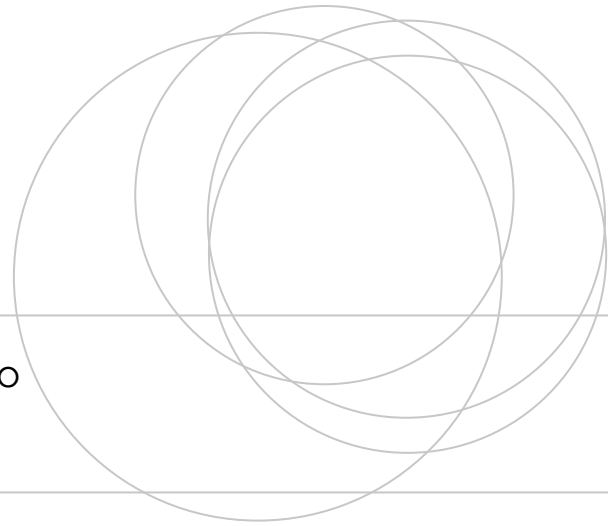




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Estudio de la Teoría de la Percolación. Aplicación en el modelo de Ising y agua supercrítica.

Autor:

Aian Cantabrana Barrio

Director:

Dr. Hegoi Manzano Moro

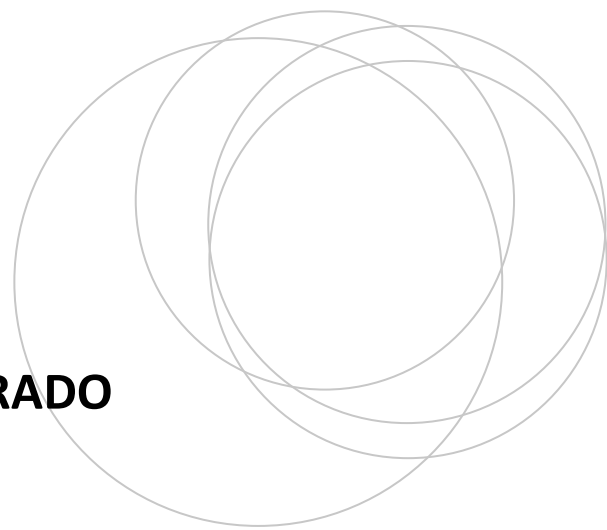
© 2019, Aian Cantabrana Barrio

Leioa, 21 de Junio de 2019



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

Estudio de la Teoría de la Percolación. Aplicación en el modelo de Ising y agua supercrítica.

MEMORIA PRESENTADA POR AIAN CANTABRANA BARRIO

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: JUNIO Y JULIO 2019

DIRECTOR: DR. HEGOI MANZANO MORO

DEPARTAMENTO: FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	TEORÍA DE LA PERCOLACIÓN	2
3.	ALGORITMOS DE PERCOLACIÓN	8
3.1.	ALGORITMO LEATH-ALEXANDROWICZ	8
3.2.	ALGORITMO HOSHEN – KOPELMAN	11
3.3.	ALGORITMO NEWMAN – ZIFF	16
4.	MODELO DE ISING	18
4.1.	DESCRIPCIÓN DE LA SIMULACIÓN	21
4.2.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	23
4.2.1.	Modelo de Ising en ausencia de campo magnético externo.....	25
4.2.2.	Modelo de Ising en presencia de un campo magnético externo	27
5.	AGUA SUPERCRÍTICA	29
5.1.	DESCRIPCIÓN DE LA SIMULACIÓN	31
5.2.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	32
6.	CONCLUSIONES	36
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	37

1. INTRODUCCIÓN

El gran desarrollo de los ordenadores a mediados del siglo pasado supuso un cambio radical en el campo del cálculo científico. Hasta entonces todas las operaciones y cálculos matemáticos necesarios para una determinada tarea eran realizados a mano por un grupo de personas, generalmente mujeres con conocimientos de cálculo, exclusivamente contratadas para realizar dicha tarea [1,2]. Tras la incorporación de los computadores digitales en los centros de trabajo científico, los cálculos se empezaron a realizar de manera automática y en un tiempo considerablemente menor. A su vez, esto motivó el desarrollo de nuevos algoritmos para la resolución de problemas por métodos numéricos.

Mediante la modelización matemática de sistemas complejos y la capacidad de cálculo de los ordenadores actuales, muchos problemas que no tienen solución analítica o cuya solución es difícil de hallar, son fácilmente resolubles. El modelo de Drude en el estudio del comportamiento electrónico de los metales [3], o el modelo de Ising en el análisis del comportamiento ferromagnético de los materiales [4], son algunos ejemplos claves.

Una de las propiedades fácilmente abordables mediante simulación es la percolación. En sistemas donde el análisis se centra en la propagación de cierta magnitud a través de un medio, resulta muy útil tener en cuenta la teoría de la percolación. Mediante el análisis de esta propiedad se han estudiado sistemas de propagación de incendios en un bosque [5], la transmisión de un líquido a través de un material poroso [6] o la transmisión de enfermedades [7].

El principal objetivo de este trabajo es realizar un estudio de la teoría de la percolación y comprender los distintos algoritmos que se utilizan al estudiar numéricamente la percolación de un sistema. Como aplicación, se realiza un análisis de la percolación en el modelo de Ising en dos dimensiones en función de la temperatura y del campo magnético externo aplicado, comparando las ventajas y desventajas de los distintos algoritmos. También se analiza la percolación de las moléculas de agua en estado supercrítico en distintas condiciones de presión y temperatura. Además, con este trabajo se pretende adquirir competencias adicionales como la búsqueda bibliográfica, la redacción de informes científicos y el análisis e interpretación de resultados.

2. TEORÍA DE LA PERCOLACIÓN

La percolación es uno de los modelos más simples que presentan una transición de fase y del que aún se desconoce la solución analítica. Esta teoría de la percolación se centra en el análisis de la propagación de cierta magnitud a través de un medio, estudiando para ello la estructura geométrica del medio.

El inicio de la teoría de la percolación se le atribuye a S. R. Broadbent y a J. M. Hammersley tras la publicación de su artículo en 1957 [8]. Broadbent se dedicaba a la elaboración de máscaras antigás para las minas. Las máscaras contenían cierto porcentaje de poros interconectados, a través de los cuales se filtraba el aire. Lo que encontró al estudiar este sistema de forma rigurosa es que existía un porcentaje crítico de porosidad por encima del cual el aire se descontaminaba de manera eficaz.

En la segunda mitad del siglo pasado, se desarrolló la teoría de la percolación para estudiar fenómenos críticos por autores como J. W. Essam [9]. Algunos ejemplos son el estudio de las propiedades eléctricas de sistemas desordenados como semiconductores amorfos o semiconductores cristalinos con impurezas [10], el proceso de gelificación [11], la propagación de incendios [5], el paso de fluidos a través de medios porosos [6] y la transmisión de enfermedades [7]. En todos los casos el estudio se centra en la conectividad que existe entre las partículas que componen los diferentes sistemas.

Para entrar en detalle se propone el siguiente ejemplo. Si se tiene una lámina compuesta por un polímero no conductor conectada a una batería, es evidente que la corriente eléctrica no circulará por ella. Si en el proceso de fabricación de la lámina se aporta un porcentaje p de partículas conductoras eléctricas (partículas de Cu o Ag, por ejemplo), a partir de cierto porcentaje la lámina permitirá el paso de la corriente eléctrica y, por tanto, se comportará como un material conductor. La transición de fase que tiene lugar, de material no conductor a conductor, se estudia mediante la teoría de la percolación y se habla de un sistema que no percola (la corriente eléctrica no puede atravesar el medio) o que sí percola (la corriente sí puede llegar de un extremo al otro). Que la lámina se comporte como un material conductor macroscópico implica que, en su configuración microscópica, existe un camino que conecta un extremo y otro del material a través de las partículas conductoras (Figura 1).

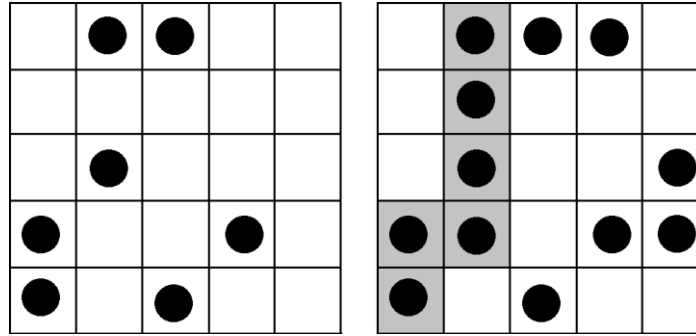


Figura 1. Representación esquemática de la configuración microscópica de un material no conductor (izquierda) y uno conductor (derecha). Las posiciones de la red que contienen el símbolo ● corresponden con posiciones donde existe una partícula conductora.

El porcentaje de partículas conductoras en el sistema es equivalente a la *probabilidad* de que una posición esté ocupada por una partícula conductora. Es evidente que para probabilidades de ocupación muy pequeñas el sistema no estará percolado y no conducirá la corriente eléctrica, mientras que para probabilidades próximas a la unidad el sistema estará percolado y sí que la conducirá. En condiciones intermedias, por lo tanto, debe existir una probabilidad crítica, p_c o umbral de percolación, que corresponda con la mínima probabilidad de ocupación necesaria para que el sistema esté percolado.

A las agrupaciones de partículas conectadas entre sí se las denomina *clústeres* (Figura 2). Para probabilidades de ocupación superiores al umbral de percolación aparece un clúster que se expande por todo el sistema, conectando la parte superior e inferior, denominado *clúster infinito* (o *spanning cluster*) (Figura 2) de manera que:

$p < p_c \rightarrow$ No existe ningún clúster infinito.

$p = p_c \rightarrow$ Hay cierta probabilidad de que exista un clúster infinito.

$p > p_c \rightarrow$ Existe un clúster infinito.

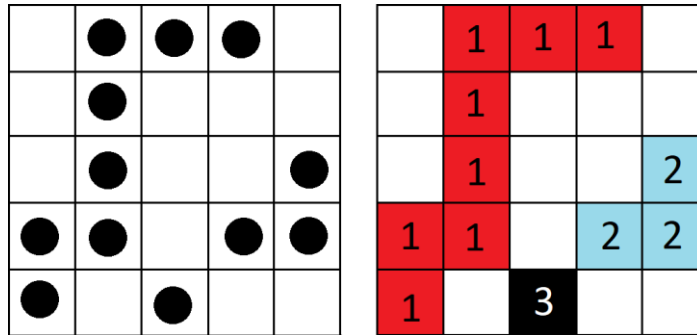


Figura 2. Distribución de clústeres en una configuración percolada. A la izquierda se presenta la configuración de posiciones ocupadas y, a la derecha, se representa con un número y un color los diferentes clústeres. En esta configuración el clúster 1 corresponde con el clúster infinito del sistema.

Es necesario remarcar que para que el umbral de percolación y el clúster infinito estén bien definidos de forma teórica, es necesario considerar sistemas infinitos. La teoría de la percolación se enuncia dentro de la Física Estadística y, por tanto, estudia sistemas donde el número de partículas tiende a infinito y donde, para la obtención de cualquier magnitud, se promedia sobre todas las configuraciones posibles. Por razones obvias, esto solo puede conseguirse de manera teórica y nunca de manera experimental, pero sí se pueden hacer cálculos muy precisos del umbral de percolación considerando sistemas lo suficientemente grandes y realizando numerosas medidas para obtener un resultado estadístico.

Actualmente se diferencian dos casos principales de sistemas de percolación: percolación por posiciones (*site-percolation*) y percolación por enlaces (*bond-percolation*).

