

Diagrama de fase sitio-enlace en dímeros

W. Lebrecht^a, M. I. González^b y J. F. Valdés^a

^aDepartamento de Física, Universidad de La Frontera,
Casilla 54-D, Temuco, Chile,

^b Departamento de Física, INFAP, Universidad Nacional de San Luis,
Chacabuco 917, San Luis, Argentina.

e-mail: walter.lebrecht@ufrontera.cl; migonzalez@unsl.edu.ar; julio.valdes@ufrontera.cl

Received 7 August 2014; accepted 17 October 2014

En este trabajo se presenta un cálculo analítico aproximado para caracterizar la percolación en un sistema donde coexisten dímeros de sitios y enlaces en una red cuadrada. Un dímero es la representación más simple de individuos ligados a primeros vecinos. Se calculan funciones de percolación representadas por polinomios, obtenidas mediante enumeración numérica en una celda tamaño $N = L_x \times L_y$ para dímeros de sitios y de enlaces. En el límite termodinámico se encuentra que el umbral de percolación para dímeros de sitios (enlaces) es 0.562 (0.486). Para determinar el diagrama de fase sitio - enlace en dímeros, se utilizan operaciones OR y AND en las funciones de percolación que representan las celdas finitas. Tanto los valores del umbral de percolación, como el diagrama de fase sitio - enlace están en correspondencia con sus similares obtenidos mediante simulaciones numéricas.

Descriptores: Percolación; umbral de percolación; diagrama de fase para umbrales de percolación de dímeros.

This paper presents an approximate analytical calculation to characterize the percolation in a system where coexist bonds and sites dimers. A dimer is the simplest representation of individuals who are bound to nearest neighbors. Percolation functions represented by polynomials, obtained by numerical listing of a cell of size $N = L_x \times L_y$ for sites and bonds dimers are calculated. In the thermodynamic limit, the percolation threshold for site dimer (bond dimer) is 0.562 (0.486) on a square lattice, values that are in line with their counterparts obtained by numerical simulations. To determine the site-bond phase diagram of dimers on a square lattice, the OR and AND operations associated to the functions of a finite percolation cell are used and performed well with similar results in numerical simulations shown in the literature.

Keywords: Percolation; percolation threshold; phase diagram dimer percolation threshold.

PACS: 64.60.Ak; 64.60.Fr

1. Introducción y Teoría

La teoría de percolación describe de una manera simple las propiedades asociadas a criticalidad y auto organización de diversos sistemas [1-5]. La literatura proporciona numerosos trabajos utilizando distintas técnicas [6-8]. La mayoría de estos trabajos, se refieren a percolación de monómeros [9-13], es decir, los sitios (ó enlaces) ocupados en la red son independientes unos de otros. El estudio de percolación de dímeros impone a los sitios (ó enlaces) una restricción, que condiciona la ocupación simultánea de dos sitios (ó enlaces) iguales consecutivos. Para el caso de una red cuadrada, existen dos orientaciones posibles para sitios (horizontal y vertical), en cambio, para enlaces existen seis orientaciones posibles (horizontal, vertical y angular). Estos sistemas diméricos están contextualizados dentro de lo que se conoce como ocupación múltiple, principalmente en temas relacionados con la fisicoquímica moderna y permiten describir algunos fenómenos de superficies en términos de la adsorción localizada [14-17]. Los primeros antecedentes sobre estudios de adsorción con múltiple ocupación se dieron a conocer varias décadas atrás, principalmente con los trabajos desarrollados por Flory [18] y Huggins [19,20]. Estos trabajos intentan una generalización de la aproximación de Bragg-Williams mediante el modelo de red de soluciones binarias compuestas por especies de igual tamaño. Basado en este modelo, se estudian los problemas asociados a soluciones binarias compuestas por moléculas

las poliméricas disueltas en un solvente monomérico en superficies homogéneas [21,22].

Los dímeros corresponden a la situación más simple posible de enlazar dos moléculas equivalentes. En este caso, el adsorbente es una red homogénea y el adsorbato es una molécula compuesta por dos unidades equivalentes [23-24]. Esto trae como consecuencia algunas situaciones complejas, por ejemplo, que un sitio ocupado de la red, implica al menos de otro sitio vecino ocupado y el análisis local de la ocupación en la red, permite la existencia de vacancias en ella.

