

LA ENERGÍA LIBRE EN LA REGIÓN METAESTABLE (Versión en inglés aceptada en el *Journal of Chemical Physics*.)

Armando Ticona Bustillos¹, D. W. Heermann², C. E. Cordeiro³

¹*Carrera de Física
Universidad Mayor de San Andrés
La Paz—Bolivia*

²*Institute für Theoretische Physik
Universität Heidelberg
Heidelberg—Alemania*

³*Instituto de Física
Universidade Federal Fluminense
Rio de Janeiro—Brasil*

RESUMEN

Preparando muestras en la región metaestable del modelo de Ising tri-dimensional, estudiamos los caminos que la magnetización y la energía siguen para alcanzar el equilibrio, acumulándolos en distribuciones dependientes del tiempo, a partir de las cuales construimos la energía libre y estudiamos la altura de la barrera de energía libre en función de la temperatura, campo magnético y tamaño del sistema. Los resultados muestran que para este modelo, con interacciones entre primeros vecinos, la altura de la barrera de energía libre no va a cero como es predicho por las teorías de campo medio, sugiriendo la no existencia de una *spinodal*, separando las regiones metaestable e inestable, en la región de las dos fases.

1. INTRODUCCIÓN

Los estados metaestables son bastante comunes en la naturaleza, muchos de los estados aparentemente estables, en realidad corresponden a estados metaestables con vida muy larga. Muchas fases cristalográficas asociadas con transiciones de fase estructurales, como por ejemplo, el diamante, son estados metaestables con tiempos astronómicos de vida. Experimentalmente, estos estados son estudiados cerca de las transiciones de primer orden, en diferentes contextos, como por ejemplo: partes de ciclos de histéresis asociados con retornos en la magnetización de un ferro-magneto o con separaciones de fases en aleaciones metálicas; vapores muy fríos y líquidos muy calientes; comportamientos “on-off” en películas ferro-eléctricas o sistemas moleculares bi-estables [1].

La existencia de estados metaestables, así como las propiedades de estos, aun continua siendo un desafío para la física teórica. Se demostró que sistemas infinitos de una fase, con interacciones de corto alcance, no pueden soportar estados metaestables de vida “infinita”. Si las interacciones son de corto alcance, basta una simple fluctuación finita de energía (algunas veces muy grande) para escapar de la fase metaestable [1]. Las barreras de nucleación son finitas, aun en el límite termodinámico [2,3]. De cualquier forma, si el tiempo de vida del estado metaestable es muy largo, en un sistema de interacciones de corto alcance, y mientras que el sistema permanece en la metaestabilidad verdadera, es posible medir cantidades termodinámicas, como los calores específicos y susceptibilidades. Este tipo de propiedades del equilibrio,

conducen al desafío de describir los estados metaestables desde un punto de vista estadístico [1].

El cálculo de la energía libre en el caso de estas transiciones de primer orden es de mucha importancia, por ser el punto de partida de muchas teorías que tratan con la metaestabilidad y la descomposición *spinodal*. La altura de la barrera de energía libre es necesaria para el cálculo del costo que representa crear una gota crítica formada por fluctuaciones estadísticas, que comienza la transformación del estado metaestable hasta llevarlo al equilibrio [4,5,6,7,8]. Entonces, el cálculo de la energía libre es de importancia central en el desarrollo del entendimiento de la metaestabilidad, la *spinodal* y el fenómeno que sucede en una transición de primer orden.

Con las teorías de campo medio [8,9,10,11,12] (interacciones de alcance infinito) para transiciones de primer orden, se puede calcular la energía libre no solamente en el equilibrio estable, sino también para el caso fuera del equilibrio y a partir de estos cálculos es que se puede hacer una diferenciación entre estados metaestables e inestables. Los estados metaestables e inestables, en este contexto, se encuentran separados por una *spinodal*, la fase homogénea (ordenada o desordenada) es termodinámicamente inestable. Entre la *spinodal* y la curva de coexistencia son necesarios eventos de nucleación de la fase opuesta (activación térmica, gotas) para inducir la transición de fase. El esquema del espacio de fases puede ser visto en la Figura 1.

Mientras que para las teorías de campo medio, la diferenciación entre estados estables y metaestables

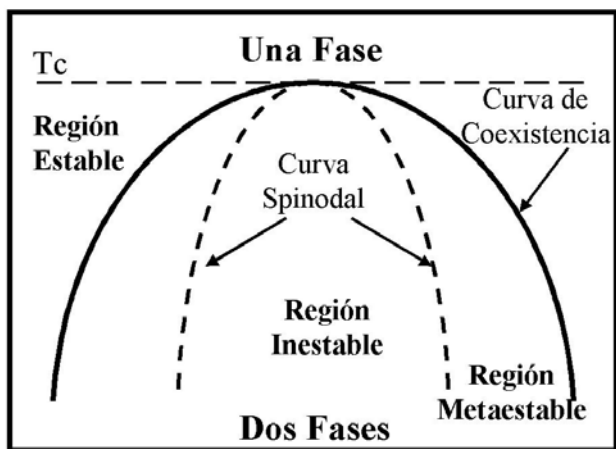


Figura 1. Diagrama de fases esquemático (T-m), mostrando las curvas de coexistencia, las curvas *spinodales*, regiones estables, metaestables e inestable.

