

DINÀMICA DE L'ORDENACIÓ DE FASES

Ricard Alert Zenón

Física de sistemes fora de l'equilibri. Febrer-Juny 2011



Índex

Índex	i
Índex de figures	iii
I Teoria (Ricard Alert Zenón)	1
1 Introducció	3
2 Fonaments i modelització del problema	6
2.1 Funcional d'energia lliure de Ginzburg-Landau-Wilson	6
2.2 Equació d'evolució per un paràmetre d'ordre no conservat. Equació de Ginzburg-Landau dependent del temps	8
2.3 Equació d'evolució per un paràmetre d'ordre conservat. Equació de Cahn-Hilliard	10
2.4 Independència de les condicions inicials i finals	11
2.5 Hipòtesi d'escalat dinàmic	11
2.5.1 Escalat de la correlació	14
2.5.2 Escalat del factor d'estructura	14
2.5.3 Escalat del factor d'estructura a distàncies curtes. Llei de Porod	15
2.6 Interfases en equilibri	15
2.6.1 Equació de les interfases	16
2.6.2 Energia de les interfases. Tensió superficial	16
2.6.3 Saturació del paràmetre d'ordre lluny de les interfases	17
2.7 Creixement de dominis	17
3 Paràmetre d'ordre no conservat	19
3.1 Encongiment i col·lapse d'un domini esfèric. Tensió superficial	19
3.1.1 Balanç energètic i mecànic	19
3.1.2 Solució de l'equació de Ginzburg-Landau dependent del temps	20
3.2 Creixement de dominis. Equació i llei d'Allen-Cahn	22
3.2.1 Velocitat de les interfases. Equació d'Allen-Cahn	22
3.2.2 Particularització al cas del domini esfèric	24
3.2.3 Reducció de l'energia de les interfases	24
3.2.4 Tensió superficial i fricció	26
3.2.5 Llei d'Allen-Cahn	27

4	Paràmetre d'ordre conservat	28
4.1	Difusió del paràmetre d'ordre	28
4.1.1	Difusió en regions allunyades de les interfases. Equació de Laplace	28
4.1.2	Interfases. Condició de contorn de Gibbs-Thomson	29
4.1.3	Velocitat de les interfases	30
4.2	Encongiment i col·lapse d'un domini esfèric. Difusió a l'infinit	32
4.2.1	Solució de l'equació de Cahn-Hilliard	32
4.2.2	Solució per $d > 2$	33
4.2.3	Solució per $d = 2$	34
4.3	Creixement de dominis. Llei de Lifshitz-Slyozov-Wagner	35
4.3.1	Llei de Lifshitz-Slyozov-Wagner	35
4.3.2	Justificació de l'aproximació de relaxació	36
5	Tractament per mitjà del grup de renormalització	38
5.1	Dinàmica estocàstica de les fluctuacions	38
5.1.1	Equació de Langevin amb soroll blanc i gaussià	38
5.1.2	Equació de Fokker-Planck	40
5.1.3	Teorema de fluctuació-dissipació	42
5.2	Renormalització de l'equació d'evolució	43
5.2.1	Eliminació de graus de llibertat. Coarse-graining	43
5.2.2	Reescalat de les magnituds del sistema	44
5.2.3	Reparametrització de les equacions del moviment	45
5.2.4	Identificació dels punts fixos	45
5.2.5	Aplicació a les equacions d'evolució	45
5.2.6	Punts fixos i exponent dinàmic	47
5.2.7	Irrellevància de les condicions finals	48
II	Simulació (Ricard Alert Zenón i Genís Torrents Verdguer)	49
6	Introducció	51
6.1	Fonaments teòrics	51
6.2	Condicions de les simulacions	52
6.3	Mesura de la mida típica dels dominis	53
7	Paràmetre d'ordre no conservat	54
7.1	Càlcul de l'exponent dinàmic	54
7.2	Imatges del sistema	54
8	Paràmetre d'ordre conservat	62
8.1	Càlcul de l'exponent dinàmic	62
8.2	Imatges del sistema	63
	Bibliografia	70

Índex de figures

1.1	Secció crítica del diagrama de fases	4
2.1	Potencial del sistema per sobre i per sota de la temperatura crítica	8
2.2	Esbós del flux de renormalització en un espai de paràmetres bidi- mensional	12
2.3	Evolució temporal dels dominis en una simulació del model d'Ising	13
3.1	Evolució temporal de les interfases	25
4.1	Potencial químic d'un sistema de spins	31
7.1	Paràmetre d'ordre no conservat. Logaritme de la mida típica dels dominis (en spins) en funció del logaritme del temps (en passos de Monte Carlo)	55
7.2	Paràmetre d'ordre no conservat. Logaritme de la mida típica dels dominis (en spins) en funció del logaritme del temps (en passos de Monte Carlo) en la regió d'escalat dinàmic	56
7.3	Paràmetre d'ordre no conservat. Mida típica dels dominis (en spins) en funció del temps (en passos de Monte Carlo)	57
7.4	Paràmetre d'ordre no conservat. Mida típica dels dominis (en spins) en funció del temps (en passos de Monte Carlo) en la regió d'escalat dinàmic	58
7.5	Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 1 pas de Monte Carlo	59
7.6	Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 2 passos de Monte Carlo	59
7.7	Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 5 passos de Monte Carlo	60
7.8	Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 10 passos de Monte Carlo	60
7.9	Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 30 passos de Monte Carlo	61
7.10	Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 300 passos de Monte Carlo	61
8.1	Paràmetre d'ordre conservat. Logaritme de la mida típica dels domi- nis (en spins) en funció del logaritme del temps (en passos de Monte Carlo)	63

8.2	Paràmetre d'ordre conservat. Logaritme de la mida típica dels dominis (en spins) en funció del logaritme del temps (en passos de Monte Carlo) en la regió d'escalat dinàmic	64
8.3	Paràmetre d'ordre conservat. Mida típica dels dominis (en spins) en funció del temps (en passos de Monte Carlo)	65
8.4	Paràmetre d'ordre conservat. Mida típica dels dominis (en spins) en funció del temps (en passos de Monte Carlo) en la regió d'escalat dinàmic	66
8.5	Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 1 pas de Monte Carlo	67
8.6	Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 5 passos de Monte Carlo	67
8.7	Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 10 passos de Monte Carlo	68
8.8	Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 15 passos de Monte Carlo	68
8.9	Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 20 passos de Monte Carlo	69
8.10	Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 100 passos de Monte Carlo	69

Part I

Teoria (Ricard Alert Zenón)

Resum

En aquesta part es duu a terme un estudi teòric sobre la dinàmica de l'ordenació de fases. Quan un sistema amb punt crític es sotmet a un canvi sobtat de temperatura des d'una temperatura superior a la crítica fins a una temperatura inferior a la crítica, el sistema deixa d'estar en un estat d'equilibri estable, de manera que es veu immers en un procés de relaxació cap a un estat d'equilibri estable. En tractar-se d'un fenomen crític, aquest procés de relaxació involucra diverses fases, governades per un paràmetre d'ordre. L'objectiu del treball és trobar les lleis de creixement temporal dels dominis de fases que es formen a temps prou llargs després del canvi sobtat de temperatura. L'estudi es farà a partir d'equacions d'evolució pel paràmetre d'ordre; només es consideraran paràmetres d'ordre escalars però es tindrà en compte la presència o no d'una llei de conservació del paràmetre d'ordre.

Capítol 1

Introducció

Aquest treball pretén descriure les característiques bàsiques de l'ordenació de fases entesa com a fenomen crític de no equilibri.

L'ordenació de fases és el procés al qual es veu sotmès un sistema que presenti una transició de fase contínua en el moment en el qual es canvia sobtadament la seva temperatura des d'una temperatura superior a la crítica a una d'inferior. Per simplicitat podem pensar en el model d'Ising ferromagnètic. En el moment del canvi de temperatura, la fase desordenada del sistema passa de ser estable a ser inestable (veure figures 1.1 i 2.1). Les fluctuacions s'encarregaran seguidament de fer que el sistema evolucioni cap a una de les fases ordenades subcrítiques de les quals disposi. Aquest procés, que sovint s'anomena descomposició spinodal, no és instantani, sinó que és un procés dinàmic, ja que el caràcter local de les fluctuacions fa que diferents regions del sistema evolucionin inicialment cap a una o altra fase.

En conclusió, ens trobem davant d'un procés de relaxació cap a l'equilibri des d'un estat inestable. A més, hi ha la particularitat que també es tracta d'un fenomen crític, fet que fa que el sistema tingui més d'una fase (estat d'equilibri estable) a la qual relaxar-se. Això fa que els temps típics de relaxació siguin més llargs que els dels fenòmens de relaxació no crítics, ja que les diverses fases competeixen entre elles per arribar a l'estat d'equilibri.

Així doncs, el que intentarem determinar són les lleis de creixement temporal dels dominis de les diferents fases. Experimentalment s'observa que aquest creixement es fa de manera estadísticament autosimilar a cada instant de temps. Això provoca que hi hagi unes lleis d'escalat dinàmiques anàlogues a les lleis d'escalat característiques dels fenòmens crítics estàtics. L'existència i forma d'aquestes lleis d'escalat es poden prendre com a hipòtesis basades en les evidències experimentals o bé es poden justificar per mitjà d'arguments basats en l'extensió del grup de renormalització a fenòmens dinàmics.

Les lleis de creixement dels dominis depenen de la dimensió del paràmetre d'ordre. En aquest treball ens restringirem a paràmetres d'ordre escalars. Un tractament del problema per paràmetres d'ordre no escalars es pot trobar a [13, 16, 18]. També es pot estudiar l'extensió a casos en els quals el camp extern conjugat del paràmetre d'ordre (el camp magnètic en el cas del model d'Ising) no sigui nul, de manera que la criticalitat del fenomen es perd parcialment. Tractaments d'aquest fenomen es poden trobar a [4, 5].

Hi ha diversos sistemes que presenten una dinàmica per l'ordenació de fases amb un paràmetre d'ordre escalar. Un d'ells és el ja citat sòlid ferromagnètic re-

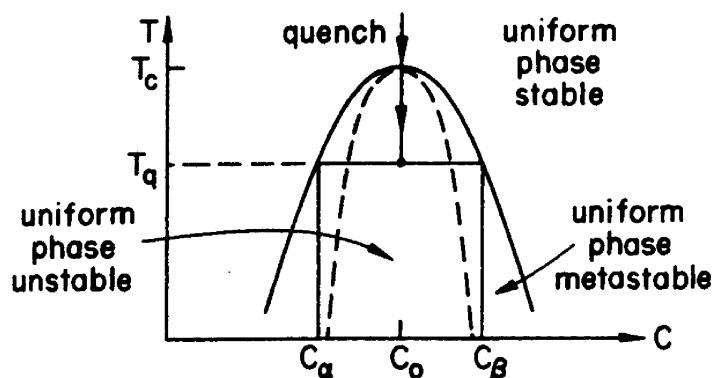


Figura 1.1: Secció crítica (a camp conjugat nul) del diagrama de fases d'un sistema amb dues fases subcrítiques que es veu sotmès a un canvi sobtat de temperatura (*quench*) des d'una temperatura superior a la crítica fins a una d'inferior. Aquí C és el paràmetre d'ordre, que pren un valor C_0 a la fase desordenada o uniforme (per temperatures majors que la crítica, $T > T_0$) i uns valors C_α i C_β respectivament a cadascuna de les dues fases ordenades a temperatura $T_q < T_0$. S'hi assenyalen l'estabilitat de la fase desordenada en les diferents regions del diagrama. La corba de traç discontinu és l'anomenada corba spinodal, la regió interna a la qual correspon a estats inestables que pateixen la descomposició spinodal, mentre que la regió externa correspon a estats metaestables que condueixen al fenomen de la nucleació. Imatge extreta de [3].

presentat per l'ubiqu model d'Ising ferromagnètic. Altres exemples podrien ser els aliatges metàl·lics o la separació de fluids binaris¹; en general una mescla binària. Tanmateix, hi ha una diferència cabdal entre aquest darrer sistema i el sòlid ferromagnètic, i és que, mentre en el primer el paràmetre d'ordre (la magnetització) no es conserva durant l'evolució, en el darrer (on el paràmetre d'ordre és la diferència de concentracions entre els components) sí que ho fa. Clarament, mentre que un spin del model d'Ising pot canviar del valor $+1$ al valor -1 o a l'inversa per efecte de les fluctuacions, passant de contribuir a una fase a fer-ho en l'altra, una partícula d'un component d'una mescla no pot convertir-se en una partícula de l'altra component per efecte de les fluctuacions. Aquest fet és crucial i, de fet, fa que la dinàmica de relaxació quan el paràmetre d'ordre es conserva sigui encara més lenta que en el cas en el qual no es conserva.

Encara hi ha més, i és que en el context de les mescles binàries també es pot donar el cas que els dos components de la mescla, enlloc de tendir a separar-se, és a dir, a formar dominis d'un mateix component, tendeixin a formar estructures alternades del tipus ABAB quan es troben per sota de la temperatura crítica. Aquest cas es pot pensar en termes del model d'Ising antiferromagnètic i, de fet, en aquest cas, el paràmetre d'ordre no es conserva. Això és així ja que per aquest sistema

¹En el cas de les mescles de fluids, la gravetat actua com a un efectiu separador de les fases, fet que redueix dràsticament els temps de relaxació. L'efecte de la gravetat es minimitza si s'estudien sistemes on ambdues fases tinguin densitats molt semblants.

el paràmetre d'ordre és $+1$ si el sistema està ordenat en la configuració alternada ABAB i -1 si ho està segons BABA. Llavors, les fronteres dels dominis es troben quan dues partícules A o dues partícules B són veïnes, formant una estructura com ara ABABBABA. Com que les partícules canvien de lloc contínuament en busca de l'equilibri, les diverses regions ABAB o BABA van canviant les seves mides, de manera que el paràmetre d'ordre no es conserva. Aquest tipus de transicions s'anomenen d'ordre-desordre, i l'única característica que les diferencia del ferromagnet és que el que sí que es conserva aquí és el nombre de partícules de cada component. Tanmateix, aquesta diferència no és suficient com per evitar que la dinàmica de creixement dels dominis sigui la mateixa en ambdós sistemes.

I és que, com intentarem explicar, el fet que el paràmetre d'ordre es conservi o no emmarcarà els sistemes en classes d'universalitat diferents en el context del grup de renormalització dinàmic. De fet, aquesta nova classificació en dues classes d'universalitat associades al comportament dinàmic d'aquestes transicions de fase pot arribar a separar en classes d'universalitat dinàmiques diferents dos sistemes que formaven part de la mateixa classe d'universalitat estàtica.

A partir d'ara el nostre objectiu seran les lleis de creixement dels dominis. El que pretenem trobar és que, a temps prou grans després del canvi de temperatura, en el cas d'un sistema amb conservació del paràmetre d'ordre la llei de creixement és $L(t) \sim t^{1/3}$ mentre que en un sistema on el paràmetre d'ordre no es conserva és $L(t) \sim t^{1/2}$.

Capítol 2

Fonaments i modelització del problema

En aquest capítol plantejarem les equacions d'evolució del paràmetre d'ordre que, mitjançant la hipòtesi d'escalat dinàmic, ens permetran obtenir en els següents capítols els exponents dinàmics que governen el creixement dels dominis tant en el cas en el qual el paràmetre d'ordre es conserva com en el cas en el qual no ho fa. En tot moment pensarem en el model d'Ising com a descripció dels sistemes que pretenem estudiar.

2.1 Funcional d'energia lliure de Ginzburg-Landau-Wilson

Hem de començar per determinar una funció termodinàmica del sistema; concretament en buscarem l'energia lliure. Com que les longituds típiques dels dominis seran molt majors que les escales de longitud microscòpiques, podrem treballar amb un paràmetre d'ordre en l'aproximació contínua (coarse-grained). Així, el paràmetre d'ordre serà un camp de la posició i el temps, $m(\vec{r}, t)$. Comencem per considerar la situació estàtica. En aquest cas podem definir la funció de partició del sistema, que serà una suma sobre tots els possibles valors del paràmetre d'ordre, que representarem com una integral funcional de la següent manera:

$$Z(N, T(\vec{r}), B(\vec{r})) = e^{-\beta G(N, T(\vec{r}), B(\vec{r}))} = \int \mathcal{D}m(\vec{r}) e^{-\beta \mathcal{F}[m(\vec{r}), B(\vec{r})]}, \quad (2.1)$$

on $B(\vec{r})$ és el camp conjugat del paràmetre d'ordre, G és l'energia lliure de Gibbs i $\mathcal{F}$ és el funcional d'energia del sistema. Si pensem en el model d'Ising, on el paràmetre d'ordre és la magnetització, B seria el camp magnètic extern. Per la seva banda, el funcional d'energia del sistema, gràcies a la seva extensivitat, es pot escriure com

$$\mathcal{F}[m(\vec{r}), B(\vec{r})] = \int_{\vartheta} d^d \vec{r} \mathcal{L}[m(\vec{r}), B(\vec{r})], \quad (2.2)$$

on d és la dimensió de l'espai, ϑ és l'hipervolum del sistema i $\mathcal{L}[m(\vec{r}), B(\vec{r})]$ és l'anomenat funcional d'energia lliure de Landau.

El que pretenem ara és trobar una forma aproximada per al funcional d'energia del sistema. Per trobar l'expressió que busquem treballarem en la versió discreta i al final continuitzarem el resultat. La forma aproximada que busquem vindrà donada per la hipòtesi fenomenològica de Landau, que en el cas discret és

$$\mathcal{F}(\{s_k\}) = H(\{s_k\}) + k_B T \sum_{i=1}^N (c_2 s_i^2 + c_4 s_i^4), \quad (2.3)$$

que negligem contribucions superiors a les de quart ordre. Aquí s_k són les projeccions dels spins del sistema en la direcció del camp magnètic, c_2 i c_4 són dues constants i H és el hamiltonià del model d'Ising:

$$H(\{s_k\}) = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - B \sum_{i=1}^N s_i. \quad (2.4)$$

Per arribar al resultat pretès hem de reescriure aquest hamiltonià com

$$\begin{aligned} H(\{s_k\}) &= -B \sum_{i=1}^N s_i - \frac{J}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} (s_i^2 + s_j^2 - (s_i - s_j)^2) = \\ &= -B \sum_{i=1}^N s_i - \gamma J \sum_{i=1}^N s_i^2 - \frac{J}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)=1}^{\gamma} (s_i - s_j)^2, \end{aligned} \quad (2.5)$$

on γ és el nombre de coordinació de la xarxa en qüestió i el darrer sumatori s'estén als spins veïns del spin i . Llavors, el funcional d'energia en l'aproximació de Landau queda

$$\mathcal{F}(\{s_k\}) = -B \sum_{i=1}^N s_i + a_2(T) \sum_{i=1}^N s_i^2 + a_4(T) \sum_{i=1}^N s_i^4 - \frac{J}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(i)=1}^{\gamma} (s_i - s_j)^2, \quad (2.6)$$

amb

$$a_2(T) \equiv c_2 k_B T - \gamma J, \quad a_4(T) \equiv c_4 k_B T. \quad (2.7)$$

Aquest és l'anomenat funcional d'energia de Ginzburg-Landau. Si ara la continuïtzem obtindrem el resultat que buscàvem, que és l'anomenada energia de Ginzburg-Landau-Wilson:

$$\mathcal{F}[m(\vec{r}), B(\vec{r})] = \int_{\vartheta} d^d \vec{r} \left(-B(\vec{r}) m(\vec{r}) + a\tau m^2(\vec{r}) + \frac{b}{2} m^4(\vec{r}) + \frac{c}{2} (\vec{\nabla} m(\vec{r}))^2 \right), \quad (2.8)$$

amb

$$\tau \equiv \frac{T}{T_c} - 1, \quad a\tau \equiv a_2(T), \quad \frac{b}{2} \equiv a_4(T), \quad c \equiv -J. \quad (2.9)$$

Fixant ja $B(\vec{r}) = 0$ i reescalant les constants podem escriure-la com

$$\mathcal{F}[m(\vec{r})] = \int_{\vartheta} d^d \vec{r} \left(\frac{1}{2} (\vec{\nabla} m(\vec{r}))^2 + V[m(\vec{r})] \right), \quad (2.10)$$

amb

$$V[m(\vec{r})] \equiv (1 - m^2(\vec{r}))^2. \quad (2.11)$$

És a dir, tenim dues contribucions a l'energia. Una d'elles és un potencial de doble pou (veure figura 2.1). Aquest potencial conté un màxim a $m = 0$, que correspon a la fase desordenada per sota de la temperatura crítica, on és inestable, i dos mínims simètrics a $m = \pm 1$ i que prenen el mateix valor, $V(\pm 1) = 0$, que representen les dues fases d'equilibri, ordenades i estables. L'altra contribució energètica és el gradient del paràmetre d'ordre, que té en compte l'excés d'energia que es produeix en les interfases entre els dominis.

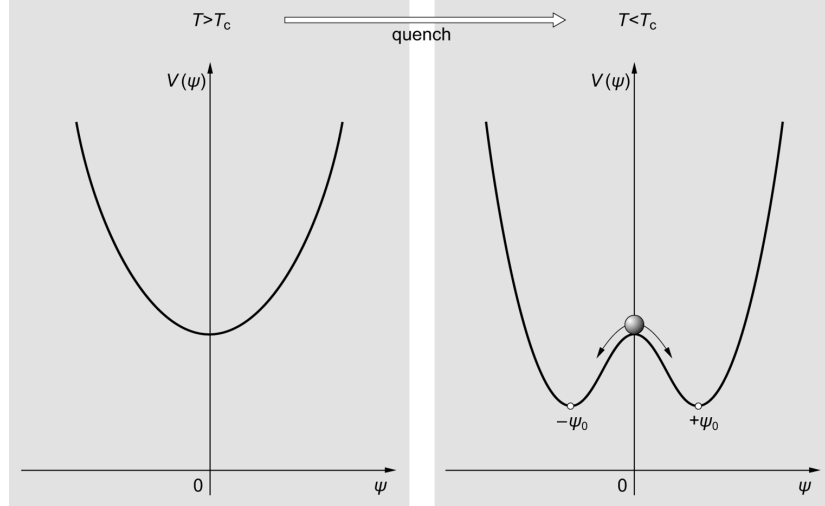


Figura 2.1: Forma del potencial del sistema per sobre i per sota de la temperatura crítica. Aquí ψ és el paràmetre d'ordre. Després del canvi sobtat de temperatura, el sistema es troba al màxim d'aquest potencial (estat inestable) i ha de relaxar cap a un dels dos mínims que representen les fases ordenades, representades aquí pels valors $\pm\psi_0$ del paràmetre d'ordre. Imatge extreta de [4].

Un cop plantejat, doncs, el problema estàtic, el que ara ens plantejarem és trobar l'evolució del sistema quan el refredem sobtadament des d'una temperatura superior a la crítica a una temperatura inferior a la crítica. Les dues fases estables $m = \pm 1$ apareixeran a partir de la inestable a causa de les fluctuacions i competiran en igualtat de condicions per assolir l'estat d'equilibri.

2.2 Equació d'evolució per un paràmetre d'ordre no conservat. Equació de Ginzburg-Landau dependent del temps

L'equació d'evolució del paràmetre d'ordre serà diferent segons que aquest es conservi o no. Considerem en primer lloc el cas no conservat. La configuració d'equilibri del sistema es trobaria imposant

$$\mu(\vec{r}) = \frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r})]}{\delta m(\vec{r})} = 0. \quad (2.12)$$

Llavors, prou a prop de l'equilibri, és a dir, a temps prou llargs del procés de creixement de dominis, esperem que la resposta dinàmica de relaxació del paràmetre d'ordre sigui lineal amb la separació del sistema respecte l'equilibri, donada precisament per $\mu(\vec{r})$. Així escriurem

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r}, t)]}{\delta m(\vec{r}, t)}, \quad (2.13)$$

on Γ és un coeficient cinètic. Aquesta és l'anomenada equació de Ginzburg-Landau dependent del temps. Generalment, la trobem amb un terme més de tipus estocàstic per modelar les fluctuacions tèrmiques:

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r}, t)]}{\delta m(\vec{r}, t)} + \zeta(\vec{r}, t), \quad (2.14)$$

però a la secció 2.4 veurem que en el cas que ens ocupa el podem negligir.

