

DUPLICADO

T. 12

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS
TRANSICIONES ORDEN-DESORDEN
ORIENTACIONAL EN LA APROXIMACION
DE CAMPO MEDIO

Lic. Claudio R. Mirasso
Tesis de Doctorado

Director: Dr. Vittorio Massidda

Asesor Científico: Prof. Dr. Carlos Garcia Canal

Lugar de trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica
División Física de Sólido - Departamento de Física

Buenos Aires
1989

*a Alejandra
a mis padres
a Silvia y a Hugo
a mis sobrinos*

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente al Dr. Vittorio Massidda por haberme propuesto el tema de tesis, por brindarme su apoyo, su paciencia y dedicación, sin los cuales no hubiese podido realizar este trabajo.

También quiero agradecer al Prof. Carlos Garcia Canal por su labor como asesor científico de esta tesis, por sus consejos y constante incentivo.

A la gente que siempre me apoyó y alentó para seguir adelante: Ana María LLois, Ricardo Baggio, Daniel Vega, Patricia König y Mary Benyacar de la oficina 1118.

A Horacio Ceva por estar siempre dispuesto a darme una mano; al grupo de becarios y seminaristas: Alfredo Levy Yeyati, Andrés Saúl, Federico Taddei, Francisco Parisi, Guillermo Echaniz, Gustavo Stolovitzky, Laura Hernandez, Marcelo Grynberg, Pablo Levy, Sebastián Gonçalves y Silvia Wolfes que, de una u otra manera, siempre colaboraron conmigo; a "Ade" por su continuo apoyo y compañía; a Miriam Dal Molin; a todos los miembros de la división Física del Sólido y del Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica que estuvieron cerca mio durante estos cuatro años; a los miembros del departamento de Física de la Universidad Nacional de La Plata; y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires por haberme otorgado las becas de estudio y perfeccionamiento.

A mi esposa Alejandra por haberme ayudado con el tipeado, por su apoyo y su paciencia, sin los cuales todo se hubiera hecho más difícil.

Para finalizar quiero agradecer en forma especial a mis padres, a Silvia y a Hugo por haberme bancado y alentado durante toda la carrera.

Indice

- Introducción general

- Capítulo I - Introducción al estudio de las transiciones de fase

- 1- Transiciones de fases y fenómenos críticos: magnitudes asociadas
 - 2- Clasificación de las transiciones de fase sólido-sólido
 - 3- Grupo de renormalización: hipótesis de scaling y univerversidad
 - 4- La aproximación de campo medio o molecular
- Bibliografía

- Capítulo II - El formalismo

- 1- Introducción
 - 2- La energía interna
 - 3- La entropía
 - 4- La energía libre
 - 5- El método variacional
 - 6- Conclusiones
- Bibliografía

- Capítulo III - Redes de moléculas con dipolos y cuadrupolos reorientables

- 1- Introducción
- 2- Red cuadrada de dipolos y cuadrupolos
- 3- Red lineal de dipolos y cuadrupolos
- 4- Doble pozo y desordenamiento local de las moléculas
- 5- Conclusiones

- Bibliografía

- Capítulo IV - El modelo ANNNI

1- Introducción

2- Modelo y diagrama de fases

3- Aplicación al NaNO_2

4- Reorientación con un número finito ($\neq 2$) de orientaciones

5- Conclusiones

- Bibliografía

- Capítulo V - El modelo "2+4"

1- Introducción

2- El modelo

3- El diagrama de fases

4- Interacción multiespín pura ($J_2 = 0$)

5- Conclusiones

- Bibliografía

- Conclusiones finales

INTRODUCCION GENERAL

Muchos de los hechos básicos de las transiciones de fase y los fenómenos críticos fueron observados hace 50 o 100 años. Sin embargo, en años mucho más recientes otros aspectos han sido descubiertos, lo que ha dado al tema un interés relevante dentro de la Física y la Química.

