

Introducción a los campo de fase

Física y Matemáticas: dos caras de una misma moneda

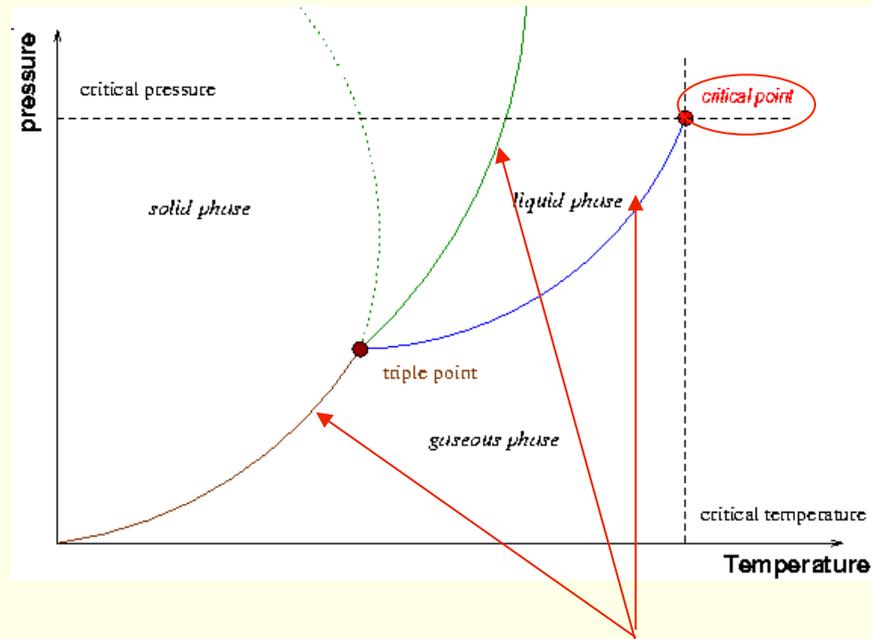
José Manuel Romero Enrique
Universidad de Sevilla
7 de julio de 2015

Concepto de fase

- La materia se puede encontrar en diversos estados o fases, en las que tanto la composición química como las propiedades físicas del sistema son homogéneas espacialmente.
- Si se cambian los campos termodinámicos, es posible cambiar de un estado a otro. A dicho cambio se le denomina transición de fase.
- Las transiciones de fase están asociadas a singularidades de una cierta función de energía libre.
- Las transiciones de fase pueden ser de primer orden o continuas.
- Parámetro de orden: magnitud física que toma valores característicos en cada fase.
 - Transición primer orden: cambio discontinuo parámetro de orden
 - Transición continua: cambio continuo del parámetro de orden pero con una singularidad en la transición (por ejemplo, de ser nulo en una fase a distinto de cero en la otra fase).

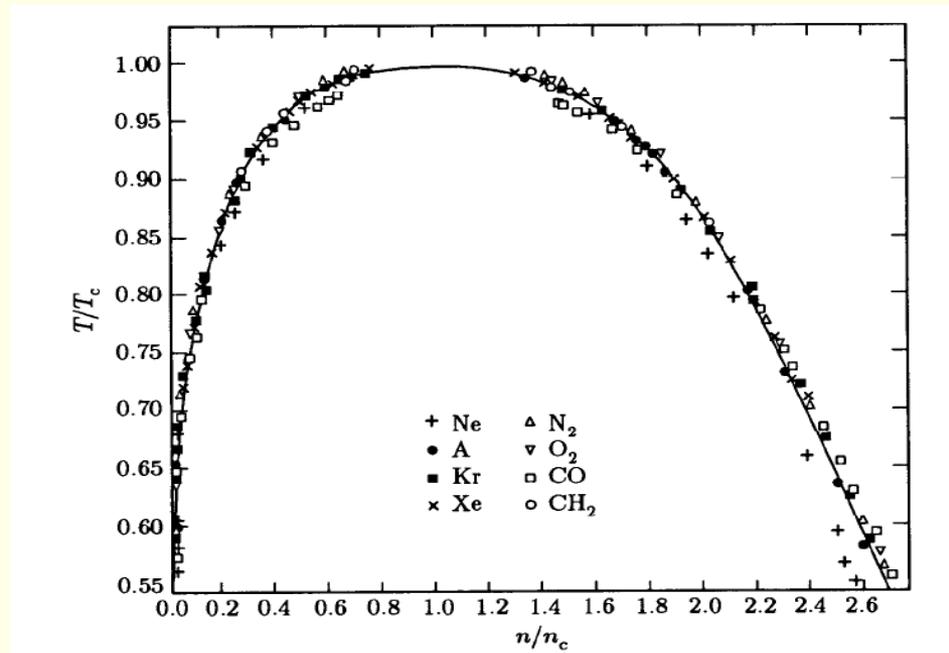
Gases, líquidos y sólidos

- Estados “tradicionales” de la materia: gas, líquido y sólido



Líneas de transición de primer orden

Transición de fase líquido-vapor



Fuente figura: E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945)

