

CAPITULO III

REDES DE MOLECULAS CON DIPOLOS Y CUADRUPOLOS REORIENTABLES

1 INTRODUCCION

Comenzamos con este capítulo el estudio de los modelos físicos para los cuales hemos desarrollado la teoría en el capítulo anterior. En particular nos ocuparemos aquí de cristales moleculares. Supondremos que la celda unidad de éstos está formada por un grupo de moléculas cuyas distribuciones de carga son representadas por momentos multipolares puntuales. En otras palabras, el cristal es considerado como un conjunto de subredes de multipolos puntuales, que supondremos capaces de reorientarse sin desplazarse y sin variar los valores de sus momentos multipolares. Asimismo, consideramos moléculas cuyos únicos momentos no nulos son el dipolar \vec{p} y el cuadrupolar \vec{Q} .

Modelos con interacciones dipolares y cuadrupolares han sido largamente investigados. Los primeros estudios teóricos en materiales ferroeléctricos (FE) comenzaron con Mason [1] al intentar explicar la transición FE-paraeléctrica (PE) observada experimentalmente en la sal de Rochelle. Los estudios teóricos en los

haluros de hidrógeno comenzaron en 1969 con Kobayashi et al. [2] quienes propusieron, para estos compuestos, un modelo de dipolos y cuadrupolos rotantes. En 1971 Tsang et al. [3] utilizaron la aproximación de campo medio (MFA) para dar cuenta de la temperatura crítica (T_c) de la fase FE. Caracterizando al potencial intramolecular con dos parámetros, evaluados con datos experimentales, encontraron un buen acuerdo con dichas observaciones. Posteriormente Vesel et al. [4], representando a las moléculas por sus momentos multipolares, encontraron que los efectos cuadrupolo-cuadrupolo eran los dominantes. Estudios en cristales del tipo KCN y NaCN fueron también desarrollados por varios autores. En 1983 Lüty et al. [5] investigaron estos compuestos proponiendo un modelo de dipolos asociados a los CN^- y relacionaron la T_c del sistema con la velocidad de reorientación de las moléculas. En 1984 Kripterberg [6] utilizó MFA suponiendo sólo cuatro orientaciones de los dipolos para dar cuenta del orden antiferroeléctrico (AFE) del KCN. En ese mismo año Koiller et al. [7] encontraron que con un modelo de dipolos era posible explicar el orden a bajas temperaturas del KCN y NaCN. También los valores de los campos calculados estaban en buen acuerdo con las observaciones experimentales. También en ese año Stokes et al. [8] encontraron las transiciones orden-desorden en estos compuestos y calcularon su T_c . Más recientemente [9] la técnica de MFA se utilizó para estudiar una red triangular de dipolos y se encontró un estado fundamental infinitamente degenerado, que persiste a $T \neq 0$ K. El modelo se aplicó al estudio de una capa de FeCl_3 sobre grafito. También modelos con cuadrupolos puros, en MFA, fueron utilizados para dar cuenta de las transiciones orden-desorden de monocapas de N_2 adsorbidas sobre grafito [10]. Muchos más son los ejemplos de cristales del tipo FE o con momentos multipolares reorientables que podrían citarse, pero preferimos a esta altura pasar a desarrollar nuestro modelo.

En este capítulo consideramos sistemas planos de moléculas que pueden reorien-

tarse en dos dimensiones (2D). Desde el punto de vista teórico, los sistemas 2D son más sencillos de tratar que los 3D, de modo que pueden servir de base para desarrollar formalismos a ser usados después en sistemas más complejos. Por otro lado, sistemas tales como monocapas de átomos o moléculas adsorbidas sobre sustratos son ejemplos de sistemas 2D. Estos sistemas han sido extensamente estudiados usando distintas técnicas experimentales (difracción de neutrones, LEED, etc [11]). Asimismo, esta teoría podría ser adecuada para cristales 3D formados por capas planas de moléculas en los cuales las interacciones entre moléculas pertenecientes a distintas capas sean mucho menores que para las pertenecientes a la misma capa.

El formalismo desarrollado en el capítulo II fue aplicado a sistemas 3D de dipolos puntuales [12], sistemas 2D de cuadrupolos puntuales [10], a una red como la del NaNO_2 con dipolos reorientables en un plano [13], redes planas de cuadrupolos en presencia de cargas [14] y más recientemente en redes cuadradas, triangulares [15] y lineales [16] de dipolos y cuadrupolos. En este trabajo contaremos los principales resultados obtenidos en redes cuadradas y desarrollaremos con detalle la red lineal de dipolos y cuadrupolos. Desde el punto de vista teórico, estos sistemas presentan un rasgo sumamente interesante: la interacción dipolo-dipolo y la cuadrupolo-cuadrupolo compiten entre sí, en el sentido de que la primera tiende a orientar a un par de moléculas en forma paralela una a otra, mientras que la segunda tiende a orientarlas en forma perpendicular. Sistemas con interacciones competitivas suelen dar lugar a diagramas de fases complejos, incluyendo a veces fases moduladas. Desde el punto de vista experimental, es posible aplicar el modelo a monocapas de CO adsorbidas sobre grafito, aunque como veremos más adelante, los resultados no son muy satisfactorios [15].

En las secciones que siguen describiremos las configuraciones de energía electrostática (EE) mínima a $T = 0$ K, los diagramas de fases de una red cuadrada

y una lineal de dipolos y cuadrupolos y estudiaremos con detenimiento algunos rasgos importantes, sobre todo en la red lineal.

Para el estudio de las configuraciones a $T = 0$ K es necesario hacer una evaluación numérica de la ecuación 2.12. Esta es

$$4\pi\epsilon_0 W = -\frac{1}{2} \sum_{lm,\alpha,\beta} p_{l,\alpha} p_{m,\beta} S_{lm,\alpha\beta} + \frac{1}{8} \sum_{lm,\alpha,\beta,\gamma,\delta} Q_{l,\alpha\beta} Q_{m,\gamma\delta} S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{1}{2} \sum_{lm,\alpha,\beta,\gamma} p_{l,\alpha} Q_{m,\beta\gamma} S_{lm,\alpha\beta\gamma} \quad (3.1)$$

Para el estudio del diagrama de fases es necesario resolver numéricamente, y en forma simultánea, el sistema de ecuaciones 2.54-2.57. Este sistema puede tener varias soluciones para cada temperatura. Para cada una de ellas se calcula la energía libre

$$F = U - TS \quad (3.2)$$

Para poder evaluar F es necesario determinar la función $n_l(\varphi)$, cuya expresión es

$$n_l(\varphi) = A_l e^{u_l \cos(\varphi - \alpha_l) + 2v_l \cos^2(\varphi - \beta_l)} \quad (3.3)$$

donde, recordamos, A_l es constante y u_l y v_l están relacionados con el ordenamiento de la molécula. El significado de α_l y β_l se puede entender como sigue. Si v_l es 0 (momento cuadrupolar nulo) α_l es el ángulo de máxima probabilidad de orientación del dipolo. Análogamente, si u_l es 0 (momento dipolar nulo) β_l es el ángulo de máxima probabilidad de orientación del cuadrupolo. En el caso más general (u_l y v_l distintos de 0) no es posible tener una interpretación tan sencilla, salvo que $\alpha_l = \beta_l$, en cuyo caso ese valor corresponde a la máxima probabilidad de orientación de la molécula. En cambio si $\alpha_l \neq \beta_l$ la distribución angular es más complicada, y puede tener un pico según un ángulo intermedio entre α_l y β_l , o bien podrá tener dos picos, simétricos o asimétricos, dependiendo de los valores de u_l y v_l . En la sección 4 veremos con detenimiento estas posibilidades.

2 RED CUADRADA DE DIPOLOS Y CUADRUPOLOS

Comencemos investigando el caso de $T = 0$ K [15]. En el caso en que las moléculas estén formadas por cuadrupolos puros, la configuración de EE mínima es la mostrada en la figura III.1a, mientras que si están formadas por dipolos puros es la de la figura III.1e. Sabiendo esto parece acertado suponer que habrá a lo sumo cuatro subredes, que serán numeradas como indica la figura III.1f.

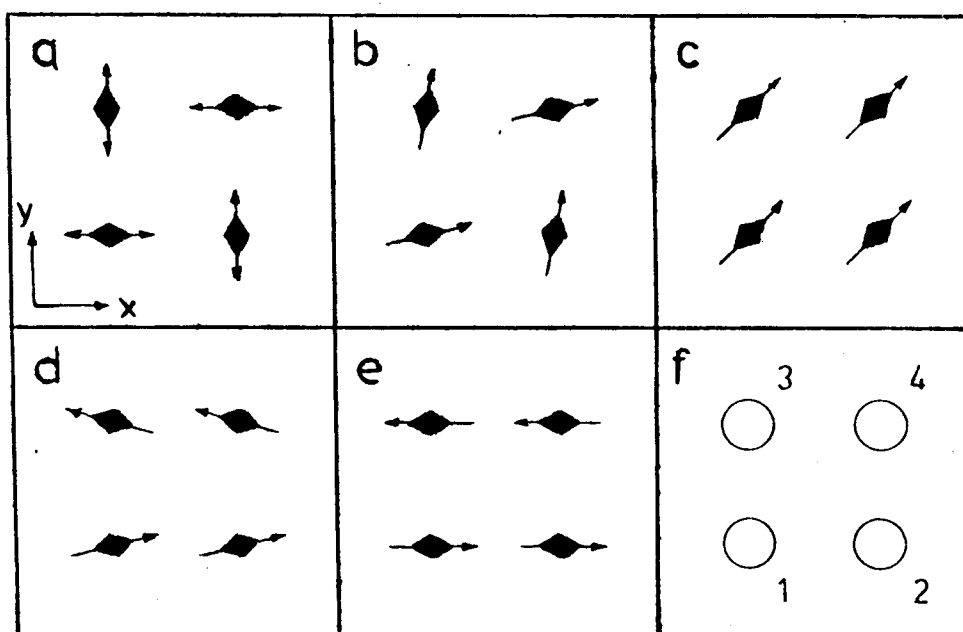


FIGURA III.1. Configuraciones de EE mínima para una red cuadrada de dipolos y cuadrupolos a $T = 0$ K.