En los primeros tiempos el interés se centró principalmente en sistemas fluidos y ferromagnéticos (FM), a pesar de que se conocía ya una gran variedad de sistemas que presentaban comportamientos críticos. En el primero de éstos la discusión se focalizaba en sus tres fases (sólido, líquido y vapor), en las curvas de coexistencia de las mismas, en el punto triple (donde coexisten las tres) y en el punto crítico líquido-vapor, por encima del cual no existe diferencia entre las fases líquido y vapor. Por otro lado, el descubrimiento de Andrews de la opalescencia crítica en sus estudios sobre el CO_2 también despertó mucho interés entre los investigadores de la época. Andrews observó que cuando el sistema se aproximaba a una temperatura crítica se volvía opalescente al paso de la luz. Además encontró que este fenómeno se producía independientemente de la longitud de onda con la cual se iluminaba al sistema, lo cual llevaba implícito lo que posteriormente se conoció como la "hipotesis de scaling".

Los desarrollos teóricos de los fenómenos críticos en sistemas fluidos comenzaron en el año 1873 con los trabajos de Van der Waals. Poco más adelante se encontró una fuerte analogía entre sistemas fluidos y sistemas magnéticos. En efecto, la aplicación de un campo magnético h a éstos últimos produce un efecto similar (aumento en la magnetización) al producido al aplicar presión a un fluido (aumento de densidad). También ya se observaba en los sistemas magnéticos

un comportamiento divergente de la susceptibilidad magnética cuando la temperatura se aproximaba a un valor crítico. En 1907, pocos años después de los primeros experimentos de Curie, Hopkinson y otros, Pierre Weiss propuso una explicación para el fenómeno del ferromagnetismo empleando, lo que se dio a llamar, la aproximación de campo medio o molecular. En ésta supuso que cada momento magnético interactúa con el campo promedio creado por los restantes. En 1925 Ising investigó un modelo propuesto por Lenz, consistente en una red de espines que sólo pueden tomar dos orientaciones y que sólo interactúan con sus primeros vecinos. Posteriormente sería introducido también el modelo de Heisenberg, similar al de Ising, pero donde el momento magnético del espín está relacionado con las tres componentes del operador cuántico del espín.

Una era moderna del estudio de las transiciones de fase y los fenómenos críticos surge, según algunos autores, en los años '40 con Guggenheim y su demostración de que la curva de coexistencia de un fluido no era cuadrática, como predecía la aproximación de campo medio, sino cúbica, y con la solución exacta de Onsager del modelo de Ising bidimensional. Según otros autores la era moderna comienza en los años '60 cuando Heller, Benedek y Jacrot (junto con los teóricos Domb, Rushbrooke, Fisher y Marshall) definen ciertas cantidades físicas, los exponentes críticos, y destacan su importancia en el estudio de las transiciones de fase. Posteriormente se encontró que estos exponentes presentan un carácter de universalidad, es decir toman el mismo valor, o uno muy cercano, para una gran variedad de materiales. Esto permitió dividir a los sistemas físicos en clases de universalidad, de acuerdo al siguiente criterio:

- a) la dimensión del espacio,
- b) el número de componentes del parámetro de orden, y
- c) la simetría del sistema.

Sin embargo, las teorías existentes hasta ese momento no daban cuenta en

buena forma de lo que acontecía en las vecindades de los puntos críticos (donde la longitud de correlación se hace infinita). Fue recién con el descubrimiento de la "hipótesis de scaling" y el desarrollo de la teoría del grupo de renormalización, hecha por Wilson en el año 1971, que se llegó a una mejor predicción de la ecuación de estado de los sistemas cerca de los puntos críticos, y se obtuvieron resultados que se hallaban en concordancia con las observaciones experimentales. Pero además de esta técnica existen también otras que, a pesar de no ser tan refinadas, en general pueden dar buena cuenta de las observaciones experimentales. La aproximación de campo medio (que es además un muy buen punto de partida de teorías más exactas) sigue siendo una de las más utilizadas dentro de la literatura, desarrollos de altas y bajas temperaturas, simulaciones numéricas con el método de Monte Carlo, etc..

