



FACULTAD DE FÍSICA. UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Trabajo de Fin de Grado

Grado en Física

**LA TRANSICIÓN DE MOJADO CRÍTICA EN EL MODELO INTERFACIAL NO
LOCAL CON INTERACCIONES DE CORTO ALCANCE**

**Realizado por
Juan Palacios González**

**Dirigido por
Prof. José Manuel Romero Enrique**

**Departamento
Física Atómica, Molecular y Nuclear. Área de Física Teórica.**

Sevilla, Junio de 2019

A mis padres, Mercedes y Antonio.

*Porque gracias a ellos he podido
estudiar una carrera universitaria,
y porque la Física empezó en casa.*

Índice general

Resumen	V
1. Las transiciones de fase	1
1.1. Generalidades de las transiciones de fase	1
1.2. La teoría de Landau	2
1.3. Fluctuaciones a nivel gaussiano	5
1.3.1. Caso homogéneo	6
1.3.2. Caso inhomogéneo	7
2. La transición de mojado	9
2.1. Planteamiento del problema de mojado	9
2.2. La tensión superficial	13
2.3. El razonamiento de Cahn	15
3. El hamiltoniano interfacial	17
3.1. El potencial de ligadura	17
3.2. La posición de equilibrio de la interfaz	20
3.3. Caracterización del potencial de adsorción	23
3.4. La función de correlación	24
3.5. Las ondas de capilaridad	28
4. El grupo de renormalización	33
4.1. Introducción al grupo de renormalización	33
4.2. El punto fijo gaussiano	36
4.3. El término local del hamiltoniano interfacial	39
4.4. El término no local del hamiltoniano interfacial	44
Conclusiones	50

Resumen

El estudio de los fenómenos críticos y las transiciones de fase de segundo orden es un área de gran interés en el ámbito de la Física Estadística. Aunque se han hecho grandes avances en las últimas décadas, existen ciertos fenómenos críticos que todavía no se han caracterizado completamente como la transición de mojado crítica con interacciones de corto alcance en tres dimensiones.

En este caso, las fluctuaciones del parámetro de orden relevante son las ondas de capilaridad asociadas a la adsorción local del líquido por parte de un sustrato. La teoría de Ornstein y Zernike, propuesta como una extensión a la teoría de Ginzburg y Landau, proporciona un marco adecuado para su estudio siempre y cuando las fluctuaciones no tengan una influencia destacable sobre todo el sistema.

Sin embargo, encontraremos que cuando nos acercamos a la transición de mojado crítica, las longitudes de correlación asociadas a estas ondas de capilaridad se vuelven infinitas, por lo que las fluctuaciones se hacen importantes para todas las escalas de longitud del sistema. Debemos recurrir entonces al formalismo del grupo de renormalización para poder describir nuestro sistema físico de manera correcta.

En este trabajo describiremos el fenómeno de la transición de mojado dentro del modelo interfacial. Estudiaremos cómo la presencia de un sustrato sólido afecta al comportamiento a la interfaz líquido-vapor. Justificaremos, usando técnicas matemáticas avanzadas de la Física Estadística, la divergencia de las longitudes de correlación asociadas a las ondas de capilaridad cuando el sistema se aproxima a la transición de mojado.

Este trabajo también pretende ser una introducción al formalismo matemático del grupo de renormalización. Nuestro principal objetivo será obtener las ecuaciones diferenciales fundamentales de esta teoría, que nos proporcionan la forma del potencial de adsorción para las distintas escalas de longitud de nuestro sistema.

Distinguiremos dos contribuciones al potencial de adsorción. Por un lado, el término local tendrá en cuenta el efecto de la pared sobre un punto de la interfaz sin considerar el efecto del resto de puntos. Por otro lado, un término no local sí tendrá en cuenta el efecto de otros puntos de la interfaz en el comportamiento de una posición dada dentro de la interfaz.

Capítulo 1

Las transiciones de fase

1.1. Generalidades de las transiciones de fase

De la experimentación con la Naturaleza, sabemos que un sistema termodinámico puede mostrarse en una serie de fases distintas, que exhiben diferentes comportamientos macroscópicos entre sí. Las transiciones entre las diversas fases llevan asociadas una singularidad (pérdida de analiticidad) de las funciones termodinámicas que describen las fases. En general, las transiciones de fase pueden ser divididas en dos grandes grupos según el comportamiento de la entalpía libre de Gibbs [1]:

- Las T.F. de primer orden son aquellas en las que el cambio de estado se hace de forma discontinua. La primera derivada de la entalpía libre G con respecto a la temperatura y las fuerzas generalizadas es por ello discontinua. Podemos asociar un calor latente a la transición, que caracteriza el hecho de que en el punto de transición el sistema absorbe o cede calor. Como esta transferencia no puede hacerse de forma instantánea, ambas fases coexisten durante una etapa.
- Las T.F. continuas conllevan un cambio de estado continuo. Aquí se agrupan todas las transiciones con una discontinuidad en una derivada de G de orden mayor o igual que dos. No podemos asociarles un calor latente, puesto que no hay coexistencia en equilibrio de fases. La transición se produce de forma simultánea en todo el sistema.

Observamos que la mayoría de las transiciones de fase tienen asociadas un punto crítico, es decir, una temperatura bien definida que separa dos fases con comportamientos macroscópicos muy distintos. Además, cada fase puede tener propiedades de simetrías diferentes. Las T.F. de primer orden pueden involucrar o no una ruptura de la simetría entre fases, pero las T.F. continuas involucran siempre una ruptura de simetría [1].

En el caso de las T.F. continuas, podemos introducir una nueva variable macroscópica, el *parámetro de orden*, para caracterizar la fase menos simétrica. Su naturaleza matemática (escalar, vector, tensor...) ha de estar relacionada con el tipo de simetría que se ha roto en el sistema. Se define de tal forma que sea nulo en la fase más simétrica y distinto de cero en la menos simétrica. Generalmente la fase con menor temperatura es la menos simétrica,

debido a que las fuerzas de cohesión se superponen a la vibración térmica y los átomos se reorganizan en estados más ordenados, aunque esto no tiene por qué ser siempre así. Además, el parámetro de orden puede ser también definido para las transiciones de primer orden, en cuyo caso mostrará una discontinuidad en el punto de transición.

1.2. La teoría de Landau

En los años treinta del siglo XX, L.D. Landau propuso una teoría de campo medio que relacionaba las simetrías subyacentes en el sistema con el parámetro de orden, para el caso de las transiciones continuas. Bajo la hipótesis de que en el entorno del punto crítico el parámetro de orden es una magnitud pequeña (próxima a cero), se propone un desarrollo en serie de la densidad de energía libre de Helmholtz en términos del parámetro de orden, quedándonos solo con los primeros términos del desarrollo. En los sistemas reales, la energía libre no es una función analítica del parámetro de orden en el entorno del punto crítico, por lo que esta teoría no es completamente correcta. Sin embargo, sí nos da una buena idea cualitativa del comportamiento del sistema en las proximidades de T_c .

Asociado a esta teoría está el concepto de *exponentes críticos*. Sabemos que los sistemas muestran un comportamiento radicalmente nuevo al pasar el punto crítico. Conforme nos vamos acercando a T_c desde temperaturas mayores, el sistema anticipa en cierto modo este hecho haciendo ciertos “arreglos” en su escala microscópica. Estos arreglos pueden ser fluctuaciones de densidad, magnetización... que se hacen mayores conforme más nos acercamos a T_c . Para estudiar este comportamiento usamos los exponentes críticos. Introduciendo la variable ε , que mide la proximidad a T_c , podemos escribir las funciones termodinámicas, siguiendo a [1], como:

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c} \quad f(\varepsilon) = A\varepsilon^\lambda(1 + B\varepsilon^y + \dots) \quad y > 0 \quad (1.1)$$

El exponente crítico λ para la función termodinámica $f(\varepsilon)$ se define según:

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \quad (1.2)$$

Si $\lambda < 0$, entonces la función termodinámica $f(\varepsilon)$ diverge en el punto crítico. Si $\lambda > 0$, entonces $f(\varepsilon)$ decae a cero conforme nos acercamos al punto crítico. El caso $\lambda = 0$ es un

caso más especial que corresponde a una discontinuidad de salto finito o una divergencia logarítmica justo en T_c .

Como ejemplo ilustrativo sencillo vamos a considerar la transición paramagnético-ferromagnético. Consideremos un sólido cristalino cuyos nodos están ocupados con átomos con momento magnético no nulo. Por encima de T_c (llamada en este caso temperatura de Curie) los momentos magnéticos están ordenados aleatoriamente y no se observa imanación neta. Sin embargo, por debajo de T_c la energía magnética se hace más importante que la térmica, por lo que los momentos magnéticos se ordenan en una dirección determinada y aparece una imanación espontánea no nula \mathbf{M} . En este caso se ha roto una simetría de tipo rotacional. Por encima de T_c , el sistema era invariante ante rotaciones, dado que los momentos magnéticos estaban orientados aleatoriamente. Por debajo de T_c hay una dirección preferente marcada por la imanación. El parámetro de orden debe ser por ello un vector, nulo por encima de T_c y distinto de cero por debajo. Encontramos que el parámetro de orden de esta transición es precisamente la magnetización \mathbf{M} .

La magnetización es un vector y por ello cambia de signo ante una inversión espacial. Sin embargo, la energía libre es un escalar y no cambia de signo ante inversiones espaciales. Por ello, la simetría impone que el desarrollo de Landau no contenga términos de orden impar. Sabiendo esto podremos escribir la forma funcional para la densidad de energía libre (por unidad de área). Llamando m_{eq} al módulo de \mathbf{m}_{eq} (magnetización por unidad de área, en el caso de equilibrio) y considerando que hay un campo magnético externo aplicado \mathbf{H} , tenemos para la densidad de energía libre que:

$$f_{eq} = f_o - \mathbf{H} \cdot \mathbf{m}_{eq} + \frac{R}{2} (\mathbf{m}_{eq} \cdot \mathbf{m}_{eq}) + U (\mathbf{m}_{eq} \cdot \mathbf{m}_{eq})^2 \implies f_{eq} = f_o - h m_{eq} + \frac{R}{2} m_{eq}^2 + U m_{eq}^4 \quad (1.3)$$

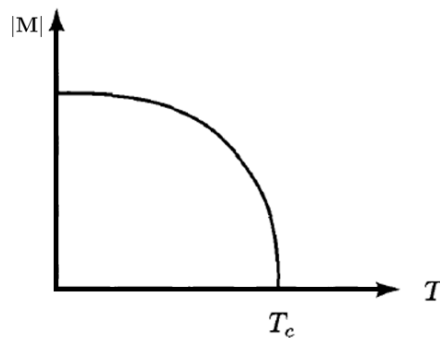


Figura 1.1: Parámetro de orden en la transición ferromagnético-paramagnético. [2]

La teoría de Landau va a darnos los valores de equilibrio de las variables termo-

dinámicas del problema, esto es, sin tener en cuenta las fluctuaciones. Por ello usamos el subíndice *equilibrio* en la ecuación (1.3). En dicha expresión f_o hace referencia a todas las contribuciones a la energía libre que no provengan de la magnetización, y R y U son unos parámetros fenomenológicos. R depende de la temperatura y puede ser tomado como $R = R_o(T - T_c)$, y U es independiente de la temperatura ($U = U_o$) y se escoge tal que $U_o > 0$. Con esta forma funcional podemos obtener los exponentes críticos de esta transición. El valor de equilibrio de la magnetización m_{eq} sin campo externo viene dado por:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial m} \right|_{m=m_{eq}} = 0 \implies m_{eq}(h=0) = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \sqrt{\frac{-R_o(T - T_c)}{4U_o}} & T < T_c \end{cases} \quad (1.4)$$

Como vemos, el comportamiento del parámetro del orden en el entorno del punto crítico viene dado según $m_{eq} \sim (T_c - T)^\beta$, donde tenemos el exponente crítico $\beta = 1/2$. Esto nos permite obtener la expresión para la densidad de energía libre en función de los parámetros fenomenológicos:

$$f_{eq}(h=0) = \begin{cases} f_o & T > T_c \\ f_o - \frac{R_o^2(T - T_c)^2}{2 \cdot 4U_o} + U_o \frac{R_o^2(T - T_c)^2}{16U_o^2} = f_o - \frac{1}{16} \frac{R_o^2(T - T_c)^2}{U_o} & T < T_c \end{cases} \quad (1.5)$$

Conocida esta expresión se puede obtener la capacidad calorífica, sabiendo que:

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{N,V} \implies c_v(h=0) = \begin{cases} 0 & T > T_c & c_v \sim (T - T_c)^{-\alpha} \\ \frac{1}{8} \frac{R_o^2}{U} T & T < T_c & c_v \sim (T - T_c)^{-\alpha'} \end{cases} \quad (1.6)$$

Como vemos tenemos un salto finito para la capacidad calorífica en el punto de transición (recordemos que no se podía definir una C_v en el punto crítico). Por ello los exponentes críticos indicados son $\alpha = 0$ y $\alpha' = 0$. En el caso con campo externo $h \neq 0$, pero siendo este un campo débil, tenemos:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial m} \right|_{m=m_{eq}} = Rm_{eq} + 4Um_{eq}^3 - h = 0 \implies R_o(T - T_c) + 4Um_{eq}^3 - h = 0 \quad (1.7)$$

La solución de esta ecuación nos da el valor de m_{eq} en general, con un h externo aplicado. Para el caso $T = T_c$ podemos obtener otro exponente crítico:

$$T = T_c \implies 4Um_{eq}^3 - h = 0 \quad h \sim |m|^{\delta-1}m \implies \delta = 3 \quad (1.8)$$

Por último podemos obtener los exponentes críticos para la susceptibilidad magnética:

$$\chi = \left(\frac{\partial m_{eq}}{\partial h} \right)_T \Big|_{h=0} \quad \frac{\partial h}{\partial m_{eq}} = R + 12Um_{eq}^2 \quad \Longrightarrow \quad \chi = \frac{1}{R + 12Um_{eq}^2} \quad (1.9)$$

Estudiando el comportamiento en el entorno del punto crítico tenemos que:

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{R_o(T - T_c)} \sim (T - T_c)^{-\gamma} & T > T_c \quad \Longrightarrow \quad \gamma = 1 \\ \frac{-1}{2R_o(T - T_c)} = \frac{1}{2R_o(T_c - T)} \sim (T_c - T)^{-\gamma'} & T < T_c \quad \Longrightarrow \quad \gamma' = 1 \end{cases} \quad (1.10)$$

1.3. Fluctuaciones a nivel gaussiano

A continuación vamos a caracterizar las fluctuaciones del parámetro de orden en la teoría de Landau para la cercanías del punto crítico, a nivel gaussiano. Como ya hemos indicado, la teoría de Landau no considera estas fluctuaciones, pero es un buen punto de partida para tratar de caracterizarlas. Para ello vamos a utilizar la aproximación de Ornstein y Zernike, que es una extensión para la teoría de Landau. Se propone que la energía libre F puede obtenerse como un funcional de la densidad de energía libre f de Landau (dada como un desarrollo en potencias del parámetro de orden) más un segundo término que tiene en cuenta el coste energético de las desviaciones de la uniformidad espacial, es decir:

$$F[T, m(\mathbf{r})] = \int d^d \mathbf{r} f(T, m(\mathbf{r})) + \int d^d \mathbf{r} \frac{g}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2 \quad (1.11)$$

Donde g es un parámetro fenomenológico, y se ha considerado un caso d -dimensional. La idea clave de esta aproximación de O-Z es que tiene en cuenta que el parámetro de orden $m(\mathbf{r})$ puede variar en cada punto de su valor de equilibrio m_{eq} dado por la teoría de Landau, y por ello aparece una dependencia espacial. El coste energético de dicha variación se tiene en cuenta en el segundo término integral, cuya forma viene de considerar la aproximación de primeros vecinos. Por ello esta aproximación solo será válida en el caso de fluctuaciones pequeñas (no comparables al tamaño del sistema).

Para caracterizar las fluctuaciones, queremos hallar la distribución de probabilidades de la desviación respecto al valor esperado de equilibrio. De acuerdo con el criterio de Einstein [3], esta densidad de probabilidad $\rho[m(\mathbf{r})]$ viene dada por:

$$\rho[T, m(\mathbf{r})] \propto e^{-\beta \Delta F[T, m(\mathbf{r})]} \quad \Delta F[T, m(\mathbf{r})] = F[T, m(\mathbf{r})] - F(T, m_{eq}) \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (1.12)$$

1.3.1. Caso homogéneo

Vamos a empezar considerando el caso concreto en el que las desviaciones son homogéneas, es decir, tenemos fluctuaciones en el parámetro de orden respecto del valor de equilibrio, pero estas desviaciones son iguales en todos los puntos \mathbf{r} del sistema. Esto hace que el integrando de la segunda integral en (1.11) sea cero, puesto que el gradiente es cero al estar todos los puntos sometidos a la misma desviación. Por ello:

$$F[T, m] = \int d^d \mathbf{r} f(T, m) \implies F(T, m) = F_o + \frac{1}{2} R m^2 V^d + U m^4 V^d \quad (1.13)$$

Donde V^d es el volumen d -dimensional tomado como referencia para definir la densidad de energía libre (energía libre por unidad de cada volumen V^d). Nótese que la energía libre $F(T, m)$ no depende realmente de dicho volumen, puesto que $R m^2$ y $U m^4$ están definidos tal que están divididos por ese volumen, al ser densidades.

