

Trabajo Fin de Grado en Física

Estudio mecánico-estadístico de las transiciones de fase: aplicación al fenómeno de “buckling” en grafeno

Gregorio García Valladares

Universidad de Sevilla

18 de Junio de 2020

Tutor: Antonio Prados Montaña

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

Universidad de Sevilla



Índice

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Resumen, objetivos y metodología | 3 |
| 2 | Introducción | 4 |
| 2.1 | Definiciones básicas | 4 |
| 2.2 | Teoría de Landau | 4 |
| 2.2.1 | Análisis hasta término de cuarto orden | 5 |
| 2.2.2 | Análisis hasta término de sexto orden. Punto tricrítico | 7 |
| 2.3 | Cristales bidimensionales: grafeno | 13 |
| 2.3.1 | Introducción al grafeno | 13 |
| 2.3.2 | Estabilidad de cristales bidimensionales | 15 |
| 3 | Aplicación a un modelo de “buckling” en grafeno | 19 |
| 3.1 | Transición “rippled-buckled” en grafeno: descripción del experimento . . . | 19 |
| 3.2 | Modelo sencillo para la transición “rippled-buckled” | 20 |
| 3.2.1 | Ecuación de Euler-Lagrange para el perfil de equilibrio | 22 |
| 3.2.2 | Bifurcación del perfil plano | 24 |
| 3.2.3 | Bifurcación cerca del punto tricrítico | 28 |
| 4 | Análisis numérico | 34 |
| 4.1 | Transición de segundo orden | 34 |
| 4.2 | Transición de primer orden | 37 |
| 5 | Conclusiones | 41 |
| | Referencias | 43 |
| | Apéndice A Distribución del parámetro de orden | 45 |
| | Apéndice B Fluctuaciones de una red cuadrada | 46 |

1 Resumen, objetivos y metodología

En este trabajo, vamos a analizar la teoría de Landau para transiciones de fase de primer y segundo orden, para posteriormente aplicar los resultados de este marco teórico a un modelo sencillo para las corrugaciones (“ripples”) en el grafeno.

En la primera parte, presentamos la teoría de Landau, en la que la energía libre se desarrolla en potencias del parámetro de orden. Cuando se retienen los términos hasta orden cuártico, podemos describir una transición de fase de segundo orden. Por otra parte, hay situaciones físicas en que es necesario retener los términos de sexto orden, como en las cercanías de lo que se conoce como un punto tricrítico (donde el coeficiente que acompaña al término de cuarto de orden se anula). A partir de este punto, el orden de la transición cambia y se vuelve de primer orden.

La segunda parte del trabajo se dedica al estudio de un modelo sencillo para la transición entre estados planos (corrugados o “rippled”) y combados (“buckled”) en el grafeno. El modelo parte de una imagen simplificada, en el que los modos elásticos del material están acoplados con ciertos grados de libertad internos (pseudoespines). Esto nos permite escribir una energía libre, cuya minimización proporciona los perfiles de equilibrio. Describimos detalladamente el diagrama de fases del sistema, que incluye un punto tricrítico. Este análisis se realiza tanto analíticamente, usando teoría de bifurcaciones, como numéricamente, resolviendo la ecuación de Euler-Lagrange con un método de disparo.

La metodología seguida en este trabajo es fundamentalmente analítica. Se han empleado distintos métodos matemáticos incluyendo teoría de bifurcaciones, análisis asintótico y cálculo variacional. Asimismo, hemos usado métodos numéricos para resolver problemas de contorno: concretamente, la ecuación de Euler-Lagrange para los perfiles de equilibrio (que es una EDO de segundo orden). Para ello, se ha personalizado un script disponible dentro del paquete matemático MATLAB.

2 Introducción

2.1 Definiciones básicas

La Mecánica Estadística es la rama de la física que estudia las propiedades de un sistema macroscópico a partir de su descripción microscópica. La Mecánica Estadística nos permite hacer un análisis más profundo del por qué de los fenómenos termodinámicos en los sistemas de equilibrio. Un ejemplo son las transiciones de fase.

Una fase en un sistema termodinámico es una región definida en el espacio de las variables termodinámicas, donde las propiedades físicas son uniformes. Una transición de fase ocurre cuando el sistema pasa de una fase a otra y alguna de sus propiedades físicas cambia. La energía libre de Helmholtz de un sistema físico es el potencial termodinámico cuyas variables naturales son la temperatura, el volumen y el número de partículas. Las transiciones de fase que sufre un sistema ocurren cuando la energía libre de Helmholtz no es analítica para ciertos valores de las variables termodinámicas. Por ejemplo, la energía libre puede tener una singularidad para cierto valor de la temperatura T_c , que se denomina temperatura crítica. Un ejemplo visible son las posibles transiciones de fase que sufre un fluido entre los distintos estados de la materia, donde la propiedad física que cambia es la densidad [1].

Las transiciones de fase se clasifican dependiendo de la derivabilidad de la energía libre. Distinguimos entre: 1) transiciones de fase discontinuas o de primer orden, aquellas en las que la primera derivada de la energía libre es discontinua, y 2) transiciones de fase continuas, aquellas en las que la discontinuidad está en una derivada segunda o superiores, las más habituales son las transiciones de segundo orden. Una característica importante que diferencia estos dos tipos de transiciones es la presencia de calor latente solo en las discontinuas, ya que la entropía S es discontinua.

2.2 Teoría de Landau

La teoría de Landau es una teoría cuantitativa que nace para explicar las transiciones de fase. Se basa en la consideración de que es posible desarrollar los potenciales termodinámicos, concretamente la energía libre, en potencias de una cantidad denominada parámetro de orden. El parámetro de orden se utiliza para describir cuantitativamente el cambio en la estructura de un cuerpo cuando pasa por una transición de fase, toma valores nulos en la fase simétrica y distinto de cero en la fase donde se rompe la simetría [2].

Consideremos la energía libre de Helmholtz F de un sistema magnético, que es función del campo magnético externo H , la temperatura T y el parámetro de orden m . La temperatura y el campo externo se controlan externamente, pero el parámetro de orden no: su valor viene determinado por las condiciones de equilibrio termodinámico. Esto es, como función de m , la energía libre F ha de ser mínima para unos valores de T y H dados.

El parámetro de orden toma valores pequeños cerca del punto de transición. Consideramos un desarrollo alrededor de este:

$$F(T, H, m) = F_0(T, H) + a(T, H)m + \frac{b(T, H)}{2}m^2 + \frac{c(T, H)}{3}m^3 + \frac{d(T, H)}{4}m^4 + \dots \quad (2.1)$$

Esta expresión se puede simplificar teniendo en cuenta varios detalles. El término independiente es el valor de la energía para parámetro de orden nulo que, para nuestro análisis, no es relevante. Por tanto, introducimos $\Delta F = F - F_0$, analizando así el cambio de la energía libre cuando hay una ruptura de simetría. El coeficiente lineal se anula debido a que queremos que la fase simétrica ($m = 0$) sea posible, mientras que el resto de coeficientes estarán incluidos dependiendo de la simetría del problema.

2.2.1 Análisis hasta término de cuarto orden

Supongamos un sistema magnético simple sin campo externo, donde el parámetro de orden es la magnetización. En este caso, solo van a aparecer los términos pares, ya que el sistema debe permanecer invariante bajo el cambio en el signo de la magnetización. El cambio de la energía libre queda entonces como

$$\Delta F(T, H, m) = \frac{a(T, H)}{2}m^2 + \frac{b(T, H)}{4}m^4, \quad (2.2)$$

donde en primera instancia hemos truncado hasta términos de $O(m^4)$.

Imponemos que la energía libre sea un mínimo para el valor de equilibrio \tilde{m} del parámetro de orden,

$$\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial m} \right|_{\tilde{m}} = a\tilde{m} + b\tilde{m}^3 = 0, \quad \left. \frac{\partial^2(\Delta F)}{\partial m^2} \right|_{\tilde{m}} = a + 3b\tilde{m}^2 > 0, \quad (2.3)$$

obtenemos que hay tres posibles valores extremos en la energía libre,

$$\tilde{m}_0 = 0, \quad \tilde{m}_{\pm}^2 = -\frac{a}{b}. \quad (2.4)$$

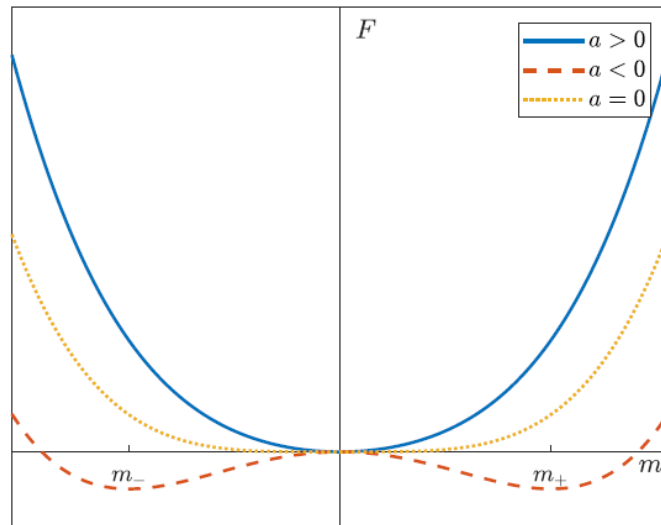


Figura 1. Energía libre en función del parámetro de orden/magnetización. Para $a > 0$, solo $\tilde{m}_0 = 0$ minimiza la energía libre. Cuando $a < 0$, $\tilde{m}_0 = 0$ se convierte en un máximo y aparecen dos mínimos de la misma profundidad \tilde{m}_\pm . El caso $a = 0$ corresponde al caso límite en el que $\tilde{m}_0 = 0$ pasa de mínimo a máximo; tenemos pues un cambio discontinuo en la convexidad de la energía libre y, por tanto, una transición de segundo orden.

Si se sustituyen estos valores en la derivada segunda,

$$\left. \frac{\partial^2(\Delta F)}{\partial m^2} \right|_{\tilde{m}_0} = a, \quad \left. \frac{\partial^2(\Delta F)}{\partial m^2} \right|_{\tilde{m}_\pm} = -2a. \quad (2.5)$$

El mínimo vendrá dado por el signo del coeficiente a :

1. $a > 0$. La magnetización $\tilde{m}_0 = 0$ minimiza la energía libre, siendo ΔF nula en este caso. La fase estable sería la fase simétrica o desordenada.
2. $a < 0$. Los dos valores de la magnetización que minimizan la energía libre son los dados en (2.4), para ambos puntos la energía libre vale

$$\Delta F(\tilde{m}_\pm) = -\frac{a^2}{4b}. \quad (2.6)$$

El análisis anterior tiene sentido solo si $b > 0$ para que existan los valores de la magnetización \tilde{m}_\pm . Nótese que $\Delta F(\tilde{m}_\pm) < 0$, consistentemente con que la energía libre alcanza un mínimo para estos valores.

La Fig. 1 muestra la energía libre como función del parámetro de orden, para distintos valores de a . Se observa como la estabilidad de las distintas fases depende del signo de a .

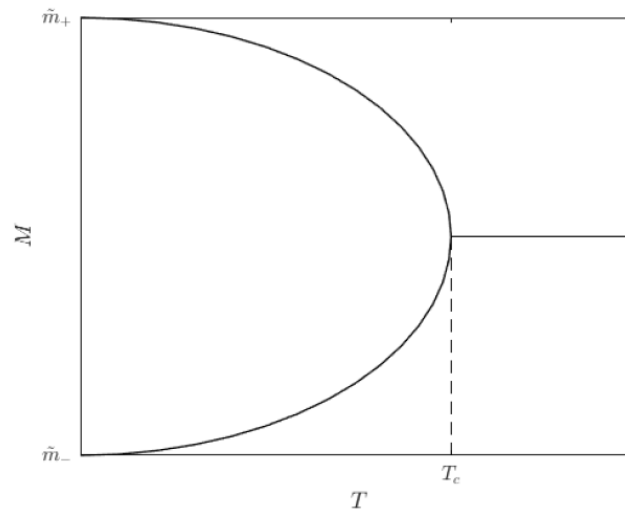


Figura 2. Magnetización en función de la temperatura. Para $T > T_c$ solo tenemos un valor posible de la magnetización, $\tilde{m}_0 = 0$, encontrándonos en la fase paramagnética. En cambio, para $T < T_c$ tenemos una magnetización espontánea con dos posibles valores $\tilde{m}_{\pm} \neq 0$. Estamos en la fase ferromagnética: aparece una magnetización espontánea aun sin campo externo.

Como hemos comentado más arriba, el análisis solo tiene sentido si $b > 0$: si b se anula y cambia de signo al variar T y/o H , hay que retener potencias superiores de m del desarrollo de la energía libre, como discutimos más adelante.

El esquema anterior permite describir correctamente la transición paramagnética-ferromagnética. En estos sistemas aparece una magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica T_c , la magnetización pasa a tener un valor no nulo. En la teoría de Landau, el papel de la temperatura lo juega el coeficiente a : cuando este se anula ocurre la transición de fase y, por tanto, estamos en la temperatura crítica. Si el coeficiente a se escoge proporcional a $T - T_c$, podemos ver en la Fig. 2 cómo es la dependencia de la magnetización con la temperatura. Aquí se puede apreciar como la magnetización es continua en el punto de transición pero su derivada respecto a la temperatura no, lo que implica que la transición es continua o de segundo orden.

2.2.2 Análisis hasta término de sexto orden. Punto tricrítico

En algunos sistemas, al cambiar sus magnitudes termodinámicas (en este caso la temperatura y/o el campo magnético) el coeficiente b cambia de signo y no sirve el tratamiento de la sección anterior. En particular, cerca del punto en que $b = 0$, el término de m^6 se hace comparable al de m^4 , y por lo tanto hay que tenerlo en cuenta en la teoría de Landau.

Por tanto, la energía libre se desarrolla hasta potencias de $O(m^6)$,

$$\Delta F(T, H, m) = \frac{a(T, H)}{2}m^2 + \frac{b(T, H)}{4}m^4 + \frac{c(T, H)}{6}m^6, \quad (2.7)$$

donde b ya no está definido positivo, en cambio c sí. El coeficiente que acompañe al término de orden superior se supone positivo, debido a que las configuraciones del sistema cuando el parámetro de orden tiende a infinito deben tener probabilidades prácticamente nulas. En el Apéndice A mostramos que la probabilidad de encontrar al sistema con un valor dado del parámetro de orden es $\mathcal{P} \propto e^{-\beta\Delta F}$.

De nuevo, imponemos que la energía libre sea mínima para el valor de equilibrio \tilde{m} del parámetro de orden,

$$\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial m} \right|_{\tilde{m}} = a\tilde{m} + b\tilde{m}^3 + c\tilde{m}^5 = 0, \quad (2.8)$$

$$\left. \frac{\partial^2(\Delta F)}{\partial m^2} \right|_{\tilde{m}} = a + 3b\tilde{m}^2 + 5c\tilde{m}^4 = -4a - 2b\tilde{m}^2 > 0, \quad (2.9)$$

se obtienen tres posibles fases despejando el parámetro de orden de (2.8),

$$\tilde{m}_0 = 0, \quad \tilde{m}_\pm^2 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c}. \quad (2.10)$$

La estabilidad de las fases viene dada por el signo de la segunda derivada de la energía libre:

1. Fase I. Para el primer valor $\tilde{m}_0 = 0$ la derivada segunda es

$$\left. \frac{\partial^2(\Delta F)}{\partial m^2} \right|_{\tilde{m}_0} = a, \quad (2.11)$$

para que sea un mínimo el coeficiente a debe ser positivo. Si se cumple que $a > 0$, tenemos que la fase con parámetro de orden nulo es estable. La energía libre es igual a la de la fase simétrica, $F = F_0(T, H)$.