- Parámetro de orden: $m = \frac{2n - n_l - n_v}{n_l - n_v}$

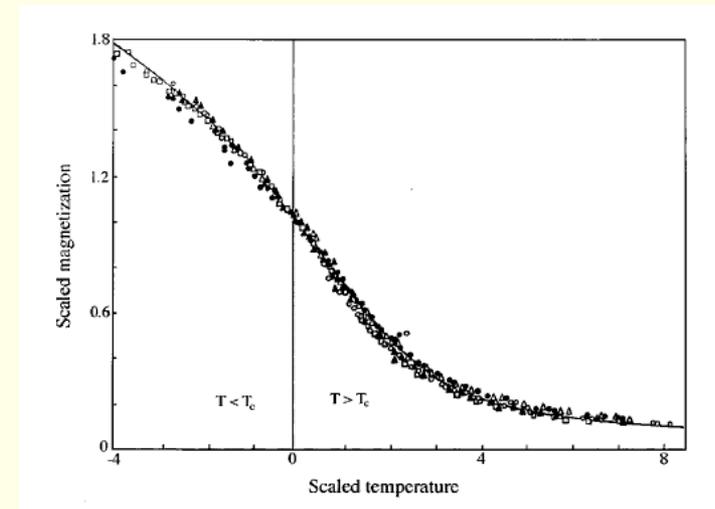
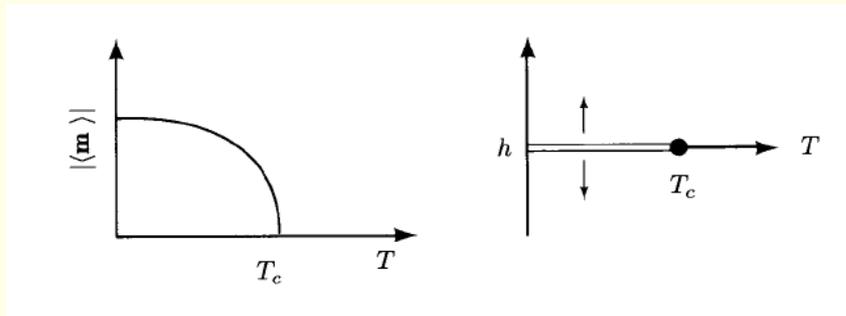
Transición de fase líquido-sólido

- Un fluido es simétrico bajo cualquier traslación espacial (como es la energía total de sus constituyentes microscópicos)
- Un sólido sólo es simétrico bajo un grupo de traslaciones denominado el grupo espacial.
- Aunque se puede elegir la densidad como parámetro de orden, en ocasiones es preferible utilizar otro parámetro de orden asociado a la ruptura de simetría.

Parámetro de orden: $m = \langle e^{i\vec{G}\vec{r}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{i\vec{G}\vec{r}_i} \quad \vec{G} \neq 0$ (red recíproca)

Transición para-ferromagnética

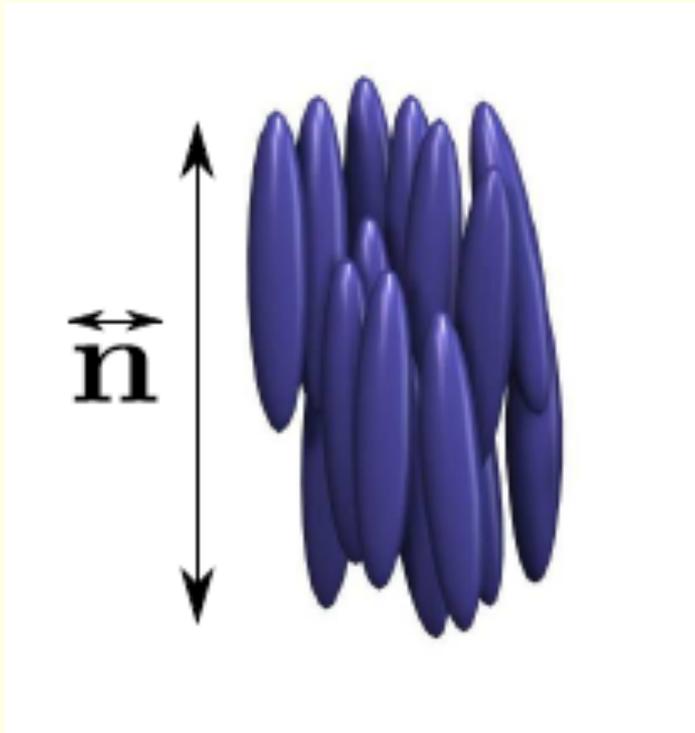
- Transición de segundo orden
- Campos relevantes: temperatura T y campo aplicado H
- Parámetro de orden: magnetización por nodo (vector).



Fuente figura: H. E. Stanley, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S358 (1999)

Cristales líquidos nemáticos

- Líquidos con un orden orientacional de largo alcance



Parámetro de orden tensorial:

$$Q_{ij} = \left\langle \frac{3u_i u_j - \delta_{ij}}{2} \right\rangle$$

- Transición isotropo-nemático: primer orden.

Teoría de Landau

- El función de energía libre es una función analítica del parámetro de orden, y se hace mínima para su valor de equilibrio.
- Esta función debe ser invariante bajo las operaciones de simetría de la energía microscópica, ya que también describe la fase desordenada.
- En una transición crítica, el parámetro de orden cambia continuamente de cero (valor en la fase desordenada) a un valor no nulo.
 - Parámetro de orden es pequeño en las cercanías del punto crítico o de la transición crítica.
- La energía libre puede desarrollarse en serie de potencias del parámetro de orden, con coeficientes dependientes de los campos termodinámicos independientes.
- La condición de invarianza bajo las operaciones de simetría del Hamiltoniano limita los términos que pueden aparecer en el desarrollo.