Para desarrollar este trabajo se usa una red cuadrada representada por una celda pequeña de sitios (ó enlaces) de tamaño $N = L_x \times L_y$, donde se depositan dímeros en forma independiente. El número total de dímeros que acepta la celda es $D = [N/2]$, donde $[]$ representa la parte entera de la variable. La probabilidad p representa un dímero depositado y $1 - p$ si no ha sido depositado en ella. La probabilidad p sólo incluye dos sitios (ó enlaces) ocupados y ligados entre sí. El procedimiento para obtener una función de percolación para sitios en la celda, utiliza un programa computacional que contiene dos rutinas. La primera rutina está relacionada con la construcción de dímeros de sitios, que garantiza el cumplimiento de que $p = p_s^2$, donde la variable $p_s(p_b)$ corresponde a la probabilidad de llenar un sitio (enlace) en la celda. La segunda rutina, realiza un mapeo de dímeros depositados y determina los sitios ocupados que percolan en la dirección

horizontal. Tanto la construcción de dímeros, como el número de sitios ocupados y percolantes, se realiza mediante un algoritmo a través de enumeración numérica [8, 25-28]. El programa computacional, inicialmente deposita un dímero (dos sitios ocupados consecutivos) y recorre la celda alternando sus orientaciones hasta completar (o llenar) todos los sitios de la celda (*un ciclo*). En forma paralela, se calcula si las configuraciones que pertenecen al ciclo percolan. A continuación repite el proceso para dos dímeros (cuatro sitios ocupados consecutivos), fijando el primer dímero y realizando el ciclo con el segundo dímero. Luego itera nuevamente, hasta completar el ciclo con el primer dímero. Este procedimiento se realiza de igual manera para dímeros de enlaces y se realiza con los D dímeros que acepta la celda y permite calcular dos tipos de coeficientes en función del número j de dímeros depositados [25-27].

A continuación se definen dos coeficientes importantes para determinar la función de percolación para dímeros de sitios y enlaces en la celda.

a) Coeficientes $H_{L_x,N}^j$. Representa el número de combinaciones de j dímeros depositados en la celda de lado L_x y que contiene un total de D dímeros en la celda de tamaño N . Este coeficiente se genera sólo cuando dos sitios (ó enlaces) están unidos a primeros vecinos y considerando todas las orientaciones posibles: 2 en el caso de dímeros de sitios y 6 en el caso de dímeros de enlaces. Así el coeficiente $H_{L_x,N}^j$ es generado en la primera parte del programa computacional, correspondiente a la construcción de dímeros.

b) Coeficientes $G_{L_x,N}^j$. Representa el número de configuraciones percolantes al depositar j dímeros. En este caso, la percolación en la celda se mapea en términos de los sitios (ó enlaces) ocupados y se mide desde un extremo de la celda al lado opuesto de ella en una dirección, en este caso a lo largo de L_x . Así el coeficiente $G_{L_x,N}^j$ es generado en la segunda parte del programa computacional, correspondiente a la percolación de dímeros.

A medida que aumenta el tamaño de la celda, los valores asociados a estos coeficientes crecen enormemente, lo que limita el estudio de este trabajo, aún así, es posible determinar

funciones polinomiales de percolación de sitios o enlaces que representan la celda al depositar dímeros en ella. Se observa que los coeficientes definidos anteriormente cumplen con la condición $G_{L_x,N}^j \leq H_{L_x,N}^j$.

De acuerdo con lo anterior, esta función de percolación se define de la siguiente manera:

$$f_{L_x,N}(p) = \frac{n_{L_x,N}(p)}{m_{L_x,N}(p)} = \frac{\sum_{j=L_x}^D G_{L_x,N}^j p^j (1-p)^{D-j}}{\sum_{j=0}^D H_{L_x,N}^j p^j (1-p)^{D-j}}, \quad (1)$$

donde $n_{L_x,N}(p)$ representa un polinomio de sitios (enlaces) percolantes en la celda N y $m_{L_x,N}(p)$ representa un polinomio de los dímeros depositados en ella. La función $f_{L_x,N}(p)$ es válida tanto para el problema de percolación de sitios, como de enlaces y por lo tanto más adelante se reescriben como $f_{L_x,N}^s(p_s)$ y $f_{L_x,N}^b(p_b)$ respectivamente.

La Tabla I mostrada a continuación ejemplifica la metodología propuesta en este trabajo, ilustrando en la primera columna el índice j que representa el número de dímeros depositados, el polinomio asociado en términos de la variable p y de los coeficientes $H_{L_x,N}^j$ y $G_{L_x,N}^j$ para una celda de sitio 6×6 en las columnas siguientes.

Se observa que para la celda mostrada, el número de dímeros de sitios depositados varía en el rango $0 \leq j \leq 18$, lo que representa un polinomio de grado 18 en la variable p . Los coeficientes polinomiales $H_{6,36}^j$ y $G_{6,36}^j$ representan el número de combinaciones de los j dímeros de sitios depositados y aquellos depositados que percolan respectivamente. Cada uno de estos coeficientes ha sido obtenido mediante el cálculo computacional que fue descrito anteriormente. Nótese que ha medida que aumenta el índice j , los coeficientes tienden a la saturación y no se encuentra el valor unitario como ocurre cuando los sitios no están ligados y son independientes uno del otro. La función de percolación asociada a los sitios ocupados de la celda $f_{L_x,N}^s(p_s)$ representa un polinomio en la variable p_s cuyo grado es 36 en este caso, usando $p = p_s^2$.