2. Fase II. En el caso de \tilde{m}_+ ,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2(\Delta F)}{\partial m^2} \right|_{\tilde{m}_+} &= -4a - 2b \left(\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \right) = \sqrt{b^2 - 4ac} \frac{\sqrt{b^2 - 4ac} - b}{c} \\ &= 2\sqrt{b^2 - 4ac} \tilde{m}_+^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Para que exista esta fase han de verificarse las dos condiciones siguientes:

$$b^2 - 4ac > 0, \quad \sqrt{b^2 - 4ac} > b, \quad (2.13)$$

que imponen tanto que los valores que minimizan la energía sean reales como que la segunda derivada sea positiva. La fase será estable cuando se verifiquen las condiciones de (2.13): ($a < 0, b > 0$) o, también, $b < 0, \forall a$, siempre y cuando se cumpla $b^2 - 4ac > 0$. La energía libre toma el siguiente valor,

$$\Delta F_+ = \frac{a}{2}\tilde{m}_+^2 + \frac{b}{4}\tilde{m}_+^4 + \frac{c}{6}\tilde{m}_+^6 = \tilde{m}_+^2 \left(\frac{a}{3} + \frac{b}{12}\tilde{m}_+^2 \right). \quad (2.14)$$

3. Fase III. Por último, si la magnetización es \tilde{m}_- ,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2(\Delta F)}{\partial m^2} \right|_{\tilde{m}_-} &= -4a - 2b \left(\frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \right) = \sqrt{b^2 - 4ac} \frac{\sqrt{b^2 - 4ac} + b}{c} \\ &= -2\sqrt{b^2 - 4ac} \tilde{m}_-^2 \leq 0, \end{aligned} \quad (2.15)$$

independientemente del valor de los coeficientes a y b la segunda derivada es negativa o nula. Esta fase existe cuando

$$b^2 - 4ac > 0, \quad \sqrt{b^2 - 4ac} < -b, \quad (2.16)$$

es decir, si ($b < 0, a > 0$) y el radicando es positivo. El valor de la energía libre es

$$\Delta F_- = \frac{a}{2}\tilde{m}_-^2 + \frac{b}{4}\tilde{m}_-^4 + \frac{c}{6}\tilde{m}_-^6 = \tilde{m}_-^2 \left(\frac{a}{3} + \frac{b}{12}\tilde{m}_-^2 \right), \quad (2.17)$$

que siempre es positivo cuando exista esta fase III,

$$\sqrt{b^2 - 4ac} + b < 0 \Rightarrow -b(\sqrt{b^2 - 4ac} + b) > 0, \quad (2.18)$$

$$\frac{a}{3} + \frac{b}{12}\tilde{m}_-^2 = \frac{a}{3} + \frac{-b^2 - b\sqrt{b^2 - 4ac}}{24c} > 0. \quad (2.19)$$

En la Fig. 3 presentamos una figura cualitativa de la energía libre como función del parámetro de orden, para distintos valores de los parámetros a , b y c . En el caso de un sistema magnético, al igual que en la Fig. 1, tenemos un sistema ferromagnético con una magnetización espontánea cuando ($a < 0, b > 0$), y un estado paramagnético con magnetización nula cuando ($a > 0; b > 0$). Este resultado concuerda con las situaciones

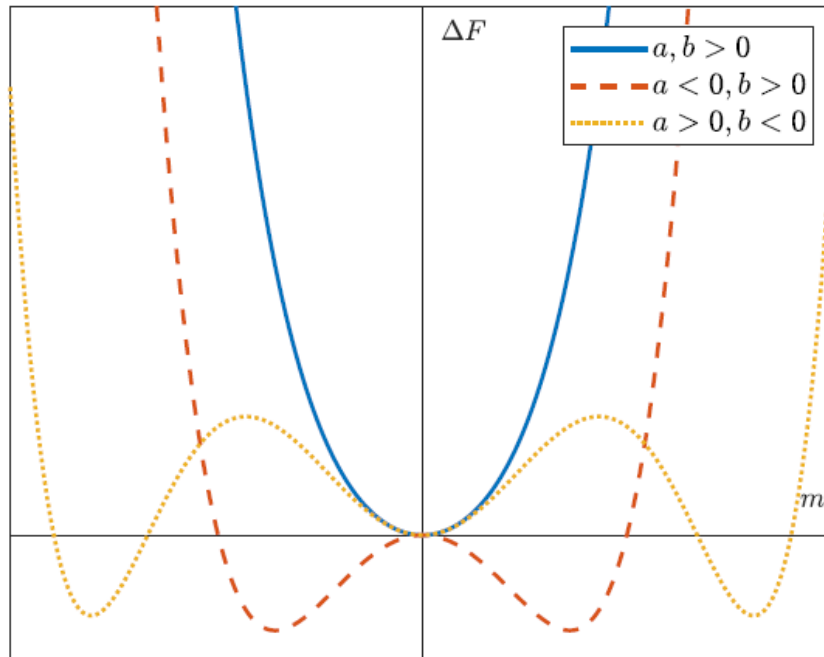


Figura 3. Energía libre en función del parámetro de orden para un desarrollo hasta sexto orden. Se han escogido valores de los coeficientes tales que cumplen las condiciones de mínimos y máximos de las distintas fases. La curva en la que ambos coeficientes son positivos presenta un único mínimo en $m = 0$, correspondiente a la fase I. En el caso $(a < 0, b > 0)$ tenemos mínimos simétricos para $m = \pm\tilde{m}_+$, como ya vimos en la Fig. 1, correspondientes a la fase ferromagnética. Por último, para el caso $(a > 0, b < 0)$ tenemos dos posibles fases: esta curva tiene un mínimo en $m = 0$ ya que $a > 0$, después tenemos dos máximos para $m = \pm\tilde{m}_-$, correspondientes a la fase III (inestable), que separan el mínimo con $m = 0$ de los dos mínimos con $m = \pm\tilde{m}_+$ de la fase II. Para los valores considerados de a y b la fase II, con $m = \pm\tilde{m}_+$, corresponde al mínimo absoluto de la energía libre y por tanto es la fase termodinámicamente estable, dejando la fase I como metaestable.

físicas descritas en la sección anterior, en las que el término de sexto orden en ΔF puede despreciarse, presentado en la Fig. 2. Cuando ($a > 0, b < 0$), si se cumplen las condiciones de (2.13), hay dos fases localmente estables, la fase desordenada con $m = 0$ y una fase ordenada con $m = \tilde{m}_+$. El mínimo absoluto depende de la relación entre los coeficientes, en el caso de la Fig. 3 se ha escogido de manera que la fase II sea la más estable.

La Fig. 4 muestra el diagrama de fases en el plano (a, b) dividido en regiones dependiendo de la existencia de las distintas fases. La recta $a = 0$ nos divide el plano según la existencia de la fase I: en la región B1 y B2 para $a < 0, \forall b$, solo existe la fase II, mientras que para $a > 0$ la fase I siempre existe. Para ($a > 0, b > 0$) estamos en la región A1 donde solo existe la fase I. Para ($a > 0, b < 0$), la curva que separa la región A2 y A3 es el límite de metaestabilidad,

$$b^2 - 4ac > 0 \Rightarrow b = -2(ac)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.20)$$

por debajo de esta curva, en la región A3, coexisten las tres fases siendo la fase I estable y la fase II metaestable. Por otro lado, para ($a > 0, b < 0$) también tenemos la curva que marca el cambio de estabilidad entre la fase I y II. Igualando las energías libres de ambas fases obtenemos la línea de transición de primer orden,

$$\Delta F_0 = \Delta F_+ \Rightarrow \tilde{m}_+^2 \left(\frac{a}{3} + \frac{b}{12} \tilde{m}_+^2 \right) = 0, \quad b = -4 \left(\frac{ac}{3} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.21)$$

que delimita la regiones A3 y B3. En esta última la fase II es estable, siendo la fase I metaestable. Las condiciones de estabilidad y existencia de cada fase anteriormente calculadas quedan recogidas en la Tabla 1.

Las transiciones de fase también se pueden estudiar mediante la Fig. 4. La recta $a = 0$ para $b > 0$ (línea continua verde) separa las regiones A1 y B1, definiendo así una línea de puntos críticos entre la fase I y II. Sobre esa línea, las respectivas energías libres coinciden ya que $\Delta F_0 = \Delta F_+$, esto es,

$$\tilde{m}_+^2 \left(\frac{a}{3} + \frac{b}{12} \tilde{m}_+^2 \right) = 0, \quad (2.22)$$

porque $\tilde{m}_+ = \tilde{m}_0 = 0$. Luego hay un cambio continuo de la magnetización, y por lo tanto, $a = 0, b > 0$, es una línea de transición de segundo orden. Por otra parte, (2.22) predice que las energías libres de las fases I y II también son iguales cuando el término entre paréntesis se anula. Esto sucede sobre la línea de transición de primer orden $b = -4(ac/3)^{\frac{1}{2}}$ (línea azul punteada), donde hay un cambio discontinuo de la magnetización

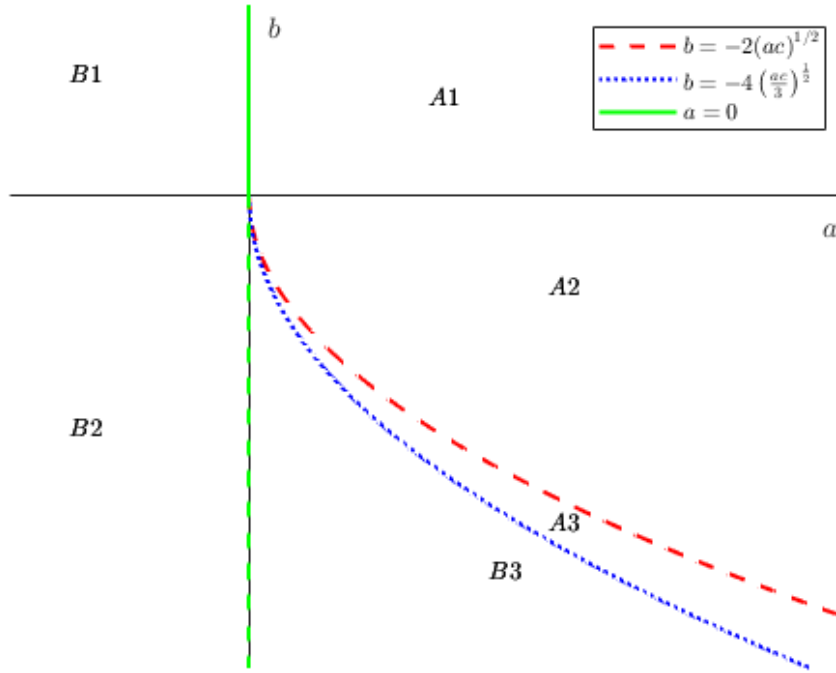


Figura 4. Diagrama de fases en el plano (a, b) . El plano (a, b) se divide en distintas regiones dependiendo de las fases que haya y su estabilidad. Las regiones están separadas tanto por los ejes como por las líneas de coexistencia de las fases. Las regiones denominadas A son aquellas en las que la fase estable es la I, mientras que las regiones B tienen como fase estable la II. La recta $a = 0$ (verde continua) es la línea de transición de segundo orden, corresponde a un cambio entre la fase paramagnética y ferromagnética, como vimos en la subsección anterior. La curva $b = -2(ac)^{\frac{1}{2}}$ (roja discontinua) es la línea límite de metaestabilidad, en la región A2 solo existe la fase I, mientras que en la región A3 existen todas. La curva $b = -4\left(\frac{ac}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$ (azul punteada) es la línea de transición de primer orden que separa las regiones A3 y B3: sobre esta línea fase I pasa de ser estable (en A3) a metaestable (en B3). Por último, la recta $a = 0, b < 0$ (verde discontinua) es otra línea de límite de metaestabilidad: en la región B3 hay coexistencia de fases, mientras que en B2 solo existe la fase II.

porque $\tilde{m}_{\pm}^2 = -4a/b \neq 0$.

Bajo la línea del límite de metaestabilidad $b = -2(ac)^{\frac{1}{2}}$ (línea roja discontinua) aparecen las fases II y III, la fase III es siempre inestable mientras que la fase II es (al menos) localmente estable. En las regiones A3 y B3 tenemos, por tanto, dos fases localmente estables, la fase I y la fase II. En la región A3 el mínimo absoluto de la energía libre corresponde a la fase I, siendo la fase II metaestable, mientras que en la región B3 los papeles se invierten. El cambio de estabilidad se produce sobre la línea de transición de

| Región | Definición | Fases | Estable | Inestable | Metaestable |
|--------|--------------------------------------|----------|---------|-----------|-------------|
| A1 | $a > 0, b > 0$ | I | I | Ninguna | Ninguna |
| A2 | $a > 0, b < 0, b^2 - 4ac < 0$ | I | I | Ninguna | Ninguna |
| A3 | $a > 0, b < 0, b^2 - 4ac > 0$ | I,II,III | I | III | II |
| B1 | $a < 0, b > 0$ | II | II | Ninguna | Ninguna |
| B2 | $a < 0, b < 0$ | II | II | Ninguna | Ninguna |
| B3 | $a > 0, b < 0, \sqrt{b^2 - 4ac} > b$ | I,II,III | II | III | I |

Tabla 1. Estabilidad de las fases en función de la relación entre los coeficientes.

primer orden $b = -4 \left(\frac{ac}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$ ya que ΔF_+ , dada por (2.14), se anula y, por tanto, las fases I y II coexisten sobre esta línea.

El origen del plano (a, b) corresponde al punto tricrítico donde las tres fases son idénticas y las magnetizaciones son iguales $m_0 = \tilde{m}_+ = \tilde{m}_- = 0$. La línea de primer orden termina en el punto tricrítico $a = b = 0$ y continúa por la de segundo orden $a = 0, b > 0$. El punto tricrítico entonces se define como el punto de las líneas de transición en el que b se anula.

2.3 Cristales bidimensionales: grafeno

El objetivo de este trabajo es el estudio del fenómeno de “buckling” del grafeno mediante un modelo sencillo. Por ello se va a dar una breve introducción de qué es y qué propiedades tiene el grafeno, además de estudiar su estabilidad como sólido cristalino.

2.3.1 Introducción al grafeno

El grafeno es un material que se descubrió en 2004 por los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov. En su primer artículo, se habla sobre unas películas muy finas de carbono con una gran capacidad de conducción, cuyas propiedades se explicaban correctamente mediante un modelo bidimensional [3]. Posteriormente se encontraron otras propiedades relevantes, como la transparencia o ser buen conductor de calor [4].

La estructura del grafeno, tal y como se muestra en la Fig. 5, consiste en láminas de carbono con un empaquetamiento hexagonal compacto, cada carbono se enlaza a otros tres en un mismo plano, apareciendo como un material estrictamente bidimensional. Esta observación incumple las predicciones teóricas conocidas sobre las redes cristalinas: de acuerdo con el teorema de Mermin-Wagner [5], las fluctuaciones de longitudes de onda lar-

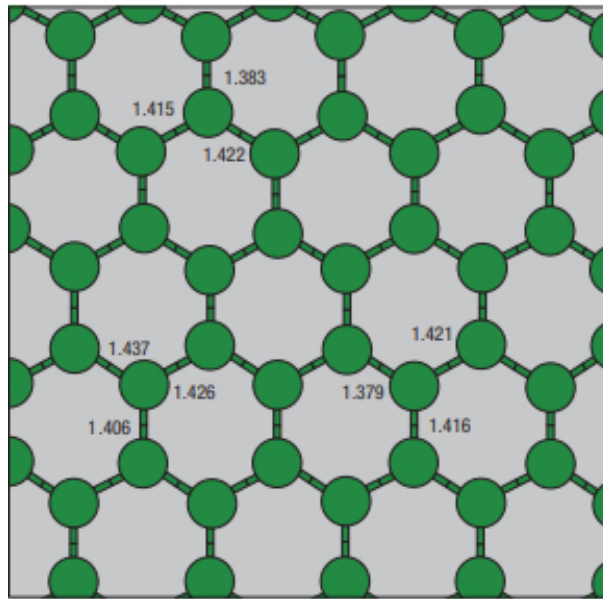


Figura 5. Estructura de la red de una lámina grafeno. La red está compuesta únicamente por átomos de carbono en un plano, cada uno enlazado de forma covalente con sus tres vecinos más próximos. Tomada de [6].

gas rompen el orden de largo alcance para cristales bidimensionales como el grafeno. Este mismo resultado puede obtenerse con argumentos basados en la teoría de fluctuaciones de Landau, como veremos en la sección siguiente.

