Part VII

Teoria de Campo Médio

11 Cálculo da fase condensada: visão microscópica

Vamos discutir brevemente como podemos calcular os estados de equilíbrio da fase condensada, em particular o sólido cristalino, a partir das equações microscópicas. Não consideraremos os aspectos, importantes, das propriedades de simetria, para o qual recomendamos o capítulo 8 do Mr (ref.). Vamos discutir apenas a *Teoria do Funcional de Densidade* ("Density Functional Theory" - DFT) e algumas técnicas de cálculo da energia eletrônica dos sólidos cristalinos. Para isso, utilizaremos os capítulos 9 e 10 do Mr (ref.) e referências citadas nas notas.

11.1 Teoria do Funcional de Densidade

A transição líquido-sólido é uma transição de primeira ordem e um dos casos particularmente difíceis de analisar sob o ponto de vista da teoria de Landau, mesmo quando temos uma situação de transição de quase segunda ordem. O seu estudo, no entanto, permite compreender algumas observações experimentais de grande importância. S. Alexander e j. McTague (ref.) aplicaram a teoria de Landau procurando entender a grande preferência para a cristalização em estruturas bcc. Mais recentemente, Groh e Mulder (ref.) retomaram esse trabalho mas sob a perspectiva da teoria de funcional de densidade e examinaram a preferência, em alguns casos, da cristalização em estruturas FCC. Aqui, vamos discutir a teoria de Landau seguindo a discussão do CL (ref. 1).

Em primeiro lugar, vamos relembra a motivação para encontrarmos uma universalidade no processo de cristalização dos sólidos. Para altas temperaturas, todos as estruturas cristalinas dos elementos metálicos do lado esquerdo da Tabela Periódica (gruos IA, IIA, IIIB-VIB), com exceção do Mg, e também os lantaneídeos e os actinídeos formam estruturas bcc próximos ao ponto de fusão a baixas pressões. Isso ocorre mesmo quando a temperaturas mais baixas o elemento estabiliza-se

em outras estruturas cristalinas. Estudos de nucleação homogênea em cristais também tende a favorecer a estrutura bcc. O rápido resfriamento de ligas Fe-Ni apresenta uma primeira estrutura bcc antes de estabilizar-se em uma estrutura fcc. Estudos de dinâmica molecular mostram que fluidos de Lennard-Jones apresentam uma fase inicial (meta-estável) bcc antes de estabilizarem-se na fase fcc. Por outro lado, sólidos não-cristalinos quando o processo de nucleação cristalina estiver inibida (?), tendem a ter estrutura local icosaédrica. Essa estrutura, como sabemos, não permite a formação de um cristal de longo alcance. Resultados de espalhamento em metais amorfos como o NiP, $Ni_{32}Pd_{53}P_{15}$, PdSi, CuMg mostram padrões similares a clusters icosaédricos. Liga de Fe - Ni fundida, quando resfriada rapidamente, forma uma fase bcc metaestável, em primeiro lugar, embora a fase estável seja a fcc para todas as temperaturas. Esses resultados indicam a existência de uma universalidade no processo de solidificação (cristalização). Um dos trabalhos pioneiros que introduziram essa teoria foi de Alexander e McTague, 1978 (ref. 2).

Vamos analisar esse processo utilizando a teoria de Landau e assumindo que os átomos ou moléculas possuem estrutura esférica. A proposta é estender a teoria de Landau para a transição de primeira ordem líquido - sólido (cristalino). A expectativa é que em situações onde o caráter de primeira ordem da transição não é muito pronunciado, o modelo possa ter sucesso. Isso se aplica principalmente para os metais onde há uma pequena variação no volume durante o processo de cristalização e o calor envolvido na transição é menor que k_BT . Para os gases raros e outros elementos do lado direito da tabela periódica, a variação da entalpia, ΔH , é maior que k_BT e uma teoria de Landau teria mais dificuldades de ser aplicada. Temos inicialmente que definir um parâmetro de ordem que caracterize a nova fase, do sólido cristalino. A simetria que é quebrada na transição de fase é a simetria de translação infinitesimal, a qual é substituída pela simetria do grupo espacial, ou seja, a simetria da rede de bravais. Essa é caracterizada pelos vetores de translação da rede direta. O efeito imediato dessa quebra de simetria pode ser observado na densidade de partículas, $n(\vec{r})$. O seu valor médio é constante em um líquido,

$$\langle n_l(\vec{r})\rangle = n_0 = \frac{N}{V} \tag{1}$$

Por outro lado, a densidade de partículas no sólido deve refletir a modulação espacial da rede de Bravais. Expressa no espaço recíproco, isso significa uma modulação induzida pelos vetores da rede recíproca, \vec{G} . Podemos escrever a densidade de partículas da fase cristalina em termos da densidade da fase líquida,

$$\langle \delta n(\vec{r}) \rangle = \langle n_s(\vec{r}) - n_l(\vec{r}) \rangle = \langle n_s(\vec{r}) \rangle - n_0 = \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$$
(2)