En el primer caso, el análisis se centra en la ocupación o no ocupación de las posiciones del sistema. El ejemplo de la Figura 1 es un sistema de percolación por posiciones donde la conectividad de las celdas se considera entre próximos vecinos, es decir, cada celda puede estar conectada a un máximo de 4 celdas: la celda inmediatamente superior e inferior y la inmediatamente a la izquierda y derecha.

En el caso de la percolación por enlaces, sin embargo, lo que se analiza son los enlaces existentes entre las diferentes celdas. En la Figura 3 se muestra un ejemplo de percolación

por enlaces, donde dos nodos diferentes de la red estarán o no conectados dependiendo de si existe o no un enlace entre ellos. La descripción de los clústeres en los sistemas de percolación por enlaces es la misma que la que se hace para la percolación de posiciones: un clúster es un conjunto de nodos de la red conectados entre sí.

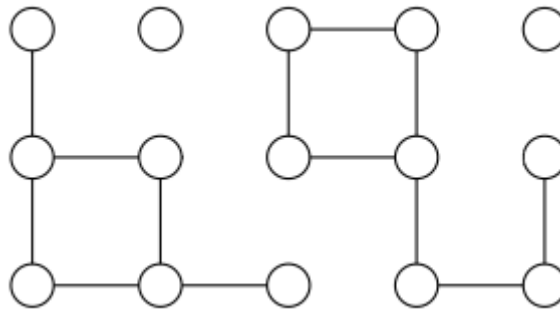


Figura 3. Ejemplo de percolación por enlaces. Los círculos representan los nodos de la red y las rectas que unen los distintos nodos representan los enlaces. En esta configuración pueden distinguirse dos clústeres y puede verse que se trata de una configuración percolada, si se considera la transmisión de arriba abajo, o no percolada si se considera de izquierda a derecha. Imagen extraída del artículo de M. E. J. Newman y R. M. Ziff [23].

Todos los sistemas de percolación por enlaces pueden ser transformados en sistemas de percolación por posiciones [12] por lo que de aquí en adelante se considerarán únicamente sistemas de percolación de posiciones para simplificar las explicaciones y evitar la redundancia.

La percolación de un sistema es una transición de fase geométrica. Por tanto, pueden definirse distintas magnitudes que dependan de esta transición como pueden ser el parámetro de orden o los exponentes críticos.

El parámetro de orden es el principal parámetro que se utiliza para describir las transiciones de fase y su valor se hace cero al sobrepasar cierto punto crítico. Este cambio de valor en el parámetro de orden es la principal evidencia de una transición de fase. Por

poner algunos ejemplos, el parámetro de orden en la transición líquido-vapor es la diferencia de densidad ρ , en las transiciones ferromagnéticas, la magnetización.

Cerca de la transición de fase, las funciones que describen las propiedades del sistema siguen una ley de potencias. A los exponentes de estas expresiones se los conoce como exponentes críticos y su utilidad reside en que son universales para los diferentes sistemas y únicamente dependen de ciertas características, como la dimensión del problema o el rango de interacción entre las partículas [13]. En el ejemplo de la transición ferromagnética, cerca de la temperatura crítica la magnetización se comporta de acuerdo a la Ecuación (1) donde β es un exponente crítico.

$$m \sim (T_c - T)^\beta \quad (1)$$

En el caso de la percolación, el parámetro de orden se define como la probabilidad de que una posición ocupada pertenezca al clúster infinito. Esta probabilidad se denota por P_∞ y es cero para configuraciones por debajo del umbral de percolación, ya que en estos casos no se da la formación del clúster infinito. Cerca del umbral de percolación P_∞ se comporta según la Ecuación (2), donde β es el correspondiente exponente crítico.

$$p \gtrsim p_c \rightarrow P_\infty = |p - p_c|^\beta \quad (2)$$

Durante el estudio de la percolación, es conveniente analizar el número de clústeres de cada tamaño $n_s(p)$; el número de clústeres de tamaño s en función de la probabilidad de ocupación. Mediante esta función, puede definirse la probabilidad de pertenecer al clúster infinito de acuerdo a la Ecuación (3);

$$P_\infty \equiv \sum_s s \cdot n_s(p) \quad (3)$$

donde s es el tamaño de cada clúster.

Con la distribución de clústeres en función de la probabilidad también puede definirse una función equivalente a la energía libre de la física estadística (Ecuación (4)) y una susceptibilidad de percolación, que cerca del punto crítico se comporta según la Ecuación (5) [14].

$$F \equiv \sum_s n_s(p) \sim |p - p_c|^{2-\alpha} \quad (4)$$

$$S \equiv \sum_s s^2 \cdot n_s(p) \sim |p - p_c|^{-\gamma} \quad (5)$$

En las transiciones de fase de segundo orden, según la clasificación de Ehrenfest [15], la susceptibilidad del sistema presenta una divergencia en el punto crítico. No existe una universalidad en el orden de transición de fase de percolación, existen tanto transiciones de percolación de primer orden como de segundo orden [16–19].

Como puede apreciarse, el análisis de la distribución de clústeres en los sistemas con distintas probabilidades de ocupación es necesario para estudiar el fenómeno de la percolación. En este trabajo se estudia la percolación desde un punto de vista numérico, por lo que la dificultad del problema reside en obtener un método capaz de calcular la distribución de clústeres en sistemas de cualquier tamaño de un modo eficiente.

Para una mejor comprensión del problema a tratar, se propone como ejemplo la configuración de la Figura 2. Se trata de una red relativamente pequeña en la que pueden identificarse los clústeres a simple vista, sin embargo, no es una tarea que un ordenador pueda realizar de manera tan intuitiva. La eficiencia del algoritmo dependerá del número de pasos necesarios para llegar a la solución y de la memoria utilizada durante el proceso.

Un posible algoritmo puede estar basado en el camino aleatorio:

- Se escoge una posición de la red al azar y se comprueba si está ocupada. En caso de que lo esté, se le asigna a la posición el valor 1 indicando que pertenece al primer camino analizado (que corresponde con el primer clúster).
- Se inspeccionan las posiciones vecinas y en el momento en el que se encuentre una ocupada, se le asigna también el valor 1 y se repite este paso en la nueva posición.
- Una vez recorridas todas las posiciones vecinas posibles, se vuelve al primer paso y se inicia un nuevo camino con un nuevo número de camino.

No es difícil darse cuenta de que este algoritmo requiere recorrer múltiples veces la red en la búsqueda de nuevas posiciones ocupadas, lo que se traduce en una mala

eficiencia del algoritmo. En las últimas décadas se han investigado diferentes algoritmos más eficientes para realizar este tipo de análisis.

3. ALGORITMOS DE PERCOLACIÓN

Como se ha comentado, la percolación es uno de los mejores y más simples ejemplos que se pueden encontrar de una transición de fase, donde el sistema pasa de un estado que no percola a uno que sí lo hace de manera continua. El desconocimiento de soluciones analíticas en numerosos sistemas de percolación, ha propiciado la búsqueda de soluciones por métodos numéricos.

La teoría de la percolación estudia sistemas ideales, donde el número de componentes tiende a infinito y cuya simulación por ordenador resulta imposible. Este problema se solventa considerando sistemas lo suficientemente grandes y analizando múltiples configuraciones en las mismas condiciones para obtener unos resultados estadísticos. Es aquí donde entran en juego los diferentes algoritmos que se han desarrollado a lo largo de las últimas décadas.

En las descripciones de los siguientes algoritmos se consideran redes cuadradas bidimensionales e interacciones entre próximos vecinos, es decir, cada posición puede estar unida únicamente a las posiciones inmediatamente superior e inferior y a las inmediatamente a la izquierda y derecha. En la descripción de los algoritmos no se consideran condiciones de contorno periódicas para un mejor entendimiento de cada método. Una vez entendido cada algoritmo resulta intuitivo extrapolarlos con las condiciones de contorno que se deseen.

3.1. ALGORITMO LEATH-ALEXANDROWICZ

El método propuesto por Paul L. Leath y Zeev Alexandrowicz es un método sencillo que estudia la formación de clústeres uno por uno [20,21]. El algoritmo es el siguiente:

- 1) Se escoge cualquier posición ocupada de la red.
- 2) Se analizan los primeros vecinos uno a uno en busca de posiciones vecinas ocupadas.

- 3) Si se encuentra una posición vecina ocupada, se añade dicha posición a una lista de posiciones pendientes de analizar.
- 4) Cuando se han analizado todos los vecinos se toma la siguiente posición de la lista de posiciones pendientes de analizar y se vuelve al paso 2) hasta analizar todas las posiciones de la lista de posiciones.

Se considera como ejemplo una red cuadrada, donde cada posición puede estar ocupada por una partícula con probabilidad p , o vacía con una probabilidad $1 - p$ (Figura 4).

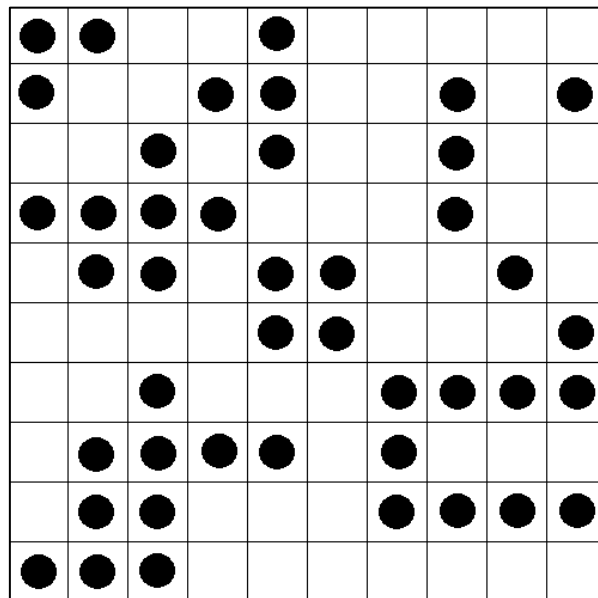


Figura 4. Red cuadrada de lado $L = 10$ con una proporción $p = 0.43$ de posiciones ocupadas.

Se toma una posición ocupada cualquiera (posición (8,5) en la Figura 5). Se analizan las posiciones vecinas y se comprueba que la única posición vecina ocupada es la de la izquierda, por lo que se termina el análisis de la posición actual y se pasa a la posición vecina. Se repite el proceso sucesivamente hasta que no quedan posiciones vecinas que analizar (Figura 5). Si se quisieran analizar los demás clústeres una vez terminado el primero, habría que coger una nueva posición ocupada que no pertenezca al primer clúster y repetir el proceso.