Proponiendo un desarrollo en serie de potencias para el funcional de energía libre en términos de $(m - m_{eq})$, nos quedamos hasta segundo orden en el caso gaussiano:

$$F(T, m) = F(m_{eq}) + \left. \frac{\partial F}{\partial m} \right|_{m=m_{eq}} \cdot (m - m_{eq}) + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} \right|_{m=m_{eq}} \cdot (m - m_{eq})^2 + \dots \quad (1.14)$$

La primera derivada es nula debido a la condición de equilibrio. Calculado el término restante y teniendo en cuenta (1.10) encontramos:

$$F(T, m) = F(T, m_{eq}) + \frac{1}{2\chi} V^d (m - m_{eq})^2 \quad (1.15)$$

Por lo que la densidad de probabilidad de observar una fluctuación de valor m es:

$$\Delta F(T, m) = \frac{1}{2\chi} V^d (m - m_{eq})^2 \implies \rho(T, m) \propto e^{-\frac{\beta V^d}{2\chi} (m - m_{eq})^2} \quad (1.16)$$

Por último, nos queda determinar la constante de proporcionalidad, para lo cual usamos la condición de normalización (1.17 izquierda). Para resolver esa ecuación y obtener \mathcal{C} , usamos la integral conocida de la derecha.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{C} e^{-\frac{\beta V^d}{2\chi} (m - m_{eq})^2} dm = 1 \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2} t^2} dt = 1 \quad (1.17)$$

De tal forma que finalmente obtenemos:

$$\rho(T, m) = \sqrt{\frac{\beta V^d}{2\pi\chi}} \cdot \exp \left[-\frac{\beta V^d}{2\chi} (m - m_{eq})^2 \right] \quad (1.18)$$

1.3.2. Caso inhomogéneo

Supongamos ahora que la variación de la magnetización con respecto al valor en equilibrio m_{eq} sí depende de la posición dentro del sistema, esto es, $m = m(\mathbf{r})$. Para poder resolver matemáticamente este problema debemos recurrir al desarrollo de Fourier:

$$m(\mathbf{r}) = m_{eq} + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \tilde{m}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad \tilde{m}(\mathbf{q}) = \int_V (m(\mathbf{r}) - m_{eq}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^d\mathbf{r} \quad (1.19)$$

El sumatorio no incluye $\mathbf{q} = 0$ (que corresponde a m_{eq}). De ahora en adelante no indicaremos este hecho pero debemos tener en cuenta que todos los sumatorios en \mathbf{q} omiten ese caso. Para la energía libre, recordemos que:

$$F = F(m_{eq}) + \int d^d\mathbf{r} \frac{1}{2\chi} [m(\mathbf{r}) - m_{eq}]^2 + \int d^d\mathbf{r} \frac{g}{2} (\nabla m(\mathbf{r}))^2 \quad (1.20)$$

Donde recordemos que $\chi^{-1}(T)$ viene dada por (1.10). Para el gradiente tenemos que:

$$\nabla m(\mathbf{r}) = \nabla(m(\mathbf{r}) - m_{eq}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{m}(\mathbf{q}) \nabla (e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{m}(\mathbf{q}) i\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.21)$$

$$[\nabla(m(\mathbf{r}))]^2 = \frac{1}{V^2} \left(\sum_{\mathbf{q}} \tilde{m}(\mathbf{q}) i\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right) \left(\sum_{\mathbf{q}'} \tilde{m}(\mathbf{q}') i\mathbf{q}' e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} \right) = \frac{-1}{V^2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \mathbf{q}\mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} \quad (1.22)$$

Usando esto, la expresión (1.20) para la energía libre nos queda:

$$F = F(m_{eq}) + \frac{1}{2\chi V^2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \int d^d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} - \frac{g}{2V^2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(\mathbf{q}') \mathbf{q}\mathbf{q}' \int d^d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} \quad (1.23)$$

Se puede demostrar que dichas integrales están relacionadas con deltas de Kronecker:

$$\int d^d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}} \cdot V \quad \int d^d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} \cdot V \quad (1.24)$$

Teniendo en cuenta los sumatorios y la deltas, (1.23) se reduce a:

$$F = F(m_{eq}) + \frac{1}{2\chi V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(-\mathbf{q}) + \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}(-\mathbf{q}) \mathbf{q}^2 \quad (1.25)$$

Ahora bien, si tenemos en cuenta el carácter real de $m(\mathbf{r})$, encontramos que:

$$\tilde{m}(-\mathbf{q}) = \int_V (m(\mathbf{r}) - m_{eq}) e^{+i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^d\mathbf{r} = \tilde{m}^*(\mathbf{q}) \quad (1.26)$$

Y teniendo en cuenta $\tilde{m}(\mathbf{q}) \tilde{m}^*(\mathbf{q}) = |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2$ podemos reescribir (1.25) como:

$$F = F(m_{eq}) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \left[\frac{1}{2\chi} + \frac{g}{2} \mathbf{q}^2 \right] |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 = F(m_{eq}) + \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}_z > 0} 2 \cdot \left[\frac{1}{2\chi} + \frac{g}{2} \mathbf{q}^2 \right] |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \quad (1.27)$$

Hemos restringido el sumatorio a $q_z > 0$ para hacer aparecer ese dos, pues la contribuciones de $q_z < 0$ y $q_z > 0$ son análogas usando condiciones de contorno periódicas:

$$\mathbf{q} = \left(\frac{2\pi}{L_x} n_x, \frac{2\pi}{L_y} n_y, \frac{2\pi}{L_z} n_z, \dots \right) \longrightarrow \mathbf{q}^2 = 4\pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2}, \frac{n_y^2}{L_y^2}, \frac{n_z^2}{L_z^2}, \dots \right) \quad (1.28)$$

Es necesario, sin embargo, hacer esta restricción $q_z > 0$, debido a que la variable $\tilde{m}(-\mathbf{q})$ no es independiente de la $\tilde{m}(\mathbf{q})$, pues como hemos visto ambas se relacionan según $\tilde{m}(-\mathbf{q}) = \tilde{m}^*(\mathbf{q})$. Cuando planteemos integrales en $\tilde{m}(\mathbf{q})$, debemos separar las contribuciones de su parte real e imaginaria según $\tilde{m}(\mathbf{q}) = \tilde{m}_r(\mathbf{q}) + i\tilde{m}_i(\mathbf{q})$. Para que $\tilde{m}_r(\mathbf{q})$ y $\tilde{m}_i(\mathbf{q})$ sean realmente variables independientes de $\tilde{m}_r(-\mathbf{q})$ y $\tilde{m}_i(-\mathbf{q})$ en la integración debemos tomar la restricción.

Retomamos así la densidad de probabilidad:

$$\rho[\tilde{m}(\mathbf{q})] \propto \exp \left[-\frac{\beta}{V} \sum_{\mathbf{q}, q_z > 0} (\chi^{-1} + g\mathbf{q}^2) |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \right] \quad (1.29)$$

Para obtener la constante de normalización debemos plantear:

$$\mathcal{C} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{m}_r \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{m}_i \exp \left[-\frac{\beta}{V} \sum_{\mathbf{q}, q_z > 0} (\chi^{-1} + g\mathbf{q}^2) [\tilde{m}_r^2(\mathbf{q}) + \tilde{m}_i^2(\mathbf{q})] \right] = 1, \quad (1.30)$$

donde hemos tenido en cuenta que $|\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 = \tilde{m}_r^2(\mathbf{q}) + \tilde{m}_i^2(\mathbf{q})$. Usando esta integral conocida (1.31) podemos determinar la constante \mathcal{C} :

$$\int_0^{\infty} dx x^h e^{-\alpha^2 x^2} = \frac{1}{2\alpha^{h+1}} \Gamma\left(\frac{h+1}{2}\right) \implies \mathcal{C} = \prod_{\mathbf{q}, q_z > 0} \frac{\beta[\chi^{-1} + g\mathbf{q}^2]}{\pi V} \quad (1.31)$$

Finalmente la densidad de probabilidad en este caso inhomogéneo viene dada por:

$$\rho[T, \tilde{m}(\mathbf{q})] = \left(\prod_{\mathbf{q}, q_z > 0} \frac{\beta[\chi^{-1} + g\mathbf{q}^2]}{\pi V} \right) \cdot \exp \left[-\frac{\beta}{V} \sum_{\mathbf{q}, q_z > 0} (\chi^{-1} + g\mathbf{q}^2) |\tilde{m}(\mathbf{q})|^2 \right] \quad (1.32)$$

Más adelante utilizaremos un resultado similar a este para el cálculo de la función de correlación de nuestro problema de mojado.

Capítulo 2

La transición de mojado

2.1. Planteamiento del problema de mojado

Consideremos un recipiente de volumen V con paredes planas en el cual introducimos un determinado gas conocido con una temperatura T y un potencial químico μ que ejerce una presión P . Nos vamos a centrar en una de las paredes del contenedor, que denominaremos *sustrato*. Supondremos que el contenedor es lo suficientemente grande como para que no todos los átomos del gas se vean afectados por la presencia del sustrato, sino solo aquellos que estén lo convenientemente cerca.

Debido a las interacciones entre los átomos del gas y de la pared, esperamos que se forme una capa de fase líquida entre el sustrato y el resto del gas. Dicha fase podría ser en principio sólida en lugar de fluida, pero supondremos que la temperatura T es tal que la fase es líquida. Entre ambas fases (líquida y vapor) se formará una superficie que denominaremos *interfaz*, bien definida desde el punto de vista macroscópico pero no así desde el punto de vista microscópico. Lo mismo ocurrirá con las superficies de separación del sustrato y el gas y del sustrato y el líquido. El resto de átomos del gas, lo suficientemente alejados de la pared como para no verse afectados por ella formarán lo que llamaremos *bulk*, y actuará como un foco para nuestro problema.

La presencia del sustrato constituye la aparición de un fenómeno de adsorción que puede ser caracterizado físicamente gracias a la introducción de la *densidad superficial de exceso* $\Gamma(T, \mu)$, la cual definiremos aquí siguiendo a [4]. Supongamos que el número de átomos del gas introducido en el contenedor es N_T . Sea $n_g(T, \mu)$ la densidad de átomos del gas en el bulk (no afectados por el sustrato). Nótese que de acuerdo con las definiciones dadas, $N_T \neq n_g(T, \mu)V$. La igualdad solo se daría para el caso en que no tuviéramos paredes. El efecto del sustrato es adsorber algunos átomos del gas para que formen la capa líquida. Por ello es conveniente introducir

$$\Gamma(T, \mu) = \lim_{V, A \rightarrow \infty} \frac{N_T - n_g(T, \mu)V}{A}. \quad (2.1)$$

Una propiedad muy interesante de esta magnitud es que puede medirse directamente en el laboratorio, lo cual nos permite realizar representaciones de $\Gamma(T, \mu)$ frente a $\mu - \mu(T_{coex})$

o $P/P_{coex}(T)$. Además, cerca de la coexistencia entre el líquido y el gas, la película de líquido puede verse de forma local como una capa de anchura ℓ en la que la densidad local es muy próxima a la densidad del líquido en bulk $n_l(T, \mu)$. Esto permite realizar la aproximación $\Gamma(T, \mu) \approx \ell (n_l(T, \mu) - n_g(T, \mu))$.

Las gotas de la fase líquida en equilibrio con su vapor y el sustrato sólido pueden comportarse de distintas formas según el caso. Si el sustrato “prefiere” la fase líquida sobre la gaseosa, entonces la fase líquida se extenderá formando una capa uniforme sobre la superficie del sustrato. Nos referimos a tal situación como *mojado total* (o simplemente mojado), y el ángulo que caracteriza el estado es $\theta = 0^\circ$ (ver figura 2.1). Solo es posible en coexistencia de fases. Por otro lado, si esta preferencia de la pared por la fase líquida es más débil, entonces el ángulo que formará la gota será $\theta > 0^\circ$ y decimos que estamos en *mojado parcial*. Un cambio de temperatura hace que podamos pasar de una situación a la otra, por lo que estamos ante una transición de fase conocida como *transición de mojado*.

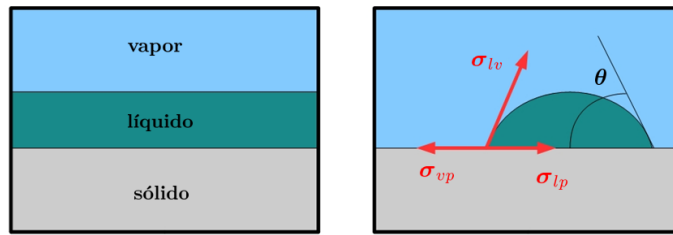


Figura 2.1: Situaciones de mojado. Izquierda: mojado total. Derecha: mojado parcial.

Supondremos que por encima de una temperatura dada T_w las paredes del contenedor están mojadas en coexistencia del líquido y el vapor, mientras que para temperaturas por debajo de T_w no habrá mojado. Nótese que necesitamos que haya coexistencia de fases (entre el líquido y el vapor, y también con el sustrato) para que la pared pueda ser mojada, puesto que solo se podrá formar una capa de líquido con interfaz bien definida macroscópicamente cuando la fase líquida sea una fase termodinámicamente estable [4]. Repetir este hecho sería redundante, por lo que debemos recordar siempre que hablemos de mojado en este trabajo que habrá implícita una coexistencia de fases.

La transición de mojado puede darse de distintas formas. Por ejemplo, partamos de un estado en el que el líquido y el vapor no están en coexistencia, por lo que no estamos en situación de mojado. Si T es menor que T_w , entonces la pared permanecerá sin ser mojada conforme nos acerquemos a la coexistencia. Sin embargo, para T mayor que T_w sabemos

que la pared se moja en coexistencia, formando una capa macroscópica de líquido entre la pared y el vapor. Por ello, desde la no coexistencia, en el caso $T > T_w$ diremos que la anchura de la capa diverge conforme nos acercamos a la coexistencia (desde un punto de vista microscópico, pues dicha anchura se está haciendo macroscópica). Esta transición de la interfaz desde un estado no mojado hasta un estado mojado a lo largo de un camino en el que se está alcanzando la coexistencia es lo que se conoce como *transición de mojado completa* (o simplemente transición de mojado por abuso del lenguaje).

Sin embargo hay otros caminos termodinámicos posibles que podríamos seguir. Supongamos que empezamos en $T < T_w$ en coexistencia líquido-vapor. Dado que estamos por debajo de T_w , no habrá mojado aunque estemos en coexistencia. Consideremos que vamos incrementando la temperatura manteniendo la coexistencia líquido-vapor (ajustando para ello la presión adecuadamente) hasta superar T_w y conseguir el estado de mojado. Esto es lo que se conoce como *transición de mojado crítica*: hemos pasado desde un estado no mojado hasta uno mojado a través de un camino en coexistencia. Nótese que en este caso la anchura ℓ de la capa crece continuamente (para ángulos θ pequeños) hasta divergir en el estado de mojado (ha llegado a $\theta = 0^\circ$) pues ha pasado a ser una capa macroscópica. Estamos por ello ante una transición de fase continua.

También es posible que la anchura ℓ sufra un salto discontinuo desde un valor finito por debajo de T_w a un valor infinito (macroscópico) por encima de T_w . Este caso, siempre y cuando se haga a través de un camino en coexistencia tendremos lo que se conoce como *transición de mojado de primer orden*. En principio podríamos esperar que este salto discontinuo se diera también en una situación de no coexistencia. Aunque como el líquido no es termodinámicamente estable fuera de coexistencia, el salto discontinuo no sería de finito (microscópico) a infinito (macroscópico), sino de delgado (microscópico) a ancho (microscópico). En cualquier caso, el conjunto de discontinuidades en la densidad superficial de exceso fuera de coexistencia es lo que se conoce como *línea de premojado*.

Todos estos comportamientos están representados en los diagramas de fase mostrados en las figuras 2.2 y 2.3. Por un lado, el camino (1) de la figura 2.2 indica el comportamiento de la adsorción conforme nos acercamos a la coexistencia cuando $T < T_w$. μ_0 representa el potencial químico en coexistencia y por ello $\mu - \mu_0$ nos da una idea de la proximidad a la coexistencia. En la misma figura (2) representa la transición de mojado completa, y (3) muestra la transición de mojado crítica (en coexistencia).

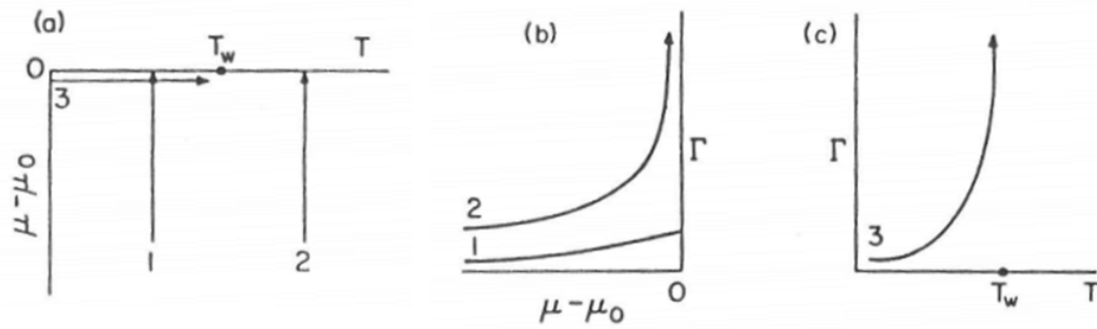


Figura 2.2: Diagramas de fase para transiciones de mojado continuas.[4]

Por otro lado, el camino (1) de la figura 2.3 también indica el comportamiento de la adsorción conforme nos acercamos a la coexistencia cuando $T < T_w$, en este caso para transiciones de mojado de primer orden. Nótese que es análogo al caso de las transiciones continuas. (2) representa el salto en la adsorción al cruzar la línea de premojado conforme nos acercamos a la coexistencia, y (3) muestra que el salto es menor cuando cruzamos la línea de premojado más lejos de la coexistencia, llegando a desaparecer en el punto crítico T_{cpw} . De igual forma, el salto es mayor conforme cruzamos la línea de premojado más cerca de la coexistencia. Por último (4) nos muestra el comportamiento de la adsorción como función de la temperatura en coexistencia. El salto discontinuo del parámetro de orden es característico de las transiciones de fase de primer orden.

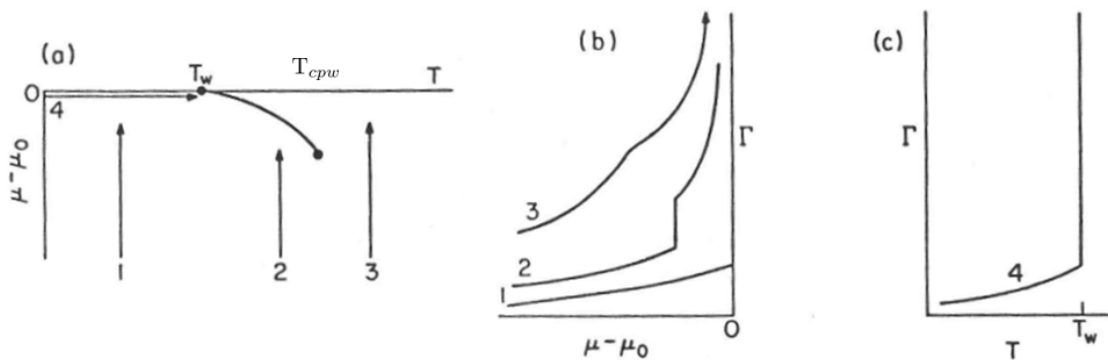


Figura 2.3: Diagramas de fase para transiciones de mojado de primer orden. [4]

2.2. La tensión superficial

Para el formalismo que vamos a seguir en este trabajo es conveniente introducir algunos conceptos de la termodinámica convencional. Consideremos que la energía total de nuestro sistema es E_T . Siendo una magnitud extensiva, podemos considerarla como suma de dos contribuciones, una del bulk y otra de la interfaz: $E_T = E_b + E_s$. Lo mismo puede hacerse para la entropía $S_T = S_b + S_s$ del sistema. Para la teoría de campo medio que usaremos más adelante, es particularmente útil la introducción de la densidad de energía libre de Helmholtz (energía libre por unidad de área), definida como

$$f_s = \frac{E_s - TS_s}{A} = \mu\Gamma + \sigma \implies \sigma = f_s - \mu\Gamma \quad (2.2)$$

donde hemos introducido σ como la tensión superficial asociada a una interfaz. Puesto que tenemos tres interfases en el mojado parcial, tendremos tres tensiones superficiales: σ_{lv} (líquido-vapor), σ_{vp} (vapor-pared) y σ_{lp} (líquido-pared). Físicamente pueden ser entendidas como energía asociada al hecho de la existencia de la interfaz por unidad de área de la interfaz, o lo que es equivalente, fuerza por unidad por longitud, como se muestra en la figura 2.1. Exigiendo el equilibrio de fuerzas en la dirección horizontal, se obtiene la conocida como ecuación de Young-Dupré:

$$\sigma_{vp} = \sigma_{lp} + \sigma_{lv} \cos \theta \quad (2.3)$$

Para el caso de mojado total, $\theta = 0^\circ$ y tenemos $\sigma_{vp} = \sigma_{lp} + \sigma_{lv}$. Esta expresión es consistente físicamente pues nos está indicando que el coste energético de crear una película uniformemente distribuida de líquido es igual al coste energético de crear una interfaz entre el líquido y el vapor y entre el líquido y el sustrato. El caso de mojado parcial también es consistente. Cuando $\theta > 0^\circ$, la ecuación de Young-Dupré nos indica que $\sigma_{vp} < \sigma_{lp} + \sigma_{lv}$, lo cual implica efectivamente que hay una configuración con menor coste energético que la formación de la película de líquido (la formación de las gotas).