Per dur a terme la derivada funcional hem de tenir en compte que

$$\mathcal{F}[m(\vec{r})] = \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' \mathcal{L}[m(\vec{r}'), \vec{\nabla} m(\vec{r}')], \quad (2.15)$$

on ja hem oblidat la dependència temporal per tal de simplificar la notació. Llavors

$$\begin{aligned} \frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r})]}{\delta m(\vec{r})} &= \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' \frac{\delta \mathcal{L}[m(\vec{r}'), \vec{\nabla} m(\vec{r}')] }{\delta m(\vec{r})} = \\ &= \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' \frac{\partial \mathcal{L}[m(\vec{r}'), \vec{\nabla} m(\vec{r}')] }{\partial m(\vec{r}')} \frac{\delta m(\vec{r}')}{\delta m(\vec{r})} + \\ &+ \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' \frac{\partial \mathcal{L}[m(\vec{r}'), \vec{\nabla} m(\vec{r}')] }{\partial (\vec{\nabla} m(\vec{r}'))} \cdot \frac{\delta (\vec{\nabla} m(\vec{r}'))}{\delta m(\vec{r})} = \\ &= \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' \frac{\partial \mathcal{L}[m(\vec{r}'), \vec{\nabla} m(\vec{r}')] }{\partial m(\vec{r}')} \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \\ &+ \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' \frac{\partial \mathcal{L}[m(\vec{r}'), \vec{\nabla} m(\vec{r}')] }{\partial (\vec{\nabla} m(\vec{r}'))} \cdot \vec{\nabla} \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \\ &= \frac{\partial \mathcal{L}[m(\vec{r}), \vec{\nabla} m(\vec{r})]}{\partial m(\vec{r})} - \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial \mathcal{L}[m(\vec{r}), \vec{\nabla} m(\vec{r})]}{\partial (\vec{\nabla} m(\vec{r}))}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

on en el darrer pas hem aplicat les propietats de la distribució δ en el límit termodinàmic del sistema $\vartheta \rightarrow \infty$. Si $\varphi(x)$ és una funció test qualsevol aquestes propietats són:

$$\int_{\mathbb{R}} \delta \varphi(x) dx = \varphi(0), \quad \int_{\mathbb{R}} \delta' \varphi(x) dx = - \int_{\mathbb{R}} \delta \varphi'(x) dx = -\varphi'(0). \quad (2.17)$$

Hem tingut en compte que com que $\varphi(x)$ és una funció test compleix

$$\lim_{x \rightarrow \pm \infty} \varphi(x) = 0. \quad (2.18)$$

Si apliquem aquest càlcul de la derivada funcional al nostre cas, on

$$\mathcal{L} [m(\vec{r}), \vec{\nabla} m(\vec{r})] = \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} m(\vec{r}) \right)^2 + V[m(\vec{r})], \quad (2.19)$$

tenim

$$\frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r})]}{\delta m(\vec{r})} = V'[m(\vec{r})] - \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} m(\vec{r}) = V'[m(\vec{r})] - \nabla^2 m(\vec{r}). \quad (2.20)$$

Així que, finalment, l'equació d'evolució del paràmetre d'ordre en el cas no conservat queda

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} = \Gamma \left(\nabla^2 m(\vec{r}, t) - V'[m(\vec{r}, t)] \right). \quad (2.21)$$

2.3 Equació d'evolució per un paràmetre d'ordre conservat. Equació de Cahn-Hilliard

En el cas del paràmetre d'ordre conservat, l'equació d'evolució no és l'obtinguda a la secció anterior. En aquest cas hem de tenir en compte que l'únic procés possible en l'ordenació de fases és la difusió del paràmetre d'ordre cap a diferents regions del sistema. És a dir, l'evolució del paràmetre d'ordre s'ha de dur a terme respectant la llei de conservació

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0, \quad (2.22)$$

on $\vec{j}$ és el corrent del paràmetre d'ordre. Segons les hipòtesis fenomenològiques bàsiques de la termodinàmica de processos irreversibles, aquest corrent és proporcional al gradient de la variable intensiva conjugada del paràmetre d'ordre, és a dir, el potencial químic:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -M \vec{\nabla} \frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r}, t)]}{\delta m(\vec{r}, t)}, \quad (2.23)$$

on M és un coeficient cinètic. Així, l'equació de conservació esdevé

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r}, t)]}{\delta m(\vec{r}, t)}. \quad (2.24)$$

Aquesta és l'anomenada equació de Cahn-Hilliard¹. Novament, com en el cas de l'equació de Ginzburg-Landau dependent del temps, sovint trobem l'equació de

¹Els fluids binaris són un exemple de sistema amb el paràmetre d'ordre conservat. Malgrat això, l'equació que regeix l'evolució del seu paràmetre d'ordre no és exactament la de Cahn-Hilliard, sinó que s'ha de modificar per tal d'incorporar la possibilitat de transport hidrodinàmic del paràmetre d'ordre pel fluid. Llavors, s'ha d'afegir a l'equació un terme advection:

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} m(\vec{r}, t) = M \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r}, t)]}{\delta m(\vec{r}, t)}.$$

Això fa que la llei de creixement sigui diferent segons la mida dels dominis. De fet, apareixen tres règims segons que el terme dominant sigui l'advection, el difusiu o ambdós siguin comparables. Cadascun d'aquests règims acaba corresponent a unes escales concretes dels dominis, de manera que hi ha bàsicament tres comportaments diferents del creixement dels dominis a mesura que la seva escala de longitud augmenta. Es pot trobar un estudi d'aquest sistema a [13, 18] i a les referències citades allà.

Cahn-Hilliard amb un terme estocàstic corresponent a les fluctuacions, que prové de l'equació de conservació:

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = \zeta(\vec{r}, t), \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}[m(\vec{r}, t)]}{\delta m(\vec{r}, t)} + \zeta(\vec{r}, t). \quad (2.26)$$

Com en el cas precedent, veurem que pels nostres càlculs aquest terme és negligible. La derivada funcional ja l'hem calculat anteriorment, de manera que obtenim

$$\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} = -M \nabla^2 (\nabla^2 m(\vec{r}, t) - V'[m(\vec{r}, t)]). \quad (2.27)$$

2.4 Independència de les condicions inicials i finals

En aquesta secció pretenem argumentar el que hem anunciat en les dues darreres sobre la possibilitat de negligir les fluctuacions tèrmiques en les equacions d'evolució del paràmetre d'ordre.

Pel cas de les condicions finals, la idea bàsica rau en el grup de renormalització. Resulta que quan fem el coarse-graining del sistema a temperatures inferiors a la crítica, el sistema renormalitza evolucionant cap a temperatures inferiors, és a dir, cap a $T = 0$ i no cap a $T = T_c$ (veure figura 2.2). Així doncs, a temps prou llargs, quan les escales típiques dels dominis siguin molt majors que les microscòpiques i, per tant, puguem descriure el sistema a un nivell de detall prou borrós, el sistema es trobarà de forma efectiva a $T = 0$, fent que l'efecte de les fluctuacions tèrmiques esdevingui negligible.

De la mateixa manera, qualsevol tipus de correlacions de curt abast que hi hagi a l'estat inicial de temperatura superior a la crítica no es veuran al nivell de detall coarse-grained al qual descriurem el sistema en el règim apropiat. Llavors, podem pensar que qualsevol condició inicial equivaldrà a trobar-se a $T = \infty$, de manera que el sistema estarà inicialment totalment desordenat. Evidentment, tota aquesta discussió només serà vàlida si les correlacions són de prou curt abast en comparació amb l'escala típica dels dominis, i això serà cert si ens trobem prou lluny del punt crític, on la longitud de correlació divergeix.

Com veurem al capítol 5, el flux de renormalització cap a $T = 0$ es pot justificar per als sistemes amb el paràmetre d'ordre conservat, mentre que simplement ens l'hem de creure per aquells on el paràmetre d'ordre no es conserva.

2.5 Hipòtesi d'escalat dinàmic

La hipòtesi d'escalat dinàmic ja l'hem estat utilitzant implícitament fins ara, i és un dels punts que concentra més informació física sobre el sistema. Està motivada per les observacions experimentals i pel coneixement dels fenòmens crítics estàtics que tenim. La seva justificació teòrica també es pot dur a terme pels sistemes amb paràmetre d'ordre conservat a partir de consideracions sobre el grup de renormalització dinàmic, i això és precisament el que es farà al capítol 5. Tanmateix, aquesta justificació no ens estalvia de fer altres hipòtesis igual de fortes sobre el comportament

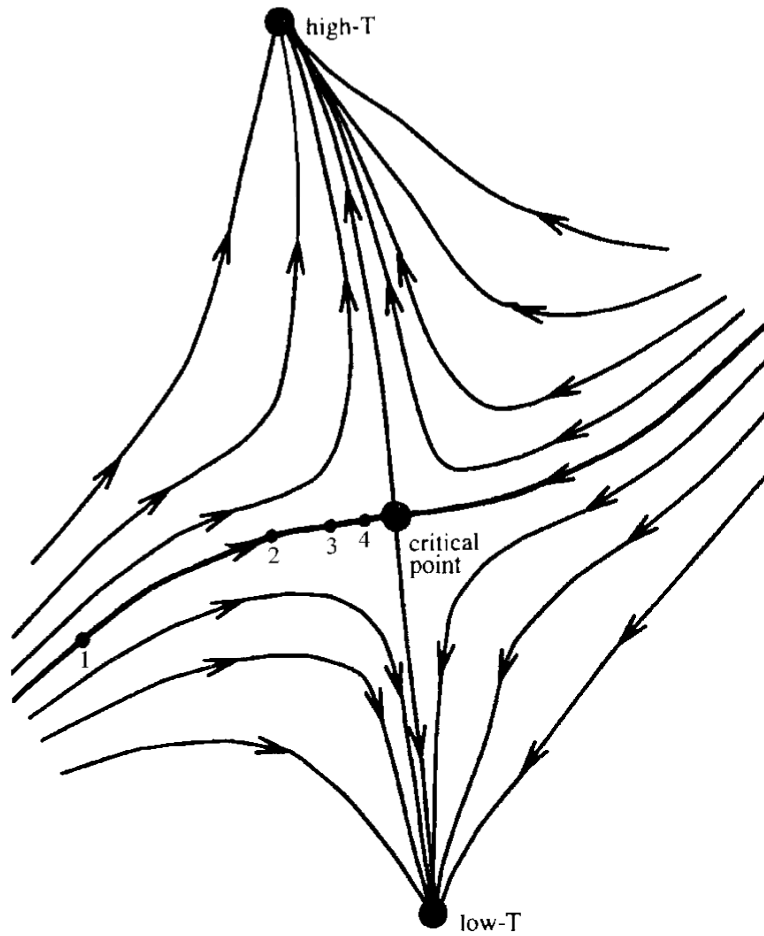


Figura 2.2: Esbós del flux de renormalització en un espai de paràmetres bidimensional (veure capítol 5). Els punts grossos representen els punts fixos a l'espai de paràmetres, que són els de $T = \infty$, $T = T_c$ i $T = 0$. La corba ressaltada representa la hipersuperfície crítica. Imatge extreta de [11].

del sistema, de manera que es pot prendre sense problemes la hipòtesi d'escalat dinàmic com la bàsica en la qual es recolza la resta de la teoria.

La hipòtesi de l'escalat dinàmic afirma que existeix una escala de longitud $L(t)$ tal que l'estructura formada pels dominis és, estadísticament parlant, independent del temps (veure figura 2.3). És a dir, que les formes dels dominis a escales de longitud $L(t)$ són estadísticament les mateixes a qualsevol temps. Dit d'una altra manera, en un cert instant de temps no hi ha dominis de totes mides sinó que tots ells comparteixen una mateixa escala de longitud, $L(t)$, que això sí, varia amb el temps.

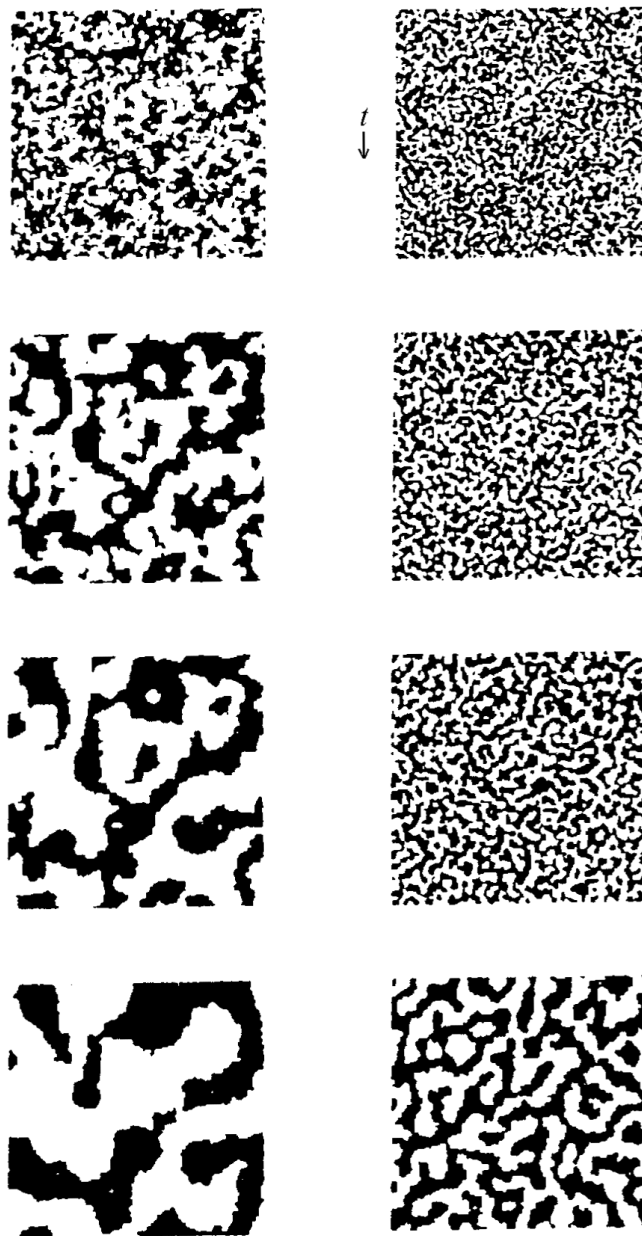


Figura 2.3: Evolució temporal dels dominis en una simulació del model d'Ising bidimensional de xarxa quadrada. A l'esquerra es mostra el cas del paràmetre d'ordre no conservat, i a la dreta el cas del paràmetre d'ordre conservat. S'hi pot apreciar el significat i la validesa de la hipòtesi d'escalat dinàmic. Imatges semblants s'obtenen en experiments de laboratori en diferents tipus de sistemes. Imatge extreta de [11].

Llavors les lleis potencials de creixement dels dominis amb el temps, $L(t) \sim t^\phi$, queden ja totalment determinades donades les equacions d'evolució del paràmetre d'ordre i aquesta hipòtesi. Precisament trobar aquestes lleis a partir d'aquests ingredients és el que farem als capítols 3 i 4. Abans, però, hem de veure quines són les conseqüències d'aquesta hipòtesi sobre quantitats calculables o mesurables experimentalment del sistema per tal d'implementar la hipòtesi d'escalat dinàmic a la pràctica.

2.5.1 Escalat de la correlació

La correlació espacial directa entre dos punts del sistema separats per un vector $\vec{r}$ es defineix com

$$C(\vec{r}, t) \equiv \langle \langle m(\vec{r}', t) m(\vec{r}' + \vec{r}, t) \rangle_{\vec{r}' \in \vartheta} \rangle_{P_0}, \quad (2.28)$$

on el valor esperat intern és sobre totes les posicions del sistema i l'extern és sobre totes les condicions inicials, que denotem per P_0 . L'existència d'una única escala de longituds $L(t)$, característica de tots els dominis, fa que puguem escriure la correlació com

$$C(\vec{r}, t) = f\left(\frac{r}{L(t)}\right) \equiv (m^*)^2 g\left(\frac{r}{L(t)}\right); \quad r, L \gg \xi, \quad (2.29)$$

ja que la correlació és una funció adimensional que, a un temps fixat, només depèn de la posició relativa de dos punts, i les distàncies només poden venir pesades per l'única escala de longituds macroscòpiques $L(t)$. És clar que aquesta dependència només es complirà en l'anomenat règim d'escalat $r, L \gg \xi$, on ξ és la longitud de correlació del sistema quan aquest es troba en la fase desordenada, que actua com a representant de les escales de longituds microscòpiques. Per altra banda, la definició de la funció d'escalat $g(x)$ es fa per tal d'aconseguir que $g(0) = 1$, ja que, si m^* és el valor del paràmetre d'ordre d'una fase ordenada a una certa temperatura $T < T_c$, $f(0) = (m^*)^2$.

2.5.2 Escalat del factor d'estructura

De l'escalat de la correlació també en podem deduir l'escalat del factor d'estructura, que és la transformada de Fourier espacial de la correlació, per mitjà de la propietat d'escalat de les transformades de Fourier:

$$\mathcal{F}[f(ax)](y) = \frac{1}{|a|} \mathcal{F}[f(x)]\left(\frac{y}{a}\right) \equiv \frac{1}{|a|} \tilde{f}\left(\frac{y}{a}\right). \quad (2.30)$$

En el nostre cas, per a un sistema de dimensió d i amb $a = 1/L$:

$$S(\vec{k}, t) \equiv \tilde{C}(\vec{k}, t) = (L(t))^d \tilde{f}(kL) = (L(t))^d (m^*)^2 \tilde{g}(kL). \quad (2.31)$$

També ens serà útil veure que podem expressar el factor d'estructura com

$$S(\vec{k}, t) = \frac{1}{\vartheta} \langle \tilde{m}(\vec{k}, t) \tilde{m}(-\vec{k}, t) \rangle_{P_0}. \quad (2.32)$$

Per veure-ho només hem d'aplicar les definicions:

$$C(\vec{r}, t) = \left\langle \frac{1}{\vartheta} \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' m(\vec{r}', t) m(\vec{r}' + \vec{r}, t) \right\rangle_{P_0}, \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned}
S(\vec{k}, t) &\equiv \int_{\vartheta} d^d \vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} C(\vec{r}, t) = \\
&= \int_{\vartheta} d^d \vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left\langle \frac{1}{\vartheta} \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' m(\vec{r}', t) m(\vec{r}' + \vec{r}, t) \right\rangle_{P_0} = \\
&= \left\langle \frac{1}{\vartheta} \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' m(\vec{r}', t) \int_{\vartheta} d^d \vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} m(\vec{r}' + \vec{r}, t) \right\rangle_{P_0} = \\
&= \left\langle \frac{1}{\vartheta} \int_{\vartheta} d^d \vec{r}' e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} m(\vec{r}', t) \int_{\vartheta} d^d \vec{u} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{u}} m(\vec{u}, t) \right\rangle_{P_0} = \\
&= \frac{1}{\vartheta} \left\langle \tilde{m}(-\vec{k}, t) \tilde{m}(\vec{k}, t) \right\rangle_{P_0}, \tag{2.34}
\end{aligned}$$

on hem fet el canvi $\vec{u} \equiv \vec{r} + \vec{r}'$.

2.5.3 Escalat del factor d'estructura a distàncies curtes. Llei de Porod

Per últim, és interessant trobar el comportament del factor d'estructura a vectors d'ona grans, és a dir, a distàncies curtes. Per això considerem en primera instància la correlació a distàncies r curtes: $\xi \ll r \ll L$. El producte $m(\vec{r}', t) m(\vec{r}' + \vec{r}, t)$ serà -1 si en avançar la distància $\vec{r}$ es creua una interfase, mentre que serà $+1$ en cas contrari. La correlació, és a dir, la mitjana d'aquest producte per tots els punts inicials, serà llavors -1 per la probabilitat de travessar una interfase en avançar $\vec{r}$ més $+1$ per la probabilitat de no travessar una interfase en avançar $\vec{r}$. Com que les interfases estan separades de mitjana una distància L , podem estimar la probabilitat de travessar-ne una en avançar una distància $r \ll L$ per r/L , de manera que

$$C(\vec{r}, t) \approx -1 \frac{r}{L} + 1 \left(1 - \frac{r}{L}\right) = 1 - \frac{2r}{L} \sim \frac{r}{L}; \quad r \ll L. \tag{2.35}$$

Llavors, per simple anàlisi dimensional de la transformada de Fourier d -dimensional que cal fer per trobar el factor d'estructura a partir de la correlació, sabent que $r \sim 1/k$, tenim que, en el règim $\xi \ll r \ll L$,

$$S(\vec{k}, t) \sim \frac{1}{L k^{d+1}}; \quad kL \gg 1. \tag{2.36}$$

Aquest resultat es coneix com a llei de Porod.

2.6 Interfases en equilibri

L'últim ingredient que necessitem abans de passar a deduir les lleis de creixement dels dominis en cada cas és un petit estudi de les propietats d'equilibri de les interfases entre els dominis.

2.6.1 Equació de les interfases

Considerem una interfase en equilibri. Com que la situació d'equilibri és sempre estacionària, la solució per a la interfase que satisfà tant l'equació d'evolució del cas amb paràmetre d'ordre conservat (2.27) com no conservat (2.21) és

$$\nabla^2 m(\vec{r}) - V'[m(\vec{r})] = 0. \quad (2.37)$$

Si la interfase és plana o quasiplana i expressem l'equació anterior en funció d'una coordenada normal a ella, n , tenim

$$\frac{d^2 m(n)}{dn^2} = V'[m(n)], \quad (2.38)$$

amb les condicions de contorn

$$\lim_{n \rightarrow \pm\infty} m(n) = \pm 1. \quad (2.39)$$

A més, prenem l'origen de la coordenada n a

$$m(n=0) = 0. \quad (2.40)$$

Podem veure que l'equació (2.38) és equivalent a

$$\left(\frac{dm(n)}{dn} \right)^2 = 2V[m(n)] \quad (2.41)$$

una vegada integrada un cop, ja que si derivem aquesta darrera expressió obtenim novament (2.38):

$$\frac{d}{dn} \left(\left(\frac{dm(n)}{dn} \right)^2 \right) = 2 \frac{dm(n)}{dn} \frac{d^2 m(n)}{dn^2}, \quad (2.42)$$

$$\frac{d}{dn} (2V[m(n)]) = 2 \frac{dV[m(n)]}{dm(n)} \frac{dm(n)}{dn} = 2V'[m(n)] \frac{dm(n)}{dn}. \quad (2.43)$$

2.6.2 Energia de les interfases. Tensió superficial

Ara considerem l'energia de la interfase, que la podem calcular per mitjà del funcional d'energia de Ginzburg-Landau-Wilson (2.10). Aquesta energia associada a la interfase és precisament la tensió superficial. Si σ és la tensió superficial i S és la superfície:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\mathcal{F}[m(n)]}{S} = \frac{1}{S} \int_{\vartheta} d^d \vec{r} \left(\frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} m(n) \right)^2 + V[m(n)] \right) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dn \left(\frac{1}{2} \left(\frac{dm(n)}{dn} \right)^2 + V[m(n)] \right) = \int_{-\infty}^{\infty} dn \left(\frac{dm(n)}{dn} \right)^2, \end{aligned} \quad (2.44)$$

on hem utilitzat (2.41) i que la integral de totes les coordenades a excepció de la normal n donen la hipersuperfície S de la interfase. Ara, tornant a utilitzar (2.41), tenim

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} dn \frac{dm(n)}{dn} \frac{dm(n)}{dn} = \int_{-1}^1 dm \sqrt{2V(m)}. \quad (2.45)$$

2.6.3 Saturació del paràmetre d'ordre lluny de les interfases

Per últim, si linealitzem l'equació (2.38) al voltant de $m = \pm 1$ per $n \rightarrow \pm\infty$ tenim, pel cas $m \approx 1$ quan $n \rightarrow \infty$,

$$m \equiv 1 - \varepsilon_1 \implies \frac{d^2(1 - \varepsilon_1)}{dn^2} = V'(1 - \varepsilon_1), \quad (2.46)$$

$$\frac{d^2(1 - \varepsilon_1)}{dn^2} = -\frac{d^2\varepsilon_1}{dn^2} = V'(1 - \varepsilon_1) \approx V'(1) - \varepsilon_1 V''(1) = -\varepsilon_1 V''(1). \quad (2.47)$$

Proposant solucions del tipus $\varepsilon_1 \sim e^{\lambda_1 n}$ tenim

$$\lambda_1 = \pm \sqrt{V''(1)} \implies \varepsilon_1 = A_1 e^{\sqrt{V''(1)}n} + B_1 e^{-\sqrt{V''(1)}n}, \quad (2.48)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon_1 = 0 \implies A_1 = 0 \implies \varepsilon_1 = B_1 e^{-\sqrt{V''(1)}n} = 1 - m. \quad (2.49)$$

De la mateixa manera, per l'altre límit,

$$m \equiv -1 + \varepsilon_2 \implies \frac{d^2(-1 + \varepsilon_2)}{dn^2} = V'(-1 + \varepsilon_2), \quad (2.50)$$

$$\frac{d^2(-1 + \varepsilon_2)}{dn^2} = \frac{d^2\varepsilon_2}{dn^2} = V'(-1 + \varepsilon_2) \approx V'(-1) + \varepsilon_2 V''(-1) = \varepsilon_2 V''(1), \quad (2.51)$$

on hem utilitzat $V''(-1) = V''(1)$. Proposant solucions del tipus $\varepsilon_2 \sim e^{\lambda_2 n}$ tenim

$$\lambda_2 = \pm \sqrt{V''(1)} \implies \varepsilon_2 = A_2 e^{\sqrt{V''(1)}n} + B_2 e^{-\sqrt{V''(1)}n}, \quad (2.52)$$

$$\lim_{n \rightarrow -\infty} \varepsilon_2 = 0 \implies B_2 = 0 \implies \varepsilon_2 = A_2 e^{\sqrt{V''(1)}n} = 1 + m. \quad (2.53)$$

Per simetria $A_2 = B_1 \equiv A$, de manera que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} 1 \pm m = A e^{-\sqrt{V''(1)}|n|}. \quad (2.54)$$

Aquest resultat ens diu que, en equilibri, el paràmetre d'ordre satura exponencialment en allunyar-se de la interfase. Això significa que quasi tota l'energia deguda a la presència de la interfase està localitzada en un entorn molt petit al seu voltant. Així doncs, l'única manera que té el sistema de disminuir aquest excés energètic és reduir l'àrea de la interfase, fet que ens mostra que la força que farà créixer o decreixer els dominis en el cas dinàmic serà deguda a la curvatura de la interfase.