Com
o $\langle \delta n(\vec{r})\rangle$ é necessariamente real, temos $n^*_{\vec{G}}=n_{-\vec{G}}.$ A
 ideia básica do método está justamente em utilzar um parâmetro de ordem que se escreve a partir de uma variável física, a densidade de partículas, obsevada em relação ao seu valor na fase líquida. A densidade na fase líquida, como já discutimos anteriormente, é estruturada e sua função de correlação possui um máximo a uma distância associada com a distância média com os átomos mais próximos. Em termos de sua transformada de Fourier, isso significaque o fator de estrutura estático $S_{nn}(\vec{k})$ possui um máximo para uma esfera de raio $k_0 = 2\pi/l$, onde l é a separação média interatômica. A figura mostra a função de correlação de par g(r) em função da posição r, e a função de correlação de estrutura, $S_{nn}(\vec{k})$, em função do vetor de onda para a água, discutida anteriormente. Observamos que, na medida que a temperatura diminui, há uma forte correlação e o primeiro pico fica mais acentuado, bem como os picos secundários. Para ilustração, mostramos também a fig. onde aparece o primeiro pico, k_0 (indicado por q_{max} na figura) e também o segundo parâmetro com a posição correspondente para as redes bcc e fcc. O que nos interessa aqui, em primeiro lugar, é que $S_{nn}(k_0)$ aumenta a medida que a temperatura aproxima-se da temperatura de transição. Alexander e McTague sugerem então que possamos descrever a transição líquido-sólido considerando apenas o primeiro pico. Aproximamos $S_{nn}(k)$ na vizinhança de $k = k_0$ por

$$S_{nn}(k) = \frac{T}{[r + c(k^2 - k_0^2)^2]}$$
(3)

onde $r = a(T-T^*)$. Com isso temos o resultado desejado, ou seja, $S_{nn}(k)$ diminuindo na medida que T diminui. A temperatura T^* será posteriormente identificada com o limite de estabilidade da fase líquida na teoria de campo médio.



Figure 1: Funções de distribuição no espaço real calculadas teoricamente a partir do modelo que melhor reproduziu os dados da figura . Direita: Oxigênio-Oxigênio $(g_{OO}(r))$. Esquerda: Oxigênio-Hidrogênio $(g_{OH}(r))$. Temperaturas: 2 C (vermelho), 44 C (cinza cheia) e 77 C (preta tracejada). (ver cap. 1 dessas notas para as referências das figuras).



Figure 2: Resultados experimentais para diferentes temperaturas obtidos no ALS (cinza) comparados com os resultados obtidos por Narten (vermelho): (esquerda) 2 C, (centro) 44 C e (direita) 77 C. As temperaturas das medidas de Narten et al são 4 C, 50 C e 75 C, respectivamente. (ver capítulo 1 dessas notas para as referências).



Figure 3: $S_{nn}(q)$ para um líquido monoatômico próximo da temperatura de congelamento em unidades de q_{max} , ou seja, a posição do pico principal. q_{max} é identificado com \vec{G}_i , o vetor da rede recíproca com menor valor em módulo, depois do congelamento. O primeiro parâmetro de ordem refere-se a \vec{G}_i . A figura mostra também o segundo parâmetro de ordem, com vetor \vec{G}_n . Os valores equivalentes para $\left|\vec{G}_n^{bcc}\right|/q_{max}$ e $\left|\vec{G}_n^{fcc}\right|/q_{max}$ também são mostrados na figura. Extraído da ref. 3.

 $S_{nn}(k)$ é a transformada de Fourier da função de correlação densidade-densidade, $S_{nn}(\vec{r}, \vec{r}')$:

$$S_{nn}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int \mathrm{d}\vec{r} \int \mathrm{d}\vec{r}' e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} S_{nn}(\vec{r},\vec{r}') \tag{4}$$

onde

$$S_{nn}(\vec{r},\vec{r}') = \langle \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') \rangle \tag{5}$$

Mas, sabemos também que

$$k_B T \chi_{nn}(\vec{r}, \vec{r}') = S_{nn}(\vec{r}, \vec{r}') \tag{6}$$

onde

$$\chi_{nn}^{-1}(\vec{r},\vec{r}') = \frac{\partial^2 F}{\partial \langle \delta n(\vec{r}) \rangle \, \delta \, \langle \delta n(\vec{r}') \rangle} \tag{7}$$

Podemos agora buscar uma teoria fenomenológica para a energia livre que reproduza os resultados propostos acima na teoria de campo médio. Para isso, utilizando $\langle \phi \rangle = \langle \delta n(\vec{r}) \rangle$ como parâmetro de ordem, escrevemos,

$$F_{SL} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \langle \delta n(\vec{r}) \rangle \chi_0^{-1}(\vec{r},\vec{r}') \langle \delta n(\vec{r}') \rangle - w \int d\vec{r} \langle \delta n(\vec{r}) \rangle^3 + u \int d\vec{r} \langle \delta n(\vec{r}) \rangle^4$$
(8)

onde

$$\chi_0^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') = [r + c(\nabla^2 + k_0^2)^2]\delta(\vec{r} - \vec{r}')$$
(9)

É imediato verificar que

$$\chi_{0}^{-1}(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \chi_{0}^{-1}(\vec{r},\vec{r}') e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}$$

$$= \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' [r + c(\nabla^{2} - k_{0}^{2})^{2}] \delta(\vec{r} - \vec{r}') e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}$$

$$= [r + c(k^{2} - k_{0}^{2})^{2}] \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

$$= [r + c(k^{2} - k_{0}^{2})^{2}] \frac{1}{V} \int d\vec{r}' = [r + c(k^{2} - k_{0}^{2})^{2}]$$
(10)