Nótese que en ningún caso σ_{vp} va a poder exceder la suma $\sigma_{lp} + \sigma_{lv}$, puesto que en dicho caso habría una configuración más estable desde el punto de vista termodinámico: el mojado total, con lo que no podría darse el caso planteado. También cabe destacar que la ecuación de Young-Dupré es válida en todo el rango del coseno $-1 < \cos \theta < 1$. De forma genérica, para $\theta = 180^\circ$ puede formarse una capa uniforme de gas entre el sustrato sólido y el medio líquido (en ausencia de gravedad), situación que se conoce como *secado*

total. Para $90^\circ < \theta < 180^\circ$ tendríamos una situación de *secado parcial*. Entre el secado total y el parcial se da una transición de fase, igual que entre el mojado total y el parcial, pero no hay transición de fase entre el mojado parcial y el secado parcial. En este trabajo vamos a considerar exclusivamente los casos de mojado aunque un análisis similar puede llevarse a cabo para los de secado.

Llegados a este punto podemos preguntarnos por qué la transición de mojado es realmente una transición de fase, y de serlo cuál es su parámetro de orden asociado. La tensión superficial viene descrita por el diferencial $d\sigma = -s_s dT - \Gamma d\mu$ (s_s es la entropía asociada a la interfase por unidad de área). Sabemos que al pasar de una situación de no mojado a una situación de mojado, la anchura de la película de líquido diverge, y consecuentemente la adsorción también (Γ se introduce para la descripción microscópica, y para el mojado la interfaz solo está descrita macroscópicamente). Esto hace que la derivada de tensión superficial respecto al potencial químico también diverja, llevándonos a la pérdida de analiticidad que caracteriza las transiciones de fase. Viendo las gráficas 2.2 y 2.3 encontramos que el parámetro de orden asociado es la densidad superficial de exceso Γ (o adsorción), aunque realmente esta afirmación no es del todo correcta. Recordemos, según lo descrito en el capítulo 1, que el parámetro de orden debe ser cero por encima de la temperatura crítica T_w y distinto de cero por debajo de ella. Γ vale infinito por encima de la temperatura crítica. Por ello, el verdadero parámetro de orden debería ser el inverso de la adsorción, $1/\Gamma$. Sin embargo, por abuso del lenguaje decimos que el parámetro de orden de la transición de mojado es la adsorción Γ , como es comúnmente aceptado [4].

El comportamiento de las transiciones de mojado continuas puede ser descrito a través de sus exponentes críticos, como el ocurre con todas las transiciones de fase continuas. La divergencia de la adsorción al aproximarnos a la coexistencia y el comportamiento de la tensión superficial σ_{vp} al aproximarse a su valor máximo para la transición de mojado completa pueden ser descritos como $\Gamma \sim |\mu - \mu_0|^{\beta_{co}}$ y $\sigma_{vp} - (\sigma_{lp} + \sigma_{lv}) \sim -|\mu - \mu_0|^{2-\alpha_{co}}$, siendo α_{co} y β_{co} los respectivos exponentes críticos. Para la transición de mojado crítica, la adsorción diverge cuando la temperatura sobrepasa el valor crítico, por lo que $\Gamma \sim |t|^\beta$, siendo $t = (T - T_w)/T_w$. En este caso tenemos

$$\sigma_{vp} - (\sigma_{lp} + \sigma_{lv}) \begin{cases} \sim -|t|^{2-\alpha} & t < 0 \\ = 0 & t > 0 \end{cases} \implies 1 - \cos \theta \begin{cases} \sim |t|^{2-\alpha} & t < 0 \\ = 0 & t > 0 \end{cases} \quad (2.4)$$

con α y β nuevos exponentes críticos. Usamos el subíndice “co” para el caso de las tran-

siones en las que nos aproximamos a la coexistencia. La teoría de Landau (de campo medio, sin tener en cuenta las fluctuaciones) predice unos valores ideales $\beta_{co} = 0$, $\alpha_{co} = 1$, $\beta = 1$ y $\alpha = 0$ para estos exponentes críticos [4].

2.3. El razonamiento de Cahn

Otra pregunta natural al introducir el fenómeno de mojado es la necesidad del mismo. ¿Por qué se dan las transiciones de mojado en la Naturaleza?. La clave está en la entropía. Tomemos la película de líquido, de anchura media ℓ , entre el sustrato y el vapor. Dado un valor de ℓ hay muchas configuraciones microscópicas posibles válidas que dan una capa de dicha anchura ℓ . Conforme mayor sea ℓ , mayor será el número de configuraciones posibles. Recordemos que en Física Estadística, el número de configuraciones microscópicas está relacionado con la entropía, siendo mayor conforme más configuraciones son posibles. Por ello el principio de máxima entropía favorece una anchura de la capa ℓ lo más grande posible, favoreciendo así el fenómeno de mojado.

Sin embargo, debemos tener también en cuenta la contribución de la energía. En caso de que la energía también favorezca el mojado, entonces claramente este se dará. Pero si la energía no lo favorece, y la entropía sí, entonces tendremos una competición entre ambas contribuciones. La pregunta es qué configuraciones favorecen energéticamente el mojado. Para que pueda darse la transición de mojado, necesitamos que el coste energético de mantener dos interfases (líquido-vapor y pared-líquido) sea favorable frente al coste energético de mantener una sola interfaz vapor-pared. El coste energético de la interfaz líquido-vapor es $\sigma_{lv} \sim n_l^2 |v_p|/2$, siendo v_p una medida de la fuerza de interacción entre partículas. Esta estimación se obtiene considerando un medio infinito de fase líquida en estado de bulk, que se rompe en dos medios semi-infinitos con un determinado coste energético para romper los enlaces entre partículas. Lo mismo se hace para un medio infinito de fase en vapor, y el coste energético de juntar ambos trozos seminfinitos (uno de vapor y otro de líquido) es precisamente $n_l^2 |v_p|/2$. El factor $1/2$ viene de juntar dos bloques, y hemos despreciado la densidad de bulk del vapor por ser mucho menor que la del líquido.

Un análisis similar puede llevarse a cabo para la interfase líquido-pared, obteniendo $\sigma_{lp} \sim n_l^2 |v_p|/2 - n_l n_w |v_w|$. En este caso hemos considerado el coste de romper en dos el

medio infinito de líquido, y luego la ganancia en energía $-n_l n_w |v_w|$ por juntar una de esas mitades con la pared. Aquí n_w es la densidad de la pared y v_w mide la interacción atractiva entre las partículas de la pared y las partículas del gas dentro del contenedor. Quedaría estimar σ_{vp} , pero de nuevo como la densidad del gas es muy pequeña podemos despreciarla. De este modo tenemos que la estimación del coste energético para reemplazar la interfaz vapor-pared por dos interfaces líquido-vapor y líquido-pared es $\Delta E \approx n_l(n_l |v_p| - n_w |v_w|)$.

De esta forma vemos que si la interacción de las partículas con la pared es más fuerte que la de las partículas del gas entre sí ($|v_w| > |v_p|$) se favorece energéticamente el mojado por ser $\Delta E < 0$, mientras que en caso contrario ($|v_w| < |v_p|$) no se favorecería el mojado ($\Delta E > 0$). Además, en esta expresión puede verse una fuerte dependencia con la temperatura, puesto que $n_l = n_l(T)$. Puesto que la densidad de bulk $n_l(T)$ disminuye conforme crece la temperatura, ΔE disminuye también con la temperatura. Si $\Delta E > 0$ para una T baja, puede ser que se haga negativo al crecer la temperatura, produciendo así el mojado. Este argumento físico concuerda perfectamente con el llamado razonamiento de Cahn.

En 1977, el científico estadounidense John W. Cahn usó la ecuación de Young-Dupré (2.3) para argumentar que debe darse la situación de mojado conforme nos acercamos al punto crítico líquido-vapor del gas encerrado en el contenedor [5]. Esta premisa puede razonarse de la siguiente forma: supongamos que las paredes no están mojadas, por lo que la ecuación de Young-Dupré nos indica que $\sigma_{lv} > \sigma_{vp} - \sigma_{lp}$. Conforme nos acercamos a la temperatura crítica T_C (del gas, no de la transición de mojado), ambos miembros de la desigualdad tienden a cero (por encima de la temperatura crítica la fase líquida es indistinguible de la del vapor). Pero cada miembro tiende a cero de una forma determinada. Haciendo uso de una teoría de campo medio, pueden encontrarse los valores de los exponentes críticos $\sigma_{lv} \sim (T_c - T)^{1,3}$ y $\sigma_{vp} - \sigma_{lp} \sim (T_c - T)^{0,8}$ [4]. De estas dos expresiones podemos ver que conforme la diferencia $T_c - T$ se va haciendo menor y estamos más cerca del mojado, la desigualdad anterior es violada. Por ello debemos estar en la situación de mojado en el entorno de un punto crítico. Aunque el razonamiento pueda tener algunos defectos, en general resulta bastante convincente, y justifica también la existencia del fenómeno de mojado que tratamos aquí. Cabe destacar, sin embargo, que este argumento no es válido siempre. En concreto, puede ser violado en aquellos sistemas en los que las interacciones de largo alcance favorecen el mojado, frente al hecho de que las interacciones de corto alcance no lo favorezcan.

Capítulo 3

El hamiltoniano interfacial

3.1. El potencial de ligadura

En este capítulo vamos a estudiar la transición de mojado crítica en sistemas con interacciones de corto alcance. Nuestro objetivo es obtener el hamiltoniano interfacial \mathcal{F} que describe la situación de la interfaz líquido-vapor en nuestro problema, y que tiene en cuenta el efecto de la pared del sustrato. Para facilitar el tratamiento matemático, vamos a usar un lenguaje magnético similar al que se usa en el modelo de Ising:

$$\frac{2(n - n_c)}{(n_l - n_g)} \leftrightarrow M \quad \mu - \mu_{coex} \leftrightarrow H \quad df_b = -sdT + \mu dn \leftrightarrow df_b = -sdT + HdM \quad (3.1)$$

siendo n_c la densidad en el punto crítico. Siguiendo a [6], proponemos el planteamiento del siguiente funcional para la obtención de la densidad de energía libre debida a la interfaz:

$$f_s(T, \{M(z)\}) = \int_0^\infty [f_b(T, \{M(z)\}) - f_b(T, M_b)] dz + \frac{c}{2}M(0)^2 - h_1M(0) \quad (3.2)$$

donde c y h_1 son constantes relacionadas con la presencia de la interfaz. $M(0)$ es el valor de la magnetización en la superficie del sustrato, y M_b es la magnetización en el bulk, cuyo valor se obtiene de la teoría de Landau. Hemos considerado el sustrato en el plano xy , lo cual hace que por simetría el parámetro de orden solo dependa de la coordenada z . De acuerdo con [4], para el caso concreto en que las variaciones espaciales con respecto al valor de equilibrio sean solo en la dirección z , (3.2) puede ser expresado en la forma:

$$f_s(T, \{M(z)\}) = \int_0^\infty \left[\frac{g}{2} \left(\frac{dM(z)}{dz} \right)^2 + V(T, \{M(z)\}) \right] dz + \frac{c}{2}M(0)^2 - h_1M(0) \quad (3.3)$$

siendo g una constante positiva y V un determinado potencial relacionado con la presencia del sustrato. Recordando la teoría de Landau, podríamos proponer $V = A(M^2(z) - M_b^2) + B(M^4(z) - M_b^4)$, con A negativo, para dicho potencial. Sin embargo, para nuestros objetivos proponemos el siguiente potencial:

$$f_s(T, \{M(z)\}) = \int_0^\infty \left[\frac{g}{2} \left(\frac{dM(z)}{dz} \right)^2 + \frac{\kappa}{2} (|M(z)| - M_b)^2 \right] dz + \frac{c}{2}M(0)^2 - h_1M(0) \quad (3.4)$$

Este potencial, conocido como la aproximación de la doble parábola, encierra la misma física que el anterior de Landau, pero desde un punto de vista matemático es más asequible

trabajar con él. De hecho, podemos obtener los resultados de la teoría de Ginzburg-Landau aplicando métodos perturbativos sobre los resultados obtenidos con este potencial.

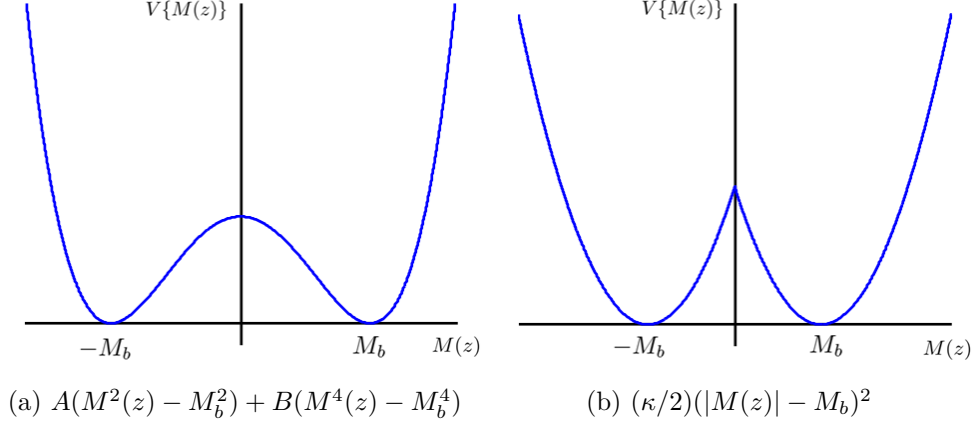


Figura 3.1: Aproximación del potencial de la doble parábola

Para hallar el verdadero perfil $M(z)$ debemos minimizar este funcional (3.4) con respecto a todos los posibles perfiles que son compatibles con las condiciones de contorno. Por ello planteamos $\delta f_s[\{M(z)\}]/\delta M(y) = 0$, obteniendo así las expresiones

$$g \frac{dM(0)}{dz} = cM(0) - h_1 \quad g \frac{d^2M(z)}{dz^2} = \kappa (|M(z)| - M_b) \frac{M(z)}{|M(z)|}. \quad (3.5)$$

La primera ecuación define una condición de contorno del problema, y la segunda expresión sería la ecuación diferencial que rige la estructura del perfil. La otra c.c. del problema sería que $M(z)$ tienda a $-M_b$ cuando $z \rightarrow \infty$ (bulk). Nótese que el análogo magnético sería considerar un bulk repleto de espines negativos, y una pared cuyo efecto es inducir espines positivos. En la interfase del problema (nuestra anterior interfase líquido-vapor) imponemos la condición $M(z = \ell) = 0$ para este análogo magnético.

Para resolver la ecuación diferencial debemos distinguir dos zonas, $0 < z < \ell$ y $\ell < z$. Por simplicidad vamos a considerar el caso de interés $0 < M(0) < M_b$. Es conveniente introducir la llamada *longitud de correlación de bulk* como $\xi_b^{-1} \equiv \sqrt{\kappa/g}$, de tal forma que las ecuaciones diferenciales a resolver son:

$$0 < z < \ell \Rightarrow \frac{d^2M(z)}{dz^2} = \xi_b^{-2}M(z) - \xi_b^{-2}M_b; \quad \ell < z \Rightarrow \frac{d^2M(z)}{dz^2} = \xi_b^{-2}M(z) + \xi_b^{-2}M_b \quad (3.6)$$

Nótese que $M(z) > 0$ cuando $0 < z < \ell$ y $M(z) < 0$ para $z > \ell$. La región $z < 0$ no tiene sentido físico en nuestro problema. Para $z > \ell$, la ecuación diferencial, con

las condiciones de contorno dadas tiene por solución $M(z) = M_2(z)$, siendo $M_2(z) = -M_b + M_b \cdot \exp[(\ell - z)/\xi_b]$. Para $0 < z < \ell$ tenemos $M(z) = M_1(z)$ con

$$M_1(z) = M_b + \frac{M_b - M_b e^{\ell/\xi_b} - M(0)}{2\sinh(\ell/\xi_b)} \cdot \exp[(z - \ell)/\xi_b] + \frac{M(0) - M_b + M_b e^{-\ell/\xi_b}}{2\sinh(\ell/\xi_b)} \cdot \exp[(\ell - z)/\xi_b] \quad (3.7)$$

Introduciendo este perfil en el funcional (3.4) y resolviendo las integrales

$$\int_0^\ell \left[\frac{g}{2} \left(\frac{dM_1(z)}{dz} \right)^2 + \frac{\kappa}{2} (M_1(z) - M_b)^2 \right] dz + \int_\ell^\infty \left[\frac{g}{2} \left(\frac{dM_2(z)}{dz} \right)^2 + \frac{\kappa}{2} (|M_2(z)| - M_b)^2 \right] dz + \frac{c}{2} M(0)^2 - h_1 M(0) \quad (3.8)$$

obtendríamos el hamiltoniano interfacial en términos de la distancia ℓ . Nótese que hemos planteado este problema con ℓ un parámetro libre independiente de c y h_1 . La idea es obtener el hamiltoniano interfacial en términos de dicha ℓ . La solución de (3.8) es:

$$f_s = g \frac{M_b^2}{\xi_b} + \frac{g}{2\xi_b} (M(0) - M_b)^2 + g\xi_b^{-1} 2(M(0) - M_b)M_b \frac{e^{-\ell/\xi_b}}{1 - e^{-2\ell/\xi_b}} + g\xi_b^{-1} (M(0) - M_b)^2 \frac{e^{-2\ell/\xi_b}}{1 - e^{-2\ell/\xi_b}} + g\xi_b^{-1} M_b \frac{e^{-2\ell/\xi_b}}{1 - e^{-2\ell/\xi_b}} + \frac{c}{2} M^2(0) - h_1 M(0) \quad (3.9)$$

En esta expresión, $M(0)$ tiene una cierta dependencia con ℓ que no conocemos. Derivando la solución $M_1(z)$ y evaluando en $z = 0$ podemos hallar:

$$\frac{dM(0)}{dz} = \frac{M_b - M_b e^{\ell/\xi_b} - M(0)}{2\xi_b \sinh(\ell/\xi_b)} \cdot \exp[-\ell/\xi_b] - \frac{M(0) - M_b + M_b e^{-\ell/\xi_b}}{2\xi_b \sinh(\ell/\xi_b)} \cdot \exp[\ell/\xi_b] \quad (3.10)$$

Usando ahora la condición de contorno (3.5) obtenemos una expresión para $M(0)$ en términos de ℓ y de los parámetros característicos de nuestro problema:

$$M(0) - M_b = \frac{\left(\frac{h_1 - cM_b}{c + g\xi_b^{-1}} \right) \left(1 - \xi_b^{-1} \frac{2gM_b}{h_1 - cM_b} \cdot \frac{e^{-\ell/\xi_b}}{1 - e^{-2\ell/\xi_b}} \right)}{1 - \frac{g\xi_b^{-1} - c}{c + g\xi_b^{-1}} \cdot e^{-2\ell/\xi_b}} \cdot (1 - e^{-2\ell/\xi_b}) \quad (3.11)$$

