) y ver si el tiempo de cerrado de estas secuencias disminuye respecto al de poly(A) puro, tal y como se encuentra en los experimentos de la referencia (Goddard et al. 2000). Sin embargo, en nuestras simulaciones hemos encontrado justo el comportamiento contrario: al introducir el

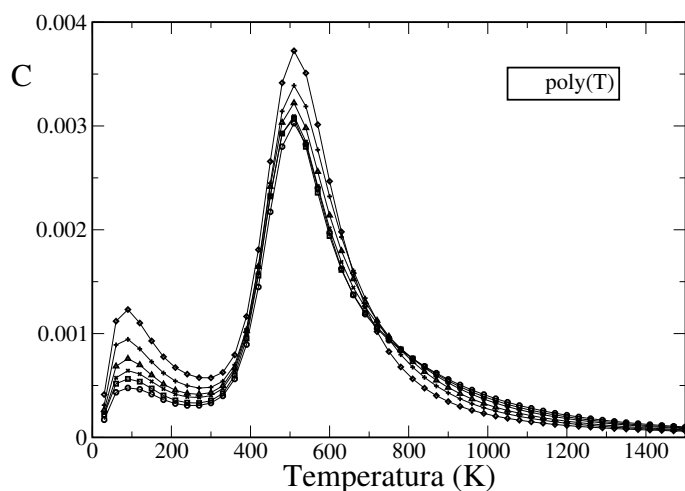


Figura 6.14: Calor específico para las distintas secuencias de poly(T) simuladas, obtenidas a partir de las simulaciones con templado paralelo. Los símbolos son los mismos que en la figura 6.10.

defecto, los tiempos de cerrado aumentan. La explicación es sencilla: el defecto de C forma enlaces de hidrógeno con las G del tallo, alargando de esa forma la duración de los estados intermedios formados y haciendo aumentar el tiempo de cerrado. Por lo tanto, para explicar lo observado en los experimentos es necesario aceptar que la rigidez del bucle también juega un papel en la dinámica. Más concretamente, en la referencia (Goddard et al. 2000) se interpreta que el defecto de C rompe la interacción de apilado entre las A del bucle, favoreciendo de esa forma que el bucle se doble y por lo tanto el que la molécula se cierre.

A partir de nuestras simulaciones podemos hacer algunas consideraciones termodinámicas del modelo. En la figura 6.14 mostramos el calor específico (sin dividir entre el tamaño del sistema) para las secuencias de poly(T) que hemos simulado utilizando templado paralelo. Ahora el calor específico no escala con el tamaño del sistema, porque la parte de la secuencia más importante para su física, el tallo, tiene las mismas bases para todas las secuencias, y con los parámetros del cuadro 6.2 la contribución del bucle es muy pequeña (los valores de E_u son pequeños comparados a los de E_c y con la energía de los puentes de hidrógeno). Hay un pico principal relacionado con la transición de desnaturalización y un pico secundario a bajas temperaturas. Este pico secundario lo hemos interpretado como una anomalía Schottky. En este caso, sería debido a que en temperaturas muy bajas las moléculas adoptan configuraciones que son mínimos locales de la energía libre (que a temperaturas muy bajas es casi lo mismo que decir mínimos locales de la energía).

El movimiento de una base a una configuración de energía mayor es muy poco probable, por lo que la dinámica se encuentra casi congelada en una configuración en la que el tallo esté correctamente cerrado y al bucle le cuesta mucho fluctuar. A temperaturas mayores, las fluctuaciones térmicas son suficientes para descongelar los grados de libertad de las bases del bucle, por lo que se pueden adoptar configuraciones en que bases del bucle pueden formar ángulos de 60 y 90 grados, penalizadas por los parámetros que estamos utilizando. Eso hace que a esas temperaturas la energía aumente rápidamente con la temperatura, causando el pico en el calor específico. Se ha comprobado esta interpretación realizando simulaciones con valores diferentes de $E_u(90^\circ)$ y $E_u(60^\circ)$, viendo que para valores mayores el pico se desplaza a temperaturas mayores y que para valores menores se desplaza a temperaturas menores. Cuando estos parámetros se hacen cero, el pico desaparece.

Otra observación interesante que podemos hacer a partir del calor específico es que el pico principal, relacionado con el proceso de apertura-cierre de la horquilla, comienza a una temperatura aproximada de 300 o 350K. Esto significa que para temperaturas menores el que la horquilla se abra o se cierre es muy improbable, pues la energía involucrada en el proceso es mayor que la energía térmica disponible. Esta es la razón de que por debajo de esas temperaturas las simulaciones dinámicas no funcionen bien: los tiempos característicos crecen exponencialmente, al decaer la probabilidad de que haya cambios entre estados cerrados y abiertos o viceversa. Pero esta misma consideración nos enseña también que ese régimen en el que las simulaciones fallan no nos interesa demasiado: es a temperaturas algo mayores, a las que se desarrolla la física del problema, donde la caracterización del fenómeno nos da la información que buscamos.