es simplemente artificial, creada por la construcción de Maxwell para obtener la curva de coexistencia, la situación es mucho más compleja para sistemas con interacciones de corto alcance. La mecánica estadística tiene un formalismo canónico muy bien definido para el estudio de las propiedades de sistemas en equilibrio y también para algunos casos de sistemas cerca del equilibrio. Pero para el caso de la metaestabilidad y procesos de nucleación, solamente existe una colección de métodos (la mayoría aproximados) para el tratamiento de casos muy particulares. No queda muy clara la forma de definir un ensamble de estados que produzcan el probable estado metaestable de vida corta, antes de conducir automáticamente al sistema (en el límite termodinámico) al correcto estado estable de equilibrio. Parte de esta dificultad podría quizás ser la idea de equilibrio estadístico, perseguido en el tratamiento de estos problemas.

Existen muchos intentos para obtener la energía libre, cubriendo las regiones de equilibrio y no-equilibrio. Una de estas, fue la idea de Kaski [13], mediante un procedimiento de "grano-largo". Una línea de pensamiento similar, usando conceptos estadísticos, es la continuación analítica de la energía libre de equilibrio en la región de las dos fases [14]. Binder [15] sugirió otra aproximación, él consideró una única gota en un volumen finito, y analizó la transición de primer orden correspondiente. Aunque las consideraciones del modelo geométrico para las fluctuaciones permitieron comparar los resultados con las teorías clásicas de nucleación [4,5], este modelo no permite calcular la energía libre, ni hacer ningún comentario acerca de la existencia de una *spinodal*. Kolesik [16] y colaboradores, usaron las llamadas dinámicas proyectivas [17], para el estudio del tiempo de vida de los estados metaestables.

Para el cálculo de la energía es suficiente hacer una media sobre una pequeña pero representativa muestra de estados, pero en el caso de la energía libre es nece-

sario considerar todos los posibles estados accesibles del sistema. En este trabajo, así como en uno anterior [18], usamos los caminos de relajación para obtener funcionales de trayectoria que el sistema sigue a través del espacio de fases [19,20]. Para esto, consideramos los estados accesibles del sistema, huyendo de la metaestabilidad. Con estas funciones de caminos, reconstruimos la energía libre usando el hecho que una media en las funciones de trayectoria es implícitamente una media sobre el ensamble definido de caminos. Comenzamos con una descripción de como conseguimos los caminos a través de simulaciones de Monte Carlo del modelo de Ising tridimensional. Este modelo es usado debido a la existencia de muchos datos que facilitan comparaciones. También mostramos las transiciones de probabilidad usadas y la influencia de ellas en la dinámica del sistema. Construimos la energía libre comparando la altura de la barrera con los resultados de campo medio. Finalmente, discutimos nuestros resultados y sus implicaciones.

2. LA ENERGÍA LIBRE CALCULADA POR CAMINOS

En este trabajo usamos el modelo de Ising, cuya Hamiltoniana para una red cúbica de lado L y con $N = L^3$ *spins*, está definida por:

$$\mathcal{H}(s) = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - \mu \mathbf{H} \sum_i s_i, \quad (1)$$

donde $J > 0$ ($\frac{J}{k_B T_c} = 0.221673$) es la constante de acoplamiento entre primeros vecinos y T_c la temperatura crítica. Usaremos aquí la variable adimensional $\mathbf{h} = 2 \frac{\mu \mathbf{H}}{k_B T}$ del campo magnético. $s = (s_1, s_2, \dots, s_i, \dots, s_N)$ denota la configuración de los *spins* de la red $s_i = \pm 1$.

Debido a su característica clásica (no cuántica), el modelo de Ising presentado, no tiene una dinámica intrínseca. Es necesario construir una dinámica de Monte Carlo para el sistema. La dinámica del sistema en una simulación de Monte Carlo es especificada por las probabilidades de transición de una cadena de Markov que establece un camino a través del espacio de fases disponible. Usamos las probabilidades de transición de Metrópolis 2 y de Glauber 3 [21,22,23], dadas por:

$$W_M[s_i, E_i] = \frac{1}{\tau} \min \{1, \exp(-2\beta s_i E_i)\} = W_M(s_i|s), \quad (2)$$

$$W_G[s_i, E_i] = \frac{1}{\tau} (1 - \tanh(\beta s_i E_i)) = W_G(s_i|s), \quad (3)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, τ es una constante estableciendo la escala de tiempo. s_i y E_j denotan el *spin* y la energía local antes de la inversión del *spin*. Para el estudio de las propiedades en el equilibrio, es suficiente que la dinámica satisfaga el balance detallado, así la distribución correcta de equilibrio es generada [24].