A pesar de los resultados teóricos, el grafeno es un cristal estable. Una explicación cualitativa es que los cristales tipo grafeno se estabilizan debido a que las fluctuaciones térmicas que provocan desplazamientos de los átomos de carbono respecto sus posiciones de equilibrio no son puramente bidimensionales [6]. Los experimentos mediante la microscopía de efecto túnel prueban la existencia de estos desplazamientos tridimensionales

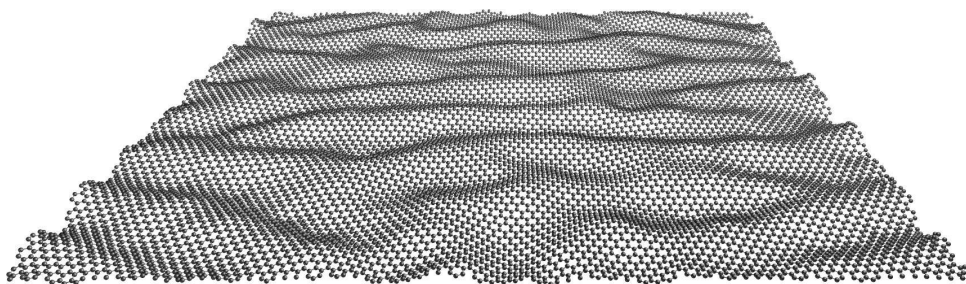


Figura 6. Simulación del fenómeno de “rippling” en el grafeno. Las fluctuaciones provocan desplazamientos tridimensionales que son capaces de estabilizar el cristal, que deja de ser estrictamente plano. Tomada de [7].

nales en el cristal, a este fenómeno se le denominó “rippling”. La Fig. 6 nos muestra una lámina de grafeno donde los desplazamientos pueden ser también perpendiculares al plano que contiene al cristal, consiguiendo estabilizar el sólido. El fenómeno de “rippling” se ha estudiado con un modelo sencillo de tipo Ising, dando una buena estimación del comportamiento colectivo del grafeno [8].

Otros experimentos demostraron que el grafeno, bajo ciertas condiciones, presenta una transición de un estado plano (“rippled”) hasta un estado combado, este fenómeno se denomina “buckling” [8]. El objetivo de este trabajo es analizar el modelo propuesto en [9] para explicar el fenómeno de “buckling”, caracterizándolo como una transición de fase.

2.3.2 Estabilidad de cristales bidimensionales

Como se mencionó en la sección anterior, el grafeno es un sistema estable gracias al fenómeno de “rippling” que provoca que no sea un material estrictamente plano. Es interesante dar una explicación de por qué no es posible que un cristal puramente bidimensional sea estable. El enfoque de esta sección se basa en la teoría de fluctuaciones de Landau, véase el apartado 137 de [2]; otro enfoque alternativo es el denominado teorema de Mermin-Wagner [5].

Consideremos un sólido cristalino en equilibrio cuyos átomos pueden desplazarse de sus puntos de equilibrio, debido a las fluctuaciones térmicas. El vector de desplazamiento de una pequeña región del cristal alrededor del punto \mathbf{r} es

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.23)$$

donde hemos hecho un desarrollo en la base de Fourier, \mathbf{k} son los posibles vectores de onda. Definimos el hipervolumen del cristal como $\Omega = L^d$, donde L es una longitud y d indica las dimensiones del sólido. Por simplicidad, estamos considerando que las dimensiones del mismo en las d direcciones son idénticas. El cambio total de la energía libre que sufre el sistema debido a las fluctuaciones es

$$\Delta F = \int (f(\mathbf{u}) - f_{eq}) d^d \mathbf{r}, \quad (2.24)$$

donde el integrando representa la variación de la densidad de energía libre por unidad de volumen respecto de la situación de equilibrio. La densidad de energía libre se calcula

mediante un desarrollo de potencias de \mathbf{u} , pero la variación $\Delta f \equiv f(\mathbf{u}) - f_{eq}$ debe anularse para un desplazamiento $\mathbf{u} = \text{cte}$, correspondiente a una traslación rígida del sistema. En consecuencia, el desarrollo lo hacemos en las derivadas de los desplazamientos $\frac{\partial u_j}{\partial r_i} = \partial_i u_j$ alrededor de un punto de equilibrio,

$$\Delta f(\mathbf{u}) = B_{lm} \partial_l u_m + \frac{1}{2} A_{lm pq} \partial_l u_m \partial_p u_q + \dots \cong \frac{1}{2} A_{lm pq} \partial_l u_m \partial_p u_q, \quad (2.25)$$

usando la notación de Einstein de índices repetidos. Los coeficientes lineales B_{lm} se anulan por hacer el desarrollo alrededor de un mínimo. Si despreciamos los términos del orden superior a dos, la variación de la densidad de energía libre depende únicamente de los términos cuadráticos acompañados por una serie de constantes que dependen de las derivadas de segundo orden.

La aproximación armónica hecha en $\Delta f(\mathbf{u})$, junto al desarrollo de Fourier de los desplazamientos de (2.23), implica que

$$\Delta f(\mathbf{u}) = \frac{1}{2} A_{lm pq} \sum_{\mathbf{k}} i k_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{m\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} i k'_p e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} u_{q\mathbf{k}'}. \quad (2.26)$$

Al integrar esta densidad de energía libre sobre todo el volumen obtenemos la variación de energía libre total,

$$\begin{aligned} \Delta F(\mathbf{u}) &= \int \Delta f(\mathbf{u}) d^d \mathbf{r} = -\frac{1}{2} A_{lm pq} \int d^d \mathbf{r} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} k_l k'_p u_{m\mathbf{k}} u_{q\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \\ &= -\frac{1}{2} A_{lm pq} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} k_l k'_p u_{m\mathbf{k}} u_{q\mathbf{k}'} \Omega \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'} \\ &= \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{k}} k_l k_p A_{lm pq} u_{m\mathbf{k}} u_{q-\mathbf{k}} = \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{mq}(\mathbf{k}) u_{m\mathbf{k}} u_{q\mathbf{k}}^*. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Hemos usado que, debido a la periodicidad de la exponencial compleja, la integral espacial se anula excepto para aquellos valores de los vectores de onda que hagan el exponente cero. Los coeficientes que acompañan a los desplazamientos en la base de Fourier son

$$\Phi_{mq}(\mathbf{k}) = k_l k_p A_{lm pq}, \quad (2.28)$$

que son los elementos de matriz de un tensor de orden 2, funciones cuadráticas del vector \mathbf{k} . Nótese que el sumatorio sobre los vectores de onda no tiene contribución del modo $\mathbf{k} = 0$. Esto tiene sentido físicamente, ya que este modo corresponde a una traslación rígida del sistema que no contribuye al cambio de energía libre.

A partir de la expresión (2.27) podemos calcular las fluctuaciones de las componentes de Fourier del vector desplazamiento,

$$\langle \mathbf{u}_{m\mathbf{k}} \mathbf{u}_{q\mathbf{k}}^* \rangle = \frac{k_B T}{\Omega} \Phi_{mq}^{-1}(\mathbf{k}), \quad \mathbf{k} \neq \mathbf{0}, \quad (2.29)$$

donde Φ_{mq}^{-1} son las componentes del tensor inverso de Φ_{mq} . Este resultado puede ser reescrito teniendo en cuenta que Φ_{mq} es bilineal en \mathbf{k} ,

$$\langle \mathbf{u}_{m\mathbf{k}} \mathbf{u}_{q\mathbf{k}}^* \rangle = \frac{k_B T}{\Omega} \frac{\psi_{mq}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}})}{k^2}, \quad (2.30)$$

donde se ha extraído la dependencia cuadrática con \mathbf{k} mediante un tensor ψ , cuyas componentes ψ_{mq} dependen únicamente de la dirección del vector de onda, esto es, del unitario $\mathbf{e}_{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/k$.

Queremos estudiar las fluctuaciones del campo de desplazamientos: la integral del módulo cuadrado de los desplazamientos sobre todo el volumen es

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int d^d \mathbf{r} |\mathbf{u}(\mathbf{r})|^2 &= \frac{1}{\Omega} \int d^d \mathbf{r} \sum_m |\mathbf{u}_m(\mathbf{r})|^2 \\ &= \frac{1}{\Omega} \int d^d \mathbf{r} \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \mathbf{u}_{m\mathbf{k}} \mathbf{u}_{m\mathbf{k}'}^* e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = \sum_m \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{m\mathbf{k}} \mathbf{u}_{m\mathbf{k}}^* = \sum_m \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{u}_{m\mathbf{k}}|^2, \end{aligned} \quad (2.31)$$

que es la identidad de Parseval [10]. Si hacemos el valor medio obtenemos

$$\frac{1}{\Omega} \int d^d \mathbf{r} \langle |\mathbf{u}(\mathbf{r})|^2 \rangle = \sum_m \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \langle |\mathbf{u}_{m\mathbf{k}}|^2 \rangle = k_B T \sum_m \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{\psi_{mm}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}})}{k^2}, \quad (2.32)$$

donde hemos sustituido el valor medio de las componentes Fourier usando (2.30), los sumandos solo dependen de los elementos diagonales del tensor ψ y del inverso del módulo cuadrado de k .

Para las redes cristalinas que estamos considerando, los vectores de onda son discretos, de ahí que tengamos una suma sobre \mathbf{k} . En el límite de tamaño grande, la diferencia entre dos vectores de onda consecutivos es del orden de L^{-1} , y por tanto, el sumatorio sobre \mathbf{k} puede sustituirse por una integral. Es importante tener en cuenta que $|\mathbf{k}|$ no puede ser mayor que un cierto valor $k_{max} = \frac{2\pi}{a}$, donde a es el tamaño típico de la red cristalina. En el Apéndice B se desarrollan con más detalle estas ideas para el caso concreto de una red cuadrada.

Por tanto, en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$) el sumatorio sobre \mathbf{k} tiende a una

integral,

$$\sum_{\mathbf{k}=0} \frac{\psi_{mm}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}})}{k^2} = \int d^d \mathbf{k} \frac{\psi_{mm}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}})}{k^2} = \int_0^{k_{max}} dk k^{d-1} \frac{1}{k^2} \int d\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \psi_{mm}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}}), \quad (2.33)$$

su convergencia depende de la dimensión del sólido. En el caso de una red bidimensional, como el grafeno, presenta problemas de convergencia ya que el límite inferior tiende a cero y la integral presenta una divergencia de tipo logarítmico. En estricto rigor, para una longitud L suficientemente grande distinta de infinito, tendríamos un k mínimo distinto de cero. Esto llevaría a que en un sistema finito podríamos tener unas fluctuaciones no problemáticas, ya que al ser una divergencia logarítmica la integral diverge lentamente.

El análisis obtenido demuestra que para cristales estrictamente bidimensionales o incluso unidimensionales, las fluctuaciones de los desplazamientos serían tan grandes que romperían la simetría del cristal. En el caso del grafeno, gracias al fenómeno del “rippling”, la integral converge ya que las fluctuaciones son tridimensionales, y por tanto el sistema se estabiliza.

3 Aplicación a un modelo de “buckling” en grafeno

3.1 Transición “rippled-buckled” en grafeno: descripción del experimento

Los fenómenos de “rippling” y “buckling” del grafeno son dos temas de investigación muy activos en la actualidad. Los experimentos realizados muestran que al calentarlo localmente se induce una transición de “rippling” (grafeno plano o corrugado) a “buckling” (grafeno combado) en las láminas de grafeno [8]. Esta transición es antintuitiva ya que al calentar un material normalmente se llega a un estado más desordenado que el anterior; en cambio, el grafeno pasa de un estado plano a un estado combado más ordenado.

Los microscopios de efecto túnel trabajan usando una punta muy fina que se acerca a la muestra hasta que los electrones del material son capaces de saltar hacia la punta generando una corriente inducida I_0 . Al aplicar una diferencia de potencial V podemos controlar la altura de la punta del microscopio, pudiendo conseguir imágenes de superficies atómicas siguiendo este método: obligamos a que I_0 se mantenga constante, variando V de manera que la distancia entre la punta y la muestra no se vea alterada. La transición del grafeno al estado combado se investigó usando este procedimiento [8], ya que con el voltaje y la intensidad se puede controlar localmente la temperatura (calentamiento por efecto Joule).

Los resultados del experimento se muestran en la Fig. 7, donde la altura de la punta Z nos proporciona el estado del grafeno en función de V e I_0 . Para intensidades bajas hay una dependencia aproximadamente lineal y reversible con el voltaje (líneas rojas), es decir, al subir o bajar V la muestra se comba uniformemente y somos capaces de volver al estado anterior, estamos aún en la fase plana/ondulada. Por otro lado, conforme la intensidad aumenta puede haber una transición para tensiones altas (línea negra), obsérvese el salto en la altura Z cuando el voltaje sobrepasa 2.5V. Esto significa que hemos alcanzado una temperatura local suficiente como para que la fase combada sea la más estable. Tras alcanzar la fase combada, disminuir el voltaje a cero no devuelve la lámina de grafeno a la fase ondulada: el comportamiento observado en este caso es claramente irreversible.

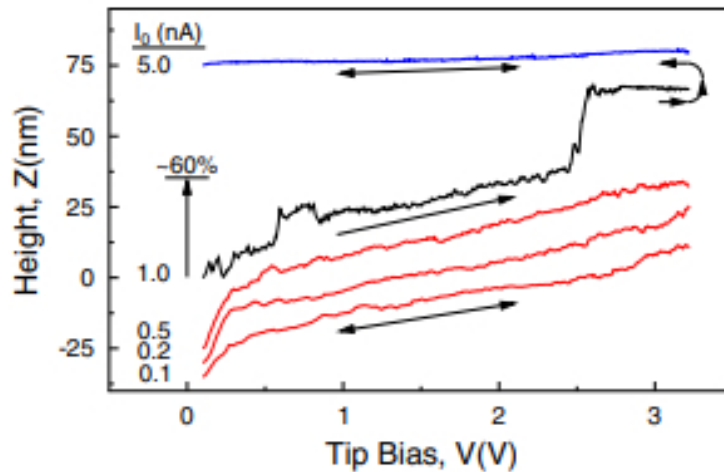


Figura 7. Altura de la punta de STM sobre grafeno frente a la tensión aplicada para distintas intensidades de corriente [8]. Las curvas rojas representan el estado plano. Al aumentar el voltaje, la altura Z aumenta pero este combado es reversible: al disminuir el voltaje, Z vuelve a decrecer a cero. La curva negra indica cuando se produce la transición del estado plano al estado combado: al aumentar el voltaje, Z cambia discontinuamente al alcanzar un voltaje de, aproximadamente, 2,5V. La curva azul representa la evolución de la altura una vez que se ha producido la transición: si disminuimos el voltaje a cero, Z no decrece a cero sino que permanece básicamente constante. El combado es irreversible, aumentar o disminuir el voltaje no cambia Z .

3.2 Modelo sencillo para la transición “rippled-buckled”

Por simplicidad, consideramos una red cristalina monodimensional que consiste en una cadena de átomos, interconectados por muelles lineales, que pueden moverse perpendicularmente al plano que los contiene. Cada nudo de la red tiene asociado una variable denominada pseudoespín que representa los grados internos de libertad.

El significado físico del pseudoespín proviene del enlace libre que tienen los átomos de carbono perpendicular al plano: el electrón libre es capaz de ejercer una fuerza sobre el grafeno que depende de los desplazamientos de los átomos de la red respecto del equilibrio y del resto de electrones no enlazantes del material. Por simplicidad, podemos pensar que este enlace libre puede estar en dos estados (por encima/por debajo de la lámina). En consecuencia, debido a sus atributos análogos al espín denominamos así a esta variable. Por lo tanto, la fuerza ejercida por el pseudoespín va a ser la responsable del desplazamiento vertical; para caracterizarla vamos a tener en cuenta tanto el acoplamiento entre pseudoespines y desplazamientos, como una interacción antiferromagnética entre pseudoespines vecinos (modelo muy simplificado de repulsión coulombiana).