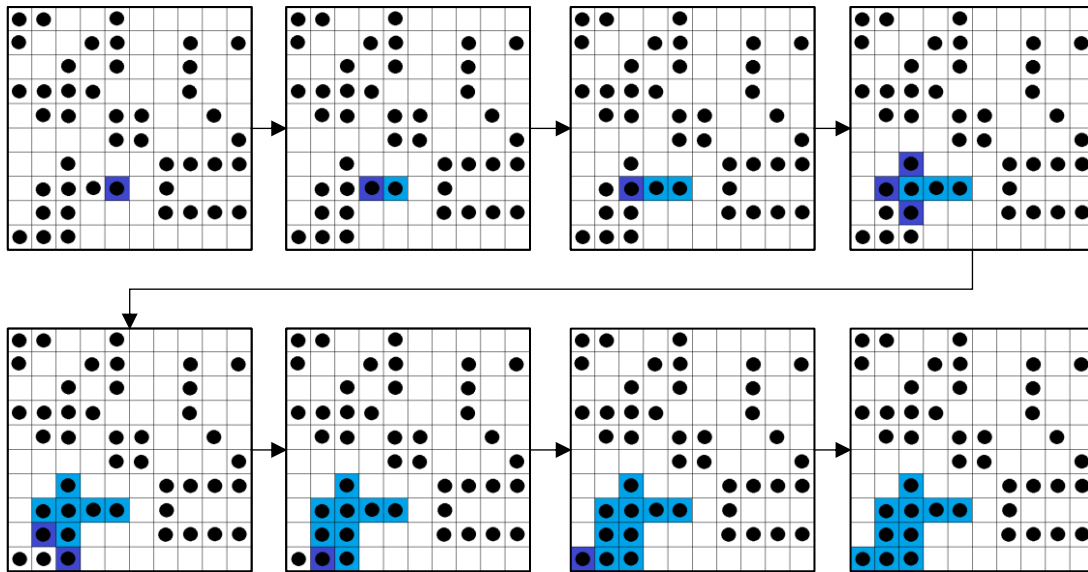


Figura 5. Representación del análisis de un clúster por el método de Leath-Alexandrowicz.

Como puede verse, el algoritmo de Leath-Alexandrowicz resulta intuitivo y fácil de implementar si únicamente se quiere analizar un clúster. Sin embargo, no es un método útil si se quiere obtener la distribución total de clústeres ya que, al finalizar el análisis del primer clúster, la búsqueda de una posición ocupada que no pertenezca al primer clúster requiere volver a recorrer la red, pasando varias veces por los puntos ya analizados.

El algoritmo de Leath-Alexandrowicz también puede utilizarse para estudiar la percolación de una determinada distribución de posiciones ocupadas. Para ello, se añaden todas las posiciones ocupadas de la primera fila a la lista de posiciones pendientes de analizar y, al final del análisis, se comprueba si alguno de los clústeres ha alcanzado la parte inferior de la red. Esto equivale a decir que la posición ocupada inicial que se toma está por encima de la red y tiene como próximos vecinos todas las posiciones de la primera fila y, de la misma manera, todas las posiciones finales tienen como próximo vecino una posición por debajo de la red. Asumiendo que la formación del clúster empieza en la primera posición, la percolación vendrá dada en función de si la última posición pertenece o no al clúster (Figura 6).

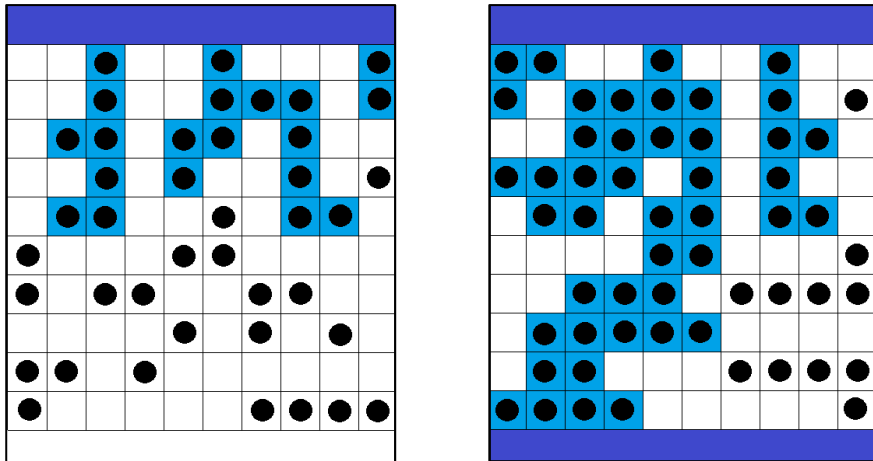


Figura 6. Representación del análisis de una red no percolada (izquierda) y percolada (derecha) por el método de Leath-Alexandrowicz.

3.2. ALGORITMO HOSHEN – KOPELMAN

En 1976, Joseph Hoshen y Raoul Kopelman publicaron un artículo en el que proponían un nuevo método para analizar la distribución de clústeres, la concentración crítica de percolación y la probabilidad de percolación en una red cuadrada bidimensional [22]. La eficiencia de este método se debe a que numera con distintas etiquetas las posiciones ocupadas en función del clúster al que pertenecen.

Suponiendo como ejemplo la configuración representada en la Figura 4, el problema consiste en identificar los diferentes clústeres y comprobar si el sistema está percolado o no. Con este algoritmo, además, también se obtiene el tamaño de cada clúster.

Durante el análisis se recorren las posiciones de izquierda a derecha y de arriba abajo y solo se analizan aquellas posiciones que están ocupadas. De esta manera, aunque cada sitio tenga 4 vecinos próximos (arriba, abajo, izquierda y derecha), solo es necesario fijarse en el vecino superior y en el izquierdo, ya que el derecho y el inferior aún no se han analizado.

La primera fila es fácil de analizar ya que cada posición solo tiene vecinos izquierdos. A cada nueva posición ocupada se le asignará el mismo número que a su vecino izquierdo, en caso de que este esté ocupado, o un nuevo número en caso de que no lo esté (Figura 7).

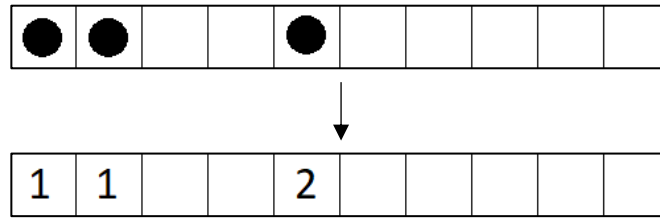


Figura 7. Representación del análisis de la primera fila de la configuración de la Figura 4 por el método de Hoshen-Kopelman.

Al pasar a la segunda fila, para cada posición ocupada hay que analizar tanto el vecino superior como el izquierdo. En función del valor que tengan los vecinos se distinguen tres casos (Figura 8):

- i) Ninguna de las posiciones vecinas (arriba e izquierda) están ocupadas.
- ii) Solo uno de los vecinos está ocupado.
- iii) Ambos vecinos están ocupados.

El procedimiento a seguir tanto en el caso (i) como en el (ii) es trivial y consiste en asignar a la nueva posición un nuevo número de clúster o el mismo que su vecino, respectivamente.

En el caso (iii), sin embargo, el procedimiento a seguir no resulta tan sencillo. Este caso implica que tanto el clúster al que pertenece el vecino superior como el del vecino izquierdo es el mismo, ya que están conectados por la posición que se está analizando. Hay que comprobar si estos dos clústeres ya son el mismo ($i = j$ en la Figura 8iii), en cuyo caso no habría que realizar nada más que asignar este número de clúster a la nueva posición, o en caso contrario, unir ambos clústeres o al menos apuntar de alguna manera que estos dos *subclústeres* pertenecen al mismo clúster.

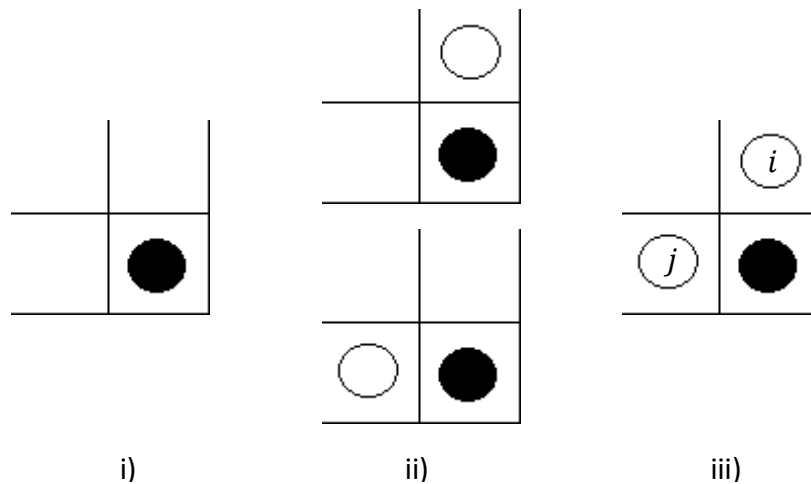


Figura 8. Posibles casos al analizar el vecino superior e izquierdo de una nueva posición: i) ninguno de los vecinos está ocupado, ii) solo uno de los dos vecinos está ocupado y iii) los dos vecinos están ocupados y pertenecen al clúster i y j .

La solución más directa para este último caso es asumir que uno de los clústeres es el clúster *real* y renombrar todas las componentes del otro clúster con la etiqueta *real*. No es difícil darse de cuenta que realizar este proceso cada vez que haya que unir dos clústeres es muy costoso a nivel de cómputo, ya que hay que volver a recorrer las posiciones ya analizadas y renombrarlas una a una cada vez que se dé esta situación durante el análisis.

La propuesta de Hoshen y Kopelman consiste en guardar en una lista independiente (lista de clústeres) que el clúster i y j son equivalentes. Considerando la primera posición de la lista como la posición 1, a cada clúster le corresponde la posición que coincide con el número del clúster (al clúster 1 le corresponde la posición 1, etc.). Si el clúster i es equivalente al clúster j , el valor de la posición j de la lista se sustituye por el valor $-i$. De esta manera, si para cierto clúster su valor en la lista es negativo, se entiende que no es un clúster real y el módulo de este valor indica el clúster real al que pertenece. Si el valor es positivo, se trata de un clúster real y este valor indica el tamaño o número de elementos que pertenecen al clúster (Figura 9).

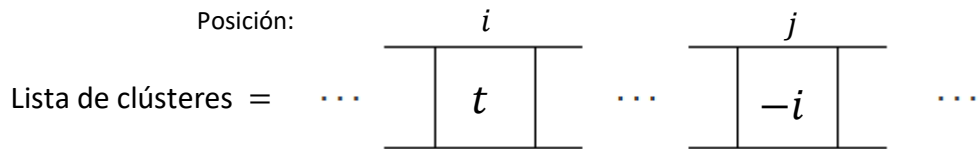


Figura 9. Representación esquemática del contenido de la lista de clústeres.

En este ejemplo el clúster j es un subclúster del clúster i y este tiene un tamaño de t posiciones.

Siguiendo con el ejemplo anterior (Figura 4), la primera posición de la segunda fila corresponde con el caso (i), la cuarta, octava y décima posición corresponden con el caso (ii), y la quinta posición corresponde con el caso (iii), donde se ha tomado el clúster 2 como real y el clúster 3 como un *subclúster* (Figura 10).

1	1			2					
1			3	2			4		5

Figura 10. Representación del análisis de la primera y segunda fila de la configuración de la Figura 4 por el método de Hoshen-Kopelman.

Después de analizar las dos primeras filas de la red, la lista de clústeres queda:

$$\text{Lista de clústeres} = [3, 3, -2, 1, 1]$$

El resultado del análisis completo de la configuración de la Figura 4 por el método de Hoshen-Kopelman se muestra en la Figura 11. Como puede verse, aunque se hayan guardado 14 clústeres realmente 9 de ellos son independientes. Una vez terminado todo el análisis se puede volver a recorrer la red entera y renombrar las posiciones con el número de clúster real.