2.7 Creixement de dominis

En els dos propers capítols tractarem l'evolució dels dominis de fase tant en el cas conservat com en el no conservat. En ambdós capítols exemplificarem l'obtenció de les lleis de creixement d'aquests dominis calculant-les exactament en el cas d'un domini esfèric d'una fase aïllat enmig d'un mar de l'altra fase. Cal, però, tenir en compte una diferència rellevant entre aquest exemple i el cas general, i és que mentre que el domini aïllat tendeix a col·lapsar, el que s'observa a la realitat és que els dominis tendeixen a créixer amb el temps. L'explicació és la següent.

Si tenim un domini d'una fase aïllat enmig d'un mar de l'altra fase, aquest desapareixerà per la tendència del sistema a minimitzar l'energia, per això parlem de l'encongiment i col·lapse d'aquest domini². En canvi, si hi ha molts dominis en contacte, la minimització de l'energia intenta reduir-los tots ells alhora en relació als seus veïns de fase contrària. Com que això no és possible, els diferents dominis van creixent o decreixent en diferents zones en funció del veïnatge que tinguin (de la curvatura de la interfase), i per això en el cas general parlem de creixement de dominis i no pas d'encongiment o col·lapse.

De fet, podem parlar pròpiament de creixement de dominis perquè els més petits sí que van desapareixent sota la influència de la curvatura, fet que té com a conseqüència que els dominis siguin cada cop més extensos de mitjana. D'aquesta manera el sistema va evolucionant cap a l'equilibri. En el cas del paràmetre d'ordre no conservat, l'equilibri correspon a la desaparició d'una de les dues fases en favor de l'altra, mentre que en el cas del paràmetre d'ordre conservat correspon a la separació total de les dues fases. En qualsevol cas, la relaxació és un procés de minimització de l'energia que es veu dificultat, en general, per les fluctuacions.

²Un cas particularment interessant és el d'un domini esfèric aïllat d'una fase on la fase que l'envolta estigui sobresaturada, és a dir, que contingui components de la fase contrària. En aquest cas, tractat a [19, 13, 14], un radi crític separa el règim en el qual el domini aïllat col·lapsa d'aquell en el qual el domini aïllat és capaç de captar components de la seva mateixa fase d'entre la fase envoltant sobresaturada.

Capítol 3

Paràmetre d'ordre no conservat

En aquest moment ja disposem de tots els elements per calcular les lleis de creixement dels dominis. En aquest capítol farem aquest càlcul per als casos en els quals el paràmetre d'ordre no es conserva. Tal com hem vist a les seccions 2.2 i 2.3 del capítol anterior, aquesta característica és clau en la determinació de l'evolució temporal del paràmetre d'ordre i, per tant, del creixement dels dominis. Això fa que la llei de creixement d'aquests sigui diferent en ambdós casos. En el cas que ens ocupa ara, el resultat que acabarem trobant serà $L(t) \sim t^{1/2}$, l'anomenada llei d'Allen-Cahn.

3.1 Encongiment i col·lapse d'un domini esfèric. Tensió superficial

Comencem per considerar el cas simplificat d'un domini esfèric aïllat. Aquest exemple ens servirà per il·lustrar que, en el cas del paràmetre d'ordre no conservat, la força responsable del moviment de les interfases entre dominis és la tensió superficial, i que això provoca que la velocitat de moviment de la interfase sigui proporcional a la curvatura en cada punt.

3.1.1 Balanç energètic i mecànic

Considerem el treball fet per la força associada a la tensió superficial, $\vec{F}_S$, per tal de reduir la superfície del domini esfèric de radi R :

$$dW = \vec{F}_S \cdot d\vec{r} = F_S dR. \quad (3.1)$$

Per altra banda, l'energia associada a la superfície en dimensió d la podem escriure com

$$E = \sigma S = \sigma \Omega_d R^{d-1}, \quad (3.2)$$

on S és la superfície i Ω_d és l'angle sòlid en dimensió d . Llavors, el canvi d'energia que es produeix en disminuir el radi del domini és precisament el treball fet per la força F_S :

$$dE = \sigma \Omega_d (d-1) R^{d-2} dR = dW = F_S dR, \quad (3.3)$$

d'on

$$\vec{F}_S = F_S \hat{R} = \sigma \Omega_d (d-1) R^{d-2} \hat{R}. \quad (3.4)$$

Ara bé, aquesta no és l'única força que actua sobre la interfase, sinó que en el seu moviment també hi intervé la fricció. Els efectes d'aquesta força els podem modelar per mitjà de la definició del coeficient de fricció, η , segons

$$\vec{F}_F = -\eta S \vec{v} = -\eta S v \hat{R} = -\eta \Omega_d R^{d-1} \frac{dR}{dt} \hat{R}, \quad (3.5)$$

on v és la velocitat de moviment de la interfase. Llavors, passats els instants d'acceleració inicials, un cop les dues forces s'han equilibrat, tenim

$$\vec{F}_S = \vec{F}_F \implies -\eta R \frac{dR}{dt} = (d-1) \sigma. \quad (3.6)$$

Com veurem a l'apartat 3.2.4 pel cas general, $\sigma = \Gamma \eta$, de manera que ja podem obtenir la llei d'evolució del radi del domini esfèric:

$$R^2(t) - R^2(0) = -2(d-1)\Gamma t \implies R(t) \sim t^{1/2}. \quad (3.7)$$

El temps de col·lapse del domini a causa de la tensió superficial és doncs

$$t_c \approx \frac{R^2(0)}{2(d-1)\Gamma}. \quad (3.8)$$

Malgrat que hem pogut resoldre aquest cas simplificat per mitjà d'arguments mecànics senzills, ens serà útil reobtenir aquest resultat a partir de l'equació d'evolució del paràmetre d'ordre (2.21), ja que aquesta serà l'estratègia que seguirem en el cas general a la secció 3.2. Aquesta nova resolució, però, no posa de manifest tan clarament com l'anterior quines són les causes físiques del moviment de les interfases, i per això hem resolt el problema de les dues maneres.

3.1.2 Solució de l'equació de Ginzburg-Landau dependent del temps

Així doncs, per especificar l'equació d'evolució (2.21) pel cas d'un domini esfèric de fase -1 enmig d'un mar de fase $+1$ hem de calcular la laplaciana del paràmetre d'ordre en un espai de dimensió d . Per fer això hem d'utilitzar la següent expressió d'anàlisi vectorial:

$$\nabla^2 A = \left(\prod_{i=1}^d \frac{1}{h_i} \right) \left(\sum_{j=1}^d \frac{\partial}{\partial u_j} \left(\frac{\partial A}{\partial u_j} \left(\frac{1}{h_j} \prod_{l \neq j}^d h_l \right) \right) \right), \quad (3.9)$$

on $h_i(u_1, \dots, u_d)$ són els factors d'escala del sistema de coordenades u_i . Per les coordenades esfèriques generalitzades resulta que aquests factors d'escala es poden expressar com:

$$h_1 = 1, \quad h_i = u_1 f_i(u_2, \dots, u_d); \quad i = 2, \dots, d, \quad (3.10)$$

on f_i són unes determinades funcions trigonomètriques dels angles $u_2, \dots, u_d$ mentre que u_1 seria la coordenada radial. En el nostre cas, a més, el camp $A = m$

només depèn de la coordenada radial en les proximitats de la interfase, de manera que la laplaciana del paràmetre d'ordre queda:

$$\begin{aligned}\nabla^2 m(r, t) &= \left(\prod_{i=1}^d \frac{1}{h_i} \right) \frac{\partial}{\partial u_1} \left(\frac{\partial m}{\partial u_1} \prod_{l=2}^d h_l \right) = \\ &= \frac{1}{u_1^{d-1} \prod_{i=2}^d f_i(u_2, \dots, u_d)} \frac{\partial}{\partial u_1} \left(\frac{\partial m}{\partial u_1} u_1^{d-1} \prod_{l=2}^d f_l(u_2, \dots, u_d) \right) = \\ &= \frac{\partial^2 m}{\partial u_1^2} + \frac{(d-1) u_1^{d-2}}{u_1^{d-1}} \frac{\partial m}{\partial u_1} = \frac{\partial^2 m}{\partial u_1^2} + \frac{d-1}{u_1} \frac{\partial m}{\partial u_1}.\end{aligned}\quad (3.11)$$

Introduint-la a l'equació (2.21) obtenim finalment

$$\frac{\partial m(r, t)}{\partial t} = \Gamma \left(\frac{\partial^2 m(r, t)}{\partial r^2} + \frac{d-1}{r} \frac{\partial m(r, t)}{\partial r} - V'[m(r, t)] \right). \quad (3.12)$$

Com que estem considerant el règim en el qual els radis dels dominis siguin molt majors que les mides de les interfases, esperarem que les solucions d'aquesta equació siguin de la forma

$$m(r, t) = h(r - R(t)), \quad (3.13)$$

de manera que l'equació (3.12) esdevé

$$0 = h''(x) + \left(\frac{d-1}{r} + \frac{1}{\Gamma} \frac{dR}{dt} \right) h'(x) - V'[h(x)]; \quad x \equiv r - R(t). \quad (3.14)$$

Ara bé, sabem de l'apartat 2.6.3, equació (2.54), que el paràmetre d'ordre satura ràpidament en allunyar-nos de la interfase, de manera que la seva derivada és molt picada al voltant de la interfase:

$$h'(x) \sim \delta(x). \quad (3.15)$$

Llavors, si multipliquem l'equació (3.14) per $h'(x)$ i la integrem a través de la superfície, diguem de $r = 0$ fins a $r = \infty$, tindrem

$$\begin{aligned}0 &= \int_{-R}^{\infty} h''(x) h'(x) dx + \\ &+ \int_{-R}^{\infty} \left(\frac{d-1}{x+R} + \frac{1}{\Gamma} \frac{dR}{dt} \right) (h'(x))^2 dx - \int_{-R}^{\infty} V'[h(x)] h'(x) dx.\end{aligned}\quad (3.16)$$

Com que $h'(\infty) \approx h'(-R) \approx 0$ i $h(\infty) = 1$, $h(-R) \approx -1$:

$$\begin{aligned}0 &= \int_0^0 h'(x) d(h'(x)) + \\ &+ \int_{-R}^{\infty} \left(\frac{d-1}{x+R} + \frac{1}{\Gamma} \frac{dR}{dt} \right) (h'(x))^2 dx - \int_{-1}^1 V'[h(x)] d(h(x)).\end{aligned}\quad (3.17)$$

Si ara utilitzem les propietats de la δ obtenim

$$0 = \left(\frac{d-1}{R} + \frac{1}{\Gamma} \frac{dR}{dt} \right) h'(0) - V[1] + V[-1] = \left(\frac{d-1}{R} + \frac{1}{\Gamma} \frac{dR}{dt} \right) h'(0), \quad (3.18)$$

on hem utilitzat la simetria del potencial. Com que $h'(0) \neq 0$, només pot ser que

$$\frac{d-1}{R} + \frac{1}{\Gamma} \frac{dR}{dt} = 0, \quad (3.19)$$

d'on obtenim exactament el mateix resultat que abans pel col·lapse d'aquest domini esfèric:

$$R^2(t) - R^2(0) = -2(d-1)\Gamma t \implies R(t) \sim t^{1/2}. \quad (3.20)$$

3.2 Creixement de dominis. Equació i llei d'Allen-Cahn

Havent vist les característiques de l'evolució d'un domini esfèric amb paràmetre d'ordre no conservat a la secció anterior, ara ja ens podem preocupar del cas d'un domini amb una geometria no especificada.

3.2.1 Velocitat de les interfases. Equació d'Allen-Cahn

L'argument comença per adonar-se que prop d'una interfase podem escriure

$$\vec{\nabla} m(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)_t \hat{n}, \quad (3.21)$$

on $\hat{n}$ indica la direcció normal a la interfase en sentit de m creixent. Llavors, podem calcular la laplaciana que apareix a l'equació de Ginzburg-Landau dependent del temps (2.21):

$$\begin{aligned} \nabla^2 m(\vec{r}, t) &= \vec{\nabla} \cdot \left(\left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)_t \hat{n} \right) = \left(\vec{\nabla} \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)_t \right) \cdot \hat{n} + \\ &+ \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)_t \vec{\nabla} \cdot \hat{n} = \left(\frac{\partial^2 m(n, t)}{\partial n^2} \right)_t \hat{n} \cdot \hat{n} + \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)_t \vec{\nabla} \cdot \hat{n} = \\ &= \left(\frac{\partial^2 m(n, t)}{\partial n^2} \right)_t + \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)_t \vec{\nabla} \cdot \hat{n}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

A més, el terme temporal també el podem reescriure segons

$$\left(\frac{\partial m(\vec{r}, t)}{\partial t} \right)_n = - \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)_t \left(\frac{\partial n(m, t)}{\partial t} \right)_m. \quad (3.23)$$

En un primer moment el signe negatiu pot semblar incorrecte. La seva explicació rau en els subíndexs de les derivades parcials. Vegem-ho explícitament. Considerem un punt d'una interfase que avança en sentit a la fase +1, és a dir, en sentit positiu de $\hat{n}$. Llavors, la derivada $\partial_t m$ a n fixat és negativa, ja que un punt fixat, a mesura que avança el temps, queda més prop o més endinsat a la fase -1, que està envaint a la +1. En canvi, la derivada $\partial_n m$ a un temps fixat és positiva, ja que hem pres la direcció positiva de n apuntant a la fase +1. També és positiva la derivada $\partial_t n$ a m fixat, ja que un paràmetre d'ordre donat avança en el sentit de n creixents, és a dir, cap a la regió que inicialment ocupava la fase +1. Així doncs, per tal que es preservin aquests signes cal afegir un signe negatiu a la regla de la cadena. Si

fem l'anàlisi pensant en un punt on la interfase avança en sentit de n decreixents (la fase $+1$ està envaint a la -1 en aquell punt) obtenim el mateix, malgrat que en aquest cas $\partial_t m$ a n fixat és positiva, $\partial_n m$ a un temps fixat segueix sent positiva (només depèn del conveni pres per n) i $\partial_t n$ a m fixat és ara negativa.

D'aquesta manera l'equació (2.21) queda

$$-\frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_m = \left(\frac{\partial^2 m}{\partial n^2} \right)_t + \left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t \vec{\nabla} \cdot \hat{n} - V' [m]. \quad (3.24)$$

Per simplificar aquesta equació podem procedir de la mateixa manera que en la secció anterior, pensant que, per semblança amb la situació d'equilibri descrita a la secció 2.6, la funció $\partial_n m$ és molt picada al voltant de la interfase $n = 0$:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t \sim \delta(n). \quad (3.25)$$

Llavors, multiplicant l'equació anterior per $\partial_n m$ i integrant a través de la interfase obtenim:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\Gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t \right)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_m dn &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 m}{\partial n^2} \right)_t \left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t dn + \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \left(\left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t \right)^2 \vec{\nabla} \cdot \hat{n} dn - \int_{-\infty}^{\infty} V' [m] \left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t dn. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Com que $\partial_n m(n = \infty) = \partial_n m(n = -\infty) = 0$ i $m(n = \infty) = 1$, $m(n = -\infty) = -1$:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\Gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t \right)^2 \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_m dn &= \int_0^1 \left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t d \left(\left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t \right) + \\ &+ \int_{-\infty}^{\infty} \left(\left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t \right)^2 \vec{\nabla} \cdot \hat{n} dn - \int_{-1}^1 V' [m] dm. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Aplicant les propietats de la δ i la simetria del potencial:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t (n=0) \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{m=0} &= \\ = \vec{\nabla} \cdot \hat{n} \left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t (n=0) - V[1] + V[-1] &= \vec{\nabla} \cdot \hat{n} \left(\frac{\partial m}{\partial n} \right)_t (n=0), \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$-\frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{m=0} = \vec{\nabla} \cdot \hat{n}. \quad (3.29)$$

Ara, $\partial_t n$ a $m = 0$ és precisament la velocitat de la interfase, que anomenarem v , de manera que acabem de trobar l'equació d'evolució de la interfase:

$$v = -\Gamma \vec{\nabla} \cdot \hat{n} \equiv -\Gamma K. \quad (3.30)$$

Aquesta és l'anomenada equació d'Allen-Cahn. D'ella se'n desprèn el que ja havíem enunciat anteriorment: que la velocitat de la interfase és proporcional a la seva curvatura K en cada punt. I veiem que l'evolució de la interfase ve governada únicament per aquest efecte de la curvatura. En particular, és destacable que l'evolució de la interfase és independent del potencial, que l'única missió que té aquí és la de fixar una interfase amb una amplada molt reduïda (veure (2.54)) que ens ha permès fer certes aproximacions.

3.2.2 Particularització al cas del domini esfèric

Ara podem comprovar que l'equació d'Allen-Cahn ens dona com a cas particular el resultat del domini esfèric obtingut a la secció anterior. Per fer-ho hem de calcular la divergència d'un vector de dimensió d . Això ho podem fer mitjançant la següent fórmula d'anàlisi vectorial:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \left(\prod_{i=1}^d \frac{1}{h_i} \right) \left(\sum_{j=1}^d \frac{\partial}{\partial u_j} \left(A_j \prod_{l \neq j}^d h_l \right) \right); \quad \vec{A} = \sum_{p=1}^d A_p \hat{u}_p, \quad (3.31)$$

on $h_i(u_1, \dots, u_d)$ són els factors d'escala del sistema de coordenades u_i . Per les coordenades esfèriques generalitzades resulta que aquests factors d'escala es poden expressar com

$$h_1 = 1, \quad h_i = u_1 f_i(u_2, \dots, u_d); \quad i = 2, \dots, d, \quad (3.32)$$

on f_i són unes determinades funcions trigonomètriques dels angles $u_2, \dots, u_d$ mentre que u_1 seria la coordenada radial. En el nostre cas, el vector $\hat{n}$ es pot expressar com a $\hat{n} = \hat{u}_1$, de manera que la seva divergència és

$$\begin{aligned} K = \vec{\nabla} \cdot \hat{n} &= \left(\prod_{i=1}^d \frac{1}{h_i} \right) \frac{\partial}{\partial u_1} \left(\prod_{l=2}^d h_l \right) = \\ &= \frac{1}{u_1^{d-1} \prod_{i=2}^d f_i(u_2, \dots, u_d)} \frac{\partial}{\partial u_1} \left(u_1^{d-1} \prod_{l=2}^d f_l(u_2, \dots, u_d) \right) = \\ &= \frac{1}{u_1^{d-1} \prod_{i=2}^d f_i(u_2, \dots, u_d)} (d-1) u_1^{d-2} \prod_{l=2}^d f_l(u_2, \dots, u_d) = \frac{d-1}{u_1} = \frac{d-1}{R}, \end{aligned} \quad (3.33)$$

d'on veiem que, efectivament, substituint la curvatura a l'equació (3.30) recuperem el resultat obtingut a l'equació (3.19). El mateix resultat per la curvatura l'haguéssim pogut obtenir de l'expressió (3.36) on, pel cas esfèric, $\rho_i = R \forall i = 1, \dots, d-1$.

3.2.3 Reducció de l'energia de les interfases

Encara podem fer un altre apunt sobre l'equació d'Allen-Cahn. Consisteix en veure que, efectivament, l'energia d'una interfase governada per la dinàmica d'Allen-Cahn disminueix amb el temps com era d'esperar. Per això considerem un element de superfície $dS(t^*)$ pertanyent a una interfase governada per l'equació (3.30) i que es mou a velocitat $v(t^*)$ en un cert instant de temps t^* . En un interval molt petit de temps dt , aquest element de superfície $dS(t^*)$ de la interfase haurà avançat $v(t^*) dt$ i s'haurà convertit en $dS(t^* + dt)$. Tant aquests dos elements de superfície com la curvatura $K(t^*)$ es poden expressar en funció dels radis de curvatura principals $\rho_i(t^*)$ i els angles associats θ_i amb $i = 1, \dots, d-1$ segons (veure figura 3.1):

$$dS(t^*) = \prod_{i=1}^{d-1} \rho_i(t^*) d\theta_i, \quad (3.34)$$

$$dS(t^* + dt) = \prod_{i=1}^{d-1} \rho_i(t^* + dt) d\theta_i = \prod_{i=1}^{d-1} (\rho_i(t^*) + v(t^*) dt) d\theta_i, \quad (3.35)$$

$$K(t^*) = \sum_{i=1}^{d-1} \frac{1}{\rho_i(t^*)}. \quad (3.36)$$

Llavors, el quocient entre els elements de superfície és, a primer ordre en dt :

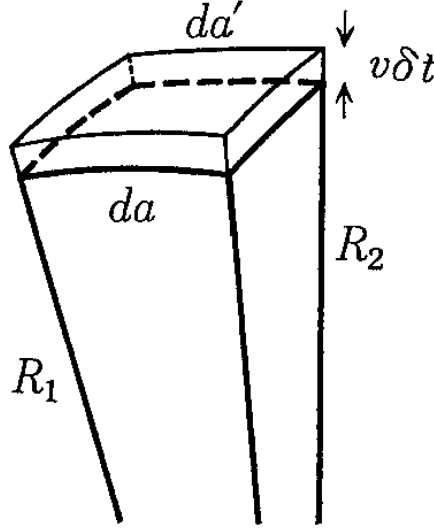


Figura 3.1: Visió geomètrica de l'equació (3.34) pel cas $d = 3$. Les correspondències de la notació de la figura amb la del text són $da \leftrightarrow dS(t^*)$, $da' \leftrightarrow dS(t^* + dt)$, $\delta t \leftrightarrow dt$ i $R_i \leftrightarrow \rho_i$. Imatge extreta de [5].

$$\frac{dS(t^* + dt)}{dS(t^*)} \approx 1 + v(t^*) dt \sum_{i=1}^{d-1} \frac{1}{\rho_i(t^*)} = 1 + K(t^*) v(t^*) dt. \quad (3.37)$$

L'evolució temporal de la superfície de la interfase serà llavors

$$\frac{dS(t)}{dt}(t^*) = \frac{S(t^* + dt) - S(t^*)}{dt}; \quad S(t) = \int_S dS(t). \quad (3.38)$$

Així

$$\frac{dS(t)}{dt}(t^*) = \frac{1}{dt} \left(\int_S dS(t^* + dt) - \int_S dS(t^*) \right) = \frac{1}{dt} \int_S (dS(t^* + dt) - dS(t^*)). \quad (3.39)$$

Segons l'equació (3.37) tenim

$$dS(t^* + dt) - dS(t^*) = dS(t^*) K(t^*) v(t^*) dt, \quad (3.40)$$

de manera que

$$\frac{dS(t)}{dt}(t^*) = \frac{dt}{dt} \int_S dS(t^*) K(t^*) v(t^*) = \int_S dS(t^*) K(t^*) v(t^*). \quad (3.41)$$

Finalment, l'evolució temporal de l'energia de la interfase ve donada en termes de la tensió superficial, $E(t) = \sigma S(t)$, de manera que

$$\frac{dE(t)}{dt}(t^*) = \sigma \int_S dS(t^*) K(t^*) v(t^*) = -\sigma \Gamma \int_S dS(t^*) K^2(t^*) \leq 0, \quad (3.42)$$

on hem utilitzat l'equació (3.30) per veure que l'energia decreix amb el temps.