6.2.5. Conclusiones

Hemos presentado un modelo nuevo para el estudio de la dinámica de horquillas de ssDNA. El modelo consiste en una cadena lineal de bases que se encuentran en los nodos de una red fcc. Se han realizado simulaciones de Monte Carlo del modelo, a partir de cuyos resultados es posible cuestionar las dos principales teorías sobre el tipo de procesos físicos que dominan la dinámica de las horquillas: la dependencia de la rigidez con la secuencia genética o el efecto de los estados intermedios y emparejamientos incorrectos. Nuestras simulaciones muestran que los emparejamientos incorrectos son el efecto más importante, pero aún así no son suficientes para explicar todas las observaciones experimentales que hay sobre el problema. La Naturaleza tiene por costumbre ser más compleja que las simplificaciones que ideamos para describirla, y a partir de las simulaciones de nuestro modelo parece que la dinámica de horquillas no es una excepción: hay que tener en cuenta los dos efectos mencionados para lograr una caracterización correcta del problema.

IV

Conclusiones

7

Conclusiones y cuestiones abiertas

Si no puedes comprender qué pasa en nuestro mundo estás a punto de aceptar el precio del futuro.

◇ Barón Rojo, *El precio del futuro*. ◇

En esta memoria hemos aplicado la Mecánica Estadística para estudiar algunos modelos de intercaras y de procesos biológicos, con el denominador común de ser sistemas susceptibles de una descripción utilizando hamiltonianos en una dimensión.¹ Se expondrá aquí un breve resumen de las principales conclusiones que se desprenden de la investigación recogida en esta memoria. Estas conclusiones ya aparecen en los capítulos correspondientes, por lo que nos centramos aquí en recopilarlas y discutir el trabajo que queda abierto en cada problema. El trabajo original de esta tesis es el que está recogido en los capítulos 3, 4, 5 y 6.

En el capítulo 3 se introduce el modelo de sine-Gordon para estudiar el crecimiento de superficies e intercaras. El capítulo se consagra al estudio de la versión sin desorden del modelo en una dimensión. A pesar de que está rigurosamente demostrado que en una dimensión el modelo no tiene transición de fase termodinámica, en nuestro estudio se encuentra que para tamaños finitos hay una transición de

¹Excepto en el caso de las horquillas de ADN, que se trata también de un sistema unidimensional pero requiere un modelado más complejo.

fase efectiva, que hemos llamado transición de fase aparente, entre una fase plana a temperaturas bajas y una rugosa a altas. La temperatura de esta transición depende del tamaño del sistema, pero incluso para sistemas de tamaño macroscópico la temperatura a la que se produce sigue siendo claramente distinta de cero. Este resultado sugiere que tal vez sería conveniente replantearse lo que se entiende por transición de fase. La definición habitual (no analiticidad de la energía libre en el límite termodinámico) utiliza el concepto del límite termodinámico. Casos como el estudiado en este capítulo muestran que a veces el límite termodinámico está “demasiado lejos” de la realidad física. Y si esto es cierto para sistemas de tamaño macroscópico, el problema se agrava en el caso de sistemas mesoscópicos (o incluso nanométricos, si pueden aplicarse los métodos de la Mecánica Estadística), tan importantes hoy en día en la fabricación de dispositivos tecnológicos. Por ello, una de las cuestiones abiertas que plantea esta memoria es la extensión del concepto de transición de fase para incluir los fenómenos observados en sistemas finitos.

En el capítulo 4 se repasan resultados existentes en la literatura sobre dos modelos sencillos formulados en el contexto de la transición de mojado de superficies, y sobre el efecto del desorden en uno de los dos modelos. A semejanza del modelo en el que ya está estudiado el desorden, hemos introducido y caracterizado el efecto del desorden en el otro modelo. Después hemos aplicado la versión con desorden de ambos modelos para estudiar el efecto de la secuencia genética sobre la temperatura de desnaturalización del ADN. La perfecta correspondencia entre datos experimentales y la predicción de los modelos nos ha llevado a formular la hipótesis de universalidad en el desorden: a la hora de modelar sistemas desordenados, es más importante incorporar de forma realista el desorden al modelo que extremar el detalle en la introducción del resto de interacciones.

A la hora de incorporar el efecto de la secuencia genética a los modelos estudiados, se ha utilizado la aproximación de que la posición de las bases en la secuencia está completamente descorrelacionada. Sabemos que esto no es cierto, y el siguiente paso que hay que dar en esta línea de investigación es caracterizar teóricamente el efecto de las correlaciones en la secuencia. Dicho en otras palabras: encontrar la relación entre la temperatura de desnaturalización del ADN y la información contenida en el código genético. Aunque tenemos algunos resultados preliminares sobre esto, es deseable encontrar una aproximación que diese información analítica. Otra posibilidad es la utilización de modelos más realistas de ADN, como el de Dauxois-Peyrard-Bishop.

En el capítulo 5 se recogen los resultados que hemos conseguido en el estudio del problema de partida de nuestra investigación: la superrugosidad en el modelo de sine-Gordon. Desde que se planteó este problema en el modelo de sine-Gordon en dos dimensiones hace quince años, todavía no se ha logrado su correcta comprensión. Una de las dificultades podría estar relacionada con que las simulaciones realizadas estaban limitadas por los tamaños de los sistemas simulados, que

podrían ser demasiado pequeños para llegar a mostrar el comportamiento asintótico del sistema para tamaños grandes. Para evitar este problema, hemos propuesto un nuevo modelo en una dimensión, que conjuga propiedades de uno de los modelos del capítulo 4, del cual se demuestra analíticamente que tiene una transición de fase termodinámica, con el acoplamiento y el potencial periódico característicos de sine-Gordon. Primero hemos estudiado la versión sin desorden de este modelo, estableciendo la existencia de una transición de fase termodinámica entre una fase plana a bajas temperaturas y una rugosa a altas. Además, se ha encontrado que la competición entre los distintos efectos que configuran el modelo conduce a la aparición de fenomenología no trivial en la fase plana del modelo, existiendo un rango de temperaturas en el que las propiedades de la interfase descrita (rugosidad, correlaciones) dependen muy débilmente de la temperatura. La relevancia de este hallazgo es la posibilidad de diseñar sistemas que en un intervalo de interés sean robustos ante la variación de la temperatura.