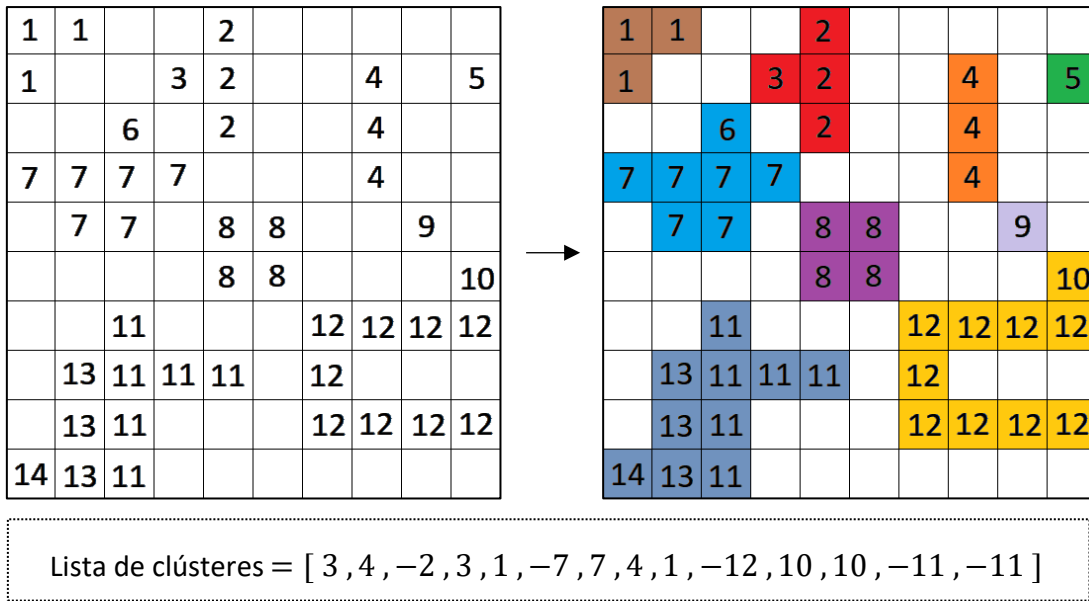


Figura 11. Representación del análisis completo de la configuración de la Figura 4 por el método de Hoshen-Kopelman.

Como no hay ningún clúster que se expanda del extremo superior de la red al inferior, se deduce que esta configuración de posiciones ocupadas no corresponde con una configuración percolada.

Este algoritmo presenta la ventaja de que no es necesario guardar en memoria toda la nueva red de clústeres. Para el análisis de cada fila únicamente es necesario conocer la distribución de clústeres de la fila anterior, por lo que basta con trabajar con una matriz $2 \times L$ y una lista de clústeres, que en una red cuadrada tendrá como máximo una longitud de $N/2$, donde $N = L \times L$. La dimensión máxima de la lista corresponde con una configuración donde la distribución de posiciones ocupadas está alternada (Figura 12).

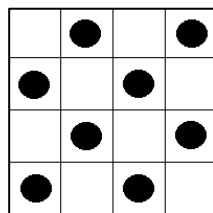


Figura 12. Configuración de máximo de clústeres en una red cuadrada.

3.3. ALGORITMO NEWMAN – ZIFF

En el artículo publicado en 2001 por Mark E. J. Newman y Robert M. Ziff [23], se propone un nuevo algoritmo para analizar clústeres que requiere menos pasos de cálculo que el de Hoshen-Kopelman. Para entender el funcionamiento del mismo, conviene darse cuenta de lo siguiente:

- ❖ Si se tienen analizados los clústeres en una configuración con M posiciones ocupadas, analizar una configuración con $M + 1$ posiciones ocupadas puede realizarse sin más que añadir una nueva posición ocupada a la configuración anterior y estudiar únicamente los próximos vecinos de esta nueva posición.

Este es el principio en el que se fundamenta el método de Newman-Ziff.

El seguimiento de los clústeres se hace mediante una estructura tipo árbol (Figura 13). Cada clúster tiene una *posición raíz* que es la raíz del correspondiente árbol. A todos los demás elementos del clúster se les asigna un puntero que apunta a la raíz o a otra posición en el clúster, de manera que siguiendo los sucesivos punteros se llega a la raíz del clúster. De una manera similar a como se hace en el método de Hoshen-Kopelman, a los punteros se les asigna un valor positivo y a las raíces un valor negativo, cuyo módulo indica el tamaño del clúster.

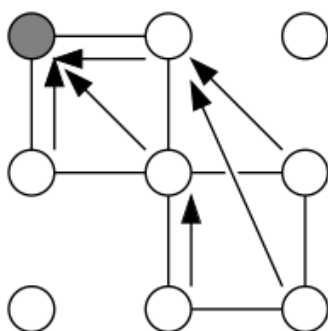


Figura 13. Representación de la estructura tipo árbol. Imagen extraída del artículo de M. E. J. Newman y R. M. Ziff [23].

El método a seguir es el siguiente (Figura 14):

- 1) Se inicializa una red vacía.
- 2) Se elige aleatoriamente una de las posiciones ocupadas en la red de referencia y se coloca en la nueva red.
- 3) Se analizan las posiciones vecinas ocupadas en la nueva red y se guarda la raíz de los clústeres vecinos. Se distinguen dos situaciones:
 - a. Si todas las posiciones vecinas ocupadas pertenecen al mismo clúster, se le asigna el puntero correspondiente a la nueva posición y se aumenta el tamaño del clúster en una unidad.
 - b. Si son clústeres diferentes, se unen todos en el más grande asignando a la raíz de los clústeres pequeños un puntero hacia la raíz del clúster más grande y actualizando el tamaño del clúster final.
- 4) Se repiten los pasos 2) y 3) hasta que se hayan colocado todas las posiciones ocupadas.

Con el fin de optimizar el número de posiciones que se recorren al buscar la raíz de un clúster, en la misma operación de buscar se reasignan los punteros visitados de modo que al finalizar la operación todos apuntan directamente a la raíz del clúster, reduciendo de esta manera la siguiente operación de búsqueda.

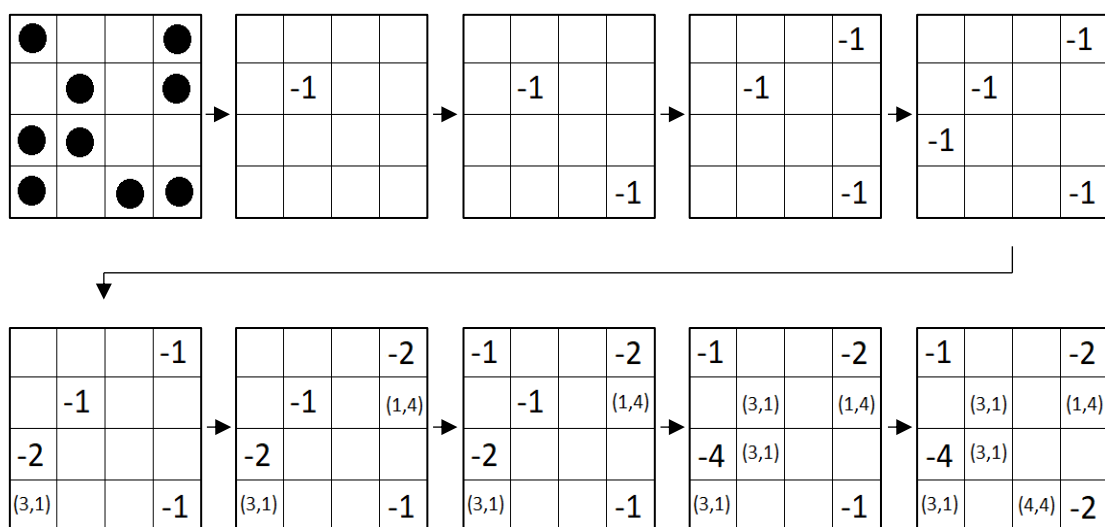


Figura 14. Representación del análisis de clústeres por el método de Newman-Ziff.

Este algoritmo es muy eficiente cuando se quiere estudiar la percolación o la formación de clústeres en distintas configuraciones en función del número de posiciones ocupadas, sin embargo, hay que guardar en memoria tanto la red inicial de las configuraciones ocupadas como la nueva red donde se realiza el análisis de clústeres. Por este motivo, según el tamaño de la red que se quiera analizar, puede resultar más eficiente (hablando en términos de memoria) utilizar el algoritmo de Hoshen-Kopelman.

4. MODELO DE ISING

Se ha realizado el primer estudio de la percolación en un caso sencillo como es el modelo de Ising. El modelo de Ising es uno de los modelos más utilizados para el estudio de sistemas de partículas interactuantes y fue inicialmente propuesto por el físico Wilhelm Lenz a su alumno Erns Ising para investigar la transición de fase que presentan los materiales ferromagnéticos [24]. Los materiales ferromagnéticos son aquellos que pueden presentar un ordenamiento de todos sus momentos magnéticos en la misma dirección y sentido por debajo de la temperatura de Curie (Figura 15) y, por tanto, una magnetización espontánea [25]. Los momentos magnéticos del material, a su vez se pueden dividir en dominios magnéticos (Figura 16) separados por superficies denominadas paredes de Bloch, en los cuales todos los momentos magnéticos están alineados en la misma dirección y sentido. Las fronteras entre dominios aumentan la energía interna del sistema, sin embargo, la existencia de estos dominios también aumenta notablemente la entropía, pudiendo compensar el aumento de energía interna.



Figura 15. Representación de la orientación de los dipolos magnéticos en un material ferromagnético (izquierda) y antiferromagnético (derecha).

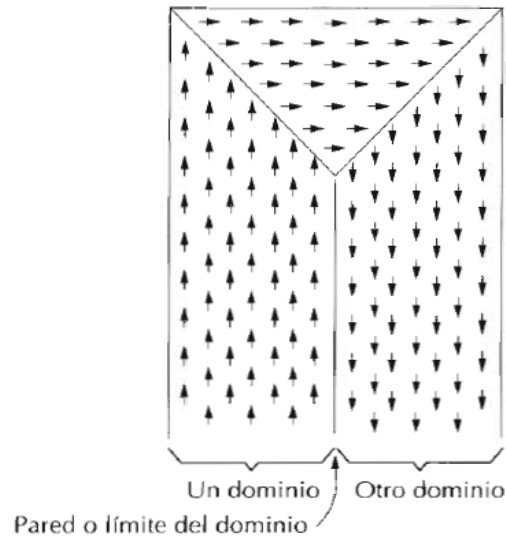


Figura 16. Dominios magnéticos de un material ferromagnético [25].

El modelo de Ising consiste en suponer que el material está compuesto por espines (dipolos magnéticos) cuya única orientación posible es positiva o negativa. También se supone que la interacción entre espines decae rápidamente con la distancia, por lo que se considera que los espines interactúan únicamente con los primeros vecinos. El hamiltoniano de este sistema viene descrito por la Ecuación (6);

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J \sigma_i \sigma_j - \sum_i B \sigma_i \quad (6)$$

donde J es la energía de interacción entre espines, B es el campo magnético externo aplicado, σ_i es la orientación de cada espín (que puede tomar valor +1 o -1) y $\langle i,j \rangle$ indica que el sumatorio hay que realizarlo solo para próximos vecinos.

Asumiendo que todos los espines interactúan entre ellos de la misma manera, el factor de interacción puede salir fuera del sumatorio (Ecuación (7)).

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i \quad (7)$$

Si $J > 0$, el estado de menor energía es aquél en el que todos los espines son paralelos, por lo que el estado fundamental corresponderá con el de un material ferromagnético. Si

por el contrario $J < 0$, la orientación antiparalela de espines se verá favorecida y el estado fundamental corresponderá con el de un material antiferromagnético (Figura 15). La orientación antiparalela de los dipolos magnéticos en los materiales antiferromagnéticos imposibilita la aparición de una magnetización espontánea.