El hamiltoniano que describe nuestra cadena lineal de espines es

$$\mathcal{H}(\mathbf{u}, \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma}) = \sum_{j=0}^N \left[\frac{p_j^2}{2m} + \frac{k}{2} (u_{j+1} - u_j)^2 - f u_j \sigma_j + J \sigma_{j+1} \sigma_j \right], \quad (3.1)$$

donde u_j y p_j , para $j = 1, \dots, N$, son los desplazamientos verticales de los átomos de la cadena y sus momentos conjugados, respectivamente, y $\sigma_j = \pm 1$ son las variables de pseudoespín. Además del término cinético de cada átomo, tenemos: (i) la interacción armónica entre primeros vecinos de las variables elásticas, $k(u_{j+1} - u_j)^2$, (ii) la interacción entre las variables internas y elásticas, que es el acoplamiento entre los fonones de la red y los pseudoespines, $-f u_j \sigma_j$, y (iii) la interacción antiferromagnética entre los espines de los primeros vecinos, $+J \sigma_{j+1} \sigma_j$. Las condiciones de contorno imponen que los límites de la cadena estén sujetos, $u_0 = p_0 = u_{N+1} = p_{N+1} = 0$.

En equilibrio, la densidad de probabilidad de encontrar al sistema en una cierta configuración $(\mathbf{u}, \mathbf{p}, \boldsymbol{\sigma})$ es $e^{-\frac{\mathcal{H}}{T}}/Z$, donde Z es la función de partición y hemos puesto $k_B = 1$. Las magnitudes que definen la configuración estable son la temperatura T y el acoplamiento entre espines J . Definimos así unas nuevas variables adimensionalizadas en función de $T_0 = \frac{f^2 N^2}{k \pi^2}$ (la temperatura mínima a la cual la fase plana es estable para $J = 0$ [11]),

$$\kappa = \frac{J}{T_0}, \quad \theta = \frac{T}{T_0}. \quad (3.2)$$

En este trabajo estudiaremos las diferentes fases del modelo en equilibrio, no la evolución temporal. En el límite $N \gg 1$ podemos introducir un límite continuo con una nueva variable $x = \frac{i}{N} \in [0, 1]$ [12]. Los desplazamientos verticales \mathbf{u} podemos reescribirlos en esta aproximación como una función $u(x)$, por lo tanto si calculamos la probabilidad en función de la energía libre,

$$\mathcal{P} \propto \exp\{-F[u(x); \theta, \kappa]/\theta\}, \quad (3.3)$$

$$F[u(x); \theta, \kappa] = N \int_0^1 dx f(u, u'; \theta, \kappa), \quad (3.4)$$

recuperamos una expresión análoga a la que vimos en la introducción; la energía libre es un funcional de los desplazamientos, siendo $f(u, u'; \theta, \kappa)$ la energía libre (local) por unidad

de longitud. El valor de esta densidad lineal de energía libre es

$$f(u, u'; \theta, \kappa) = \frac{(u')^2}{2\pi^2} - \theta \ln \zeta \left(\frac{u}{\theta}, \frac{\kappa}{\theta} \right), \quad (3.5)$$

$$\zeta \left(\frac{u}{\theta}, \frac{\kappa}{\theta} \right) = \exp \left(-\frac{\kappa}{\theta} \right) \cosh \frac{u}{\theta} + \exp \left(\frac{\kappa}{\theta} \right) \sqrt{1 + \exp \left(-\frac{4\kappa}{\theta} \right) \sinh^2 \frac{u}{\theta}}, \quad (3.6)$$

donde $\zeta \left(\frac{u}{\theta}, \frac{\kappa}{\theta} \right)$ es la función de partición de los pseudoespines por unidad de longitud, esta se puede obtener a través del método de la matriz de transferencia [13].

3.2.1 Ecuación de Euler-Lagrange para el perfil de equilibrio

En primer lugar, en este trabajo vamos a estudiar las fases del grafeno en equilibrio, para posteriormente analizar las transiciones que pueden ocurrir entre las distintas fases.

Los perfiles de la cadena de grafeno los vamos a obtener a través ecuaciones de Euler-Lagrange usando teoría de bifurcaciones. La ecuación de Euler-Lagrange que rige el estado del grafeno en el equilibrio es

$$\frac{1}{\pi^2} u_{eq}'' = -\mu(u_{eq}; \theta, \kappa), \quad u_{eq}(0) = u_{eq}(1) = 0, \quad (3.7)$$

donde

$$\mu(u_{eq}; \theta, \kappa) = -\frac{\partial f(u, u'; \theta, \kappa)}{\partial u} = \frac{e^{-\frac{2\kappa}{\theta}} \sinh \frac{u}{\theta}}{\sqrt{e^{-\frac{4\kappa}{\theta}} \sinh^2 \frac{u}{\theta} + 1}}, \quad (3.8)$$

es el valor local de la magnetización, en el límite continuo que estamos considerando el valor medio de cada pseudoespín $\langle \sigma_i \rangle$ tiende a μ . La magnetización total se obtiene integrando μ para toda la cadena,

$$M(\theta, \kappa) = \int_0^1 dx \mu(u_{eq}; \theta, \kappa). \quad (3.9)$$

A pesar de que los desplazamientos $u(x)$ juegan el papel del parámetro de orden de la funcional de la energía libre, el valor de $M(\theta, \kappa)$ nos permite caracterizar las distintas fases que aparecen en el sistema. En la fase plana tenemos magnetización nula, mientras que si $M \neq 0$ sabemos que el sistema está combado. En el artículo [14], la magnetización tiene un valor absoluto, ya que el signo solo discrimina hacia donde se está combando la cadena de átomos, la energía libre no depende del signo de los desplazamientos.

El funcional $F[u]$ debe ser mínimo para asegurar que el perfil de equilibrio $u = u_{eq}(x)$ corresponda a una fase estable del sistema. Para ello, debe cumplirse que: (1) la curva $u_{eq}(x)$ debe ser solución la ecuación de Euler-Lagrange (3.7), y (2) la ecuación de Euler-Lagrange linealizada alrededor de $u_{eq}(x)$,

$$\delta u'' = -\pi^2 \left(\frac{\partial \mu}{\partial u} \right)_{u=u_{eq}} \delta u, \quad \delta u(0) = \delta u(a) = 0, \quad (3.10)$$

debe tener únicamente la solución trivial $\delta u(x) \equiv 0, \forall x$, para cualquier $a \leq 1$. El conjunto (1)-(2) constituye una condición necesaria y suficiente para que $u_{eq}(x)$ minimice el funcional [15].

La ecuación (3.10) se obtiene al desarrollar la ecuación de Euler-Lagrange alrededor del perfil plano de equilibrio $u_{eq} = u_L$, que corresponde a un desplazamiento vertical nulo,

$$u(x) = u_L + \delta u(x) = \delta u(x), \quad (3.11)$$

$$\mu(u(x)) = \mu(u_L) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial u} \right)_{u=u_L} \delta u(x) = \frac{e^{-\frac{2\kappa}{\theta}}}{\theta} \delta u(x). \quad (3.12)$$

Si introducimos el desarrollo en (3.7),

$$\frac{1}{\pi^2} \delta u''(x) = \frac{e^{-\frac{2\kappa}{\theta}}}{\theta} \delta u(x), \quad \delta u(0) = \delta u(a) = 0, \quad (3.13)$$

obtenemos una ecuación diferencial de segundo orden ordinaria de coeficiente constantes. La condición de contorno $\delta u(a) = 0$ proviene de las condiciones necesarias para que la solución sea un mínimo del funcional $F[u]$. La solución de esta ecuación es

$$\delta u(x) = A \operatorname{sen} \left(\frac{\exp(-\frac{\kappa}{\theta})}{\sqrt{\theta}} \pi x \right) + B \cos \left(\frac{\exp(-\frac{\kappa}{\theta})}{\sqrt{\theta}} \pi x \right), \quad (3.14)$$

cuyos coeficientes se pueden obtener al imponer las condiciones de contorno, $\delta u(0) = B = 0$, mientras que usando $\delta u(a) = 0$ se tiene que

$$\delta u(a) = A \operatorname{sen} \left(\frac{\exp(-\frac{\kappa}{\theta})}{\sqrt{\theta}} \pi a \right) = 0. \quad (3.15)$$

La constante A no puede ser igual a cero porque volveríamos a obtener la solución plana,

por lo tanto la función seno debe anularse, el argumento debe ser

$$\frac{\exp\left(-\frac{\kappa}{\theta}\right)}{\sqrt{\theta}} a = n \quad n \in \mathbb{N}, \quad a \leq 1. \quad (3.16)$$

La relación anterior, además de indicar el número de soluciones del problema, nos va a proporcionar que solución va a corresponder al mínimo del funcional gracias a (3.10), por tanto sabremos qué fase es la estable. Consideremos $n = 1$ (la primera solución distinta de la plana), si $\theta^{-1/2} \exp(-\kappa/\theta) < 1$ la única solución del sistema es la trivial ya que para $a = 1$ (el máximo de la cadena) no se ha cumplido la condición (3.16). En el caso $\theta^{-1/2} \exp(-\kappa/\theta) > 1$ hay al menos otra solución distinta de la trivial y, por tanto, podemos encontrar otro mínimo para el funcional que corresponde al mínimo absoluto.

La ecuación (3.16) particularizada para $n = 1$, define una curva denominada curva de bifurcación en el espacio de nuestras variables de nuestras variables termodinámicas. Esta curva, mostrada en la Fig. 8, divide el plano (κ, θ) en las regiones: (i) la región I, cuyos puntos están por encima de la curva y donde solo existe la fase plana L, y (ii) la región II, donde la fase combada B+ es estable y la fase plana existe pero es inestable. Los puntos (κ_b, θ_b) que satisfacen la curva cumplen la siguiente ecuación,

$$\kappa_b = -\frac{1}{2}\theta_b \ln \theta_b, \quad (3.17)$$

cuyo máximo corresponde al punto $N((2e)^{-1}, e^{-1})$. Para $\kappa > \kappa_N$ solo existe la fase plana, mientras que si $\kappa < \kappa_N$ dependiendo de la temperatura θ estaremos en una de las dos regiones.

3.2.2 Bifurcación del perfil plano

Hasta ahora hemos estudiado las fases del sistema en equilibrio, es decir, el comportamiento lejos de la curva de bifurcación que delimita las regiones donde, en primera instancia, conocemos las fases en el plano (κ, θ) .

Estudiamos las transiciones de fase con la densidad de energía libre $f(u, u'; \kappa, \theta)$. Para ello, vamos a desarrollarla en función de los desplazamientos verticales alrededor del perfil

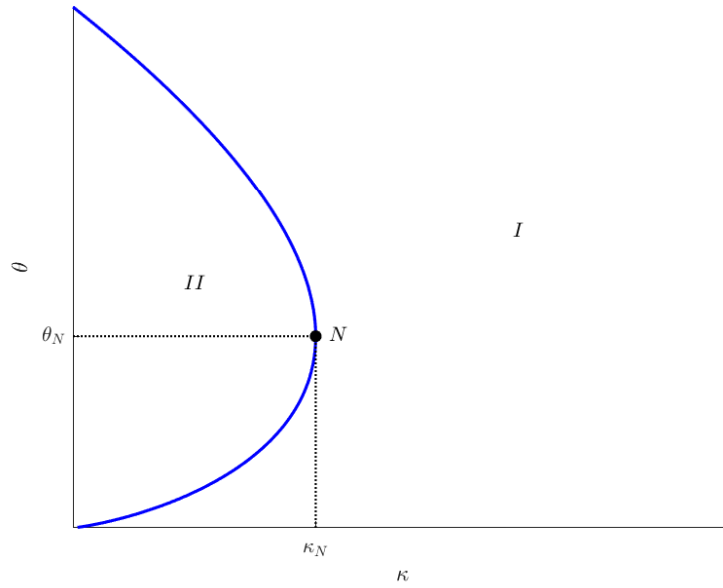


Figura 8. Curva de bifurcación en el plano (κ, θ) . La curva $\kappa_b = -\frac{1}{2}\theta_b \ln \theta_b$ separa las regiones I y II. El máximo de la curva corresponde al punto $N((2e)^{-1}, e^{-1})$.

plano,

$$f(u, u'; \kappa, \theta) = \frac{(u')^2}{2\pi^2} + f(0, 0; \kappa, \theta) + \frac{1}{2!} f_2(\kappa, \theta) u^2 + \frac{1}{4!} f_4(\kappa, \theta) u^4 + \frac{1}{6!} f_6(\kappa, \theta) u^6 + O(u^8). \quad (3.18)$$

La densidad de energía libre es invariante ante una transformación de paridad $u \rightarrow -u$ según la ecuación (3.5), por lo tanto en el desarrollo solo aparecen los términos pares. En consonancia con la sección 2.3.2, definimos el cambio en la densidad de energía libre $\Delta f(u, u'; \theta, \kappa) \equiv f(u, u'; \theta, \kappa) - f_L$, donde $f_L = f(0, 0; \kappa, \theta)$ corresponde a la fase plana. Los coeficientes del desarrollo son

$$f_n(\kappa, \theta) = \left. \frac{\partial^n f}{\partial u^n} \right|_{u=0} = - \left. \frac{\partial^{n-1} \mu}{\partial u^{n-1}} \right|_{u=0}, \quad (3.19)$$

que para los tres términos que hemos escrito en (3.18) son

$$\begin{aligned} f_2(\kappa, \theta) &= -\frac{e^{-2\kappa/\theta}}{\theta}, & f_4(\kappa, \theta) &= \frac{e^{-6\kappa/\theta}}{\theta^3} (3 - e^{4\kappa/\theta}) = -f_2^3(\kappa, \theta) (3 - e^{4\kappa/\theta}), \\ f_6(\kappa, \theta) &= -\frac{e^{-10\kappa/\theta}}{\theta^5} (45 - 30e^{4\kappa/\theta} + e^{8\kappa/\theta}) = f_2^5(\kappa, \theta) (45 - 30e^{4\kappa/\theta} + e^{8\kappa/\theta}). \end{aligned} \quad (3.20)$$

Al introducir estos valores en (3.7) obtenemos

$$\frac{1}{\pi^2}u'' = f_2(\kappa, \theta)u + \frac{1}{3!}f_4(\kappa, \theta)u^3 + \frac{1}{5!}f_6(\kappa, \theta)u^5. \quad (3.21)$$

El valor de los coeficientes sobre la curva de bifurcación (κ_b, θ_b) se obtiene usando (3.17),

$$f_{2,b} = -1, \quad f_{4,b} = \frac{3\theta_b^2 - 1}{\theta_b^2}, \quad f_{6,b} = \frac{-45\theta_b^4 + 30\theta_b^2 - 1}{\theta_b^4}. \quad (3.22)$$

Las desviaciones respecto de la curva de bifurcación, dependiendo de su signo, nos indican la región en la que estamos. Introducimos un parámetro ε que nos permite poder medir la magnitud de las pequeñas desviaciones de (κ, θ) respecto (κ_b, θ_b) . Despreciando términos superiores, definimos la desviaciones de $f_2(\kappa, \theta)$ desarrollando κ y θ hasta primer orden,

$$\delta f_2(\kappa, \theta) \equiv f_2(\kappa, \theta) - f_{2,b} = f_{2,b}^{(\kappa)}\delta\kappa + f_{2,b}^{(\theta)}\delta\theta = \frac{2}{\theta_b}\delta\kappa + \frac{1 + \ln \theta_b}{\theta_b}\delta\theta. \quad (3.23)$$

Las desviaciones $\delta\kappa$ y $\delta\theta$ son de orden ε ,

$$\delta\kappa \equiv \kappa(\varepsilon) - \kappa_b = \varepsilon\kappa_1, \quad \delta\theta \equiv \theta(\varepsilon) - \theta_b = \varepsilon\theta_1. \quad (3.24)$$

Los pequeños desplazamientos $u(x)$ debemos reescribirlos en función de ε para poder controlar y cuantificar su valor, para ello vamos a recurrir a un proceso de balance dominante [16]: la solución de la ecuación de Euler-Lagrange anterior se desarrolla en potencias de ε ,

$$u(x) = \varepsilon^\alpha U(x) = \varepsilon^\alpha [U_0(x) + \varepsilon^\beta U_1(x) + \varepsilon^{2\beta} U_2(x) + O(\varepsilon^{3\beta})]. \quad (3.25)$$

Los exponentes $\alpha, \beta \geq 0$ nos indican el valor necesario para que el desarrollo de $u(x)$ en potencias de ε tenga un factor de escala apropiado para la ecuación de Euler-Lagrange, a este método se denomina buscar el límite distinguido. El factor $\varepsilon^\alpha U_0(x)$ es el orden dominante del desarrollo perturbativo que hemos hecho.