Tras garantizar que el modelo tiene una transición de fase plano-rugosa, se procedió a estudiar el modelo con desorden. De nuevo se encontró una transición plano-rugosa, aunque el desorden tiene el efecto de disminuir la temperatura crítica. También destruye la fenomenología observada en la fase plana sin desorden, pero en cambio introduce nuevos efectos, de tal forma que se puede hablar de una fase plana dominada por el desorden. Las características de esta fase las hemos comparado punto por punto con las de la fase superrugosa del problema en dos dimensiones, tomadas a partir de las simulaciones más recientes encontradas en la literatura. La coincidencia es total, por lo que si no fuese por el hecho de que en dos dimensiones se aprecia una divergencia de la rugosidad con el logaritmo al cuadrado del tamaño del sistema, se podría afirmar sin vacilación que la fase del modelo en dos dimensiones también es plana. Sin embargo, varios detalles de las simulaciones en dos dimensiones, junto con la comparación con las simulaciones de nuestro modelo cuando nos limitamos a escalas espaciales pequeñas, sugieren poderosamente que las simulaciones en dos dimensiones no alcanzan a mostrar el comportamiento asintótico del modelo, o sólo comienzan a hacerlo en los tamaños mayores simulados. De aquí se desprende un resultado importante: la hipótesis de que la fase superrugosa del modelo en dos dimensiones es, al igual que la de nuestro modelo en una dimensión, una fase plana dominada por el desorden.

Una pequeña aclaración es hacer notar que hemos comparado las fases planas de nuestro modelo en una dimensión y de sine-Gordon en dos. Las transiciones de fase de las versiones sin desorden de estos dos modelos son de tipos diferentes, así que nuestra analogía, que se ha mostrado útil para caracterizar la fase rugosa, no es válida para dar información sobre la naturaleza de la transición superrugosa.

De cara al futuro, esta parte de la memoria tiene una continuación muy clara: la simulación del modelo de sine-Gordon en dos dimensiones, utilizando para ello algoritmos especiales y computación en paralelo si es necesario, de modo que se puedan simular sistemas mayores que los estudiados hasta ahora y de esa forma podamos convertir nuestra hipótesis sobre la fase superrugosa en una afirmación sin lugar a dudas.

En el capítulo 6 se ha estudiado en primer lugar el efecto de las burbujas de desnaturalización sobre la transición de desnaturalización del ADN. Para ello se han realizado simulaciones del modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop, utilizando las secuencias genéticas de unas moléculas cortas de ADN que habían sido utilizadas anteriormente para medir experimentalmente este efecto. El resultado de las simulaciones se ha comparado favorablemente con el de los experimentos, lo que ha permitido establecer como base teórica de la fenomenología observada las interacciones del modelo de Dauxois-Peyrard-Bishop: los enlaces de hidrógeno entre las bases, la interacción de apilado entre bases consecutivas de la secuencia, y la diferente rigidez de la doble cadena de ADN y las cadenas individuales. Los efectos más importantes encontrados, tanto en los experimentos anteriores como en nuestras simulaciones, fueron: el hecho de que las burbujas de desnaturalización que aparecen en el interior de una secuencia no sean estables para tamaños menores de 22 pares de bases, y la observación de que una transición de desnaturalización puramente entre dos estados (molécula completamente cerrada o completamente desnaturalizada) sólo es posible en el límite de secuencias compuestas por un único par de bases. La buena comparación entre este modelo relativamente sencillo y los datos experimentales es un nuevo apoyo para nuestra hipótesis de universalidad en el desorden.

La continuación natural de este trabajo es aprovechar las características del modelo para caracterizar termodinámicamente secuencias de ADN de interés. Dado que también hemos observado que el modelo tiene algunos problemas cuando se utilizan condiciones de contorno abiertas, un asunto pendiente es modificar el modelo para solucionar ese problema.

Todos los modelos de los que hemos estado hablando se caracterizan por estar descritos por hamiltonianos en una dimensión de tipo llamado sólido-sobre-sólido. Para completar esta memoria hemos discutido un modelo para el estudio de la formación de horquillas en cadenas individuales de ADN. Aunque también se trata de un sistema unidimensional y en el que el desorden (la secuencia genética en este caso) juega un papel preponderante, se diferencia del resto de trabajo expuesto en esta memoria en que en este caso no es posible reducir el problema a un modelo sólido-sobre-sólido en una dimensión. Para tener en cuenta el hecho de que las bases tienen que buscarse unas a otras en el espacio y se pueden producir emparejamientos incorrectos, hemos propuesto un modelo nuevo, en el que las bases de la cadena ocupan los nodos de una red fcc (por lo tanto, en tres dimensiones). Sobre el efecto que dominaba la dinámica de estas horquillas, se encuentran en la literatura básicamente dos posturas: una defiende que las cadenas individuales de ADN se comportan como un polímero flexible, y que el comportamiento dinámico está dominado por los estados intermedios que se forman debido a los emparejamientos incorrectos; la otra postura defiende que el efecto fundamental es la dependencia de la rigidez de la cadena con la secuencia genética. Realizando simulaciones de Monte Carlo de nuestro modelo y comparándolas con resultados experimentales, hemos corroborado que el efecto más importante es la existencia de estados inter-

medios, pero aún así no se pueden explicar todas las observaciones experimentales si se desprecia el efecto de la rigidez. Por lo tanto, nuestra conclusión es que ninguna de las dos posturas estaba totalmente en lo cierto (ni equivocada del todo): es necesaria la participación de los dos fenómenos para entender correctamente la dinámica de las horquillas.