Según la física estadística, cualquier función termodinámica puede calcularse a partir de la función de partición (\mathcal{Z}). En el colectivo canónico, considerando constantes tanto el número de partículas del sistema como el volumen y la temperatura, la función de partición viene dada por la Ecuación (8) [24].

$$\mathcal{Z} = \sum_{\sigma} e^{-\beta H} \quad (8)$$

El estado fundamental del sistema es aquel que minimice la energía libre de Helmholtz (\mathcal{F}), dada por la Ecuación (9) o la Ecuación (10) en el límite macroscópico, y donde k_B , U y S son la constante de Boltzmann, la energía interna del sistema y la entropía respectivamente;

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z} \quad (9)$$

$$\mathcal{F} = U - TS \quad (10)$$

En el caso $J > 0$, a bajas temperaturas los espines se encuentran alineados en la misma dirección de manera que existe una magnetización espontánea del material. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura, con el fin de maximizar la entropía, los espines se desordenan de manera que la magnetización espontánea desaparece. Esta transición de la magnetización corresponde con una transición de fase de segundo orden (según la clasificación de Ehrenfest [15]), donde el cambio de la magnetización es continuo y la susceptibilidad magnética presenta una divergencia en la temperatura crítica.

En 1925 Ising demostró que en una dimensión no existe dicha transición de fase encontrando la solución para la magnetización por espín [4] (Ecuación (11)).

$$m = \frac{e^{\beta J} \sinh(\beta B)}{\sqrt{e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2(\beta B)}} \quad (11)$$

Puede verse que para cualquier valor finito de β la magnetización por espín tiende a cero cuando el campo externo tiende a cero por lo que puede decirse que no hay una temperatura crítica y que no existe transición de fase. El único estado en el que el material presenta una magnetización espontánea es cuando $T = 0$ K, donde todos los espines están alineados en la misma dirección.

En 1944, Lars Onsager publicó un artículo en el que demostró analíticamente, por primera vez, la existencia de una transición de fase en el modelo de Ising bidimensional en ausencia de campo magnético externo [26] y, en 1952, C. N. Yang obtuvo una solución más general en presencia de este [27]. Estas soluciones son mucho más complejas que la solución unidimensional, por lo que en ocasiones resulta más fácil utilizar métodos numéricos para obtener resultados de este modelo.

Además de la transición de fase ferromagnética, este modelo presenta una transición de percolación de espines adyacentes. En este trabajo se ha analizado la percolación del modelo de Ising bidimensional, considerando los espines up (+1) como posiciones ocupadas de la red, en función de la temperatura.

4.1. DESCRIPCIÓN DE LA SIMULACIÓN

En todas las simulaciones del modelo de Ising realizadas en este trabajo se ha considerado una red bidimensional cuadrada de lado $L = 100$ ($N = 100 \times 100$ celdas o espines) con condiciones de contorno periódicas. Cada celda está ocupada por un espín que puede tomar el valor +1 (espín up) o -1 (espín $down$) y la energía de interacción entre espines se ha tomado $J = 1$ (en unidades $J/k_B T$) para próximos vecinos y nulo para las demás interacciones. La temperatura inicial en todos los casos ha sido $T = 0$ K y se ha considerado que esta temperatura corresponde con un estado inicial donde todos los espines toman el valor -1 (todos los espines $down$). Tanto la temperatura final como el campo magnético externo aplicado se han variado en las distintas simulaciones, como se describirá en cada caso.

Para obtener la evolución de las configuraciones de espines se ha empleado el algoritmo de Metrópolis [28]. Se trata de un método Monte Carlo con el que puede calcularse la evolución del sistema en función de la temperatura. Antes de realizar el

análisis de la percolación en cada configuración, hay que ejecutar el algoritmo de Metrópolis varias veces para alcanzar un equilibrio térmico. La estructura del programa se representa en la Figura 17 y su implementación se ha llevado a cabo con el lenguaje de programación Python (3.7.0).

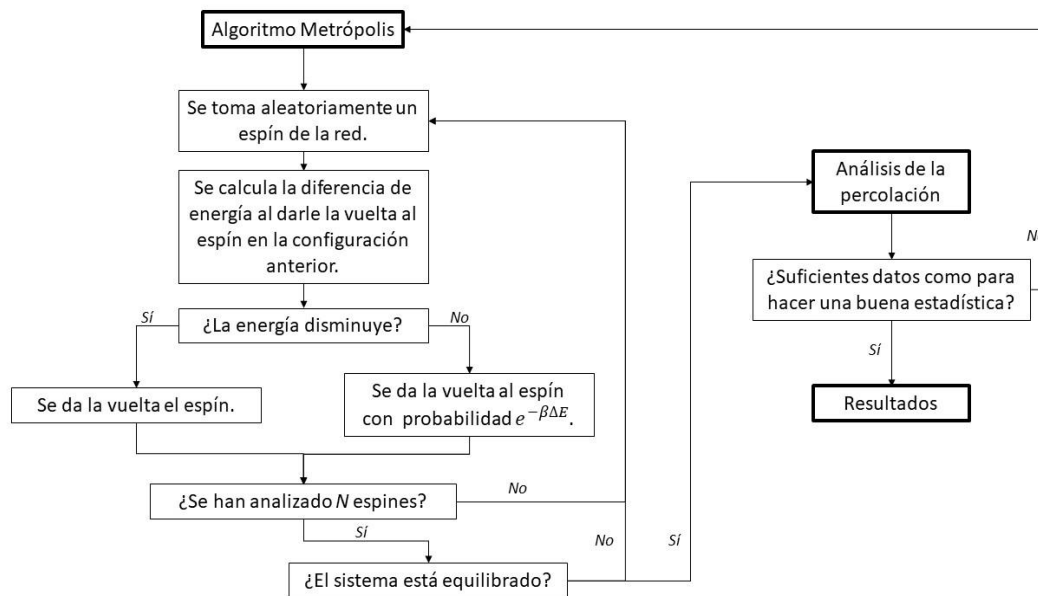


Figura 17. Representación esquemática del algoritmo de Metrópolis dentro del programa.

El cálculo de la diferencia de energía al dar la vuelta al espín se deduce de la Ecuación (7) considerando únicamente el espín inmediatamente superior (σ_1), inferior (σ_2), a la izquierda (σ_3) y derecha (σ_4):

$$\Delta E_i = 2 \sigma_i (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) + 2 \sigma_i B \quad (12)$$

Para el estudio de la percolación se han utilizado el algoritmo de Leath-Alexandrowicz y el algoritmo de Hoshen-Kopelman. Ambos programas están disponibles en GitHub¹.

¹ <https://bit.ly/2WHM8fh>.

4.2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se ha estudiado la percolación de los espines *up*, es decir, se ha considerado que los espines *down* corresponden con un hueco vacío en la red y los espines *up* como posiciones ocupadas. Hay que recordar que se ha considerado como situación inicial a $T = 0$ K la configuración en la que todos los espines se encuentran orientados *down* y, por tanto, una configuración inicial no percolada de espines *up*. En la Figura 18 pueden verse la configuración de espines para temperaturas inferiores, iguales y superiores a la crítica.

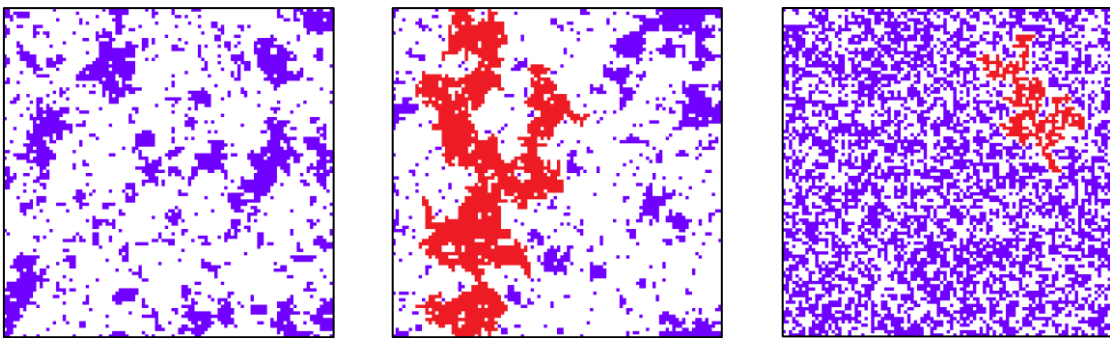


Figura 18. Configuración de los espines con algoritmo Metrópolis para distintas temperaturas: $T < T_c$ (izquierda), $T = T_c$ (centro), $T > T_c$ (derecha). En la configuración $T = T_c$ se representa en rojo el clúster el infinito. En la configuración $T > T_c$ se ha representado con color rojo el clúster más grande del sistema.

Los cambios de configuración con el algoritmo de Metrópolis no se hacen añadiendo en cada paso una nueva posición ocupada, sino que se añade o se quita de una manera probabilística. Como se ha comentado, la eficiencia del algoritmo de Newman-Ziff reside en el cambio de configuraciones por adición de un único espín. En consecuencia, los algoritmos que se han considerado para el análisis de la percolación en el modelo de Ising han sido el de Leath-Alexandrowicz y el de Hoshen-Kopelman, dejando a un lado el algoritmo Newman-Ziff.

Primero se han comparado el método de Leath-Alexandrowicz con el método de Hoshen-Kopelman para el análisis de la percolación en función de la temperatura en el modelo de Ising en ausencia de campo magnético externo (Figura 19). Para la simulación

de los resultados se ha considerado un estado inicial donde todos los espines están orientados negativamente (espines *down*), se han realizado 1000 iteraciones del algoritmo de Metrópolis para equilibrar el sistema a cada temperatura y otras 1000 iteraciones analizando la percolación en cada configuración.

Como era de esperar, ambos algoritmos arrojan resultados similares de la percolación en función de la temperatura. Las diferencias entre ambas funciones se deben a la naturaleza aleatoria del algoritmo de Metrópolis. Esta aleatoriedad induce fluctuaciones en el sistema, que podrán reducirse aumentando tanto el número de iteraciones de equilibrado del sistema como el número de iteraciones para la recogida de datos.

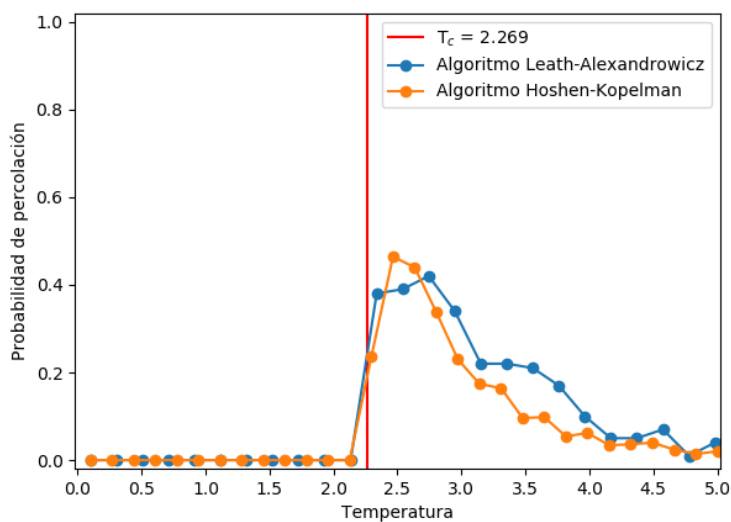


Figura 19. Comparativa de los resultados de la percolación en el modelo de Ising bidimensional con el algoritmo Leath-Alexandrowicz y el algoritmo Hoshen-Kopelman.