3.2.4 Tensió superficial i fricció

Un aspecte sorprenent de l'equació d'Allen-Cahn és que no depengui explícitament de la tensió superficial σ quan aquesta és precisament la causa del moviment de la interfase. La raó d'això, com també ja havíem avançat a la secció anterior, és que la dependència hi és a través del quocient η/σ , on η és el coeficient de fricció definit a l'equació (3.5). I com que σ i η guarden la relació $\sigma = \Gamma\eta$, la dependència en la tensió superficial queda inclosa en el coeficient cinètic Γ . La relació entre σ i η , però, encara no l'hem demostrat, i és el que farem a continuació.

Considerem la potència dissipada per una interfase plana que es mou a velocitat constant v gràcies a l'acció d'una força externa. Aquesta dissipació la podem calcular per mitjà de l'energia de Ginzburg-Landau-Wilson i utilitzant l'equació (2.13):

$$\begin{aligned} P &= \frac{dE}{dt} = \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial \mathcal{F}[m(\vec{r}, t)]}{\partial t} d^d \vec{r} = S \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \mathcal{F}[m(n, t)]}{\partial t} dn = \\ &= S \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta \mathcal{F}[m(n, t)]}{\delta m(n, t)} \frac{\partial m(n, t)}{\partial t} dn = -\frac{S}{\Gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial t} \right)^2 dn. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Ara bé, com que el moviment és a velocitat constant tenim

$$m(n, t) = f(n - vt). \quad (3.44)$$

Llavors

$$\frac{\partial m(n, t)}{\partial t} = -v f'(n - vt). \quad (3.45)$$

Si la velocitat és prou petita podem desenvolupar f' en potències de v i quedar-nos amb el primer terme, de manera que

$$\frac{\partial m(n, t)}{\partial t} \approx -v (f'(n) - v^2 t f''(n)) \approx -v f'(n) = -v \frac{\partial m(n, t)}{\partial n}. \quad (3.46)$$

Així l'equació (3.43) queda

$$P = -\frac{Sv^2}{\Gamma} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)^2 dn = -\frac{\sigma Sv^2}{\Gamma}, \quad (3.47)$$

on en el darrer pas hem utilitzat l'equació (2.44).

Per altra banda, la potència dissipada també la podem expressar a través de la força de fricció com

$$P = \vec{F}_F \cdot \vec{v} = -\eta \vec{v} \cdot \vec{v} = -\eta S v^2, \quad (3.48)$$

on hem recorregut a l'expressió (3.5). Així doncs, comparant els dos resultats obtinguts per la potència dissipada obtenim el resultat que preteníem demostrar:

$$\sigma = \Gamma\eta. \quad (3.49)$$

Amb aquest resultat comprovem doncs definitivament que sí que és la tensió superficial la responsable del moviment de les interfases en el cas del paràmetre d'ordre no conservat.

3.2.5 Llei d'Allen-Cahn

Ja per últim només ens queda trobar la llei de creixement dels dominis, que és l'objectiu final del càlcul. Aquest càlcul és simplement una aplicació de l'equació d'Allen-Cahn tenint en compte la hipòtesi d'escalat dinàmic. Aquesta hipòtesi ens permetrà estimar ambdues bandes de l'equació d'Allen-Cahn (3.30). Si, tal com predica la hipòtesi d'escalat dinàmic, hi ha una única escala característica de longitud, $L(t)$, llavors la velocitat de la interfase s'ha de poder estimar per $v \sim dL(t)/dt$ i la curvatura per $K \sim 1/L$, de manera que immediatament obtenim la desitjada llei d'Allen-Cahn $L(t) \sim t^{1/2}$ pel cas del paràmetre d'ordre no conservat.

Capítol 4

Paràmetre d'ordre conservat

En aquest capítol trobarem la llei de creixement dels dominis en el cas en el qual el paràmetre d'ordre es conserva. La forma de procedir serà semblant a la del capítol anterior pel cas del paràmetre d'ordre no conservat. Tanmateix, la llei de conservació que hi ha en aquest cas respecte l'anterior complica una mica més les coses ja que, com veurem, el mecanisme d'evolució no és el mateix que en el cas anterior. Lògicament esperem que l'evolució dels dominis en aquest cas sigui més lenta ja que hi ha una restricció extra i això no pot accelerar la dinàmica sinó tan sols alentir-la. El resultat que acabarem trobant serà $L(t) \sim t^{1/3}$, l'anomenada llei de Lifshitz-Slyozov-Wagner.

4.1 Difusió del paràmetre d'ordre

La diferència principal amb el cas del paràmetre d'ordre no conservat és que ara les interfases no es poden moure independentment unes de les altres a causa precisament de la conservació del paràmetre d'ordre. Llavors, el mecanisme dominant del creixement dels dominis a temps prou llargs ja no és la tensió superficial sinó la difusió del paràmetre d'ordre des de les regions de més curvatura de les interfases cap a les de menys curvatura. La difusió és un procés que clarament conserva el paràmetre d'ordre, fet que no succeïa amb la tensió superficial. Com hem vist al capítol 2, l'equació que governa aquest procés d'evolució és l'equació de Cahn-Hilliard, (2.24) i (2.27), deduïda a la secció 2.3 a partir precisament de la llei de conservació del paràmetre d'ordre.

4.1.1 Difusió en regions allunyades de les interfases. Equació de Laplace

Per començar l'anàlisi linealitzarem l'equació (2.27) en una de les fases per regions prou llunyanes a la interfase. Si prenem, per exemple, la fase +1 tenim

$$m(\vec{r}, t) \equiv 1 - \varepsilon(\vec{r}, t), \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial (1 - \varepsilon(\vec{r}, t))}{\partial t} &= -M \nabla^2 (\nabla^2 (1 - \varepsilon(\vec{r}, t)) - V' [1 - \varepsilon(\vec{r}, t)]), \\ - \frac{\partial \varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t} &= -M \nabla^2 (-\nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) - V' [1 - \varepsilon(\vec{r}, t)]) \approx \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned}
&\approx M\nabla^2 (\nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) + V' [1] - \varepsilon(\vec{r}, t) V'' [1]) = \\
&= M\nabla^2 (\nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) - \varepsilon(\vec{r}, t) V'' [1]) \approx -MV'' [1] \nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t), \quad (4.3)
\end{aligned}$$

on hem utilitzat que a temps prou llargs les escales típiques de longitud són també prou grans per negligir el terme $\nabla^2 \varepsilon$ davant del ε . Així doncs, el que hem obtingut, com era de preveure segons el que havíem enunciat, és una equació de difusió pel paràmetre d'ordre en regions prou allunyades de les interfases. Com veurem a la secció següent, les interfases entraran al problema com a condicions de contorn d'aquesta equació de difusió:

$$\frac{\partial \varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t} = MV'' [1] \nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) \equiv D \nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t). \quad (4.4)$$

El coeficient de difusió que hem obtingut és $D = MV'' [1]$. De fet, però, encara podem simplificar més aquesta equació de difusió. A l'apartat 4.3.2 veurem que durant el temps que tarda el camp que es difon, $\varepsilon(\vec{r}, t)$, a relaxar-se, diguem-ne t_D , les interfases s'han desplaçat molt poc. Així, podem considerar que en les escales de temps en les quals evolucionen les interfases, el camp difusiu $\varepsilon(\vec{r}, t)$ ja pràcticament no varia (ja s'ha difós) i per tant $\partial_t \varepsilon \approx 0$, de manera que l'equació de difusió queda reduïda a l'equació de Laplace a les regions prou allunyades de les interfases:

$$\nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) = 0. \quad (4.5)$$

Per últim, el potencial químic $\mu = \delta \mathcal{F} / \delta m$ també compleix l'equació de Laplace en les mateixes condicions, i és que, de fet, és proporcional a ε . Segons l'equació (2.20) tenim

$$\mu(\vec{r}, t) = \frac{\delta \mathcal{F} [m(\vec{r}, t)]}{\delta m(\vec{r}, t)} = V' [m(\vec{r}, t)] - \nabla^2 m(\vec{r}, t). \quad (4.6)$$

Linealitzant com anteriorment obtenim

$$\begin{aligned}
\mu(\vec{r}, t) &= V' [1 - \varepsilon(\vec{r}, t)] - \nabla^2 (1 - \varepsilon(\vec{r}, t)) = V' [1 - \varepsilon(\vec{r}, t)] + \nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) \approx \\
&\approx V' [1] - V'' [1] \varepsilon(\vec{r}, t) + \nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) = -V'' [1] \varepsilon(\vec{r}, t) + \nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t) \approx -V'' [1] \varepsilon(\vec{r}, t), \quad (4.7)
\end{aligned}$$

on novament hem negligit el terme $\nabla^2 \varepsilon$ davant del ε . Finalment

$$\nabla^2 \mu(\vec{r}, t) = 0. \quad (4.8)$$

4.1.2 Interfases. Condició de contorn de Gibbs-Thomson

Prop de les interfases no podem fer les aproximacions de linealització de l'apartat anterior, sinó que hem de treballar directament amb el camp $m(\vec{r}, t)$ o, equivalentment, amb l'expressió (4.6). Com al capítol anterior, definim una coordenada n normal a la interfase en cada punt i el sentit positiu apuntant en sentit de m creixent. Llavors, segons les equacions (3.21), (3.22) i (3.30), l'equació (4.6) esdevé

$$\mu(n, t) = V' [m(n, t)] - \left(\frac{\partial^2 m(n, t)}{\partial n^2} \right)_t - K \left(\frac{\partial m(n, t)}{\partial n} \right)_t. \quad (4.9)$$

Com ja hem fet en més d'una ocasió, per obtenir el valor del potencial químic a la interfase aprofitarem que $\partial_n m$ és una funció molt picada al voltant precisament de la interfase $n = 0$:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t \sim \delta(n). \quad (4.10)$$

Si multipliquem l'equació (4.9) per $\partial_n m$ i integrem a través de la interfase obtenim

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \mu(n, t) \left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t dn &= \int_{-\infty}^{\infty} V'[m] \left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t dn - \\ &- K \int_{-\infty}^{\infty} \left(\left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t\right)^2 dn - \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 m}{\partial n^2}\right)_t \left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t dn. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Com que $\partial_n m(n = \infty) = \partial_n m(n = -\infty) = 0$, $m(n = \infty) = 1$ i $m(n = -\infty) = -1$:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \mu(n, t) \left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t dn &= \int_{-1}^1 V'[m] dm - \\ &- K \int_{-\infty}^{\infty} \left(\left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t\right)^2 dn - \int_0^1 \left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t d\left(\left(\frac{\partial m}{\partial n}\right)_t\right). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Utilitzant ara les propietats de la δ , la simetria del potencial i l'expressió de la tensió superficial de l'equació (2.44):

$$\mu(0, t) = V[1] - V[-1] - K\sigma = -K\sigma. \quad (4.13)$$

Aquesta expressió pel potencial químic a la interfase és la condició de contorn que buscàvem per resoldre l'equació que hem obtingut a l'apartat anterior pel potencial químic en zones allunyades de la interfase (veure figura 4.1). Aquesta condició de contorn s'anomena condició de contorn de Gibbs-Thomson.

4.1.3 Velocitat de les interfases

Per últim, amb aquest resultat ja podem determinar la velocitat de la interfase. Per fer-ho utilitzarem l'expressió del corrent del paràmetre d'ordre en funció del potencial químic, (2.23):

$$\vec{j}(n, t) = -M \vec{\nabla} \mu(n, t). \quad (4.14)$$

Per altra banda, el corrent de qualsevol quantitat es pot expressar com el producte de la densitat d'aquella quantitat per la seva velocitat. Podem pensar, per exemple, en el corrent associat al moviment de càrregues elèctriques $\vec{j} = \rho \vec{v}$ per escriure

$$\vec{j}(n, t) = m(n, t) \vec{v}(n, t). \quad (4.15)$$

Si ara avaluem la projecció d'aquest corrent sobre la direcció $\hat{n}$ obtenim

$$j_{\perp}(n, t) \equiv \hat{n} \cdot \vec{j}(n, t) = -M \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \mu(n, t) = -M \left(\frac{\partial \mu(n, t)}{\partial n}\right)_t, \quad (4.16)$$

$$j_{\perp}(n, t) \equiv \hat{n} \cdot \vec{j}(n, t) = m(n, t) \hat{n} \cdot \vec{v}(n, t) \equiv m(n, t) v_{\perp}(n, t). \quad (4.17)$$

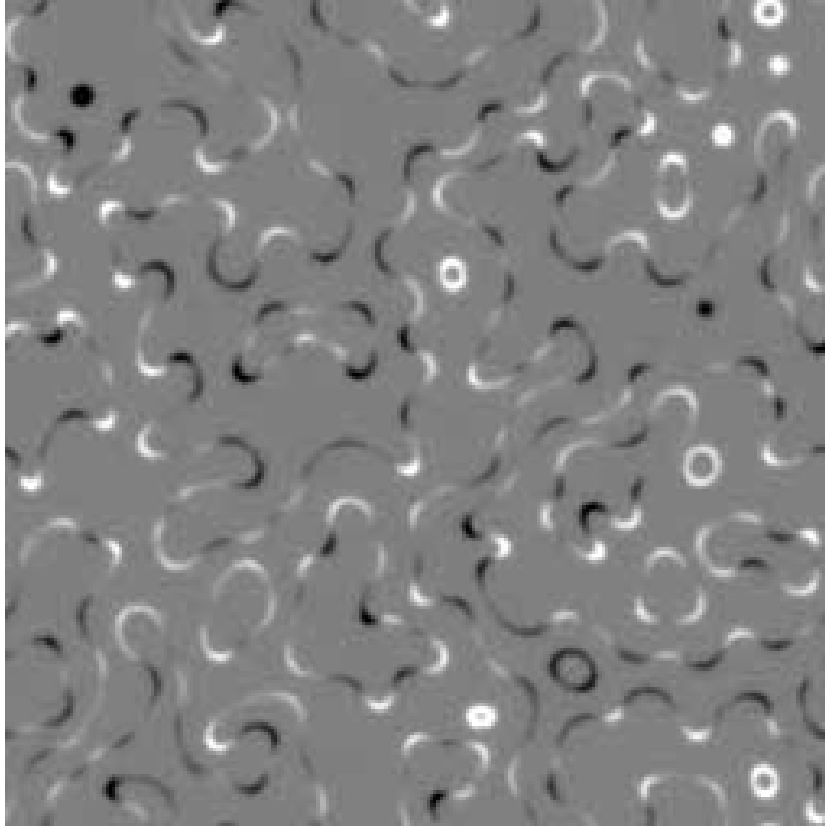


Figura 4.1: Potencial químic d'un sistema de spins bidimensional. Les interfases venen marcades per les línies blanques i negres, mentre que les regions grises corresponen a les zones centrals de les fases. En les regions grises el potencial químic és proper a zero. Cada fase s'expandeix en els punts on la interfase que la tanca és blanca (curvatura positiva, potencial químic negatiu) i s'encongeix en els punts on la interfase que la tanca és negra (curvatura negativa, potencial químic positiu). Imatge extreta de [5].

Ara només hem d'avaluar aquestes expressions a banda i banda de la interfase, és a dir, a les fases $+1$ i -1 , però en punts propers a la interfase, per exemple $n = -\xi$ i $n = \xi$, on ξ és la longitud de correlació del sistema en la fase desordenada (molt menor que les escales típiques dels dominis a temps prou grans), que dóna una idea de l'amplada de la interfase. La primera expressió queda simplement

$$j_{\perp}(\xi, t) - j_{\perp}(-\xi, t) = M \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_t (-\xi, t) - M \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_t (\xi, t), \quad (4.18)$$

i la segona,

$$\begin{aligned} j_{\perp}(\xi, t) - j_{\perp}(-\xi, t) &= m(\xi, t) v_{\perp}(\xi, t) - m(-\xi, t) v_{\perp}(-\xi, t) \approx \\ &\approx m(\infty, t) v_{\perp}(0, t) - m(-\infty, t) v_{\perp}(0, t) = 2v_{\perp}(0, t), \end{aligned} \quad (4.19)$$

on hem utilitzat que el paràmetre d'ordre satura molt ràpidament en allunyar-nos de la superfície, equació (2.54), mentre que la velocitat varia molt més lentament. Així doncs, igualant les dues expressions ja tenim l'expressió per calcular la velocitat de la interfase un cop coneguem el potencial químic:

$$v_{\perp}(0, t) = -\frac{M}{2} \left(\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_t (\xi, t) - \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_t (-\xi, t) \right). \quad (4.20)$$

I al seu torn, el potencial químic el podrem trobar resolent l'equació de Laplace amb la condició de contorn de Gibbs-Thomson. Un cop tinguem la velocitat de les interfases, trobar la llei de creixement dels dominis serà immediat. Aquesta serà la nostra tasca en les dues properes seccions.

4.2 Encongiment i col·lapse d'un domini esfèric. Difusió a l'infinit

Com ja vam fer al capítol 3 pel cas del paràmetre d'ordre no conservat, abans de resoldre el cas general per dominis de geometria arbitrària utilitzant la hipòtesi d'escalat dinàmic, resoldrem el cas d'un domini esfèric per tal d'il·lustrar el procediment a seguir.

A la secció anterior hem vist que l'equació de Cahn-Hilliard es podia reduir a solucionar l'equació de Laplace amb la condició de contorn de Gibbs-Thomson. Així doncs, resoldre aquest problema és precisament el que farem en aquesta secció.

A diferència del que succeïa al capítol anterior, on el col·lapse d'un domini aïllat es produïa per efecte de la tensió superficial, aquí la llei de conservació del paràmetre d'ordre fa que el mecanisme del col·lapse sigui la difusió del paràmetre d'ordre a l'infinit, és a dir, allà on s'acabi el mar de fase +1 que envolta el domini aïllat. Així doncs, d'acord amb la conservació, les partícules que conformen el domini aïllat travessen el domini de la fase contrària que els envolta fins a retrobar-ne un de la seva fase. D'aquesta manera, el domini aïllat desapareix i l'energia del sistema disminueix.

A la pràctica, la distància a la qual es difon el paràmetre d'ordre, que fins ara hem estat considerant infinita en el nostre model d'un domini aïllat, és de l'ordre de L , la mida típica dels dominis no aïllats. Aquesta precisió té, de fet, conseqüències en la resolució del cas bidimensional $d = 2$. En aquest cas no podem trobar una solució que compleixi alhora totes les condicions de contorn que demanarem si seguim considerant que el domini aïllat està immers en un mar infinit de la fase contrària. Aquesta impossibilitat és deguda al fet que el logaritme que apareix a la solució divergeix tant a curtes com a llargues distàncies. Com hem dit, la solució arriba per la via de tenir en compte que la fase que envolta el domini aïllat tindrà típicament una mida de l'ordre de $L \gg R$ però no estrictament infinita. Amb aquesta modificació a les condicions de contorn sí que podrem resoldre l'equació de Laplace. Pels casos amb $d > 2$, podrem considerar $L = \infty$ a tots els efectes.

4.2.1 Solució de l'equació de Cahn-Hilliard

Considerem, doncs, un domini esfèric de radi $R(t)$ de fase -1 envoltat per un mar de fase $+1$. Llavors, el primer que hem de fer és trobar el potencial químic

solucionant l'equació de Laplace amb la condició de Gibbs-Thomson, que en funció de la nova variable radial r enlloc de n (només les separa un canvi d'origen) serà

$$\mu(R, t) = -K\sigma = -\frac{d-1}{R}\sigma, \quad (4.21)$$

on hem utilitzat l'expressió de la curvatura d'un domini esfèric donada a l'equació (3.33). Però aquesta no serà l'única condició de contorn que necessitem per la resolució, sinó que, en base a l'equació (4.7), també es compleix

$$\mu(\infty, t) = 0. \quad (4.22)$$

També haurem de demanar la condició de finitud

$$|\mu(r, t)| < \infty. \quad (4.23)$$

Amb tots aquests ingredients ja podem solucionar l'equació de Laplace, que havent imposat la simetria esfèrica queda (veure equació (3.11))

$$\nabla^2 \mu(r, t) = 0 \implies \frac{\partial^2 \mu(r, t)}{\partial r^2} + \frac{d-1}{r} \frac{\partial \mu(r, t)}{\partial r} = 0. \quad (4.24)$$

Proposem solucions polinòmiques:

$$\mu(r, t) \sim r^q(t) \implies q(q-1)r^{q-2} + \frac{d-1}{r}qr^{q-1} = 0 \implies q = 2-d, \quad (4.25)$$

d'on

$$\mu_{(d>2)}(r, t) = \frac{A}{r^{d-2}} + B, \quad \mu_{(d=2)}(r, t) = A \ln r + B. \quad (4.26)$$

El cas $d = 1$ s'ha de tractar de forma diferent a causa que ja ens trobem a la dimensió crítica inferior del sistema (la dimensió més gran en la qual encara no hi ha transició de fase, és a dir, no hi ha punt crític). A continuació acabarem de determinar la forma d'aquestes solucions imposant les condicions de contorn. Caldrà distingir el cas especial $d = 2$ de la resta $d > 2$.