Por qué la aproximación de campo medio?

Cuando uno se halla dispuesto a estudiar un cierto modelo físico sabe de antemano que, en la mayoría de los casos, puede intentar buscar resultados razonables (que muchas veces terminan siendo buenos y hasta a veces muy buenos) utilizando formalismos sencillos y aproximaciones importantes, o intentar llegar a mejores resultados a costa de utilizar modelos más complejos (con aproximaciones más exactas). En este trabajo hemos elegido el primero de los criterios por lo siguiente: a través de la evaluación de la bondad del método, avalada por la experiencia acumulada en nuestro grupo de trabajo, se sabe que esta aproximación da resultados satisfactorios, aún para regiones cercanas a la de la transición, para interacciones de largo alcance como lo son las dipolares y cuadrupolares. En el caso de interacciones de menor alcance, como la interacción espín-espín, no es de esperar buenos resultados cerca de las transiciones de fase, pero sí de que los rasgos topológicos de los diagramas de fases, lejos de estas regiones, sean suficien-

temente buenos como para poder explicar algunas observaciones experimentales. Esto nos motivó a utilizar la aproximación de campo medio en el estudio de algunos modelos aplicados a sistemas que presentan transiciones de fase del tipo orden-desorden orientacional.

El contenido de este trabajo es el que describimos a continuación. En el capítulo I se da una breve introducción a las transiciones de fases y fenómenos críticos, se clasifican las transiciones sólido-sólido y se describe con detalle las dos técnicas más importantes en el estudio de las transiciones orden-desorden: teoría del grupo de renormalización y aproximación de campo medio o molecular. En el capítulo II se introduce el formalismo y se desarrollan las expresiones de la energía interna, la entropía y la energía libre, y se obtienen los sistemas de ecuaciones para la resolución de los modelos de los dos capítulos siguientes. En el capítulo III se estudia un sistema de moléculas con distribuciones de cargas dadas por sus momentos dipolares y cuadrupolares. El formalismo se aplica a una red cuadrada y a una lineal. En ambos casos se obtienen los diagramas de fases, y para la red lineal se investiga la aparición de un doble pozo de potencial y el desordenamiento local de las moléculas. En el capítulo IV se estudia un sistema magnético tridimensional con interacciones a primeros y segundos vecinos en una dirección (modelo ANNNI). A través de la obtención de los diagramas de fases, se compara el comportamiento de un sistema que puede desordenarse en sólo dos direcciones con aquél que puede desordenarse tomando cualquier orientación en un plano, investigando con detalle la gran cantidad de fases que aparecen y discutiendo la eventual aparición de la "escalera de diablo". Posteriormente el modelo es aplicado al NaNO_2 para explicar la transición ferroeléctrica-modulada-paraeléctrica observada experimentalmente. A continuación se investiga el cambio en la tem-

peratura crítica en un sistema que puede tomar un número finito, mayor que 2, de orientaciones en un plano. En el capítulo V se estudia un sistema magnético tridimensional con interacciones de 2 y 4 cuerpos en una dirección (modelo "2+4") sin correlaciones. Se desarrolla el formalismo, se construye el diagrama de fases y se discute la posible aparición de fases moduladas. Finalmente se estudia un modelo unidimensional con interacción de n cuerpos, para dar cuenta de la transición de primer orden que aparece en el modelo "2+4". Sobre la finalización de este trabajo se presentan las conclusiones más importantes y se da una idea de cómo mejorar los resultados obtenidos.

Como bibliografía se utilizaron los siguientes textos:

- H.Stanley, Introduction to phase transitions and critical phenomena, Clarendon Press (1971).
- C.Domb and M.S.Green eds., Phase transitions and critical phenomena, vol 1, Academic Press, N.Y. (1972).
- B.Hu, Phys. Rep. 91, 233 (1982).