Introduciendo esta expresión para $M(0)$ en (3.9) y simplificando, obtenemos finalmente

la densidad de energía libre en términos de ℓ :

$$\begin{aligned}
 f_s(T, \ell) = & g\xi_b^{-1}M_b^2 + \frac{1}{2} \frac{g\xi_b^{-1}(h_1 - cM_b)^2}{c} - \frac{h_1^2}{2c} + 2g\xi_b^{-1}M_b \left(\frac{h_1 - cM_b}{g\xi_b^{-1} + c} \right) \frac{e^{-\ell/\xi_b}}{1 + \frac{g\xi_b^{-1} - c}{g\xi_b^{-1} + c} \cdot e^{-2\ell/\xi_b}} + \\
 & + g\xi_b^{-1} \left(\frac{h_1 - cM_b}{g\xi_b^{-1} + c} \right)^2 \frac{e^{-2\ell/\xi_b}}{1 + \frac{g\xi_b^{-1} - c}{g\xi_b^{-1} + c} \cdot e^{-2\ell/\xi_b}} - g\xi_b^{-1}M_b^2 \frac{g\xi_b^{-1} - c}{c + g\xi_b^{-1}} \frac{e^{-2\ell/\xi_b}}{1 + \frac{g\xi_b^{-1} - c}{g\xi_b^{-1} + c} \cdot e^{-2\ell/\xi_b}}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Observamos que esta expresión responde a la forma funcional:

$$f_s = \frac{\mathcal{F}[T, \{\ell\}]}{\mathcal{S}} = \sigma_{lv} + \sigma_{lp} + \mathcal{W}[\{\ell\}] \tag{3.13}$$

Donde hemos identificado los primeros sumandos (independientes de ℓ) como las tensiones superficiales asociadas a las interfases líquido-vapor y líquido-pared, respectivamente,

$$\sigma_{lv} = g\xi_b^{-1}M_b^2 \quad \sigma_{lp} = \frac{1}{2} \frac{g\xi_b^{-1}(h_1 - cM_b)^2}{c} - \frac{h_1^2}{2c} \tag{3.14}$$

y el resto de términos constituyen la forma funcional de $\mathcal{W}[\{\ell\}]$, que es el conocido como *potencial de adsorción* (binding potential). Contiene las contribuciones de la pared a la forma de interfaz líquido-vapor de nuestro problema. Puesto que es una expresión matemáticamente complicada, podemos simplificarla llamando $x = e^{-\ell/\xi_b}$ y proponiendo un desarrollo para ℓ grandes ($x \ll 1$), puesto que a nosotros nos interesa el estudio de la transición de mojado. De esta forma aproximamos:

$$\frac{\mathcal{F}[T, \{\ell\}]}{\mathcal{S}} \approx \sigma_{lv} + \sigma_{lp} + a \cdot e^{-\ell/\xi_b} + b \cdot e^{-2\ell/\xi_b} \tag{3.15}$$

siendo

$$a = 2g\xi_b^{-1}M_b \left(\frac{h_1 - cM_b}{g\xi_b^{-1} + c} \right) \quad b = \left[g\xi_b^{-1} \left(\frac{h_1 - cM_b}{g\xi_b^{-1} + c} \right)^2 - g\xi_b^{-1}M_b^2 \frac{g\xi_b^{-1} - c}{c + g\xi_b^{-1}} \right] \tag{3.16}$$

3.2. La posición de equilibrio de la interfaz

Uno de los resultados más interesantes que pueden obtenerse de $\mathcal{W}[\{\ell\}]$ es la energía libre asociada a la posición de equilibrio de la pared, que es aquella posición ℓ_π tal que

$$\left. \frac{d\mathcal{W}[\{\ell\}]}{d\ell} \right|_{\ell=\ell_\pi} = 0 \tag{3.17}$$

La calculamos usando la expresión completa en (3.12). Tras varios cálculos obtenemos:

$$\frac{x^2(a + bx)}{(1 + Hx^2)(a + 2bx)} = \frac{1}{2H} \quad x \equiv e^{-\ell_\pi/\xi_b} \quad H \equiv \frac{g\xi_b^{-1} - c}{g\xi_b^{-1} + c} \quad (3.18)$$

Esta expresión puede reducirse a la ecuación de segundo grado $aHx^2 - 2bx - a = 0$. Nos quedamos con la solución correspondiente al signo negativo puesto que la exponencial debe ser positiva y $a < 0$ antes de ocurra la transición de mojado. De esta manera:

$$x = e^{-\ell_\pi/\xi_b} = \frac{b - \sqrt{b^2 + a^2H}}{aH}. \quad (3.19)$$

Esta expresión nos da el valor de la posición de equilibrio ℓ_π en términos de los parámetros característicos de nuestro problema. Sustituyéndola en el potencial de ligadura obtenemos el hamiltoniano interfacial de equilibrio (aquí ya simplificado):

$$f_s(T, \ell_\pi) = \frac{\mathcal{F}(T, \ell_\pi)}{\mathcal{S}} = g\xi_b^{-1}M_b^2 + \frac{c}{2}M_b^2 - h_1M_b - \frac{1}{2} \frac{(h_1 - cM_b)^2}{c - g\xi_b^{-1}}. \quad (3.20)$$

Para asegurarnos de que nuestros cálculos son correctos, podemos obtener esta misma expresión de otra forma. Recordemos la ecuación diferencial (3.5). El procedimiento que usamos para obtener las soluciones $M_1(z)$ y $M_2(z)$ permitía a ℓ ser un parámetro libre independiente de c y h_1 , y ello nos permitía plantear (3.17). Consideremos ahora que ℓ sí está fijada por las condiciones de contorno y tiene un valor dado, que sigue verificando $M(z = \ell) = 0$. Para resolver la ecuación diferencial en este caso podemos multiplicarla por $dM(z)/dz$ a ambos lados, y teniendo en cuenta la regla de la cadena se obtiene

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{g}{2} \left(\frac{dM(z)}{dz} \right)^2 - \frac{\kappa}{2} M^2(z) + \kappa M_b |M(z)| \right] = 0. \quad (3.21)$$

Integrando y usando la condición $M(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} -M_b$ obtenemos:

$$\left(\frac{dM(z)}{dz} \right)^2 = \frac{\kappa}{g} (M^2(z) - M_b^2) - \frac{2\kappa}{g} M_b (|M(z)| - M_b). \quad (3.22)$$

Teniendo en cuenta que $M^2(z) - M_b^2 = (|M(z)| - M_b)(|M(z)| + M_b)$ y quitando el cuadrado, obtenemos que nuestra ecuación diferencial es equivalente a:

$$\frac{dM(z)}{dz} = \pm \xi_b^{-1} (|M(z)| - M_b). \quad (3.23)$$

El signo \pm debe ser escogido en cada caso para que el perfil satisfaga las condiciones de contorno, que hacen que el parámetro de orden $M(z)$ sea una función monótona creciente

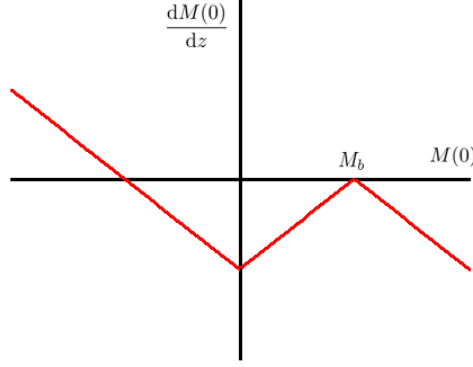


Figura 3.2: Representación gráfica de (3.23) evaluada en $z = 0$

cuando $M(0) < -M_b$ y una función decreciente en otro caso. La figura 3.2 muestra cómo debe ser esta ecuación diferencial evaluada en $z = 0$.

Para nuestro caso de interés ($M(0)$ muy próximo a M_b) tenemos las ecuaciones:

$$M(z) < 0 \quad \frac{dM(z)}{dz} = -\xi_b^{-1} (M(z) + M_b) \quad 0 < M(z) < M_b \quad \frac{dM(z)}{dz} = \xi_b^{-1} (M(z) - M_b) \quad (3.24)$$

Cuyas soluciones, sujetas a la condición $M(z = \ell) = 0$ son:

$$M(z) < 0 \quad M_{1'}(z) = -M_b (1 - e^{(\ell-z)/\xi_b}) \quad 0 < M(z) < M_b \quad M_{2'}(z) = M_b (1 - e^{(z-\ell)/\xi_b}) \quad (3.25)$$

De la solución $M_{2'}(z)$ (del caso de interés) queda claro el estado de mojado del sistema. Si $M(z = 0) < M_b$, tenemos un valor finito de ℓ y estamos por lo tanto ante una situación de mojado parcial. Conforme nos acercamos a $M(z = 0) = M_b$, ℓ se va haciendo mayor para poder satisfacer la ecuación, hasta que diverge. Para $M(0) > M_b$ ya estamos en una situación de mojado total.

Resolvamos una vez más la expresión (3.4), ahora con esta solución. Puesto que hemos fijado ℓ con las c.c., nos va salir directamente el caso de equilibrio. Para $0 < z < \ell$ tendremos $M_{2'}(z)$ (equivale a $0 < M(z) < M_b$) mientras que para $z > \ell$ tendremos $M_{1'}(z)$ (por ser $M(z) < 0$). La resolución de la integral nos da en este caso:

$$f_s(T, M(z)) = g\xi_b^{-1} M_b^2 - \frac{1}{2} g\xi_b^{-1} M_b^2 e^{-2\ell/\xi_b} + \frac{c}{2} M^2(0) - h_1 M(0) \quad (3.26)$$

Recordando que $M(0) = M_b - M_b e^{-\ell/\xi_b}$ y usando una vez más (3.5) tenemos:

$$f_s(T, M(z)) = g\xi_b^{-1} M_b^2 + \frac{c}{2} M_b^2 - h_1 M_b - \frac{1}{2} \frac{(h_1 - cM_b)^2}{c - g\xi_b^{-1}} \quad (3.27)$$

Así hemos logrado reproducir satisfactoriamente el resultado dado en (3.20).

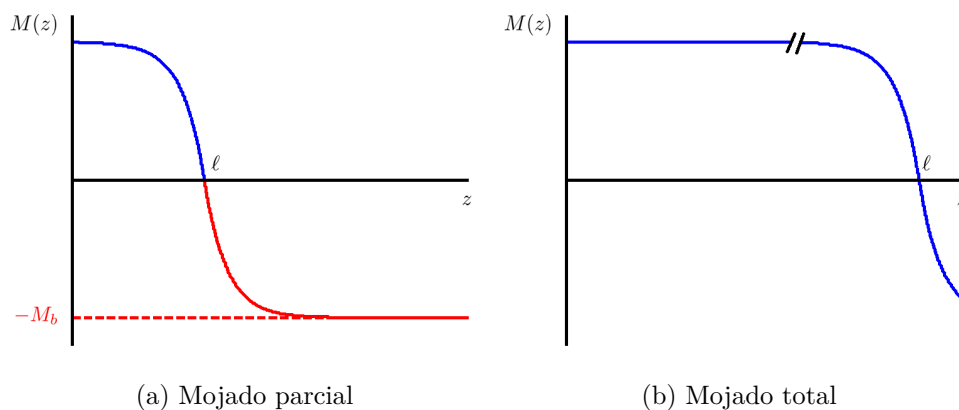


Figura 3.3: Perfil de la magnetización

3.3. Caracterización del potencial de adsorción

Para dar un paso más en nuestro razonamiento, vamos a permitir ahora variaciones en la forma de la superficie de la interfaz líquido-vapor. En lugar de ser una superficie plana, podrá tener una cierta geometría dada. Esto nos permite hacer

$$\mathcal{F} = \sigma_{lp}\mathcal{S} + \sigma_{lv}\mathcal{S} + \mathcal{W}[\ell]\mathcal{S} \implies \mathcal{F} \approx \sigma_{lp}\mathcal{S} + \sigma_{lv}\mathcal{S}_{lv} + \int \mathcal{W}[\ell]d\mathcal{S}_{lv}. \quad (3.28)$$

El primer término queda igual pues seguimos considerando un sustrato plano. El segundo término sigue siendo exacto pues \mathcal{S}_{lv} es una cierta superficie distinta de \mathcal{S} pero que podemos calcular. La aproximación se encuentra en el tercer término, donde tomamos esa integral para que el proceso de cálculo sea analíticamente más asequible.

Necesitamos coordenadas para poder caracterizar cualquier punto de nuestra interfaz oscilante. Tomaremos como referencia la proyección de un punto dado en el plano del sustrato, lo que nos da (x, y) . De este modo, las coordenadas $(x, y, \ell(x, y))$ caracterizan todos los puntos de la superficie. Teniendo en cuenta el diferencial de superficie $d\mathcal{S}_{lv} = \sqrt{1 + (\nabla\ell)^2}dxdy$ y suponiendo gradientes pequeños $|(\nabla\ell)| \ll 1$ encontramos:

$$\mathcal{F} \approx \sigma_{lp}\mathcal{S} + \sigma_{lv}\mathcal{S} + \int \sigma_{lv} \frac{(\nabla\ell)^2}{2}dxdy + \int \mathcal{W}[\ell(x, y)]dxdy + \int \cancel{\mathcal{W}[\ell] \frac{(\nabla\ell)^2}{2}dxdy} \quad (3.29)$$

donde hemos despreciado términos de orden superior. Esta es la expresión que debemos resolver ahora para obtener el hamiltoniano interfacial \mathcal{F} en este nuevo problema. Sin embargo, resulta un problema un tanto complicado para nuestro potencial de ligadura (3.12). Por ello vamos a proponer una aproximación armónica más sencilla que va darnos

una idea física cualitativa:

$$\mathcal{W}[\ell(x, y)] \approx \frac{\mathcal{A}(\ell - \ell_\pi)^2}{2}, \quad (3.30)$$

siendo \mathcal{A} una constante con dimensiones de energía entre longitud a la cuarta. La forma de este funcional no ha sido escogida al azar. Suponiendo que el potencial de ligadura no varía mucho de su situación en equilibrio $\mathcal{W}[\ell_\pi]$, podemos proponer el desarrollo en serie

$$\mathcal{W}[\ell(x, y)] \approx \mathcal{W}[\ell_\pi] + \frac{d\mathcal{W}[\ell]}{d\ell} \Big|_{\ell=\ell_\pi} (\ell - \ell_\pi) + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathcal{W}[\ell]}{d\ell^2} \Big|_{\ell=\ell_\pi} (\ell - \ell_\pi)^2 + \dots \quad (3.31)$$

El término en primer orden se cancela por ser la condición de equilibrio. Si identificamos \mathcal{A} como $\mathcal{W}''[\ell_\pi]$, encontramos que resulta útil saber resolver problemas con la forma del potencial (3.30). Es más, usando la simplificación (3.15) se puede caracterizar

$$\mathcal{W}[\ell_\pi] = -\frac{1}{4} \frac{a^2}{b} \quad \mathcal{A} = \mathcal{W}''[\ell_\pi] = \frac{1}{2} \frac{a^2}{b} \xi_b^{-2} \quad (3.32)$$

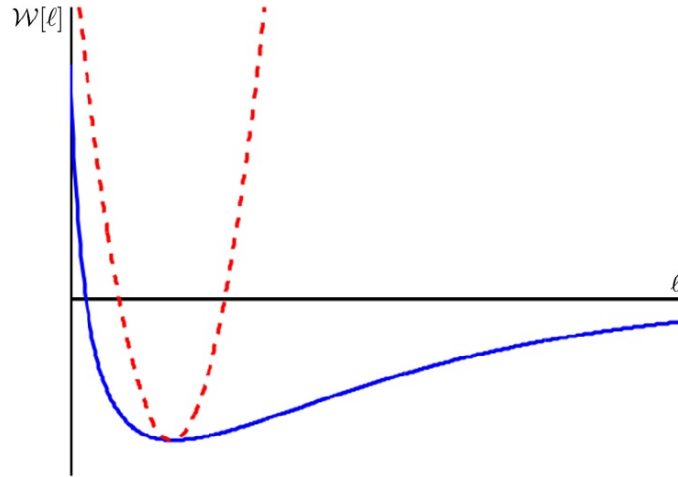


Figura 3.4: En azul, la representación esquemática del potencial de adsorción (3.12). En rojo, la caracterización de la constante \mathcal{A} del potencial armónico.

3.4. La función de correlación

Recordemos que nuestro problema fundamental es caracterizar las fluctuaciones de la interfaz con respecto al valor de equilibrio. Para ello, vamos a obtener la función de correlación $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ que nos da una idea de la reciprocidad entre dos puntos de la interfaz. La definición, teniendo en cuenta que $\langle \ell(\mathbf{r}) \rangle = \langle \ell(\mathbf{r}') \rangle = \ell_\pi$, es

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \ell(\mathbf{r})\ell(\mathbf{r}') \rangle - \langle \ell(\mathbf{r}) \rangle \langle \ell(\mathbf{r}') \rangle = \langle (\ell(\mathbf{r}) - \ell_\pi)(\ell(\mathbf{r}') - \ell_\pi) \rangle. \quad (3.33)$$

Siguiendo un razonamiento similar al capítulo 1, vamos a trabajar en el dominio de Fourier para poder resolver este problema. Para ello proponemos:

$$\ell(\mathbf{r}) = \ell(x, y) = \ell_\pi + \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} = \int_s (\ell(\mathbf{r}) - \ell_\pi) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} dx dy, \quad (3.34)$$

donde de nuevo los sumatorios excluirán a $\mathbf{q} = 0$ por corresponder a ℓ_π . Recordemos que debemos tomar la restricción $q_y > 0$ (estamos en un caso de interfase bidimensional) para poder realizar la integración como variables independientes. Por ello separamos

$$\ell(\mathbf{r}) = \ell_\pi + \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \frac{1}{S} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* e^{i(-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.35)$$

donde hemos tenido en cuenta $\tilde{\ell}_{-\mathbf{q}} = \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^*$. En el resto del trabajo, siempre que usemos la restricción lo indicaremos de dicha forma sobre el sumatorio. De este modo, para $(\ell(\mathbf{r}) - \ell_\pi)(\ell(\mathbf{r}') - \ell_\pi)$ nos queda la expresión:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \sum_{\mathbf{q}'}^{(q'_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}')} + \frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \sum_{\mathbf{q}'}^{(q'_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}')} + \\ & + \frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \sum_{\mathbf{q}'}^{(q'_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}')} + \frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \sum_{\mathbf{q}'}^{(q'_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}' - \mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Para poder obtener la función de correlación necesitamos conocer la densidad de probabilidad de fluctuaciones que usaremos para hacer la integral. Siguiendo un razonamiento análogo al expuesto en el capítulo 1, tenemos:

$$\rho[T, \tilde{\ell}(\mathbf{q})] = \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \frac{\beta[\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}]}{S\pi} \right) \cdot \exp \left[-\frac{\beta}{S} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} [\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}] \cdot |\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2 \right] \quad (3.37)$$

Entre paréntesis se indica la constante de normalización. Teniendo en cuenta que esta exponencial, con una suma en el exponente, puede expresarse como un producto de exponenciales cada una elevada a un sumando, podemos obtener G resolviendo:

$$\begin{aligned} & \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \frac{\beta[\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}]}{S\pi} \right) \int \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{r}\mathbf{q}} d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \right) \left(\frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}')} \right) \cdot e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})|\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2} + \\ & + \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \frac{\beta[\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}]}{S\pi} \right) \int \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{r}\mathbf{q}} d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \right) \left(\frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}')} \right) \cdot e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})|\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2} + \\ & + \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \frac{\beta[\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}]}{S\pi} \right) \int \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{r}\mathbf{q}} d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \right) \left(\frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}')} \right) \cdot e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})|\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2} + \end{aligned}$$

$$+ \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \frac{\beta[\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}]}{S\pi} \right) \int \left(\prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \right) \left(\frac{1}{S^2} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}' - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \right) \cdot e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})|\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2} \quad (3.38)$$