Teoría de Landau (II)

- Transición líquido-vapor

$$\frac{F}{N} = \frac{F_0(T, h)}{N} - hm + a_2(T, h)m^2 + a_3(T, h)m^3 + a_4m^4 + \dots$$

m: parámetro de orden

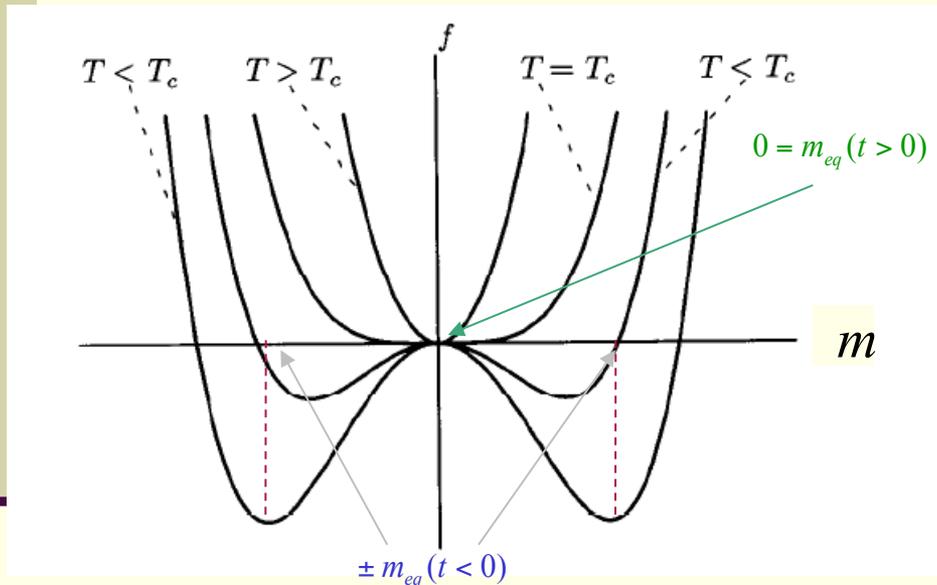
- Simetría inversión: $h = 0 \Rightarrow F(-m) = F(m)$

$$a_{2n+1}(T, 0) = 0$$

- El parámetro de orden pequeño: desarrollo hasta orden m^4
- Existencia de un mínimo global del funcional de energía libre.
 - Cercanías del punto crítico: $a_4 > 0$

Teoría de Landau (III)

Modelo mínimo: $a_2 = \tilde{a}_2 t \quad t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad \tilde{a}_2, a_4 > 0 \text{ ctes.}$



$$h = 0$$

$$f = \frac{F - F_0}{N}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{eq} = 0 = 2\tilde{a}_2 t m_{eq} + 4a_4 m_{eq}^3$$

$$m_{eq} = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ \pm \sqrt{\frac{\tilde{a}_2(-t)}{2a_4}} & t < 0 \end{cases}$$

$$\frac{F_{eq}}{N} = \begin{cases} \frac{F_0}{N} & t > 0 \\ \frac{F_0}{N} - \frac{\tilde{a}_2^2 t^2}{4a_4} & t < 0 \end{cases}$$

Teoría de Landau (IV)

$$h \neq 0 \quad t < 0 \quad \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{eq} = 0 = 2\tilde{a}_2 t m_{eq} + 4a_4 m_{eq}^3 - h$$

$$h = 2\tilde{a}_2 t m_{eq} + 4a_4 m_{eq}^3 \Rightarrow \text{sign}(m_{eq}) = \text{sign}(h)$$

Transición de fase de primer orden si $t < 0$

Teoría de Landau (V)

- Forma escalada de la energía libre y la ecuación de estado:

$$m_0 = \sqrt{\frac{\tilde{a}_2 |t|}{2a_4}}$$

$$f = \frac{F - F_0}{N} = 4a_4 m_0^4 \left[-\frac{h}{\underbrace{4a_4 m_0^3}_{\tilde{h}}} \frac{m}{m_0} + \frac{\tilde{a}_2 t}{4a_4 m_0^2} \left(\frac{m}{m_0}\right)^2 + \frac{1}{4} \underbrace{\left(\frac{m}{m_0}\right)^4}_{\phi} \right]$$

$$f = 4a_4 m_0^4 \left[-\tilde{h} \phi \pm \frac{1}{2} \phi^2 + \frac{1}{4} \phi^4 \right] \quad f = 4a_4 m_0^4 F_{\pm}(\tilde{h}, \phi) \propto |t|^2 F_{\pm}(|h| |t|^{-3/2}, m |t|^{-1/2})$$

$$\tilde{h} = \pm \phi + \phi^3 \Rightarrow m = m(T, h) = |t|^{1/2} M_{\pm}(|h| |t|^{-3/2})$$