Sin lugar a dudas este es el aspecto de la memoria en el que más trabajo queda por hacer, pues los resultados expuestos aún son provisionales y falta definir el modelo de tal forma que sea capaz de describir, al menos cualitativamente, toda la fenomenología observada en los estudios experimentales. El modelo se puede mejorar introduciendo en él de forma sencilla el efecto del solvente, que experimentalmente se ha visto que es crucial en este problema. Además, las simulaciones pueden mejorarse utilizando técnicas especiales de Monte Carlo, como los algoritmos de tiempo continuo, para mejorar en órdenes de magnitud la eficiencia a bajas temperaturas. De hecho, ya disponemos de un código con una versión más rudimentaria del modelo que aprovecha estas técnicas, que, sin embargo, son de difícil implementación para el modelo en su estado actual. Un paso en la mejor comprensión del problema puede ser la utilización de configuraciones artificiales que ayuden a entender mejor aspectos concretos. Por ejemplo, se pueden introducir defectos en el bucle de la molécula que tengan prohibido formar enlaces de hidrógeno con otras bases, con objeto de estudiar solamente su efecto sobre la rigidez del bucle.

Finalmente, una observación que ha aparecido varias veces a lo largo de la memoria y en diferentes contextos es la especial precaución con la que deben analizarse los resultados numéricos. En varias ocasiones hemos obtenido resultados numéricos que, de no tener otros resultados independientes o algún resultado teórico con el que compararlos, nos hubieran llevado a error. Es necesario pues extremar la atención a la hora de aceptar resultados procedentes de simulaciones o cálculos numéricos que no tengan nada con que ser comparados.

Publicaciones

El contenido original de esta tesis aparece en los siguientes artículos:

- Capítulo 3:
 - “Apparent phase transitions in finite one-dimensional sine-Gordon lattices”, S. Ares, J. A. Cuesta, A. Sánchez y R. Toral, *Physical Review E* **67**, 046108 (2003).
- Capítulo 5:
 - “Super-roughening as a disorder-dominated flat phase”, S. Ares, A. Sánchez y A. R. Bishop, *Europhysics Letters* **66**, 552-558 (2004).
 - “Equilibrium roughening transition in a one-dimensional modified sine-Gordon model”, S. Ares y A. Sánchez, *Physical Review E* **70**, 061607 (2004).
- Capítulo 6:
 - “Bubble Nucleation and Cooperativity in DNA Melting”, S. Ares, N. K. Voulgarakis, K. Ø. Rasmussen, y A. R. Bishop, *Physical Review Letters* **94**, 035504 (2005).

Además hay dos artículos en preparación:

- Capítulo 4:
 - “Disorder Universality: the Case of DNA Denaturation”, S. Ares y A. Sánchez.
- Capítulo 6:
 - “The Role of Rigidity and Mismatches in Single Stranded DNA” S. Ares y M. Peyrard.

Referencias

Los números entre corchetes indican las páginas en las que aparece la referencia.

- Abraham D. B. (1980). Solvable model with a roughening transition for a planar Ising ferromagnet. *Physical Review Letters* **44**, 1165–1168. [78]
- Ansari A., Kuznetsov S. V. y Shen Y. (2001). Configurational diffusion down a folding funnel describes the dynamics of DNA hairpins. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **98**, 7771–7776. [154, 168]
- Ansari A., Shen Y. y Kuznetsov S. V. (2002). Misfolded loops decrease the effective rate of DNA hairpin formation. *Physical Review Letters* **88**, 069801. [156]
- Azbel M. Y. (1979). Phase transitions in DNA. *Physical Review A* **20**, 1671–1684. [140, 154]
- Barabási A. L. y Stanley H. E. (1995). *Fractal Concepts in surface growth*. Cambridge University Press, Cambridge. [96]
- Batrouni G. G. y Hwa T. (1994). Dynamic and static properties of the randomly pinned planar flux array. *Physical Review Letters* **72**, 4133–4136. [53, 96]
- Blasum U., Hochstättler W., Moll C. y Rieger H. (1996). Using network-flow techniques to solve an optimization problem from surface-physics. *Journal of Physics A* **29**, L459–L464. [96]
- Blatter G., Feigel'man M. V., Geshkenbein V. B., Larkin A. I. y Vinkour V. M. (1994). Vortices in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics* **66**, 1125–1388. [53]
- Bonnet G., Krichevsky O. y Libchaber A. (1998). Kinetics of conformational fluctuations in DNA hairpin-loops. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **95**, 8602–8606. [154–156, 162–164]
- Burkhardt T. W. (1981). Localisation-delocalisation transition in a solid-on-solid model with a pinning potential. *Journal of Physics A* **14**, L63–L68. [39, 78, 87]
- Burkhardt T. W. (1998). Two-dimensional wetting transition in a corrugated potential. *Journal of Physics A* **31**, L549–L557. [89]