Donde debemos tener en cuenta que $|\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2 = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2 + \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2$. Para poder realizar la integral, debemos descomponer $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}$, $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^*\tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}$ y $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^*$ en sus partes real e imaginaria (el tratamiento de $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^*$ es análogo al de $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^*\tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}$). Teniendo en cuenta que $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} + i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}$ y $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} - i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}$ encontramos los siguientes sumandos a promediar:

$$\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} - \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} + i\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} + i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} \quad (3.39a)$$

$$\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^*\tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} - \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} - i\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} - i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} \quad (3.39b)$$

$$\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} + \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} - i\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} + i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} \quad (3.39c)$$

Empecemos considerando los dos últimos sumandos de cada una de las tres expresiones en (3.39). Entre otras integrales y expresiones multiplicándose, tenemos términos la forma:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2} = 0. \quad (3.40)$$

Obtenemos cero puesto que el integrando es impar en la variable de integración y estamos integrando desde $-\infty$ hasta $+\infty$. En otras palabras, los promedios asociados a estos sumandos van a ser nulos. Lo mismo va a ocurrir con los dos primeros sumandos de cada una de las expresiones en (3.39) en el caso $\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}'^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'}^2} = 0, \quad (3.41)$$

entre otras expresiones multiplicándose, debido a que el integrando es también impar. Es decir, para que los dos primeros sumandos de las tres expresiones en (3.39) no nos den un promedio nulo, tenemos que considerar el caso de interés $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$. Nótese que no es necesario considerar el caso $\mathbf{q}' = -\mathbf{q}$ debido a que estamos trabajando con la restricción $q_y > 0$. Ahora bien, con $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$, los promedios asociados a cada uno de los dos primeros sumandos son idénticos en las tres expresiones (3.39):

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2 e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2} = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2 e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2} \end{aligned} \quad (3.42)$$

(de nuevo entre otras expresiones multiplicándose, idénticas en ambos). Como vemos, las integrales son idénticas (considérense variables mudas). Para los dos primeros sumandos en (3.39a) y en (3.39b), los promedios son idénticos y tienen signos opuestos, por lo que se cancelan mutuamente. Pero en (3.39c) estos promedios están sumando, por lo que el problema de calcular la función de correlación ha quedado reducido a:

$$\left\langle \frac{2}{S^2} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} (\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2 + \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2) e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \right\rangle = \frac{2}{S^2} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2 + \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2 \rangle. \quad (3.43)$$

Para el promedio, basta calcular uno de los sumandos y multiplicar por dos, pues dan promedios iguales como hemos indicado. Para calcular el promedio debemos resolver:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2 \rangle = & \left\{ \prod_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \frac{\beta[\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}]}{S\pi} \right\} \int d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2 e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2} \int d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2} \\ & \cdot \left(\prod_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \int d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}'^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'}^2} \int d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} e^{-\frac{\beta}{S}(\sigma_{lv}\mathbf{q}'^2 + \mathcal{A})\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'}^2} \right) \end{aligned} \quad (3.44)$$

Usando la integral conocida (1.31) podemos resolver estas integrales, obteniendo:

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\beta(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})}{\pi S} \left(\prod_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \frac{\beta(\sigma_{lv}\mathbf{q}'^2 + \mathcal{A})}{\pi S} \right) \right\} \cdot \frac{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}S^{3/2}}{(\beta(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}))^{3/2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}S^{1/2}}{(\beta(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}))^{1/2}} \\ & \cdot \left(\prod_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \frac{\sqrt{\pi}S}{(\beta(\sigma_{lv}\mathbf{q}'^2 + \mathcal{A}))^{1/2}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}S}{(\beta(\sigma_{lv}\mathbf{q}'^2 + \mathcal{A}))^{1/2}} \right) = \frac{1}{2} \frac{S}{\beta(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})} \end{aligned} \quad (3.45)$$

Como vemos, los términos entre paréntesis se cancelan mutuamente. El factor 1/2 de la solución se va a cancelar también con el dos considerado por tener la suma de dos promedios idénticos. Colocando este promedio en (3.43), hemos obtenido finalmente:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{S^2} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \frac{S}{\beta(\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A})} = \frac{k_B T}{S} \sum_{\mathbf{q}} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}} \quad (3.46)$$

Hemos quitado la restricción $q_y > 0$ para poder tomar más cómodamente el límite al continuo $\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \int d\mathbf{q} D(\mathbf{q})$, por lo que el dos del numerador desaparece. Recordemos que la distribución $D(\mathbf{q})$ en el espacio \mathbf{q} es uniforme para condiciones de contorno periódicas, con lo que $D(\mathbf{q}) = S/(2\pi)^2$ (caso de interfaz bidimensional) y así tenemos:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_B T}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{q} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{\sigma_{lv}\mathbf{q}^2 + \mathcal{A}} \quad (3.47)$$

3.5. Las ondas de capilaridad

Con el objetivo de obtener información de la función de correlación, debemos resolver la integral dada (3.47), para lo cual haremos uso de funciones de Green. Como problema auxiliar, sabemos que las funciones de Green satisfacen ecuaciones de la forma:

$$\nabla^2 G_{green}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - \eta^2 G_{green}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.48)$$

Tomando la transformada de Fourier de una función de Green tenemos

$$\tilde{G}_{green} = \int d\mathbf{r} G_{green}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}, \quad (3.49)$$

lo cual nos permite escribir (3.48) como

$$-\mathbf{q}^2 \tilde{G}_{green} - \eta^2 \tilde{G}_{green} = -1 \quad \implies \quad \tilde{G}_{green}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{\mathbf{q}^2 + \eta^2}. \quad (3.50)$$

Con la transformada inversa tenemos que las funciones de Green son de la forma

$$G_{green}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^2} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{\mathbf{q}^2 + \eta^2}. \quad (3.51)$$

Introduciendo $\eta^2 = \mathcal{A}/\sigma_{lv}$, podemos identificar (3.47) con

$$G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{k_B T}{(2\pi)^2 \sigma_{lv}} \int d\mathbf{q} \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}}{\mathbf{q}^2 + \eta^2} = \frac{k_B T}{\sigma_{lv}} G_{green}, \quad (3.52)$$

lo cual nos indica que si resolvemos la ecuación de Green, estamos resolviendo nuestra integral (G_{green} es idéntica a G salvo por un factor multiplicativo). Tomando la expresión del laplaciano en esféricas y teniendo en cuenta que nuestra G no tiene dependencias angulares por simetría (solo depende de $r \equiv |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$) tenemos

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dG}{dr} \right) - \eta^2 G = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.53)$$

Tomando de momento el caso $r \neq 0$ y con el cambio de variable $u = \eta r$ nos queda

$$\frac{d}{du} \left(u \frac{dG}{du} \right) - uG = 0 \quad \implies \quad u \frac{d^2 G}{du^2} + \frac{dG}{du} - uG = 0. \quad (3.54)$$

Proponiendo la forma funcional $G = u^\alpha g$, esta ecuación queda como:

$$u \left[\alpha(\alpha - 1)u^{\alpha-2}g + 2\alpha u^{\alpha-1} \frac{dg}{du} + u^\alpha \frac{d^2 g}{du^2} \right] + \left[\alpha u^{\alpha-1}g + u^\alpha \frac{dg}{du} \right] - uu^\alpha g = 0. \quad (3.55)$$

Sacando factor común u^α encontramos

$$u^\alpha \left[\alpha(\alpha - 1)u^{-1}g + 2\alpha \frac{dg}{du} + u \frac{d^2 g}{du^2} + \alpha u^{-1}g + \frac{dg}{du} - ug \right] = 0, \quad (3.56)$$

de tal forma que reorganizando tenemos

$$u^2 \frac{d^2 g}{du^2} + u[2\alpha + 1] \frac{dg}{du} + [u^2 - \alpha(\alpha - 1) - \alpha]g = 0. \quad (3.57)$$

Imponiendo $2\alpha + 1 = 1$, vemos que nuestra ecuación diferencial correspondería a una ecuación diferencial de Bessel modificada, que sabemos tratar matemáticamente. De este modo tendríamos $\alpha = 0$ y nos quedaría una ecuación modificada de Bessel de orden 0:

$$u^2 \frac{d^2 g}{du^2} + u \frac{dg}{du} - u^2 g = 0 \quad (3.58)$$

La solución general de esta ecuación viene dada por $g(u) = \mathcal{C}_1 I_0(u) + \mathcal{C}_2 K_0(u)$, donde $I_0(u)$ denota las funciones de Bessel modificadas de orden 0 de primera especie, y $K_0(u)$ hace lo propio con las de segunda especie [7]. El comportamiento de estas funciones es conocido, y se sabe que $I_0(r)$ crece exponencialmente cuando $r \rightarrow \infty$. Esto no tiene sentido físico para nuestra función de correlación (dos puntos infinitamente alejados no deben influenciarse mutuamente) por lo que imponemos $\mathcal{C}_1 = 0$. Por otro lado, $K_0(r)$ decae exponencialmente a cero cuando $r \rightarrow \infty$, por lo que sí es aceptable desde el punto de vista físico y debemos hallar un valor para \mathcal{C}_2 . El problema es que todas las funciones de segunda especie $K_m(r)$ son singulares justo en $r = 0$, lo cual es consistente con nuestra ecuación puesto que habíamos tomado $r \neq 0$ para poner un cero en el lugar de la delta de Dirac en (3.53). Este problema lo trataremos físicamente más adelante, pero ahora, con vistas a obtener la constante \mathcal{C}_2 , vamos a considerar un círculo infinitesimal de radio ε y área $S_\varepsilon = \pi\varepsilon^2$, y vamos a integrar la ecuación de Green (3.48) en dicho dominio:

$$\int_{S_\varepsilon} (\nabla^2 G - \eta^2 G) d\mathbf{r} = - \int_{S_\varepsilon} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}. \quad (3.59)$$

El miembro de la derecha vale 1 puesto que \mathbf{r}' está contenido en el dominio de integración.

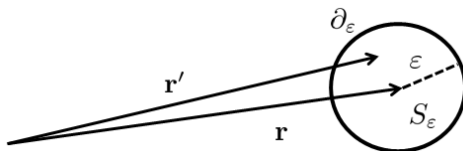


Figura 3.5: Representación del dominio de integración

Por otro lado, teniendo en cuenta la llamada primera identidad de Green [7]:

$$\oint_S u(\nabla v \cdot \hat{\mathbf{n}}) dS = \int_\tau (\nabla u \cdot \nabla v + u \nabla^2 v) d\tau, \quad (3.60)$$

tenemos para nuestro caso bidimensional que

$$\int_{S_\varepsilon} (\nabla^2 G) \, d\mathbf{r} = \int_{S_\varepsilon} (\nabla(1) \cdot \nabla G + 1 \cdot \nabla^2 G) \, d\mathbf{r} = \oint_{\partial_\varepsilon} (\nabla G \cdot \hat{\mathbf{n}}) \, d\Gamma, \quad (3.61)$$

donde ∂_ε denota el contorno de nuestro dominio de integración. Puesto que $d\Gamma$ integra únicamente en el ángulo de polares, tenemos:

$$\oint_{\partial_\varepsilon} (\nabla G \cdot \hat{\mathbf{n}}) \, d\Gamma = 2\pi\varepsilon \left. \frac{dG(r)}{dr} \right|_{r=\varepsilon}. \quad (3.62)$$

Recapitulando, tenemos para (3.59) la expresión:

$$2\pi\varepsilon \left. \frac{dG(r)}{dr} \right|_{r=\varepsilon} - \eta^2 \int_{S_\varepsilon} G \, d\mathbf{r} = -1. \quad (3.63)$$

Tengamos ahora en cuenta que para obtener \mathcal{C}_2 vamos a usar el límite $\varepsilon \rightarrow 0$. Es conocido que las funciones modificadas de Bessel de segunda especie como $G = \mathcal{C}_2 K_0(\eta r)$ tienen un comportamiento del tipo $G \propto -\ln(r)$ cuando $r \rightarrow 0$ (que efectivamente diverge en $r = 0$). Por ello no es mala aproximación tomar

$$\int_{S_\varepsilon} G \, d\mathbf{r} = -2\pi \int_0^\varepsilon r \ln r \, dr = -2\pi \left[\frac{\varepsilon^2 \ln \varepsilon}{2} - \frac{\varepsilon^2}{4} \right] \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} 0. \quad (3.64)$$

Es decir, el término integral de (3.63) es una corrección logarítmica que no contribuye en el límite $\varepsilon \rightarrow 0$. Es decir, para obtener \mathcal{C}_2 debemos resolver

$$2\pi\varepsilon \left. \frac{dG(r)}{dr} \right|_{r=\varepsilon} = -1. \quad (3.65)$$

Para ello vamos a utilizar estas relaciones conocidas de $K_n(r)$:

$$\frac{d}{dx} (x^n K_n(x)) = -x^n K_{n-1}(x) \quad K_{-n}(x) = K_n(x) \quad n \in \mathbb{N}. \quad (3.66)$$

De tal forma que

$$\mathcal{C}_2 \frac{d}{du} (u^0 K_0(u)) = -\mathcal{C}_2 u^0 K_{-1}(u) = -\mathcal{C}_2 K_1(u), \quad (3.67)$$

y así (3.65) puede ser expresada como $-1 = -2\pi\mathcal{C}_2\eta\varepsilon K_1(\eta\varepsilon)$. Tomando ahora el límite $\varepsilon \rightarrow 0$ y teniendo en cuenta que las funciones de Bessel modificadas de segunda especie y orden 1 cumplen el límite $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon K_1(\eta\varepsilon) = 1/\eta$, podemos concluir que $\mathcal{C}_2 = 1/2\pi$, con lo que nuestra función de correlación queda determinada.

Ahora bien, ¿qué ocurre justo en el caso $r = 0$? Las funciones de Bessel modificadas divergen, no siendo un resultado válido para nuestra función de correlación. Este resultado

matemático proviene de un mal planteamiento físico. Anteriormente no hemos considerado que en un caso realista, r debe estar acotado entre dos ciertos valores $a < r < L$, donde a nos da una idea del tamaño de las moléculas que componen nuestro gas y L es del orden de la longitud del sistema. Es decir, el módulo de \mathbf{q} está realmente acotado por dos valores extremos π/a (valor máximo) y π/L (valor mínimo). Este efecto se tiene en cuenta introduciendo un parámetro de corte Λ (un *cut-off*) en los límites de la integral con la que hemos planteado la función de correlación. Si L es lo suficientemente grande ($L \gg a$) no tenemos que preocuparnos de ponerle a $K_0(r)$ un corte inferior Λ , y con vistas a hacer los cálculos más sencillos podemos poner cero en el límite inferior. El límite superior sí necesita del parámetro Λ para evitar la singularidad anterior. De este modo planteamos el cálculo de la *rugosidad* $G(r=0) = \langle (\ell(\mathbf{r}) - \ell_\pi)^2 \rangle$, la función de correlación evaluada en un mismo punto $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, de la forma:

$$G(0) = \frac{k_B T}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{q} \frac{1}{\mathcal{A} + \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} = \frac{k_B T}{2\pi \sigma_{lv}} \int_0^\Lambda dq \frac{q}{\eta^2 + q^2} = \frac{k_B T}{2\pi \sigma_{lv}} \ln \left(\sqrt{1 + \frac{\Lambda^2}{\eta^2}} \right). \quad (3.68)$$

Tomando para simplificar la aproximación $\sqrt{1+x^2} \approx x$, hemos encontrado finalmente la rugosidad y la función de correlación:

$$G(r) = \frac{k_B T}{\sigma_{lv}} \frac{1}{2\pi} K_0(\eta r) \quad r \neq 0 \quad G(0) = \frac{k_B T}{2\pi \sigma_{lv}} \ln \left(\frac{\Lambda}{\eta} \right) \quad (3.69)$$

La forma que tienen estos resultados nos permite introducir dos nuevas longitudes de correlación debidas a las fluctuaciones, que no teníamos previamente en nuestra formulación de campo medio:

$$\xi_{\parallel} = \eta^{-1} = \sqrt{\frac{\sigma_{lp}}{\mathcal{A}}} \quad \xi_{\perp} = \sqrt{G(0)} \propto \ln(\mathcal{A}) \quad (3.70)$$

Ambas longitudes de correlación caracterizan el impacto de las llamadas *ondas de capilaridad*, el efecto de las fluctuaciones sobre nuestra interfaz. En ausencia de ellas, esperaríamos que la interfaz fuera plana, situada a nuestra posición de equilibrio ℓ_π . Sin embargo, son las fluctuaciones debido al promedio sobre el número de configuraciones lo que nos hace tener una $\ell = \ell(\mathbf{r})$, con una desviación en cada punto del valor en equilibrio que predice la teoría de Landau.

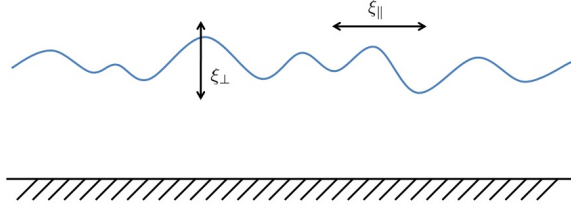


Figura 3.6: Longitudes de correlación de las ondas de capilaridad.

Volvamos a nuestro problema de la transición de mojado. Consideremos que estamos en una situación de mojado parcial, con una anchura de capa en equilibrio ℓ_{π} bien definida microscópicamente. Recordemos que viene dada por la expresión (3.19):

$$e^{-\ell_{\pi}/\xi_b} = \frac{b - \sqrt{b^2 + a^2 \frac{g\xi_b^{-1} - c}{g\xi_b^{-1} + c}}}{\frac{a}{g\xi_b^{-1} + c}} \approx -\frac{a}{2b}, \quad (3.71)$$

donde hemos hecho un desarrollo de Taylor de la integral para $a \ll 1$. Este mismo resultado puede obtenerse usando el potencial reducido (3.15) en la condición (3.17). Cuando nos acercamos a la transición de mojado, la longitud ℓ_{π} va creciendo hasta que diverge (se hace macroscópica). Esto implica $e^{-\ell_{\pi}/\xi_b} \rightarrow 0$, por lo que a su vez se cumple que $a \rightarrow 0$. Recordando la caracterización (3.32) de nuestra constante \mathcal{A} del potencial armónico, vemos que si $a \rightarrow 0$ entonces $\mathcal{A} \rightarrow 0$, lo cual hace el potencial armónico más “plano”. Pero esto hace que las nuevas longitudes de correlación que indican el efecto de las ondas de capilaridad (3.70) diverjan. Las fluctuaciones no son por ello pequeñas, y la aproximación de Ornstein y Zernike deja de ser válida. Necesitamos una nueva teoría que sea capaz de contener el efecto de las fluctuaciones a distintas escalas: el grupo de renormalización.

Capítulo 4

El grupo de renormalización

4.1. Introducción al grupo de renormalización

Como ya hemos indicado, al ir acercándonos a la transición de mojado, las fluctuaciones se hacen muy grandes (macrosópicas; comparables al tamaño del sistema). La aproximación de Ornstein y Zernike que hemos usado hasta ahora deja de predecir resultados correctos. Necesitamos una nueva teoría matemática que sea capaz de explicar el comportamiento de nuestro sistema, y dicha teoría es el grupo de renormalización.