As componentes significativas da transformada de Fourier de $\langle \delta n(\vec{r}) \rangle$ concentram-se em torno de $|\vec{k}| = k_0$ e os vetores de onda próximos da origem são explicitamente excluídos. Os parâmetros da teoria são k_0 , w, c, u e T^* , os quais dependem dos parâmetros que caracterizam o sistema físico tais como n_0 , p entre outros, mesmo que não explicitamente incluídos na teoria. O próximo passo é utilizarmos a decomposição de Fourier do parâmetro de ordem (eq. 2) e calcularmos a densidade de energia,

$$f_{SL} = \frac{F_{SL}}{V} \tag{11}$$

Os termos a serem calculados são:

$$\int d\vec{r} d\vec{r}' \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} [r + c(\nabla^2 + k_0^2)] \delta(\vec{r} - \vec{r}') \sum_{\vec{G'}} n_{\vec{G'}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}'}$$

$$= \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G'}} n_{\vec{G}} n_{\vec{G'}} \int d\vec{r} d\vec{r}' [r + c(G'^2 + k_0^2)^2] e^{i(\vec{G}\cdot\vec{r} + \vec{G'}\cdot\vec{r'})} \delta(\vec{r} - \vec{r'})$$

$$= \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G'}} n_{\vec{G}} n_{\vec{G'}} \int d\vec{r} [r + c(G'^2 + k_0^2)^2] e^{i(\vec{G} + \vec{G'})\cdot\vec{r}}$$

$$= \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G'}} n_{\vec{G}} n_{\vec{G'}} [r + c(G'^2 + k_0^2)^2] (2\pi)^3 \delta(\vec{G} + \vec{G'})$$

$$= \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{G'}} n_{\vec{G}} n_{\vec{G'}} [r + c(G'^2 + k_0^2)^2] (2\pi)^3 \frac{V}{(2\pi)^3} \delta_{\vec{G}, -\vec{G'}}$$

$$= V \sum_{\vec{G}} n_{\vec{G}} n_{-\vec{G}} [r + c(G^2 + k_0^2)^2]$$

$$= V \sum_{\vec{G}} |n_{\vec{G}}|^2 [r + c(G^2 + k_0^2)^2]$$
(12)

onde na última passagem utilizamos $n_{-\vec{G}}=n^*_{\vec{G}}.$ O segundo termo calcula-se da mesma forma,

$$\int d\vec{r} \langle \delta n(\vec{r}) \rangle^{3} = \int d\vec{r} \sum_{\vec{G}_{1}} \sum_{\vec{G}_{2}} \sum_{\vec{G}_{3}} n_{\vec{G}_{1}} n_{\vec{G}_{2}} n_{\vec{G}_{3}} e^{i\vec{G}_{1} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G}_{2} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G}_{3} \cdot \vec{r}}$$

$$= (2\pi)^{3} \sum_{\vec{G}_{1},\vec{G}_{2},\vec{G}_{3}} n_{\vec{G}_{1}} n_{\vec{G}_{2}} n_{\vec{G}_{3}} \delta(\vec{G}_{1} + \vec{G}_{2} + \vec{G}_{3})$$

$$= V \sum_{\vec{G}_{1},\vec{G}_{2},\vec{G}_{3}} n_{\vec{G}_{1}} n_{\vec{G}_{2}} n_{\vec{G}_{3}} \delta_{\vec{G}_{1} + \vec{G}_{2} + \vec{G}_{3},0}$$
(13)

E, de forma análoga,

$$\int d\vec{r} \langle \delta n(\vec{r}) \rangle^4 = V \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3 \vec{G}_4} n_{\vec{G}_1} n_{\vec{G}_2} n_{\vec{G}_3} n_{\vec{G}_4} \delta_{\vec{G}_1 + \vec{G}_2 + \vec{G}_3 + \vec{G}_4, 0}$$
(14)

Temos, finalmente,

$$f_{SL} = \sum_{\vec{G}} \frac{1}{2} r_{\vec{G}} |n_{\vec{G}}|^2 - w \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3} n_{\vec{G}_1} n_{\vec{G}_2} n_{\vec{G}_3} \delta_{\vec{G}_1 + \vec{G}_2 + \vec{G}_3, 0} + u \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3 \vec{G}_4} n_{\vec{G}_1} n_{\vec{G}_2} n_{\vec{G}_3} n_{\vec{G}_4} \delta_{\vec{G}_1 + \vec{G}_2 + \vec{G}_3 + \vec{G}_4, 0}$$
(15)

onde

$$r_{\vec{G}} = r + c(G^2 - k_0^2)^2 \tag{16}$$

A primeira observação que podemos fazer é a presença de um termo de terceira ordem. Da análise feita para o caso da transição isotrópica-nemática nos cristais líquidos, sabemos que isso leva o sistema a uma transição de fase de primeira ordem. Para encontrarmos a nova ordem, cristalina, o procedimento é o usual, mas não trivial:

- Devemos minimizar f_{SL} em relação a todos os parâmetros de ordem, isto é, os infinitos vetores de onda \vec{G} na rede recíproca;
- Há várias escolhas possíveis para a fase cristalina. O cálculo deve ser feito para cada uma delas e comparado, buscando o valor mínimo para a densidade de energia.
- Essa minimização depende da temperatura, permitindo haver transições de fase entre diferentes fases cristalinas, tais como bcc-fcc.

A configuração de equilíbrio é determinada pelo conjunto de $n_{\vec{G}}$ que minimiza f. Essa tarefa é complicada demais, não parecendo ser muito promissora. No entanto, é possível obtermos informações gerais com algumas aproximações.