4.2.2 Solució per $d > 2$

Comencem per estudiar el cas $d > 2$. Com que hem de resoldre l'equació tant per la fase +1 (regió exterior) com per la fase -1 (regió interior), comencem per la solució exterior $r \geq R$:

$$\mu_{(d>2)}^+(r, t) = \frac{A_1}{r^{d-2}} + B_1, \quad (4.27)$$

$$\mu(\infty, t) = 0 \implies B_1 = 0, \quad (4.28)$$

$$\mu(R, t) = -\frac{d-1}{R}\sigma \implies A_1 = -(d-1)\sigma R^{d-3}, \quad (4.29)$$

$$\mu_{(d>2)}^+(r, t) = -\frac{(d-1)\sigma R^{d-3}}{r^{d-2}}. \quad (4.30)$$

I la solució interior, $r \leq R$:

$$\mu_{(d>2)}^-(r, t) = \frac{A_2}{r^{d-2}} + B_2, \quad (4.31)$$

$$\mu(0, t) < \infty \implies A_2 = 0, \quad (4.32)$$

$$\mu(R, t) = -\frac{d-1}{R}\sigma \implies B_2 = -\frac{d-1}{R}\sigma, \quad (4.33)$$

$$\mu_{(d>2)}^-(r, t) = -\frac{d-1}{R}\sigma. \quad (4.34)$$

Ara ja podem utilitzar l'equació (4.20) per trobar la velocitat de la interfase, que en el nostre cas queda:

$$\begin{aligned} v_{(d>2)}(R, t) &= -\lim_{\xi \ll R} \frac{M}{2} \left(\left(\frac{\partial \mu_{(d>2)}}{\partial r} \right)_t (R + \xi, t) - \left(\frac{\partial \mu_{(d>2)}}{\partial r} \right)_t (R - \xi, t) \right) = \\ &= -\frac{M}{2} \left(\left(\frac{\partial \mu_{(d>2)}^+}{\partial r} \right)_t (R, t) - \left(\frac{\partial \mu_{(d>2)}^-}{\partial r} \right)_t (R, t) \right) = \\ &= -\frac{M}{2} \frac{(d-1)(d-2)\sigma}{R_{(d>2)}^2} = \frac{dR_{(d>2)}}{dt}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

I d'aquí podem determinar immediatament la llei de col·lapse del domini:

$$R_{(d>2)}^3(t) - R_{(d>2)}^3(0) = -\frac{3M(d-1)(d-2)\sigma t}{2} \implies R_{(d>2)}(t) \sim t^{1/3}. \quad (4.36)$$

4.2.3 Solució per $d = 2$

Considerem ara el cas $d = 2$. Tenint en compte l'excepcionalitat d'aquest cas presentada a l'inici de la secció, la solució exterior $r \geq R$ serà:

$$\mu_{(d=2)}^+(r, t) = A_3 \ln r + B_3, \quad (4.37)$$

$$\mu(L, t) = 0 \implies B_3 = -A_3 \ln L, \quad (4.38)$$

$$\mu(R, t) = -\frac{\sigma}{R} \implies A_3 = -\frac{\sigma}{R \ln(R/L)}, \quad (4.39)$$

$$\mu_{(d=2)}^+(r, t) = \frac{\sigma}{R \ln(R/L)} \ln \left(\frac{L}{r} \right). \quad (4.40)$$

I la solució interior, $r \leq R$:

$$\mu_{(d=2)}^-(r, t) = A_4 \ln r + B_4, \quad (4.41)$$

$$\mu(0, t) > -\infty \implies A_4 = 0, \quad (4.42)$$

$$\mu(R, t) = -\frac{\sigma}{R} \implies B_4 = -\frac{\sigma}{R}, \quad (4.43)$$

$$\mu_{(d=2)}^-(r, t) = -\frac{\sigma}{R}. \quad (4.44)$$

Com anteriorment, utilitzant l'equació (4.20) obtindrem la velocitat de la interfase:

$$v_{(d=2)}(R, t) = -\lim_{\xi \ll R} \frac{M}{2} \left(\left(\frac{\partial \mu_{(d=2)}}{\partial r} \right)_t (R + \xi, t) - \left(\frac{\partial \mu_{(d=2)}}{\partial r} \right)_t (R - \xi, t) \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{M}{2} \left(\left(\frac{\partial \mu_{(d=2)}^+}{\partial r} \right)_t (R, t) - \left(\frac{\partial \mu_{(d=2)}^-}{\partial r} \right)_t (R, t) \right) = \\
&= \frac{M\sigma}{2R_{(d=2)}^2 \ln(R_{(d=2)}/L)} = \frac{dR_{(d=2)}}{dt}. \quad (4.45)
\end{aligned}$$

Notem que, malgrat que no hi aparegui el signe negatiu de forma explícita com en el cas $d > 2$, la velocitat segueix essent negativa a causa que $R < L$ fa que el logaritme sigui negatiu. És a dir que, com és lògic, el domini col·lapsa també en $d = 2$. Integrant aquesta equació trobarem la llei de col·lapse del domini:

$$\begin{aligned}
&\frac{R_{(d=2)}^3(t)}{3} \left(\ln \left(\frac{R_{(d=2)}(t)}{L} \right) - \frac{1}{3} \right) - \frac{R_{(d=2)}^3(0)}{3} \left(\ln \left(\frac{R_{(d=2)}(0)}{L} \right) - \frac{1}{3} \right) \equiv \\
&\equiv \frac{R_{(d=2)}^3(t)}{3} \left(\ln \left(\frac{R_{(d=2)}(t)}{L} \right) - \frac{1}{3} \right) - C = \frac{M\sigma t}{2}, \quad (4.46)
\end{aligned}$$

$$\left| \ln \left(\frac{R_{(d=2)}(t)}{L} \right) \right| \gg 1 \implies \frac{R_{(d=2)}^3(t)}{3} \ln \left(\frac{R_{(d=2)}(t)}{L} \right) \approx \frac{M\sigma t}{2} + C \sim t. \quad (4.47)$$

Per veure el comportament de $R_{(d=2)}(t)$ podem considerar que, en una primera aproximació per a temps prou llargs, $R_{(d=2)}(t) \sim t^{1/3}$. Així

$$\frac{R_{(d=2)}^3(t)}{3} \ln \left(\frac{R_{(d=2)}(t)}{L} \right) \sim \frac{R_{(d=2)}^3(t)}{3} \ln \left(\frac{t^{1/3}}{L} \right) = -\frac{R_{(d=2)}^3(t)}{9} \ln \left(\frac{L^3}{t} \right) \sim t, \quad (4.48)$$

d'on obtenim

$$R_{(d=2)} \sim \left(\frac{t}{\ln \left(\frac{L^3}{t} \right)} \right)^{1/3}. \quad (4.49)$$

Veiem que l'anomalia en la resolució de Laplace en $d = 2$ ens ha dut a una llei de col·lapse lleugerament diferent de la de $d > 2$ pel cas del domini esfèric aïllat. També comprovem que en el límit de temps llargs respecte l'evolució del domini aïllat $R_{(d=2)}^3(t) \ll t \ll L^3$ tenim el comportament aproximat $R_{(d=2)}(t) \sim t^{1/3}$ que hem utilitzat per a la deducció.

4.3 Creixement de dominis. Llei de Lifshitz-Slyozov-Wagner

En aquesta secció ja trobarem la llei de creixement d'un domini de geometria arbitrària mitjançant l'aplicació de la hipòtesi d'escalat dinàmic. Com en el cas del paràmetre d'ordre no conservat, en no disposar de la geometria del domini, no podem arribar a l'expressió exacta, però sí que podem estimar la llei de creixement a partir de l'equació (4.20).

4.3.1 Llei de Lifshitz-Slyozov-Wagner

Si, segons la hipòtesi d'escalat dinàmic, hi ha una única escala de longitud a temps prou grans per a tots els dominis, podem estimar la velocitat per $v \sim dL(t)/dt$

i la curvatura per $K \sim 1/L(t)$. Llavors, segons la condició de contorn de Gibbs-Thomson (4.13) tenim $\mu \sim 1/L(t)$ i, per tant, $\partial_n \mu \sim 1/L^2(t)$. Llavors, de l'equació (4.20) es veu immediatament que $L(t) \sim t^{1/3}$, és a dir, l'anomenada llei de Lifshitz-Slyozov-Wagner.

Veiem que pel cas general no trobem l'anomalia a $d = 2$ que apareixia en la resolució exacta pel cas d'un domini aïllat. També cal destacar que la llei de Lifshitz-Slyozov-Wagner es pot trobar de forma exacta en el límit en el qual una de les fases ocupa una fracció infinitesimal del volum. Aquest és, de fet, el càlcul que van dur a terme tant Lifshitz i Slyozov com Wagner de forma independent en els primers articles sobre el tema. Es pot consultar l'obtenció d'aquests resultats a [19] o bé un resum a [13, 14]. També es pot justificar la mateixa llei de creixement a partir d'arguments relatius al grup de renormalització, que és el que farem al proper capítol i es pot veure amb més detall a [17].

4.3.2 Justificació de l'aproximació de relaxació

Per acabar aquest capítol només ens queda justificar l'aproximació de relaxació que havíem deixat pendent a l'apartat 4.1.1, equació (4.5), i que permetia aproximar l'equació de difusió per l'equació de Laplace. Pretenem veure que durant el temps t_D que tarda el camp $\varepsilon(\vec{r}, t)$ (el paràmetre d'ordre a regions allunyades de les interfases) a relaxar-se per difusió, les interfases pràcticament no han avançat en relació a les longituds típiques dels dominis. Doncs bé, acabem de veure a l'apartat anterior que la velocitat de moviment de les interfases és $v \sim 1/L^2(t)$, així que només ens queda estimar t_D .

Per estimar t_D hauríem de resoldre l'equació de difusió en una regió de longituds típiques $L(t)$ i veure quin és el temps típic de relaxació de la solució. La regió es podria escollir esfèrica o bé cúbica, però les solucions de l'equació de difusió en dimensió d per aquestes geometries no són senzilles. Es poden veure les solucions pels casos fins a dimensió $d = 3$ amb les condicions que pertocquen (condició de contorn amb el camp fixat a la superfície i condició inicial amb una distribució arbitrària) a [10]. El que farem aquí però, per simplicitat, serà solucionar l'equació de difusió en una regió d -dimensional infinita amb una condició inicial en forma de δ i veure quan val el temps que tarda el camp difós a arribar a una distància L . Aquest temps ens donarà una estimació de t_D que és essencialment la mateixa que obtindríem solucionant l'equació en una regió finita com es pot comprovar, per exemple, a l'apartat 6.3.1 de [10]. Així doncs, el problema a resoldre és

$$\frac{\partial \varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t); \quad \varepsilon(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}), \quad (4.50)$$

on hem pres l'origen de coordenades a l'interior de la fase +1. Si ara prenem la transformada de Fourier espacial de l'equació:

$$\mathcal{F} \left[\frac{\partial \varepsilon(\vec{r}, t)}{\partial t} \right] (\vec{k}, t) = \mathcal{F} [D \nabla^2 \varepsilon(\vec{r}, t)] (\vec{k}, t). \quad (4.51)$$

Segons les propietats de la transformada de Fourier:

$$\frac{\partial \tilde{\varepsilon}(\vec{k}, t)}{\partial t} = -D k^2 \tilde{\varepsilon}(\vec{k}, t); \quad \tilde{\varepsilon}(\vec{k}, t) \equiv \mathcal{F} [\varepsilon(\vec{r}, t)] (\vec{k}, t). \quad (4.52)$$

Solucionant l'equació diferencial que ens ha quedat per $\tilde{\varepsilon}(\vec{k}, t)$ tenim

$$\tilde{\varepsilon}(\vec{k}, t) = \tilde{\varepsilon}(\vec{k}, 0) e^{-Dk^2 t} = e^{-Dk^2 t}, \quad (4.53)$$

on

$$\tilde{\varepsilon}(\vec{k}, 0) = \int_{\mathbb{R}^d} \varepsilon(\vec{r}, 0) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^d \vec{r} = 1. \quad (4.54)$$

Llavors només queda antitransformar per trobar la solució de l'equació de difusió:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \tilde{\varepsilon}(\vec{k}, t) d^d \vec{k} = \frac{1}{(2\sqrt{\pi Dt})^d} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}. \quad (4.55)$$

Ara podem calcular el radi quadràtic mitjà de la distribució del camp $\varepsilon(\vec{r}, t)$ en funció del temps:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \int_{\mathbb{R}^d} r^2 \varepsilon(\vec{r}, t) d^d \vec{r} = \frac{1}{(2\sqrt{\pi Dt})^d} \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2})} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{r^2}{4Dt}} r^{d-1} dr = \\ &= \frac{1}{(4Dt)^{d/2}} \frac{2}{\Gamma(\frac{d}{2})} \frac{\Gamma(\frac{d}{2} + 1)}{2} (4Dt)^{d/2+1} = 2dDt, \end{aligned} \quad (4.56)$$

on hem utilitzat que

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2})}, \quad \Gamma(x+1) = x\Gamma(x). \quad (4.57)$$

Així doncs, segons el que hem dit tindrem

$$t_D \approx \frac{L^2}{2dD} \sim L^2. \quad (4.58)$$

I finalment, la distància avançada per una interfase d'una longitud típica L en el temps que tarda el paràmetre d'ordre a relaxar-se és de l'ordre de

$$x_D = vt_D \sim \frac{1}{L^2} L^2 = 1 \ll L, \quad (4.59)$$

de manera que, en relació amb les longituds típiques dels dominis, la interfase pràcticament no es mou durant el temps que dura la relaxació del paràmetre d'ordre i l'aproximació feta a l'apartat 4.1.1 és vàlida.

Capítol 5

Tractament per mitjà del grup de renormalització

En aquest capítol analitzarem el problema de l'ordenació de fases per mitjà del grup de renormalització. Aquesta anàlisi ens ha de permetre, en principi, justificar les lleis d'escalat dinàmic que hem pres com a hipòtesis a la secció 2.5. De fet, pel cas del paràmetre d'ordre conservat podrem arribar a obtenir l'exponent de creixement dels dominis $1/3$.

Ara bé, el mètode que seguirem tampoc està exempt de problemes. De fet, arribarem al resultat desitjat sense haver pogut escriure totes les equacions de la transformació de renormalització. Així que per seguir els càlculs haurem de postular que les equacions de renormalització tenen un punt fix que, òbviament, sense tenir-ne les expressions explícites, ni podem trobar ni en podem garantir l'existència. En certa manera, aquesta hipòtesi sobre l'existència d'un punt fix en les transformacions de renormalització és equivalent a la hipòtesi de l'escalat dinàmic, ja que permet arribar al mateix resultat.

La feina, però, no serà en va, ja que el mateix procediment també ens servirà per justificar la independència del sistema respecte les condicions finals de temperatura que hem discutit a la secció 2.4 i que havíem utilitzat prèviament a les seccions 2.2 i 2.3 per negligir els termes estocàstics de les equacions de Ginzburg-Landau dependent del temps i de Cahn-Hilliard respectivament.

5.1 Dinàmica estocàstica de les fluctuacions

Abans d'entrar a tractar la renormalització pròpiament, hem de conèixer propietats del terme estocàstic, que haurem de mantenir en els càlculs de renormalització que durem a terme a la secció 5.2. En particular, ens serà d'utilitat la correlació d'aquest terme, que podrem obtenir per mitjà de la particularització del teorema de fluctuació-dissipació al cas que ens ocupa.

5.1.1 Equació de Langevin amb soroll blanc i gaussià

En la següent secció plantejarem l'equació (5.35), que ens servirà per intentar aplicar el procés de renormalització conjuntament a la dinàmica del paràmetre d'ordre

conservat i a la del no conservat¹. Aquesta equació, que s'escriu a l'espai de Fourier, és una equació estocàstica tal com ho són les equacions d'evolució de Ginzburg-Landau dependent del temps (2.14) i de Cahn-Hilliard (2.26). El que pretenem ara és trobar un resultat que necessitarem a la secció següent: la correlació del terme estocàstic d'aquest tipus d'equacions. Per fer-ho plantejarem una equació de Langevin d'aquest estil sense especificar l'espai en el qual està escrita, simplement considerem

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial y(\vec{x}, t)}{\partial t} = - \frac{\delta \mathcal{F}[y(\vec{x}, t)]}{\delta y(\vec{x}, t)} + \Phi(\vec{x}, t), \quad (5.1)$$

que té la mateixa forma que (5.35). Com que el terme estocàstic $\Phi(\vec{x}, t)$ vol implementar l'efecte de les fluctuacions tèrmiques, assumirem que representa un procés estocàstic blanc i gaussià, de manera que la probabilitat d'obtenir una certa funció de soroll $\Phi(\vec{x}, t)$ és

$$P_{\Phi}[\Phi(\vec{x}, t)] = N e^{-\frac{1}{2\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x} \Phi^2(\vec{x}, t)}, \quad (5.2)$$

on Δ és la variància de la distribució i N és la constant de normalització, que val

$$\int \mathcal{D}\Phi(\vec{x}, t) P_{\Phi}[\Phi(\vec{x}, t)] = 1 \implies \frac{1}{N} = \int \mathcal{D}\Phi(\vec{x}, t) e^{-\frac{1}{2\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x} \Phi^2(\vec{x}, t)}. \quad (5.3)$$

Pel fet de tractar-se d'un soroll gaussià, tota la informació sobre la seva distribució queda especificada pels dos primers moments de la distribució, mentre que pel fet de ser blanc, les funcions de soroll a punts o temps diferents han d'estar descorrelacionades. I com que fa referència a fluctuacions tèrmiques, el seu valor esperat s'ha d'anul·lar, de manera que

$$\langle \Phi(\vec{x}, t) \rangle_{\Phi} = 0, \quad \langle \Phi(\vec{x}, t) \Phi(\vec{x}', t') \rangle_{\Phi} = \Delta \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t'), \quad (5.4)$$

on els valors esperats són sobre realitzacions del soroll Φ . Així doncs, l'únic paràmetre de la distribució que queda per especificar és la variància Δ , que marcarà la intensitat de les correlacions. Veurem que, en virtut del teorema de fluctuació-dissipació, aquesta variància estarà relacionada tant amb la temperatura (fluctuacions tèrmiques) com amb el coeficient cinètic α de l'equació (dissipació). La seva dependència amb la temperatura serà la que posteriorment ens serà útil en renormalitzar l'equació d'evolució.

L'estratègia a seguir per trobar la dependència de la variància amb la temperatura i el coeficient cinètic serà la següent. En primer lloc hem de trobar l'equació que regeix l'evolució temporal de la probabilitat d'obtenir una certa configuració del sistema $y(\vec{x}, t)$ (podem pensar en y com la magnetització del sistema). Aquesta equació serà la de Fokker-Planck associada al problema que ens ocupa, és a dir, associada a l'equació de Langevin (5.1), i la trobarem a l'apartat següent. Quan tinguem aquesta equació l'únic que ens quedarà per fer serà resoldre-la per a la situació d'equilibri, on sabem que la probabilitat d'una configuració ve donada pel factor de Boltzmann de la mecànica estadística d'equilibri. Llavors, la comparació entre els dos resultats ens permetrà establir l'expressió del teorema de fluctuació-dissipació del cas que ens ocupa.

¹Malauradament després veurem que finalment només podem tractar el cas del paràmetre d'ordre conservat amb el grup de renormalització.

5.1.2 Equació de Fokker-Planck

Procedim doncs a trobar l'equació de Fokker-Planck associada a l'equació estocàstica de Langevin (5.1), que governa l'evolució temporal de la probabilitat de trobar el sistema en una certa configuració $y(\vec{x}, t)$. Per començar, aquesta probabilitat serà la que resulti de comptar el nombre de vegades que la configuració desitjada, $y(\vec{x}, t)$, coincideixi amb la solució de l'equació de Langevin per una certa realització de la funció de soroll, $y_\Phi(\vec{x}, t)$. Així

$$P_y[y(\vec{x}, t)] = \langle \delta[y(\vec{x}, t) - y_\Phi(\vec{x}, t)] \rangle_\Phi, \quad (5.5)$$

amb

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial y(\vec{x}, t)}{\partial t} = - \frac{\delta \mathcal{F}[y(\vec{x}, t)]}{\delta y(\vec{x}, t)} + \Phi(\vec{x}, t) \implies y(\vec{x}, t) = \bar{y}[\Phi(\vec{x}, t)] \equiv y_\Phi(\vec{x}, t). \quad (5.6)$$

Ara, per trobar l'evolució temporal d'aquesta probabilitat hem de derivar-la respecte el temps:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_y[\Phi(\vec{x}, t)]}{\partial t} &= \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \delta[y(\vec{x}, t) - y_\Phi(\vec{x}, t)] \right\rangle_\Phi = \\ &= \left\langle \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}' \frac{\partial y_\Phi(\vec{x}', t)}{\partial t} \frac{\delta}{\delta y_\Phi(\vec{x}', t)} \delta[y(\vec{x}, t) - y_\Phi(\vec{x}, t)] \right\rangle_\Phi = \\ &= - \left\langle \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}' \frac{\partial y_\Phi(\vec{x}', t)}{\partial t} \frac{\delta}{\delta y(\vec{x}', t)} \delta[y(\vec{x}, t) - y_\Phi(\vec{x}, t)] \right\rangle_\Phi = \\ &= - \left\langle \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}' \frac{\delta}{\delta y(\vec{x}', t)} \left(\frac{\partial y_\Phi(\vec{x}', t)}{\partial t} \delta[y(\vec{x}, t) - y_\Phi(\vec{x}, t)] \right) \right\rangle_\Phi = \\ &= \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}' \frac{\alpha \delta}{\delta y(\vec{x}', t)} \left\langle \left(\frac{\delta \mathcal{F}[y(\vec{x}', t)]}{\delta y(\vec{x}', t)} - \Phi(\vec{x}', t) \right) \delta[y(\vec{x}, t) - y_\Phi(\vec{x}, t)] \right\rangle_\Phi = \\ &= \alpha \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}' \frac{\delta}{\delta y(\vec{x}', t)} \left(\frac{\delta \mathcal{F}[y(\vec{x}', t)]}{\delta y(\vec{x}', t)} P_y[y(\vec{x}', t)] \right) - \\ &\quad - \alpha \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}' \frac{\delta}{\delta y(\vec{x}', t)} \langle \Phi(\vec{x}', t) \delta[y(\vec{x}, t) - y_\Phi(\vec{x}, t)] \rangle_\Phi, \end{aligned} \quad (5.7)$$

on hem aplicat la regla de la cadena per derivades funcionals, la propietat de les distribucions $(\delta(ax))' = a\delta'(ax)$ i l'equació de Langevin. Ens queda calcular el valor esperat del darrer terme. Per fer-ho demostrarem el següent resultat més general, que després aplicarem al nostre cas:

$$\langle \Phi(\vec{x}', t) f[\Phi(\vec{x}, t)] \rangle_\Phi = \Delta \left\langle \frac{\delta f[\Phi(\vec{x}, t)]}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} \right\rangle_\Phi, \quad (5.8)$$

on f és un funcional qualsevol prou ben comportat i Δ és la variància introduïda anteriorment. Vegem-ho:

$$\langle \Phi(\vec{x}', t) f[\Phi(\vec{x}, t)] \rangle_\Phi = \int \mathcal{D}\Phi(\vec{x}', t) \Phi(\vec{x}', t) f[\Phi(\vec{x}, t)] P_\Phi[\Phi(\vec{x}', t)]. \quad (5.9)$$

Podem fer aquesta integral funcional per parts:

$$u[\Phi(\vec{x}, t)] \equiv f[\Phi(\vec{x}, t)] \implies \mathcal{D}u[\Phi(\vec{x}, t)] = \frac{\delta f[\Phi(\vec{x}, t)]}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} \mathcal{D}\Phi(\vec{x}', t), \quad (5.10)$$

$$\mathcal{D}v[\Phi(\vec{x}', t)] \equiv \Phi(\vec{x}', t) P_{\Phi}[\Phi(\vec{x}', t)] \mathcal{D}\Phi(\vec{x}', t). \quad (5.11)$$

Per trobar el funcional v hem de fer la següent integral:

$$\begin{aligned} v[\Phi(\vec{x}', t)] &= \int \mathcal{D}\Phi(\vec{x}', t) \Phi(\vec{x}', t) P_{\Phi}[\Phi(\vec{x}', t)] = \\ &= \int \mathcal{D}\Phi(\vec{x}', t) \Phi(\vec{x}', t) N e^{-\frac{1}{2\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}' \Phi^2(\vec{x}', t)} = \\ &= -\Delta \int \mathcal{D}\Phi(\vec{x}', t) \frac{\delta P_{\Phi}[\Phi(\vec{x}', t)]}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} = -\Delta P_{\Phi}[\Phi(\vec{x}', t)]. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Llavors, si la gaussiana s'anul·la als extrems de l'espai de funcions soroll més ràpidament que no pas hi divergeixi el funcional f (si és que ho fa), la integració per parts resulta en

$$\begin{aligned} \langle \Phi(\vec{x}', t) f[\Phi(\vec{x}, t)] \rangle_{\Phi} &= - \int v[\Phi(\vec{x}', t)] \mathcal{D}u[\Phi(\vec{x}, t)] = \\ &= \Delta \int \mathcal{D}\Phi(\vec{x}', t) \frac{\delta f[\Phi(\vec{x}, t)]}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} P_{\Phi}[\Phi(\vec{x}', t)] = \Delta \left\langle \frac{\delta f[\Phi(\vec{x}, t)]}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} \right\rangle_{\Phi}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Aquesta expressió avaluada per $f[\Phi(\vec{x}, t)] = \Phi(\vec{x}, t)$ ens dóna precisament la correlació (5.4). Si ara ho apliquem a $f[\Phi(\vec{x}, t)] \equiv \delta[y(\vec{x}, t) - y_{\Phi}(\vec{x}, t)]$ tenim

$$\begin{aligned} \langle \Phi(\vec{x}', t) \delta[y(\vec{x}, t) - y_{\Phi}(\vec{x}, t)] \rangle_{\Phi} &= \Delta \left\langle \frac{\delta}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} \delta[y(\vec{x}, t) - y_{\Phi}(\vec{x}, t)] \right\rangle_{\Phi} = \\ &= \Delta \left\langle \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}'' \frac{\delta y_{\Phi}(\vec{x}'', t)}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} \frac{\delta}{\delta y_{\Phi}(\vec{x}'', t)} \delta[y(\vec{x}, t) - y_{\Phi}(\vec{x}, t)] \right\rangle_{\Phi} = \\ &= -\Delta \left\langle \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}'' \frac{\delta y_{\Phi}(\vec{x}'', t)}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} \frac{\delta}{\delta y(\vec{x}'', t)} \delta[y(\vec{x}, t) - y_{\Phi}(\vec{x}, t)] \right\rangle_{\Phi} = \\ &= -\Delta \left\langle \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}'' \frac{\delta}{\delta y(\vec{x}'', t)} \left(\frac{\delta y_{\Phi}(\vec{x}'', t)}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} \delta[y(\vec{x}, t) - y_{\Phi}(\vec{x}, t)] \right) \right\rangle_{\Phi} = \\ &= -\Delta \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}'' \frac{\delta}{\delta y(\vec{x}'', t)} \left\langle \frac{\delta y_{\Phi}(\vec{x}'', t)}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} \delta[y(\vec{x}, t) - y_{\Phi}(\vec{x}, t)] \right\rangle_{\Phi}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