La teoría de Landau-de Gennes

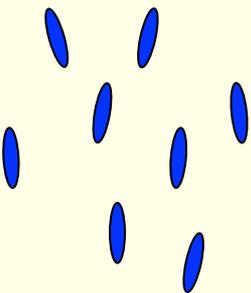
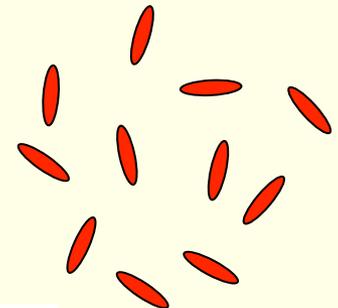
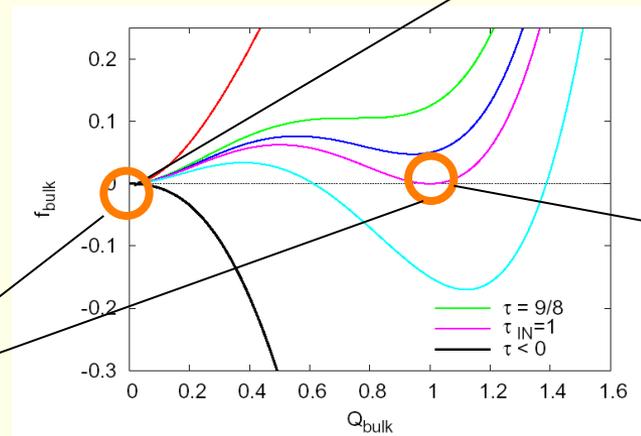
- Función de energía libre:

$$f_{bulk} = \frac{2}{3} \tau Tr \underline{Q}^2 - \frac{8}{3} Tr \underline{Q}^3 + \frac{4}{9} [Tr \underline{Q}^2]^2$$

Temperatura reducida

$\tau = 1$ temperatura de coexistencia

$f_I = f_N = 0$



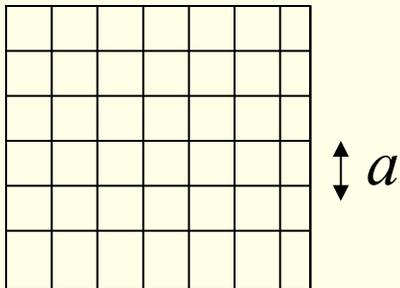
Funcional de Landau-Ginzburg (I)

- En la teoría de Landau, el parámetro de orden es homogéneo: toma el mismo valor en todo el volumen.
- El volumen se divide en celdas, mucho mayores que el volumen excluido de una partícula, y mucho menores que el volumen total del sistema:
 - El volumen y la temperatura de cada celda es la misma.

$$a^D \ll V \quad N_c = \frac{V}{a^D}$$

Forma local:

$$F = F(T, h, m_1, \dots, m_{N_c}) \xrightarrow{a \rightarrow 0} F[\{m(\vec{r})\}]$$



$$F = \int d\vec{r} \chi(m(\vec{r}), \nabla m(\vec{r}), \dots)$$

Funcional de Landau-Ginzburg (II)

- Caso homogéneo:

$$\chi \left(m(\vec{r}) = \frac{M}{N}, \nabla m(\vec{r}) = 0, \dots \right) = \frac{F}{V} = f = -hm + \tilde{a}_2 t m^2 + a_4 m^4$$

- Este funcional por sí solo no produce correlaciones.

- Desarrollo en potencias de gradientes.

- Simetría inversión espín.

- Invariante bajo rotaciones (sólo escalares). $\Rightarrow (\nabla m)^2, m \nabla^2 m$

$$\int d\vec{r} m \nabla^2 m = - \int d\vec{r} (\nabla m)^2 + \text{término superficial}$$

- Funcional acotado: $g > 0$ $\chi = f(m(\vec{r})) + \frac{g}{2} (\nabla m)^2$

$$F = \int d\vec{r} \left(-hm(\vec{r}) + \tilde{a}_2 t m^2(\vec{r}) + a_4 m^4(\vec{r}) + \frac{g}{2} (\nabla m)^2 \right) \quad \text{Funcional de Landau-Ginzburg}$$

Aproximación gaussiana

- Campo de magnetización en equilibrio: constante espacialmente e igual al de la teoría de Landau.
- Probabilidad de una fluctuación:

$$P[m(\vec{r})] \propto \exp(-\beta\Delta F[m(\vec{r})])$$

- Desarrollo alrededor del equilibrio: $\Delta m(\vec{r}) = m(\vec{r}) - m_{eq}$

$$\Delta F = F - F_{eq} = \int d\vec{r} \left[\underbrace{(-h + 2\tilde{a}_2 t m_{eq} + 4a_4 m_{eq}^3)}_{\left(\frac{\partial f}{\partial m}\right)_{m=m_{eq}} = 0} \Delta m(\vec{r}) + \underbrace{(\tilde{a}_2 t + 6a_4 m_{eq}^2)}_{\frac{r}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial m^2}\right)_{m=m_{eq}}} \Delta m^2(\vec{r}) + \frac{g}{2} [\nabla(\Delta m)]^2 + o([\Delta m]^3) \right]$$

- Aproximación gaussiana: se desprecian los términos de orden superior.