Em primeiro lugar, vamos simplificar o problema fazendo $c \to \infty$. Essencialmente, isso leva a que todos os \vec{G} tenham o mesmo valor em módulo,

$$\left|\vec{G}\right| = k_0$$
, para todos os \vec{G} (17)

Temos que considerar agora apenas os vetores \vec{G} que encontram-se em uma esfera do espaço recíproco de raio k_0 .

O termo de terceira ordem, com essa restrição, restringe os vetores da rede recíproca a conjunto de três vetores cuja soma anula-se. Como eles têm o mesmo módulo, os três vetores devem formar um triângulo equilátero. Podemos encontrar apenas três conjuntos L_G de vetores com mesmo módulo e que formam triângulos equiláteros fechados, tendo os dois vetores \vec{G} e $-\vec{G}$, formando estruturas simétricas. Eles estão representados na figura 4. A figura 5 mostra, para referência, a rede fcc.



Figure 4: Conjunto de três vetores de mesmo valor absoluto e formando triângulos fechados. (a) Dois triângulos independentes formados pelos seis vetores \vec{G} . A direita, esses vetores partindo da mesma origem e estabelecendo uma simetria hexagonal. (b) Os menores vetores possíveis formando uma rede recíproca fcc. A esquerda temos um oitavo da rede recíproca fcc com três dos 12 menores vetores. A figura da direita mostra os 12 menores vetores formando as arestas do octaédro. O quadrado *acef* do octaédro encontra-se em um plano e a figura em forma de diamante *abcd* não se encontra no mesmo plano. (c) Icosaédro. (d) Tetraédro e sua imagem invertida. Extraído de CL.



Figure 5: Rede fcc.

No primeiro caso (a), da estrutura planar, temos uma rede hexagonal. Os seis vetores permitem formar dois triângulos independentes. No segundo caso na fig. (b), temos os 12 vetores que formam os vértices de um octaédro. Podemos transladar esses vetores para a origem e o outro extremo localizando-se na superfície de uma esfera de raio k_0 . Está claro, se compararmos com a fig. 5, que esses vetores formam uma rede recíproca fcc. Os vetores de base são $\vec{G} = G^{-1/2} \times$ $(\pm 1, \pm 1, 0), (\pm 1, 0, \pm 1), (0, \pm 1, \pm 1)$. Ela corresponde a uma rede direta bcc. O terceiro caso, fig. (c), temos 30 vetores compondo os vértices de um icosaédro. Essa rede recíproca forma uma rede direta icosaédra de um quase-cristal. Os 30 vetores transladados para a origem forma uma figura denominada triacontaédro. Finalmente temos a figura (d). Essa, no entanto, pode ser facilmente identificada como sendo os vértices do octaédro e, portanto, não sendo um novo conjunto de vetores.

Uma vez identificados os possíveis conjuntos de vetores, temos que calcular o valor de $f(= f_2 + f_3 + f_4)$. Para isso é necessário calcular cada uma das ordens de contribuição para cada uma das três diferentes orientações/figuras possíveis. O termo de segunda ordem da expansão de f é simplesmente o número m de vetores independentes. Podemos escolher $n_{\vec{G}} = m^{-1/2}n_G$. Temos assim

$$f_2 = \sum_{\vec{G}} \frac{1}{2} r n_{\vec{G}} = \frac{1}{2} m r (m^{-1/2}) n_G^2 = \frac{1}{2} r n_G^2$$
(18)

Esse valor tem a mesma forma funcional para todos os casos (motivo da escolha de $n_{\vec{G}}$).

 f_3 depende do número de triângulos p, ao qual cada vetor faz parte. p é um para a rede hexagonal (cada vértice faz parte de apenas um triângulo independente) e 2 para o octaédro e o icosaédro, isto é, cada vértice faz parte de dois triângulos independentes o que pode ser facilmente verificado na figura. Para calcularmos f_3 temos que proceder as somatórias em $\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3$. A delta de Dirac limita as somas ao número de triângulos independentes. A primeira somatória não tem restrição e temos m valores para \vec{G}_1 . Na segunda somatória, temos 2p valores possíveis, pois são esses as duas alternativas possíveis para cada triângulo ao qual o vetor \vec{G}_1 pertence. Uma vez fixando \vec{G}_1 e \vec{G}_2 , o vetor \vec{G}_3 fica automaticamente fixado e não há nenhuma somatória a mais. Temos ainda que incluir o termo $m^{-1/2}$ para cada $n_{\vec{G}}$. O resultado é,

$$f_3 = -w \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3} n_{\vec{G}_1} n_{\vec{G}_2} n_{\vec{G}_3} \delta_{\vec{G}_1 + \vec{G}_2 + \vec{G}_3, 0} = -w(2p)(m)(m^{-1/2})^3 n_G^3 = -2pwm^{-1/2}n_G^3$$
(19)

Finalmente, temos que calcular f_4 . Temos duas possibilidades para que quatro vetores tenham soma nula. Em dois conjuntos de vetores iguais mas opostos, e formando figura tipo diamante mas não planar (caso contrário utilizamos duas vezes os mesmos vetores). Cada vetor pertence a qfiguras tipo diamante não-planares. No caso hexagonal, claramente q = 0. No caso fcc e icosaédro, q = 4, como pode ser verificado por inspecção da figura. Por exemplo, para o octaédro, o vértice *ab* faz parte dos diamantes *abcd*, *abef*, *abfd* e *abce*. O mesmo pode ser verificado para o icosaédro. Para o octaédro há conjuntos de quatro vértices que formam um quadrado planar. Essa estrutura é composta por dois conjuntos opostos de vetores e já está incluída na primeira contribuição de f_4 . Podemos agora proceder a contagem da contribuição de f_4 . Temos sex formas de escolher dois conjuntos de dois $n'_{\vec{G}}s$ de um conjunto de quatro $n'_{\vec{G}}s$. Em cada conjunto, \vec{G} pode percorrer todos os m vetores do conjunto L_G . A contribuição dos pares de vetores opostos em f_4 é

$$f_4' = 6u \left(\sum_{\vec{G}} |n_{\vec{G}}|^2 \right)^2 = 6u [m(m^{-1/2})^2]^2 n_G^4 = 6u n_G^4$$
(20)