- Burton W. K., Cabrera N. y Frank F. C. (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London Series A* **243**, 299–358. [52]
- Campa A. y Giansanti A. (1998). Experimental tests of the Peyrard-Bishop model applied to the melting of very short DNA chains. *Physical Review E* **58**, 3585–3588. [146]
- Chen J. Z. Y., Tsao H.-K. y Sheng Y.-J. (2004). First-passage time of cyclization dynamics of a wormlike polymer. *Europhysics Letters* **65**, 407–413. [154]
- Choi C. H., Kalosakas G., Rasmussen K. Ø., Hiromura M., Bishop A. R. y Usheva A. (2004). DNA dynamically directs its own transcription initiation. *Nucleic Acids Research* **32**, 1584–1590. [140]
- Chui S. T. y Weeks D. (1981). Pinning and roughening of one-dimensional models of interfaces and steps. *Physical Review B* **23**, 2438–2441. [41, 78]
- Coluzzi B., Marinari E. y Ruiz-Lorenzo J. J. (1997). New evidence for super-roughening in crystalline surfaces with a disordered substrate. *Journal of Physics A* **30**, 3771–3778. [96]
- Cooley J. W. y Tukey J. W. (1965). An algorithm for the machine calculation of complex Fourier series. *Mathematics of Computation* **19**, 297–301. [24]
- Courant R. y Hilbert D. (1989). *Methods of Mathematical Physics vol. I*. Wiley Classics, New York. [35]
- Covell D. G. y Jernigan R. J. (1990). Conformations of folded proteins in restricted spaces. *Biochemistry* **29**, 3287–3294. [158]
- Cuenda S. y Sánchez A. (2004). Nonlinear excitations in DNA: aperiodic models versus actual genome sequences. *Physical Review E* **70**, 051903. [53]
- Cuesta J. A. y Sánchez A. (2002). A theorem on the absence of phase transitions in one dimensional growth models with on-site periodic potentials. *Journal of Physics A* **35**, 2373–2377. [44]
- Cuesta J. A. y Sánchez A. (2004). General non-existence theorem for phase transitions in one-dimensional systems with short range interactions, and physical examples of such transitions. *Journal of Statistical Physics* **115**, 869–893. [62]
- Cuesta-López S., Errami J., Falo F. y Peyrard M. (2005). Can we model DNA at the mesoscale? *5th International Conference on Biological Physics (ICBP2004) Proceedings, Kluwer Academic Publishers*. [154]
- Currie J. F., Krumhansl J. A., Bishop A. R. y Trullinger S. E. (1980). Statistical mechanics of one-dimensional solitary-wave-bearing scalar fields: Exact results and ideal-gas phenomenology. *Physical Review B* **22**, 477–496. [73]
- Dauxois T. (1993). *Dynamique non linéaire et mécanique statistique d'un modèle d'ADN*. Tesis doctoral, Universidad de Borgoña. [40, 139, 141, 154]

- Dauxois T. y Peyrard M. (1995). Entropy-driven transition in a one-dimensional system. *Physical Review E* **51**, 4027–4040. [40, 90, 139, 141, 144, 147, 154]
- Dauxois T., Peyrard M. y Bishop A. R. (1993). Entropy-driven DNA denaturation. *Physical Review E* **47**, R44–R47. [90, 141, 144]
- Dauxois T., Theodorakopoulos N. y Peyrard M. (2002). Thermodynamic instabilities in one dimension: correlations, scaling and solitons. *Journal of Statistical Physics* **107**, 869–891. [40]
- Derrida B., Hakim V. y Vannimenus J. (1992). Effect of disorder on two-dimensional wetting. *Journal of Statistical Physics* **66**, 1189–1213. [84, 85]
- Edwards S. F. y Anderson P. W. (1975). Theory of spin glasses. *Journal of Physics F* **5**, 965–974. [85]
- Edwards S. F. y Wilkinson D. R. (1982). The surface statistics of a granular aggregate. *Proceedings of the Royal Society of London, Ser. A* **381**, 17–31. [61, 96]
- Englander S. W., Kallenbach N. R., Heeger A. J., Krumhansl J. A. y Litwin S. (1980). Nature of the open state in long polynucleotide double helices: possibility of soliton excitations. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **77**, 7222–7226. [53]
- Falo F., Bishop A. R., Lomdahl P. S. y Horovitz B. (1991). Langevin molecular dynamics of interfaces: nucleation versus spiral growth. *Physical Review B* **43**, 8081–8088. [55]
- Fisher M. P. A. (1989). Vortex-glass superconductivity: a possible new phase in bulk high- t_c oxides. *Physical Review Letters* **62**, 1415–1418. [53]
- Forgacs G., Luck J. M., Nieuwenhuizen T. M. y Orland H. (1986). Wetting of a disordered substrate: exact critical behavior in two dimensions. *Physical Review Letters* **57**, 2184–2187. [83–85]
- Forgacs G., Luck J. M., Nieuwenhuizen T. M. y Orland H. (1988). Exact critical behavior of two-dimensional wetting problems with quenched disorder. *Journal of Statistical Physics* **51**, 29–56. [83–85]
- Froelich-Ammon S. J., Gale K. C. y Osheroff N. (1994). Site-specific cleavage of a DNA hairpin by topoisomerase II. DNA secondary structure as a determinant of enzyme recognition/cleavage. *Journal of Biological Chemistry* **269**, 7719–7725. [154]
- Fukuyama H. y Lee P. A. (1978). Dynamics of the charge-density wave. I. Impurity pinning in a single chain. *Physical Review B* **17**, 535–541. [53]
- Gardiner C. W. (1985). *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*. Springer Verlag, Berlin. [58, 121]
- Geyer C. J. (1991). *Markov chain Monte Carlo maximum likelihood*, *Computing Science and Statistics*, p.156. E. M. Keramides, ed. Interface Foundation, Fairfax Station, Va. [21]