Aproximación gaussiana (II)

- Desarrollo en serie de Fourier del campo $\Delta m(\vec{r})$

$$\Delta m(\vec{r}) = \sum_{\{\vec{q}\}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \Delta \tilde{m}(\vec{q}) \Rightarrow \Delta \tilde{m}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int_V d\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \Delta m(\vec{r}) \quad \vec{q} = \left(\frac{2\pi n_1}{L_1}, \dots, \frac{2\pi n_D}{L_D} \right) \quad n_i \text{ enteros; } V = L_1 \times \dots \times L_D$$

$$\int_V d\vec{r} [\Delta m(\vec{r})]^2 = V \sum_{\{\vec{q}\}} \Delta \tilde{m}(\vec{q}) \Delta \tilde{m}(-\vec{q})$$

$$\nabla(\Delta m(\vec{r})) = \sum_{\{\vec{q}\}} i\vec{q} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \Delta \tilde{m}(\vec{q}) \Rightarrow \int_V d\vec{r} [\nabla(\Delta m(\vec{r}))]^2 = V \sum_{\{\vec{q}\}} q^2 \Delta \tilde{m}(\vec{q}) \Delta \tilde{m}(-\vec{q})$$

$$\Delta F_{\text{Gaussiana}} = \frac{V}{2} \sum_{\{\vec{q}\}} (r + gq^2) \Delta \tilde{m}(\vec{q}) \Delta \tilde{m}(-\vec{q})$$

Aproximación gaussiana (III)

$$\Delta m(\vec{r}) \text{ real} \Rightarrow \Delta \tilde{m}(-\vec{q}) = (\Delta \tilde{m}(\vec{q}))^* \quad \{\vec{q} > 0\} \rightarrow n_D > 0$$

$$\Delta \tilde{m}(\vec{q}) = \Delta \tilde{m}_r(\vec{q}) + i\Delta \tilde{m}_i(\vec{q}) \Rightarrow \Delta \tilde{m}(\vec{q})\Delta \tilde{m}(-\vec{q}) = |\Delta \tilde{m}(\vec{q})|^2 = (\Delta \tilde{m}_r(\vec{q}))^2 + (\Delta \tilde{m}_i(\vec{q}))^2$$

Variables independientes: $\Delta \tilde{m}_r(\vec{q}), \Delta \tilde{m}_i(\vec{q}) \quad \{\vec{q} > 0\}$

$$\Delta F_{\text{Gaussiana}} = V \sum_{\{\vec{q} > 0\}} (r + gq^2) [(\Delta \tilde{m}_r(\vec{q}))^2 + (\Delta \tilde{m}_i(\vec{q}))^2]$$

$$\langle \Delta \tilde{m}_r(\vec{q})\Delta \tilde{m}_r(\vec{q}') \rangle = \langle \Delta \tilde{m}_i(\vec{q})\Delta \tilde{m}_i(\vec{q}') \rangle = \frac{k_B T \delta_{\vec{q}, \vec{q}'}}{2V(r + gq^2)}$$

$$\langle \Delta \tilde{m}_r(\vec{q})\Delta \tilde{m}_i(\vec{q}') \rangle = 0$$

$$\langle \Delta \tilde{m}(\vec{q})\Delta \tilde{m}(\vec{q}') \rangle = \frac{k_B T \delta_{\vec{q}', -\vec{q}}}{V(r + gq^2)}$$

Función de correlación de Ornstein-Zernike

- Función de correlación del parámetro de orden:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \Delta m(\vec{r}) \Delta m(\vec{r}') \rangle$$

- Desarrollo de Fourier:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\{\vec{q}, \vec{q}'\}} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} + \vec{q}' \cdot \vec{r}')} \langle \Delta \tilde{m}(\vec{q}) \Delta m(\vec{q}') \rangle = \frac{k_B T}{V} \sum_{\{\vec{q}\}} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{r + gq^2}$$

- Límite termodinámico: $\frac{1}{V} \sum_{\{\vec{q}\}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^D} \int d\vec{q}$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{k_B T}{(2\pi)^D} \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{r + gq^2} = \frac{k_B T}{g\xi^{D-2}} \frac{K_{\frac{D-2}{2}}\left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{\xi}\right)}{\left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}'|}{\xi}\right)^{\frac{D-2}{2}}}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{g}{r}}$$

Longitud de correlación

Variables adimensionales

$$h = 0 \quad t < 0 \quad \phi = \frac{m}{m_0}, \quad f = 4a_4 m_0^4 \left[-\frac{1}{2} \phi^2 + \frac{1}{4} \phi^4 \right] = 4a_4 m_0^4 \left[\frac{1}{4} (\phi^2 - 1)^2 - \frac{1}{4} \right]$$