Comenzando con una configuración inicial s_0 (igual para todas las muestras), tenemos una secuencia: $s_0, s_1^k, \dots, s_{n-1}^k$ de muestras de configuraciones de *spin*,

que están dinámicamente correlacionadas, donde k denota la muestra.

El tiempo t en este contexto es medido en pasos de Monte Carlo por *spin*. Un paso de Monte Carlo (MCS) por sitio de red, esto significa que una actualización de la red entera, es considerada como una unidad de tiempo. En este modelo, la energía y la magnetización no son constantes, entonces medimos estos datos en función de la temperatura, campo magnético aplicado y el tamaño de red.

Desde el punto de vista de las probabilidades de transición la interpretación dinámica del algoritmo de simulación de Monte Carlo está basado en la ecuación Maestra:

$$\frac{\partial P(s, t)}{\partial t} = \sum_i^N W(s|s_i)P(s_i, t) - P(s, t) \sum_i^N W(s_i|s), \quad (4)$$

donde la condición final de equilibrio está garantizada por la elección de las probabilidades de transición correctas.

Comenzamos las simulaciones con todos los *spins* iguales a -1 como configuración inicial. A partir de este estado, llevamos el sistema dentro la región de las dos fases, mediante un campo magnético h opuesto a la magnetización inicial, obteniendo una magnetización m_{meta} dentro del intervalo $-m_{coex}(T) \leq m_{meta} \leq m_{coex}(T)$. Si h es suficientemente pequeño, el sistema queda en un estado metaestable. En la figura 2 mostramos un ejemplo de un camino para la magnetización, desde la metaestabilidad hasta alcanzar finalmente el estado de equilibrio, en función del tiempo.

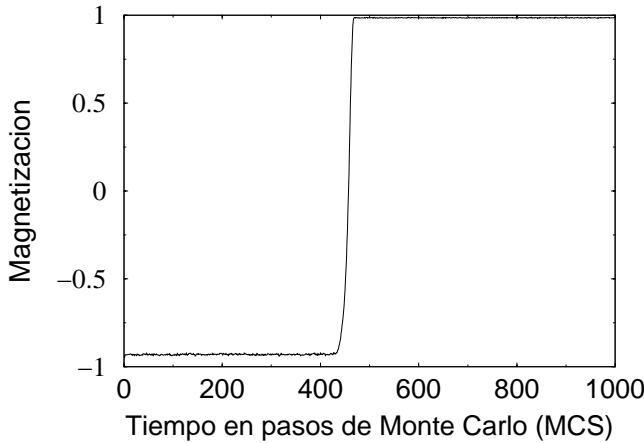


Figura 2. Ejemplo de un camino de relajación de la magnetización, usando las probabilidades de transición de Metrópolis, $T/T_c = 0.59$, $h = 0.51$ y $L = 32$.

Siguiendo los valores de la magnetización en el tiempo t tenemos:

$$m(t) = \frac{1}{N} \sum_i s_i, \quad (5)$$

para cada muestra. Después de los primeros pasos la magnetización fluctúa alrededor de un valor metaestable, después cambia bruscamente de signo para quedar finalmente en el estado de equilibrio. El mismo comportamiento es observado para la energía por *spin* dada por:

$$e(t) = \frac{1}{N} \mathcal{H}(s(t)). \quad (6)$$

Repetiendo este mismo procedimiento para diferentes muestras, lo que en este caso significa diferentes semillas de los números aleatorios, obtenemos la mayor cantidad posible de caminos que la magnetización y la energía recorren, hasta alcanzar el equilibrio pasando por la metaestabilidad. Entonces, usando esta información, encontramos las distribuciones de probabilidad dependientes del tiempo: $P(m, e, N)(t)$ para la magnetización y energía. Después de los primeros pasos, se observan picos pronunciados en estas distribuciones, para algunos valores de la magnetización y la energía, indicando que el sistema pasa un tiempo considerable en la metaestabilidad. A medida en que el tiempo avanza, aparecen otros picos pronunciados correspondientes al valor final de equilibrio del sistema. Estos últimos picos crecen indefinidamente a medida que incluimos mas muestras, porque el sistema siempre termina en el mismo estado de equilibrio. Un ejemplo de esto es mostrado en la figura 3.

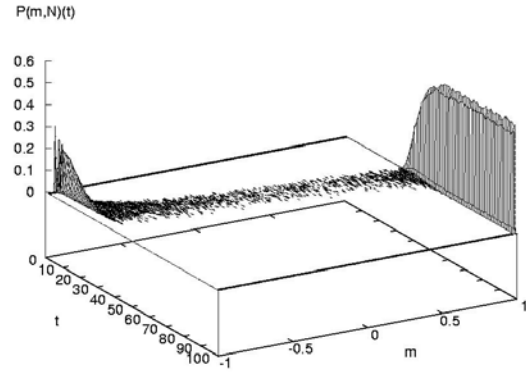


Figura 3. Ejemplo de distribución $P(m, N)(t)$ sin considerar la energía. Usamos las probabilidades de transición de Metrópolis, $T/T_c = 0.59$, $h = 0.59$ y $L = 32$.