CAPITULO I

INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LAS TRANSICIONES DE FASE

1 TRANSICIONES DE FASE Y FENOMENOS CRITICOS: MAGNITUDES ASOCIADAS

Para la descripción de las propiedades macroscópicas de los sólidos, se usan cantidades tales como la masa, la energía total, el momento magnético, etc.. Para materiales homogéneos es conveniente dividir estas cantidades por su volumen V de modo de obtener la densidad de masa, densidad de energía, magnetización, etc., a las que llamaremos "variables mecánicas". Hay otros ejemplos de variables mecánicas importantes, menos familiares y no tan fáciles de visualizar o definir como las anteriores: la amplitud cuántica de flúidos de Bose, la componente de Fourier de la densidad atómica en un cristal, etc..

Existen además otras cantidades tales como la presión aplicada, la temperatura, el campo externo \vec{h} , etc. que caracterizan el reservorio con el cual el material está en contacto. Estas cantidades son llamadas "campos externos", y en muchos casos el valor de las variables mecánicas está unívocamente determinado si los

valores de los campos externos son especificados.

Dado un conjunto de campos externos, las variables mecánicas adoptan ciertos valores que caracterizan el estado del sistema. Muchos de estos sistemas experimentan cambios cualitativos en su estado, para ciertos valores fijos de los campos externos (cambios finitos de las variables mecánicas para variaciones infinitesimales de los campos aplicados, cambios de simetría, etc.). Esto caracteriza una transición de fase.

Las transiciones de fase pueden ser de primer orden, segundo orden o de orden superior, siendo las más comunes las primeras dos, a las cuales nos referiremos a continuación.

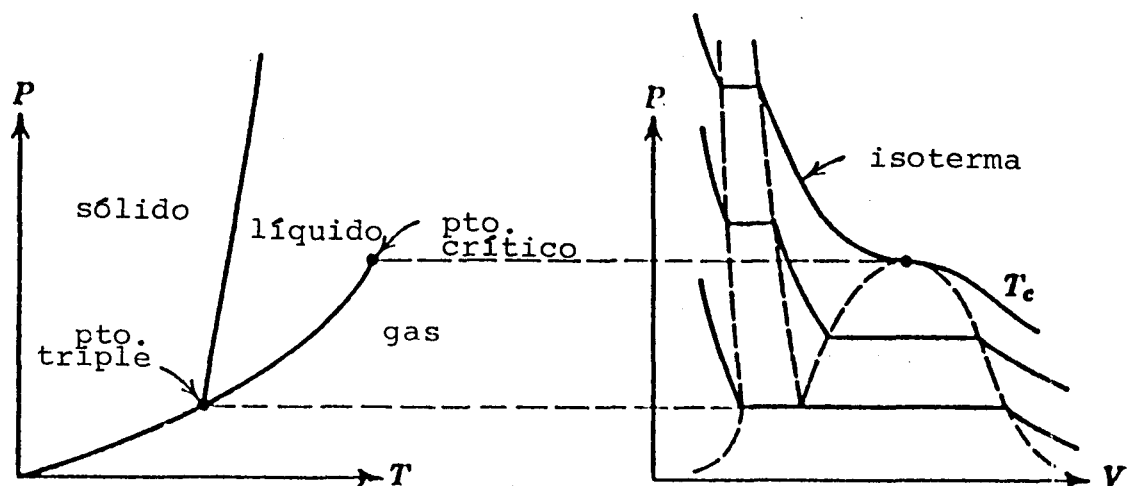


FIGURA I.1. Diagramas P-V y P-T de una sustancia típica.