Para encontrar la EE de las diferentes configuraciones es necesario conocer los valores numéricos de 3.1. Para estos cálculos el valor del momento cuadrupolar se deja fijo (en realidad sólo es necesario dar el valor de la diferencia entre la componente 1 y 2 del momento cuadrupolar o sea, $Q_1 - Q_2$), y se varía el valor del

momento dipolar p . Las sumas S_{im} son obtenidas numéricamente como fue mencionado en el capítulo II. El valor de Q es tomado como $Q = Q_1 - Q_2 = 0.23e\text{Å}^2$ y el de la constante de red $a = 5 \text{Å}$. Las configuraciones de mínima energía encontradas son las siguientes:

| | |
|---------------------------|-----------------|
| $p = 0$ | configuración a |
| $p \leq 0.095$ | configuración b |
| $0.095 \leq p \leq 0.215$ | configuración c |
| $0.215 \leq p \leq 0.470$ | configuración d |
| $p \geq 0.470$ | configuración e |

(ver figura III.1). En todos los casos el número de subredes se reduce a 2. Las configuraciones b y d pueden ser vistas como apartamiento de las fases c y e respectivamente. En ambos casos, estos apartamientos pueden ser descriptos en término de un solo parámetro. Este puede ser tomado como el ángulo δ entre la molécula en la subred 1 y la dirección 45° (para el caso b) y 0° (para el d). Cuando $p \rightarrow 0.095^-$ $\delta \rightarrow 0^\circ$, de manera que la fase b tiende en forma continua a la fase c . Análogamente, cuando $p \rightarrow 0$ la configuración b tiende en forma continua a la a . Cuando $p \rightarrow 0.47^-$ la configuración d tiende en forma continua a la e . Obviamente la fase d no puede tender en forma continua a la fase c .

Para el cálculo de las configuraciones más estables a $T \neq 0 \text{ K}$ se procede de la siguiente manera. Como se ha dicho Q está fijo, al igual que la constante de red a , y se varía p . Para cada valor de T se compara la energía libre de las configuraciones correspondientes a las distintas soluciones del sistema 2.54-2.57. Si al aumentar T manteniendo p fijo, la configuración de menor F cambia, eso indica que se ha producido una transición de fase. Como punto de partida para obtener las soluciones numéricas del sistema 2.54-2.57 se usan las configuraciones

de la figura III.1. Para cada valor de p conviene empezar con valores pequeños de T . El diagrama de fases ($p/Q, T$) es mostrado en la figura III.2 [15].

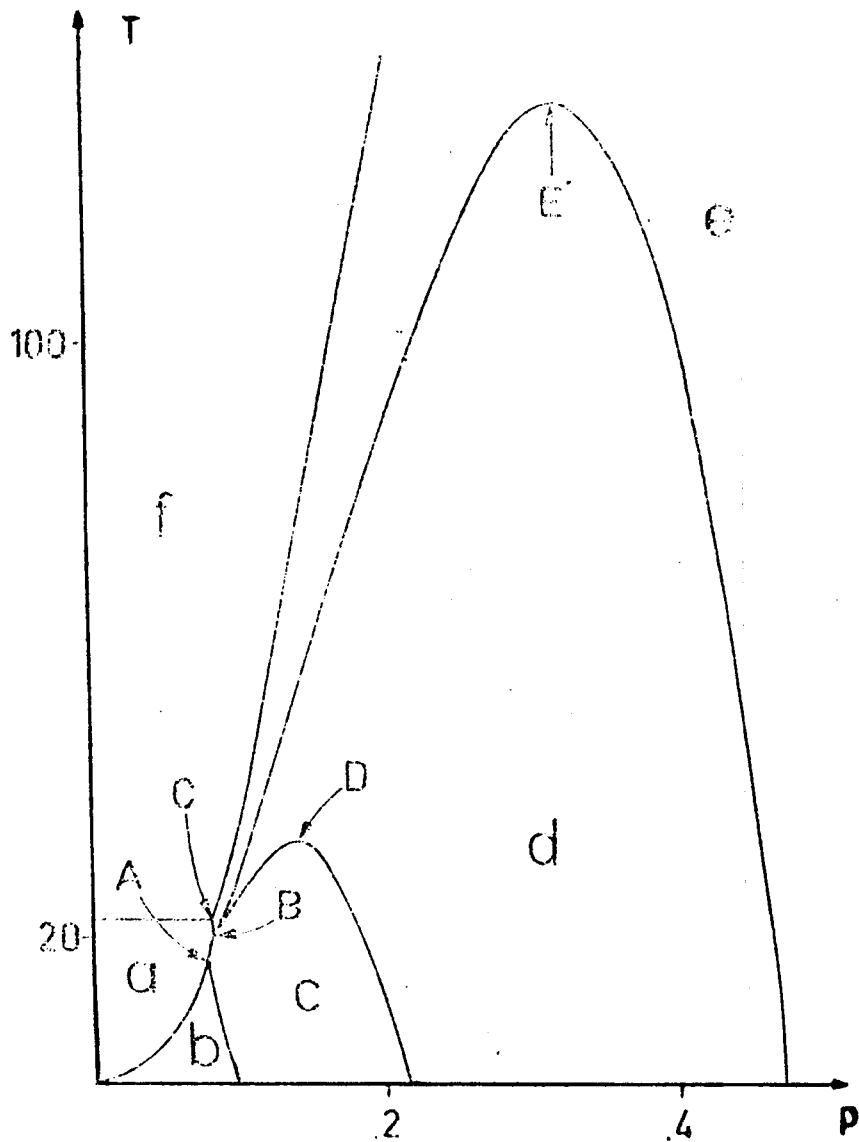


FIGURA III.2. Diagrama de fases de una red cuadrada de dipolos y cuadrupolos.

En él aparecen seis soluciones, que son las mostradas en la figura III.1. La configuración *f* corresponde a $u_l = v_l = 0$ y existe para toda T . En este caso, las moléculas están totalmente desordenadas, es decir, todas las direcciones son igualmente probables. En todas las soluciones el comportamiento de la subred 1 es igual que el de la subred 4 y el de la 2 igual al de la 3.

El ángulo δ , ya definido, resulta ser dependiente de la temperatura. Dicha dependencia es tal que las transiciones $a \leftrightarrow b$, $b \leftrightarrow c$ y $d \leftrightarrow e$ son continuas, es decir, de segundo orden.

La fase *a* se caracteriza por tener $u_l = 0 \forall T$, mientras que $v_l \rightarrow 0$ cuando T se aproxima a la transición, de manera que el paso de *a* a *f* se hace en forma continua. Cuando $u_l = 0$, el sistema es independiente de p , y la fase será llamada cuadrupolar pura. La correspondiente temperatura crítica tiene un valor de 22.5 K. Algo similar ocurre para la configuración "dipolar" *e*. Ambos u y v tienden a 0 a medida que la temperatura se aproxima a la de transición a la fase *f*. El contorno entre las fases *e* y *f* tiende asintóticamente a una parábola (la correspondiente a una red de dipolos).

El resto de las transiciones $c \leftrightarrow a$, $a \leftrightarrow e$ y $c \leftrightarrow d$ son todas de primer orden. Con respecto a la transición $c \leftrightarrow e$ no es posible asegurar que exista debido a las limitaciones propias de todo cálculo numérico y a la particularidad del diagrama en las inmediaciones del punto B. Si existiera, debería ser de primer orden.

A continuación damos los valores numéricos de los puntos A, B, C, D y E que aparecen en la figura III.2 [15].

| | p ($e\text{\AA}$) | T (K) |
|---|-----------------------|---------|
| A | 0.077 | 19.9 |
| B | 0.082 | 20.3 |
| C | 0.081 | 22.5 |
| D | 0.142 | 33.0 |
| E | 0.318 | 133.0 |

TABLA 1. Coordenadas de los puntos A, B, C, D y E.

Como aplicación a sistemas 2D se encuentra la de monocapas de CO adsorbidas sobre grafito. La celda unidad es triangular. Aquí no la hemos desarrollado, pero vale la pena mencionar esta aplicación [15]. El valor de p es de $0.023e\text{\AA}$. El valor de Q es más incierto y oscila entre -0.33 y $-0.52 e\text{\AA}^2$ [17]. Cuando la temperatura aumenta el sistema pasa a una fase totalmente desordenada, que tiene lugar entre los 20 y 40 K [18]. Las constantes de red utilizadas en el cálculo son las del grafito. El valor de Q fue elegido $-0.41 e\text{\AA}^2$. Con estos valores, la interacción $Q - Q$ es mucho mayor que la $p - p$. El valor de la temperatura crítica obtenido es $T_c = 144$ K que es mucho mayor que el observado experimentalmente. Si Q es tomado como $-0.33e\text{\AA}^2$ la temperatura crítica es 93 K. Si se supone que la molécula no yace estrictamente en el plano estos resultados pueden ser mejorados, ya que el valor de T_c es muy sensible al ángulo de inclinación de la molécula con el plano de la monocapa.

3 RED LINEAL DE DIPOLOS Y CUADRUPOLOS

Una vez obtenido el diagrama de fases de la red cuadrada, es interesante ver qué ocurre cuando se rompe la alta simetría del sistema. Esto se logra tomando

una red rectangular. Aquí haremos que uno de los lados de esta red rectangular tienda a infinito, de manera que nos quedaremos con una red lineal de moléculas, cuyos momentos dipolares y cuadrupolares pueden reorientarse en un plano que contiene dicha red.

Por simplicidad supondremos que los cuadrupolos son lineales, es decir, que una de las componentes, en este caso Q_2 , es 0. Esto nos permite fijar uno de los parámetros, en este caso Q , y variar sólo el momento dipolar p . Por otro lado, el comportamiento del sistema a $T = 0$ K no se ve cualitativamente modificado en el caso que el cuadrupolo no sea lineal, por lo que algo análogo es de esperar también para $T \neq 0$ K.