$$r = 8a_4 m_0^2 \Rightarrow g = 8a_4 m_0^2 \xi^2$$

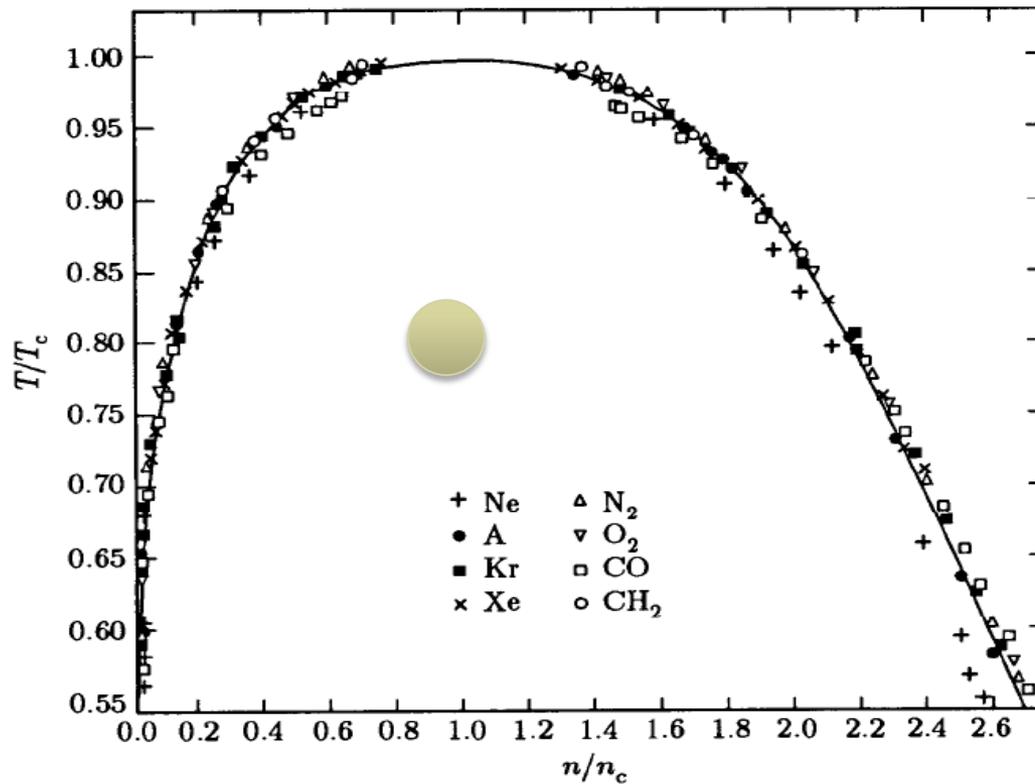
$$\Delta F = F - F_{eq} = 8a_4 m_0^4 \int d\vec{r} \left[\frac{1}{8} (\phi^2 - 1)^2 + \frac{\xi^2}{2} [\nabla \phi]^2 \right]$$

$$\varepsilon = 2\xi \Rightarrow E = \frac{F - F_{eq}}{4a_4 m_0^4 \xi} = \int d\vec{r} \left[\frac{1}{2\varepsilon} (\phi^2 - 1)^2 + \frac{\varepsilon}{2} [\nabla \phi]^2 \right]$$

Ejemplos

- Interfase libre
- El problema de mojado por líquido de una pared plana.

Estados heterogéneos (transiciones de fase de primer orden)



Mezcla heterogénea de fases, separadas por interfases

Interfases



Funcional de Landau-Ginzburg

$$\phi = \phi(z)$$

Minimización del funcional de Landau-Ginzburg

- Método variacional $\varphi \rightarrow \varphi + d\varphi$

$$dE = \int d\vec{r} \left[\frac{2\varphi d\varphi}{\varepsilon} (\varphi^2 - 1) + \varepsilon [\nabla\varphi][\nabla d\varphi] \right] + O(d\varphi^2)$$

$$dE = \int d\vec{r} \left[\left(\frac{2\varphi}{\varepsilon} (\varphi^2 - 1) - \varepsilon \nabla^2 \varphi \right) d\varphi \right] + O(d\varphi^2) = 0$$

$$\varepsilon \nabla^2 \varphi = \frac{2\varphi}{\varepsilon} (\varphi^2 - 1)$$

$$\varphi(z \rightarrow \infty) = 1$$

$$\varphi(z \rightarrow -\infty) = -1$$

Minimización del funcional de Landau-Ginzburg (II)

■ Simetría en el plano xy

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \frac{2\varphi}{\varepsilon} (\varphi^2 - 1) \\ \varphi(z \rightarrow \infty) = 1 \\ \varphi(z \rightarrow -\infty) = -1 \end{array} \right\} \varepsilon \frac{d\varphi}{dz} \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \frac{2\varphi}{\varepsilon} (\varphi^2 - 1) \frac{d\varphi}{dz}$$

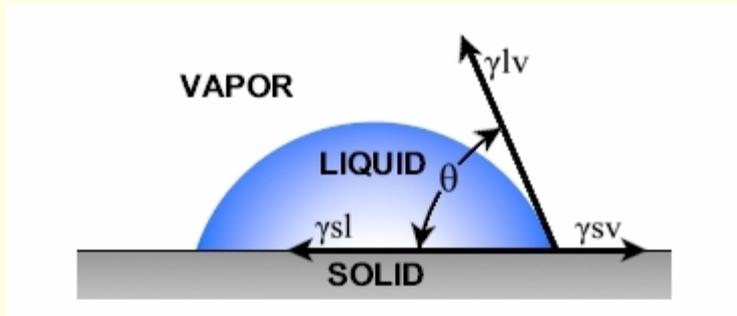
■ Primera integral

$$\frac{\varepsilon^2}{2} \left(\frac{d\varphi}{dz}(z) \right)^2 = \frac{1}{2} (\varphi(z)^2 - 1)^2 \Rightarrow \varepsilon \frac{d\varphi}{dz}(z) = (\varphi(z) + 1)(1 - \varphi(z))$$

$$\varphi(z) = \tanh \left(\frac{z - z_0}{\varepsilon} \right) \quad z_0 \text{ arbitrario} \quad \text{Continuo de soluciones}$$