La parte central (inestable) de las distribuciones es ancha, para valores de L y h pequeños, pero a medida que el tamaño del sistema o el valor del campo aumentan, estas distribuciones presentan picos mas definidos para algunos valores de tiempo. Esto confirma las observaciones hechas por Acharyya y Stauffer [25]: el comportamiento del sistema para valores crecientes de campo cambia de estocástico a determinístico, considerando el intervalo de tiempo en el cual sucede la transición de la metaestabilidad hasta el equilibrio. Observamos este

mismo efecto para tamaños crecientes del sistema. Como ejemplo mostramos en la figura 4 las distribuciones de $P(m, N)(t)$ en función del tiempo (sin considerar la energía), para la parte inestable, con $L = 32, 256$.

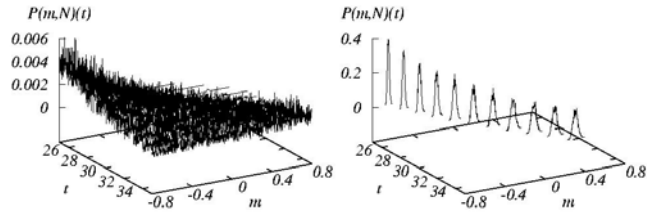


Figura 4. Parte inestable de las distribuciones $P(m, N)(t)$ (sin considerar la energía). Usamos las probabilidades de transición de Metrópolis, $T/T_c = 0.59$ y $h = 0.59$. Izquierda $L = 32$ y derecha $L = 256$.

En el equilibrio se puede observar la energía libre F , mediante el cálculo de la función de partición, dada por:

$$Z = \sum_s \exp(-\mathcal{H}(s)/k_B T), \quad (7)$$

y obtenemos F por:

$$F = -k_B T \ln(Z), \quad (8)$$

donde la suma es realizada sobre todas las posibles 2^N configuraciones de *spin*.

Como en este caso estamos interesados en la parte que queda fuera del equilibrio, no podemos considerar el factor de Boltzmann, que caracteriza las distribuciones en el equilibrio. En forma similar a la realizada por Shteto y colaboradores [1], obtenemos la función de partición para cada valor de la magnetización, sumando las distribuciones obtenidas, sobre todos los valores de energía en el tiempo:

$$Z_N(m) = \sum_{e, t=0}^{t_{max}} P(m, e, N)(t), \quad (9)$$

y entonces tenemos la energía libre en función de la magnetización dada por:

$$F_N(m) = -k_B T \ln(Z_N(m)), \quad (10)$$

la cual expresada en términos de la constante de acoplamiento entre primeros vecinos:

$$F_N(m) = -\frac{k_B T}{J} \ln(Z_N(m)). \quad (11)$$

El tiempo límite en nuestras simulaciones es t_{max} . Cuando este tiempo es muy grande, los valores de la magnetización correspondientes al equilibrio, son sobre representados y en el límite de $t_{max} \rightarrow \infty$, tenemos en esta región un pozo infinitamente profundo. Como consecuencia de esto, los valores de la energía libre para los otros valores de la magnetización son despreciados en

las observaciones. Debido a esto, t_{max} debe ser escogido cuidadosamente. En el caso de considerar solamente aquellos tiempos en que el sistema se encuentra en la metaestabilidad, la energía libre simplemente muestra el pozo metaestable, como puede ser visto en la figura 5, para algunos valores de h .

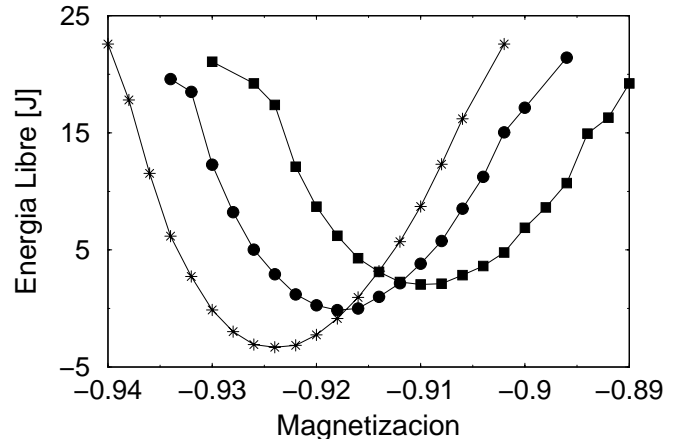


Figura 5. Energía libre en función de la magnetización, en la región metaestable. Probabilidades de transición de Metrópolis, $T/T_c = 0.59$ y $L = 32$. Asteriscos $h = 0.56$, círculos llenos $h = 0.59$ y cuadrados llenos $h = 0.62$.