a) Transiciones de primer orden: la discontinuidad en la primer derivada de la energía libre es la característica esencial de las transiciones de primer orden. Para ejemplificar este tipo de transiciones, nos referiremos a la del sistema líquido-vapor. A $T = 373 \text{ K}$ y $P = 1 \text{ atm}$ la densidad ρ del agua no está fija, pero tiene

la posibilidad de tomar un valor superior (líquido) o un valor inferior (vapor). Esto sucede siempre que (T, P) esté sobre la curva de coexistencia líquido-vapor de la figura I.1. Cuando el sistema pasa de líquido a vapor, experimenta una transición de fase. La curva en el diagrama T, P , llamada línea de transición, termina en el punto (T_c, P_c) . Por encima de este punto, llamado punto crítico líquido-vapor, no existe diferencia entre la densidad del líquido y la del vapor o sea, desaparece la distinción entre líquido y vapor.

En este fenómeno existen dos importantes hechos para remarcar

- a) Durante la transición de fase la presión y la temperatura permanecen constantes.
- b) En la mezcla líquido-vapor, el líquido existe en el mismo estado que en 1 y el vapor en el mismo estado que en 2 de la figura I.2.

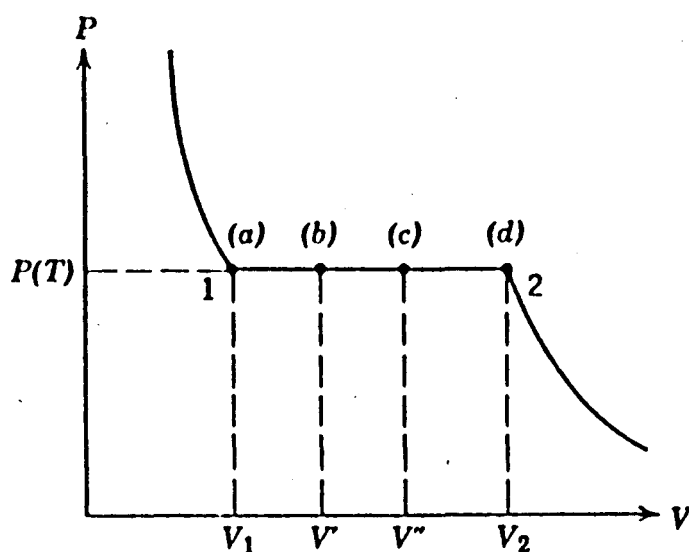


FIGURA I.2. Isoterma que muestra la transición de fase.

Cuando una cierta cantidad de masa líquida se transforma en vapor, el volu-

men aumenta de manera tal que la presión y la temperatura permanezcan constantes, dando lugar a la transición de primer orden.

Sin embargo, como ya dijimos, existe una característica matemática que es común a este tipo de transiciones. Para ilustrarla, consideremos una mezcla líquido-vapor en equilibrio a T y $P(T)$ sobre la curva de transición. La masa del líquido es m_1 y la del vapor m_2 . Como el sistema está en equilibrio, el potencial de Gibbs debe estar en un mínimo. Es decir, que si algún parámetro distinto de T o P varía muy poco, $\delta G = 0$. Variemos la composición de la mezcla en una cantidad δm de líquido a vapor, tal que

$$-\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m . \quad (1.1)$$

El potencial de Gibbs será

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2 , \quad (1.2)$$

donde g_1 y g_2 son los potenciales químicos, independientes de la masa total de las fases (aunque pueden depender de la densidad de las mismas). Si calculamos la variación del potencial de Gibbs

$$\delta G = 0 = -(g_1 - g_2) \delta m , \quad (1.3)$$

la condición de equilibrio nos conduce a

$$g_1 = g_2 . \quad (1.4)$$

Los potenciales químicos $g_1(P, T)$ y $g_2(P, T)$ son funciones de estado del líquido y del vapor respectivamente. En cada fase

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_P = -s \quad (\text{entropía por unidad de masa}) \quad (1.5)$$

$$\left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = v \quad (\text{volumen por unidad de masa}). \quad (1.6)$$

Vemos que la primer derivada de g_1 es distinta de la primer derivada de g_2 a la temperatura y presión de transición

$$\left. \frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial T} \right|_P = -(s_2 - s_1) < 0 \quad (1.7)$$

$$\left. \frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial P} \right|_T = v_2 - v_1 > 0 \quad (1.8)$$

El comportamiento de g_1 y g_2 está representado en la figura I.3.