A temperaturas bajas, todos los espines se encuentran en la orientación *down*. A medida que aumenta la temperatura cada vez más espines se van dando la vuelta hasta que llega una temperatura crítica (T_c) a la que se empieza a dar la percolación de los espines *up*. La percolación, sin embargo, solo se da en el 50% de las configuraciones a estas temperaturas aproximadamente. A temperaturas altas el modelo de Ising tiende a un estado en el que la mitad de los espines se encuentran en orientación *up* y totalmente

desordenados, por lo tanto, tiende a un estado que no percola. En el siguiente apartado se explica esta evolución con más precisión.

Los tiempos de ejecución con cada algoritmo en las condiciones descritas son similares (1h 47min algoritmo de Leath-Alexandrowicz, 1h 50min algoritmo Hoshen-Kopelman; diferencia de $\sim 0.03\%$). Es de esperar que para sistemas con mayor número de espines se aprecie una mejora en el tiempo de ejecución a favor del algoritmo de Leath-Alexandrowicz, ya que únicamente analiza la existencia o no del clúster infinito. Sin embargo, la información que puede extraerse con el algoritmo Hoshen-Kopelman es más completa. Con el algoritmo Leath-Alexandrowicz únicamente se puede obtener la percolación o no percolación del sistema y, modificando un poco el código empleado, podría calcularse el tamaño del clúster infinito. Con el método de Hoshen-Kopelman estos datos pueden obtenerse directamente, además del número de clústeres existentes y el tamaño medio de estos. Es por esto que para el análisis de las siguientes propiedades se ha tenido en cuenta únicamente el algoritmo de Hoshen-Kopelman.

4.2.1. Modelo de Ising en ausencia de campo magnético externo

Una vez escogido el algoritmo, se ha analizado la percolación con más detalle. Se ha analizado la percolación de los espines *up* en función de la temperatura y en ausencia de campo magnético externo, comenzando en una configuración con todos los espines *down* y con el algoritmo de Hoshen-Kopelman. También se ha analizado la probabilidad de que un espín *up* pertenezca al clúster infinito. Los resultados se muestran en la Figura 20, donde también se indica el error cuadrático medio de cada medida mediante las barras de error. Para esta simulación se han realizado 5000 iteraciones para alcanzar el equilibrio térmico y 5000 iteraciones de recogida de datos.

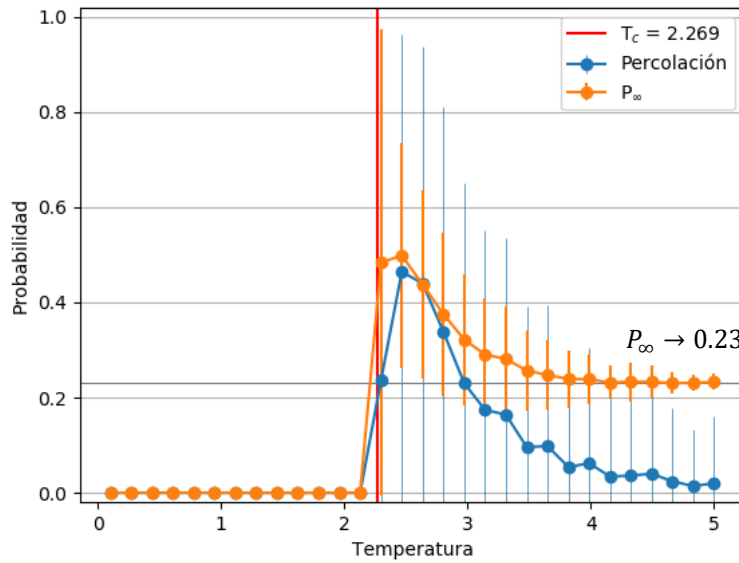


Figura 20. Probabilidad de percolación y de pertenecer al clúster infinito (P_∞) en función de la temperatura.

Con estas condiciones la curva de percolación (Figura 20 azul) puede apreciarse más claramente. A temperaturas bajas todos los espines se encuentran perfectamente ordenados en dirección *down*. A medida que aumenta la temperatura, el porcentaje de espines que se dan la vuelta aumenta y llega un punto en el que se da la percolación de espines *up*. Este intervalo de temperaturas donde se da la percolación no es muy grande y tampoco asegura con total probabilidad la percolación de las configuraciones. Esto se debe a que la relación entre la energía de interacción (J) y la temperatura (T) cerca de la temperatura crítica (T_c) es tal que los espines tienden a desordenarse (disminuyendo la entropía) pero manteniendo dominios lo más grandes posibles. Para temperaturas altas, el efecto entrópico es más importante y el modelo de Ising tiende a una configuración con la mitad de los espines *up* desordenados de manera completamente aleatoria, por lo que se tiende de nuevo a una configuración no percolada.

La probabilidad de que un espín pertenezca al clúster infinito (Figura 20 naranja) es máxima en el entorno de la temperatura crítica, donde aproximadamente la mitad de los espines *up* pertenecen a dicho clúster. A temperaturas altas, la probabilidad de pertenecer al clúster infinito tiende a 0.23, con un error cuadrático medio tendiendo a cero. De estos resultados puede deducirse que a temperaturas altas, los pocos casos en

los que el sistema percola, la percolación se da con el mínimo número de espines up necesarios para formar un clúster infinito. Teniendo en cuenta que a estas temperaturas la proporción de espines up en el sistema es el 50%, el clúster infinito está formado por aproximadamente el 12% de los espines de la red.

La temperatura de Curie del modelo de Ising bidimensional ($T_c \approx 2.269$ donde se ha considerado $\frac{J}{k_B} = 1$) [29] coincide con la temperatura crítica de percolación (Figura 21). En 1977 A. Coniglio *et al.* ya demostraron esta coincidencia entre temperaturas en el caso de dos dimensiones [30], cosa que no ocurre para el caso tridimensional [31].

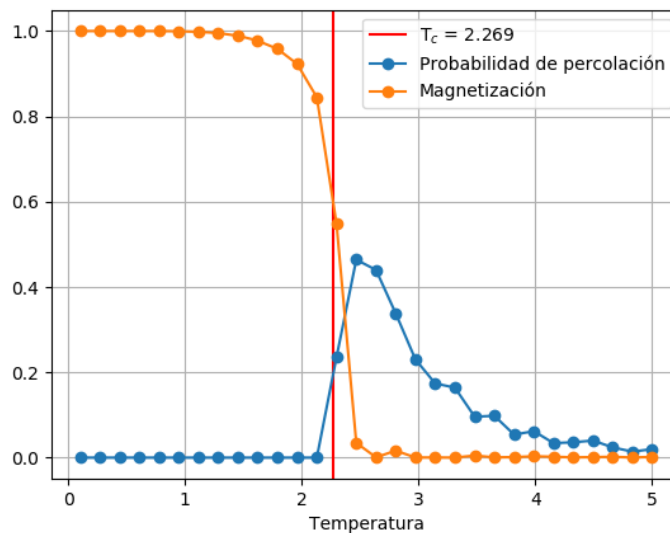


Figura 21. Comparación de la magnetización y la percolación en función de la temperatura.

4.2.2. Modelo de Ising en presencia de un campo magnético externo

Cuando se introduce un campo magnético externo en el modelo de Ising, la transición de fase ferromagnética desaparece [27]. En las siguientes simulaciones se han realizado 5000 iteraciones de equilibrio térmico y 5000 de recogida de datos. Como en las simulaciones anteriores, el estado inicial se ha tomado con todos los espines $down$ y se ha analizado la percolación de los espines up . Se ha realizado el análisis a 30 temperaturas reducidas distintas en el rango 0 - 12. Se han realizado 10 simulaciones distintas con

campos magnéticos externos aplicados en el rango 0 - 1 (en unidades $B' = \frac{B}{k_B T}$). Los resultados se muestran en la Figura 22.

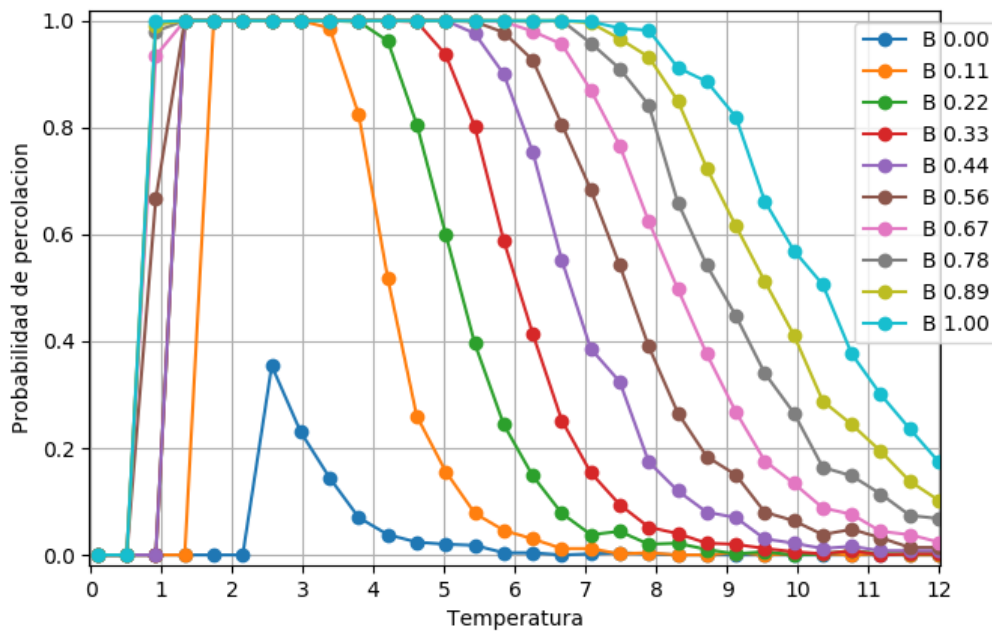


Figura 22. Percolación en función del campo magnético externo aplicado.

La principal influencia que tiene el campo sobre la percolación es que aumenta el intervalo donde esta se produce y la probabilidad con la que sucede. A temperaturas bajas, todos los espines se encuentran en orientación *down*. El efecto de la temperatura y el campo magnético en la probabilidad de cambio de orientación del espín a medida que aumenta la temperatura, se refleja en la transición del sistema a un estado percolado. A diferencia del caso en ausencia de campo magnético externo, la probabilidad de percolación inicial de los espines *up* es del 100%. De la misma manera que en ausencia de campo magnético, al aumentar la temperatura el sistema tiende a un estado desordenado y, por lo tanto, no percolado.

Cabe destacar que, si se hubiera considerado como estado inicial de las simulaciones una configuración con todos los espines *up*, la curva de percolación que se habría observado para el caso sin campo, sería similar a la que presentan las curvas de

percolación con campo magnético externo aplicado, donde la probabilidad de percolación cambia de manera continua de 1 a 0.

5. AGUA SUPERCRÍTICA

El segundo sistema para el cuál se ha estudiado la percolación es el agua supercrítica. El agua es probablemente el compuesto inorgánico más importante que se conoce, no solo por su importancia en el desarrollo de la vida, sino también por su relevante función en la tecnología. El estudio del agua en las condiciones usuales de la superficie terrestre, en las que el agua se encuentra en fase líquida, gaseosa o sólida, es de suma importancia ya que hay muchos fenómenos que suceden en estas circunstancias. Sin embargo, también es importante el estudio del agua en condiciones más extremas, como las que pueden existir en el fondo marino o en un laboratorio. Cuando la temperatura y la presión aumentan considerablemente ($P > 22.064$ MPa, $T > 647.096$ K), el agua entra en una fase con características tanto de líquido como de gas denominada fase supercrítica [32].

El agua es una molécula compuesta por dos átomos de hidrógeno enlazados covalentemente a un átomo de oxígeno. Presenta una geometría angular en la que los dos enlaces covalentes forman un ángulo de 104.45° en el equilibrio (Figura 23).