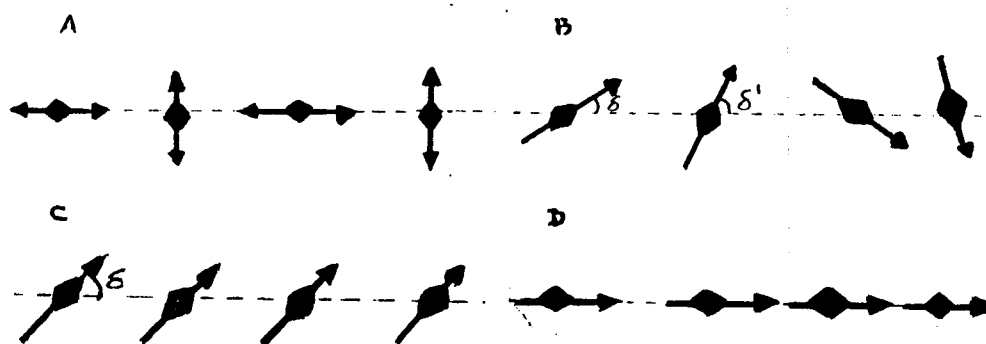


FIGURA III.3. Configuraciones de EE mínima para una red lineal de dipolos y cuadrupolos a $T = 0$ K.

Para los cálculos a $T = 0$ K [16] utilizamos nuevamente la ecuación 3.1. Por supuesto, los valores de las S_{lm} que allí aparecen deben ser recalculados. El valor de Q adoptado es $0.23 e\text{\AA}^2$ y el de la constante de red $a = 5\text{\AA}$, para todos los cálculos que siguen. La primer diferencia con la red cuadrada es que existe un término de interacción dipolo-cuadrupolo que, debido a la simetría de esta última, no aparecía.

En la figura III.3 se muestran las cuatro configuraciones más estables que aparecen a $T' = 0$. Los valores de p para los cuales aparecen estas configuraciones son los siguientes:

| | |
|---------------------------|-----------------|
| $p = 0$ | configuración a |
| $p \leq 0.105$ | configuración b |
| $0.105 \leq p \leq 0.135$ | configuración c |
| $p \geq 0.135$ | configuración d |

La configuración b es una de cuatro subredes de la forma $\delta, \delta', -\delta, -\delta'$. Los apartamientos δ y δ' de la figura III.3 son en general distintos entre sí. El paso entre las configuraciones b y c es discontinuo. Cuando $p \rightarrow 0$, $\delta \rightarrow 0^\circ$ y $\delta' \rightarrow 90^\circ$, de manera que el sistema tiende a tomar la configuración a , del tipo cuadrupolar pura. El paso entre las configuraciones $c \leftrightarrow d$ es continuo, y en la fase d el valor de δ es siempre 0. En este caso, las interacciones dipolares dominan y la configuración es, al igual que en la fase c , de una subred.

Para encontrar el diagrama de fases debemos resolver nuevamente el sistema 2.54-2.57. Como uno esperaría encontrar como máximo cuatro subredes, el sistema será a lo sumo de 16 ecuaciones con 16 incógnitas. Sin embargo, hemos comprobado que la molécula 1 tiene igual comportamiento que la 3 y lo mismo ocurre para la 2 y la 4. Teniendo en cuenta esto el sistema se reduce a 8 ecuaciones con 8 incógnitas.

En el diagrama de fases aparecen seis configuraciones representadas en la figura III.4. Este diagrama es mostrado en la figura III.5 (cabe mencionar que para valores de p grandes el ángulo δ de la fase E se hace 0, de modo que en rigor se tendría una séptima fase). La fase A es la misma que aparece a $T = 0$ K.

Las flechas pequeñas en las subredes 2 y 4 indican que, con menor probabilidad,

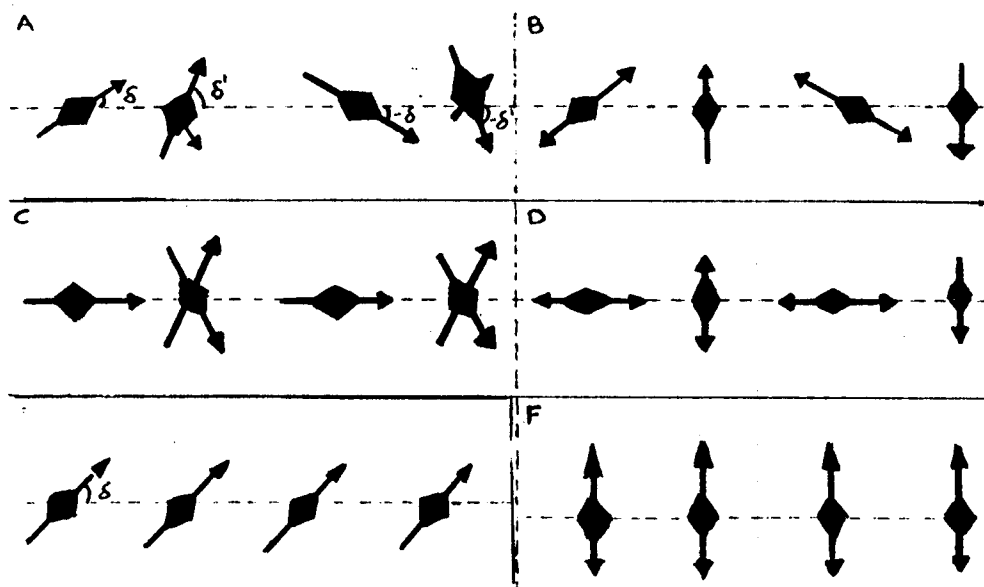


FIGURA III.4. Configuraciones de mínima energía libre a $T \neq 0$ K.

las moléculas pueden orientarse según un ángulo $-\delta''$ en la molécula 2 y $+\delta''$ en la 4. En este caso tanto las u_l como las v_l son distintas de 0. En la fase B, tanto como en D y F, el valor promedio del momento dipolar de algunas moléculas es 0 ($u_l = 0$, implica $n_l(\varphi) = n_l(\varphi + \pi)$; esto se indica con doble flecha en la figura III.5) El paso de A a B se hace a través de una transición de segundo orden. En la fase C, el apartamiento δ de la fase A se hace 0, y la orientación δ'' que aparecía como menos probable a bajas temperaturas tiene la misma probabilidad que la anterior. Es decir, las moléculas de las subredes 2 y 4 tienen igual probabilidad de formar un ángulo δ' como δ'' . Nótese además que ahora $\delta'' = -\delta'$. La línea punteada de la fase C separa una zona en la cual v_1 y v_3 decrecen de una en la que crecen; sobre la línea punteada $v_1 = v_3 = 0$. Más adelante prestaremos especial atención a esto. La fase D, que puede llamarse "cuadrupolar pura de

bajas temperaturas", tiene los cuatro u_i nulos, $\delta = 0^\circ$ y $\delta' = 90^\circ$. La fase E tiene todos los u y todos los δ iguales entre sí. A medida que T crece, los $u \rightarrow 0$ y los $\delta \rightarrow 90^\circ$. Por último la fase F, que puede llamarse "cuadrupolar pura de altas temperaturas", es de una sola subred, con todos los u iguales a 0, todos los v distintos de 0, e iguales entre sí, y $\delta = 90^\circ$. Esta fase existe hasta $T = \infty$. Para la red lineal, en contraposición con la red cuadrada, no existe solución totalmente desordenada ($u_i = v_i = 0 \forall T$).

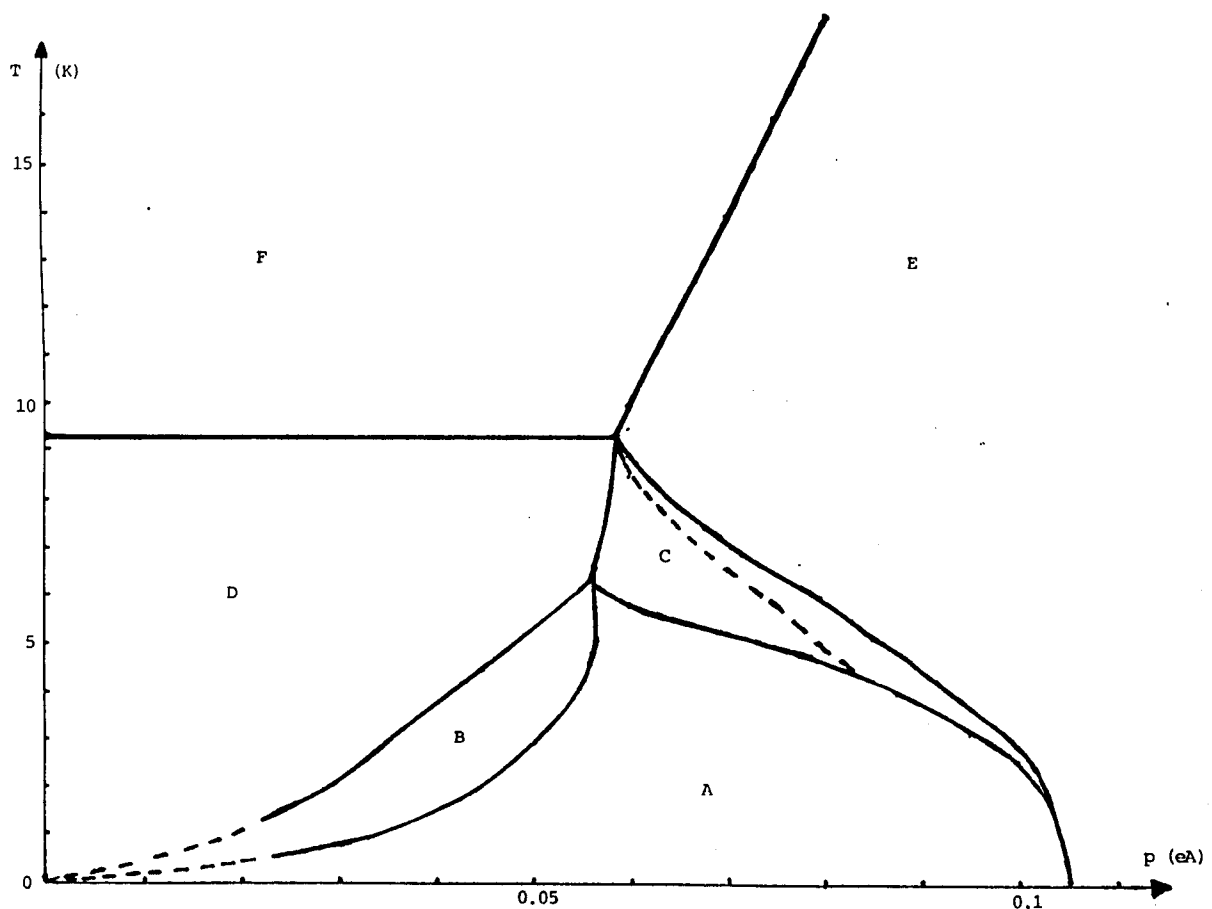


FIGURA III.5. Diagrama de fases de una red lineal de dipolos y cuadrupolos.