- Gibbs J. W. (1902). *Elementary principles in Statistical Mechanics*. Reprinted by Ox Bow Press, Woodridge. [9]
- Giugliarelli G. y Stella A. L. (1996). Discontinuous interface depinning from a rough wall. *Physical Review E* **53**, 5035–5038. [83]
- Giugliarelli G. y Stella A. L. (1997). Reentrant wetting transition of a rough wall. *Physica A* **239**, 467–476. [83]
- Goddard N. L., Bonnet G., Krichevsky O. y Libchaber A. (2000). Sequence dependent rigidity of single stranded DNA. *Physical Review Letters* **85**, 2400–2403. [154–156, 162–164, 167, 168]
- Goldenfeld N. (1992). *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Addison-Wesley, Reading, MA. [68]
- Gront D., Kolinski A. y Skolnick J. (2000). Comparison of three Monte Carlo conformational search strategies for a proteinlike homopolymer model: Folding thermodynamics and identification of low-energy structures. *Journal of Chemical Physics* **113**, 5056–5071. [159]
- Gront D., Kolinski A. y Skolnick J. (2001). A new combination of replica exchange Monte Carlo and histogram analysis for protein folding and thermodynamics. *Journal of Chemical Physics* **115**, 1569–1574. [159]
- Huang K. (1987). *Statistical Mechanics, second edition*. John Wiley & Sons, New York. [34, 60]
- Hukushima K., Takayama H. y Nemoto K. (1996). Application of an extended ensemble method to spin glasses. *International Journal of Modern Physics C* **3**, 337–344. [21]
- Hwa T., Nelson D. R. y Vinokur V. M. (1993). Flux-line pinning by competing disorders. *Physical Review B* **48**, 1167–1174. [53]
- Iba Y. (2000). *Bayesian Statistics, Statistical Physics, and Monte Carlo Methods: An interdisciplinary study*. Tesis doctoral, Universidad de Osaka. [21]
- Iba Y. (2001). Extended ensemble Monte Carlo. *International Journal of Modern Physics C* **12**, 623–656. [21]
- Ivanov V., Zeng Y. y Zocchi G. (2004). Statistical mechanics of base stacking and pairing in DNA melting. *Physical Review E* **70**, 051907. [141, 154]
- Kalosakas G., Rasmussen K. Ø., Bishop A. R., Choi C. H. y Usheva A. (2004). Sequence-specific thermal fluctuations identify start sites for DNA transcription. *Europhysics Letters* **68**, 127–133. [140]
- Kikuchi K., Yoshida M., Maekawa T. y Watanabe H. (1991). Metropolis Monte Carlo method as a numerical technique to solve the Fokker-Planck equation. *Chemical Physics Letters* **185**, 335–338. [159]
- Kimura K. y Taki K. (1991). *Time-homogeneous parallel annealing algorithm, en Proceedings of the 13th IMACS World Congress on Computation and*

- Applied Mathematics (IMACS'91)*, vol.2 p.827. R. Vichnevetsky y J. J. H. Miller, eds. [21]
- Kittel C. (1969). Phase transition of a molecular zipper. *American Journal of Physics* **37**, 917–920. [141, 154]
- Kosterlitz J. M. (1974). The critical properties of the two-dimensional xy model. *Journal of Physics C* **7**, 1046–1060. [52]
- Kosterlitz J. M. y Thouless D. J. (1973). Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *Journal of Physics C* **6**, 1181–1203. [52]
- Kramers H. A. y Wannier G. H. (1941). Statistics of the two-dimensional ferromagnet. Part I. *Physical Review* **60**, 252–262. [33]
- Krug J. (1997). Origins of scale invariance in growth processes. *Advances in Physics* **46**, 139–282. [96]
- Kumar S., Giri D. y Singh Y. (2005). Statistical mechanics of coil-hairpin transition in a single-stranded DNA oligomer. *Europhysics Letters* **70**, 15–21. [154]
- Lancaster D. J. y Ruiz-Lorenzo J. J. (1995). Numerical simulations of the random phase sine-Gordon model. *Journal of Physics A* **28**, L577–L584. [96]
- Landau L. D. y Lifshitz E. M. (1980). *Statistical Physics, Part 1*. Pergamon, New York. [61]
- Marinari E., Monasson R. y Ruiz-Lorenzo J. J. (1995). How (super) rough is the glassy phase of a crystalline surface with a disordered substrate? *Journal of Physics A* **28**, 3975–3984. [96]
- Marmur J. y Doty P. (1962). Determination of the base composition of deoxyribonucleic acid from its thermal denaturation temperature. *Journal of Molecular Biology* **5**, 109–118. [91, 141, 148]
- Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H. y Teller E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics* **21**, 1087–1092. [13, 17]
- Mills J. B., Vacano E. y Hagerman P. J. (1999). Flexibility of single-stranded DNA: use of gapped duplex helices to determine the persistence lengths of poly(dT) and poly(dA). *Journal of Molecular Biology* **285**, 245–257. [165]
- Montrichok A., Gruner G. y Zocchi G. (2003). Trapping intermediates in the melting transition of DNA oligomers. *Europhysics Letters* **62**, 452–458. [141, 142]
- Moro E. (1999). *Estudio analítico y numérico de ecuaciones diferenciales estocásticas: aplicación a la Mecánica Estadística*. Tesis doctoral, Universidad Carlos III de Madrid. [58, 60, 61, 121]