En 1971, el profesor K.G. Wilson, de la Universidad Cornell, en Estados Unidos, publicó el primer trabajo donde se aplicaba la teoría de los grupos de renormalización (G.R.) a la Física Estadística. Se trataba de una técnica ya utilizada previamente en la Teoría Cuántica de Campos, donde solucionaba la divergencia de ciertas magnitudes que no debían divergir. Su trabajo revolucionó el ámbito de los fenómenos críticos, y le valió el Premio Nobel de Física en 1982 [8].

La idea fundamental que hay detrás de un G.R. es el hecho físico de que un mismo sistema puede mostrar distintos comportamientos a diferentes escalas. Mediante un conjunto de técnicas matemáticas, el G.R. permite relacionar los procesos físicos que tienen lugar a distintas escalas de longitud. Debemos tener en cuenta que lo que define la escala son los posibles valores del vector de ondas \mathbf{q} . Es decir, el cut-off Λ está relacionado con el tamaño de las moléculas. Lo que vamos a hacer es “aumentar” el tamaño de las moléculas reduciendo el valor del cut-off Λ a uno inferior Λ_c . En el espacio real, esto puede lograrse reorganizando los conjuntos de espines arriba y abajo (en el análogo magnético), lo cual es equivalente en el espacio de momentos (Fourier) a integrar sobre los $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}$ cuyas \mathbf{q} van desde Λ_c hasta Λ . De esta forma, el sistema vendrá descrito por un nuevo hamiltoniano interfacial \mathcal{F}' que se relaciona con el anterior \mathcal{F} de acuerdo con:

$$e^{-\beta\mathcal{F}'} = \int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{-\beta\mathcal{F}}, \quad (4.1)$$

siendo q el módulo de \mathbf{q} . Nótese que aunque el hamiltoniano interfacial cambie, la energía libre total no debe cambiar, pues el sistema tiene un valor dado de ella. Por ello proponemos tras esta integración un *reescalado*, para recobrar el sistema que tenemos realmente.

De esta forma, el aumento “arbitrario” que hemos hecho de las moléculas del sistema se ajusta a los verdaderos valores físicos del sistema. Aunque ahora nuevas expresiones matemáticas lo describen, pues hemos cambiado de escala.

Tras el reescalado, surgen unas ecuaciones diferenciales que nos dan la expresión del potencial de adsorción para \mathcal{F}' , a distintas escalas. Así, el G.R. permite encontrar una escala en la cual las fluctuaciones de las ondas de capilaridad ya no sean relevantes, y podamos volver a utilizar las teorías de campo medio y la aproximaciones de O-Z que hemos venido desarrollando hasta ahora. Esto ocurrirá cuando $\xi_{||}$, que recordemos que divergía en la transición de mojado, iguale en una determinada escala a ξ_b . Más allá no podemos ir, por el mismo motivo por el cuál necesitábamos un corte Λ : estamos limitados por el tamaño finito real de las moléculas.

En este trabajo vamos a ver simplemente una introducción a las matemáticas que describen un G.R. Nuestro objetivo será encontrar las ecuaciones diferenciales que rigen el comportamiento del potencial de adsorción a distintas escalas. Para ello, en lugar de usar nuestro potencial de adsorción (3.12), vamos a usar una versión ligeramente modificada del mismo que puede encontrarse en [9]:

$$\mathcal{F} = \sigma_{lp}\mathcal{S} + \sigma_{lw}\mathcal{S} + \int dx dy \sigma_{lw} \frac{(\nabla\ell)^2}{2} + \mathcal{H}_I^L + \mathcal{H}_I^{NL}, \quad (4.2)$$

donde hemos separado el potencial de adsorción en dos contribuciones: una local y una no local. El término local

$$\mathcal{H}_I^L = \int dx dy \left[\Delta\Sigma_L(\ell) \frac{(\nabla\ell)^2}{2} + \mathcal{W}_L(\ell) \right] \quad (4.3)$$

tiene en cuenta la contribución energética que la pared induce en un punto $\mathbf{r}=(x, y)$ de la interfaz oscilante, independientemente del resto de puntos. Las expresiones son:

$$\mathcal{W}_L(\ell) = 2\xi_b^{-1} M_b (M(0) - M_b) e^{-\ell/\xi_b} - \xi_b^{-1} (M(0) - M_b)^2 e^{2\ell/\xi_b} \quad (4.4)$$

$$\Delta\Sigma_L(\ell) = \xi_b^{-1} M_b (M(0) - M_b) e^{-\ell/\xi_b}. \quad (4.5)$$

Nótese la similitud de este $\mathcal{W}_L(\ell)$ con nuestro potencial simplificado (3.15). Por otro lado, el término no local

$$\mathcal{H}_I^{NL} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 J(x, \bar{\ell}) + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \nabla_1 \ell(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{M}(x, \bar{\ell}) + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{(\nabla_1 \ell(\mathbf{r}_1))^2}{2} \Delta\Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}) \quad (4.6)$$

tiene en cuenta la interacción efectiva entre dos puntos \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 de la interfaz. x denota el módulo del vector $\mathbf{x} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, y $\bar{\ell}$ se define como $\bar{\ell} \equiv (\ell(\mathbf{r}_1) + \ell(\mathbf{r}_2))/2$. Las expresiones de los términos que aparecen en esa expresión son:

$$\mathbf{M} = -\nabla_{\mathbf{x}} \left(\frac{e^{-\sqrt{x^2+(2\bar{\ell})^2}/\xi_b}}{2\pi\sqrt{x^2+(2\bar{\ell})^2}} \right) \quad J = \Delta\Sigma_{NL} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \ell} \left(\frac{e^{-\sqrt{x^2+(2\bar{\ell})^2}/\xi_b}}{2\pi\sqrt{x^2+(2\bar{\ell})^2}} \right). \quad (4.7)$$

Estas expresiones las dejamos aquí solo como indicación, puesto que en la obtención de las ecuaciones diferenciales vamos a usar J , \mathbf{M} y $\Delta\Sigma_{NL}$. Cabe destacar que \mathbf{M} puede escribirse de la forma $\mathbf{M} = \mathbf{x}\mathcal{M}/x$, lo cual nos resultará útil más adelante. \mathcal{M} es simplemente una función dada (no confundir con M , el módulo de \mathbf{M}). Nótese además que antes del reescalado $J^{(0)} = \Delta\Sigma_{NL}^{(0)}$ coinciden, pero después del reescalado cada una cambiará de forma distinta: $J^{(t)} \neq \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}$ (t denota la escala).

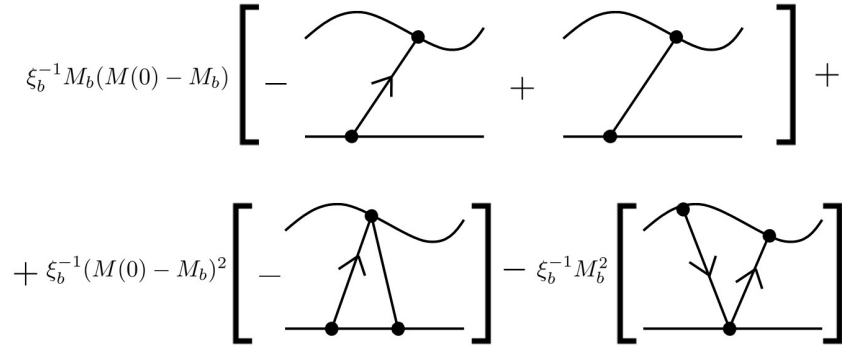


Figura 4.1: Representación esquemática del nuevo potencial de adsorción. Los tres primeros términos corresponden a la parte local. El último corresponde al término no local.

La forma de proceder en este capítulo será la siguiente. Comenzaremos aplicando el formalismo del G.R. al término del hamiltoniano libre en (4.2), que es:

$$\mathcal{H}_0 = \int dx dy \sigma_{lv} \frac{(\nabla \ell)^2}{2} \quad (4.8)$$

Esto nos dará lo que se conoce como un punto fijo: el resultado obtenido tras reescalar es el mismo que antes del reescalado. Es decir, el sistema se comporta igual a distintas escalas. Después veremos cómo usar este resultado para hacer los reescalados de la parte local y no local, respectivamente, y a partir de ellos obtener las ecuaciones diferenciales acopladas que gobiernan el comportamiento del potencial de adsorción a distintas escalas.

4.2. El punto fijo gaussiano

Comenzamos estudiando el reescalado del hamiltoniano libre \mathcal{H}_0 . De forma análoga a los cálculos ya realizados en este trabajo, proponemos un desarrollo de Fourier para $\ell(\mathbf{r})$ del tipo (3.34), y simplificamos la expresión para \mathcal{H}_0 :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \mathcal{H}_0(\ell_\pi) - \int dx dy \frac{\sigma_{lv}}{2S^2} \left(\sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} \right) = \mathcal{H}_0(\ell_\pi) - \frac{\sigma_{lv}}{2S} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}' \delta_{\mathbf{q}, -\mathbf{q}'} = \\ &= \mathcal{H}_0(\ell_\pi) + \frac{\sigma_{lv}}{2S} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q}^2 |\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2 = \mathcal{H}_0(\ell_\pi) + \frac{\sigma_{lv}}{S} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \mathbf{q}^2 |\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2 \end{aligned} \quad (4.9)$$

$\mathcal{H}_0(\ell_\pi)$ es simplemente una constante en energía que podemos despreciar, pues no es más que un origen de energías que no nos está dando información sobre las propiedades del sistema que nos interesan. Nótese además que hemos vuelto a imponer la restricción $q_y > 0$ para poder realizar las integraciones, lo cual cancela el dos del denominador. Planteando ahora (4.1) con este hamiltoniano:

$$e^{-\beta \mathcal{H}'_0} = \int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{-\beta \mathcal{H}_0} = \int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \exp \left[-\beta \frac{\sigma_{lv}}{S} \sum_{\mathbf{q}}^{(q_y > 0)} \mathbf{q}^2 |\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2 \right]. \quad (4.10)$$

Teniendo en cuenta que la integración es solo para los \mathbf{q} cuyo módulo cumplan $\Lambda_c < q < \Lambda$:

$$e^{-\beta \mathcal{H}'_0} = \left(\prod_{q < \Lambda_c}^{(q_y > 0)} e^{-\beta \frac{\sigma_{lv}}{S} \mathbf{q}^2 |\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2} \right) \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} d\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} e^{-\beta \frac{\sigma_{lv}}{S} \mathbf{q}^2 (\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}}^2 + \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}^2)}. \quad (4.11)$$

Usando una vez más (1.31) resolvemos:

$$e^{-\beta \mathcal{H}'_0} = \left(\prod_{q < \Lambda_c}^{(q_y > 0)} e^{-\beta \frac{\sigma_{lv}}{S} \mathbf{q}^2 |\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2} \right) \left(\prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \frac{2}{q} \sqrt{\frac{\pi S}{\beta \sigma_{lv}}} \right), \quad (4.12)$$

de tal forma que el nuevo hamiltoniano es:

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{q < \Lambda_c}^{(q_y > 0)} \frac{\sigma_{lv}}{S} \mathbf{q}^2 |\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2 - \frac{1}{\beta} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \ln \left(\frac{2}{q} \sqrt{\frac{\pi S}{\beta \sigma_{lv}}} \right). \quad (4.13)$$

El segundo sumando de (4.13) es una constante en energía que puede despreciarse. No olvidemos que nuestro problema está centrado en el estudio de las fluctuaciones de la interfaz con respecto al valor de equilibrio, por lo que todos aquellos términos en el hamiltoniano interfacial que no contengan ℓ (variable de integración) son constantes de energía que cambian el origen pero no nos aportan información sobre las fluctuaciones.

Planteamos a continuación el reescalado. Para ello proponemos $\mathbf{r}' = \mathbf{r}/b$, donde b es un cierto parámetro adimensional y las primas hacen referencia a variables reescaladas. Esta elección hace que $\mathbf{q}' = \mathbf{q} \cdot b$. Además, elegimos el corte Λ_c de la forma $\Lambda_c = \Lambda/b$, de tal manera que:

$$\Lambda'_c = \Lambda_c \cdot b = \frac{\Lambda}{b} \cdot b = \Lambda \quad \Longrightarrow \quad \Lambda'_c = \Lambda \quad (4.14)$$

Para el reescalado de la longitud $\ell(\mathbf{r})$ vamos a proponer, siguiendo a [10]:

$$\ell'(x', y') = \ell(x, y)b^{\frac{d-3}{2}} \quad d = 3 \quad \Longrightarrow \quad \ell'(x', y') = \ell(x, y) \quad (4.15)$$

donde hemos tenido en cuenta que trabajamos con un sistema tridimensional (con una interfase bidimensional por ello). Se puede demostrar que la idea de esta proposición es hacer que σ_{lv} no cambie durante el reescalado. Queremos que el peso de las fluctuaciones se mantenga igual en todas las escalas, lo cual requiere que σ_{lv} no cambie.

Aunque ℓ no cambie en el reescalado, sí lo hará $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}$, según:

$$\tilde{\ell}'_{\mathbf{q}'} = \int dx' dy' (\ell(x', y') - \ell_\pi) e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}'} = b^{-2} \int dx dy (\ell(x, y) - \ell_\pi) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = b^{-2} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \quad (4.16)$$

Y la superficie S también debe de cambiar. Es decir, tenemos:

$$\tilde{\ell}'_{\mathbf{q}'} = b^{-2} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \quad \Longleftrightarrow \quad \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} = b^2 \tilde{\ell}'_{\mathbf{q}'} \quad S = S b^{-2} \quad \Longleftrightarrow \quad S = S' b^2 \quad (4.17)$$

De esta manera, el nuevo hamiltoniano (4.13) queda reescalado como:

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{\substack{q'_y > 0 \\ q' < \Lambda'_c}} \frac{\sigma_{lv}}{S' b^2} \frac{\mathbf{q}'^2}{b^2} b^4 |\tilde{\ell}'_{\mathbf{q}'}|^2 \quad \Longrightarrow \quad \mathcal{H}'_0 = \sum_{\substack{q'_y > 0 \\ q' < \Lambda}} \frac{\sigma_{lv}}{S'} \mathbf{q}'^2 |\tilde{\ell}'_{\mathbf{q}'}|^2 \quad (4.18)$$

La forma funcional de esta parte del hamiltoniano libre es idéntica antes y después del reescalado. Es decir, haciendo este reescalado obtenemos efectivamente un punto fijo gaussiano, en el que el sistema se comporta igual a distintas escalas. Veremos cómo usar este punto fijo gaussiano para el cálculo de los promedios en la renormalización de los términos local y no local.

Con vistas a facilitar el tratamiento, vamos a dividir $\ell(\mathbf{r})$ en dos partes, según $\ell(\mathbf{r}) = \ell_s(\mathbf{r}) + \ell_f(\mathbf{r})$, donde $\ell_s(\mathbf{r})$ es la llamada parte lenta (*slow*) y $\ell_f(\mathbf{r})$ es la llamada parte rápida (*fast*), que vienen dadas por:

$$\ell_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{S} \sum_{q < \Lambda_c} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad \ell_f(\mathbf{r}) = \frac{1}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.19)$$

lo cual nos permite separar el hamiltoniano libre en $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_0^f$. Ahora bien, recordemos el hamiltoniano interfacial (4.2), que viene dado por $\mathcal{F} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I$. Los dos primeros sumandos en \mathcal{S} se desprecian al ser constantes en energía sin ℓ . La parte de interacción \mathcal{H}_I se divide a su vez en un término local y uno no local. Para realizar la integración en los modos rápidos previa al reescalado, debemos plantear:

$$e^{-\beta\mathcal{F}'} = \int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{-\beta(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I)} = \int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{-\beta(\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_0^f + \mathcal{H}_I)}. \quad (4.20)$$

Definimos de esta forma lo que llamaremos la constante de normalización $e^{-\beta\mathcal{F}_0}$:

$$e^{-\beta\mathcal{F}_0} = \int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{-\beta\mathcal{H}_0^f}. \quad (4.21)$$

Multiplicando y dividiendo por ella introducimos la notación:

$$e^{-\beta\mathcal{F}'} = \frac{\int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{-\beta(\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_I)} e^{-\beta\mathcal{H}_0^f}}{\int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{-\beta\mathcal{H}_0^f}} \cdot e^{-\beta\mathcal{F}_0} = \langle e^{-\beta(\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_I)} \rangle_f e^{-\beta\mathcal{F}_0}, \quad (4.22)$$

donde $\langle \dots \rangle_f$ denota la integración en los modos rápidos. Nótese que la constante de normalización (4.21) no tiene dependencia en ℓ , puesto que ha sido integrada. Ahora bien, con vistas a facilitar los cálculos y la forma de proceder, vamos a realizar la aproximación:

$$\langle e^{-\beta(\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_I)} \rangle_f \approx \langle 1 - \beta(\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_I) \rangle_f = 1 - \beta \langle (\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_I) \rangle_f \approx e^{-\beta \langle (\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_I) \rangle_f} \quad (4.23)$$

de tal forma que:

$$e^{-\beta\mathcal{F}'} = e^{-\beta \langle (\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_I) \rangle_f} e^{-\beta\mathcal{F}_0} \implies \mathcal{F}' = \langle (\mathcal{H}_0^s + \mathcal{H}_I) \rangle_f + \mathcal{F}_0 \quad (4.24)$$

Como ya hemos indicado \mathcal{F}_0 no tiene dependencia en ℓ y puede despreciarse de nuestro problema basado en la densidad de probabilidad de las ondas de capilaridad (fluctuaciones de la interfaz). Además, \mathcal{H}_0^s no tiene dependencia con las ℓ rápidas, por lo que:

$$\mathcal{F}' = \langle \mathcal{H}_I \rangle_f + \mathcal{H}_0^s \quad (4.25)$$

En el reescalado, \mathcal{H}_0^s nos dará el hamiltoniano interfacial libre original, por ser un punto fijo como hemos visto anteriormente. En cuanto a la parte de interacción, la forma de proceder para aplicar el grupo de renormalización y obtener las ecuaciones diferenciales

mencionadas será realizar primero la integración en los modos rápidos de la forma:

$$\langle \mathcal{H}_I \rangle_f = \frac{\int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \mathcal{H}_I e^{-\beta \mathcal{H}_0^f}}{\int \prod_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} d\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{-\beta \mathcal{H}_0^f}} \quad \text{con} \quad \mathcal{H}_0^f = \frac{1}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \sigma_{lv} \mathbf{q}^2 |\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}|^2 \quad (4.26)$$

y luego realizar el reescalado. Haremos esto con las formas funcionales para la parte local y la parte no local y así obtener las ecuaciones diferenciales.