Todas las transiciones de este sistema son de segundo orden, excepto la

$A \leftrightarrow E$ que es de primer orden. Desde el punto de vista de la ferroelectricidad, las fases A, C y E son FE según el eje que contiene a las moléculas; la E también es FE según un eje perpendicular, mientras que la B es AFE respecto a ese eje y la fase C puede ser FE o AFE.

Del diagrama de fases surgen zonas que vale la pena estudiar con un poco más de detenimiento, lo cual se hará en la sección siguiente.

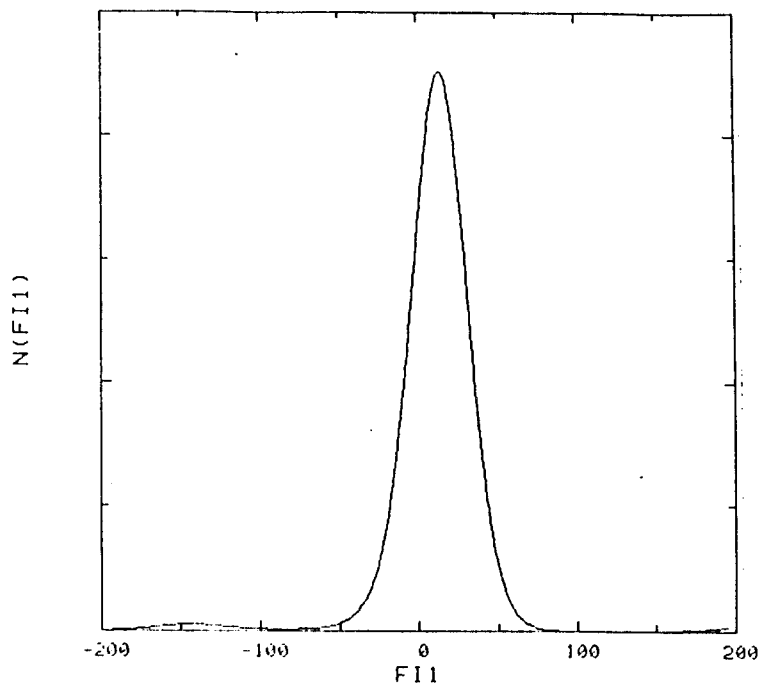
4 DOBLE POZO Y DESORDENAMIENTO LOCAL DE LAS MOLECULAS

En la naturaleza existen cristales en los que hay moléculas reorientables. Puede ocurrir en estas moléculas que la energía potencial de distintas configuraciones sea la misma o muy parecida, dando lugar a los llamados pozos múltiples de potencial (los más comunes son los dobles pozos). Si uno mira con detenimiento la figura III.5, aparecen para la fase C dos orientaciones posibles de las moléculas de las subredes 2 y 4, con igual probabilidad. En la fase A de la misma figura también aparecen dos orientaciones posibles de las moléculas 2 y 4, pero con distinta probabilidad. Esto es debido a la existencia del doble pozo, en el caso A asimétrico y en el C simétrico. En la literatura, en los casos en que las moléculas de un cristal se mueven cada una en un doble pozo, el mismo es creado por distribuciones de carga distintas de aquéllas. En nuestro caso, en cambio, este doble pozo es creado por las propias moléculas. De acuerdo a nuestros conocimientos, este hecho no ha sido reportado aún en la bibliografía, al menos para cristales moleculares.

Esto nos llevó a estudiar con detenimiento la evolución de la función de distribución n_l , para un p fijo, a medida que aumenta la temperatura. Dicha

evolución se muestra, para $p = 0.07e\text{\AA}$, en la figura III.6. En la parte a hay una configuración de 2 subredes (el comportamiento de las moléculas 1 y 3 y 2 y 4 es el mismo). Puede verse que la función de distribución de la molécula 1 tiene un pico en $\varphi \sim 14^\circ$ y uno muy pequeño en $\varphi \sim -144^\circ$. La función de distribución de la molécula 2 tiene dos picos, uno más alto en $\varphi \sim 77^\circ$ y otro más pequeño en $\varphi \sim -68^\circ$. En la b, a una temperatura cercana a la de transición a la fase C, la función de distribución de la molécula 1 tiene un solo pico centrado en $\varphi \sim 3^\circ$ y la de la 2 dos picos muy parecidos en altura, en $\varphi \sim 71^\circ$ y $\varphi \sim -68^\circ$. En la c el sistema ya se encuentra en la fase C: la función de distribución de la molécula 1 tiene un pico más ancho centrado en $\varphi = 0^\circ$ y la de la 2, dos picos de igual altura centrados en $\varphi = \pm 64^\circ$. En la d, puede verse como la función de distribución de la molécula 1 comienza a ensancharse, formando dos picos en $\varphi \sim \pm 18^\circ$, mientras que la de la 2 los tiene en $\varphi \sim \pm 50^\circ$. En la e, el sistema ha pasado la línea punteada de la figura III.5. La función de distribución de la molécula 1 tiene los dos picos centrados en $\varphi \sim \pm 34^\circ$ y la de la 2 en $\varphi \sim \pm 44^\circ$. Claramente ambas funciones tienden una a otra. En la f ya se ha producido la transición, y hay una sola subred. La función de distribución de todas las moléculas tiene dos picos centrados en $\varphi \sim \pm 42^\circ$. En la g, la profundidad del pozo disminuyó, y los picos de la función de distribución de las moléculas se centran en $\varphi \sim \pm 38^\circ$. Cuando la temperatura aumenta (figura h) y el sistema se acerca a la transición de la fase E a la F, el pozo vuelve a profundizarse y sigue siendo simétrico. Los picos de la n_l se hallan centrados en $\varphi \sim \pm 78^\circ$. Ya sobre la línea de transición, parte i, el pozo se ha profundizado hasta $n_l(\varphi) = 0$ en $\varphi = 0^\circ$ y los picos están centrados en $\varphi = \pm 90^\circ$. Como el sistema no se desordena nunca, los picos se ensanchan pero nunca desaparecen ni se desplazan. En la parte j se ven dos picos más chicos, siempre centrados en $\varphi = \pm 90^\circ$.

MU = 7.d-02 molecula 1 T=4.5



MU = 7.d-02 molecula 2 T=4.5

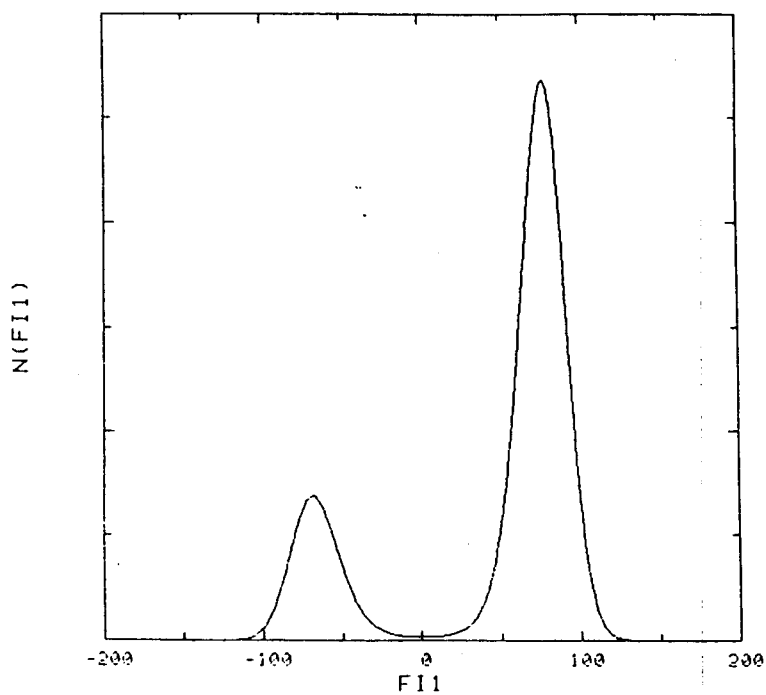
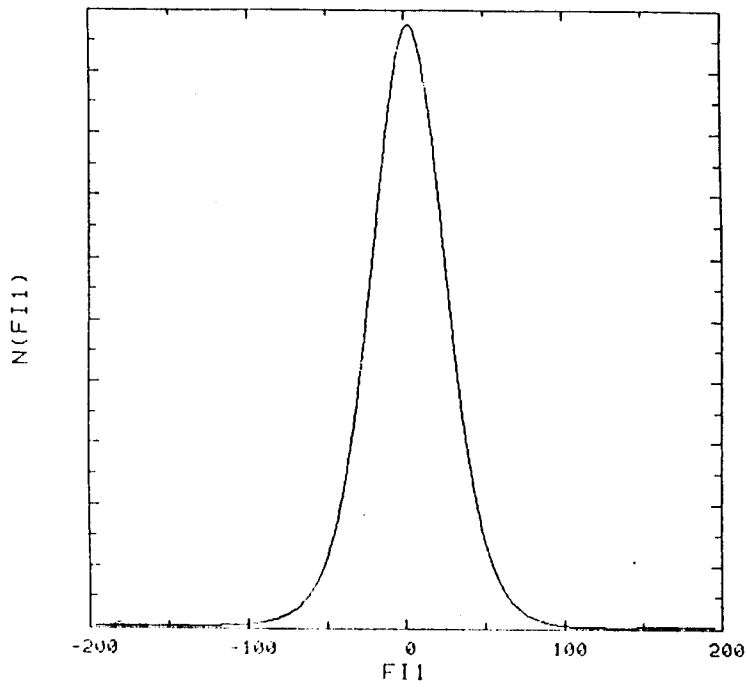