O cálculo da contribuição dos diamantes não-planares é similar a que foi feita para f_3 . Temos em $n_{\vec{G}_1}n_{\vec{G}_2}n_{\vec{G}_3}n_{\vec{G}_4}$ m maneiras de escolhermos \vec{G}_1 , 3q formas de escolhermos \vec{G}_2 , duas formas de escolhermos \vec{G}_3 e uma única de escolhermos \vec{G}_4 . O resultado é,

$$f_4'' = m \times 3q \times 2 \times (m^{-1/2} n_G)^4 u = \frac{6q}{m} n_G^4 u$$
(21)

O resultado total é

$$f_4 = 6un_G^4 + \frac{6q}{m}un_G^4 = 6u\left(1 + \frac{q}{m}\right)n_G^4$$
(22)

Reunindo todos os termos, temos

$$f = \frac{1}{2}rn_G^2 - 2wpm^{-1/2}n_G^{1/3} + 6u\left(1 + \frac{q}{m}\right)n_G^4$$
(23)

Analisando f, podemos dizer que a fase que melhor é favorecida para estabilizar-se é aquela com valor de f_3 maior em relação a f_4 . O maior valor de f_3 acontece para os valores menores de m e maior valor de p. Calculando para os três casos, os resultados estão expresos na Tabela 1.

	hexagonal	fcc	icosaédrica
m	6	12	30
p	1	2	2
q	0	4	4
$p^2 m^{-1/2}$	1/6	1/3	2/15
$r_c/(w^2/3u)$	1/6	1/4	2/17

Table 1: Valores característicos dos parâmetros geométricos e das grandezas relevantes para a estabilização da rede no congelamento.

O maior valor acontece para a rede recíproca fcc. A rede hexagonal tem valor de *m* baixo mas seus vértices participam de apenas um triângulo. O termo de quarta ordem influencia apenas na determinação mais precisa da temperatura de transição mas não altera a prioridade da rede para o congelamento. Podemos agora utilizar os resultados obtidos na transição isotrópica-nemática e calcular a temperatura de transição:

$$r_c = a(T_c - T^*) = \frac{1}{2} \frac{(2wp)^2}{6u(m+q)} = \frac{w^2}{3u} \frac{p^2}{(m+q)}$$
(24)

Os valores de $r_c/(w^2/3u)$ estão apresentados na última linha da Tabela 1. A temperatura de transição para a rede direta bcc, T_{bcc} , é a maior. Uma análise mais profunda (ver ref. 2) mostra que a rede direta bcc é a rede estável quando comparada com as outras duas para toda temperatura $T < T_{bcc}$.

Esse resultado é extraordinário. Mesmo com todas as aproximações feitas, chegamos a um resultado que corrobora muitas das observações experimentais, mencionados no início dessa seção. Como podemos melhorar esse resultado e, em particular, considerar a formação de outras redes diretas, como a fcc? Para isso, duas aproximações precisam ser relaxadas: (i) incluir termos de ordem maior em $n_{\vec{G}}$ e (ii) incluir os picos secundários de $S_{nn}(k)$.

11.2 Critérios para congelamento

Critério de Lindemann: Um dos primeiros critérios para a fusão de um sólido foi proposto por Frederick Lindermann, em 1910 (ref. 4). A proposta era que quando a temperatura fosse tal que a vibração dos átomos em torno do ponto fixo da rede cristalina atingisse uma certa porcentagem da distância intra-atômica, então o cristal passaria para a fase fluida. Lindemann utilizou o teorema de equipartição de energia. Nesse caso, temos

$$U_{pot} = E_K = \frac{1}{2} M \omega^2 \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \frac{k_B T}{2}$$
(25)

onde u é o deslocamento do átomo em relação a sua posição de equilíbrio. Utilizando o modelo de Debye,

$$\hbar\omega_D = k_B T_D \tag{26}$$

O critério de Lindemann é que a fusão ocorre quando a vibração atinge uma certa porcentagem da distância inter-atômica (por. ex., 10%), ou seja, $\sqrt{\langle u^2 \rangle} = c_L a$, onde *a* é o parâmetro de rede e c_L o parâmetro de Lindemann. Podemos escrever a temperatura de fusão, T_m , como

$$T_m = \frac{Mk_B T_D^2}{\hbar^2} c_L^2 a^2 \tag{27}$$

A figura 6 mostra uma comparação entre T_m medido e $MT_D^2 a^2$ para vários materiais. Vemos que o critério de Lindemann é apenas indicativo. No entanto, dado a simplicidade do argumento ("estamos" em 1910!), o resultado ainda é surpreendente.



Figure 6: Temperatura de fusão T_m em função de $MT_D^2 a^2$ para vários compostos. Extraído da ref. 5.