Los valores de α y β se deducen introduciendo las series de potencias de ε de $u(x)$ y

$f_2(\kappa, \theta)$ en (3.21),

$$\begin{aligned} \frac{1}{\pi^2} \varepsilon^\alpha (U_o'' + \varepsilon^\beta U_1'') &= (-1 + f_{2,b}^{(\kappa)} \varepsilon \kappa_1 + f_{2,b}^{(\theta)} \varepsilon \theta_1) \varepsilon^\alpha (U_o + \varepsilon^\beta U_1) \\ &+ O(\varepsilon^{\alpha+2}) + O(\varepsilon^{\alpha+2\beta}) + \frac{1}{3!} f_{4,b} \varepsilon^{3\alpha} (U_0^3 + 3\varepsilon^\beta U_0^2 U_1) + O(\varepsilon^{3\alpha+2\beta}) \\ &+ O(\varepsilon^{3\beta+2}) + \frac{1}{5!} f_{6,b} \varepsilon^{5\alpha} U_0^5 + O(\varepsilon^{5\alpha+\beta}). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Al agrupar los términos en potencias iguales de ε obtenemos

$$\begin{aligned} \varepsilon^\alpha &: \frac{1}{\pi^2} U_0'' + U_0, & \varepsilon^{\alpha+\beta} &: \frac{1}{\pi^2} U_1'' - U_1, \\ \varepsilon^{\alpha+1} &: \left[f_{2,b}^{(\kappa)} \kappa_1 + f_{2,b}^{(\theta)} \theta_1 \right] U_0, & \varepsilon^{3\alpha} &: \frac{1}{3!} f_{4,b} U_0^3. \end{aligned} \quad (3.27)$$

El primer término corresponde al orden dominante, el resto de términos vamos a obligarles a que tengan el mismo escalado, suponiendo que todos tengan el mismo peso y no sean despreciables. Al imponer $\varepsilon^{\alpha+\beta} = \varepsilon^{\alpha+1} = \varepsilon^{3\alpha}$ se obtiene $2\alpha = \beta = 1$, por lo tanto los desplazamientos quedan reescritos como $u(x) = \varepsilon^{1/2} U(x)$.¹ Con los escalamientos obtenidos anteriormente, el cambio de la densidad de la energía libre alrededor de la curva de bifurcación tiene el siguiente desarrollo en potencias de ε ,

$$\Delta f(u, u'; \kappa, \theta) = \frac{\varepsilon}{2} \left[\frac{(U')^2}{\pi^2} - U^2 \right] + \varepsilon^2 \left[\varphi_1 \frac{U^2}{2} + \frac{f_{4,b}}{4!} U^4 \right] + O(\varepsilon^3), \quad (3.28)$$

siendo $\varphi_1 = [2\kappa_1 + \theta_1(1 + \ln \theta_b)]/\theta_b$. La ecuación de Euler-Lagrange se obtiene a partir de (3.26),

$$\frac{1}{\pi^2} U_0'' + U_0 = 0, \quad (3.29)$$

$$\frac{1}{\pi^2} U_1'' + U_1 = \varphi_1 U_0 + f_{4,b} U_0^3, \quad (3.30)$$

cuyas condiciones de contorno son $U_j(0) = U_j(1) = 0$, ya que $U(x)$ se anula en los extremos para todo ε . Estas ecuaciones también pueden obtenerse escribiendo la ecuación de Euler-Lagrange para la energía libre (3.28), e insertando en ella el desarrollo (3.25) con $2\alpha = \beta = 1$.

La solución de la primera ecuación es $U_0(x) = A \sin \pi x$. La solución de la ecuación

¹Nótese que en el artículo [14] se hace un desarrollo perturbativo de $U(x)$ y de las desviaciones pequeñas $\delta\kappa$, $\delta\theta$ a través del parámetro ε^2 , de esta manera se evita que el orden dominante sea una potencia fraccionaria y tener que reescalar el problema en la sección siguiente.

(3.30) la obtenemos por ortogonalidad,

$$0 = \int_0^1 dx \left[\frac{1}{\pi^2} U_1'' + U_1 \right] \text{sen } \pi x = \int_0^1 dx [\varphi_1 U_0 + f_{4,b} U_0^3] \text{sen } \pi x, \quad (3.31)$$

y por lo tanto la ecuación resultante es

$$\varphi_1 A + \frac{f_{4,b}}{8} A^3 = 0. \quad (3.32)$$

Las posibles valores de A corresponden a los distintos estados del sistema: la solución $A = 0$ corresponde a la fase plana $u(x) = 0$, en cambio si $A \neq 0$ el sistema se va a combiar siguiendo la ecuación

$$A^2 = -\frac{8\varphi_1}{f_{4,b}} = -8\theta_b \frac{2\kappa_1 + \theta_1(1 + \ln \theta_b)}{3\theta_b^2 - 1} > 0. \quad (3.33)$$

Esta expresión es válida cuando $f_{4,b} \neq 0$ ($\theta_b \neq 1/\sqrt{3}$), lo que es lógico ya que si el coeficiente que acompaña a la potencia de orden cuarto en la energía libre se anula tendríamos que tomar más términos en el desarrollo en ε para reescalar el problema. El punto $\theta_b = 1/\sqrt{3}$, al igual que ocurría en la sección 2.2.2 cuando se anulaba el coeficiente b del término de cuarto orden en la teoría de Landau, veremos que corresponde al punto tricrítico θ_c .

Vamos a analizar la ecuación (3.33) en función de κ únicamente, es decir, dejamos $\theta = \theta_b$ ($\theta_1 = 0$). Si $\theta_b > \theta_c$, para que $A^2 > 0$ es necesario que $\kappa_1 < 0$ y, por tanto $\kappa < \kappa_b$, esto se muestra en la Fig. 8 donde vemos como por encima del punto del tricrítico C la fase combada es estable dentro de la curva de bifurcación. En el caso de $\theta_b < \theta_c$ obtenemos que $\kappa_1 > 0$ y $\kappa > \kappa_b$, esto significa que la fase combada no solo se encuentra dentro de la curva (κ_b, θ_b) sino que también existe en la región I, donde la fase plana vimos que era estable.

3.2.3 Bifurcación cerca del punto tricrítico

Previamente adelantamos que el punto donde el coeficiente $f_{4,b}$ se anula corresponde al punto tricrítico C (3.33). Para poder estudiarlo tenemos que reescalar la energía libre hasta términos de orden superior.

Alrededor del punto tricrítico el coeficiente $f_{4,b}$ va a tomar valores muy próximos a cero, para poder estudiarlo vamos a reescribirlo en función de ε , tal y como hicimos en la sección anterior con $f_{2,b}$. Asumimos que $f_{4,b} = O(\varepsilon^{2\alpha})$ para poder hacer un proceso de

balance dominante: con esto imponemos que los términos dominantes que acompañan a U_0^3 y U_0^5 en (3.21) deban ser del mismo orden, $\varepsilon^{5\alpha}$. Esto es lógico, el análisis que hemos hecho antes deja de ser válido cuando el primer término que habíamos despreciado (del orden de u^6) se hace comparable al último que habíamos retenido (del orden de u^4). Por lo tanto, el nuevo escalado viene dado por

$$\begin{aligned} \varepsilon^\alpha &: \frac{1}{\pi^2} U_0'' + U_0, & \varepsilon^{\alpha+\beta} &: \frac{1}{\pi^2} U_1'' - U_1, \\ \varepsilon^{\alpha+1} &: \left[f_{2,b}^{(\kappa)} \kappa_1 + f_{2,b}^{(\theta)} \theta_1 \right] U_0, & \varepsilon^{5\alpha} &: \frac{1}{3!} U_0^3 + \frac{1}{5!} f_{6,b} U_0^5, \end{aligned} \quad (3.34)$$

de donde obtenemos $\alpha + \beta = \alpha + 1 = 5\alpha$, es decir $\alpha = 1/4$ y $\beta = 1$. Por lo tanto, si en la sección anterior vimos que las desviaciones respecto la curva de bifurcación escalaban como $\theta - \theta_b = \varepsilon \theta_1$ para $\alpha = 1/2$, ahora el nuevo escalado se hace relevante cuando $|\theta_b - \theta_c| = O(\sqrt{\varepsilon})$, y podemos escribir las desviaciones respecto del punto tricrítico a través de un nuevo coeficiente $\chi = O(1)$

$$\theta_b = \theta_c + \sqrt{\varepsilon} \chi, \quad f_{4,b} = \frac{3\theta_b^2 - 1}{\theta_b^2} = \frac{6}{\theta_c} \sqrt{\varepsilon} \chi + O(\varepsilon). \quad (3.35)$$

Teniendo en cuentas estos resultados, la amplitud A del perfil combado en (3.33) escala como

$$A^2 \sim -\frac{8}{\theta_b} \frac{2\kappa_1 + \theta_1(1 + \ln \theta_b)}{6/\theta_c \sqrt{\varepsilon} \chi} \propto \varepsilon^{-1/2} \chi^{-1}, \quad (3.36)$$

lo que tiene sentido ya que significa que $u(x) \sim \varepsilon^{1/2} A \sin \pi x = O(\varepsilon^{1/4})$, como se había predicho en el nuevo escalado.

La nueva diferencia de la energía libre alrededor del punto crítico es

$$\Delta f(u, u'; \kappa, \theta) = \frac{\varepsilon^{1/2}}{2} \left[\frac{(U')^2}{\pi^2} - U^2 \right] + \varepsilon^{3/2} \left[\varphi_{1,c} \frac{U^2}{2} + \frac{1}{4!} \frac{6}{\theta_c} \chi U^4 + \frac{1}{6!} f_{6,c} U^6 \right] + O(\varepsilon^{5/2}), \quad (3.37)$$

donde $\varphi_{1,c} = \varphi_1|_{\theta_b=\theta_c} = \sqrt{3}/2[4\kappa_1 + \theta_1(2 - \ln 3)]$ y $f_{6,c} = 36$. La ecuación de Euler-Lagrange correspondiente es

$$\frac{1}{\pi^2} U''(x) = -U(x) + \varepsilon \left[\varphi_{1,c} U(x) + \frac{\chi}{\theta_c} U^3(x) + \frac{1}{5!} f_{6,c} U^5(x) \right] + O(\varepsilon^2), \quad U(0) = U(1) = 0, \quad (3.38)$$

ahora si introducimos el desarrollo de $U(x)$ obtenemos dos ecuaciones. La ecuación sobre

$U_0(x)$ la resolvimos en la sección anterior, mientras que la de $U_1(x)$ es

$$\frac{1}{\pi^2}U_1'' + U_1 = \varphi_{1,c}U_0 + \sqrt{3}\chi U_0^3(x) + \frac{3}{10}U_0^5(x), \quad U_1(0) = U_1(1) = 0. \quad (3.39)$$

De nuevo, el primer término que depende de $U_1(x)$ debe ser ortogonal a $\sin \pi x$, por lo que

$$\int_0^1 dx \left[\varphi_{1,c}U_0 + \sqrt{3}\chi U_0^3(x) + \frac{3}{10}U_0^5(x) \right] \sin \pi x = 0. \quad (3.40)$$

Para $D \neq 0$ la ecuación resultante es

$$D^4 + 4\sqrt{3}\chi D^2 + \frac{8}{\sqrt{3}}[4\kappa_1 + \theta_1(2 - \ln 3)] = 0, \quad (3.41)$$

donde hemos puesto la expresión explícita de $\varphi_{1,c}$. La estructura de la ecuación es lógica ya que recuperamos el resultado de (3.33) en el caso $\chi \gg 1$.

Vamos a analizar la ecuación (3.41) cuando la temperatura es la de la bifurcación, $\theta = \theta_b$, $\theta_1 = 0$. En este caso, las soluciones son funciones de χ y de κ_1 ,

$$D_{\pm}^2 = -2\sqrt{3}\chi \pm 2\sqrt{3\chi^2 - 8\kappa_1/\sqrt{3}} \geq 0. \quad (3.42)$$

Las dos posibles soluciones D_{\pm} corresponden a las dos fases combadas B_{\pm} , respectivamente. Para $\chi > 0$, el sistema está por encima de la temperatura tricrítica. En este caso, $D_-^2 < 0$ no proporciona soluciones reales, mientras que $D_+^2 > 0$ sí para $\kappa_1 < 0$ ($D_{\pm}^2 = 0$ para $\kappa_1 = 0$), por lo tanto recuperamos el resultado obtenido en 3.2.1 donde la fase estable es la combada, en esta región la curva de bifurcación (κ_b, θ_b) se corresponde a línea de transición de segundo orden. No hay soluciones reales si $\kappa_1 > 0$. Para $\chi < 0$, $\theta < \theta_c$, volvemos a tener que $D_-^2 < 0$ y $D_+^2 > 0$ si $\kappa_1 < 0$, correspondiente al interior de la curva de bifurcación donde la fase B+ es estable. Además, en el caso $\kappa_1 > 0$, $\chi < 0$, tenemos que tanto D_-^2 como D_+^2 son positivos, y las dos fases B_+ y B_- coexisten.

El discriminante de (3.41) se anula en la curva $12\chi^2 - 32/\sqrt{3}\kappa_1 = 0$,

$$\kappa_M(\theta) = \kappa_b(\theta) + \frac{3\sqrt{3}}{8}(\theta - \theta_c)^2, \quad (3.43)$$

la cual ha sido reescrita usando $\chi = \theta - \theta_c$ y $\kappa_1 = \kappa_M - \kappa_b$. La curva $\kappa_M(\theta)$ es la curva de límite de metaestabilidad. A su derecha, para $\kappa > \kappa_M(\theta)$, no existen las fases combadas. Sin embargo, a su izquierda, para $\kappa < \kappa_M(\theta)$, tenemos coexistencia de las distintas fases, como se ha explicado en el párrafo anterior. Nótese que en [14] se denomina

| Región | Definición | Fases | Estable | Inestable | Metaestable |
|--------|---|---------|---------|-----------|-------------|
| I | $\frac{\kappa > \kappa_b, \theta > \theta_c}{\kappa > \kappa_M, \theta < \theta_c}$ | L | L | Ninguna | Ninguna |
| II | $\kappa < \kappa_b(\theta)$ | B+,L | B+ | L | Ninguna |
| IIIa | $\kappa_b(\theta) < \kappa < \kappa_t(\theta)$ | B+,B-,L | B+ | B- | L |
| IIIb | $\kappa_t(\theta) < \kappa < \kappa_M(\theta)$ | B+,B-,L | L | B- | B+ |

Tabla 2. Estabilidad de las fases en función de la relación entre κ y θ .

a esta curva como ”línea de transición de primer orden”, pero en este trabajo hemos seguido la terminología propia de la teoría de Landau, desarrollada en la sección 2.2.2.