FIGURA III.6a

MU = 7.d-02 molecula 1 T=5.27



MU = 7.d-02 molecula 2 T=5.27

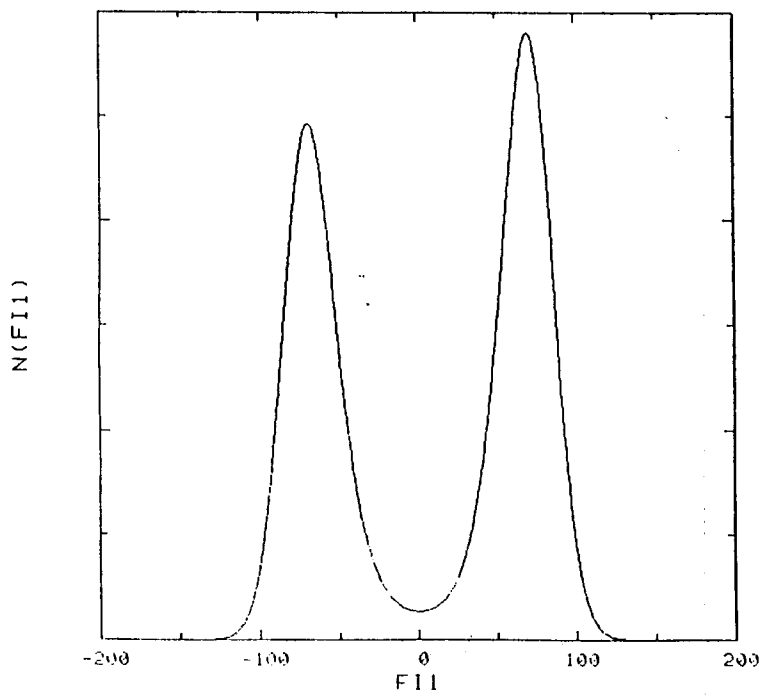
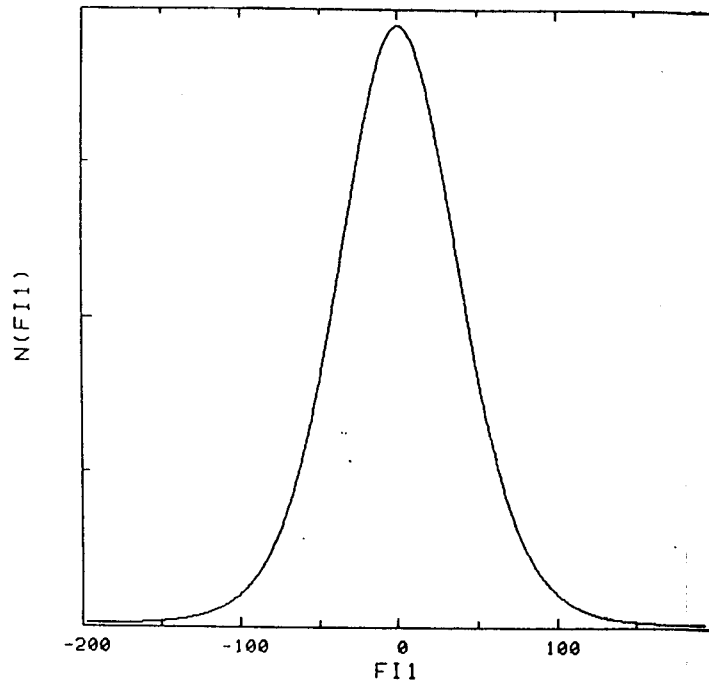


FIGURA III.6b

MU = 7.d-02 molecula 1 T = 6.611K



MU = 7.d-02 molecula 2 T = 6.611K

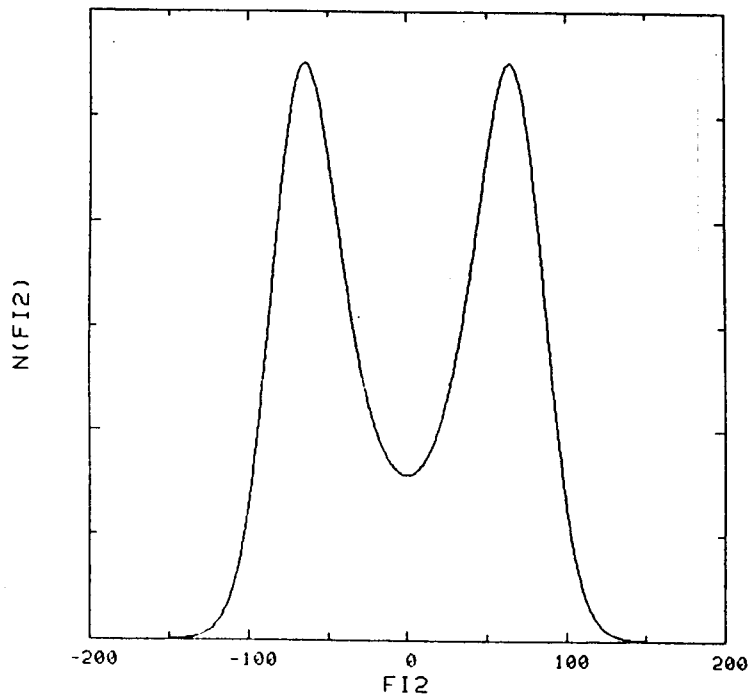
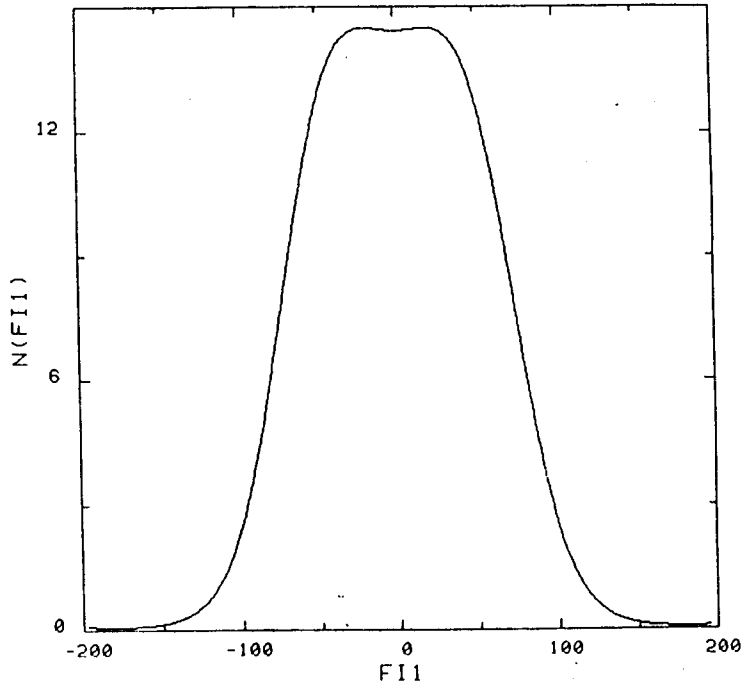


FIGURA III.6c

MU = 7.d-02 molecula 1 T = 7.1K



MU = 7.d-02 molecula 2 T = 7.1K

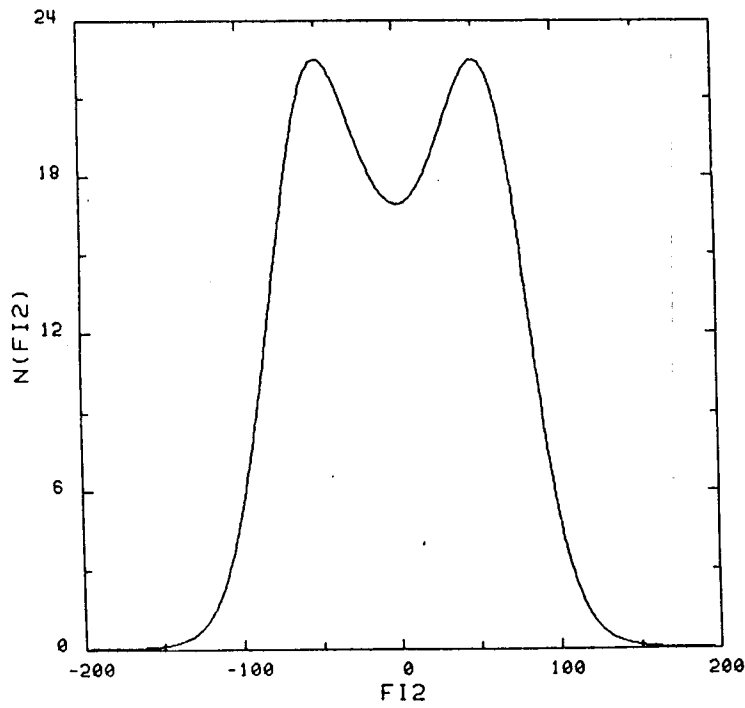
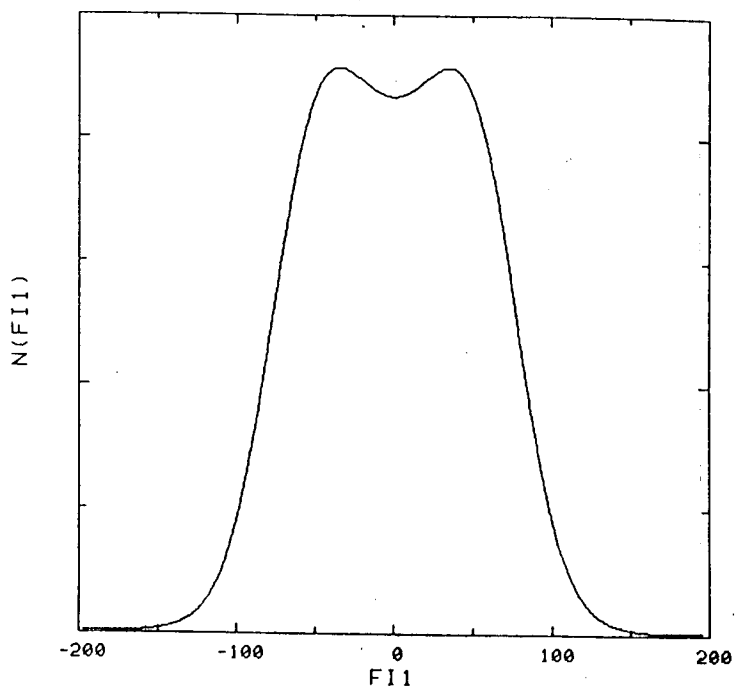