El següent pas és calcular la derivada funcional que apareix en la darrera expressió, per la qual cosa hem d'escriure la solució formal de l'equació de Langevin (5.1):

$$y_{\Phi}(\vec{x}, t) = y_{\Phi}(\vec{x}, 0) - \alpha \int_0^t \frac{\delta \mathcal{F}[y_{\Phi}(\vec{x}, t')]}{\delta y(\vec{x}, t')} dt' + \alpha \int_0^t \Phi(\vec{x}, t') dt'. \quad (5.15)$$

Així, tenint en compte que, per mantenir la causalitat, $y_{\Phi}(\vec{x}'', t)$ només pot dependre del soroll $\Phi(\vec{x}', t'')$ si $t \geq t''$, obtenim

$$\frac{\delta y_{\Phi}(\vec{x}'', t)}{\delta \Phi(\vec{x}', t'')} = \alpha \delta(\vec{x}'' - \vec{x}') \left(\theta(t - t'') - \int_{t''}^t \frac{\delta}{\delta \Phi(\vec{x}', t'')} \frac{\delta \mathcal{F}[y_{\Phi}(\vec{x}, t')]}{\delta y(\vec{x}, t')} dt' \right). \quad (5.16)$$

Tant la funció esglaió de Heaviside com el límit inferior de la integral temporal reflecteixen que la derivada a $t'' < t$ és nul·la i, per tant, no contribueix. Llavors, avaluant la derivada funcional a temps iguals $t'' = t$ tenim

$$\frac{\delta y_{\Phi}(\vec{x}'', t)}{\delta \Phi(\vec{x}', t)} = \alpha \delta(\vec{x}'' - \vec{x}') \theta(0) = \frac{\alpha}{2} \delta(\vec{x}'' - \vec{x}), \quad (5.17)$$

i per tant, introduïnt-la l'equació (5.14), ens queda

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(\vec{x}', t) \delta[y(\vec{x}, t) - y_{\Phi}(\vec{x}, t)] \rangle_{\Phi} = \\ & = -\Delta \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}'' \frac{\alpha}{2} \delta(\vec{x}'' - \vec{x}) \frac{\delta P_y[y(\vec{x}, t)]}{\delta y(\vec{x}'', t)} = -\frac{\alpha \Delta}{2} \frac{\delta P_y[y(\vec{x}, t)]}{\delta y(\vec{x}', t)}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Finalment doncs, incorporant aquest resultat a (5.7), obtenim l'equació de Fokker-Planck associada a l'equació de Langevin:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial P_y[y(\vec{x}, t)]}{\partial t} = \\ & = \alpha \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x}' \frac{\delta}{\delta y(\vec{x}', t)} \left(\frac{\delta \mathcal{F}[y(\vec{x}', t)]}{\delta y(\vec{x}', t)} P_y[y(\vec{x}, t)] + \frac{\alpha \Delta}{2} \frac{\delta P_y[y(\vec{x}, t)]}{\delta y(\vec{x}', t)} \right). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Recordem que aquesta equació de Langevin (5.1) apareixerà en el tractament de renormalització de la següent secció. Allà apareixerà escrita a l'espai de Fourier, on el camp $y(\vec{x}, t)$ serà la transformada del paràmetre d'ordre, $\tilde{m}(\vec{k}, t)$, el terme estocàstic (soroll) Φ passarà a ser $\tilde{\psi}$ i el coeficient α esdevindrà una combinació dels coeficients de les equacions de Ginzburg-Landau dependent del temps i de Cahn-Hilliard.

5.1.3 Teorema de fluctuació-dissipació

Per acabar aquesta secció i obtenir finalment el resultat per la variància de la distribució gaussiana de les funcions de soroll, és a dir, la intensitat de les correlacions d'aquestes funcions, hem de solucionar l'equació de Fokker-Planck (5.19) per un estat d'equilibri. Com que un estat d'equilibri és, en particular, també estacionari i, a més, no pot contenir corrents de probabilitat per tal de satisfer la condició de balanç detallat, tindrem

$$\frac{\delta \mathcal{F}[y(\vec{x}')] }{\delta y(\vec{x}')} P_y[y(\vec{x})] + \frac{\alpha \Delta}{2} \frac{\delta P_y[y(\vec{x})]}{\delta y(\vec{x}')} = 0. \quad (5.20)$$

Si integrem aquesta equació obtenim

$$\begin{aligned} -\frac{2}{\alpha \Delta} \int \mathcal{D}y(\vec{x}') \frac{\delta \mathcal{F}[y(\vec{x}')] }{\delta y(\vec{x}')} &= \int \mathcal{D}y(\vec{x}') \frac{\delta P_y[y(\vec{x})]}{\delta y(\vec{x}')} \frac{1}{P_y[y(\vec{x})]} = \\ &= \int \mathcal{D}y(\vec{x}') \frac{\delta \ln P_y[y(\vec{x})]}{\delta y(\vec{x}')}, \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$-\frac{2}{\alpha \Delta} \mathcal{F}[y(\vec{x}')] = \ln P_y[y(\vec{x})] + \ln A = \ln (A P_y[y(\vec{x})]), \quad (5.22)$$

on A és una constant d'integració. Així, la probabilitat de trobar el sistema governat per l'equació de Langevin (5.1) en una configuració $y(\vec{x})$ és, a l'estat d'equilibri,

$$P_y[y(\vec{x})] \sim e^{-\frac{2}{\alpha\Delta}\mathcal{F}[y(\vec{x})]}. \quad (5.23)$$

Ara bé, en un estat d'equilibri, la mecànica estadística ja ens informa de quina ha de ser aquesta probabilitat, que no és més que el factor de Boltzmann:

$$P_y[y(\vec{x})] \sim e^{-\frac{1}{k_B T}\mathcal{F}[y(\vec{x})]}. \quad (5.24)$$

Comparant aquests dos resultats obtenim directament l'expressió del teorema de fluctuació-dissipació pel nostre sistema. Si n'aïllem la variància Δ :

$$\Delta = \frac{2k_B T}{\alpha}. \quad (5.25)$$

Aquest resultat relaciona l'amplada de la gaussiana del soroll alhora amb el coeficient cinètic α , responsable de la dissipació en el terme determinista de l'equació de Langevin, i amb l'energia típica de les fluctuacions tèrmiques, $k_B T$, que entren en joc en el terme estocàstic de l'equació de Langevin. Així, ja tenim totalment caracteritzada la densitat de probabilitat gaussiana que governa el terme estocàstic de l'equació de Langevin, de manera que, en particular, queda també fixada la correlació:

$$\langle \Phi(\vec{x}, t) \Phi(\vec{x}', t') \rangle_\Phi = \frac{2k_B T}{\alpha} \delta(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t'), \quad (5.26)$$

que és una de les quantitats que explotarem en la següent secció.

5.2 Renormalització de l'equació d'evolució

En aquesta secció veurem quines són les conseqüències d'aplicar una transformació de renormalització a les equacions d'evolució de Ginzburg-Landau dependent del temps (2.14) o de Cahn-Hilliard (2.26). De moment encara no hem justificat que el terme estocàstic d'aquestes equacions es pugui negligir, així que el tindrem en compte. Aplicarem les transformacions a l'espai de moments, així que el primer que hem de fer és transformar espacialment per Fourier les equacions d'evolució. Respectivament, obtenim

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \tilde{m}(\vec{k}, t)}{\partial t} = -\frac{\delta \mathcal{F}[\tilde{m}(\vec{k}, t)]}{\delta \tilde{m}(-\vec{k}, t)} + \tilde{\psi}_1(\vec{k}, t); \quad \tilde{\psi}_1(\vec{k}, t) \equiv \frac{\tilde{\zeta}(\vec{k}, t)}{\Gamma}, \quad (5.27)$$

$$\frac{1}{Mk^2} \frac{\partial \tilde{m}(\vec{k}, t)}{\partial t} = -\frac{\delta \mathcal{F}[\tilde{m}(\vec{k}, t)]}{\delta \tilde{m}(-\vec{k}, t)} + \tilde{\psi}_2(\vec{k}, t); \quad \tilde{\psi}_2(\vec{k}, t) \equiv \frac{\tilde{\zeta}(\vec{k}, t)}{Mk^2}. \quad (5.28)$$

Ara detallarem els passos a seguir per l'aplicació de la renormalització.

5.2.1 Eliminació de graus de llibertat. Coarse-graining

En primer lloc hem d'eliminar les equacions anteriors que corresponguin a modes de Fourier amb $\Lambda/b < k_i < \Lambda$. $\Lambda \sim 1/\xi$ és el vector d'ona associat a les escales

microscòpiques típiques del sistema, donades per la longitud de correlació de la fase desordenada ξ , mentre que $b > 1$ és el factor d'escala de la renormalització que pretenem fer, és a dir, pretenem transformar el sistema en un sistema b vegades més petit en cadascuna de les dimensions. Aquest reescalat el fem eliminant graus de llibertat corresponents als detalls més microscòpics del sistema, $\xi < r_i < b\xi$, aquells que afecten a escales de l'ordre de ξ , que correspon a eliminar els modes de Fourier de moment més alt. És a dir, és un procés de coarse-graining. El que hem de fer a la pràctica és solucionar les equacions anteriors pels modes que volem eliminar i introduir les solucions a l'equació de moviment sense transformar (que conté tots els modes). Així si tornem a transformar per Fourier les equacions del moviment ja només tindrem modes amb $k_i < \Lambda/b$, és a dir, haurem perdut la informació dels graus de llibertat que afectaven a escales inferiors a $b\xi$. Cada cop que duem a terme aquest procediment, doncs, anirem eliminant informació corresponent a escales més grans.

5.2.2 Reescalat de les magnituds del sistema

A continuació es reescalen totes les variables del sistema per compensar l'eliminació de variables. Així, totes les longituds del sistema s'escalen en un factor $1/b$. Les noves longituds seran $r'_i = r_i/b$, fet que farà que el sistema reescalat tingui la mateixa longitud característica per les escales microscòpiques que abans: un cop eliminades les variables, l'escala de longitud més petita del sistema, que marcava el tall microscòpic, havia quedat en $b\xi$; amb el reescalat, aquesta longitud torna a ser ξ . Equivalentment, el moment més gran del sistema torna a ser Λ , ara en les variables reescalades.

Coneixent l'escalat de les longituds també podem conèixer l'escalat del factor d'estructura per anàlisi dimensional. Com que la correlació és adimensional, el factor d'estructura definit com

$$S(\vec{k}, t) \equiv \int d^d \vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} C(\vec{r}, t) \quad (5.29)$$

és d -dimensional. Així, en reescalar les longituds, el factor d'estructura quedarà escalat segons

$$S'(\vec{k}', t') = \frac{S(\vec{k}, t)}{b^d}. \quad (5.30)$$

En el grup de renormalització dinàmic, però, a més de les escales longitudinals també cal modificar les escales temporals segons $t' \equiv t/b^z$, on z és l'anomenat exponent dinàmic. Aquest serà el nostre objecte d'interès ja que està relacionat directament amb l'exponent que regeix les lleis de creixement dels dominis, $L(t) \sim t^\phi$, segons

$$\left. \begin{aligned} L'(t) &\sim (t')^\phi = \left(\frac{t}{b^z}\right)^\phi \\ L'(t) &= \frac{L(t)}{b} \sim \frac{t^\phi}{b} \end{aligned} \right\} \implies z\phi = 1 \implies \phi = \frac{1}{z}. \quad (5.31)$$

Per altra banda, si les longituds canvien segons $r'_i = r_i/b$, els moments ho fan segons $k'_i = bk_i$, de manera que

$$\tilde{m}(\vec{k}, t) = \tilde{m}\left(\frac{\vec{k}'}{b}, b^z t'\right) \equiv b^\eta \tilde{m}'(\vec{k}', t'), \quad (5.32)$$

on hem definit l'exponent η . Llavors

$$\begin{aligned} S(\vec{k}, t) &= \frac{1}{\vartheta} \left\langle \tilde{m}(\vec{k}, t) \tilde{m}(-\vec{k}, t) \right\rangle_{P_0} = \\ &= \frac{b^{2\eta}}{\vartheta} \left\langle \tilde{m}'(\vec{k}', t') \tilde{m}'(-\vec{k}', t') \right\rangle_{P_0} = b^{2\eta} S'(\vec{k}', t'), \end{aligned} \quad (5.33)$$

i per comparació amb l'expressió (5.30) veiem que

$$\eta = \frac{d}{2}. \quad (5.34)$$

5.2.3 Reparametrització de les equacions del moviment

Després d'haver eliminat els modes de Fourier de vector d'ona més gran i d'haver reescalat les variables del sistema adequadament, el següent pas de la renormalització és interpretar les noves equacions que s'obtenen pels modes de vector d'ona més petits com a les mateixes equacions que teníem inicialment però amb els paràmetres modificats. És a dir, podem incloure tots els canvis d'escala en un canvi dels paràmetres del model. Cal destacar que poden “aparèixer” paràmetres “nous”, ja que hi ha la possibilitat que alguns paràmetres que eren nuls en el model original i que, per tant, no vèiem, amb la renormalització deixin de ser nuls. En el nostre cas, els paràmetres que han de canviar són els coeficients cinètics, el terme estocàstic, les condicions inicials i el funcional d'energia, que són totes aquelles quantitats que hem hagut d'implementar externament a l'equació d'evolució, els paràmetres del model.

5.2.4 Identificació dels punts fixos

Per últim, si coneixem les transformacions dels paràmetres sota la renormalització, interpretarem els punts fixos d'aquestes transformacions com els punts on poden tenir lloc els fenòmens d'escalat, ja que en els punts fixos tant l'equació del moviment com les condicions inicials són invariants sota un procés de renormalització. Això és precisament el que permetia arribar a la conclusió de l'existència de les lleis d'escalat, la invariància d'escala d'un fenomen, en aquest cas el creixement de dominis.

5.2.5 Aplicació a les equacions d'evolució

Ara doncs, ja podem dur a terme tots aquests passos a les equacions d'evolució. Com hem dit, ens serà impossible acabar escrivint totes les transformacions de renormalització dels paràmetres en el nostre cas però, assumint que existeix un punt fix en les transformacions, podrem escriure almenys les de la mobilitat M i la temperatura T . Aquestes dues transformacions seran suficients per trobar l'exponent de creixement dels dominis pel cas en el qual el paràmetre d'ordre es conserva. Comencem per escriure

$$\left(\frac{1}{Mk^2} + \frac{1}{\Gamma} \right) \frac{\partial \tilde{m}(\vec{k}, t)}{\partial t} = - \frac{\delta \mathcal{F}[\tilde{m}(\vec{k}, t)]}{\delta \tilde{m}(-\vec{k}, t)} + \tilde{\psi}(\vec{k}, t), \quad (5.35)$$

on el terme estocàstic s'assumeix blanc i gaussià de mitjana nul·la (sabent que la transformada de Fourier d'una gaussiana és una altra gaussiana), amb una correlació donada pel teorema de fluctuació-dissipació (5.26):

$$\left\langle \tilde{\psi}(\vec{k}, t_1) \tilde{\psi}(-\vec{k}, t_2) \right\rangle_{\tilde{\psi}} = 2k_B T \delta(t_1 - t_2) \left(\frac{1}{Mk^2} + \frac{1}{\Gamma} \right). \quad (5.36)$$

L'equació (5.35) és una barreja de les equacions (5.27) i (5.28). Veurem, però, que aquesta equació només serveix per tractar en el grup de renormalització el cas del paràmetre d'ordre conservat, és a dir, l'equació de Cahn-Hilliard (5.28). Això és degut al fet que el terme constant $1/\Gamma$ pot aparèixer, juntament amb molts d'altres, en aplicar les transformacions de renormalització, pensant que originalment aquest paràmetre era nul. En canvi, el terme $1/(Mk^2)$ no pot aparèixer per efecte de la renormalització ja que és singular per $k = 0$. Un terme singular a $k = 0$, és a dir, a distàncies grans, no pot aparèixer en eliminar els graus de llibertat de les distàncies curtes. Així doncs, aquest és el motiu pel qual només podem obtenir l'exponent de creixement dels dominis pel cas conservat.

Per poder escriure l'equació (5.35) renormalitzada només ens queda introduir l'exponent μ d'escalat de l'energia:

$$\mathcal{F}[m(\vec{k}, t)] \equiv b^\mu \mathcal{F}'[m'(\vec{k}', t')]. \quad (5.37)$$

Així, l'equació (5.35) esdevindrà, utilitzant els exponents d'escalat que hem definit,

$$\begin{aligned} & \left(b^{\eta+2-z} \frac{1}{Mk'^2} + b^{\eta-z} \frac{1}{\Gamma} (1 + \dots) + \dots \right) \frac{\partial \tilde{m}'(\vec{k}', t')}{\partial t'} + \dots = \\ & = -b^{\mu-\eta} \frac{\delta \mathcal{F}'[\tilde{m}'(\vec{k}', t')]}{\delta \tilde{m}'(-\vec{k}', t')} + \tilde{\psi}\left(\frac{\vec{k}'}{b}, b^z t'\right). \end{aligned} \quad (5.38)$$

Si dividim per $b^{\mu-\eta}$ tenim

$$\begin{aligned} & \left(b^{2\eta+2-\mu-z} \frac{1}{Mk'^2} + b^{2\eta-\mu-z} \frac{1}{\Gamma} (1 + \dots) + \dots \right) \frac{\partial \tilde{m}'(\vec{k}', t')}{\partial t'} + \dots = \\ & = -\frac{\delta \mathcal{F}'[\tilde{m}'(\vec{k}', t')]}{\delta \tilde{m}'(-\vec{k}', t')} + \tilde{\psi}'(\vec{k}', t'), \end{aligned} \quad (5.39)$$

de manera que l'escalat del terme estocàstic és

$$\tilde{\psi}'(\vec{k}', t') = b^{\eta-\mu} \tilde{\psi}\left(\frac{\vec{k}'}{b}, b^z t'\right), \quad (5.40)$$

i la seva correlació

$$\left\langle \tilde{\psi}'(\vec{k}', t'_1) \tilde{\psi}'(-\vec{k}', t'_2) \right\rangle_{\tilde{\psi}} = b^{2\eta-2\mu} \left\langle \tilde{\psi}\left(\frac{\vec{k}'}{b}, b^z t'_1\right) \tilde{\psi}\left(-\frac{\vec{k}'}{b}, b^z t'_2\right) \right\rangle_{\tilde{\psi}} =$$

$$\begin{aligned}
&= b^{2\eta-2\mu} 2k_B T \delta(b^z(t'_1 - t'_2)) \left(b^2 \frac{1}{M k'^2} + \frac{1}{\Gamma} (1 + \dots) \right) = \\
&= b^{2\eta-2\mu-z} 2k_B T \delta(t'_1 - t'_2) \left(b^2 \frac{1}{M k'^2} + \frac{1}{\Gamma} (1 + \dots) \right), \quad (5.41)
\end{aligned}$$

on hem utilitzat l'equació (5.36) i la propietat $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$.

Si ara reescrivim l'equació (5.39) com

$$\left(\frac{1}{M' k'^2} + \frac{1}{\Gamma'} + \dots \right) \frac{\partial \tilde{m}'(\vec{k}', t')}{\partial t'} + \dots = - \frac{\delta \mathcal{F}'[\tilde{m}'(\vec{k}', t')]}{\delta \tilde{m}'(-\vec{k}', t')} + \tilde{\psi}'(\vec{k}', t'), \quad (5.42)$$

veiem que

$$\frac{1}{M'} = b^{2\eta+2-\mu-z} \frac{1}{M}. \quad (5.43)$$

Aquesta és l'expressió explícita de la transformació per renormalització del paràmetre M .

Reescrivint també l'equació (5.41) tenim

$$\left\langle \tilde{\psi}'(\vec{k}', t'_1) \tilde{\psi}'(-\vec{k}', t'_2) \right\rangle_{\tilde{\psi}} = 2k_B T' \delta(t'_1 - t'_2) \left(\frac{1}{M' k'^2} + \frac{1}{\Gamma'} \right), \quad (5.44)$$

d'on veiem que

$$\frac{T'}{M'} = b^{2\eta+2-2\mu-z} \frac{T}{M} = b^{-\mu} \frac{T}{M'}, \quad (5.45)$$

on hem utilitzat l'equació (5.43). Finalment doncs, obtenim també l'expressió explícita de la transformació per la temperatura:

$$T' = b^{-\mu} T. \quad (5.46)$$

Aquesta transformació i la de M (5.43) són les úniques que hem pogut extreure explícitament de l'equació d'evolució. Recalquem que el que ens ha permès obtenir-les és el comportament singular del terme $1/(M k^2)$. Aquestes dues transformacions, però, ens seran suficients per deduir el valor de l'exponent dinàmic z i, per tant, de l'exponent del creixement dels dominis pel cas conservat.

5.2.6 Punts fixos i exponent dinàmic

En aquest apartat deduirem el valor de l'exponent dinàmic z per mitjà de l'anàlisi dels punts fixos de les relacions de transformació (5.43) i (5.46).

L'equació (5.43) té tres punts fixos: $1/M_1^* = 0$, $1/M_2^* = \infty$ i un altre per a un valor $1/M_3^*$ que no podem determinar sense disposar de la resta de transformacions. El primer punt fix correspon al cas del paràmetre d'ordre no conservat, però per aquest cas el valor de l'exponent de b és irrellevant, de manera que no el podem trobar. Una cosa semblant passa en el segon punt fix. El tercer punt fix, del qual hem de postular l'existència, és el que correspon al cas del paràmetre d'ordre conservat, i el trobarem quan

$$z = 2\eta + 2 - \mu = d + 2 - \mu, \quad (5.47)$$

on hem utilitzat que en el punt fix $1/M'^* = 1/M^*$ i també la relació (5.34).

Si ara ens centrem en la transformació de la temperatura (5.46), veiem que té tres punts fixos: $T_1^* = 0$, $T_2^* = T_c$, $T_3^* = \infty$. Hi ha una diferència bàsica entre el punt crític i els altres dos: el punt crític s'obté només per $\mu = 0$, mentre que els altres dos s'obtenen per qualsevol valor de μ . Però el sistema que ens interessa a nosaltres no es troba en el punt crític, així que haurem de trobar μ per mitjà d'altres mètodes que no pas l'anàlisi de la transformació de la temperatura. Un cop l'haguem trobat ja tindrem l'exponent dinàmic (5.47) completament determinat.