Los resultados teóricos nos describen como por debajo del punto tricrítico existe también la fase combada además de la plana desde fuera de la curva (κ_b, θ_b) hasta el límite de metaestabilidad. La cambio de estabilidad en esa región vendrá definida por la curva que se obtenga de igualar las energías libres de ambas fases, $\Delta F(B+) = \Delta F(L) = 0$. Para obtener la energía libre de la fase B+ vamos a introducir $U_0(x) = D_+ \sin \pi x$ en la energía libre alrededor del punto tricrítico (3.37),

$$\Delta F(B+) = \int_0^1 dx \Delta f(u, u'; \kappa, \theta) = \int_0^1 dx \frac{\varepsilon^{1/2}}{2} [\cos^2 \pi x - \sin^2 \pi x] D_+^2 + \varepsilon^{3/2} \left[\frac{\varphi_{1,c}}{2} \sin^2 \pi x D_+^2 + \frac{1}{4!} \frac{6}{\theta_c} \chi \sin^4 \pi x D_+^4 + \frac{1}{6!} f_{6,c} \sin^6 \pi x D_+^6 \right] = 0, \quad (3.44)$$

haciendo los cálculos correspondientes y usando (3.2.3) obtenemos la ecuación $2\sqrt{3}\chi D_+^2 + 32/3 \varphi_{1,c} = 0$, o de forma equivalente,

$$\kappa_t(\theta) = \kappa_b(\theta) + \frac{9\sqrt{3}}{32} (\theta - \theta_c)^2. \quad (3.45)$$

La curva $\kappa_t(\theta)$ corresponde a la línea de transición de fase de primer orden. Definimos así dos nuevas regiones IIIa y IIIb en el plano (κ, θ) donde todas las fases previamente mencionadas existen y se diferencian en qué fase es la más estable.

Las transiciones de fase que sufre el sistema las podemos identificar en la Fig. 9, por analogía a la Fig. 4. La curva $\kappa_b(\theta) = -1/2\theta \ln \theta$ para $\theta > \theta_c$ (línea continua verde) separa las regiones I y II donde ambas fases existen y la fase plana y combada son estables, respectivamente; esta transición es de segundo orden, con lo que según nuestro modelo el parámetro de orden M debe cambiar de forma continua. Por debajo del punto tricrítico C aparece una nueva región donde aparecen tanto ambas fases estables como una nueva fase inestable B-; las líneas que separan la región donde únicamente existe la fase estable de

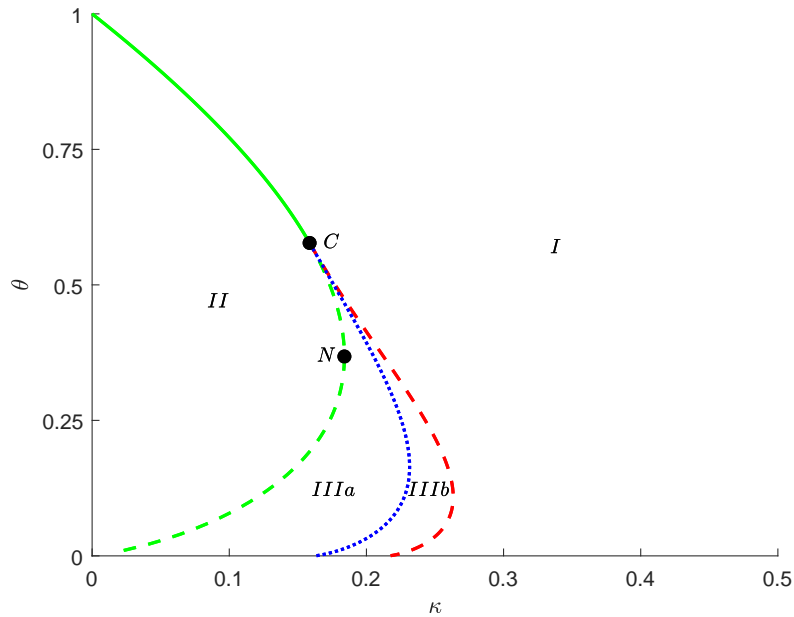


Figura 9. Diagrama de fases en el plano (κ, θ) . El plano (κ, θ) se divide en distintas regiones dependiendo de las fases que haya y su estabilidad. La curva $\kappa_b(\theta), \theta > \theta_c$ (verde continua) es la línea de transición de segundo orden, la fase estable pasa de ser la plana (en I) a la combada (en II). La curva $\kappa_M(\theta)$ (roja discontinua) es la línea límite de metaestabilidad, en la región I existen las fases L y B+, mientras que en la región IIIb existen todas. La curva $\kappa_t(\theta)$ (azul punteada) es la línea de transición de primer orden que separa las regiones IIIa y IIIb: sobre esta línea fase L pasa de ser estable (en IIIb) a metaestable (en IIIa). Por último, la curva $\kappa_b(\theta), \theta < \theta_c$ (verde discontinua), es otra línea de límite de metaestabilidad: en la región IIIa hay coexistencia de fases, mientras que en II la fase combada es la única fase estable.

esta región son dos límites de metaestabilidad: (i) el límite $\kappa_M(\theta) = \kappa_b(\theta) + \frac{3\sqrt{3}}{8}(\theta - \theta_c)^2$ (línea roja discontinua) separa las regiones I y IIIb, apareciendo la fase combada en esta última, y (ii) la curva $\kappa_b(\theta)$ (línea verde discontinua) también corresponde a un límite de metaestabilidad separando las regiones II y IIIa, pasando a existir las tres fases a partir de $\kappa > \kappa_b$. Por último, las regiones IIIa y IIIb están separadas por la línea de transición de primer orden $\kappa_t(\theta) = \kappa_b(\theta) + \frac{9\sqrt{3}}{32}(\theta - \theta_c)^2$ (línea azul punteada), la cual marca el cambio de estabilidad entre la fase plana y la combada: en la región IIIa la fase B+ es estable, dejando la fase L como metaestable, mientras que la región IIIb es al contrario. Las condiciones de estabilidad y existencia de cada fase anteriormente calculadas quedan recogidas en la Tabla 2.

Las expresiones (3.43) y (3.45) son aproximaciones hechas alrededor del punto tricrítico. Por lo tanto, no van a reflejar el comportamiento real a temperaturas bajas. El límite

de bajas temperaturas se puede investigar tanto analíticamente como mediante métodos numéricos [14], pero nosotros no lo trataremos aquí.

Por último, vamos a explicar cualitativamente el experimento de Schoelz descrito en la Fig. 7, con el que motivábamos la introducción de este modelo. El grafeno inicialmente, antes de medir usando el microscopio de efecto túnel, se encuentra en la fase plana a una temperatura baja (zona IIIa). Al aumentar el voltaje para una intensidad dada, la temperatura aumenta por efecto Joule. Podemos explicar la transición observada, rippled-buckled irreversible para una intensidad suficientemente alta, teniendo en cuenta que la temperatura del material excederá un cierto valor para esas condiciones. En consecuencia, podemos asimilar este suceso en el modelo que estamos estudiando a la transición de fase que ocurre entre las regiones IIIa y II. Inicialmente, el grafeno se encuentra en la fase plana metaestable; si aumentamos la temperatura progresivamente no hay un salto hacia la fase combada (estable), sin embargo, al cruzar la línea límite de metaestabilidad la fase plana pasa a ser inestable y, por lo tanto, el cristal se comba. Este cambio es irreversible ya que si volvemos a bajar la temperatura pasaríamos a la región IIIa, donde la fase combada existe y es estable. Gracias a introducir la interacción antiferromagnética entre pseudoespines, somos capaces de reproducir cualitativamente el experimento pese a que el modelo sea unidimensional.

4 Análisis numérico

En la última sección de este trabajo vamos a resolver numéricamente la ecuación de Euler-Lagrange (3.7) a través de un script modificado de la herramienta MATLAB. Este script resuelve la ecuación de Euler-Lagrange, que es un problema de contorno, mediante un método de disparo [17]. Esto nos permitirá obtener el perfil $u(x)$ de las distintas regiones del diagrama de fases. Cada fase va a estar descrita a través de la magnetización (3.9), que juega el papel del parámetro de orden de la teoría de Landau. En nuestro caso, la fase simétrica o desordenada $M(\theta, \kappa) = 0$ va a corresponder a la fase plana, mientras que cuando $M(\theta, \kappa) \neq 0$ estaremos en la fase ordenada o combada.

4.1 Transición de segundo orden

En primer lugar, vamos a estudiar la transición de segundo orden que aparecía al mantener hasta los términos de cuarto orden de $u(x)$ para la energía libre en el análisis de Landau.

En el modelo que hemos estudiado, la transición de segundo orden la encontramos cuando $\theta > \theta_c$, que define una curva que separa las regiones II y I donde las fases estables son la combada y la plana, respectivamente. La Figura 10 nos muestra cómo cambia la fase del grafeno al estar por encima o por debajo de la línea de transición de segundo orden. Para $\kappa = 0.1$ hemos variado la temperatura θ y hemos obtenido el resultado que esperábamos de la teoría: (i) si $\theta > \theta_b$ nos encontramos en la región I del diagrama de fases (κ, θ) , donde el perfil es plano y el magnetización es nula, y (ii) si $\theta < \theta_b$ nos encontramos en la región II y el sistema únicamente puede estar combado, que se corresponde con una magnetización no nula. Además, se puede comprobar la bondad de las aproximaciones teóricas alrededor de la curva de bifurcación que se calcularon en la sección anterior; el orden más bajo del perfil de equilibrio en la región II es $u(x) = \varepsilon^{1/2} A \sin \pi x$, que se obtuvo en la sección 3.2.2. La magnetización teórica total la calculamos integrando la ecuación (3.8) para el perfil teórico. El valor de $\varepsilon^{1/2} A$ lo podemos averiguar conociendo los valores de θ y κ usando las ecuaciones (3.33),

$$\sqrt{\varepsilon} A = \sqrt{8} \sqrt{\frac{2(\varepsilon \kappa_1) + (1 + \ln \theta_b)(\varepsilon \theta_1)}{3\theta_b^2 - 1}}, \quad (4.1)$$

donde los valores de $\varepsilon \kappa_1$ y $\varepsilon \theta_1$ se calculan usando (3.24). Los cálculos se han hecho para $\kappa = 0.1$ constante variando θ : por tanto, tenemos que $\kappa_b = 0.1$ y $\kappa_1 = 0$, y la ecuación (3.17) nos dice que $\theta_b = 0.77169$. Podemos ver como ambas aproximaciones mejoran

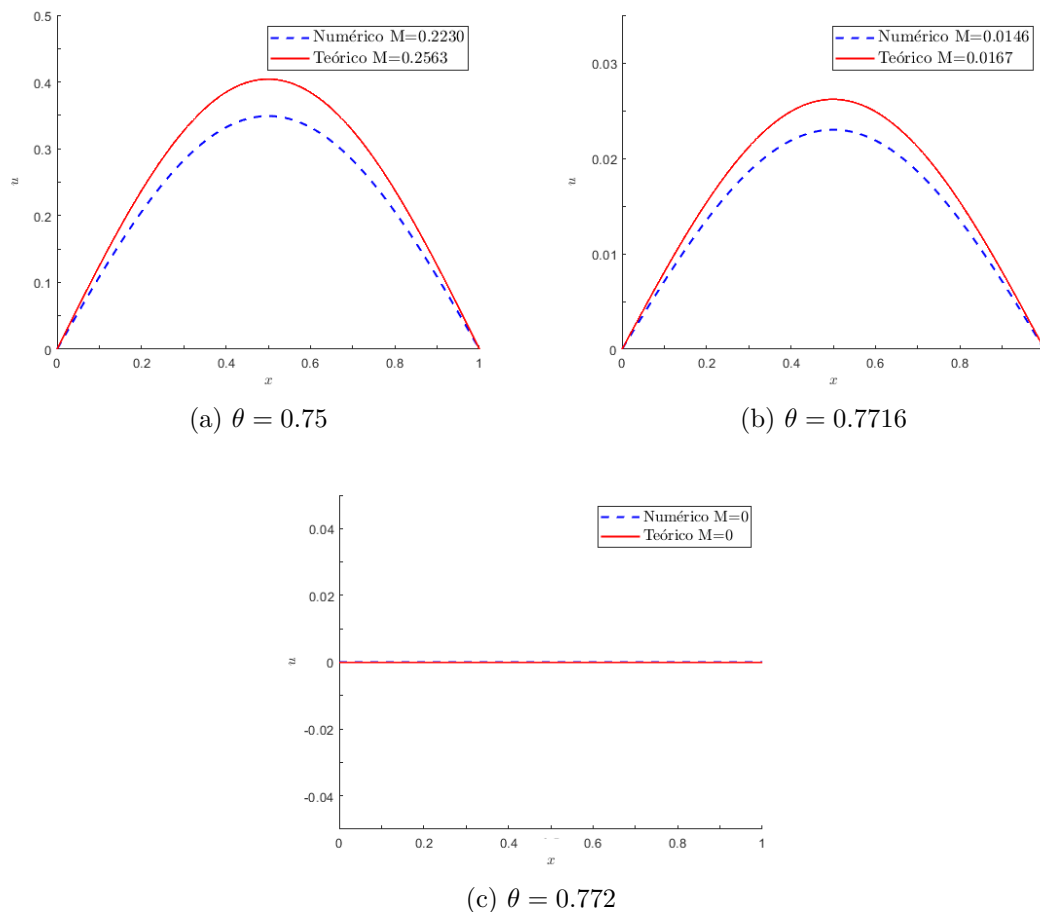


Figura 10. Perfil de equilibrio de la cadena monodimensional de grafeno cerca de la transición de segundo orden para $\theta > \theta_c$. Hemos usado un valor de $\kappa = 0.1$ y variado θ para observar la transición de segundo orden. En las dos primeras figuras nos encontramos por debajo de la temperatura de transición $\theta_b = 0.77169$, de manera que estamos en la región II donde la fase combada es estable. En las figuras podemos comparar los resultados numéricos (curva azul discontinua) de los teóricos (curva roja continua). La curva teórica se corresponde a la aproximación alrededor de la curva de bifurcación que se obtuvo en la sección 3.2.2, $u(x) = \varepsilon^{1/2} A \sin \pi x$, donde la amplitud se halla gracias a (3.33). La magnetización para el caso teórico se calcula a través de segundo miembro de la ecuación (3.21), que es el desarrollo en potencias de $u(x)$ de la magnetización local. Por último, la figura (c) muestra los resultados en la región I, donde solo existe la fase plana, que es estable.

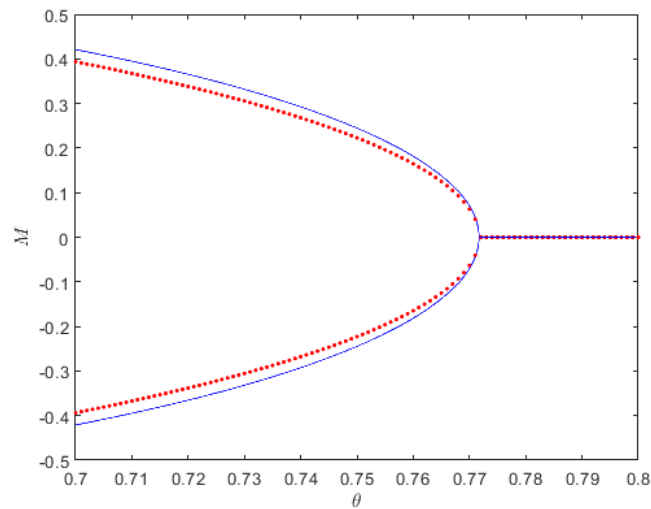


Figura 11. Magnetización en función de la temperatura. Para $\theta > \theta_b = 0.77169$ tanto la curva teórica (línea azul continua) como la numérica (línea roja punteada) presentan un único valor $M = 0$, correspondiente a la fase plana. Para $\theta < \theta_b$ tenemos una magnetización espontánea con valores positivos o negativos equiprobables donde el signo de la magnetización depende del signo de los desplazamientos $u(x)$. Esta transición del modelo es análoga a la que tiene un sistema paramagnético cuando pasa a ser ferromagnético al disminuir su temperatura por debajo de la temperatura crítica.

cuanto más nos acercamos al punto de transición, como cabría esperar.

El parámetro de orden nos permite demostrar que la curva de bifurcación se corresponde con una transición de fase de segundo orden. Para ello vamos a calcular la magnetización a lo largo de la recta $\kappa = 0.1$ del diagrama de fases para $\theta \in [0.70, 0.80]$ como caso análogo a la Figura 2. El resultado que obtenemos se muestra en la Figura 11, al bajar de $\theta_b = 0.77169$ la magnetización pasa de ser nula a tener dos posibles valores distintos de cero, apareciendo una magnetización espontánea sin campo externo. El punto de transición teórico θ_b se obtiene de la ecuación (3.17), dando una estimación correcta del numérico como podemos observar. La magnetización vemos cómo cambia de forma continua en θ_b pero no así su derivada, por lo tanto al ser la magnetización una derivada primera de la energía libre demostramos que la transición es de segundo orden. La aproximación teórica (línea azul continua) se puede observar que difiere más de la numérica (línea roja punteada) cuanto más nos alejamos del punto de transición.