TABLA I.

j	polinomio	$H_{6,36}^j$	$G_{6,36}^j$	j	polinomio	$H_{6,36}^j$	$G_{6,36}^j$
0	$(1-p)^{18}$	1	0	10	$p^{10}(1-p)^8$	562203148	316869233
1	$p(1-p)^{17}$	60	0	11	$p^{11}(1-p)^7$	693650988	519498942
2	$p^2(1-p)^{16}$	1622	0	12	$p^{12}(1-p)^6$	613605045	543425013
3	$p^3(1-p)^{15}$	26172	6	13	$p^{13}(1-p)^5$	377446076	362971534
4	$p^4(1-p)^{14}$	281514	716	14	$p^{14}(1-p)^4$	154396898	153144294
5	$p^5(1-p)^{13}$	2135356	26100	15	$p^{15}(1-p)^3$	39277112	39250208
6	$p^6(1-p)^{12}$	11785382	466793	16	$p^{16}(1-p)^2$	5580152	5580152
7	$p^7(1-p)^{11}$	48145820	4810042	17	$p^{17}(1-p)$	363536	363536
8	$p^8(1-p)^{10}$	146702793	30578431	18	p^{18}	6728	6728
9	$p^9(1-p)^9$	333518324	123230668				

Las funciones de percolación para dímeros de sitios, se han calculado para las celdas de tamaño 4×4 , 4×5 , 5×4 , 5×5 , 6×5 , 5×6 y 6×6 . Las funciones de percolación para dímeros de enlaces, se han calculado para las celdas de tamaño 3×3 , 3×4 , 4×3 , 4×4 , 4×5 y 5×4 . La dimensión de la celda definida por L_x caracteriza el crecimiento en la dirección que se mide la percolación. En las celdas asimétricas se ha considerado el promedio aritmético de este parámetro. En cada función polinomial de percolación obtenida mediante la Ec. (1) se ha calculado el umbral de percolación considerando el punto de inflexión de la sigmoide. De este modo, los umbrales de percolación para cada celda son funciones del parámetro L_x y para cada caso se usa la variable $p_{inf}(L_x)$ para caracterizar este punto crítico. Para determinar este punto, se utiliza el software wxMaxima de libre disposición en el rango [0.0-1.0] para todas las funciones. Por otro lado, se calcula la tendencia del umbral de percolación de dímeros de sitios (enlaces) en el límite termodinámico usando escalamiento de tamaño finito para las celdas definidas anteriormente y se consideran correcciones a las leyes asintóticas de escala que han sido desarrolladas para monómeros en redes cúbicas usando la misma metodología de hacer crecer celdas [28].

Para determinar el diagrama de fase sitio - enlace en dímeros, se considera el criterio propuesto por Tsallis [29] a través de operaciones OR y AND para dos funciones polinomiales independientes de sitios y enlaces. Los criterios propuestos están asociados con las conexiones de circuitos eléctricos en serie o en paralelo definidos como:

- I) Conectar dos puntos mediante un circuito en serie corresponde a una operación AND, caracterizada por $h_{S \cap B} = f^s(p_s)f^b(p_b)$ y la celda percola por sitios y enlaces.
- II) Conectar dos puntos mediante un circuito en paralelo, corresponde a una operación OR, caracterizada por $h_{S \cup B} = f^s(p_s) + f^b(p_b) - f^s(p_s)f^b(p_b)$ y la celda percola por sitios o enlaces.

En los casos extremos cuando la celda percola por sitios, entonces $p_b = 0$, de igual forma si la celda percola sólo por enlaces, entonces $p_s = 0$.

En la siguiente sección se desarrollan con más detalle cada una de las definiciones anteriormente enunciadas mostrando los resultados para los sistemas diméricos del presente trabajo, tanto para el umbral de percolación en el límite termodinámico, como para las técnicas propuestas para determinar el diagrama de fase sitio - enlace.

2. Resultados

A continuación se muestran los resultados más importante obtenidos en el estudio de percolación en dímeros de sitios y enlaces, considerando un desarrollo analítico aproximado, basado en técnicas de enumeración numérica de elementos para obtener los coeficientes polinomiales. Estos coeficientes polinomiales permiten determinar para pequeñas celdas, una

función de probabilidad que representa el carácter percolativo de ella.