- Nechaev S. y Zhang Y.-C. (1995). Exact solution of the 2D wetting problem in a periodic potential. *Physical Review Letters* **74**, 1815–1818. [83]
- Newman M. E. J. y Barkema G. T. (1999). *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press. [12, 21]
- Owczarek A. L. y Prellberg T. (1993). Exact solution of the discrete (1+1)-dimensional SOS model with field and surface interactions. *Journal of Statistical Physics* **70**, 1175–1194. [83]
- Park B. H. y Levitt M. (1995). The complexity and accuracy of discrete state models of protein structure. *Journal of Molecular Biology* **249**, 493–507. [158]
- Peyrard M. y Bishop A. R. (1989). Statistical mechanics of a nonlinear model for DNA denaturation. *Physical Review Letters* **62**, 2755–2758. [90, 141, 144, 154]
- Pimpinelli A. y Villain J. (1998). *Physics of Crystal Growth*. Cambridge University Press, Cambridge. [96]
- Plischke M. y Bergersen B. (1994). *Equilibrium Statistical Physics*. World Scientific, Singapore. [34, 96]
- Poland D. (2004). DNA melting profiles from a matrix method. *Biopolymers* **73**, 216–228. [140, 154]
- Poland D. y Scheraga H. A. (1966a). Occurrence of a phase transition in nucleic acid models. *Journal of Chemical Physics* **45**, 1464–1469. [140, 154]
- Poland D. y Scheraga H. A. (1966b). Phase transitions in one dimension and the helix–coil transition in polyamino acids. *Journal of Chemical Physics* **45**, 1456–1463. [140, 154]
- Rey A. y Skolnick J. (1991). Comparison of lattice Monte Carlo dynamics and brownian dynamics folding pathways of α -helical hairpins. *Chemical Physics* **158**, 199–219. [159]
- Richard C. y Guttmann A. J. (2004). Poland-Scheraga models and the DNA denaturation transition. *Journal of Statistical Physics* **115**, 925–947. [140, 154]
- Rieger H. (1995). Comment on “Dynamic and static properties of the randomly pinned flux array”. *Physical Review Letters* **74**, 4964–4967. [96]
- Rieger H. (1998). Ground state properties of fluxlines in a disordered environment. *Physical Review Letters* **81**, 4488–4491. [96]
- Rieger H. y Blasum U. (1997). Ground-state properties of solid-on-solid models with disordered substrates. *Physical Review B* **55**, R7394–R7397. [96]
- Ruiz-Lorenzo J. J. (1998). *En Proceedings of the VIII Spanish Meeting on Statistical Physics FISES '97*. J. A. Cuesta y A. Sánchez, eds. Editorial del Ciemat, Madrid. [96]

- Saenger W. (1984). *Principles of Nucleic Acid Structure*. Springer-Verlag, Berlin. [93]
- Sain A., Ha B.-Y., Tsao H.-K. y Chen J. Z. Y. (2004). Chain persistency in single-stranded DNA. *Physical Review E* **69**, 061913. [154]
- San Miguel M. y Toral R. (1999). *En Instabilities and Nonequilibrium Structures VI*. E. Tirapegui, J. Martínez y R. Tiemann, eds. Kluwer Academic Publishers. [56, 58, 121]
- Sánchez A., Cai D., Grønbech-Jensen N., Bishop A. R. y Wang Z. J. (1995a). Roughening transitions of driven surface growth. *Physical Review B* **51**, 14664–14668. [55]
- Sánchez A., Bishop A. R., Cai D. y Grønbech-Jensen N. (1995b). Smoothing of rough surfaces. *Physical Review B* **52**, 5433–5444. [55]
- Sánchez A., Bishop A. R., Cai D., Grønbech-Jensen N. y Domínguez-Adame F. (1997). Zero temperature landscape of the random sine-Gordon model. *Physica D* **107**, 326–329. [96]
- Sánchez A., Bishop A. R. y Moro E. (2000). Roughening and super-roughening in the ordered and random two-dimensional sine-Gordon models. *Physical Review E* **62**, 3219–3229. [53, 55, 61, 68, 97, 130, 133, 136]
- Santa Lucia Jr. J. (1998). A unified view of polymer, dumbbell, and oligonucleotide DNA nearest-neighbor thermodynamics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **95**, 1460–1465. [140, 154]
- Schiff L. I. (1968). *Quantum Mechanics, 2nd ed.* McGraw-Hill, New York. [80, 88]
- Schneider T. y Stoll E. (1980). Classical statistical mechanics of the sine-Gordon and ϕ^4 chains. I. Static properties. *Physical Review B* **22**, 5317–5338. [34, 40, 60, 68, 69, 102]
- Schneider T. y Stoll E. (1981). Classical statistical mechanics of the sine-Gordon and ϕ^4 chains. II. Dynamic properties. *Physical Review B* **23**, 4631–4660. [73]
- Segrè E. (1980). *From X-Rays to Quarks*. Freeman, San Francisco. [12]
- Shapir Y. (1997). *En Dynamics of Fluctuating Interfaces and Related Phenomena*. D. Kim, H. Park y B. Kahng, eds. World Scientific, Singapore. [96]
- Sheng Y.-J., Chen J. Z. Y. y Tsao H.-K. (2002). Open-to-closed transitions of a hard-sphere chain with attractive ends. *Macromolecules* **35**, 9624–9627. [154]
- Sheng Y.-J., Lin H.-J., Chen J. Z. Y. y Tsao H.-K. (2003). Effect of the intermediate state on the loop-to-coil transition of a telechelic chain. *Journal of Chemical Physics* **118**, 8513–8520. [154]