Fenómenos de mojado

Vapor saturado en presencia of sustratos



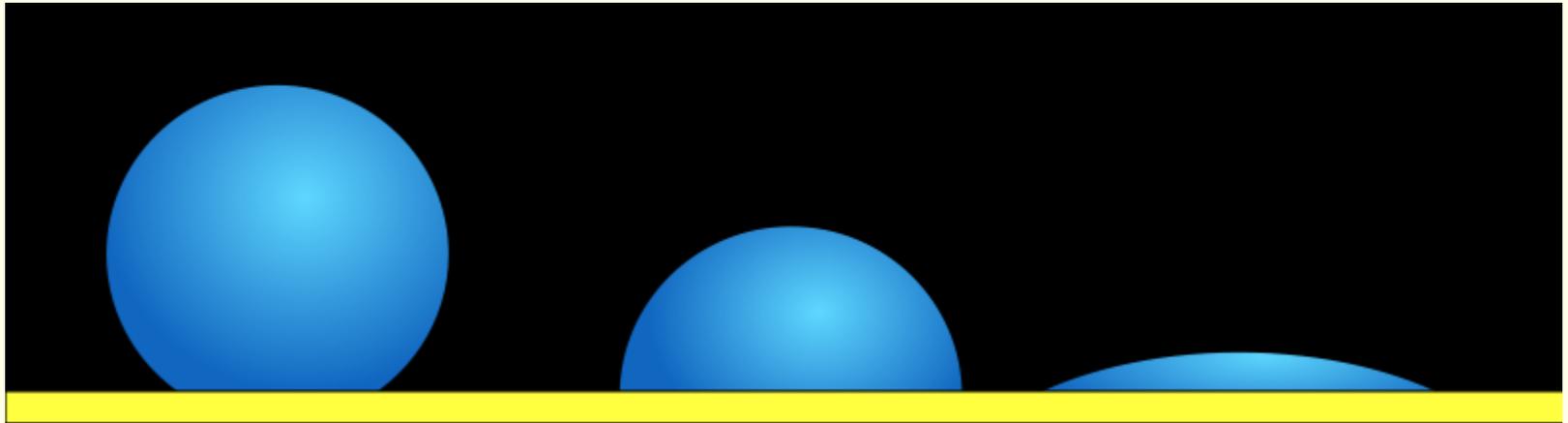
Ley de Young: $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$

¡Sólo válida si el sustrato es plano!



La transición de mojado

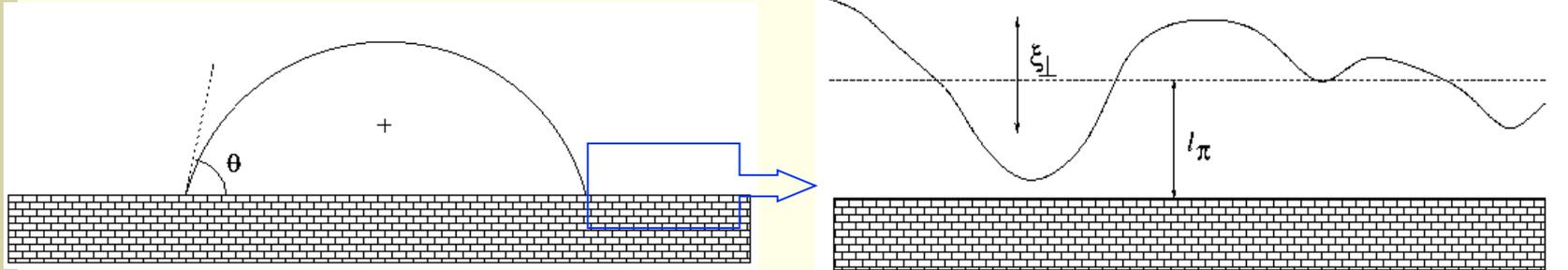
$T \uparrow$ 



- J.W. Cahn, J. Chem. Phys. 66, 3367 (1977).
- C. Ebner and W.F. Saam, Phys. Rev. Lett. 38, 1486 (1977).

$\theta(T < T_w) \neq 0$; $\theta(T \geq T_w) = 0$ Transición de mojado

La transición de mojado (II)



$$l_{\pi}(T < T_W) \text{ finito} ; l_{\pi}(T > T_W) = \infty$$

Funcional de Landau-Ginzburg

- Modelo de campo de fases

$$m = \begin{cases} +1 & \text{Fase líquida} \\ -1 & \text{Fase gas} \end{cases}$$

- Funcional de energía libre:

$$E = \int d\vec{r} \left[\frac{\varepsilon}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{1}{2\varepsilon} (\phi^2 - 1)^2 \right] + \int_{\psi} d\vec{s} \left[-h_1 \phi + \frac{g}{2} \phi^2 \right]$$

$$F_{eq} = \min_{\{\phi\}} E(\phi)$$

Mojado de sustratos planos

- $\phi = \phi(z)$
- Ecuación de Euler-Lagrange

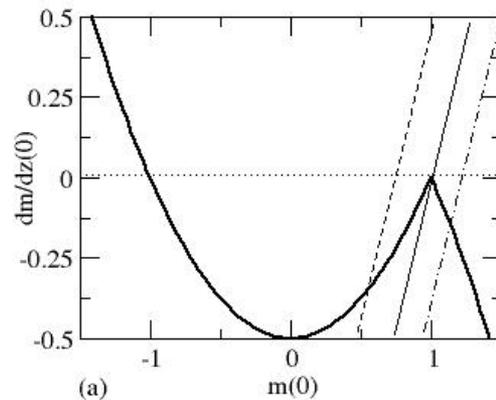
$$\varepsilon^2 \frac{d^2 \phi}{dz^2} = 2\phi(\phi^2 - 1) \quad \varepsilon \frac{d\phi}{dz}(0) = -h_1 - g\phi(0) \quad \phi(z \rightarrow \infty) = -1$$