2.1. Umbral de Percolación

Para determinar el umbral de percolación en los sistemas mencionados anteriormente, se calcula el punto de inflexión de las funciones que representan cada celda a través de la Ec. (1). Para cada caso se cumple:

$$\frac{d^2 f_{L_x, N}(p_{s(b)})}{dp_{s(b)}^2} = 0. \tag{2}$$

Los valores de los umbrales de percolación particulares de cada celda, son informados de modo que ilustren una tendencia al límite termodinámico con el objeto de comparar estos valores con aquellos que informa la literatura. Para realizar esta aproximación, se utiliza la técnica de escalamiento de tamaño finito, donde además se incluyen correcciones a las leyes de escala, dado que las celdas son pequeñas. La literatura dispone de información sobre las correcciones, tanto para puntos, como exponentes críticos [30-31]. Acá se aplican los criterios reseñados en la referencia [32] para el umbral de percolación obtenido mediante la Ec.(2) para las celdas y que se expresa de la siguiente manera:

$$p_{inf}(L_x) \sim p_{s(b)}^c + L_x^{-1/\nu}(a + bL_x^{-1} + cL_x^{-2} + \dots), \tag{3}$$

donde las constantes a , b y c son parámetros de ajuste y ν es el exponente crítico cuyo valor se ha considerado $4/3$. Los valores $p_{s(b)}^c$ representan el umbral de percolación de dímeros de sitios y enlaces respectivamente en el límite termodinámico considerados en este trabajo.

La ecuación anterior puede reescribirse aproximadamente mediante una recta de pendiente k considerando una aproximación de segundo orden como:

$$p_{inf}(L_x) = p_{s(b)}^c + k\chi \rightarrow \chi = L_x^{-1/\nu}(a + bL_x^{-1}). \tag{4}$$

La Fig. 1 ilustra la tendencia al umbral de percolación para dímeros de sitios $p_s^c = 0.5616$ y de enlaces $p_b^c = 0.4833$

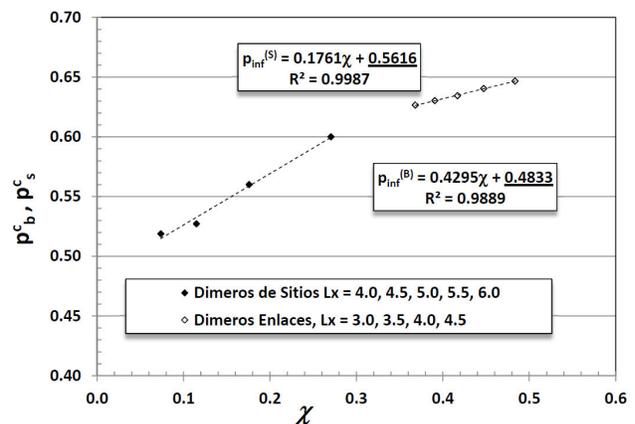


FIGURA 1. Tendencia al límite termodinámico del umbral de percolación p_s^c de dímeros de sitios y p_b^c de dímeros de enlaces.

al límite termodinámico, de acuerdo con la metodología descrita anteriormente. Los símbolos llenos (vacíos) representan los umbrales de percolación de sitio (enlace) particulares de las celdas consideradas. Se ha incluido un ajuste lineal para hacerlo comparable con la parte izquierda de la Ec. (4), siendo R^2 el coeficiente de correlación. Respecto de esta figura se pueden plantear las siguientes observaciones: 1) El mejor ajuste se obtiene para dímeros de sitios. 2) La distancia entre puntos a medida que crece L_x es cada vez menor, por lo tanto para celdas mayores no habrá un ajuste significativo en la tendencia mostrada. 3) Resultados efectuados mediante simulaciones numéricas para sistemas diméricos informados en la referencia [17, 24] muestran que el umbral de percolación para dímeros de sitios (enlaces) es 0.564 (0.4859), existiendo una buena correspondencia con los resultados informados en el presente trabajo.

2.2. Curva de percolación y jamming para tamaños finitos

La Fig. 2 ilustra el comportamiento de la función de percolación para dímeros de sitios y enlaces. La curva corresponde a polinomios de grado 36 para el tamaño 6×6 en sitios y de grado 25 para el tamaño 4×4 en enlaces. Con el objetivo de trabajar con polinomios de grado menor, se presenta un ajuste polinomial de grado 6 en ambas curvas de percolación como se muestra en el recuadro de la Fig. 2. El ajuste presenta polinomios cuyo coeficiente de correlación es 1.0 no mostrado en la figura, sin embargo al calcular los puntos de inflexión entre el polinomio original y el representado por el ajuste hay diferencias como se muestran en la Tabla II.

El error mostrado en la última columna, está dentro de los rangos permitidos y por lo tanto en la próxima sección se trabaja con estos polinomios para caracterizar el diagrama de fase sitio - enlace. La razón para realizar este ajuste, consiste en que la manipulación algebraica es más sencilla y rápida usando los polinomios de grado menor.