Critério de Hansen-Verlet: O critério chamado de Hansen-Verlet estabelece uma relação máxima entre $S_{nn}(k_0)$ e $S_{nn}(k \to \infty) = n_0$. Cálculos de dinâmica molecular para gases de partículas interagindo por uma interação de Lennard-Jones ou por interação coulombiana preveem uma razão entre esses valores de 2,7 na temperatura de transição de fase líquido-sólido, T_c . Essa razão é o chamado critério de Hansen-Verlet (ref. 6). Ele está diretamente relacionado com nossa aproximação que $S_{nn}(\vec{k})$ atinge um máximo em $|\vec{k}| = k_0$ na temperatura de transição. Resultados experimentais vão nessa direção; um líquido, quando o primeiro pico expresso como $S_{nn}(k_0)/n_0$ ultrapassa 2,7, o congelamento tende a ocorrer. Para termos uma estimativa desse valor na teoria de campo médio, temos que conhecer os parâmetros a, w, u. Podemos fazer uma análise dimensional. w possui unidades de energia vezes o volume ao quadrado enquanto que u possui unidades de energia vezes o volume ao cubo. Logo, w^2/u tem unidades de energia vezes o volume. A unidade de energia natural para o nosso estudo é a temperatura de transição T_c . A unidade natural de volume é o inverso da densidade, n_0^{-1} . Podemos escrever então,

$$\frac{w^2}{u} = b \frac{T_c}{n_0} \tag{28}$$

onde temos b é um fator de ordem unitária. Temos então, para a rede bcc,

$$\frac{S_{nn}(k_0)}{n_0} = \frac{T_c}{r_c} = \frac{T_c}{(w^2/3u)(1/4)n_0} = \frac{12}{b}$$
(29)

e, portanto, um valor $b \sim 4$ é suficiente para satisfazer o critério de Hansen-Verlet.

11.3 Correções para a teoria

O resultado obtido na aproximação simples discutida é interessante mas sabemos que não são todas as estruturas que cristalizam na rede direta bcc. Outras redes de bravais também são possíveis, como é bem conhecido. A questão então é como essas outras redes podem ser estabilizadas? Ou, de forma mais específica, como a rede direta fcc pode se tornar a rede de equilíbrio do sistema, isto é, a de menor energia livre? A resposta imediata é que temos que relaxar as aproximações realizadas. Em particular temos: (i) incluir os termos de ordem superior no parâmetro de ordem, isto é, termos do tipo $n_{\vec{G}}^5$ e termos de ordem superior. (ii) Eliminar a restrição $\left|\vec{G}\right| = k_0$, isto é, fazendo c finito e (iii) incluindo picos de ordem superior do fator de estrutura do líquido. A contribuição mais importante é a segunda. Se eliminarmos essa restrição, os termos de terceira ordem acoplam $n_{\vec{G}}$ onde $\left|\vec{G}\right| = k_0 \operatorname{com} \left|\vec{G}_2\right| \neq k_0$. Podemos escrever essa contribuição para a densidade de energia livre na forma

$$f_2' = \frac{1}{2} m_2 r_{\vec{G}_2} \left| n_{\vec{G}_2} \right|^2 - v g n_{\vec{G}}^2 n_{\vec{G}_2} \tag{30}$$

onde m_2 é o número de vetores de onda \vec{G}_2 iguais a soma de dois vetores \vec{G} de valor absoluto

 k_0 egé um fator combinatorial. Minimizando f_2' em relação a $n_{\vec{G_2}},$ temos

$$\frac{\partial f'_2}{\partial n_{\vec{G}}} = m_2 r_{\vec{G}_2} \left| n_{\vec{G}_2} \right| - vgn_{\vec{G}}^2 = 0$$

$$\Rightarrow n_{\vec{G}_2} = \frac{vg}{m_2 r_{\vec{G}_2}} \left| n_{\vec{G}} \right|^2$$

$$\Rightarrow f'_2 = \frac{1}{2} m_2 r_{\vec{G}_2} \frac{v^2 g^2}{m_2^2 r_{\vec{G}_2}^2} \left| n_{\vec{G}} \right|^4 - vg \frac{vg}{m_2 r_{\vec{G}_2}} \left| n_{\vec{G}} \right|^4$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{v^2 g^2}{m_2 r_{\vec{G}_2}} \left| n_{\vec{G}} \right|^4$$
(31)

Temos uma correção negativa no coeficiente u para a energia livre total. Mesmo que nos limitemos ao primeiro pico em $S_{nn}(\vec{k})$, se relaxamos a restrição $c = \infty$, já devemos ter $r_{\vec{G}_2} \neq 0$. As contribuições para $n_{\vec{G}_2}$ e f'_2 dependem do valor de $r_{\vec{G}_2}$. Para as redes recíprocas hexagonal e fcc, temos $G_2^2 - k_0^2 = 2k_0^2, k_0^2$ respectivamente, ou seja, $r_{\vec{G}_2} \gg 1$ e, portanto uma pequena contribuição para f'_2 . Para a rede recíproca bcc (rede direta fcc), temos $G_2^2 - k_0^2 = k_0^2/3$, ou ainda, $(G_2 - k_0)/k_0 = 0, 15$.

rede recíproca	hexagonal	fcc	bcc
$G_2^2 - k_0^2$	$2k_{0}^{2}$	k_{0}^{2}	$k_0^2/3$

Table 2: Valores de $G_2^2 - k_0^2$ para as diversas redes consideradas.

Portanto, a inclusão desse termo contribui para estabilizar os cristais na rede fcc direta, mesmo que não haja triângulos fechados na rede recíproca.