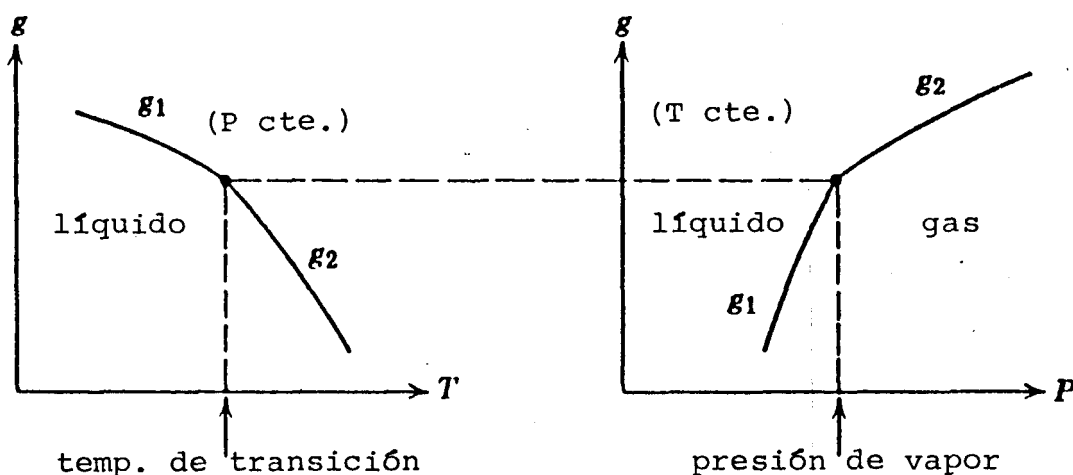


FIGURA I.3. Potenciales químicos g_1, g_2 para las dos fases en una transición de fase de primer orden.

Estas discontinuidades en s y v expresan una emisión o absorción de energía durante el tiempo que dura el cambio de fase (calor latente de transformación). La existencia de un calor latente de transformación es otra característica de las transiciones de primer orden. Si éste es cero, la transición es de orden superior.

b) Transiciones de segundo orden: pueden existir transiciones de fase en las que $s_2 - s_1 = 0$ y $v_2 - v_1 = 0$. En este caso las derivadas primeras del

potencial químico son continuas y la transición deja de ser de primer orden para ser de segundo orden o de un orden superior.

Un ejemplo de transiciones de fase de segundo orden es la del estado ferromagnético al paramagnético en materiales como el hierro o níquel. En este caso el vector magnetización \vec{m} no está fijo cuando el campo externo aplicado h es 0, pudiendo apuntar en diferentes direcciones. Cuando la temperatura alcanza un cierto valor crítico, llamado temperatura de Curie, el vector magnetización se hace cero (figura I.4).

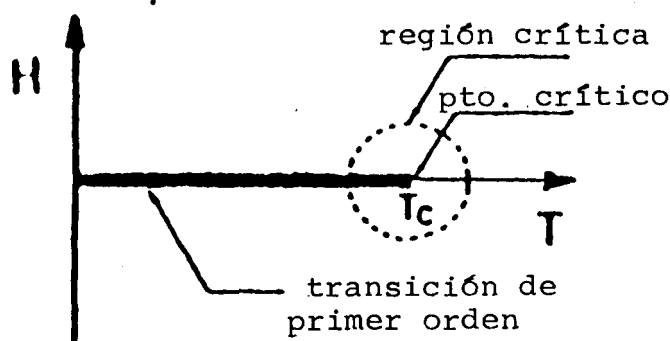


FIGURA 4. Diagrama de fase en un modelo de Ising (equivalente al de un imán).