Por otro lado, la Fig. 2 ilustra en la parte superior izquierda el numerador de la la Ec. (1) que es una función polinomial que caracteriza los sitios (ó enlaces) ocupados y que percolan cuando se depositan dímeros. Esta función presenta un máximo que caracterizan la máxima ocupación de dímeros en la celda, representada por p_s^j para sitios y p_b^j para enlaces. Por sobre este valor no es posible conseguir sitios (ó enlaces) vacíos para depositar dímeros. Considerando todas las celdas estudiadas el valor promedio para p_s^j (p_b^j) es 0.90 (0.87). En el caso particular de las celdas de la figura $p_s^j(6)$ ($p_b^j(4)$) es 0.912 (0.894). Mediante simulaciones numéricas este parámetro denominado “jamming” [33] tam-

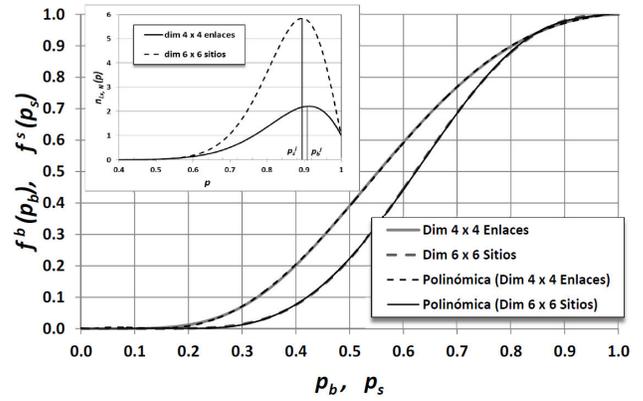


FIGURA 2. Curva de percolación para dímeros de sitios y enlaces de una celda finita y ajuste polinomial de grado menor. En el recuadro se muestra el jamming calculado en las celdas $6 (4 \times 4)$ en dímeros de sitios (enlaces).

bien ha sido informado [17, 24] para ambos sistemas, siendo 0.907 (0.863) para dímeros de sitios (enlaces) cuyos valores son muy coincidentes con los que aquí se informan a través de la metodología de hacer crecer pequeñas celdas.

2.3. Diagrama de fase Sitio - Enlace

Estudios realizados mediante simulaciones numéricas [17] en sistemas diméricos han considerado depositar aleatoriamente dímeros de sitios y enlaces conjuntamente. El sistema ahora es doblemente complejo, ya que contiene dos variables independientes determinadas por la ocupación de sitios y enlaces. El sistema ahora puede percolar por a) sitios, b) enlaces, c) sitios o enlaces y d) sitios y enlaces. El diagrama de fase mostrado en la referencia [17] para los umbrales de percolación no ha sido descrito analíticamente. Una manera de formalizar esta descripción es considerar una celda de tamaño finito, en la cual se realiza una enumeración numérica de sitios y enlaces y construir una función polinomial de dos variables. Sin embargo, la determinación de los coeficientes $G_{L_x, N}^j, H_{L_x, N}^j$ se hace muy lenta y compleja su elaboración para no repetir la configuraciones.

Una forma alternativa de obtener una función de percolación compuesta por dos variables es considerar funciones de percolación independientes como las que aquí se han presentado y usar los criterios de combinación mediante operaciones OR y AND propuestos por Tsallis [29] y definidos en la primera parte de este trabajo a través de los criterios I y II. De este modo, las funciones polinomiales $h_{S \cap B}$ y $h_{S \cup B}$ representan una curva de percolación espacial con las variables p_s y p_b .

La Fig. 3 ilustra esta curva para las funciones polinomiales que representan el ajuste de las celdas 6×6 (4×4) de dímeros de sitios (enlaces) ilustradas en la Fig. 2.

Como se puede observar, existe una cadena (cinturón) de puntos de inflexión que determinan los umbrales de percolación y que caracterizan la transición al sistema percolativo. La función $h_{S \cap B}$ representa la transición cuando los dímeros percolan por sitios y enlaces a la vez, en cambio, la función

TABLA II.

p_{inf}^s/p_{inf}^b	L_x	Original	Ajuste	Error
Sitios	6	0.6266	0.6360	1.5 %
Enlaces	4	0.5272	0.5404	2.5 %

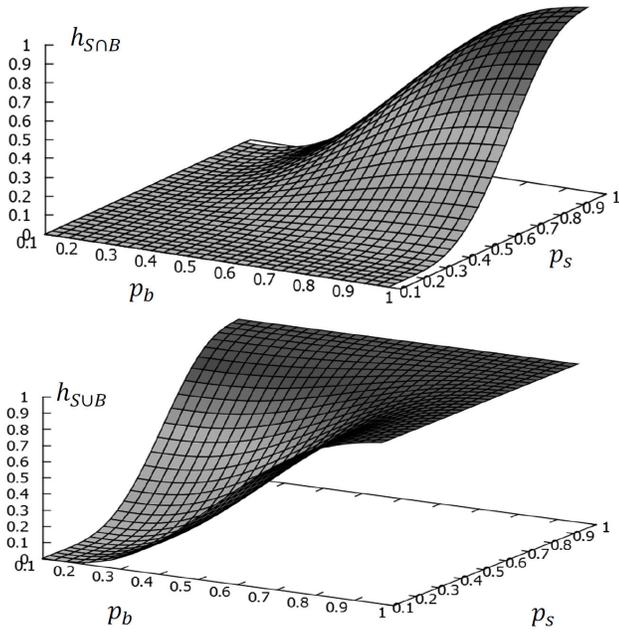


FIGURA 3. Superficies que representan curvas de percolación en las variables p_s y p_b .