- Sheng Y.-J., Lin H.-J., Chen J. Z. Y. y Tsao H.-K. (2004). Static properties of a stacking chain. *Macromolecules* **37**, 9631–9638. [154]
- Swain P. S. y Parry A. O. (1997). An exact solution for two-dimensional wetting with a corrugated wall. *Journal of Physics A* **30**, 4597–4605. [83]
- Swendsen R. H. y Wang J.-S. (1986). Replica Monte Carlo simulation of spin-glasses. *Physical Review Letters* **57**, 2607–2609. [21]
- Tang J. Y., Tamsamani J. y Agrawal S. (1993). Self-stabilized antisense oligodeoxynucleotide phosphorothioates: properties and anti-HIV activity. *Nucleic Acids Research* **21**, 2729–2735. [154]
- Theodorakopoulos N. (2003). Thermodynamic instabilities in one-dimensional particle lattices: a finite-size scaling approach. *Physical Review E* **68**, 026109. [40]
- Theodorakopoulos N., Dauxois T. y Peyrard M. (2000). Order of the phase transition in models of DNA thermal denaturation. *Physical Review Letters* **85**, 6–9. [108, 146]
- Toner J. y DiVincenzo D. P. (1990). Super-roughening: A new phase transition on the surfaces of crystals with quenched bulk disorder. *Physical Review B* **41**, 632–650. [96]
- Toral R. (1994). *Computational Field Theory and Pattern Formation, en Third Granada Lectures in Computational Physics Proceedings, Granada (Spain)*. P. L. Garrido y J. Marro, eds. Springer Lecture Notes in Physics, vol. 448. [18]
- Trinh T. Q. y Sinden R. R. (1993). The influence of primary and secondary DNA structure in deletion and duplication between direct repeats in *Escherichia coli*. *Genetics* **134**, 409–422. [154]
- Tsao H.-K., Chen J. Z. Y. y Sheng Y.-J. (2003). Effect of intrachain mismatch on loop-to-coil transition of an associating chain. *Macromolecules* **36**, 5863–5872. [154]
- van Beijeren H. y Nolden I. (1987). *En Structure and Dynamics of Surfaces*. W. Schommers y P. von Blackenhagen, eds. Springer, Berlin. [96]
- van Leeuwen J. M. J. y Hilhorst H. J. (1981). Pinning of a rough interface in an external potential. *Physica* **107A**, 319–329. [78]
- Vinokur V. M. y Koshelev A. E. (1990). Collective flux pinning in extended Josephson junctions. *Soviet Physics JETP* **70**, 547. [53]
- Wallace M. I., Ying L., Balasubramanian S. y Klenerman D. (2001). Non-Arrhenius kinetics for the loop closure of a DNA hairpin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* **98**, 5584–5589. [154, 156, 168]
- Watson J. D. y Crick F. H. C. (1953). Molecular structure of nucleic acids. *Nature* **171**, 737–738. [90]

- Weeks J. D. (1980). *En Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*. T. Riste, ed. Plenum, New York. [61, 96]
- Weeks J. D. y Gilmer G. H. (1979). Dynamics of crystal growth. *Advances in Chemical Physics* **40**, 157–228. [61, 96]
- Yeramian E. (2000a). Genes and the physics of the DNA double-helix. *Gene* **255**, 139–150. [140]
- Yeramian E. (2000b). The physics of DNA and the annotation of the *Plasmodium falciparum* genome. *Gene* **255**, 151–168. [140]
- Zazopoulos E., Lalli E., Stocco D. M. y Sassone-Corsi P. (1997). DNA binding and transcriptional repression by DAX-1 blocks steroidogenesis. *Nature (London)* **390**, 311–314. [154]
- Zeng C., Leath P. L. y Hwa T. (1999). Thermodynamics of mesoscopic vortex systems in 1+1 dimensions. *Physical Review Letters* **83**, 4860–4863. [53]
- Zeng Y., Montrichok A. y Zocchi G. (2003). Length and statistical weight of bubbles in DNA melting. *Physical Review Letters* **91**, 148101. [141–143, 146–148, 150, 151]
- Zeng Y., Montrichok A. y Zocchi G. (2004). Bubble nucleation and cooperativity in DNA melting. *Journal of Molecular Biology* **339**, 67–75. [141–143, 146–148, 150, 151]