La línea OC es análoga a la curva de la figura 1. El punto ($T = T_c$, $h = 0$) es el punto crítico ferromagnético. Para $T < T_c$ el material es ferromagnético y $m \neq 0$ con $h = 0$, y para $T > T_c$ el material se vuelve paramagnético y $m = 0$ cuando $h = 0$. En este tipo de transición, de segundo orden, la magnetización m varía suavemente y en forma continua con la temperatura.

Así como las transiciones de primer orden se caracterizan por presentar una discontinuidad en la derivada primera del potencial termodinámico, las de segundo orden la presentan en las derivadas segundas, esto es en

$$C_H = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \Big|_H \quad (1.9)$$

$$\chi_T = -\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \Big|_T \quad (1.10)$$

(C_H es el calor específico, a campo magnético constante y χ_T la susceptibilidad magnética isotérmica con campo externo 0).

Hasta aquí hemos hablado fundamentalmente de dos rasgos esenciales en los diagramas de fases: las líneas de transición y los puntos críticos. Otro concepto importante en la descripción de las transiciones de fase es el parámetro de orden. Este parámetro mide el apartamiento de la variable mecánica asociada a la transición en la configuración ordenada (de menor simetría) respecto de la totalmente desordenada (máxima simetría). Ejemplos de éstos son: la magnetización m en materiales ferromagnéticos, la diferencia de densidades $\rho_L - \rho_G$ en la curva de coexistencia líquido-vapor de la figura III.1, etc..

A los fenómenos que ocurren en las cercanías de las líneas críticas se los llama "fenómenos críticos". Fenómenos de este tipo se ven dominados por las fluctuaciones. Esto es consecuencia de que la respuesta del sistema diverge para pequeñas excitaciones, y se traduce en el hecho de que la longitud de correlación se hace infinita en el punto crítico.

Además de los puntos críticos y los parámetros de orden ya mencionados, existen muchos otros. Por ejemplo el punto crítico superfluido (el punto λ) del helio líquido, cuyo parámetro de orden es la amplitud cuántica de los átomos, el punto crítico de superconductividad en metales y aleaciones, cuyo parámetro de orden asociado es la amplitud cuántica de los electrones, etc..

Dentro del estudio de los fenómenos críticos, tiene un interés relevante un conjunto de índices llamados exponentes críticos. Estos coeficientes caracterizan el comportamiento de ciertas magnitudes físicas cerca del punto crítico, y es

usualmente importante conocer sus valores para entender el comportamiento del sistema. Damos a continuación una definición general y precisa de un exponente crítico que describe el comportamiento de una función general $f(\epsilon)$ (cerca del punto crítico), donde

$$\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c} . \quad (1.11)$$

Supongamos que la función $f(\epsilon)$ es positiva y continua para valores de ϵ positivos suficientemente pequeños, y que el límite

$$\lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\epsilon)}{\ln \epsilon} \quad (1.12)$$

existe. El límite λ es el llamado exponente crítico asociado a la función $f(\epsilon)$, esto significa $f(\epsilon) \sim \epsilon^\lambda$. En general $f(\epsilon)$ será una función de la forma

$$f(\epsilon) = A\epsilon^\lambda (1 + B\epsilon^y + \dots) \quad [y > 0] . \quad (1.13)$$

Suficientemente cerca del punto crítico, se ve experimentalmente que el término ϵ^λ domina la serie, por lo que el interés se halla centrado en obtener el valor de λ .

Como ejemplo, damos aquí la lista de exponentes críticos para el caso del ferromagnetismo.