reconocer estos puntos que determinan el cambio de concavidad de las curvas, es usar el concepto de gradiente definido de la siguiente manera:

$$\vec{\nabla} h_{S \cap B(S \cup B)}(p_s, p_b) = \frac{\partial h_{S \cap B(S \cup B)}(p_s, p_b)}{\partial p_s} \hat{p}_s + \frac{\partial h_{S \cap B(S \cup B)}(p_s, p_b)}{\partial p_b} \hat{p}_b, \quad (5)$$

de este modo, la superficie que se genera con los máximos que representan la transición, se obtiene a través del módulo de la Ec. (5) como:

$$\mathcal{M}_{S \cap B(S \cup B)}(p_s, p_b) = \|\vec{\nabla} h_{S \cap B(S \cup B)}(p_s, p_b)\|. \quad (6)$$

La Fig. 4 ilustra esta curva para las funciones polinomiales que representan el ajuste de las celdas 6×6 (4×4) de dímeros de sitios (enlaces) ilustradas en la Fig. 2.

Se observa en estas superficies que los máximos corresponden al cinturón de puntos críticos y por lo tanto los umbrales de percolación en los sistemas cuando hay percolación por ambos elementos sitios y enlaces $S \cap B$ y cuando hay percolación por algunos de estos elementos $S \cup B$. Por otro lado, en la Figs. 3 y 4, cuando una de las variables es nula, se recupera la función sigmoide de percolación. Es necesario hacer notar las curvaturas en los extremos, especialmente en la Fig. 4 que aparecen como defectos, producto de considerar un ajuste polinomial en las celdas, sin embargo, no tienen mayor relevancia en los puntos del cinturón de máximos a calcular. Los puntos que representan los máximos, pueden ser obtenidos mediante el método tradicional elaborado en detalle para el diagrama de fase sitio - enlace de monómeros en una red triangular [34].

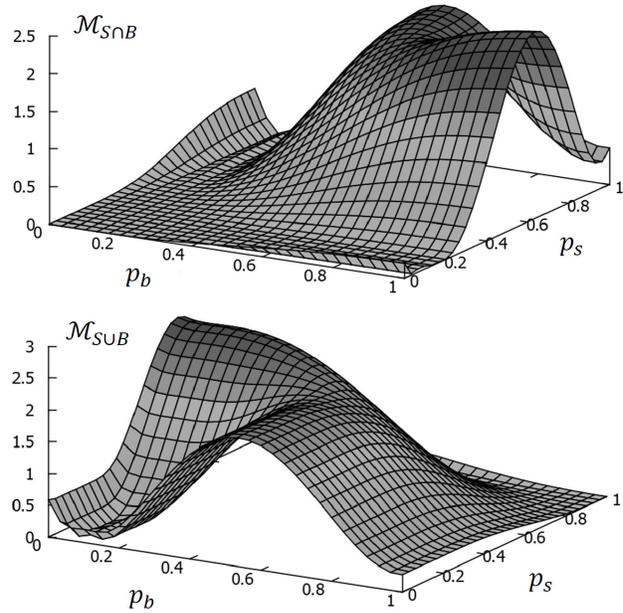


FIGURA 4. Superficies que representan una cadena (cinturón) de puntos de inflexión en las variables p_s y p_b .

En este trabajo, se aplica el “método de la cadena” [35,36] para calcular cada uno de los puntos que contiene el cinturón antes mencionado. La idea de este método, es encontrar por medio de la evolución de una cadena de puntos iniciales, un camino de puntos críticos que conecten los mínimos de la función $V(p_s, p_b) = -\mathcal{M}_{S \cap B(S \cup B)}(p_s, p_b)$. La cadena de puntos iniciales está dada por la curva $\varphi := (x_i, y_i) \in [0, 1], i = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ discretizada en n puntos y evoluciona hasta que se cumple la condición $\vec{\nabla} V(x_i, y_i)^\perp = 0$. Aquí $\vec{\nabla} V(x_i, y_i)^\perp$ es la componente de $\vec{\nabla} V(x_i, y_i)$ normal a la curva φ , la cual se define de la siguiente manera:

$$\vec{\nabla} V(x_i, y_i)^\perp = \vec{\nabla} V(x_i, y_i) - (\vec{\nabla} V(x_i, y_i) \cdot \hat{t}) \hat{t}, \quad (7)$$

donde \hat{t} es el vector unitario tangente a la curva φ y \bullet es un producto interno.