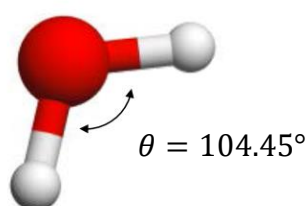


Figura 23. Representación de una molécula de agua. Los átomos blancos corresponden a los dos átomos de Hidrogeno y el rojo, al átomo de oxígeno.

Como consecuencia de esta geometría y la diferencia de electronegatividad de los átomos de hidrógeno y el de oxígeno, la molécula de agua presenta una naturaleza polar, lo que da lugar a la aparición de fuerzas de Van der Waals [33] y a la formación de hasta

cuatro enlaces de hidrógeno con moléculas de agua cercanas. Estas interacciones otorgan al agua distintas propiedades como una elevada temperatura de fusión y ebullición.

Los enlaces de hidrógeno se dan cuando un átomo de hidrógeno de una molécula se ve atraído por otro átomo mucho más electronegativo (como oxígeno o flúor) perteneciente a una molécula contigua, de manera que se establece una interacción entre ambas moléculas [34]. La fuerza que predomina en este tipo de enlaces es fuerza dipolo-dipolo y no debe confundirse con un enlace covalente a átomos de hidrógeno. Estas interacciones se dan tanto en moléculas inorgánicas, como el ácido fluorhídrico, como en moléculas orgánicas como puede ser el ADN. El caso más típico de enlace de hidrógeno se da entre moléculas de agua. Estas moléculas tienen dos pares de electrones libres, con los que puede formar dos enlaces de hidrógeno con otras dos moléculas de agua, y dos átomos de hidrógeno, con los que puede formar otros dos enlaces. El número medio de enlaces que forma cada molécula de agua depende de las condiciones de temperatura y presión a las que se encuentre. Estos cambios también inducen los cambios de fase que se dan en el agua (Figura 24).

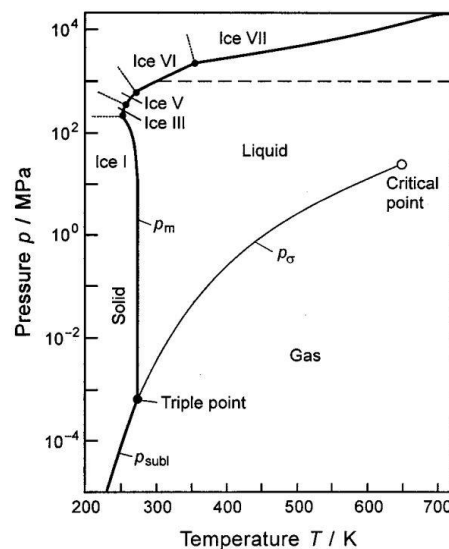


Figura 24. Diagrama de fases del agua [44].

Como se ha mencionado, a altas presiones y temperaturas ($P > 22.064$ MPa, $T > 647.096$ K) el agua alcanza la fase supercrítica [32]. En esta fase la compresibilidad aumenta notablemente de modo que pequeñas variaciones de la presión pueden inducir

cambios importantes en propiedades como la densidad, viscosidad o propiedades dieléctricas [35]. El estudio de la fase supercrítica también tiene interés tecnológico en la industria química en aplicaciones como la del tratamiento de aguas residuales [36,37].

Se puede realizar un análisis de la percolación entre moléculas de agua supercrítica; donde la percolación se define cuando un clúster de moléculas, enlazadas entre ellas por enlaces de hidrógeno, se propaga alcanzando los límites espaciales del sistema. Haciendo una analogía con la fase líquida, donde la percolación es total, y la fase gaseosa, donde no se da la percolación, puede considerarse que el agua supercrítica se comporta como un líquido (*liquid-like*) o como un gas (*gas-like*) en función de la percolación del sistema. No hay que confundir la transición de fase de la percolación en el agua supercrítica como una transición de fase líquido-gas, ya que en el agua supercrítica no se pueden diferenciar dos fases distintas.

5.1. DESCRIPCIÓN DE LA SIMULACIÓN

En este caso las configuraciones de las moléculas de agua en estado supercrítico, para distintas condiciones de presión y temperatura, han sido aportadas por el director del Trabajo Fin de Grado (Dr. Hegoi Manzano Moro) [38]. Estos datos se han obtenido realizando simulaciones de dinámica molecular con potenciales empíricos [39–41]. Se han simulado un conjunto de 309 moléculas de agua en una caja de volumen variable a presión y temperatura constantes (colectivo isóbaro-isoterma), para diferentes valores de la presión y temperatura. Para el análisis de la percolación y la formación de clústeres en los datos aportados, se ha empleado el algoritmo de Newman-Ziff. También se han calculado el número de enlaces de hidrógeno por molécula de agua con este método. El programa empleado para el análisis está disponible en GitHub².

Durante el análisis, se ha considerado que dos moléculas de agua forman un enlace de hidrogeno si (Figura 25):

- 1) La distancia entre átomos de oxígeno (r_{O-O}) es menor o igual a 3.5 Å.
- 2) El ángulo θ entre el vector \vec{r}_{O-H} y \vec{r}_{O-O} es menor que 30°.

² <https://bit.ly/2WHM8fh>.

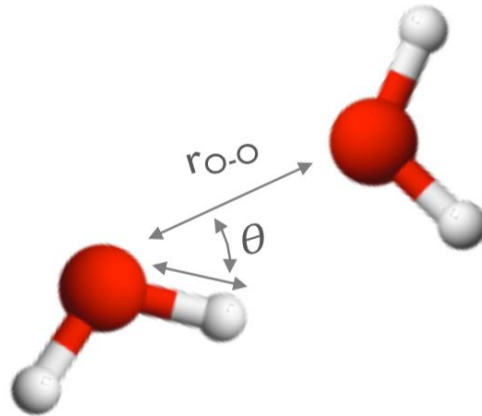


Figura 25. Condiciones necesarias para la formación de un enlace de hidrógeno [38].

Los clústeres están formados por moléculas de agua enlazadas mediante enlaces de hidrógeno y la percolación se da cuando uno de los clústeres se enlaza consigo mismo en las condiciones de contorno periódicas. Se ha estudiado la percolación de este clúster en las 3 dimensiones espaciales.

5.2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En la Figura 26 se muestra el número medio de enlaces de hidrógeno por molécula de agua, en función de la densidad (izquierda) y para las distintas condiciones de presión y temperatura (derecha). Los resultados obtenidos concuerdan con los resultados del artículo original [38], observándose una relación casi lineal del número de enlaces de hidrógeno por molécula con la densidad en un rango de enlaces de hidrógeno desde 0.3 hasta 2.5 aproximadamente. Estos valores del número de enlaces de hidrógeno por molécula están por debajo del valor del agua líquida ($\langle n_{eH} \rangle \sim 3.75$ [42]). En la Figura 26 (derecha) puede verse cómo al desplazarse sobre una isoterma (curvas rojas) el número de enlaces de hidrógeno por molécula aumenta a medida que aumenta la presión.

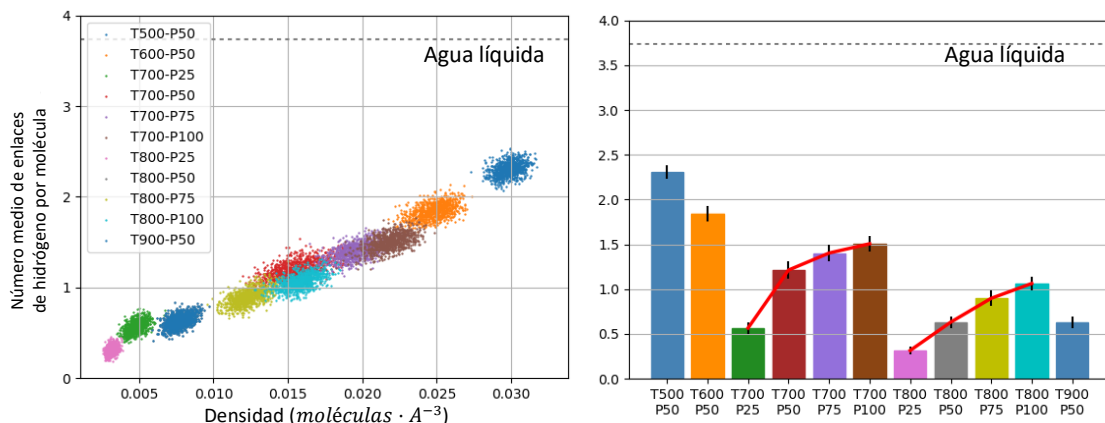


Figura 26. Número de enlaces de hidrógeno por molécula en función de la densidad de moléculas. La temperatura está dada en grados Kelvin (K) y la presión en megapascales (MPa).

Respecto a la percolación, la Figura 27 muestra las dimensiones en las que percola el sistema, indicando de esta manera si el clúster infinito alcanza los extremos del volumen en una, dos o tres dimensiones. De nuevo, puede verse como al recorrer una isoterma (curvas rojas) la dimensión de la percolación aumenta con la presión. Esto se debe a que al aumentar la presión, el agua supercrítica tiende a comportarse como un líquido.

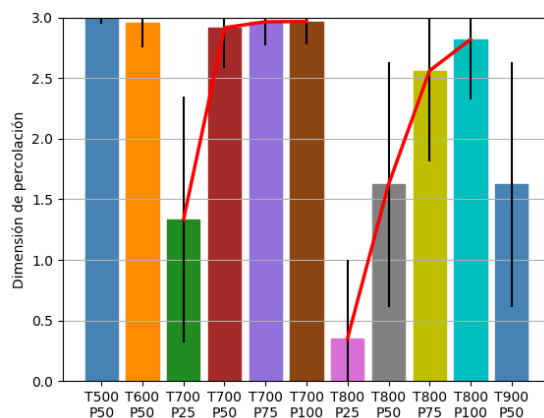


Figura 27. Probabilidad de percolación en las distintas condiciones de presión y temperatura. En el eje vertical se representan las dimensiones en las que percola el sistema, donde 1, 2 y 3 corresponde a un clúster infinito en una dimensión, en dos y en tres dimensiones respectivamente.

En la Figura 28 (izquierda) se representa la probabilidad de que una molécula pertenezca al clúster más grande en función de la densidad. Existe una densidad de moléculas crítica ($\rho_c \sim 0.022 \text{ moléculas} \cdot \text{Å}^{-3}$) a partir de la cual se forma un clúster infinito al que pertenecen la mayoría de moléculas. Debido a la relación aproximadamente lineal entre la densidad y el número medio de enlaces de hidrógeno por molécula, se observa un comportamiento similar al representar la probabilidad de pertenecer al clúster infinito frente al número medio de enlaces de hidrógeno. En la Figura 28 (derecha) puede estimarse un número de enlaces de hidrógeno crítico por molécula de $n_{eH} \sim 1.5 \text{ enlaces de H} \cdot \text{molécula}^{-1}$.