FIGURA III.6d

MU = 7.d-02 molecula 1 T = 7.12K



MU = 7.d-02 molecula 2 T = 7.12K

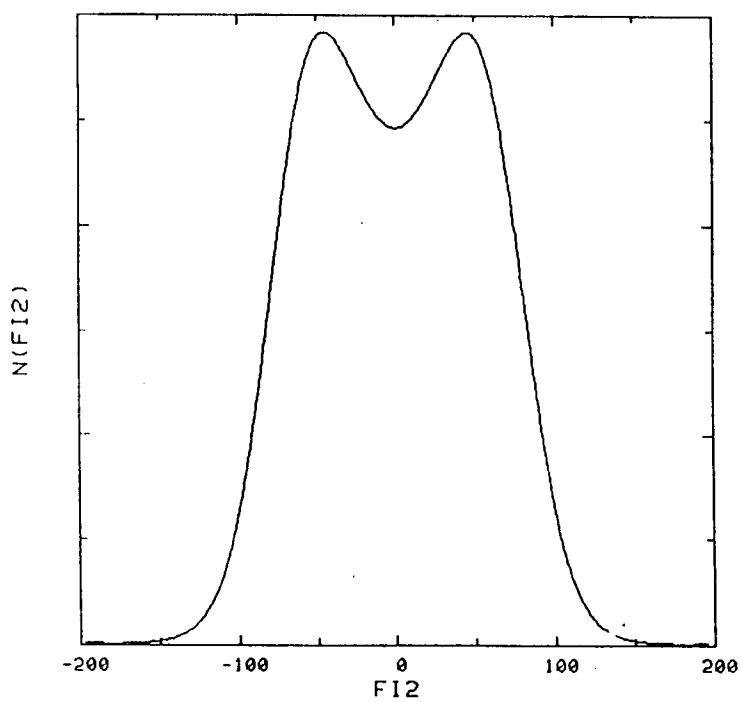


FIGURA III.6e

MU = 7.d-02 molecula 1 T = 7.1237K

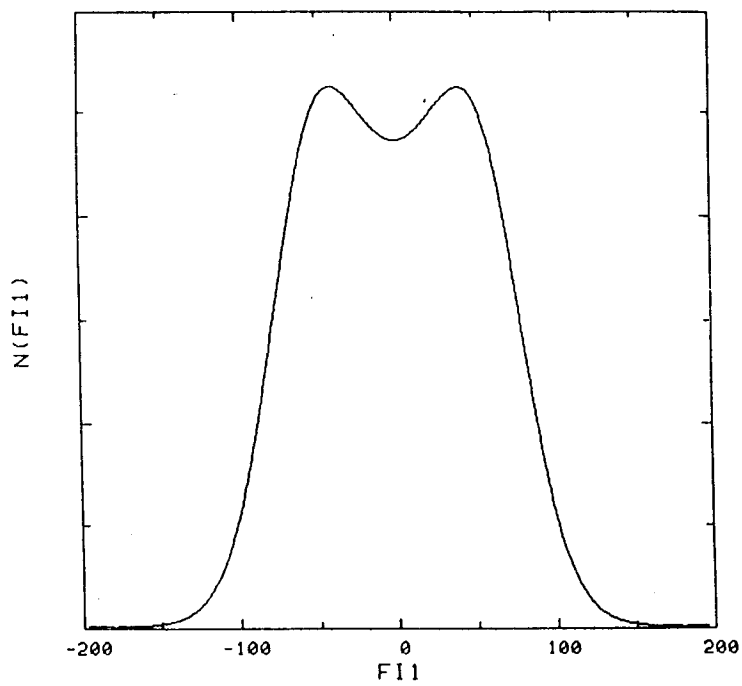


FIGURA III.6f

MU = 7.d-02 molecula 1 i = 10.0K

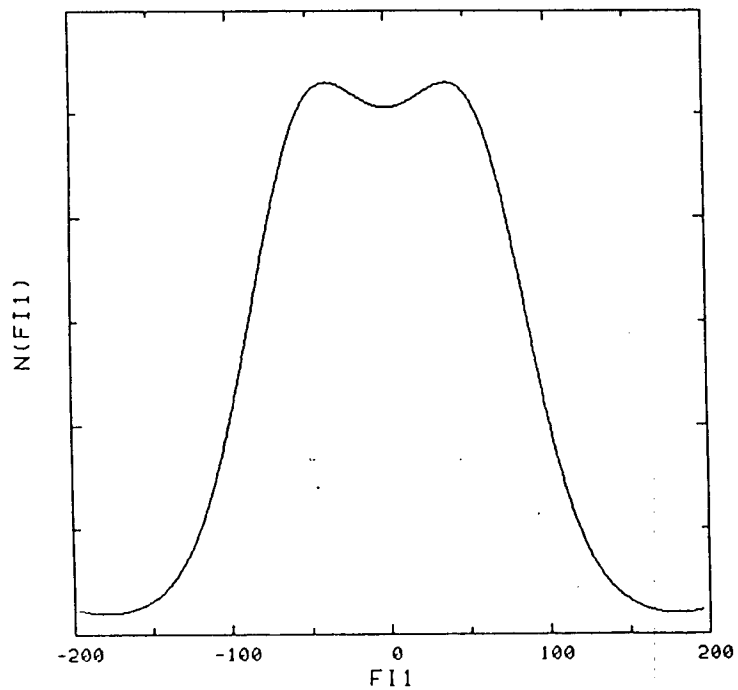


FIGURA III.6g

MU = 7.d-02 molecula 1 T = 13.9K

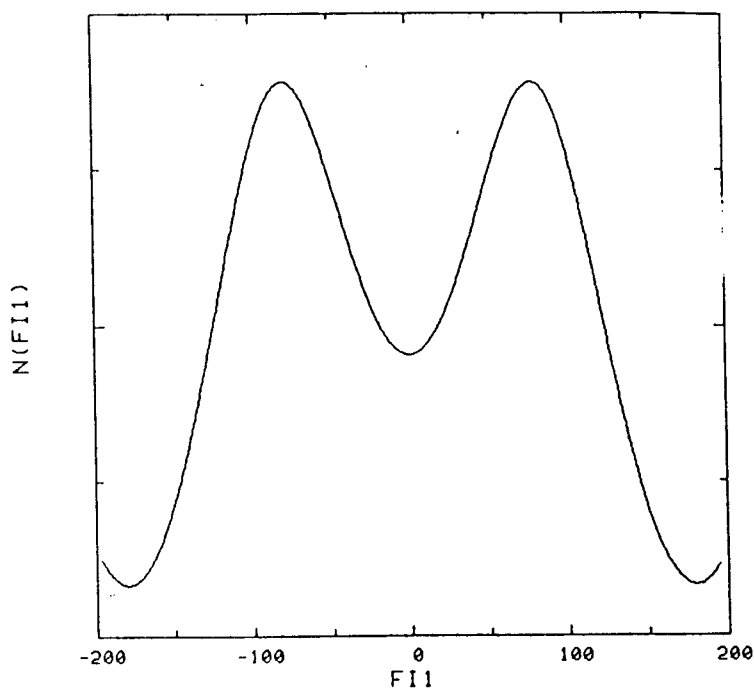


FIGURA III.6h

MU = 7.d-02 molecula 1 T = 13.9819K

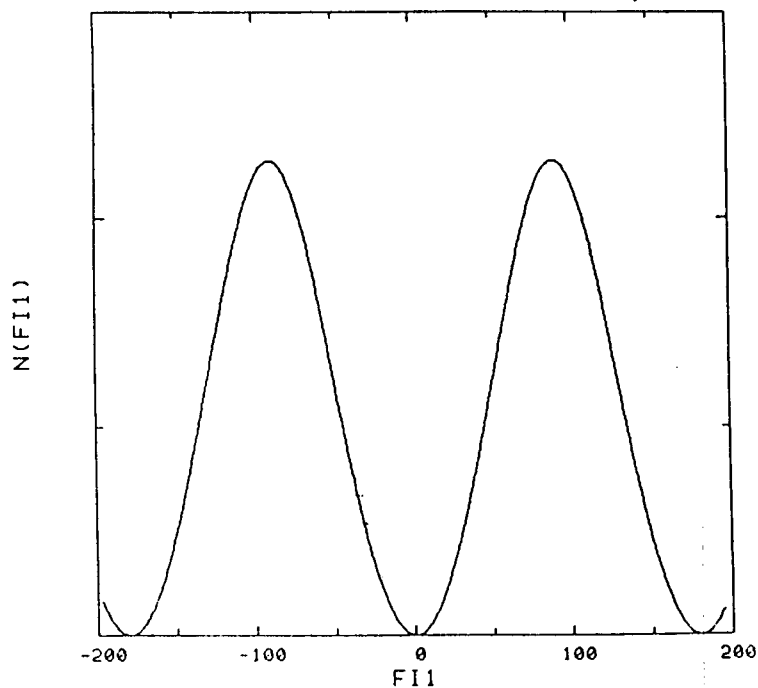


FIGURA III.6i

MU = 7.d-02 molecula 1 T = 100.0K

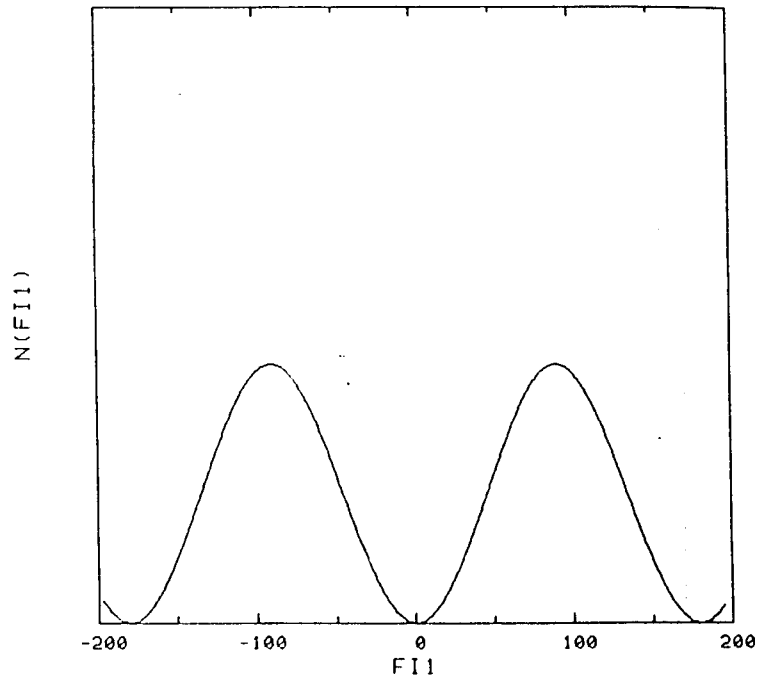


FIGURA III.6j

Otro comportamiento interesante ocurre en la zona que va desde la línea punteada en la fase C hasta la línea de transición a la fase E. En esta zona se produce un comportamiento no esperado. En efecto, a medida que la temperatura aumenta u_1 y v_1 aumentan, lo cual indica que las moléculas 1 y 3 se ordenan, en vez de desordenarse como sería de esperar. Por supuesto la 2 y la 4 se siguen desordenando, de manera que la entropía total del sistema aumenta., por lo que no se viola ningún principio de la termodinámica. Este comportamiento fue también observado en redes de cuadrupolos en presencia de cargas [14]. Esto nos llevó a mirar cómo varían los u y los v de las distintas subredes, a medida que aumenta la temperatura. En la figura III.7a, b, c y d se muestran los comportamientos de u_1, v_1, u_2 y v_2 para $p = 0.07e\text{\AA}$: estos gráficos incluyen los valores correspondientes a más de una solución (para una misma temperatura). Obviamente, sólo una de esas soluciones corresponde a la configuración físicamente estable. En la figura III.8a y b se hallan representadas las u y las v de ambas moléculas correspondientes a las soluciones de menor energía libre. Claramente puede observarse en las figuras a y c que existe un rango de temperaturas ($6.6 \text{ K} \leq T \leq 7.12 \text{ K}$) en que el v_1 se hace 0 para luego empezar a aumentar, mientras que el u_1 pasa por un mínimo para luego también aumentar. Es de notar cómo empalman en forma continua los u y los v de las distintas fases.