De este modo, cada punto de la curva en evolución, se desplaza en dirección de la componente normal de $\vec{\nabla} V(x_i, y_i)$ y la componente tangencial solo mueve los puntos a lo largo de la cadena manteniendo el espaciado entre ellos. Luego, los puntos son redistribuidos en cada movimiento. Cada iteración del método consiste en dos pasos que se definen a continuación:

- a) Cada punto de la cadena inicial evoluciona de acuerdo a la ecuación de recurrencia:

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i - \Delta t \frac{\partial V(x_i, y_i)}{\partial p_s} \\ y_{i+1} &= y_i - \Delta t \frac{\partial V(x_i, y_i)}{\partial p_b} \end{aligned} \quad (8)$$

- b) Los puntos a lo largo de la cadena son redistribuidos usando una interpolación cúbica de los puntos de la parte de cadena calculados en cada paso de tiempo Δt .

Finalmente, en la medida que los dos puntos extremos de la cadena inicial caen en los dos puntos mínimos de $V(p_s, p_b)$, ellos son identificados y se obtiene el camino de mínimos que conectan los dos puntos. En nuestro caso, se ha considerado $n = 30$, como número de puntos a tomar en cuenta para elaborar el diagrama de fase que se ilustra en la Fig. 5, además la función $V(p_s, p_b)$ se aplica para ambos casos, dímeros que percolan por sitio y enlaces a la vez y por sitios o enlaces, teniendo presente que las funciones allí representadas son los ajustes polinomiales de las celdas finitas 6×6 para sitios y 4×4 para enlaces.

La Fig. 5 es una representación en el plano (p_s, p_b) del comportamiento percolativo de un sistema donde se pueden depositar dímeros de sitios y enlaces en una red cuadrada. Las líneas segmentadas limitan la superficie por la ocupación máxima o *jamming*, $p_s^j = 0.90$ ($p_b^j = 0.87$) para percolación de sitios (enlaces). Se observan tres zonas, donde la primera, el sistema no percola y está acotado en el rango de los umbrales de percolación, posteriormente en la segunda (zona intermedia), el sistema percola tanto por sitios como por enlaces ($S \cup B$) y finalmente, en la tercera zona, el sistema percola por sitios y enlaces conjuntamente ($S \cap B$). Esta figura obtenida mediante un cálculo analítico aproximado, es comparable con la Fig. 7 del trabajo publicado por M. Dolz *et al* [17] que fuera desarrollado mediante simulaciones numéricas para sistemas diméricos en una red cuadrada.

Los umbrales de percolación de dímeros en sitios y enlaces, en el límite termodinámico de acuerdo a la Ref. 17 están dados por p_s^c (p_b^c) correspondientes a 0.562 (0.483) ilustrados en el diagrama mediante triángulos. De acuerdo al modelo

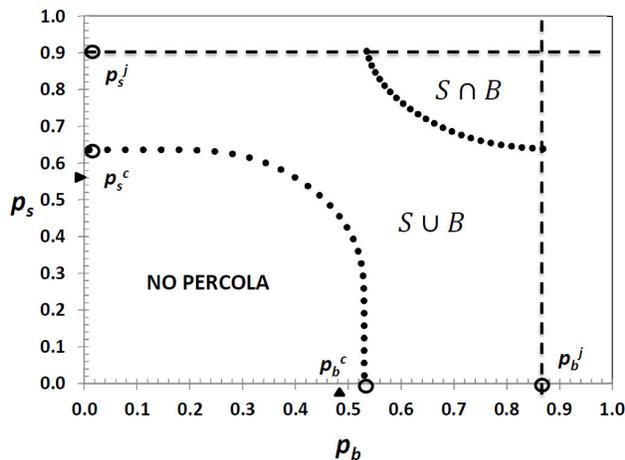


FIGURA 5. Digrama de fase sitio - enlace para sistemas diméricos en una red cuadrada.

analítico aproximado desarrollado en este trabajo, estos valores corresponden respectivamente a 0.636 (0.540). Las diferencias observadas se generan debido a que el cálculo analítico solo permite usar redes de tamaño finito. Para el caso del cubrimiento máximo, los valores asociados a sitios y enlaces dados en la Ref. 17 coinciden con los obtenidos aquí.

3. Conclusiones

Al depositar dímeros de sitios (enlaces) en celdas cuadradas crecientes y estudiar el fenómeno de percolación en cada una de ellas, mediante la metodología propuesta, se obtiene en forma satisfactoria el umbral de percolación con una tendencia al límite termodinámico.

La metodología permite además, observar las vacancias y medir con un buen grado de satisfacción el jamming; es decir, la saturación en la ocupación de sitios (enlaces) al depositar dímeros en la celda.

Las funciones polinomiales que representan celdas finitas y sus respectivos ajustes, permiten describir de una manera aproximada el comportamiento del diagrama de fase sitio - enlace para dímeros sobre redes cuadradas. En este caso se han utilizado dos técnicas, la primera relacionada con los criterios propuestos por Tsallis para combinar dos funciones de percolación independientes y la segunda, referida al método de la cadena para determinar los puntos críticos.