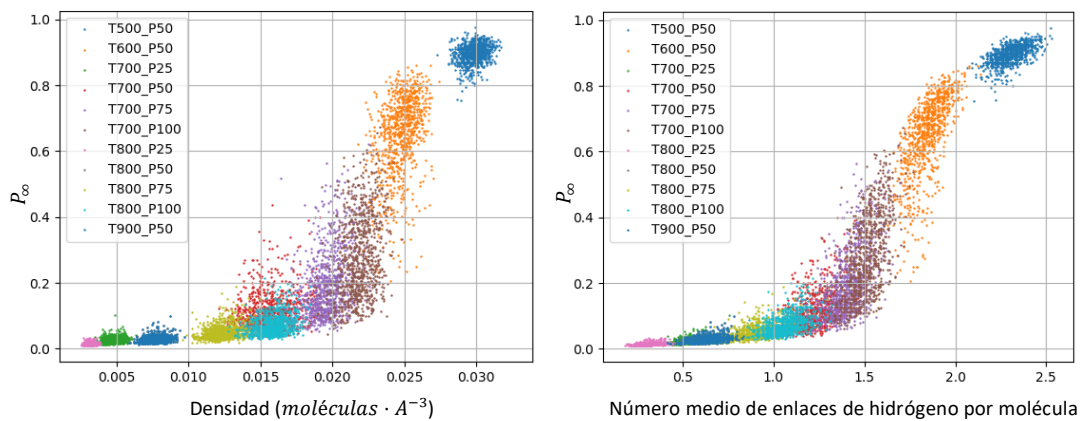


Figura 28. Probabilidad de pertenecer al clúster infinito en función de la densidad (izquierda) y del número medio de enlaces de hidrógeno por molécula (derecha).

Por último, se han calculado los exponentes críticos de percolación del agua supercrítica. En este sistema, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas juegan el papel de la probabilidad de ocupación, por lo que tanto el parámetro de orden (P_∞) como la susceptibilidad de la percolación (S) dependen del porcentaje de enlaces existentes en el sistema. Para el cálculo de estos valores y su representación gráfica, se ha normalizado el número de enlaces de hidrógeno por molécula al porcentaje de enlaces de hidrógeno presentes en el sistema, de manera que los exponentes críticos se han comparado con la probabilidad de que exista un enlace de hidrógeno entre dos moléculas del sistema.

En la Figura 29 se representa la energía libre de percolación (Ecuación (4)) en función del porcentaje de enlaces de hidrógeno.

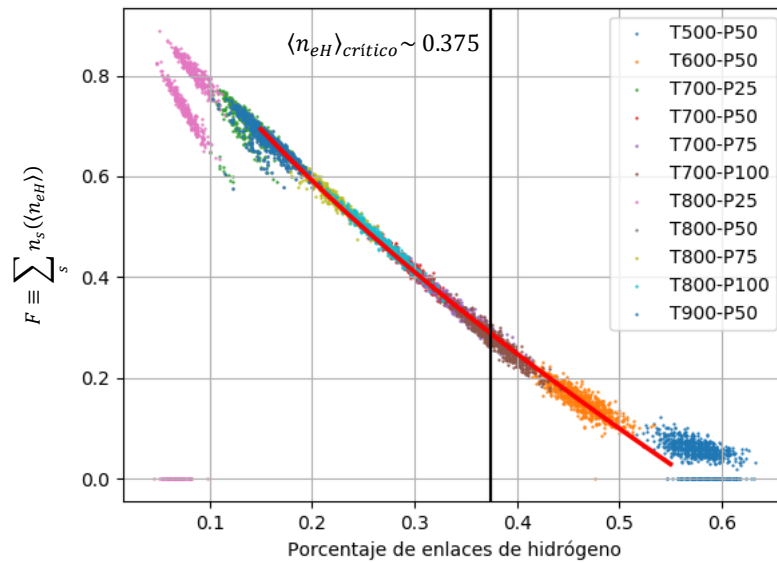


Figura 29. Energía libre de percolación en función del porcentaje de enlaces de hidrógeno del sistema. La curva continua roja corresponde con el ajuste del exponente crítico α .

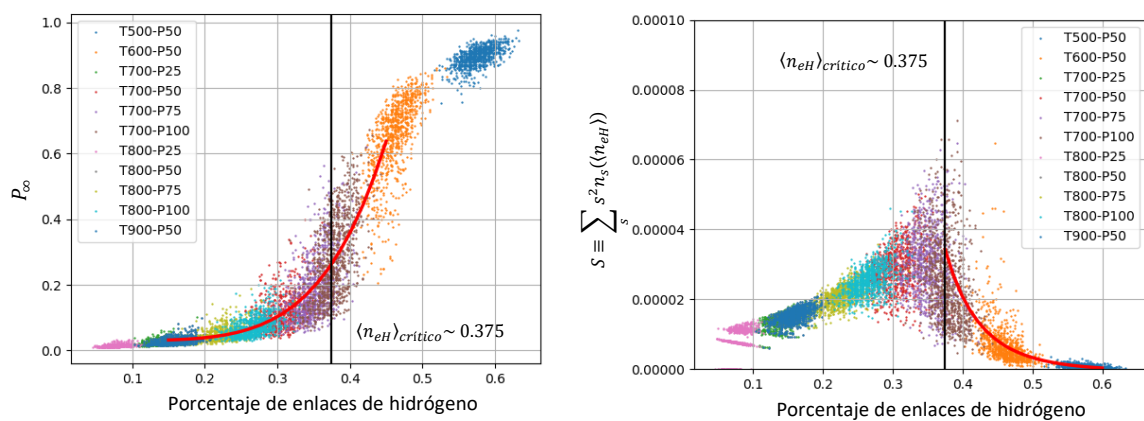


Figura 30. Ajuste de los exponentes críticos β y γ .

En la Figura 30 puede verse que el parámetro de orden (P_∞) tiende a 0 por debajo del número de enlaces de hidrógeno crítico y aumenta de forma continua tendiendo a 1 a partir de este punto. La susceptibilidad de percolación (S) tiende a 0 en los valores

extremos de la probabilidad de enlace y diverge en el porcentaje de enlaces de hidrógeno crítico. Debido a este comportamiento, se deduce que la transición de percolación en el agua supercrítica es una transición de segundo orden [15]. En la Figura 29 y Figura 30 se muestra el ajuste de potencias realizado para calcular los diferentes exponentes críticos. Los valores obtenidos pueden consultarse en la Tabla 1.

Magnitud	Exponente crítico	Valor
F	α	1.33
P_{∞}	β	5.24
S	γ	7.55

Tabla 1. Valor de los exponentes críticos del agua supercrítica.

6. CONCLUSIONES

El objetivo principal del trabajo consistía en realizar un estudio sobre la teoría de la percolación y comprender e implementar distintos algoritmos utilizados en el análisis numérico de la percolación. Como aplicación de estos algoritmos, se proponía el estudio de la percolación en el modelo de Ising bidimensional y en el agua supercrítica.

La implementación de los algoritmos de Leath-Alexandrowicz y Hoshen-Kopelman se ha realizado de manera satisfactoria y se ha podido analizar la percolación de este sistema en función de la temperatura y del campo magnético externo aplicado. Los resultados obtenidos de la temperatura crítica y el comportamiento de la percolación en función de la temperatura concuerdan con otros estudios consultados [30,43].

La implementación del algoritmo Newman-Ziff para el estudio de la percolación del agua supercrítica también ha sido satisfactorio y los resultados obtenidos coinciden, de nuevo, con la bibliografía [38]. Además, se han podido obtener los exponentes críticos de la transición de percolación y se ha deducido que se trata de una transición de segundo orden.

Por último, cabe destacar que también se han trabajado competencias transversales tales como la búsqueda crítica de bibliografía y la redacción de textos científicos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. E. Golemba, *Human Computers: The Women in Aeronautical Research* (1995).
- [2] S. McLennan and M. Gainer, *NASA Hist. Progr. Off. News Notes* **29**, 25 (2012).
- [3] P. Drude, *Ann. Phys.* **306**, 566 (1900).
- [4] E. Ising, *Zeitschrift Für Phys.* **31**, 253 (1925).
- [5] T. Beer and I. G. Enting, *Math. Comput. Model.* **13**, 77 (1990).
- [6] P. King and M. Masihi, in *Encycl. Complex. Syst. Sci.* (Springer, New York, 2009), pp. 6565–6579.
- [7] C. Moore and M. E. J. Newman, *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **61**, 5678 (2000).
- [8] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **53**, 629 (1957).
- [9] J. W. Essam, *Reports Prog. Phys.* **43**, 833 (1980).
- [10] R. Zallen and H. Scher, *Phys. Rev. B* **4**, 4471 (1971).
- [11] D. Stauffer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72**, 1354 (1976).
- [12] P. Dean, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **59**, 397 (1963).
- [13] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, 1987).
- [14] D. Stauffer, *Phys. Rep.* **54**, 1 (1979).
- [15] G. Jaeger, *Arch. Hist. Exact Sci.* **53**, 51 (1998).
- [16] D. Achlioptas, R. M. D'Souza, and J. Spencer, *Science* **323**, 1453 (2009).
- [17] F. Peruggi, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* **141**, 140 (1987).

- [18] J. Chalupa, P. L. Leath, and G. R. Reich, *J. Phys. C Solid State Phys.* **12**, L31 (1979).
- [19] X. Jia, J. S. Hong, H. C. Yang, C. Yang, C. J. Fu, J. Q. Hu, and X. H. Shi, *Commun. Theor. Phys.* **63**, 515 (2015).
- [20] P. L. Leath, *Phys. Rev. B* **14**, 5046 (1976).
- [21] Z. Alexandrowicz, *Phys. Lett. A* **80**, 284 (1980).
- [22] J. Hoshen and R. Kopelman, *Phys. Rev. B* **14**, 3438 (1976).
- [23] M. E. J. Newman and R. M. Ziff, *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **64**, 16 (2001).
- [24] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics* (Butterworth-Heinemann, 1996).
- [25] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Ciencia e Ingeniería de Los Materiales*, 2nd ed. (Reverté, 2015).
- [26] L. Onsager, *Phys. Rev.* **65**, 117 (1944).
- [27] C. N. Yang, *Phys. Rev.* **85**, 808 (1952).
- [28] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [29] H. A. Kramers and G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **60**, 252 (1941).
- [30] A. Coniglio, C. R. Nappi, F. Peruggi, and L. Russo, *J. Phys. A Gen. Phys.* **10**, 205 (1977).
- [31] H. Müller-Krumbhaar, *Phys. Lett. A* **50**, 27 (1974).
- [32] International Association for the Properties of Water and Steam, *IAPWS Release on the Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at Their Respective Critical Points* (1992).
- [33] P. W. Atkins, L. Jones, and M. I. Gismondi, *Principios de Química: Los Caminos Del*

- Conocimiento* (Médica Panamericana, 2006).
- [34] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals : An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 2nd ed. (Cornell University Press, New York, 1948).
- [35] A. G. Kalinichev, *Rev. Mineral. Geochemistry* **42**, 83 (2001).
- [36] R. W. Shaw, T. B. Brill, C. A. Eckert, and E. U. Franck, *Chem. Eng. News* **69**, 26 (1991).
- [37] M. Goto, T. Nada, S. Kawajiri, A. Kodama, and T. Hirose, *J. Chem. Eng. JAPAN* **30**, 813 (1997).
- [38] H. Manzano, W. Zhang, M. Raju, J. S. Dolado, I. López-Arbeloa, and A. C. T. Van Duin, *J. Chem. Phys.* **148**, (2018).
- [39] A. C. T. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).
- [40] T. S. Mahadevan and S. H. Garofalini, *J. Phys. Chem. C* **112**, 1507 (2008).
- [41] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 783 (2002).
- [42] A. Rastogi, A. K. Ghosh, and S. Suresh, in *Thermodyn. - Phys. Chem. Aqueous Syst.*, edited by J. C. Moreno-Piraján (IntechOpen, 2011), p. 13.
- [43] A. Coniglio, C. R. Nappi, F. Peruggi, and L. Russo, *Commun. Math. Phys.* **51**, 315 (1976).
- [44] W. Wagner and A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387 (2002).