4.3. El término local del hamiltoniano interfacial

Recordemos que la forma funcional de este término viene dada por:

$$\mathcal{H}_I^L = \int dx dy \left[\Delta \Sigma_L(\ell) \frac{(\nabla \ell)^2}{2} + \mathcal{W}_L(\ell) \right] \quad (4.27)$$

En cuanto a ℓ_f , sabemos que está acotada entre $\Lambda_c < q < \Lambda$. Supongamos que es escogida de forma arbitrariamente pequeña como para poder justificar un desarrollo en serie de potencias de $\Delta \Sigma_L(\ell)$ y $\mathcal{W}_L(\ell)$ en términos de ℓ_f . De esta manera:

$$\Delta \Sigma_L(\ell) = \Delta \Sigma(\ell_s) + \frac{\partial \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell} \ell_f + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell^2} \ell_f^2 \quad (4.28)$$

y análogo para $\mathcal{W}_L(\ell)$. Nótese que en este caso no podemos resolver las integrales $\int dx dy$, que vamos a ir dejando indicadas. Además, en (4.27) hay una parte que va como $(\nabla \ell)^2$, y debemos también separar sus contribuciones. Escribiendo el gradiente como:

$$\nabla \ell = \nabla(\ell - \ell_\pi) = \nabla \left(\sum_q \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right) = \sum_q \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \nabla(e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}) = \sum_q \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} i\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.29)$$

Debemos tener en cuenta que $\nabla \ell = \nabla \ell_s + \nabla \ell_f$, de tal forma que:

$$\nabla \ell_s = \sum_{q < \Lambda_c} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} i\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad \nabla \ell_f = \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} i\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.30)$$

En la expresión para el hamiltoniano tenemos el gradiente al cuadrado, por lo que debemos distinguir $\frac{(\nabla \ell)^2}{2} = \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} + \frac{(\nabla \ell_f)^2}{2} + (\nabla \ell_s)(\nabla \ell_f)$. Teniendo en cuenta esta separación, podemos desarrollar \mathcal{H}_I^L en términos de serie de potencia de ℓ_f . Quedándonos hasta orden cuadrático encontramos:

$$\mathcal{H}_I^L = \int dx dy \left[\Delta \Sigma(\ell_s) + \frac{\partial \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell} \ell_f + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell^2} \ell_f^2 \right] \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} + \quad (4.31a)$$

$$+ \int dx dy \Delta \Sigma(\ell_s) \frac{(\nabla \ell_f)^2}{2} + \int dx dy \left[\Delta \Sigma(\ell_s) + \frac{\partial \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell} \ell_f \right] (\nabla \ell_s)(\nabla \ell_f) + \quad (4.31b)$$

$$+ \int dx dy \left[\mathcal{W}_L(\ell_s) + \frac{\partial \mathcal{W}_L(\ell_s)}{\partial \ell} \ell_f + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L(\ell_s)}{\partial \ell^2} \ell_f^2 \right] \quad (4.31c)$$

En estas condiciones plateamos el cálculo de $\langle \mathcal{H}_f^L \rangle_f$. Para empezar, vemos que la forma de calcular los promedios de (4.31a) y (4.31c) es muy similar, puesto que $(\nabla \ell_s)^2$ no se ve afectada por la integración en modos rápidos. Cuando tenemos una constante que no depende de ℓ_f , su promedio en modos rápidos es ella misma. Por ello: $\langle \int d\mathbf{r} \Delta \Sigma(\ell_s) (\nabla \ell_s)^2 / 2 \rangle_f = \int d\mathbf{r} \Delta \Sigma(\ell_s) (\nabla \ell_s)^2 / 2$ y $\langle \int d\mathbf{r} \mathcal{W}_L(\ell_s) \rangle_f = \int d\mathbf{r} \mathcal{W}_L(\ell_s)$.

Después, seguidamente en (4.31a) y (4.31c) tenemos términos de la forma $\langle \ell_f \rangle_f$ y $\langle \ell_f^2 \rangle_f$. Para poder calcularlos, debemos hacer la distinción en parte real y parte imaginaria de $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}$. Pero para poder hacer eso necesitamos recurrir una vez más a la restricción $q_y > 0$:

$$\begin{aligned} \ell_f &= \frac{1}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \\ \ell_f^2 &= \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} + \\ &+ \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.32)$$

Separando $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} + i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}$ y $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} - i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}$, vemos que $\langle \ell_f \rangle_f = 0$ debido a ser un integrando impar en la variable de integración. El cálculo de $\langle \ell_f^2 \rangle_f$ es más sutil. Hay que separar los tres sumandos:

$$\langle \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \rangle_f = \langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} - \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} \rangle_f + \langle i\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} \rangle_f + \langle i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} \rangle_f \quad (4.33a)$$

$$\langle \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* \rangle_f = \langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} - \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} \rangle_f - \langle i\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} \rangle_f - \langle i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} \rangle_f \quad (4.33b)$$

$$\langle \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* \rangle_f = \langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} + \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} \rangle_f - \langle i\tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}'} \rangle_f + \langle i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}'} \rangle_f \quad (4.33c)$$

De manera similar a como ya hicimos en la sección 3.4, tenemos que los dos últimos sumandos de cada una de las tres expresiones (4.33) se anulan al hacer el promedio debido a integrandos impares. Lo mismo ocurre para los otros sumandos cuando $\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}$. Quedándonos solo con el caso de interés $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$, los dos primeros sumandos de (4.33a) y (4.33b) se cancelan mutuamente por ser integrales idénticas (considerar variables mudas). Esto no ocurre, sin embargo, para los dos primeros sumandos de (4.33c), que están sumándose. Así, el cálculo de $\langle \ell_f^2 \rangle_f$ se reduce a calcular $\langle \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \rangle_f = \langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} + \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \rangle_f = 2\langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \rangle_f$ donde considerando variables mudas basta calcular uno de los promedios y multiplicar por dos puesto que son integrales idénticas. Ya hemos resuelto integrales similares a las de este

tipo usando (1.31). De este modo tenemos los promedios:

$$\left\langle \int dx dy \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell^2} \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} \ell_f^2 \right\rangle_f = \int dx dy \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell^2} \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \frac{2}{S} \frac{1}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \quad (4.34)$$

$$\left\langle \int dx dy \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L(\ell_s)}{\partial \ell^2} \ell_f^2 \right\rangle_f = \int dx dy \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L(\ell_s)}{\partial \ell^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \frac{2}{S} \frac{1}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \quad (4.35)$$

Nótese que el dos del numerador proviene de la condición implícita $q_y > 0$. Cuando demos el paso al continuo e integremos sobre los ángulos, obtendremos π en lugar de 2π .

Pasemos ahora a el promedio de la primera integral en (4.31b). En este caso el término no va como ℓ_f^2 sino como $(\nabla \ell_f)^2$. Aun así, los cálculos para el promedio son muy similares a los que acabamos de realizar. Comenzamos aplicando la restricción $q_y > 0$ a $\nabla \ell_f$:

$$\nabla \ell_f = \frac{i}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \mathbf{q} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + \frac{i}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \mathbf{q} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (4.36)$$

y así $(\nabla \ell_f)^2$ queda en este caso:

$$\begin{aligned} & \frac{-1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} + \frac{-1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} \\ & + \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Todo el razonamiento anterior es análogo en cuanto a la separación $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}} = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} + i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}$ y $\tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* = \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} - i\tilde{\ell}_{i\mathbf{q}}$. De nuevo solo queda el caso no nulo $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$, y calculando las integrales obtenemos finalmente:

$$\left\langle \int dx dy \Delta \Sigma(\ell_s) \frac{(\nabla \ell_f)^2}{2} \right\rangle_f = \int dx dy \frac{1}{2} \Delta \Sigma(\ell_s) \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \frac{2}{S} \frac{\mathbf{q}^2}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \quad (4.38)$$

Ciertamente, \mathbf{q}^2 se cancela, pero de momento vamos a dejarlo así indicado hasta que demos el paso al continuo. Nos queda ahora calcular el promedio del segundo término integral de (4.31b), al cual nos referiremos como término cruzado. La idea es demostrar:

$$\left\langle \int dx dy \left[\Delta \Sigma(\ell_s) + \frac{\partial \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell} \ell_f \right] (\nabla \ell_s) (\nabla \ell_f) \right\rangle_f = 0 \quad (4.39)$$

Esto puede justificarse físicamente indicando que no esperamos obtener en este caso local términos que vayan como el gradiente de ℓ , pues no hay ninguna dirección privilegiada

en el caso local (sí habrá, sin embargo, términos que vayan como el gradiente de ℓ al cuadrado). En el caso no local sí podrá haber términos que vayan como el gradiente de ℓ puesto que sí hay una dirección privilegiada (la que une los dos puntos de la interfaz).

Matemáticamente también podemos justificar este término nulo. Por un lado, el primer sumando del término cruzado es un integrando impar en todos los casos \mathbf{q} . El segundo sumando del término cruzado va como $\ell_f \nabla \ell_f$, que puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \ell_f \nabla \ell_f &= \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \mathbf{q}' \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} + \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \mathbf{q}' \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i(-\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} + \\ &+ \frac{-i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \mathbf{q}' \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} - \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \mathbf{q}' \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (4.40)$$

Tomando los promedios, vemos que siempre que $\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}$ tenemos promedios nulos debidos a integrandos impares. En el caso $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \ell_f \nabla \ell_f \rangle_f &= \left\langle \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{i2\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right\rangle_f + \left\langle \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \right\rangle_f + \\ &+ \left\langle \frac{-i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \right\rangle_f - \left\langle \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* e^{-i2\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right\rangle_f \end{aligned} \quad (4.41)$$

Los dos términos centrales se cancelan mutuamente debido a que son idénticos y llevan signos contrarios. En cuanto al primer y último promedio, cada uno de ellos se cancela internamente debido a que son de la forma

$$\langle \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \rangle_f = \langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} - \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \rangle_f + \langle i \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \rangle_f + \langle i \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \rangle_f \quad (4.42a)$$

$$\langle \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \rangle_f = \langle \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} - \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \rangle_f - \langle i \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \rangle_f - \langle i \tilde{\ell}_{i\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{r\mathbf{q}} \rangle_f \quad (4.42b)$$

ya explicada anteriormente. Queda así probado que el promedio del término cruzado es nulo. Recapitulando, hemos obtenido como promedio para $\langle \mathcal{H}_f^L \rangle_f$ la expresión:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_f^L \rangle_f &= \int dx dy \left[\Delta \Sigma(\ell_s) \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} + \mathcal{W}_L(\ell_s) \right] + \int dx dy \frac{1}{2} \Delta \Sigma(\ell_s) \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \frac{2}{S} \frac{\mathbf{q}^2}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} + \\ &+ \int dx dy \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell^2} \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} + \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L(\ell_s)}{\partial \ell^2} \right] \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \frac{2}{S} \frac{1}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \end{aligned} \quad (4.43)$$

Planteamos ahora el paso al continuo, teniendo que cuenta que la densidad de estados es $D(\mathbf{q}) = S/(2\pi)^2$, y no olvidando que la integración en los ángulos nos da π debido a la

restricción $q_y > 0$, de tal forma que:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_I^L \rangle_f &= \int dx dy \left[\Delta \Sigma(\ell_s) \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} + \mathcal{W}_L(\ell_s) \right] + \int dx dy \frac{1}{2} \Delta \Sigma(\ell_s) \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq \frac{q}{2\pi\beta\sigma_{lv}} + \\ &+ \int dx dy \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell^2} \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} + \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L(\ell_s)}{\partial \ell^2} \right] \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq \frac{1}{2\pi\beta\sigma_{lv}} \frac{1}{q} \end{aligned} \quad (4.44)$$

Resolviendo estas integrales en q obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_I^L \rangle_f &= \int dx dy \left[\Delta \Sigma(\ell_s) \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} + \mathcal{W}_L(\ell_s) \right] + \int dx dy \frac{1}{2} \Delta \Sigma(\ell_s) \frac{\Lambda^2 - \Lambda_c^2}{2} \frac{1}{2\pi\beta\sigma_{lv}} + \\ &+ \int dx dy \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \Delta \Sigma(\ell_s)}{\partial \ell^2} \frac{(\nabla \ell_s)^2}{2} + \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L(\ell_s)}{\partial \ell^2} \right] \frac{1}{2\pi\beta\sigma_{lv}} \ln \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_c} \right) \end{aligned} \quad (4.45)$$

Con este resultado ya estamos en condiciones de plantear el reescalado. Teniendo en cuenta las definiciones ya dadas $\mathbf{r}' = \mathbf{r}/b$, tenemos:

$$\begin{aligned} &\int dx' dy' \Delta \Sigma_L^{(b)}(\ell) \frac{(\nabla' \ell)^2}{2} + \int dx' dy' b^2 \mathcal{W}_L^{(b)}(\ell) + \int dx' dy' \frac{\Lambda^2}{4\pi\beta\sigma_{lv}} \frac{b^2(b^2 - 1)}{2} \Delta \Sigma_L^{(b)}(\ell) + \\ &+ \int dx' dy' \frac{\ln(b)}{4\pi\beta\sigma_{lv}} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma_L^{(b)}(\ell)}{\partial \ell^2} \frac{(\nabla' \ell)^2}{2} + \int dx' dy' \frac{b^2 \ln(b)}{4\pi\beta\sigma_{lv}} \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L^{(b)}(\ell)}{\partial \ell^2} \end{aligned} \quad (4.46)$$

donde hemos dejado indicado el reescalado de las funciones. Nótese que ℓ_s pasa a ser ℓ puesto que la condición $q < \Lambda_c$ pasa a ser $q < \Lambda$ tras el reescalado, y no hace falta que usemos la notación prima con ℓ ya que $\ell' = \ell$. Siguiendo a [10], vamos a proponer el parámetro adimensional $\omega = \frac{k_B T}{4\pi\xi_b^2\sigma_{lv}}$ que es una medida de la importancia de las fluctuaciones. Para $\omega \ll 1$, predomina la energía superficial y esperamos pocas fluctuaciones. Conforme ω crece esperamos que las fluctuaciones vayan cobrando importancia. Colocaremos este parámetro en (4.46).

Ahora vamos a proponer un reescalado más específico: un reescalado diferencial. Proponemos $b = 1 + t$ con $t \ll 1$. Además, solo vamos a quedarnos con términos de hasta orden t , en primer orden de aproximación. De esta forma tenemos $b^2 \approx 1 + 2t$, $b^2(b^2 - 1) \approx 2t$, $\ln b \approx t$ y $b^2 \ln b \approx t$. Introduciendo todo esto en (4.46) encontramos:

$$\begin{aligned} &\int dx' dy' \Delta \Sigma_L^{(t)}(\ell) \frac{(\nabla' \ell)^2}{2} + \int dx' dy' (1 + 2t) \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell) + \int dx' dy' \omega \xi_b^2 \Lambda^2 t \Delta \Sigma_L^{(t)}(\ell) + \\ &+ \int dx' dy' \omega \xi_b^2 t \frac{\partial^2 \Delta \Sigma_L^{(t)}(\ell)}{\partial \ell^2} \frac{(\nabla' \ell)^2}{2} + \int dx' dy' \omega \xi_b^2 t \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell)}{\partial \ell^2} \end{aligned} \quad (4.47)$$

Recordemos que antes de plantear el G.R. teníamos la expresión (4.27). Aunque era sin primas, realmente el nombre de la variable de integración es indiferente y podemos escribir (4.27) con primas sin pérdida de generalidad. Igualando (4.47) y (4.27) vamos a obtener las ecuaciones diferenciales que nos dan $\mathcal{W}_L^{(t)}(\ell)$ y $\Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell)$ para las diferentes escalas. Teniendo en cuenta:

$$\begin{aligned} \int dx' dy' \mathcal{W}_L(\ell) - \int dx' dy' \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell) &\approx \left(\int dx' dy' \frac{\partial \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell)}{\partial t} \right) t \\ \int dx' dy' \Delta\Sigma_L(\ell) \frac{(\nabla'\ell)^2}{2} - \int dx' dy' \Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell) \frac{(\nabla'\ell)^2}{2} &\approx \left(\int dx' dy' \frac{\partial \Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell)}{\partial t} \frac{(\nabla'\ell)^2}{2} \right) t \end{aligned} \quad (4.48)$$

Obtenemos al igualar (4.47) y (4.27):

$$\begin{aligned} \int dx' dy' \frac{\partial \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell)}{\partial \ell} + \int dx' dy' \frac{\partial \Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell)}{\partial t} \frac{(\nabla'\ell)^2}{2} &= 2 \int dx' dy' \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell) + \\ + \omega \xi_b^2 \Lambda^2 \int dx' dy' \Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell) + \omega \xi_b^2 \int dx' dy' \frac{\partial^2 \Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell)}{\partial \ell^2} \frac{(\nabla'\ell)^2}{2} &+ \omega \xi_b^2 \int dx' dy' \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell)}{\partial \ell^2} \end{aligned} \quad (4.49)$$

El factor t se ha cancelado al ser factor común en todos los términos. Separando los términos con gradiente al cuadrado de los que no lo tienen, encontramos dos expresiones que resultan ser nuestras dos ecuaciones diferenciales acopladas. Además, puesto que nosotros solo buscamos relaciones de recursión entre los términos involucrados en el potencial de adsorción, podemos escribir como resultado:

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell)}{\partial t} = 2\mathcal{W}_L^{(t)}(\ell) + \omega \xi_b^2 \frac{\partial^2 \mathcal{W}_L^{(t)}(\ell)}{\partial \ell^2} + \omega \xi_b^2 \Lambda^2 \Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell)} \quad (4.50)$$

$$\boxed{\frac{\partial \Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell)}{\partial t} = \omega \xi_b^2 \frac{\partial^2 \Delta\Sigma_L^{(t)}(\ell)}{\partial \ell^2}} \quad (4.51)$$

4.4. El término no local del hamiltoniano interfacial

Recordemos la expresión no local del potencial de adsorción, que viene dada por (4.6). La idea es repetir todo el procedimiento anterior para obtener $\langle \mathcal{H}_I^{NL} \rangle_f$. Se trata de un procedimiento matemático similar. Definiremos $\bar{\ell}_s = [\ell_s(\mathbf{r}_1) + \ell_s(\mathbf{r}_2)]/2$ y análogo para $\bar{\ell}_f$. Haciendo desarrollos de los términos involucrados, y quedándonos únicamente hasta

orden cuadrático en ℓ_f tenemos la expresión:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[J(x, \bar{\ell}_s) + \frac{\partial J(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \bar{\ell}_f + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 J(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \bar{\ell}_f^2 \right] + \quad (4.52a)$$

$$+ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\nabla \ell_s(\mathbf{r}_1) \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s) + \nabla \ell_s(\mathbf{r}_1) \frac{\partial \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \bar{\ell}_f + \frac{\nabla \ell_s(\mathbf{r}_1)}{2} \frac{\partial^2 \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \bar{\ell}_f^2 \right] + \quad (4.52b)$$

$$+ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\nabla \ell_f(\mathbf{r}_1) \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s) + \nabla \ell_f(\mathbf{r}_1) \frac{\partial \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \bar{\ell}_f \right] + \quad (4.52c)$$

$$+ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s) + \frac{\partial \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \bar{\ell}_f + \frac{\partial^2 \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \frac{\bar{\ell}_f^2}{2} \right] \frac{(\nabla \ell_s(\mathbf{r}_1))^2}{2} + \quad (4.52d)$$

$$+ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left[\Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s) + \frac{\partial \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \bar{\ell}_f \right] (\nabla \ell_s(\mathbf{r}_1)) (\nabla \ell_f(\mathbf{r}_1)) + \quad (4.52e)$$

$$+ \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s) \frac{(\nabla \ell_f(\mathbf{r}_1))^2}{2} \quad (4.52f)$$