- Primera integral

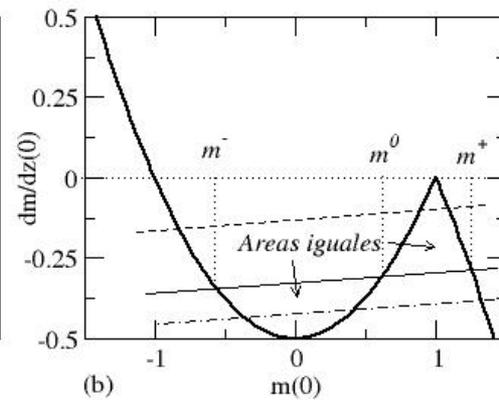
$$\frac{\varepsilon^2}{2} \left(\frac{d\phi}{dz}(0) \right)^2 = \frac{1}{2} (\phi(0)^2 - 1)^2 \Rightarrow \varepsilon \frac{d\phi}{dz}(0) = -(\phi(0) + 1) |\phi(0) - 1|$$

Mojado de sustratos planos (II)

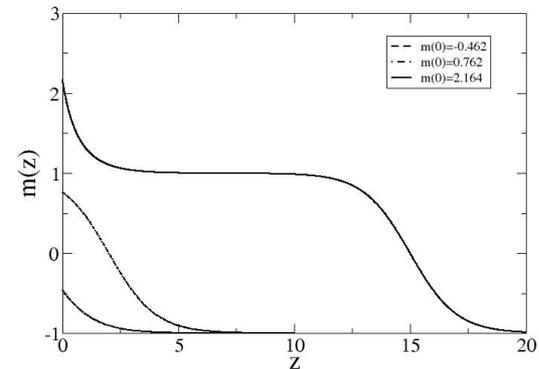
Mojado crítico



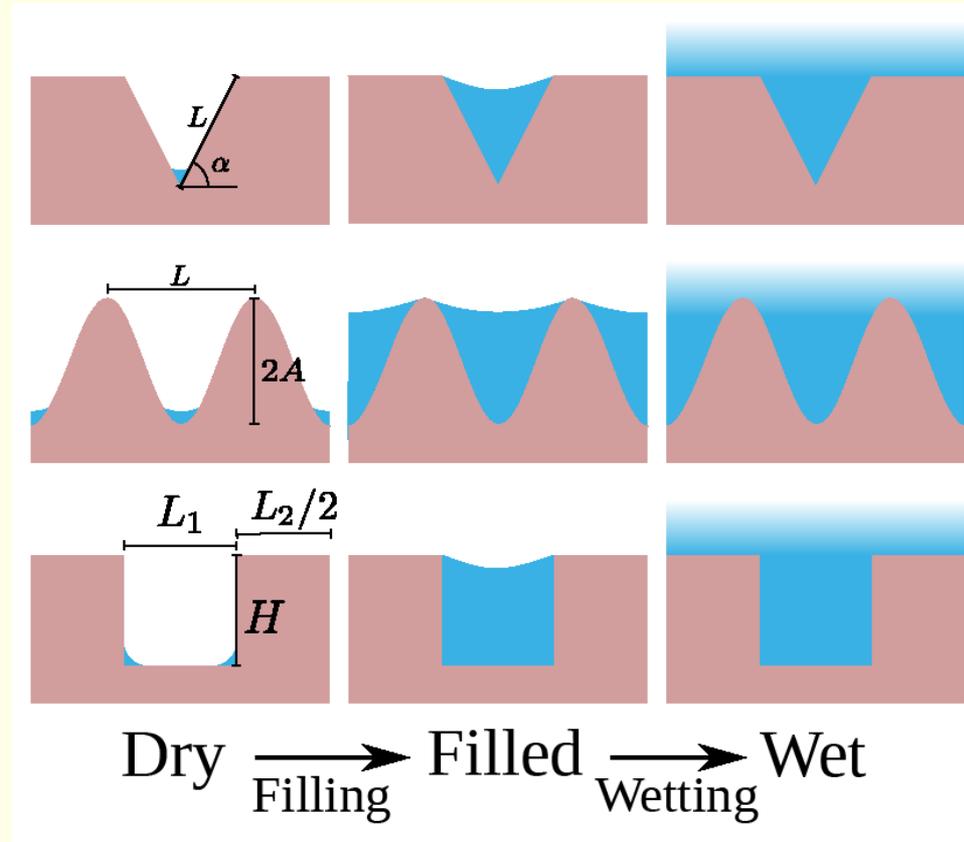
Mojado de primer orden



$$\phi(z) = \tanh\left(\frac{z - z_0}{\varepsilon}\right) \quad z_0 = \varepsilon \tanh^{-1} m_0$$



Mojado en sustratos microestructurados



¡Hay que recurrir a métodos numéricos!