Para que o quase-cristal icosaédrico seja estável, pela teoria de Landau, temos que incluir também o segundo pico em $S_{nn}(\vec{k})$, o qual tem que ser significativo na medida que a temperatura diminui (ver a discussão no CL).

Uma última observação refere-se a possibilidade de termos um material onde w = 0. Isso, a princípio, é possível, com a escolha cuidadosa dos átomos envolvidos. O resultado é que nesse caso a teoria de Landau prevê uma transição de fase de segunda ordem. Não é isso que acontece, com o material continuando com uma transição de primeira ordem. A contribuição para isso tem origem

nas flutuações.

11.4 Density functional theory

A principal dificuldade no modelo que discutimos até agora reside no fato que a transição líquidosólido é de primeira ordem e, em geral, fortemente de primeira ordem. Seria interessante buscarmos uma teoria que (1) permitisse uma descrição válida mesmo quando o parâmetro de ordem muda por valores significativos e (2) incorpore o máximo possível de informação da fase líquida. Uma teoria para isso, fenomenológica, foi desenvolvida por Ramakrishnan e Yussouff (ref. 3). Ela vai passar por inúmeras alterações e aperfeiçoamentos que não vamos detalhar aqui. Vamos apenas alinhavar seus principais pontos, seguindo CL e, no final, ressaltaremos as dificuldades e possíveis direções para aperfeiçoá-la.

O ponto de partida é o funcional para a energia livre do gás clássico não interagente com uma densidade $\langle n(\vec{r}) \rangle$ a qual será comparada com a energia livre de um sistema similar mas com densidade uniforme n_l . Para isso, utilizamos a expressão deduzida anteriormente para a energia livre,

$$f = k_B T n [\ln(n\lambda^3) - 1]$$

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$$
(32)

e generalizá-la para o caso de energia variável,

$$\begin{aligned} \Delta F_{cl}[T, \langle n(\vec{r}) \rangle, n_l] &= F[T, \langle n(\vec{r}) \rangle] - F[T, n_l] \\ &= \int d\vec{r} T \langle n(\vec{r}) \rangle \left[\ln(\langle n(\vec{r}) \lambda^3) - 1 \right] - \int d\vec{r} T n_l [\ln(n_l \lambda^3) - 1] \\ &= \int d\vec{r} \{ T[\langle n(\vec{r}) \rangle \ln(\langle n(\vec{r}) \rangle / n_l) - (\langle n(\vec{r}) \rangle - n_l)] \\ &- T \langle n(\vec{r}) \rangle \ln(n_l \lambda^3) + T n_l \ln(n_l \lambda^3) \} \end{aligned}$$

$$= \int d\vec{r} \{ T[\langle n(\vec{r}) \rangle \ln(\langle n(\vec{r}) \rangle / n_l) - (\langle n(\vec{r}) \rangle - n_l)] - \mu_l(\langle n(\vec{r}) \rangle - n_l) \}$$
(33)

onde utilizamos

$$\mu_l = T \ln(n_l \lambda^3) \tag{34}$$

A segunda derivada da energia livre em relação a $\langle n(\vec{r}) \rangle$ calculada em $\langle n(\vec{r}) \rangle = n_l$ é o inverso da susceptibilidade,

$$\chi_{nn}^{-1}(\vec{r},\vec{r}') = TS_{nn}^{-1}(\vec{r},\vec{r}') = Tn_l^{-1}\delta(\vec{r}-\vec{r}')$$
(35)

Para uma descrição correta da função de correlação de par do líquido de referência, é introduzido uma contribuição de segunda ordem em $\delta n(\vec{r})$, onde

$$\delta n(\vec{r}) = \langle n(\vec{r}) \rangle - n_l$$

com coeficiente

$$-C_l(\vec{r},\vec{r'}) = S_{nn}^{-1}(\vec{r},\vec{r'}) - n_l^{-1}\delta(\vec{r}-\vec{r'})$$

Na aproximação de Ramakrishnan e Yussouff apenas a energia livre do gás não-interagente é utilizada para descrever grandes desvios em $\langle \delta n(\vec{r}) \rangle$, desprezando termos superiores. A expressão para a energia livre é em termos do grande potencial em relação ao líquido de referência,

$$\Delta W = \int d\vec{r} T[\langle n(\vec{r}) \rangle \ln(\langle n(\vec{r}) \rangle / n_l) - (\langle n(\vec{r}) \rangle - n_l)] - \frac{1}{2} T \int d\vec{r} C_l(\vec{r}, \vec{r}') \delta \langle n(\vec{r}) \rangle \delta \langle n(\vec{r}) \rangle - \int d\vec{r} \Delta \mu \langle n(\vec{r}) \rangle$$

e a equação de estado para $\langle n(\vec{r})\rangle$ é obtida minimizando ΔW :

$$\frac{\delta\Delta W/k_BT}{\delta\langle n(\vec{r})\rangle} = \ln(\langle n(\vec{r})\rangle/n_l) - \frac{1}{2}k_BT \int d\vec{r}' C_l(\vec{r} - r')\delta\langle n(\vec{r}')\rangle - \beta\Delta\mu = 0$$

Essa equação pode ser reescrita na forma

$$\frac{\langle n(\vec{r})\rangle}{n_l} = e^{\beta U_e(\vec{r})}$$

 $\quad \text{onde} \quad$

$$\beta U_e(\vec{r}) = \beta \Delta \mu + \int d\vec{r}' C_l(\vec{r} - \vec{r}') \delta \langle n(\vec{r}') \rangle$$