El mètode serà recórrer a la definició de μ . Imaginem que fem un coarse-graining del sistema amb cel·les de longituds de l'ordre de L . Llavors, la densitat d'energia, ϵ , serà

$$\epsilon = \frac{\mathcal{F}}{L^d} \sim \frac{L^\mu}{L^d}, \quad (5.48)$$

on hem aprofitat la llei d'escalat de l'energia amb el factor d'escala del coarse-graining (5.37). Si ara podem estimar aquesta densitat d'energia per algun altre raonament, podrem comparar-les per trobar μ . El raonament és el següent: com que l'escala L és la mida típica dels dominis, en un volum L^d hi trobarem típicament una única interfase. Segons l'equació (2.41) referent a les interfases, l'energia associada a una interfase és la mateixa energia que l'associada al potencial, o sigui, l'associada pròpiament a la fase envoltada per la interfase en qüestió. A més, segons l'equació (2.44), aquesta energia és $\mathcal{F} = \sigma S$. Ara només hem d'introduir l'escalat de la superfície per a un sistema amb un coarse-graining d'escala L i dividir pel volum L^d per obtenir la densitat d'energia:

$$\epsilon = \frac{\mathcal{F}}{L^d} = \frac{\sigma S}{L^d} \sim \frac{L^{d-1}}{L^d} = L^{-1}. \quad (5.49)$$

Finalment, comparant amb l'equació anterior tenim $\mu = d - 1$, que introduït a l'equació (5.47) condueix a l'exponent dinàmic $z = 3$ i, per tant, a la llei de Lifshitz-Slyozov-Wagner pel paràmetre d'ordre conservat $L(t) \sim t^{1/3}$.

5.2.7 Irrellevància de les condicions finals

En aquest darrer apartat justificarem que les condicions finals són irrelevantes suposant que les transformacions (5.43) i (5.46) tenen un punt fix corresponent al fenomen d'escalat dinàmic que controla el creixement de dominis a temps prou llargs. Aquesta tasca és senzilla un cop hem obtingut μ . Que el flux de renormalització per qualsevol temperatura final (inferior a la crítica) és en sentit a $T = 0$ es veu a partir de la transformació (5.46) i del fet que $\mu > 0$ per totes les dimensions més grans que la dimensió crítica inferior $d_{ci} = 1$. Així doncs, queda justificat l'argument de la secció 2.4 (figura 2.2) que permet negligir els termes estocàstics de les equacions d'evolució.

Part II

Simulació (Ricard Alert Zenón i Genís Torrents Verdaguer)

Resum

En aquesta part es duen a terme simulacions sobre la dinàmica de l'ordenació de fases. Quan un sistema amb punt crític es sotmet a un canvi sobtat de temperatura des d'una temperatura superior a la crítica fins a una temperatura inferior a la crítica, el sistema deixa d'estar en un estat d'equilibri estable, de manera que es veu immers en un procés de relaxació cap a un estat d'equilibri estable. En tractar-se d'un fenomen crític, aquest procés de relaxació involucra diverses fases, governades per un paràmetre d'ordre. L'objectiu del treball és determinar les lleis de creixement temporal dels dominis de fases que es formen a temps prou llargs després del canvi sobtat de temperatura. L'estudi es farà simulant el comportament del model d'Ising (paràmetre d'ordre escalar) per mitjà d'un algoritme de Monte Carlo amb dinàmica de Kawasaki. Es considerarà la presència o absència d'una llei de conservació del paràmetre d'ordre.

Capítol 6

Introducció

6.1 Fonaments teòrics

Considerem un sistema que presenta una transició de fase de segon ordre, de manera que conté un punt crític. Podem pensar en el model d'Ising com a representat d'aquest tipus de sistemes per paràmetres d'ordre escalars. Imaginem que tenim el sistema en un estat d'equilibri estable a camp nul i a una temperatura molt alta, per sobre de la temperatura crítica, de manera que es troba en una fase única desordenada on el paràmetre d'ordre s'anul·la. Ara sotmetem aquest sistema a un canvi sobtat de temperatura fins a deixar-lo en un estat a una temperatura inferior a la crítica. En aquest moment el sistema es trobarà en un estat d'equilibri inestable, ja que a aquestes temperatures els estats d'equilibri estables del sistema són les diverses fases ordenades de les quals disposi i no pas la fase desordenada. Això fa que les fluctuacions tèrmiques treguin ràpidament el sistema de la fase desordenada i el sotmetin a un procés de relaxació cap a alguna de les fases ordenades.

En aquest treball pretenem estudiar aquest procés de fora de l'equilibri mirant d'obtenir les lleis de creixement temporal dels dominis de fases que es formen. S'observa que hi ha un règim en el qual el creixement d'aquests dominis segueix una llei de potències del tipus $L(t) \sim t^\phi$. Aquesta és una forma de l'anomenada hipòtesi d'escalat dinàmic. El nostre objectiu serà trobar aquest règim i l'exponent dinàmic ϕ de la llei de potències.

La dinàmica del procés de relaxació que volem estudiar, però, depèn fortament d'una característica essencial del sistema com és l'existència o no d'una llei de conservació del paràmetre d'ordre. En cas que el paràmetre d'ordre no es conservi, representat pel model d'Ising típic, on el valor de la magnetització total pot evolucionar amb el temps fins a arribar al valor d'equilibri, una de les dues fases acabarà imposant-se a l'altra i ocupant tot el sistema. En canvi, si el paràmetre d'ordre es conserva, com per exemple en la separació de les fases d'un fluïd binari, ambdues fases hauran d'acabar coexistint en l'estat d'equilibri, ja que cap d'elles dues pot desaparèixer. Això fa que la llei de creixement dels dominis en el règim adequat sigui diferent en un i altre cas. Lògicament, el creixement dels dominis en el cas del paràmetre d'ordre conservat es produeix de forma més lenta a causa de la restricció que suposa la presència de la llei de conservació.

Es pot veure que en el cas del paràmetre d'ordre no conservat, l'exponent de la llei de potències del creixement dels dominis és $\phi = 1/2$, mentre que en el cas

del paràmetre d'ordre conservat tenim $\phi = 1/3$. A continuació intentarem trobar aquests exponents simulant el model d'Ising per mitjà d'un algoritme de Monte Carlo amb l'anomenada dinàmica de Kawasaki.

6.2 Condicions de les simulacions

Les simulacions s'han dut a terme amb un sistema bidimensional de $N = 2500$ spins en una xarxa quadrada. Es prepara el sistema en un estat inicial de temperatura infinita, és a dir, totalment desordenat, col·locant tots els spins del sistema amunt o avall aleatòriament. A continuació es fixa la temperatura del sistema a $T = 1$, en unitats reduïdes (unitats de l'energia d'interacció dels spins J dividida per la constant de Boltzmann k_B). Aquesta temperatura és inferior a la crítica, que és d'aproximadament $T \approx 2.2$. Seguidament es deixa evolucionar el sistema segons la dinàmica de Kawasaki.

En el cas del paràmetre d'ordre no conservat, aquesta dinàmica és simplement l'algoritme de Metropolis, que proposa el canvi del valor de N spins aleatòriament a cada pas de l'algoritme de Monte Carlo. Cadascun d'aquests canvis de spin proposats s'accepta amb una certa probabilitat, que és:

$$P_a = \begin{cases} 1; & \Delta E \leq 0 \\ e^{-\beta \Delta E}; & \Delta E > 0 \end{cases}, \quad (6.1)$$

on ΔE és el canvi d'energia del sistema que provocaria el canvi del spin proposat. Així, si el sistema baixa la seva energia amb el canvi proposat, aquest és acceptat i dut a terme. Per altra banda, si l'energia augmenta per culpa del canvi proposat només s'acceptarà amb una certa probabilitat donada per l'exponencial decreixent amb l'augment d'energia respecte l'energia de les fluctuacions tèrmiques, $k_B T = 1/\beta$. Així, a molt alta temperatura, molts canvis dels que provoquen un augment d'energia són acceptats ja que el sistema disposa de suficient energia tèrmica per dur-los a terme, mentre que a baixes temperatures ben pocs canvis són acceptats pel motiu contrari.

En el cas del paràmetre d'ordre conservat, la dinàmica de Kawasaki és una mica més elaborada. En aquest cas es tracta de proposar d'intercanviar $2N$ parelles de spins veïns (tantes com n'hi ha en un sistema bidimensional de N spins en xarxa quadrada) a cada pas de l'algoritme de Monte Carlo. Novament, l'acceptació de cadascun d'aquests intercanvis es duu a terme per mitjà de la probabilitat de Metropolis.

En qualsevol d'aquests dos casos, aquest procediment es repeteix llavors durant molts passos de Monte Carlo de manera que el sistema va evolucionant bé capgirant bé intercanviant la posició dels seus spins cap a un estat d'equilibri estable. A més, tot el procés es realitza per diferents condicions inicials, és a dir, diferents configuracions aleatòries del sistema en l'estat inicial de temperatura infinita.

Concretament, pel cas del paràmetre d'ordre no conservat s'han dut a terme 1000 passos de Monte Carlo en cadascuna de les 500 realitzacions amb diferents condicions inicials que s'han fet. Pel cas del paràmetre d'ordre conservat s'han fet 5000 passos de Monte Carlo per un total de 100 configuracions inicials diferents.

6.3 Mesura de la mida típica dels dominis

La quantitat d'interès a mesurar durant el procés de relaxació del sistema cap a l'equilibri és la correlació entre els spins del sistema, ja que la distància a la qual dos spins es mantenen fortament correlacionats ens donarà una estimació de la mida típica dels dominis de fase que es formen. Si ens trobem en el règim d'escalat dinàmic, aquesta mida serà fruit d'una mitjana de molts dominis de mides similars, de manera que l'evolució d'aquests amb el temps (passos de Monte Carlo) ha de ser segons la llei de potències predita per la teoria sota aquesta hipòtesi.

En el cas del paràmetre d'ordre no conservat, la mesura de la mida típica dels dominis és simplement la longitud de correlació, ρ , és a dir, el paràmetre que ajusta exponencialment la correlació, $G(r)$, en funció de la distància, r :

$$G(r) \equiv e^{-r/\rho}. \quad (6.2)$$

En canvi, pel cas del paràmetre d'ordre no conservat, una bona mesura de la mida típica dels dominis és aquella distància en la qual la correlació es fa per primer cop negativa. El motiu d'aquest fet és que si avancem una distància igual a la mida típica dels dominis, el més probable és que ens trobem a l'interior d'un domini de la fase contrària del de partida, de manera que ambdós punts estaran anticorrelacionats. Això té els seus fonaments en la llei de conservació, que obliga a un domini a créixer per mitjà de la difusió dels spins de la seva mateixa fase des dels voltants del domini cap al seu interior.

Aquestes definicions de la mida dels dominis tenen un component arbitrari; per bé que són lògiques, no deixen de ser convencionals. De fet, la mateixa noció de domini o les condicions de l'escalat dinàmic són difícilment definibles amb precisió. Tanmateix, aquest grau d'arbitrarietat no pot afectar a l'exponent de la llei de potències del règim d'escalat dinàmic sinó tan sols al prefactor d'aquesta llei, en el qual no estem interessats.

Per últim, el càlcul de la correlació s'ha dut a terme per cada spin en les dues direccions marcades per la xarxa quadrada, i posteriorment se n'ha calculat la mitjana per aquestes dues direccions i per tots els spins del sistema.

Capítol 7

Paràmetre d'ordre no conservat

7.1 Càlcul de l'exponent dinàmic

Per calcular l'exponent dinàmic en el cas del paràmetre d'ordre no conservat s'ha seguit el següent procediment. Un cop obtingudes les funcions de correlació del sistema en els diferents instants d'evolució (passos de Monte Carlo), s'ha calculat la longitud de correlació de cadascuna d'elles ajustant-hi una funció exponencial. Prenent la longitud de correlació com a un estimador de la mida típica dels dominis, s'ha fet un ajust potencial d'aquestes longituds en funció del temps, i s'ha obtingut un exponent dinàmic de $\phi = 0.550 \pm 0.007$. La desviació d'aquest valor respecte el predit teòricament, $\phi = 1/2$, pot ser deguda als efectes de mida finita del sistema utilitzat a la simulació.

Les gràfiques corresponents a les dades i ajustos que han permès determinar l'exponent dinàmic es troben a les figures 7.1, 7.2, 7.3 i 7.4. El càlcul dels errors s'ha dut a terme per mitjà dels mètodes habituals de propagació d'errors.

Cal destacar que, en aquest cas, es pot delimitar clarament la regió de temps en la qual es compleix l'escalat dinàmic. Aquesta va des dels instants gairebé inicials fins als 200-250 passos de Monte Carlo. A partir d'aquest instant el creixement dels dominis s'accelera fins cap allà al pas 500, moment en el qual ja es pot considerar que el sistema està equilibrat.

7.2 Imatges del sistema

En aquesta secció es mostra una sèrie d'imatges de l'evolució temporal del sistema en les figures 7.5, 7.6, 7.7, 7.8, 7.9 i 7.10.

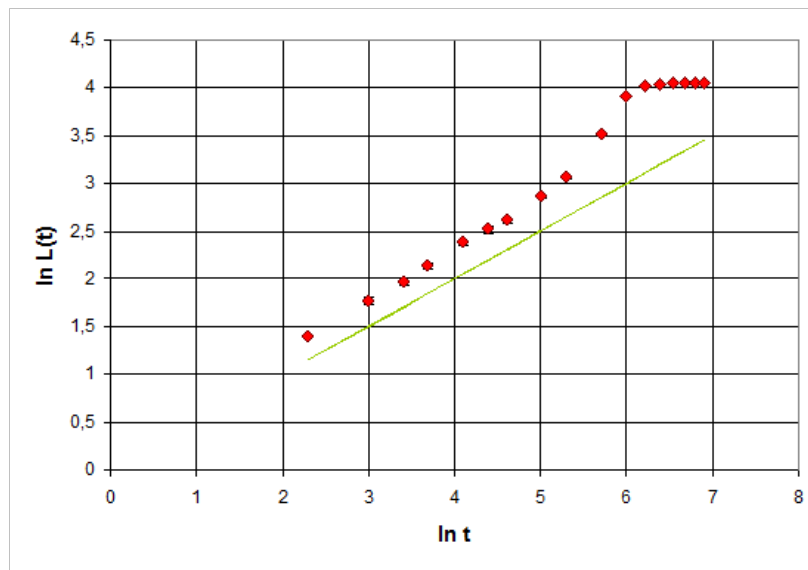


Figura 7.1: Paràmetre d'ordre no conservat. Logaritme de la mida típica dels dominis (en spins) en funció del logaritme del temps (en passos de Monte Carlo). En vermell, els punts obtinguts a partir de les dades de les simulacions; en verd, la recta esperada teòricament en el règim d'escalat dinàmic. Ambdues difereixen en l'ordenada a l'origen, ja que el model teòric no prediu el prefactor de la llei potencial $L(t) \sim t^{1/2}$. S'hi aprecia clarament la regió en la qual es dona l'escalat dinàmic i la zona en la qual la mida típica dels dominis s'estabilitza. Les barres d'error són indistingibles dels punts en aquesta escala.

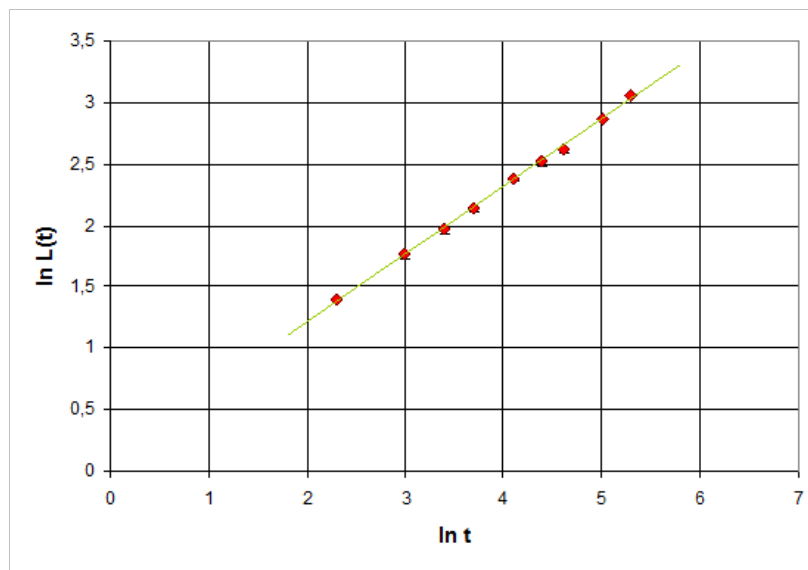


Figura 7.2: Paràmetre d'ordre no conservat. Logaritme de la mida típica dels dominis (en spins) en funció del logaritme del temps (en passos de Monte Carlo) en la regió d'escalat dinàmic. En vermell, els punts obtinguts a partir de les dades de les simulacions; en verd la recta de regressió que els ajusta, el pendent de la qual proporciona el valor de l'exponent dinàmic. Les barres d'error són indistingibles dels punts en aquesta escala. L'ordenada a l'origen que s'obté de l'ajust lineal és 0.12 ± 0.03 .

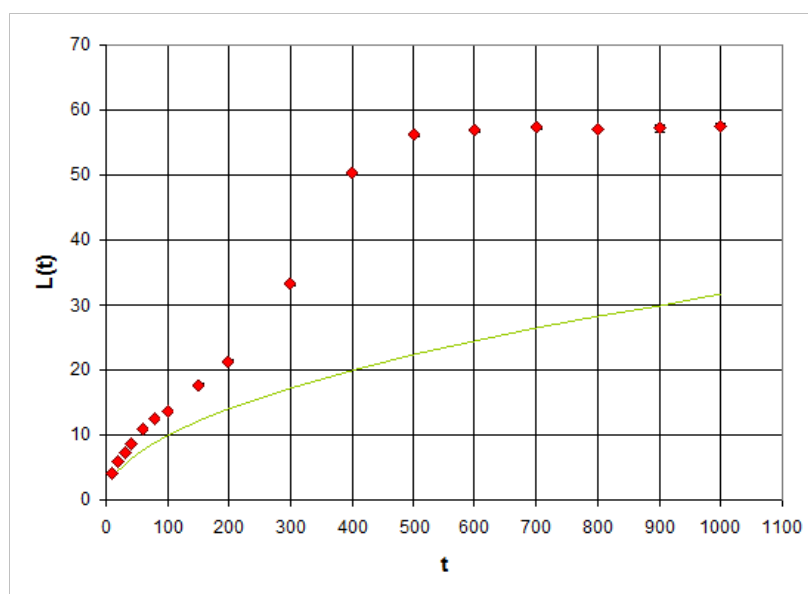


Figura 7.3: Paràmetre d'ordre no conservat. Mida típica dels dominis (en spins) en funció del temps (en passos de Monte Carlo). En vermell, els punts obtinguts a partir de les dades de les simulacions; en verd, la llei potencial esperada teòricament en el règim d'escalat dinàmic. Ambdues difereixen en una constant multiplicativa no predita pel model teòric. Novament, s'hi aprecia la zona de validesa de la hipòtesi d'escalat dinàmic. Les barres d'error són indistingibles dels punts en aquesta escala.

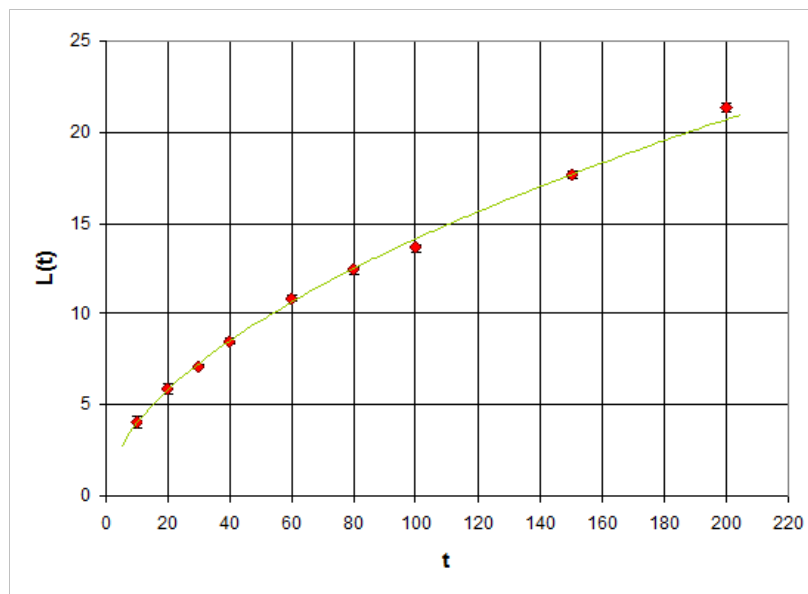


Figura 7.4: Paràmetre d'ordre no conservat. Mida típica dels dominis (en spins) en funció del temps (en passos de Monte Carlo) en la regió d'escalat dinàmic. En vermell, els punts obtinguts a partir de les dades de les simulacions; en verd, la corba potencial que els ajusta. Les barres d'error són indistingibles dels punts en aquesta escala. El prefactor que s'obté de l'ajust potencial és 1.12 ± 0.03 .

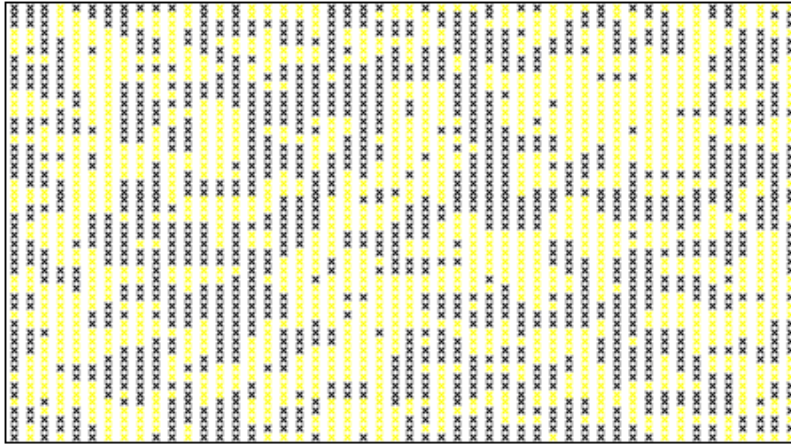


Figura 7.5: Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 1 pas de Monte Carlo.

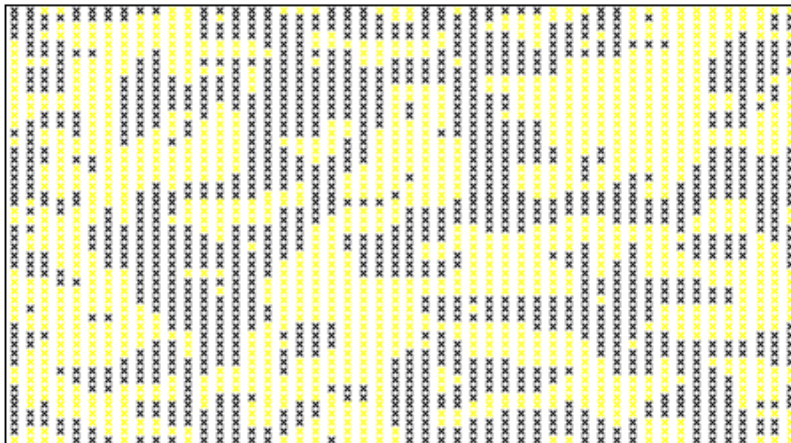


Figura 7.6: Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 2 passos de Monte Carlo.

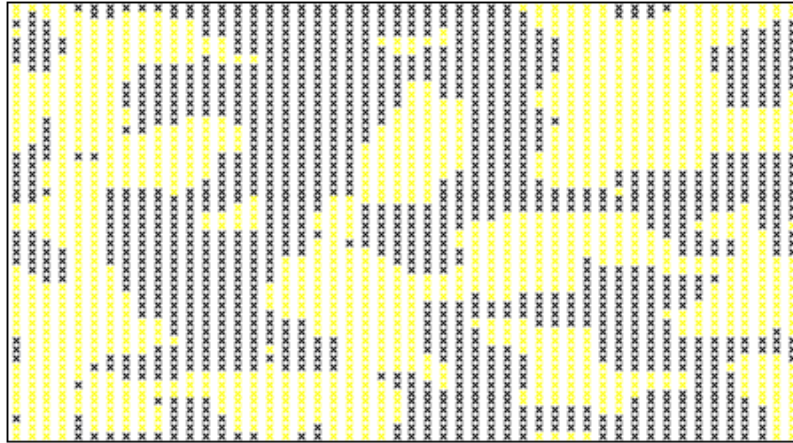


Figura 7.7: Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 5 passos de Monte Carlo.