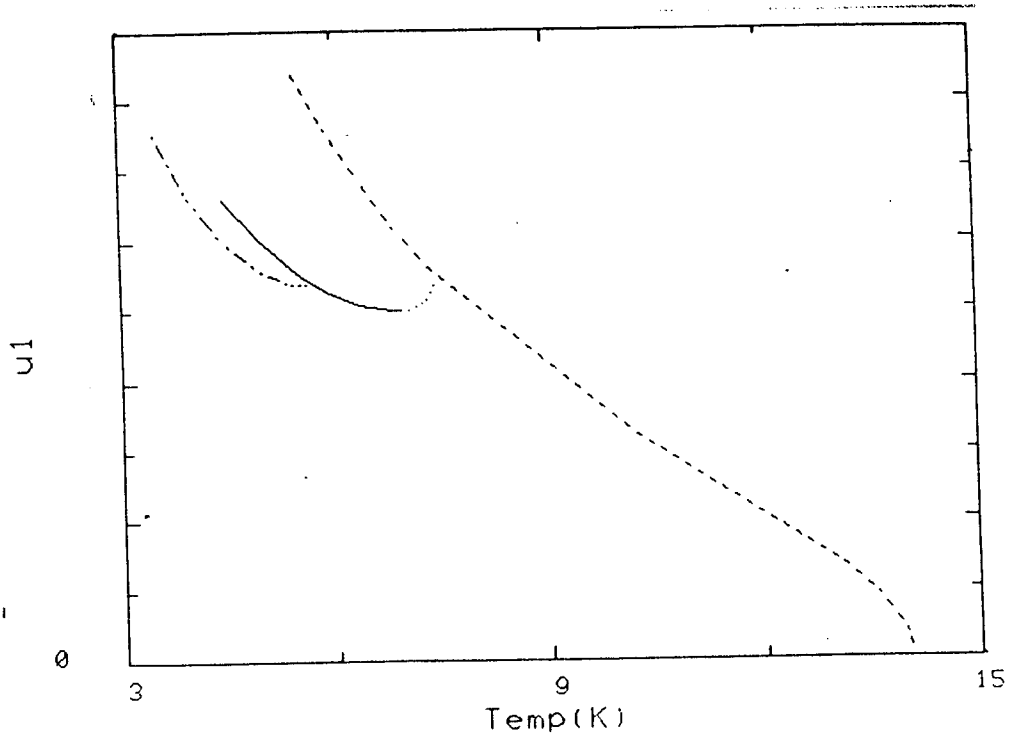


FIGURA III.7a

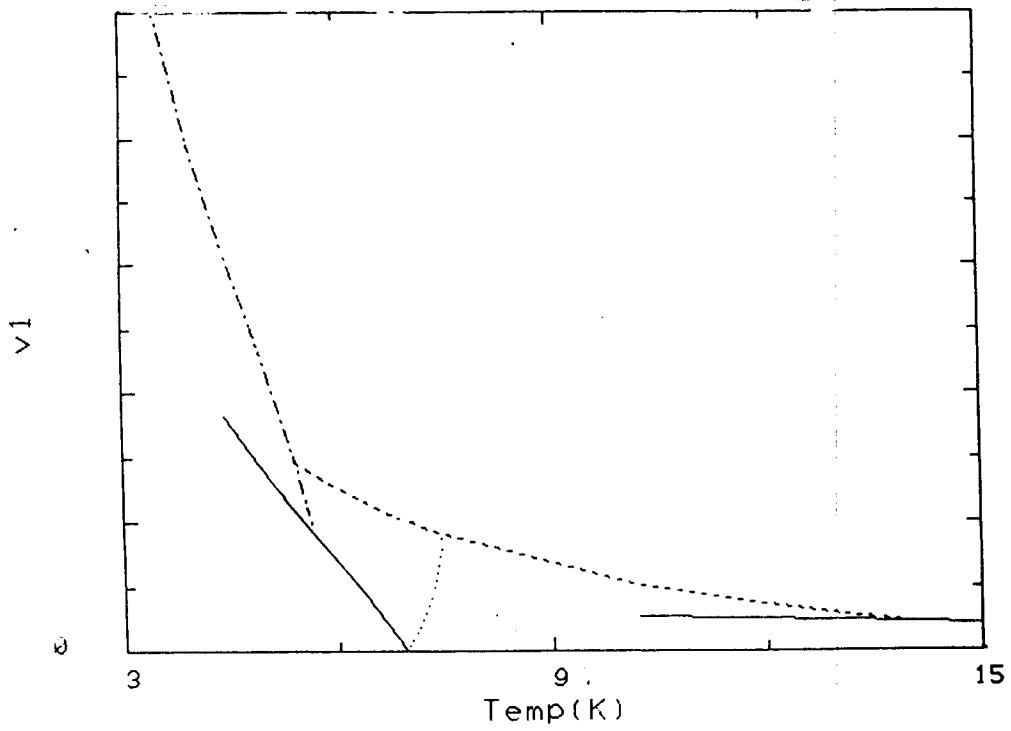


FIGURA III.7b

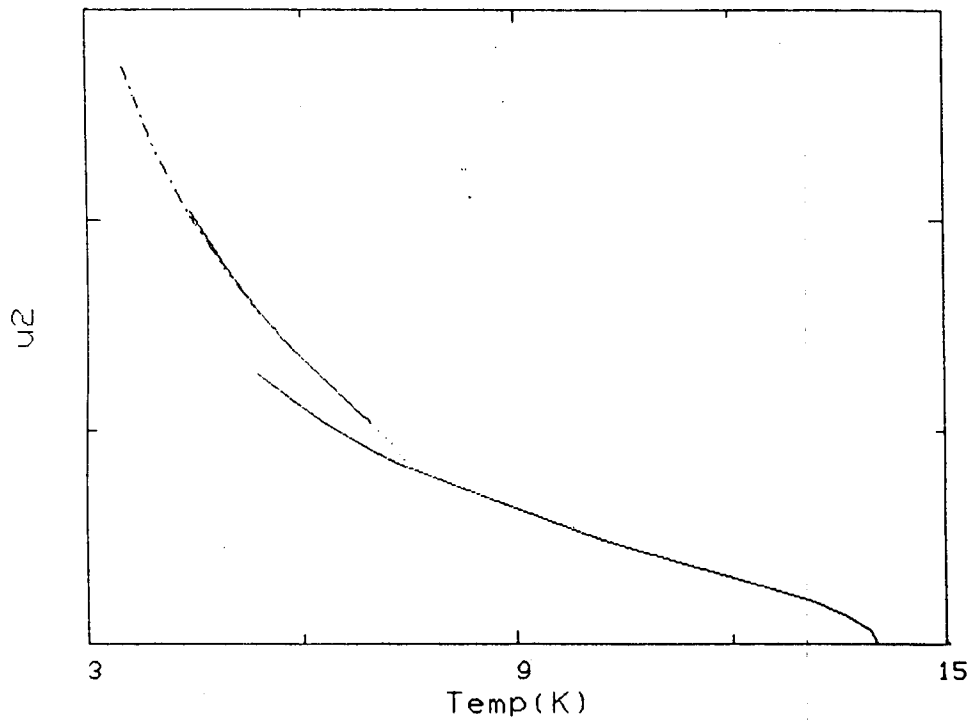


FIGURA III.7c

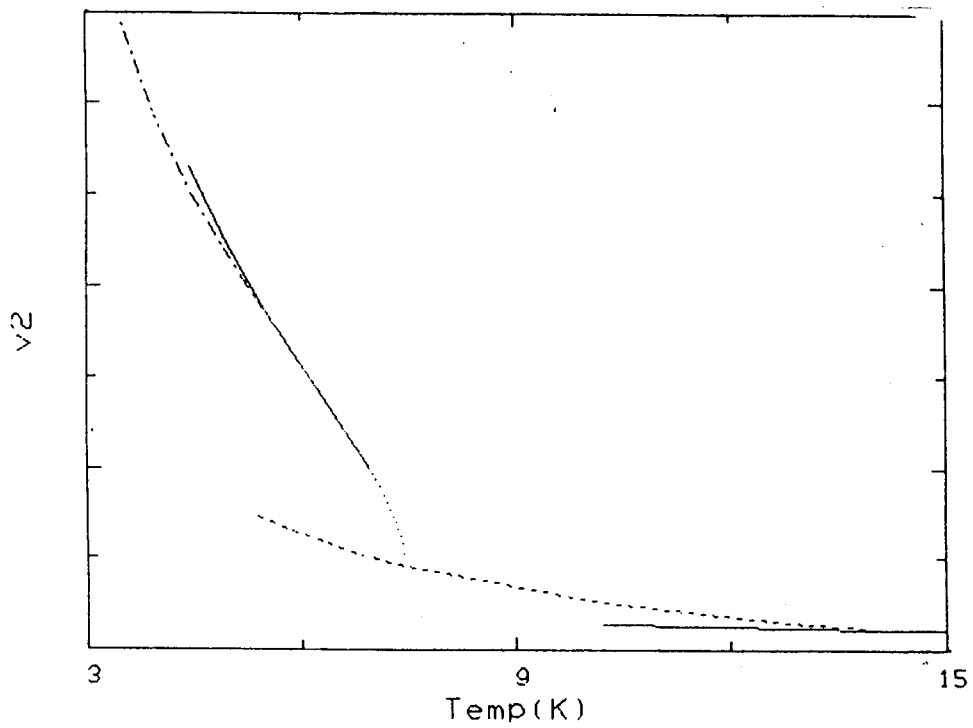


FIGURA III.7d

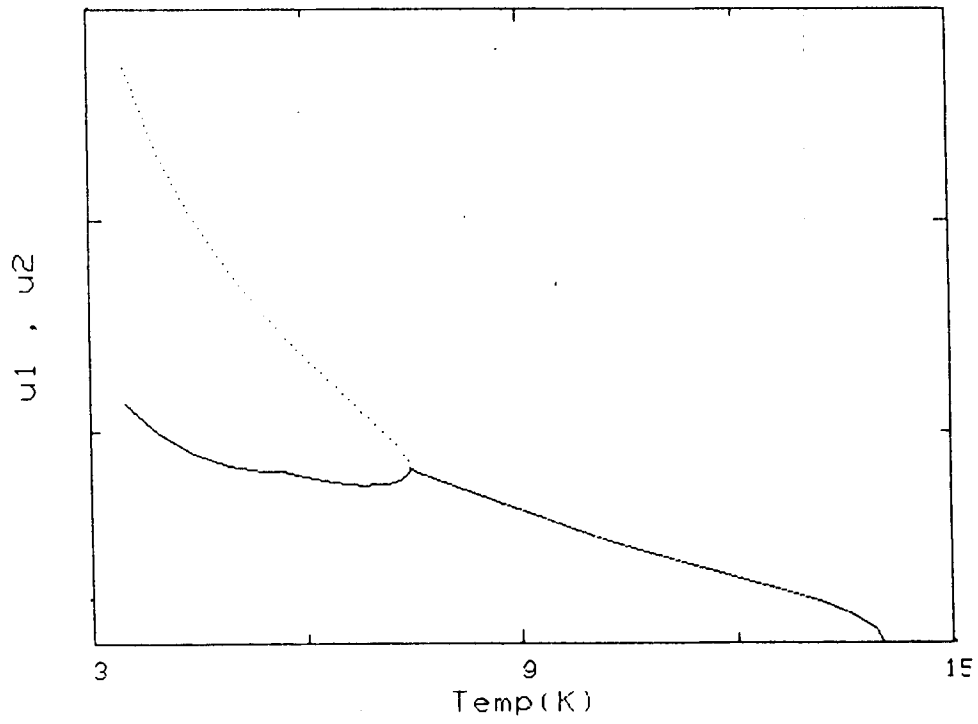


FIGURA III.8a

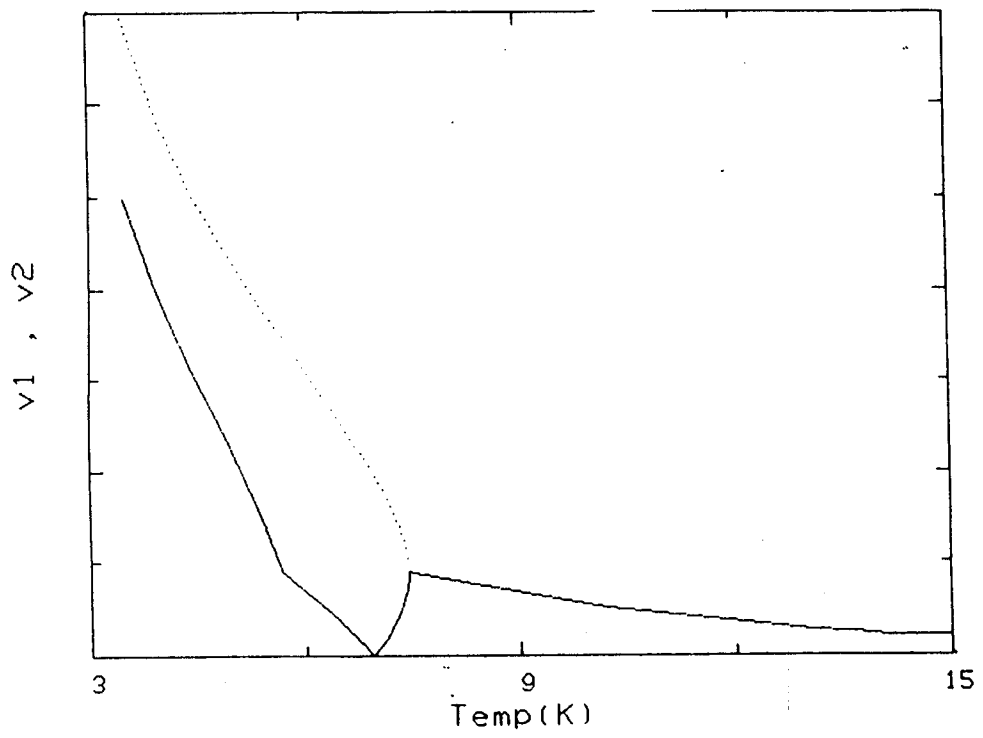


FIGURA III.8b

5 CONCLUSIONES

En este capítulo hemos centrado la atención en cristales con moléculas reorientables. Hemos discutido un sistema 2D (red de cuadrada) y uno 1D (red lineal) de dipolos y cuadrupolos que pueden desordenarse tomando una orientación cualquiera con un dado eje. Los diagramas de fases de ambos sistemas presentan las siguientes características.

En la red cuadrada aparecen seis fases, de las cuales una es totalmente desordenada. Para una de las fases aparece un claro dominio de las interacciones cuadrupolares, mientras que para otra dominan las dipolares. Para valores intermedios de p/Q la competencia entre los momentos dipolares y cuadrupolares hace que aparezcan varias transiciones de fases.

En la red lineal aparecen siete fases, dos con dominio claro de las interacciones dipolares y dos con dominio de las dipolares. También aca, para valores intermedio de p/Q , aparecen varias transiciones de fase. Este sistema, en contraposición con el de la red cuadrada, no se desordena nunca.

En la red lineal observamos además dos comportamientos que vale la pena destacar.