Para poder calcular la altura de la barrera de energía libre, necesitamos extender el cálculo de ésta para todos los posibles valores de la magnetización. Se debe considerar el valor de t_{max} suficientemente grande para cubrir todos los posibles tiempos en que la transición de la metaestabilidad hasta el equilibrio sucede y suficientemente pequeño para no quedarnos solamente con la situación de equilibrio dominando el "escenario". Tomando en cuenta esta consideración, tenemos un ejemplo de la energía libre en la figura 6 para un valor de temperatura y de campo magnético. A partir de esto podemos definir la altura de la barrera como la diferencia entre el valor mínimo de energía en la región metaestable y el valor máximo en la parte inestable:

$$\Delta F_N(m) = F_N(m_{max}) - F_N(m_{min}), \quad (12)$$

donde m_{max} y m_{min} son los valores de la magnetización para la energía máxima y mínima, respectivamente.

3. RESULTADOS

Estudiamos la energía libre para diferentes valores de temperatura y campo magnético. Un ejemplo de la región metaestable para diferentes valores de campo magnético a una temperatura fija es mostrado en la figura 7. En esta, se puede ver que a medida que el valor del campo aumenta, el pozo queda mas ancho debido a la mayor fluctuación entre los caminos que el sistema sigue en estos casos. Esto también afecta la altura de la barrera de energía libre, que queda mas pequeña para valores mas altos de h . También se puede ver que el

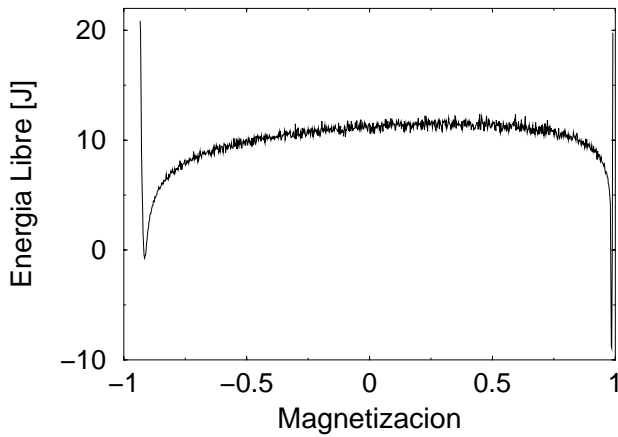


Figura 6. Energía libre como función de la magnetización. Probabilidades de transición de Metrópolis, $T/T_c = 0.59$, $L = 32$ y $h = 0.59$.

valor del mínimo queda desplazado dentro de la región inestable.

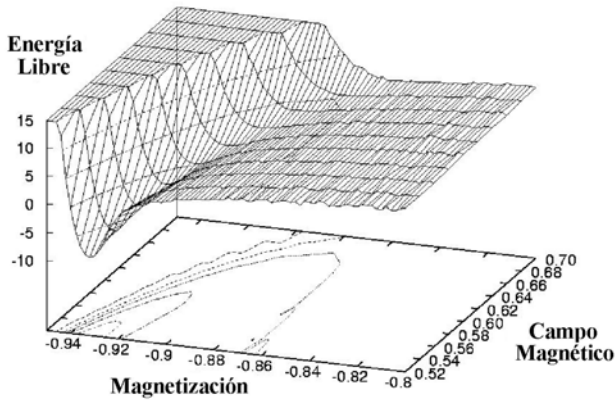


Figura 7. Energía libre como función de la magnetización y del campo magnético, na región metaestable. Probabilidades de transición de Metrópolis, $T/T_c = 0.59$ y $L = 32$.

En la figura 8 mostramos la altura de la barrera de energía libre como función del campo magnético, para diferentes valores de temperatura. Se puede ver que este valor no va a cero, como es predicho por las teorías de campo medio. En la figura 8 también son mostrados los ajustes para cada temperatura. El comportamiento de la altura de la barrera como función del campo magnético obedece una ley de potencia, lo que indica que la altura de la barrera permanece no nula, para valores muy altos de h , al contrario de las predicciones de campo medio.

También estudiamos la dependencia de la energía libre con respecto a las transiciones de probabilidad usadas. En la figura 9 mostramos ejemplos de la parte metaestable de la energía libre, para una temperatura fija y diferentes valores de campo magnético. Se puede ver que la energía libre está trasladada como un todo,