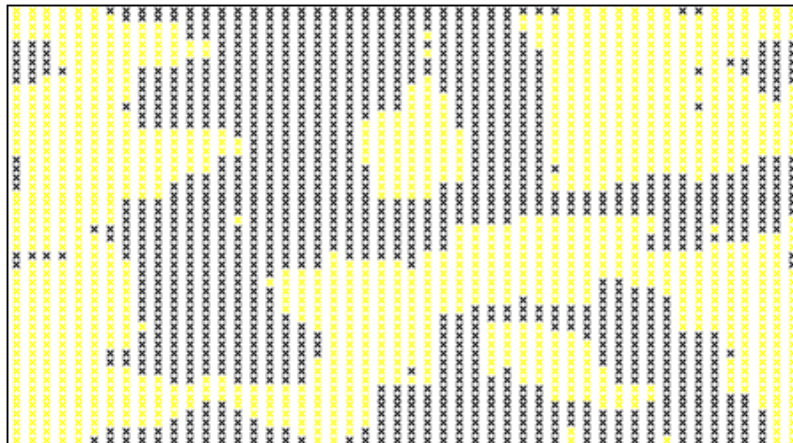


Figura 7.8: Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 10 passos de Monte Carlo.

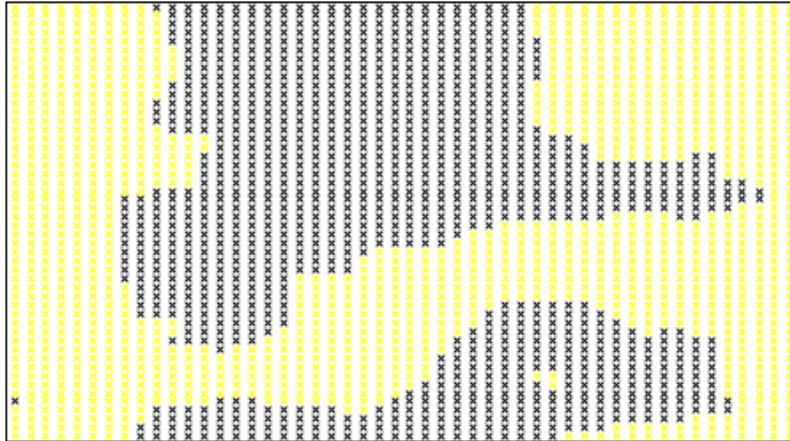


Figura 7.9: Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 30 passos de Monte Carlo.

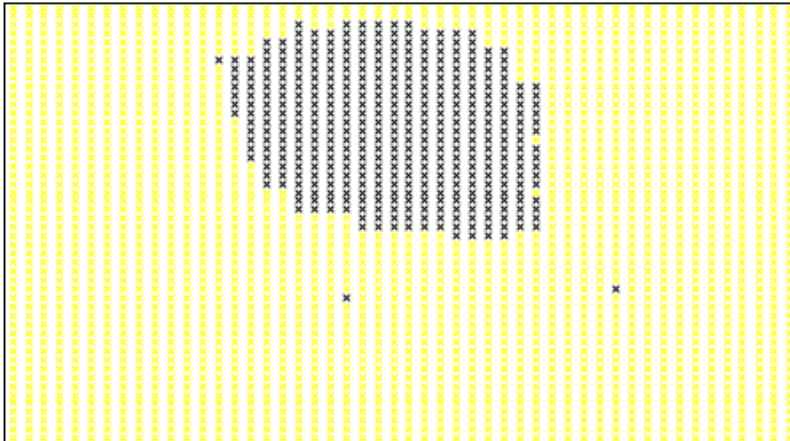


Figura 7.10: Paràmetre d'ordre no conservat. Estat del sistema després de 300 passos de Monte Carlo.

Capítol 8

Paràmetre d'ordre conservat

8.1 Càlcul de l'exponent dinàmic

L'obtenció de l'exponent dinàmic en el cas del paràmetre d'ordre conservat ha estat molt més difícil i molt menys exitosa que en el cas del paràmetre d'ordre no conservat. Per fer les mesures s'ha seguit el següent procediment. Per mesurar la distància a la qual la funció de correlació s'anul·la per primer cop s'ha fet una interpolació lineal entre els dos valors que limiten amb el primer zero de la funció de correlació. L'error d'aquesta mesura de la distància del primer zero s'ha estimat per mitjà de la meitat de la distància mínima entre el valor del zero i el valor enter de distància més proper.

Aquestes dades per diferents passos de Monte Carlo s'han comparat amb la predicció d'una llei potencial d'exponent $1/3$. Resulta que la regió a la qual les dades de la simulació s'ajusten ni que sigui lleugerament a aquesta llei es limita a uns pocs passos en els instants inicials. És a dir que sembla que el règim d'escalat dinàmic és molt més fugaç en aquest cas que en el del paràmetre d'ordre no conservat. En els instants posteriors, el creixement dels dominis és més lent que l'esperat en el règim d'escalat dinàmic fins que finalment s'assoleix l'equilibri. És molt possible que per aconseguir eixamplar aquesta regió d'escalat dinàmic calgui un algorisme més sofisticat (per exemple del tipus de temps continu) aplicat a sistemes de major mida.

De totes maneres, en aquesta petita regió s'ha pogut trobar un exponent dinàmic de $\phi = 0.3 \pm 0.2$ per mitjà del citat ajust potencial a comparar amb la predicció teòrica $\phi = 1/3$. Les gràfiques corresponents a les dades i ajustos que han permès determinar l'exponent dinàmic es troben a les figures 8.1, 8.2, 8.3 i 8.4.

En aquest cas, l'error del pendent de la regressió lineal utilitzada a 8.2 no s'ha calculat per mitjà de les tècniques habituals pel següent motiu. L'error de regressió que s'obté dels punts de la simulació és notablement menor que l'error típic de les mesures, de manera que l'error del pendent que en sortís estaria subestimat. Per solucionar-ho s'ha calculat l'error del pendent de la següent forma: s'estima el pendent màxim permès per les barres d'error dels punts de la simulació, és a dir, el pendent de la recta que passa per l'extrem inferior de la barra d'error del primer punt i per l'extrem superior de la barra d'error del darrer punt; a continuació s'estima el pendent mínim permès per les barres d'error dels punts de la simulació, és a dir, el pendent de la recta que passa per l'extrem superior de la barra d'error

del primer punt i per l'extrem inferior de la barra d'error del darrer punt. Llavors, una millor estimació de l'error del pendent ve proporcionada per la mitjana de la diferència d'aquests valors extrems del pendent respecte el valor òptim del pendent calculat per mitjà de la regressió.

8.2 Imatges del sistema

En aquesta secció es mostra una sèrie d'imatges de l'evolució temporal del sistema en les figures 8.5, 8.6, 8.7, 8.8, 8.9 i 8.10.

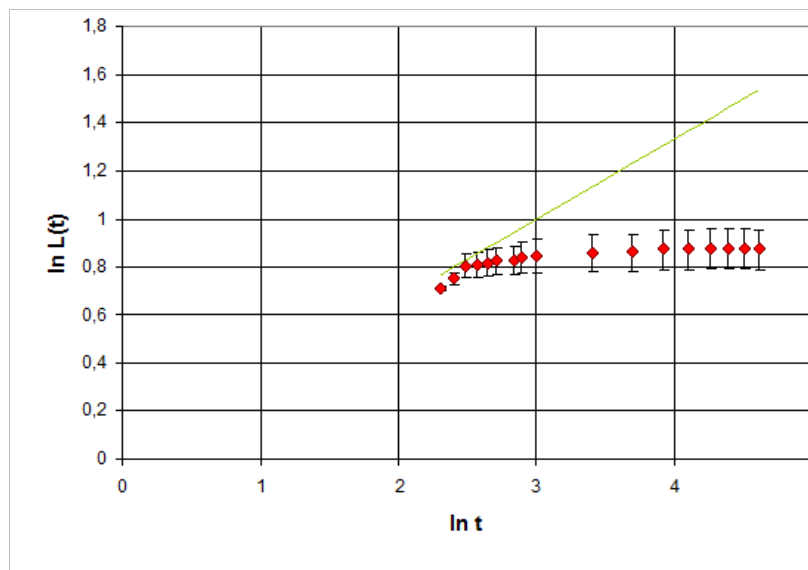


Figura 8.1: Paràmetre d'ordre conservat. Logaritme de la mida típica dels dominis (en spins) en funció del logaritme del temps (en passos de Monte Carlo). En vermell, els punts obtinguts a partir de les dades de les simulacions; en verd, la recta esperada teòricament en el règim d'escalat dinàmic. Ambdues difereixen en l'ordenada a l'origen, ja que el model teòric no prediu el prefactor de la llei potencial $L(t) \sim t^{1/3}$.

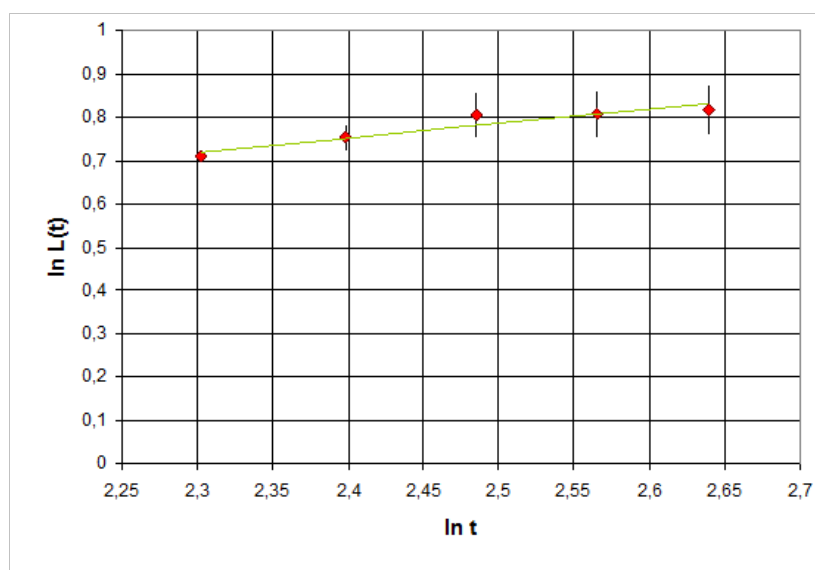


Figura 8.2: Paràmetre d'ordre conservat. Logaritme de la mida típica dels dominis (en spins) en funció del logaritme del temps (en passos de Monte Carlo) en la regió d'escalat dinàmic. En vermell, els punts obtinguts a partir de les dades de les simulacions; en verd la recta de regressió que els ajusta, el pendent de la qual proporciona el valor de l'exponent dinàmic. L'ordenada a l'origen que s'obté de l'ajust lineal és 0.0 ± 0.3 .

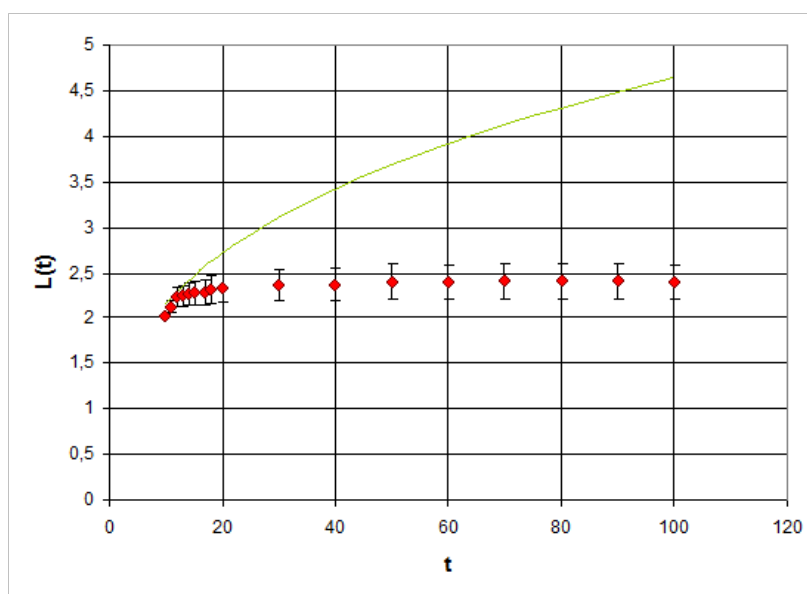


Figura 8.3: Paràmetre d'ordre conservat. Mida típica dels dominis (en spins) en funció del temps (en passos de Monte Carlo). En vermell, els punts obtinguts a partir de les dades de les simulacions; en verd, la llei potencial esperada teòricament en el règim d'escalat dinàmic. Ambdues difereixen en una constant multiplicativa no predita pel model teòric.

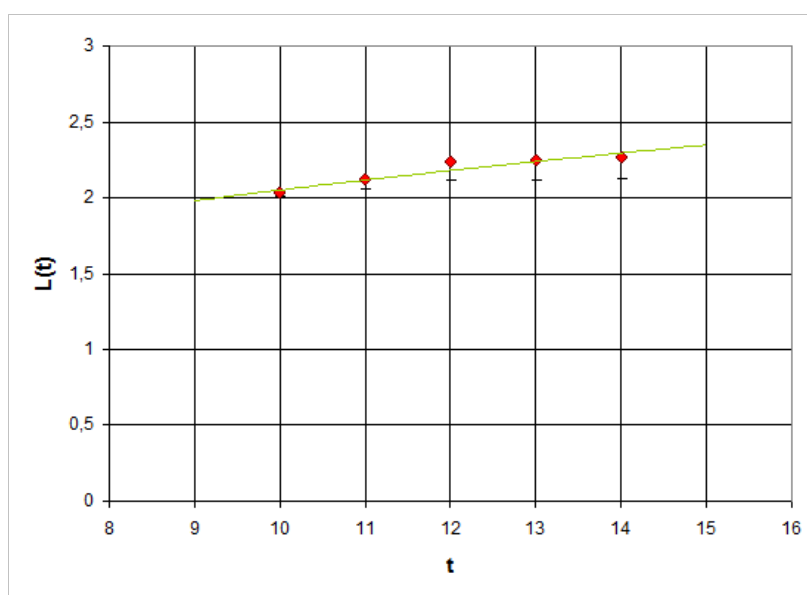


Figura 8.4: Paràmetre d'ordre conservat. Mida típica dels dominis (en spins) en funció del temps (en passos de Monte Carlo) en la regió d'escalat dinàmic. En vermell, els punts obtinguts a partir de les dades de les simulacions; en verd, la corba potencial que els ajusta. El prefactor que s'obté de l'ajust potencial és 1.0 ± 0.2 .

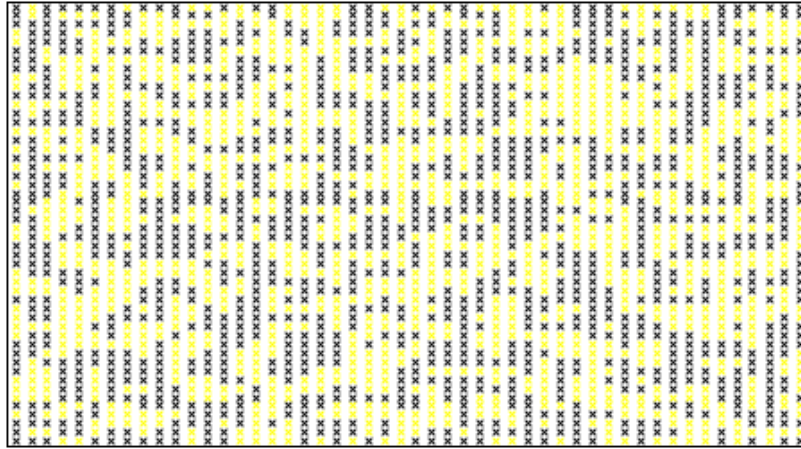


Figura 8.5: Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 1 pas de Monte Carlo.

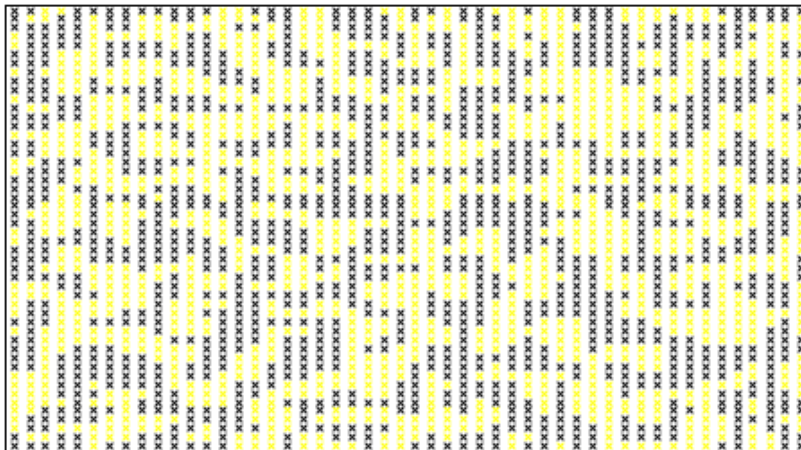


Figura 8.6: Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 5 passos de Monte Carlo.

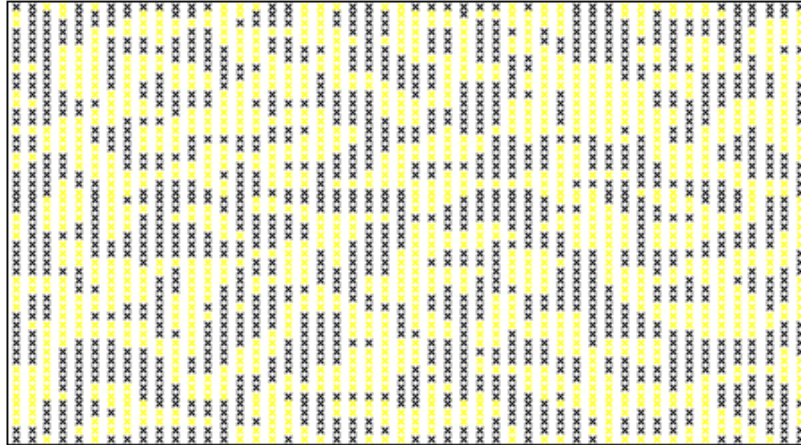


Figura 8.7: Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 10 passos de Monte Carlo.

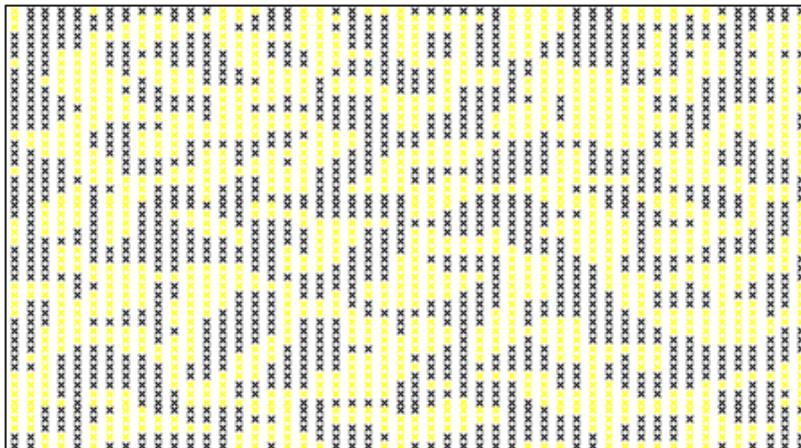


Figura 8.8: Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 15 passos de Monte Carlo.

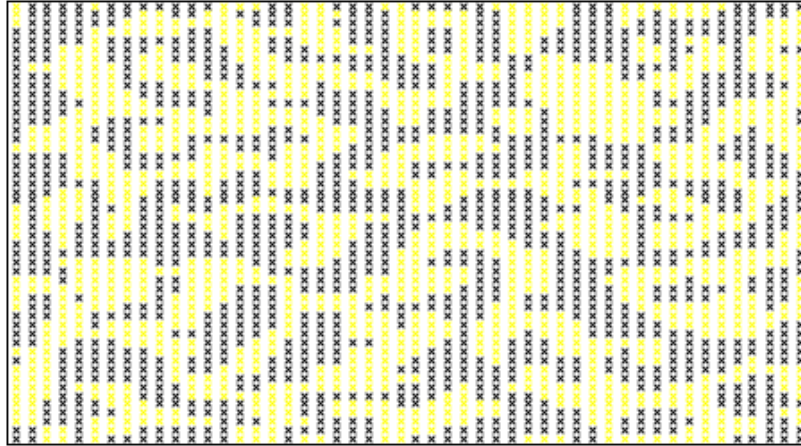


Figura 8.9: Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 20 passos de Monte Carlo.

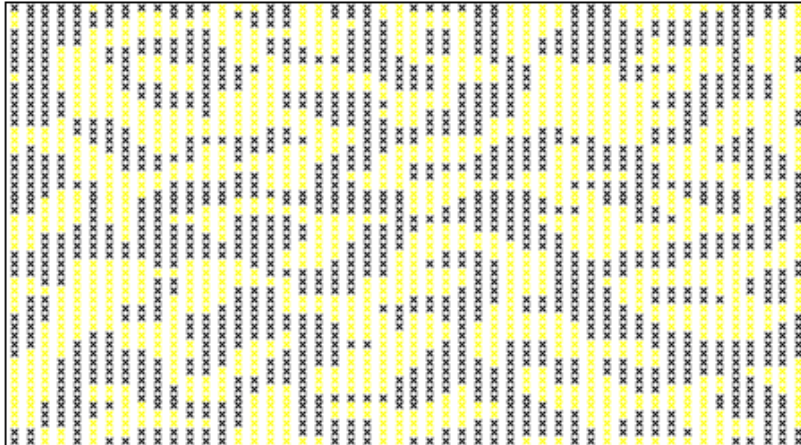


Figura 8.10: Paràmetre d'ordre conservat. Estat del sistema després de 100 passos de Monte Carlo.

Bibliografia

- [1] HENKEL, Malte, PLEIMLING, Michel; *Non-equilibrium phase transitions. Volume 2: Ageing and dynamical scaling far from equilibrium*; Springer, 2010
- [2] DESAI, Rashmi C., KAPRAL, Raymond; *Dynamics of self-organized and self-assembled structures*; Cambridge University Press, 2009
- [3] GOLDENFELD, Nigel; *Lectures on phase transitions and the renormalization group*; Addison-Wesley, 1992
- [4] MAZENKO, Gene F.; *Nonequilibrium statistical mechanics*; Wiley-VCH, 2006
- [5] ONUKI, Akira; *Phase transition dynamics*; Cambridge University Press, 2002
- [6] CHAIKIN, Paul M., LUBENSKY, Tom C.; *Principles of condensed matter physics*; Cambridge University Press, 1995
- [7] CHOWDHURY, Debashish, STAUFFER, Dietrich; *Principles of equilibrium statistical mechanics*; Wiley-VCH, 2000
- [8] NEWMAN, Mark E.J., BARKEMA, Gerard T.; *Monte Carlo methods in statistical physics*; Oxford University Press, 2010
- [9] SANCHO, José María; *Introducción al grupo de renormalización estático y dinámico*; Gráficas Rey, 2005
- [10] CRANK, John; *The mathematics of diffusion*; Clarendon Press, 1994
- [11] LANDAU, David P., BINDER, Kurt; *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*; Cambridge University Press, 2000
- [12] BARRAT, Jean-Louis, HANSEN, Jean-Pierre; *Basic concepts for simple and complex liquids*; Cambridge University Press, 2003
- [13] BRAY, Alan J.; *Theory of phase-ordering kinetics*; Advances in physics, 43:3, 357-459, 1994

- [14] GUNTON, James D., SAN MIGUEL, Maxi, SAHNI, Paramdeep S.; *The dynamics of first-order phase transitions*; contingut a DOMB, Cyril, LEBOWITZ, Joel Louis; *Phase transitions and critical phenomena, Vol. 8*; Academic Press, 1983
- [15] ALLEN, Samuel M, CAHN, John W.; *A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening*; Acta metallurgica, 27, 1085-1095, 1979
- [16] RUTENBERG, Andrew D., BRAY, Alan J.; *Energy-scaling approach to phase-ordering growth laws*; Physical review E, 51:6, 5499-5514, 1995
- [17] BRAY, Alan J.; *Renormalization-group approach to domain-growth scaling*; Physical review B, 41:10, 6724-6733, 1990
- [18] HOHENBERG, Pierre C., HALPERIN, Bertrand I.; *Theory of dynamic critical phenomena*; Reviews of modern physics, 49:3, 435-490, 1977
- [19] LIFSHITZ, Ilya Mikhailovich, SLYOZOV, Vitaly V.; *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*; Journal of physics and chemistry of solids, 19, 35-50, 1961