Empezando por el primer sumando de (4.52a) es claro que $\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \langle J(x, \bar{\ell}_s) \rangle_f = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 J(x, \bar{\ell}_s)$ debido a la evaluación en la parte lenta. Por otro lado, sabiendo que:

$$\bar{\ell}_f = \frac{1}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \left(\frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) + \frac{1}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \left(\frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) \quad (4.53)$$

es fácil ver que debido a integrandos impares se cancelan los promedios del término central en (4.52a), el segundo término de (4.52b), el primer término de (4.52c), el segundo de (4.52d) y el primero de (4.52e), debido a que todos ellos van como $\bar{\ell}_f$ o $\nabla \bar{\ell}_f$. Para los términos que vayan como $\bar{\ell}_f^2$ hay que considerar:

$$\bar{\ell}_f^2 = \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \left(\frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) \left(\frac{e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) + \quad (4.54a)$$

$$+ \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* \left(\frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) \left(\frac{e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) + \quad (4.54b)$$

$$+ \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* \left(\frac{e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) \left(\frac{e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) + \quad (4.54c)$$

$$+ \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \left(\frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) \left(\frac{e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) \quad (4.54d)$$

De forma similar a la sección anterior, solo sobrevive en el promedio (4.54c) junto a (4.54d) en el caso $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$. Teniendo además en cuenta que dicha multiplicación de exponenciales complejas puede escribirse en forma de senos y cosenos, acabamos obteniendo

para el promedio del último término en (4.52a) la expresión:

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\partial^2 J(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \frac{2}{S} \frac{1}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{2} \right) \quad (4.55)$$

Un resultado análogo se obtiene con el tercer término de (4.52b) y el tercero de (4.52d), simplemente cambiado las constantes del integrando, debido a que también va como $\bar{\ell}_f^2$. Para el resto de términos, necesitamos calcular:

$$\nabla \ell_f(\mathbf{r}_1) = 2\nabla \bar{\ell}_f = \frac{i}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} - \frac{i}{S} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \quad (4.56)$$

De tal forma que para $\bar{\ell}_f \nabla \ell_f(\mathbf{r}_1)$ nos queda la expresión

$$\begin{aligned} & \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \left(\frac{e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) + \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \left(\frac{e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) - \\ & - \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \left(\frac{e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_1} + e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) - \frac{i}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \mathbf{q} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \left(\frac{e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_1} + e^{-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}_2}}{2} \right) \end{aligned} \quad (4.57)$$

Una vez más, solo el caso $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$ nos dará integrandos que no sean impares y así contribuyan al promedio. El primer y último sumando se cancelan al hacer el promedio de forma similar a (4.42). Los dos sumandos centrales se complementan en el promedio. Usando la expresión para el seno en términos de exponenciales complejas, tenemos que todos los términos de (4.52) que vayan como $\nabla \ell_f(\mathbf{r}_1)$ pueden ser escritos en la forma:

$$\left\langle \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \nabla \ell_f(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{M}(x, \bar{\ell}) \right\rangle_f = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \mathbf{q} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \frac{1}{S} \frac{\sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \quad (4.58)$$

Queda por calcular el promedio de (4.52f). Para ello debemos escribir $(\nabla \ell_f(\mathbf{r}_1))^2$ como:

$$\frac{-1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_1} + \frac{-1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_1} + \quad (4.59a)$$

$$+ \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'}^* \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{r}_1} + \frac{1}{S^2} \sum_{\Lambda_c < q, q' < \Lambda}^{(q_y > 0)} \tilde{\ell}_{\mathbf{q}}^* \tilde{\ell}_{\mathbf{q}'} \mathbf{q} \mathbf{q}' e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}_1} \quad (4.59b)$$

Haciendo los promedios correspondientes se puede obtener:

$$\left\langle \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_f(\mathbf{r}_1))^2}{2} \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s) \right\rangle_f = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{\Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda}^{(q_y > 0)} \frac{2}{S} \frac{\mathbf{q}^2}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \quad (4.60)$$

Recapitulando, hemos obtenido este resultado para $\langle \mathcal{H}_I^{NL} \rangle_f$, quitando la restricción:

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 J(x, \bar{\ell}_s) + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{\partial^2 J(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \frac{1}{S} \frac{1}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{2} \right) + \\
& + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s) + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1))^2}{2} \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s) + \\
& + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1) \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \frac{1}{S} \frac{1}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{2} \right) + \\
& + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \mathbf{q} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \frac{1}{2S} \frac{\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{\Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \frac{1}{S} \frac{\mathbf{q}^2}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} + \\
& + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1))^2}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \frac{1}{S} \frac{1}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{2} \right) + \\
& + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} (\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1)) \cdot \mathbf{q} \frac{\partial \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \frac{1}{2S} \frac{\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \quad (4.61)
\end{aligned}$$

A continuación debemos plantear el límite al continuo, de tal forma que:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \frac{1}{S} \frac{\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \longrightarrow \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq \int_0^{2\pi} d\theta \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{e^{iqx \cos \theta} + e^{-iqx \cos \theta}}{2q\beta \sigma_{lv}} \quad (4.62) \\
& \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} (\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1)) \cdot \mathbf{q} \frac{1}{2S} \frac{\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \longrightarrow \int d\mathbf{q} \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1)) \cdot \mathbf{x}}{x} \frac{iq \cos \theta}{2(2\pi)^2} \frac{e^{-iqx \cos \theta} - e^{iqx \cos \theta}}{2q\beta \sigma_{lv}} \\
& \sum_{\Lambda_c < q < \Lambda} \mathbf{q} \cdot \frac{\partial \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \frac{1}{2S} \frac{\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{x})}{\beta \sigma_{lv} \mathbf{q}^2} \longrightarrow \int d\mathbf{q} \frac{1}{2(2\pi)^2} \frac{\partial \mathbf{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \frac{x}{iq} \cos \theta \frac{e^{-iqx \cos \theta} - e^{iqx \cos \theta}}{2q\beta \sigma_{lv}}
\end{aligned}$$

donde recordemos que $\mathbf{M} = \mathbf{x}\mathcal{M}/x$. Para la segunda expresión hemos descompuesto $\mathbf{q} = q \cos \theta \frac{\mathbf{x}}{x} + q \text{sen} \theta \frac{\mathbf{y}}{y}$ en el sistema de ejes en que nuestra $\mathbf{x} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ es el eje x, e \mathbf{y} es un vector perpendicular. La contribución del seno se cancela por ser un integrando impar en una integral que va de 0 a 2π , por lo que indicamos solo el coseno.

Teniendo en cuenta las expresiones conocidas:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta e^{\pm iqx \cos \theta} = J_0(qx) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta i \cos \theta e^{\pm iqx \cos \theta} = \mp J_1(qx) \quad (4.63)$$

Obtenemos así una vez dado el paso al continuo, en términos de funciones de Bessel:

$$\begin{aligned}
& \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 J(x, \bar{\ell}_s) + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{\partial^2 J(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \frac{\omega \xi_b^2}{2} \ln \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_c} \right) + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{\partial^2 J(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \frac{\omega \xi_b^2}{2} \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq \frac{J_0(qx)}{q} + \\
& + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1)) \cdot \mathbf{x}}{x} \mathcal{M}(x, \bar{\ell}_s) + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1)) \cdot \mathbf{x}}{x} \frac{\partial^2 \mathcal{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \frac{\omega \xi_b^2}{2} \ln \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_c} \right) + \\
& + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1)) \cdot \mathbf{x}}{x} \frac{\partial^2 \mathcal{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \frac{\omega \xi_b^2}{2} \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq \frac{J_0(qx)}{q} + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1))^2}{2} \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{\partial \mathcal{M}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \omega \xi_b^2 \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq J_1(qx) + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1))^2}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \ln \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_c} \right) + \\
 & + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1))^2}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq \frac{J_0(qx)}{q} + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s) \omega \xi_b^2 \frac{\Lambda^2 - \Lambda_c^2}{2} + \\
 & + \int \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2 \frac{(\nabla_1 \ell_s(\mathbf{r}_1)) \cdot \mathbf{x}}{x} \frac{\partial \Delta \Sigma_{NL}(x, \bar{\ell}_s)}{\partial \bar{\ell}} \omega \xi_b^2 \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq J_1(qx) \quad (4.64)
 \end{aligned}$$

A continuación debemos plantear el reescalado en términos de b . Aproximando la integral por su desarrollo en serie (pues el reescalado es diferencial, $b = 1 + t$) escribimos:

$$\int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq \frac{J_0(qx)}{q} \approx \frac{J_0(\Lambda b x')}{\Lambda} \Lambda \left(1 - \frac{1}{b} \right) \quad \int_{\Lambda_c}^{\Lambda} dq J_1(qx) \approx J_1(\Lambda b x') \Lambda \left(1 - \frac{1}{b} \right) \quad (4.65)$$

Vemos así que una vez hecho el reescalado $1 - 1/b \propto t$. Por simplicidad escribiremos este término ya en función de t . Esto nos lleva a la expresión reescalada:

$$\begin{aligned}
 & \int \mathbf{dr}'_1 \mathbf{dr}'_2 b^4 J^{(t)}(bx', \bar{\ell}) + \int \mathbf{dr}'_1 \mathbf{dr}'_2 \frac{\partial^2 J^{(t)}(bx', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left[\frac{b^4 \ln(b)}{2} + \frac{J_0(\Lambda b x') b^4 t}{2} \right] + \\
 & + \int \mathbf{dr}'_1 \mathbf{dr}'_2 \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1)) \cdot \mathbf{x}'}{x'} \left[b^3 \mathcal{M}^{(t)}(bx', \bar{\ell}) + \frac{\partial^2 \mathcal{M}^{(t)}(bx', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left(\frac{b^3 \ln(b)}{2} + \frac{J_0(\Lambda b x') b^3 t}{2} \right) \right] + \\
 & + \int \mathbf{dr}'_1 \mathbf{dr}'_2 \frac{\partial \mathcal{M}^{(t)}(bx', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}} \Lambda \omega \xi_b^2 J_1(\Lambda b x') b^4 t + \int \mathbf{dr}'_1 \mathbf{dr}'_2 b^2 \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1))^2}{2} \Delta \Sigma_{NL}^{(t)}(bx', \bar{\ell}) + \\
 & + \int \mathbf{dr}'_1 \mathbf{dr}'_2 \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1))^2}{2} \frac{\partial^2 \Delta \Sigma_{NL}^{(t)}(bx', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left[\frac{b^2 \ln(b)}{2} + \frac{J_0(\Lambda b x') b^2 t}{2} \right] + \\
 & + \int \mathbf{dr}'_1 \mathbf{dr}'_2 \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1)) \cdot \mathbf{x}'}{x'} \frac{\partial \Delta \Sigma_{NL}^{(t)}(bx', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}} \Lambda \omega \xi_b^2 J_1(\Lambda b x') b^3 t + \\
 & + \int \mathbf{dr}'_1 \mathbf{dr}'_2 \Delta \Sigma_{NL}^{(t)}(bx', \bar{\ell}) \Lambda^2 \omega \xi_b^2 \frac{b^4 (b^2 - 1)}{2} \quad (4.66)
 \end{aligned}$$

Ahora debemos escribir esta expresión en términos de t , hasta primer orden. Para ello, debemos tener en cuenta que $b^4 \approx 1 + 4t$, $b^4 \ln b \approx t$, $b^4 t \approx t$, $b^3 \approx 1 + 3t$, $b^3 \ln b \approx t$, $b^3 t \approx t$, $b^2 \approx 1 + 2t$, $b^2 \ln b \approx t$, $b^2 t \approx t$ y $b^4 (b^2 - 1) \approx 2t$. Otra cuestión importante es realizar la aproximación para las funciones reescaladas:

$$J^{(t)}(bx', \bar{\ell}) = J^{(t)}(x' + x't, \bar{\ell}) \approx J^{(t)}(x', \bar{\ell}) + x' \frac{\partial J^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial x'} t \quad (4.67)$$

y de forma análoga para $\mathcal{M}^{(t)}(bx', \bar{\ell})$ y $\Delta \Sigma_{NL}^{(t)}(bx', \bar{\ell})$. Términos como $\partial^2 J^{(t)}(bx', \bar{\ell}) / \partial \bar{\ell}^2$ no tendrán expresiones con derivadas en x' debido a que serían de orden superior en t . Introducimos así todos estos cambios en (4.66) y nos quedamos hasta primer orden en t .

Después, igualamos la expresión obtenida con la forma funcional (4.6) que teníamos para el término no local antes de aplicar el G.R., escrita con variables primas sin pérdida

de generalidad. Recordando las aproximaciones

$$\int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \Delta\Sigma_{NL}(x', \bar{\ell}) - \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x', \bar{\ell}) \approx \left(\int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \frac{\partial \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial t} \right) t, \quad (4.68)$$

y de forma análoga para J y \mathbf{M} , podemos escribir la expresión:

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \left[\frac{\partial J^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial t} + \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1)) \cdot \mathbf{x}'}{x'} \frac{\partial \mathcal{M}^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial t} + \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1))^2}{2} \frac{\partial \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial t} \right] = \\ & = \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \left[4J^{(t)}(x', \bar{\ell}) + x' \frac{\partial J^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial x'} + \frac{\partial^2 J^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left(\frac{1 + J_0(\Lambda x')}{2} \right) \right] + \\ & + \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1)) \cdot \mathbf{x}'}{x'} \left[3\mathcal{M}^{(t)}(x', \bar{\ell}) + x' \frac{\partial \mathcal{M}^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial x'} + \frac{\partial^2 \mathcal{M}^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left(\frac{1 + J_0(\Lambda x')}{2} \right) \right] + \\ & + \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1))^2}{2} \left[2\Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x', \bar{\ell}) + x' \frac{\partial \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial x'} + \frac{\partial^2 \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left(\frac{1 + J_0(\Lambda x')}{2} \right) \right] + \\ & + \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \frac{\partial \mathcal{M}^{(t)}(x', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}} \Lambda \omega \xi_b^2 J_1(\Lambda x') + \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \Lambda^2 \omega \xi_b^2 \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x', \bar{\ell}) + \\ & + \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \frac{(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1)) \cdot \mathbf{x}'}{x'} \frac{\partial \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(bx', \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}} \Lambda \omega \xi_b^2 J_1(\Lambda x') \end{aligned} \quad (4.69)$$

Todos los términos llevan una t multiplicando se ha cancelado.

Por último, debemos buscar las relaciones de recursión separando los términos que van sin gradiente, los que van como $\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1)$ y los que van como $(\nabla'_1 \ell(\mathbf{r}'_1))^2$. De esta forma, finalmente hemos obtenido las ecuaciones diferenciales acopladas que nos dan los términos del potencial de adsorción a distintas escalas, en el caso no local:

$$\boxed{\frac{\partial J^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial t} = 4J^{(t)}(x, \bar{\ell}) + x \frac{\partial J^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial x} + \frac{\partial^2 J^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left(\frac{1 + J_0(\Lambda x)}{2} \right) + \frac{\partial \mathcal{M}^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}} \Lambda \omega \xi_b^2 J_1(\Lambda x) + \Lambda^2 \omega \xi_b^2 \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x, \bar{\ell})} \quad (4.70)$$

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{M}^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial t} = 3\mathcal{M}^{(t)}(x, \bar{\ell}) + x \frac{\partial \mathcal{M}^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial x} + \frac{\partial^2 \mathcal{M}^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left(\frac{1 + J_0(\Lambda x)}{2} \right) + \frac{\partial \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}} \Lambda \omega \xi_b^2 J_1(\Lambda x)} \quad (4.71)$$

$$\boxed{\frac{\partial \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial t} = 2\Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x, \bar{\ell}) + x \frac{\partial \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial x} + \frac{\partial^2 \Delta\Sigma_{NL}^{(t)}(x, \bar{\ell})}{\partial \bar{\ell}^2} \omega \xi_b^2 \left(\frac{1 + J_0(\Lambda x)}{2} \right)} \quad (4.72)$$

Conclusiones

En este trabajo hemos llevado a cabo un estudio del fenómeno de mojado crítico. Lo hemos realizado desde dos perspectivas: desde un punto de vista microscópico, proponiendo desarrollos de Landau, y desde un punto de vista colectivo, estudiando la posición de la interfase mesoscópica ℓ . La conexión entre ambos problemas no resulta evidente y va más allá de lo que aquí hemos analizado, siendo aún un reto a estudiar en este área.

Hemos logrado obtener el hamiltoniano interfacial \mathcal{F} (3.12) que describe la interfaz de nuestro problema, sujeta al efecto del sustrato plano. Hemos obtenido de dos formas distintas el hamiltoniano interfacial (3.20) de la posición de equilibrio ℓ_π , y hemos logrado caracterizar el efecto de las ondas de capilaridad que suponen una desviación con respecto a estos valores de equilibrio.

Las expresiones matemáticas obtenidas aquí para la función de correlación $G(r)$ y la rugosidad $G(0)$ nos indican que cuando nos aproximamos a la transición de mojado crítica se produce una divergencia en las longitudes de correlación características de las ondas de capilaridad, ξ_{\parallel} y ξ_{\perp} . Las fluctuaciones cobran importancia en todas las escalas del sistema y teorías como las de Ginzburg-Landau y Ornstein-Zernike dejan de ser válidas. Ya no es suficiente un análisis a nivel gaussiano con el potencial de la constante \mathcal{A} para describir el fenómeno, y de esta forma logramos justificar la necesidad de una teoría más completa, como lo es el grupo de renormalización, para tratar el efecto de las fluctuaciones.

En cuanto al propio grupo de renormalización, hemos obtenido satisfactoriamente las ecuaciones diferenciales para el potencial de adsorción a distintas escalas en este fenómeno de mojado, tanto en el caso local como en el no local. Para el caso local recobramos resultados previos de la literatura [11], asegurando que nuestras conclusiones son correctas. Asimismo, nuestros resultados concuerdan con los obtenidos en la referencia [12] para el caso no local cuando se desprecian los términos \mathbf{M} y $\Delta\Sigma_{NL}$.

El siguiente paso de nuestro trabajo sería resolver las ecuaciones diferenciales acopladas obtenidas, hasta la escala en la que poder usar la teoría de campo medio mediante la condición $\xi_{\parallel} \sim \xi_b$. De este modo seremos capaces de resolver el problema desde un punto de vista teórico, lo cual justifica el hecho de que el grupo de renormalización sea un método tan potente y útil en Física Estadística.

Bibliografía

- [1] Linda E Reichl. A modern course in statistical physics, 1999.
- [2] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [3] Lev Davidovich Landau and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. *Course of theoretical physics*. Elsevier, 2013.
- [4] M Schick. Liquids at interfaces. *Liquids at Interfaces, Les Houches Session XLVIII*. Elsevier, Amsterdam, pages 415–497, 1990.
- [5] Bob Evans and Moses Chan. To wet or not to wet? *Physics World*, 9:48–52, 04 1996.
- [6] E Brézin, BI Halperin, and S Leibler. Critical wetting: the domain of validity of mean field theory. *Journal de Physique*, 44(7):775–783, 1983.
- [7] R. Haberman. *Applied Partial Differential Equations: With Fourier Series and Boundary Value Problems*. Featured Titles for Partial Differential Equations. PEARSON, 2013.
- [8] Julia M Yeomans. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1992.
- [9] José M Romero-Enrique, Alessio Squarcini, Andrew O Parry, and Paul M Goldbart. Curvature corrections to the nonlocal interfacial model for short-ranged forces. *Physical Review E*, 97(6):062804, 2018.
- [10] Daniel S Fisher and David A Huse. Wetting transitions: a functional renormalization-group approach. *Physical Review B*, 32(1):247, 1985.
- [11] Albert J Jin and Michael E Fisher. Stiffness instability in short-range critical wetting. *Physical Review B*, 48(4):2642, 1993.
- [12] Andrew O Parry, José Manuel Romero-Enrique, and Achilleas Lazarides. Nonlocality and short-range wetting phenomena. *Physical review letters*, 93(8):086104, 2004.