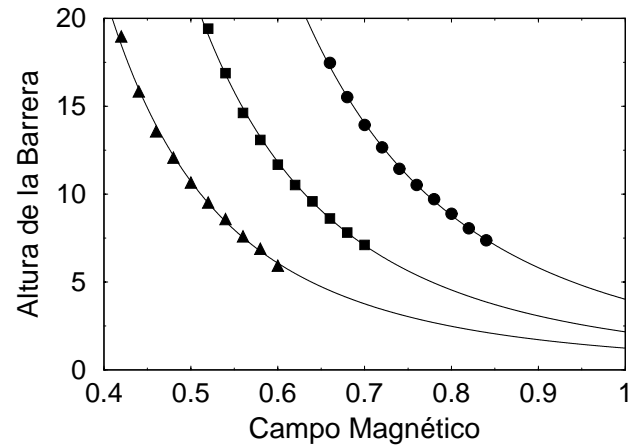


Figura 8. Altura de la barrera de energía libre como función del campo magnético aplicado. Probabilidades de transición de Metrópolis y $L = 32$. Triángulos $T/T_c = 0.55$, cuadrados $T/T_c = 0.59$ y círculos $T/T_c = 0.63$. Las líneas continuas muestran los ajustes tipo ley de potencia para cada temperatura.

manteniendo la altura de la barrera sin mucha variación, como era de esperarse. Para confirmar esto, en la figura 10 mostramos una comparación de las dos probabilidades de transición. Presentamos la dependencia de la altura de la barrera con el campo magnético para un valor fijo de temperatura, usando los dos probabilidades de transición. Aunque la altura de la barrera no varíe para las dos probabilidades de transición, se puede ver en la figura 9 que, al usar valores altos de h , el valor del mínimo no es el mismo para las dos probabilidades de transición. Según las teorías de campo medio, algunos valores altos de h no estarían mas dentro de la región metaestable y si en la inestable. Los resultados mostrados indican una mudanza entre estas dos regiones sin el paso por una spinodal y los mínimos para los valores altos de h no corresponderían mas a mínimos metaestables, lo que los tornaría dependientes de las probabilidades de transición usadas.

Finalmente, estudiamos la dependencia de la altura de la barrera con el tamaño del sistema. En la figura 11 mostramos la altura de la barrera como función del inverso de N , para algunos valores de la temperatura y de campo magnético. Se observa que para tamaños muy grandes del sistema, el valor de la altura de la barrera queda casi constante (con algunas variaciones producidas, por errores estadísticos). Esto indicaría que en el límite termodinámico podemos esperar que el sistema también pase por un estado metaestable antes de alcanzar el equilibrio.

4. COMPARACIÓN CON LAS TEORÍAS DE CAMPO MEDIO

Para derivar la energía libre en las teorías de campo medio para el modelo de Ising, consideramos el límite donde todos los *spins* interactúan con todos los otros de

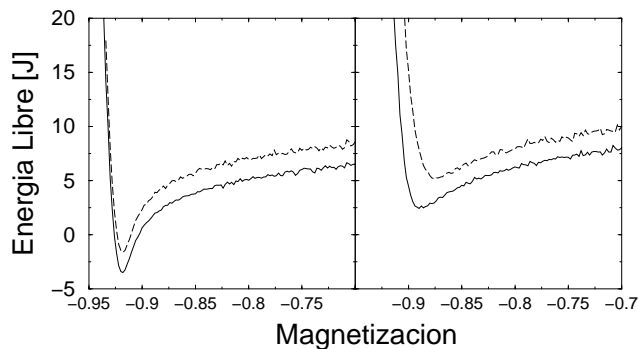


Figura 9. Energía libre como función de la magnetización en la región metaestable. $T/T_c = 0.59$ y $L = 32$. Probabilidades de transición de Metrópolis líneas punteadas y probabilidades de transición de Glauber líneas continuas. Izquierda $h = 0.58$, derecha $h = 0.68$.

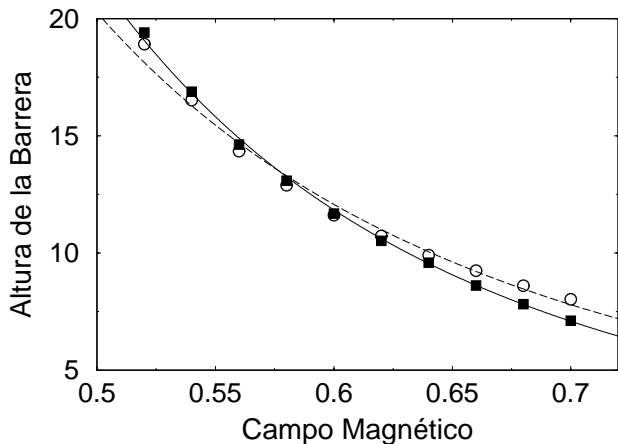


Figura 10. Altura de la barrera de energía libre como función del campo magnético aplicado. $L = 32$ y $T/T_c = 0.59$. Probabilidades de transición de Metrópolis (cuadrados llenos) y probabilidades de transición de Glauber (círculos vacíos). Las líneas muestran los ajustes tipo ley de potencia para cada tipo de probabilidad de transición.