4.2 Transición de primer orden

Vamos ahora a estudiar la zona del diagrama de fases en que la transición cambia a ser de primer orden, esto es, por debajo de la temperatura θ_c del punto tricrítico. En la Fig. 9 vemos que hay tres líneas relevantes en esta zona: (i) la línea $k_M(\theta)$ que marca el límite de metaestabilidad de la fase combada, a su derecha no existe; (ii) la línea $k_b(\theta)$ que marca el límite de metaestabilidad de la fase plana, a su izquierda no existe; y (iii) la línea de transición de primer orden $k_t(\theta)$ que separa las zonas IIIa y IIIb: en la fase IIIa la fase estable es la combada y la plana es metaestable, en la fase IIIb la situación se invierte.

En la Fig. 12 representamos la variación de energía libre respecto a la fase plana las fases plana y combada,

$$\Delta F(u, u'; \kappa, \theta) = F(u, u'; \kappa, \theta) - F_L = \int_0^1 dx \Delta f(u, u'; \kappa, \theta), \quad (4.2)$$

para la fase plana $\Delta F = 0$. Por tanto, el valor de ΔF para la fase combada nos permite saber qué fase es la estable. Hacemos este estudio variando κ a $\theta = \text{cte}$: partimos de un valor κ suficiente pequeño como para que estemos en la región II y, por lo tanto, solo se encuentre la fase combada; cuando se llegue al valor mínimo $\kappa = \kappa_b(\theta)$ aparece la fase plana ya que hemos cruzado la primera línea de metaestabilidad, encontrándonos ahora en la región IIIa donde la fase combada es estable ya que tiene una energía libre menor. La energía libre de la fase combada va a ir creciendo conforme aumente κ , hasta que llegue el momento en el que se igualen donde $F(u, u'; \kappa_t(\theta), \theta) = 0$, definiendo así la línea de transición de primer orden. Para $\kappa > \kappa_t(\theta)$ nos encontramos en la región IIIb, donde la energía libre de la fase plana es menor, dejando a la fase combada como metaestable. Por último, cuando $\kappa = \kappa_M(\theta)$ la fase combada deja de existir definiendo así la otra línea límite de metaestabilidad que separa las regiones IIIb y I.

Los valores de $\kappa_b(\theta)$, $\kappa_t(\theta)$ y $\kappa_M(\theta)$ se han obtenido numéricamente de diferentes maneras. Tanto $\kappa_t(\theta)$ y $\kappa_M(\theta)$ se pudieron encontrar fácilmente calculando las energías libres y comparándolas, como viendo cuando la fase combada dejaba de existir. En cambio, el primer límite de metaestabilidad $\kappa_b(\theta)$ es más complicado de obtener, ya que nuestro script de MATLAB podía encontrar una solución plana incluso en la región II aunque no fuese estable (se recuerda que la fase plana L siempre es solución de la ecuación de Euler-Lagrange). Para encontrar esta línea, usamos la siguiente estrategia: partimos de un punto en la región IIIa y usamos una pendiente de disparo suficientemente pequeña, pero no nula, con la que se encontrara, iterando, el perfil plano. A continuación, usando

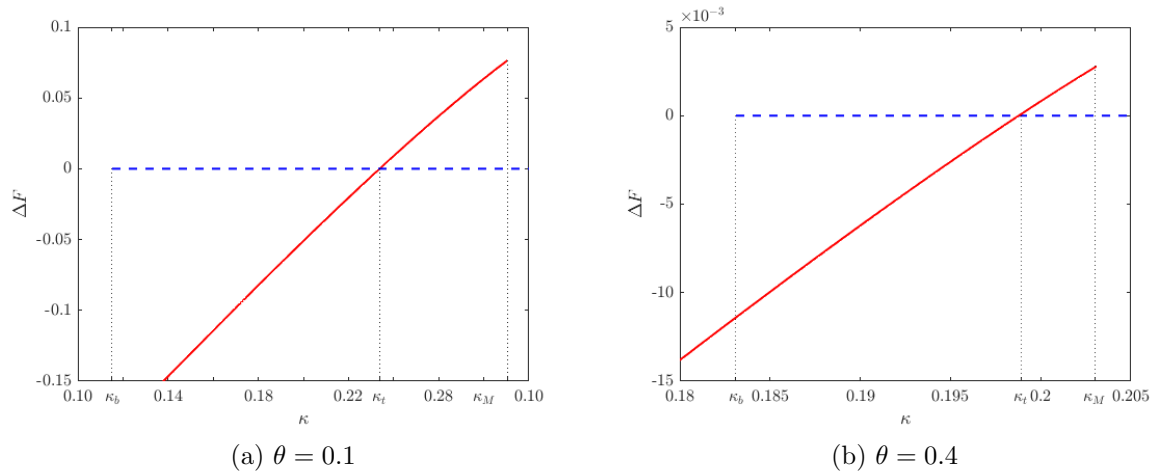


Figura 12. Variación de la energía respecto a la fase plana al variar κ en las regiones IIIa y IIIb. En ambas figuras podemos identificar las cuatro regiones del diagrama de fases: (i) la región II para $\kappa < \kappa_b(\theta)$, donde la fase combada (línea roja continua) es la única estable, (ii) la región IIIa, donde aparece la fase plana metaestable (línea azul discontinua), definida entre el límite de metaestabilidad $\kappa_b(\theta)$ y la línea de transición de primer orden $\kappa_t(\theta)$, (iii) la región IIIb, donde hay un cambio de estabilidad y la fase combada se vuelve metaestable, y (iv) la región I donde la fase combada deja de existir ya que se sobrepasa el otro límite de metaestabilidad $\kappa_M(\theta)$. La estabilidad de las fases en las regiones IIIa y IIIb se identifica viendo cuál tiene una energía libre menor. Por último, se observa que cuanto más cerca estemos del punto tricrítico, como en el caso de la figura (b), más estrechas son las regiones donde ambas fases coexisten.

esa misma pendiente de disparo, hicimos disminuir el valor de κ hasta llegar a un punto en el que ya no se encontrara el perfil plano, sino el combado.

Comprobamos como cuando más cerca estemos del punto tricrítico, esto es, cuanto mayor sea θ , más estrechas son las regiones IIIa y IIIb. Podemos hacer una comparación de los resultados obtenidos numéricamente con los que se esperan de las ecuaciones teóricas:

- Para calcular $\kappa_b(\theta)$ usamos la ecuación (3.17). Según esta ecuación tenemos para los dos valores de θ que hemos estudiado: $\kappa_b(\theta = 0.1) = 0.115$ y $\kappa_b(\theta = 0.4) = 0.183$. Numéricamente, hemos obtenido que $\kappa_b(\theta = 0.1) = 0.117$ y $\kappa_b(\theta = 0.4) = 0.185$. Encontramos un buen acuerdo entre la curva de bifurcación teórica y los resultados numéricos, tiene sentido dado que la expresión teórica para $\kappa_b(\theta)$ es válida en todo el rango de temperaturas.
- Según la ecuación (3.45) tenemos estos dos valores para la transición de primer orden: $\kappa_t(\theta = 0.1) = 0.2261$ y $\kappa_t(\theta = 0.4) = 0.1986$. Los valores numéricos son

$\kappa_t(\theta = 0.1) = 0.2338$ y $\kappa_t(\theta = 0.4) = 0.1988$. Como cabía esperar la función $\kappa_t(\theta)$ cerca del punto tricrítico da muy buena aproximación del valor real al que ocurre la transición. En cambio, en el caso $\theta = 0.1$ el error obtenido es mayor, porque nuestra expresión teórica se ha deducido en las cercanías del punto tricrítico.

- Los resultados de (3.43) para el límite de metaestabilidad van a tener el mismo problema que acabamos de comentar, la predicción teórica es: $\kappa_M(\theta = 0.1) = 0.2631$ y $\kappa_M(\theta = 0.4) = 0.2037$. Por otra parte, los límites de metaestabilidad numéricos son: $\kappa_M(\theta = 0.1) = 0.2905$ y $\kappa_M(\theta = 0.4) = 0.2031$. De nuevo, el acuerdo es bueno cerca del punto tricrítico pero no lo es para valores de temperatura bajos.

Por último, vamos a comparar el perfil teórico cerca del punto tricrítico con el numérico. El perfil al orden más bajo en este caso es $u(x) = \varepsilon^{1/4}D_+ \sin \pi x$, donde D_+ lo conocemos gracias a la ecuación (3.42), por lo que la amplitud de la función sinusoidal es

$$\varepsilon^{1/4}D_+ = \sqrt{-2\sqrt{3}\varepsilon^{1/2}\chi + 2\left(3\varepsilon\chi^2 - 8/\sqrt{3}\varepsilon\kappa_1\right)^{1/2}}, \quad (4.3)$$

que podemos calcular sabiendo que $\varepsilon^{1/2}\chi = \theta - \theta_c$ y $\varepsilon\kappa_1 = \kappa - \kappa_b(\theta)$. La comparación se muestra en la Fig. 13, podemos apreciar como al acercarnos cada vez más al punto tricrítico se vuelve más exacto.

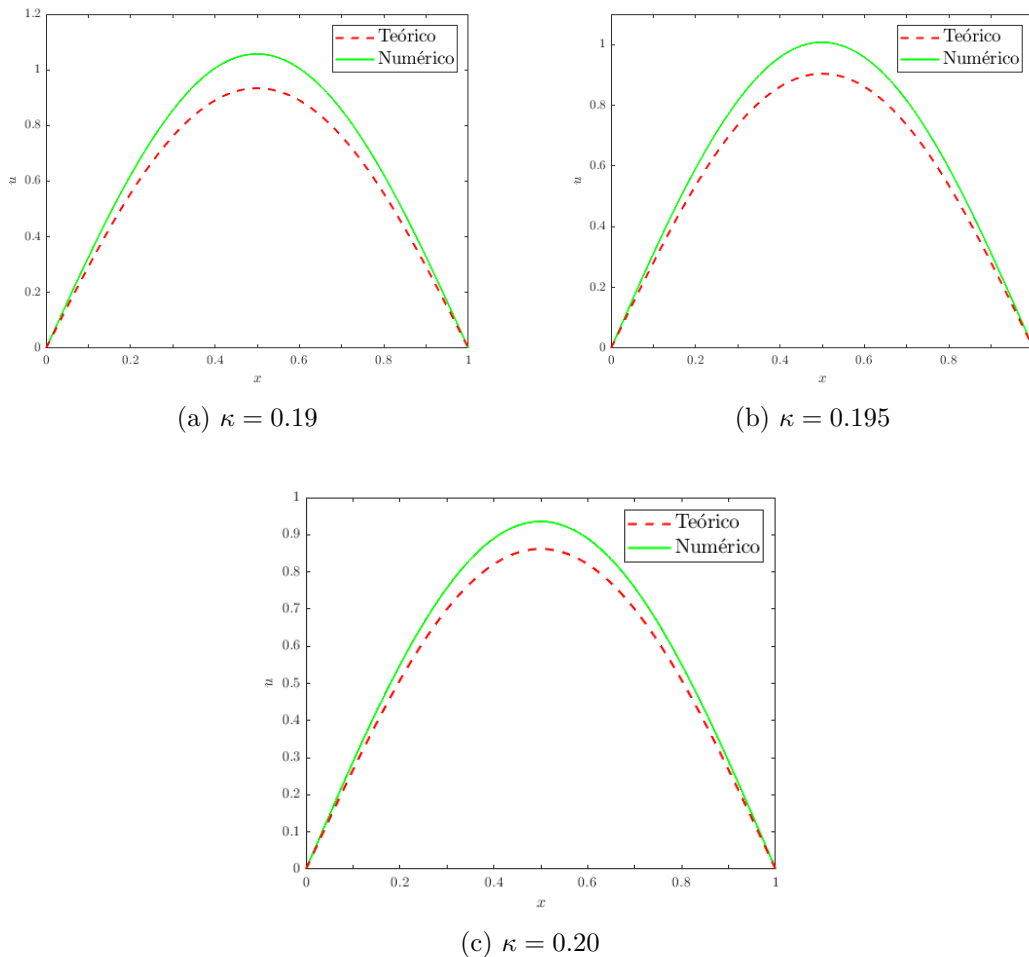


Figura 13. Perfil de equilibrio de la cadena monodimensional cerca del punto tricrítico, concretamente para $\theta = 0.40$. En las tres figuras se muestra la curva teórica (línea verde continua) comparada con la numérica (línea roja discontinua). La amplitud de la curva teórica $u(x) = \varepsilon^{1/4} D_+ \sin \pi x$ se halla gracias a (3.42); esta aproximación sirve tanto para la región IIIa, las figuras (a) y (b), como para la región IIIb, la figura(c), donde vemos un buen acuerdo con el valor numérico.

5 Conclusiones

A continuación, vamos a enumerar las conclusiones principales de nuestro trabajo:

1. La teoría de Landau permite realizar una descripción de las transiciones de fase a través de una magnitud característica del sistema denominada parámetro de orden. La idea fundamental que seguimos es escribir la energía libre como una función del parámetro de orden, cuyo valor de equilibrio minimiza la energía libre.
2. Las transiciones de segundo orden (por ejemplo, la transición paramagnético - ferromagnético) pueden describirse con una energía libre que contiene hasta los términos de cuarto orden, asumiendo que el coeficiente de término cuártico es positivo para que la teoría sea normalizable y consistente.
3. Cuando el coeficiente del término de cuarto orden cambia de signo, nos encontramos con un punto tricrítico (en el que el coeficiente ya mencionado se anula). En ese punto, convergen distintas líneas de transición: (a) una línea de segundo orden cuando el coeficiente es positivo, recuperando la solución que describía la energía libre hasta cuarto orden, y (b) una línea de primer orden cuando el coeficiente es negativo. Además de estas dos líneas de transición, se han obtenido líneas límites de metaestabilidad que delimitan las regiones donde existen las diferentes fases en el diagrama de fases.
4. La aplicabilidad del marco teórico anterior depende del sistema físico que estemos interesados en describir. Debemos conocer la energía libre concreta del sistema, además de saber si existe una magnitud física que pueda actuar como parámetro de orden en la teoría de Landau. Una vez se cumplan estas condiciones, podemos escribir la energía libre F en función del parámetro de orden η que podrá verificar o no las hipótesis de la teoría desarrollada.
5. Hemos aplicado la teoría de Landau a un modelo elástico simplificado (red unidimensional) para el grafeno. Hemos construido la energía libre como un funcional del perfil de los desplazamientos transversales de la red. Hemos podido caracterizar el perfil de equilibrio minimizando la energía libre del sistema, lo que nos ha llevado a una ecuación de Euler-Lagrange. Hemos resuelto esta ecuación tanto analítica como numéricamente.
6. El diagrama de fases de nuestro modelo es totalmente análogo al descrito dentro de la teoría de Landau, cuando existe un punto tricrítico. Hemos podido identificar las

fases en cada región del diagrama y caracterizar su estabilidad tanto analíticamente, como numéricamente.

7. La introducción de una interacción antiferromagnética entre los pseudoespines hace que la fase plana sea metaestable en el límite de bajas temperaturas. Este hecho consigue explicar cualitativamente el experimento de Schoelz [8], ya que la fase plana se vuelve inestable por encima de un cierto valor de la temperatura. En consecuencia, al aumentar la temperatura del sistema, el sistema puede pasar de la fase plana (desordenada) a la fase combada (ordenada), un comportamiento que es en principio antintuitivo.
8. Hemos comprobado la validez del marco teórico desarrollado, comparando sus predicciones con resultados numéricos. Para ello, se han cotejado los perfiles teóricos obtenidos mediante teoría de bifurcaciones con la integración numérica de la ecuación de Euler-Lagrange. El acuerdo es, en general, muy bueno.