i) La formación de un doble pozo de potencial creado por las mismas moléculas (y no por una distribución externa de carga), que en un caso es asimétrico (fase A) y en otro simétrico (fase C).

ii) Un intervalo de valores de p/Q en el cual al aumentar la temperatura algunas moléculas se ordenan en vez de desordenarse.

BIBLIOGRAFIA

- 1- W.P.Mason, Phys. Rev. 72, 554 (1947).
- 2- K.K.Kobayashi, E.Hanamura and F.Shishido, Phys. Lett. 28A, 718 (1969).
- 3- T.Tsang and L.Shaw J. Chem. Phys. 55, 2337 (1971).
- 4- J.E.Vesel and B.H.Torrie, Can. J. of Phys. 55, 975 (1977).
- 5- F.Lüty and J.Ortiz-Lopez, Phys., Rev. B 50, 1289 (1983).
- 6- L.C.Kripterberg, Phys. Rev. B 30, 3815 (1984).
- 7- B.Koiller, M.A.Davidovich, L.C.Scavarda do Carmo and F.Lüty, Phys. Rev. B 29 3586 (1984).
- 8- H.T.Stokes and R.D.Swinney, Phys. Rev. B 31, 7133 (1985).
- 9- G.O.Zimmerman, A.Ibrahim and F.Y.Wu, Phys. Rev. B 37, 2059 (1988).
- 10- V.Massidda and J.Hernando, Physica 128A, 318 (1984).
- 11- S.K.Sinha, in "Ordering in two dimensions", ed. Elsevier, Amsterdam (1980).
- 12- J.A.Hernando and V.Massidda, Physica 94A, 413 (1978).
- 13- V.Massidda, Physica B 151, 483 (1988).
- 14- S.Wolfes, Tesis de Licenciatura, UBA (1988).
- 15- V.Massidda and J.Hernando, Preprint.
- 16- C.R.Mirasso and V.Massidda, en preparación.
- 17- H.You, Tesis de Doctorado, Univ. of Washington (1985).
- 18- M.Morishige, C.Mowforth and R.K.Thomas, Surf. Scie. 51, 289 (1985).