la red. En esta situación la suma sobre primeros vecinos en el Hamiltoniano se factoriza y tenemos que:

$$\mathcal{H}(m) = -\frac{1}{2} \frac{T_c}{T} m^2 - hm, \quad (13)$$

donde T_c es la temperatura crítica de la transición de segundo orden. Considerando la entropía de mezcla de estados m y $-m$, obtenemos el bien conocido resultado para la energía libre:

$$F(h, m) = \left(\frac{1+m}{2} \ln \frac{1+m}{2} + \frac{1-m}{2} \ln \frac{1-m}{2} \right) - \frac{1}{2} \frac{T_c}{T} m^2 - hm. \quad (14)$$

Una comparación entre la energía libre obtenida con la ecuación 14 y nuestros resultados es mostrada en la

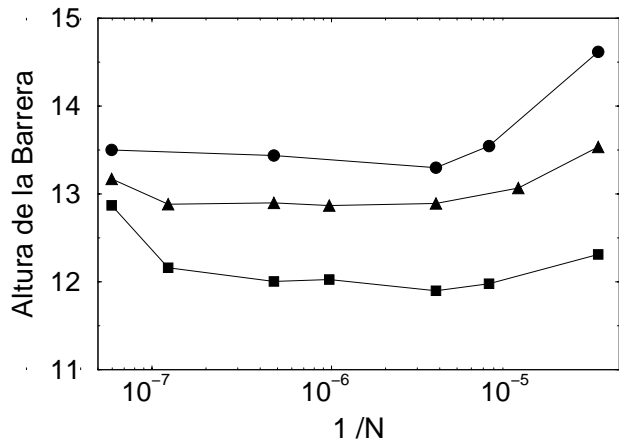


Figura 11. Altura de la barrera de energía libre como función del tamaño del sistema. Probabilidades de transición de Metrópolis. Cuadrados $T/T_c = 0.59$ y $h = 0.59$; triángulos $T/T_c = 0.63$ y $h = 0.46$; círculos $T/T_c = 0.59$ y $h = 0.56$.

figura 12. Se puede ver que la aproximación de campo medio no define adecuadamente el valor de la magnetización metaestable, así como tampoco reproduce la forma de la función entre los dos mínimos. La barrera queda muy cerca del valor metaestable, haciendo que el pozo del mínimo global sea desproporcionalmente ancho.

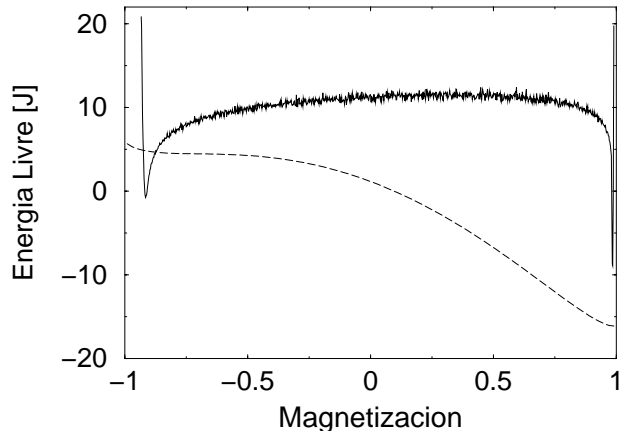


Figura 12. Comparación de la energía libre como función de la magnetización. Línea continua simulación y línea punteada campo medio.

Una importante predicción de la teorías de campo medio es la existencia de una spinodal [10,11,12,26], definida como el conjunto de valores en los que la altura de la barrera de energía libre es cero. En el caso de la existencia de esta *spinodal*, los valores de la altura de la barrera escalarían como:

$$\Delta F = 4 \left(\frac{T}{T_c} \right) (h - h_{sp})^x |m_{sp}|^{-1/2}, \quad (15)$$

donde el exponente x en las teorías de campo medio es

igual a $3/2$. En los resultados obtenidos con nuestro análisis, no encontramos ningún conjunto apropiado de h_{sp} y del exponente x que hiciese la altura de la barrera comportarse de acuerdo con esta función. Este resultado nos lleva a afirmar que no existe una *spinodal* en el modelo considerado.

5. DISCUSIONES

El ensamble de los caminos propuesto en este trabajo [18], nos permite calcular la función de partición y consecuentemente, la energía libre de una manera muy simple y considerando apenas los posibles caminos que el sistema recorre hasta el equilibrio. La probabilidad de ocupación de los estados está dada por la cantidad de veces que los estados son visitados, en las diferentes muestras consideradas. Esto hace innecesario el conocimiento anticipado de los pesos, equivalentes al del de Boltzmann fuera del equilibrio. Por otro lado, necesitamos una cantidad grande de muestras para tener certeza que el espacio de fases es adecuadamente cubierto.