As soluções dessa equação devem ter a forma

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = n_s (1 + \sum_{\vec{G} \neq 0} \eta_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}})$$

onde

$$\eta_{\vec{G}} = \frac{n_{\vec{G}}}{n_s}$$

Em geral, os átomos do sólido estão fortemente localizados nos sítios da rede, mesmo próximos da temperatura de fusão. Isso siginifca que temos que usar muitas componentes da densidade para obtermos uma descrição razoável. Uma alternativa é escreve a densidade média em termos de gaussianas:

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = n_s \frac{v_0}{a^3} \frac{\alpha^{3/2}}{\pi^{3/2}} \sum_{\vec{l}} e^{-\alpha(\vec{r} - \vec{R}_l)^2/a^2} \equiv n_s (1 + \sum_{\vec{G} \neq 0} \eta_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}})$$

onde

$$v_0 = \frac{(2\pi)^3}{\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)}$$

onde os $\vec{b}'_i s$ são os vetores primitivos da rede recíproca e a é o valor absoluto dos vetores da rede direta, para uma rede cúbica. Os parâmetros de ordem se escrevem agora na forma

$$\eta_{\vec{G}} = e^{-G^2 a^2/4\alpha}$$

Se α é grande, podemos desprezar a superposição entre gaussianas em sítios vizinhos. Nesse caso, temos

$$\begin{aligned} \frac{\Delta W}{Tn_l V} &= \left(\frac{n_s}{n_l}\right) \left\{ \ln[(n_s/n_l)(v_0/a^3)(\alpha/\pi)^{3/2}] - 3/2 \right\} \\ &- \left[(n_s/n_l) - 1\right] - (n_s/n_l)\Delta\mu \\ &- \frac{1}{2}C_l(\vec{q} = 0)[1 - (n_s/n_l)]^2 - \frac{1}{2}\sum_{\vec{G} \neq 0} (n_s/n_l)^2 C_l(\vec{G})e^{-G^2a^2/2\alpha} \end{aligned}$$

A solução é encontrada minimizando essa expressão para valores de $n_l, T, \Delta \mu$ em relação aos parâmetros variacionais $\alpha, a, n_s/n_l$. Se o sistema for imcompressível, então $n_s/n_l = 1$ e temos apenas dois parâmetros variacionais: a que especifica o tamanho da célula unitária e α que especifica o grau de localização da densidade média na célula unitária.

Comentários:

Muito tem sido discutido sobre a aplicação da teoria de Landau para as transições líquidosólido e o modelo do funcional de densidade (clássico). No que apresentamos aqui, há várias aproximações que enfraquecem as conclusões. Para uma revisão da teoria de campo médio nesse problema, recomendamos os artigo de Baus (1990), ref. 7 e de Singh (1991), ref. 8. A seguir faremos apenas algumas observações críticas em relação aos resultados discutidos aqui.

- A solução do modelo de Ramakrishnan e Yussouff prioriza também o primeiro pico do fator de estrutura do líquido. Com isso, C_l é truncado nos seus primeiros termos. O resultado é bastante promissor.
- O resultado, no entanto, é instável em relação a pequenas variações em $C_l(\vec{r}, \vec{r'})$.
- A inclusão de ordens maiores no cálculo leva ao aparecimento de oscilações no resultado, com possibilidade da transição de fase aparecer e desaparecer.
- Essas dificuldades podem ser contornadas com o uso de uma descrição gaussiana para a densidade, como apresentamos aqui.
- A expansão truncada em potências da variação da densidade também trás problemas de convergência. Esses são mais difíceis de serem contornados. Novamente, os resultados indicam que a proposta de RY aparentemente otimiza as chances de sucesso. Não está claro porque isso acontece.
- Métodos alternativos não-perturbativos foram introduzidos. Mencionamos dois deles: a aproximação da densidade ponderada ("weighted-density approximation" WDA) (ref. 9) e a aproximação do líquido efetivo (ref. 10). A primeira utiliza uma versão da função da densidade local enquanto que a segunda busca uma solução não perturbativa do funcional de densidade.

References

- P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, Principles of Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, 2000.
- [2] S. Alexander e J. McTague, Should All Crystals Be bcc? Landau Theory of Solidification and Crystal Nucleation, Phys. Rev. Lett. 41, 702 (1978).
- [3] T.V. Ramakrishnan e M. Yussouff, First-principles order-parameter theory of freezing, Phys. Rev. B 19, 2775 (1979).
- [4] F.A. Lindermann, Z. Phys. **11**, 609 (1910).
- [5] G. Grimvall e S. Sjödin, Correlation of Properties of Materials to Debye and Melting Temperatures, Phys. Scripta 10, 340 (1974).
- [6] J.-P. Hansen e L. Verlet, Phys. Rev. **184**, 150 (1969).
- [7] M. Baus, The present status of the density-functional theory of the liquid-solid transition, J. Phys. Condens. Matter. 2, 2111 (1990).
- [8] Y. Singh, Density-Functional Theory of Freezing and Properties of the Ordered Phase, Phys. Rep. 207, 351 (1991).
- [9] P. Tarazona, Mol. Phys. 62, 375 (1987), P. Tarazona, Phys. Rev. A 31, 2672 (1985),
 W.A. Curtin e N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A 32, 2909 (1985).
- [10] M. Baus e J.L. Colot, Mol. Phys. 55, 653 (1985).