Referencias

- [1] J.M. Yeomans. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [2] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics Volume 5*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2010.
- [3] K.S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [4] M. Sang, J. Shin, K. Kim, and K.J. Yu. Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. *Nanomaterials*, 9:374, 2019.
- [5] N.D. Mermin and H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Phys. Rev. Lett.*, 17:1133–1136, 1966.
- [6] A. Fasolino, J. Los, and M. Katsnelson. Intrinsic ripples in graphene. *Nature Mater*, 6:858–861, 2007.
- [7] R.C. Thompson-Flagg, M.J.B. Moura, and M. Marder. Rippling of graphene. *EPL*, 85, 2009.
- [8] J.K. Schoelz, P. Xu, V. Meunier, P. Kumar, M. Neek-Amal, P.M. Thibado, and F.M. Peeters. Graphene ripples as a realization of a two-dimensional Ising model: A scanning tunneling microscope study. *Phys. Rev. B*, 91:045413, 2015.
- [9] M. Ruíz-García, L.L. Bonilla, and A. Prados. STM driven transition from rippled to buckled graphene in a spin-membrane model. *Phys. Rev. B*, 94:205404, 2016.
- [10] Eugene Butkov. *Mathematical Physics*. Addison Wesley, Reading, Mass., 1968.
- [11] L.L. Bonilla, A. Carpio, A. Prados, and R.R. Rosales. Ripples in a string coupled to Glauber spins. *Phys. Rev. B*, 85:031125, 2012.
- [12] M. Ruíz-García, L.L. Bonilla, and A. Prados. Ripples in hexagonal lattices of atoms coupled to Glauber spins. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2015:P05015.

-
- [13] R.P. Feynman. *Statistical Mechanics: A Set of Lectures*. Westview, Boulder, Colorado, 1998.
- [14] M. Ruíz-García, L.L. Bonilla, and A. Prados. Bifurcation analysis and phase diagram of a spin-string model with buckled states. *Phys. Rev. B*, 96:062147, 2017.
- [15] I.M. Gelfand and S.V. Fomin. *Mathematical Physics*. Dover, Mineola, New York, 2000.
- [16] C.M. Bender and S.A. Orszag. *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers*. Springer, New York, 1999.
- [17] V. Martin. Shooting method, 2020. <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/32451-shooting-method>, MATLAB Central File Exchange.

Apéndice A Distribución del parámetro de orden

El objetivo de este apéndice es aclarar cómo puede introducirse el concepto del parámetro de orden en la descripción mecánico-estadística de las transiciones de fase. Un sistema se analiza microscópicamente cuando queremos tener en cuenta cada componente de este para estudiar sus propiedades. Por ejemplo, si consideramos un sistema físico en el colectivo canónico, este vendrá descrito por el hamiltoniano $H = H(q, p)$ y su correspondiente función de partición es $Z = \int dqdp e^{-\beta H(q,p)}$. La densidad de probabilidad en el espacio fásico viene dada por

$$P(q, p) = \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{Z}, \quad (\text{A.1})$$

siendo q y p las posiciones y momentos de las partículas de la red, respectivamente.

La descripción mesoscópica se trata de un análisis intermedio en la cual incorporamos las fluctuaciones, en el caso de un sistema magnético, analizamos la magnetización y sus fluctuaciones. Tal y como estudiamos en la sección 2.2, las transiciones de fase se pueden caracterizar mediante el parámetro de orden. Desde un punto de vista mesoscópico, el parámetro de orden vendrá expresado como una cierta función de (q, p) , $\eta \equiv f(q, p)$, de manera que

$$P(\eta) = \int dqdp \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{Z} \delta(\eta - f(q, p)). \quad (\text{A.2})$$

La integral está restringida a aquellos puntos del espacio de las fases (q, p) que dan el valor deseado η del parámetro de orden. Si integramos esta probabilidad a todos los posibles valores de η ,

$$\int d\eta P(\eta) = \int dqdp \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{Z} \int d\eta \delta(\eta - f(q, p)) = 1, \quad (\text{A.3})$$

se observa que está correctamente normalizada.

Se puede definir una nueva función de partición dependiente de η , $Z(\eta)$, restringiendo la integral sobre (q, p) a aquellos valores que dan el valor η del parámetro de orden,

$$\int dqdp e^{-\beta H(q,p)} \delta(\eta - f(q, p)) = Z(\eta). \quad (\text{A.4})$$

La integral sobre η de $Z(\eta)$ nos proporciona la función de partición Z ,

$$\int d\eta Z(\eta) = Z. \quad (\text{A.5})$$

La energía libre del sistema se puede calcular con la mecánica estadística usando la función de partición, si trabajamos con un sistema en equilibrio para el caso microscópico se define como $F_{eq} = -k_B T \ln Z$, luego la función de partición es $Z = e^{-\frac{F_{eq}}{k_B T}}$. De modo análogo, podemos escribir que $Z(\eta) = \exp[-F(\eta)/k_B T]$. De esta manera,

$$P(\eta) = \int dqdp \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{Z} \delta(\eta - f(q,p)) = \frac{Z(\eta)}{Z} = \frac{e^{-\beta F(\eta)}}{e^{-\beta F_{eq}}} = e^{-\beta[F(\eta) - F_{eq}]}, \quad (\text{A.6})$$

y la distribución de probabilidades del parámetro de orden puede escribirse como función de la diferencia $F(\eta) - F_{eq}$.

Apéndice B Fluctuaciones de una red cuadrada

En la sección 2.3.2 hemos obtenido, de forma generalizada, la dependencia de la estabilidad de los cristales con la dimensión del espacio. El objetivo de este apéndice es aclarar cómo obtenemos ciertas expresiones utilizadas en esa sección, además de confirmar los resultados generales en el caso de una red cuadrada (para la que ciertos cálculos concretos son más sencillos).

La Fig. 14 muestra una red cuadrada en la que cada nudo (l, m) está ocupado por una partícula que puede desplazarse de su posición de equilibrio debido a fluctuaciones térmicas. Cada desplazamiento lo denotamos con un vector de dos componentes \mathbf{u}_{lm} . Las componentes de cada nudo son

$$x_{lm} = la, \quad y_{lm} = ma, \quad (\text{B.1})$$

siendo a la longitud de la arista de la celda unidad del retículo. Por tanto, la separación entre nudos adyacentes es $\Delta x = x_{l+1,m} - x_{lm} = a$, $\Delta y = y_{l,m+1} - y_{lm} = a$. Admitimos que la energía libre se puede escribir como una función de los desplazamientos \mathbf{u}_{lm} . Al ser pequeños podemos realizar la aproximación armónica,

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_l \sum_m \chi [|\mathbf{u}_{l+1,m} - \mathbf{u}_{lm}|^2 + |\mathbf{u}_{l,m+1} - \mathbf{u}_{lm}|^2], \quad (\text{B.2})$$

donde χ representa la constante elástica. En esta aproximación estamos admitiendo que solo existen interacciones a primeros vecinos, y que, por simplicidad, el espacio es isótropo para que χ sea la misma en ambas direcciones (las partículas en todos los nudos de la red las admitimos idénticas).

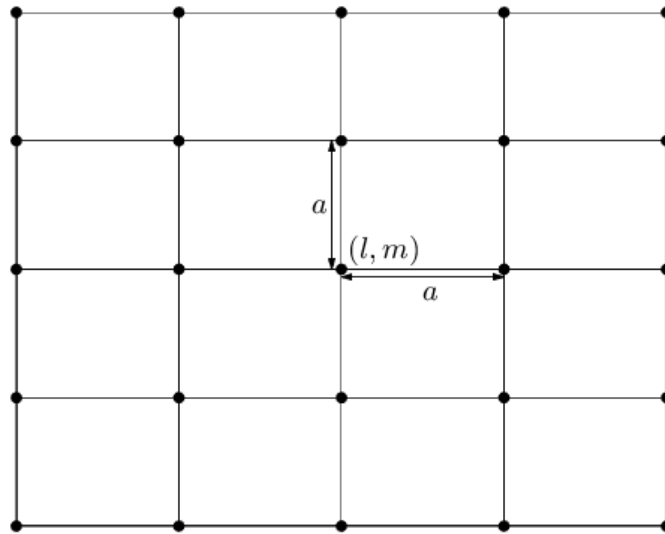


Figura 14. Red cuadrada bidimensional. Cada nudos de la red está ocupado por un átomos de carbono que, por fluctuaciones térmicas, puede desplazarse de su posición de equilibrio. Los puntos de la red se denotan mediante dos índices (l, m) , cada uno representa las componentes de los nudos, $x = la$, $y = ma$, siendo la longitud de la arista de la celda unidad es a .

La idea es introducir ahora un límite continuo, considerando que \mathbf{u}_{lm} varía lentamente con (l, m) ,

$$\begin{aligned} \Delta F &= \frac{1}{2} \sum_l \sum_m \chi a^2 \left[\frac{|\mathbf{u}_{l+1,m} - \mathbf{u}_{lm}|^2}{a^2} + \frac{|\mathbf{u}_{l,m+1} - \mathbf{u}_{lm}|^2}{a^2} \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_l \sum_m \chi \Delta x \Delta y \left[\frac{|\mathbf{u}_{l+1,m} - \mathbf{u}_{lm}|^2}{a^2} + \frac{|\mathbf{u}_{l,m+1} - \mathbf{u}_{lm}|^2}{a^2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Por lo tanto, para el límite de $a \rightarrow 0$, ΔF es una funcional del campo de desplazamientos $\mathbf{u}(\mathbf{r})$,

$$F[\mathbf{u}] = \frac{\chi}{2} \int d^2\mathbf{r} \left(\left| \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r})}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r})}{\partial y} \right|^2 \right). \quad (\text{B.4})$$

Llegamos a un caso particular del resultado general de la sección 2.3.2, donde la densidad de energía libre dependía exclusivamente de las derivadas de los desplazamientos. Esta expresión podemos reescribirla de forma más compacta teniendo en cuenta las componentes de \mathbf{u} y \mathbf{r} ,

$$F[\mathbf{u}] = \frac{\chi}{2} \sum_p \int d^2\mathbf{r} \left| \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{r})}{\partial x_p} \right|^2 = \frac{\chi}{2} \sum_p \sum_q \int d^2\mathbf{r} \left| \frac{\partial u_q(\mathbf{r})}{\partial x_p} \right|^2. \quad (\text{B.5})$$

Consideremos una muestra de superficie $\Omega = L^2$ e introducimos un desarrollo de Fourier para los desplazamientos,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} = \left(\frac{2n_x \pi}{L}, \frac{2n_y \pi}{L} \right), \quad n_x, n_y \in \mathbb{Z}, \quad (\text{B.6})$$

ya que estamos trabajando con condiciones de contorno periódicas. La diferencia entre vectores de onda consecutivos es $\Delta k_x = \Delta k_y = \frac{2\pi}{L}$. No hay contribución del modo $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ en (B.6), porque ese modo corresponde a una traslación rígida de todo el sistema. Si la hubiera, no contribuiría a la energía libre, porque ΔF depende del gradiente de \mathbf{u} . En el resto de este apéndice, escribiremos simplemente $\sum k$, entendiéndolo implícitamente que $\mathbf{u}_{\mathbf{k}=\mathbf{0}} = \mathbf{0}$.

Calculamos las derivadas de los desplazamientos para estos desarrollos,

$$\frac{\partial u_q(\mathbf{r})}{\partial x_p} = \sum_{\mathbf{k}} i k_p \mathbf{u}_{q\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{B.7})$$

$$\left| \frac{\partial u_q(\mathbf{r})}{\partial x_p} \right|^2 = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} k_p k'_p \mathbf{u}_{q\mathbf{k}} \mathbf{u}_{q\mathbf{k}'}^* e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{B.8})$$

El resultado del funcional es

$$F[\mathbf{u}] = \frac{\chi}{2} \int d^2 \mathbf{r} \sum_p \sum_q \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} k_p k'_p \mathbf{u}_{q\mathbf{k}} \mathbf{u}_{q\mathbf{k}'}^* e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} = \Omega \frac{\chi}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_q k^2 |\mathbf{u}_{q\mathbf{k}}|^2, \quad (\text{B.9})$$

usando los cálculos ya hechos para el caso general, esto es, la ortogonalidad de las componentes de Fourier.

La probabilidad de una fluctuación \mathbf{u} es proporcional a $e^{-\frac{\Delta F}{k_B T}}$, en nuestro caso

$$P \propto \exp \left\{ -\frac{\Omega \chi}{2k_B T} \sum_{\mathbf{k}} \sum_q k^2 |\mathbf{u}_{q\mathbf{k}}|^2 \right\}, \quad (\text{B.10})$$

que corresponde a una gaussiana y, por tanto, podemos obtener los valores medios,

$$\langle \mathbf{u}_{q\mathbf{k}} \rangle = 0, \quad \langle |\mathbf{u}_{q\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\Omega \chi} \frac{1}{k^2}, \quad \mathbf{k} \neq \mathbf{0}. \quad (\text{B.11})$$

Para calcular las fluctuaciones del campo de desplazamientos, integrado sobre todo el

espacio, tal y como hicimos en (2.31), usamos la identidad de Parseval [10],

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega} \int d^2\mathbf{r} |\mathbf{u}(\mathbf{r})|^2 &= \sum_q \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{u}_{q\mathbf{k}}|^2 = \sum_q \sum_{\mathbf{k}} \frac{k_B T}{\Omega \chi} \frac{1}{k^2} \\ &= \frac{k_B T}{\Omega \chi} \frac{1}{(2\pi)^2} \sum_q \sum_{\mathbf{k}} \Delta k_x \Delta k_y \frac{1}{k^2} \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

En el límite de tamaño grande, podemos sustituir la suma por una integral,

$$\sum_{\mathbf{k}} \Delta k_x \Delta k_y \frac{1}{k^2} = \int \frac{d^2\mathbf{k}}{k^2} = 2\pi \int_0^{k_{\max}} \frac{dk}{k} \rightarrow \infty, \quad (\text{B.13})$$

llegando al resultado que esperábamos: la integral diverge logarítmicamente.

El límite superior de la integral es k_{\max} , no puede haber un vector de onda superior porque correspondería a una longitud de onda inferior a la longitud a de la arista de la celda unidad. Vamos a demostrar la existencia de k_{\max} : la idea fundamental es pasar al espacio de Fourier en la red discreta, para los desplazamientos \mathbf{u}_{lm} y después hacer el límite del continuo, en lugar de partir del campo de desplazamientos continuo $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. En el caso discreto,

$$\mathbf{u}_{lm} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{u}}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\xi}}, \quad \mathbf{q} = (q_1, q_2), \quad \boldsymbol{\xi} = (l, m). \quad (\text{B.14})$$

La periodicidad en (l, m) se escribe como $\mathbf{u}_{l+N, m+N} = \mathbf{u}_{lm}$, luego las componentes de \mathbf{q} tienen que verificar

$$q_j N = 2n_j \pi, \quad \text{con } n_j = -\frac{N}{2}, -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} - 1, \quad (\text{B.15})$$

Nótese que tenemos N posibles valores para cada componente del vector de onda (hay $N \times N$ desplazamientos en la red, a los que corresponden $N \times N$ componentes de Fourier). En consecuencia, aparece un valor máximo de cada componente del vector \mathbf{q} ,

$$|q_{j, \max}| = \pi, \quad N \rightarrow \infty, \quad (\text{B.16})$$

para $j = 1, 2$. Ahora podemos pasar al continuo: la posición de cada nudo es $\mathbf{r} = \boldsymbol{\xi}a$, de manera que redefinimos los vectores de onda, $\mathbf{k} = \mathbf{q}/a$, de modo que $\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\xi} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. La relación entre los dos desarrollos de Fourier es

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{u}_{l=x/a, m=y/a} = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{u}}_{\mathbf{q}=\mathbf{k}a} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (\text{B.17})$$

Comparando esta ecuación con la ecuación (B.6), vemos que $k_j = q_j/a = 2n_j\pi/L$, ya que $L = Na$. Pero existe un valor máximo de k_j , $|k_{j,max}| = |q_{j,max}|/a = \pi/a$.