Una de las principales consecuencias de nuestros resultados es el hecho de no encontrar una *spinodal* separando las regiones metaestable e inestable. Según los cálculos hechos con campo medio, los campos magnéticos usados en este trabajo, justamente atraviesan de una región a otra [10,11,12,19,20,26]. Entonces, se esperaba que la altura de la barrera de energía libre, como función del campo magnético, tuviese un cambio de comportamiento, indicando que para algún valor de campo, la barrera fuese nula. Pero, por lo menos para este caso, donde las interacciones son de corto alcance, se puede ver que el comportamiento no cambia y siempre existe una barrera no nula que debe ser superada para alcanzar el equilibrio.

También se puede ver que el comportamiento de la altura de la barrera como función del campo magnético, no depende de las probabilidades de transición aplicadas. El cambio en el valor del mínimo metaestable, encontrado para valores altos del campo magnético, cuando aplicamos diferentes probabilidades de transición confirmaría la no existencia de una *spinodal*. En la región inestable (campos magnéticos muy altos), las fluctuaciones del sistema dentro del mínimo local son muy grandes, lo que no nos permite extender el estudio a todos los valores de campo. Entonces, la diferencia de los mínimos metaestables verdaderos de la región inestable presentarían una dependencia con las probabilidades de transición aplicadas, por el hecho de no tener una dinámica apropiada que describa los cambios del sistema en estas regiones. El método presentado tiene limitaciones para reconstruir la energía libre, en muestras preparadas dentro de la región inestable.

Aunque los resultados para la dependencia de la altura de la barrera con el tamaño del sistema presentan una incerteza estadística considerable, podemos decir que en todos los casos estudiados siempre encontramos un mínimo metaestable, lo que llevaría a pensar que la existencia de estas regiones no es una propiedad exclusi-

va de sistemas muy pequeños.

Agradecimientos. Agradecemos a los profesores D. Stauffer, H. Gould, K. Binder y Paulo Murilo C. de Oliveira, por las discusiones y comentarios sobre el artículo. El trabajo fue parcialmente financiado por las organizaciones DAAD, CNPq y FAPERJ.

REFERENCIAS

- [1] I. Shteto and J. Linares and F. Varret *Phys. Rev. E* **56**, (1997).
- [2] G. Sewell *Phys. Rep.* **57**, (1980).
- [3] D. W. Heermann and W. Klein *Phys. Rev. Lett.* **50**, (1983).
- [4] R. Becker and W. Döring *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, (1935).
- [5] M. Dekker *Nucleation Theory A. C. Zettlemoyer - New York*, (1969).
- [6] F. F. Abraham *Homogeneous Nucleation Theory Academic Press - New York*, (1974).
- [7] K. Binder and D. Stauffer *Adv. Phys.* **25**, (1976).
- [8] J. D. Gunton and M. San Miguel and P. S. Sahini *Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 8 C. Domb and J. L. Lebowitz, Academic Press - New York*, (1983).
- [9] C. H. Bennett *J. Comput. Phys.* **22**, (1976).
- [10] P. A. Rikvold and B. M. Gorma *Annual Reviews of Computational Physics I D. Stauffer, World Scientific - Singapore*, (1994).
- [11] K. Binder *Phase Transformations in Materials - Materials Science and Technology, Vol. 5 P. Haasen, VCH Verlag - Weinheim*, (1991).
- [12] K. Binder *Dynamics of Ordering Processes in Condensed Matter S. Komura and H. Furukawa, Plenum Press - New York*, (1991).
- [13] K. Kaski and K. Binder and J. D. Gunton *Phys. Rev. B* **29**, (1984).
- [14] J. S. Langer *Ann. Phys. N. Y.* **54**, (1969).
- [15] K. Binder *Physica A* **319**, (2003).
- [16] M. Kolesik and M. A. Novotny and P. A. Rikvold *cond-mat/0207405*.
- [17] M. A. Novotny and M. Kolesik and P. A. Rikvold *Comput. Phys. Commun* **121-122**, (1999).
- [18] A. Ticona Bustillos, D. W. Heermann and C. E. Cordeiro; sometido a *Journal of Chemical Physics*.
- [19] W. Paul and D. W. Heermann *Europhys. Lett.* **6**, (1988).
- [20] W. Paul and D. W. Heermann and K. Binder *J. Phys. A: Math. Gen.* **22**, (1989).
- [21] D. W. Heermann *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics, 2nd ed. Springer Verlag - Heidelberg*, (1990).
- [22] K. Binder and D. W. Heermann *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, 4-th Edition Springer - Heidelberg*, (2002).
- [23] R. J. Glauber *J. Math. Phys.* **4**, (1963).
- [24] V. I. Manousiouthakis and M. W. Deem *J. Chem. Phys.* **110**, (1999).
- [25] D. W. Heermann and A. N. Burkitt *Physica A* **162**, (1990).
- [26] M. Acharyya and D. Stauffer *Eur. Phys. J. B* **5**, (1998).
- [27] P. A. Rikvold and G. Korniss and C. J. White and M. A. Novotny and S. W. Sides *Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics XII, Springer Proceedings in Physics, Vol. 85 P. Landau and S. P. Lewis and H. B. Schüttler, Springer*, (2000).