Finalmente, los resultados informados en este trabajo usando un calculo analítico aproximado del tipo modelo de red para líquidos, es comparable con aquellos informados en la literatura usando otras técnicas (por ejemplo simulaciones numéricas), especialmente para determinar umbrales de percolación y diagramas de fase. La metodología presentada, puede ser extendida a otros sistemas, tales como monómeros en redes cuadradas y cúbicas, en especies con multi ocupación, especialmente en trímeros de sitios. Alternativamente, usando el modelo de Ising es posible estudiar fenómenos de percolación correlacionada mediante frustraciones locales en la fase vidrio de espín, en diferentes tipos de redes Arquimedeanas [37,38].

Una proyección de este trabajo es considerar el estudio de propiedades físicas en sistemas reales compuestos por dímeros y oligómeros y en sistemas desordenados como vidrios de espín.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación de la Universidad de La Frontera a través del proyecto DIUFRO DI13-0102 por el apoyo parcial en el desarrollo de este trabajo.

1. S. R. Broadbent and J.M. Hammersley, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **53** (1957) 629.
2. J.W. Essam, *Rep. Prog. Phys.* **43** (1980) 834.
3. H. Kesten, *Percolation Theory for Mathematicians*, (Birkhauser, Boston, 1982).
4. D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, (Taylor & Francis, London, 1985).
5. Robert M. Ziff and M. E. J. Newman, *Phys. Rev. E* **66** (2002) 016129.
6. Martin Z. Bazant, *Physica A* **316** (2002) 29.
7. M. E. J. Newman and Robert M. Ziff, *Phys. Rev. E* **64** (2001) 016702.
8. W. Lebrecht, *Rev. Mex. Fis.* **59** (2013) 1.
9. M. F. Sykes, and J. W. Essam *J. Math. Phys.* **5** (1964) 1117.
10. Christian R. Scullard and Robert M. Ziff *Phys. Rev. E* **73** (2006) 045102.
11. Grassberger P., *J. Phys. A* **25** (1992) 5867.
12. Jan N., D. Stauffer, *Int. J. Mod. Phys. C* **9** (1998) 341.
13. Christian D. Lorenz and Robert M. Ziff, *Phys. Rev. E* **57** (1998) 230.
14. Mann Ho Kim and Hyunggyu Park, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 2579.
15. M. Dolz, F. Nieto and A. J. Ramirez-Pastor, *Physica A* **374** (2007) 250.
16. M. Dávila, P. M. Pasinetti, F. Nieto and A. J. Ramirez-Pastor, *Physica A* **385** (2007) 221.
17. M. Dolz, F. Nieto and A. J. Ramirez-Pastor, *Eur. Phys. J. B* **43** (2005) 363.
18. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, (Ithaca, New York, 1953)
19. M. L. J. Huggins, *Chem. Phys.* **46** (1942) 151.
20. M. L. J. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1712.
21. F. Aguilera-Granja and Ryoichi Kikuchi, *J. Phys. II France* **4** (1994) 1551.
22. Ricardo A. Guirado-López y F. Aguilera-Granja, *Rev. Mex. Fis.* **41** (1995) 493.
23. V. A. Cherkasova, Y. Y. Tarasevich, N. I. Lebovka and N. V. Vygornitskii, *Eur. Phys. J. B* **74** (2010) 205.
24. V. Cornette, A. J. Ramirez-Pastor and F. Nieto, *Eur. Phys. J. B* **36** (2003) 391.
25. E.E. Vogel, W. Lebrecht, J.F. Valdés, *Physica A* **389** (2010) 1512.
26. W. Lebrecht, J. F. Valdés, E.E. Vogel, F. Nieto, A. J. Ramirez-Pastor *Physica A* **392** (2013) 149.
27. W. Lebrecht, J. F. Valdés, E.E. Vogel, F. Nieto, A. J. Ramirez-Pastor *Physica A* **398** (2014) 234.
28. W. Lebrecht y M. I. González *Rev. Mex. Fis.* **57** (2011) 344.
29. C. Tsallis, *Physica A* **344** (2004) 718.
30. R.M. Ziff y M.E.J. Newman, *Phys. Rev. E* **66** (2002) 016129.
31. H.J. Hermann y D. Stauffer, *Phys. Letters* **100 A** (1984) 366.
32. P. M. C. de Oliveira, R. A. Nobrega and D. Stauffer, *Brazilian Journal of Physics* **33** (2003) 616.
33. Y. Y. Tarasevich and V. A. Cherkasova, *Eur. Phys. J. B* **60** (2007) 97.
34. M.I. González, P. Centres, W. Lebrecht, A.J. Ramírez-Pastor, F. Nieto, *Physica A*, **392** (2013) 6330.
35. Weinan E., Weiqing Ren, and Eric Vanden-Eijnden, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 052301.
36. Weinan E., Weiqing Ren, and Eric Vanden-Eijnden, *J. Chem. Phys.* **126** (2007) 164103.
37. W. Lebrecht, Cecilia Fuentes y E. E. Vogel, *Rev. Mex. Fis.* **44** (1998) 85.
38. J. F. Valdés, W. Lebrecht, E.E. Vogel, *Physica A* **391** (2012) 2585.