1- Magnetización (β)

$$\begin{aligned} M &= \left. \frac{\partial F}{\partial H} \right|_T , \\ M &\propto (T_c - T)^\beta . \end{aligned} \quad (1.14)$$

2- Magnetización vs. campo aplicado (δ)

$$M \propto H^{1/\delta} . \quad (1.15)$$

3- Calor específico (α, α')

$$C = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

$$C \propto \begin{cases} A_+(T - T_c)^{-\alpha} + B_+ & \text{si } T > T_c \\ A_-(T_c - T)^{-\alpha'} + B_- & \text{si } T < T_c \end{cases} \quad (1.16)$$

4- Susceptibilidad (γ, γ')

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_{H=0} ,$$

$$\chi \propto \begin{cases} c_+(T - T_c)^{-\gamma} & \text{si } T > T_c \\ c_-(T_c - T)^{-\gamma'} & \text{si } T < T_c \end{cases} \quad (1.17)$$

5- Función de correlación (η)

$$\Gamma(x) \propto \langle S(x)S(0) \rangle ,$$

$$\Gamma(x) \propto -|x|^{-(d-2-\eta)} \quad \xi \gg |x| \gg a \quad (1.18)$$

6- Longitud de correlación (ν, ν') ($|x| \rightarrow \infty$)

$$\Gamma(x) \propto e^{-|x|/\xi} ,$$

$$\xi \propto \begin{cases} f_+(T - T_c)^{-\nu} & \text{si } T > T_c \\ f_-(T_c - T)^{-\nu'} & \text{si } T < T_c \end{cases} \quad (1.19)$$

No todos los exponentes críticos son independientes entre sí. Esto es una consecuencia de las relaciones de "scaling" (a las cuales nos referiremos con detalle más adelante). Por ejemplo es sencillo ver que la magnetización es invariante ante el cambio $(T_c - T) \rightarrow \lambda (T_c - T), M \rightarrow \lambda^\beta M$. La hipótesis de scaling lleva a que sólo algunos exponentes sean independientes. Los restantes pueden ser hallados a través de las relaciones de scaling.

2 CLASIFICACION DE LAS TRANSICIONES DE FASE SOLIDO-SOLIDO

En este trabajo se considerarán sólo transiciones de fase de estado sólido, y que por tal motivo no involucran cambios en la composición química.

A esas transiciones de fase las separaremos principalmente en dos grupos:

a) TRANSICIONES ESTRUCTURALES

Las transiciones de fase estructurales sólido-sólido se dividen en dos tipos: reconstructivas y de desplazamiento.

En las primeras, la estructura luego de la transición es tan diferente a la primitiva, que el camino de transformación sólo puede ser efectuado desintegrando una estructura en pequeñas unidades y construyendo una nueva a partir de las mismas. Obviamente durante la transformación ocurren rompimientos de ligaduras y grandes desplazamientos de los constituyentes. Ejemplo: la fase α del Fe_2SiO_4 o Ni_2SiO_4 puede convertirse por este camino en la fase γ .

En el caso de las transformaciones de desplazamiento, el corrimiento de los átomos es pequeño y la posición a la cual va cada uno está claramente definida. El cambio de estructura se propaga a través del cristal tal como lo hace una onda térmica. En este caso no hay roturas de ligaduras y tampoco se forman nuevas. La nueva estructura puede ser encontrada a partir de la vieja por un proceso continuo y ordenado de los desplazamientos atómicos. El camino de una estructura a la otra es reversible para los átomos individuales. El cuarzo (SiO_2) experimenta este tipo de transiciones de fase.

b) TRANSICIONES DE ORDEN-DESORDEN ORIENTACIONAL

Este es el tipo de transiciones a las que nos referiremos en este trabajo. Estas se producen en estructuras que contienen pequeñas moléculas o iones moleculares

que pueden cambiar su orientación, ya sea en un plano o en el espacio (suele suceder que junto con el cambio de orientación haya pequeños desplazamientos de átomos). Los cambios de orientación de las moléculas ocurren en general debido al aumento de la temperatura. Pero no sólo las moléculas pueden cambiar su orientación. En ciertos metales o aleaciones los momentos del espín del electrón también varían su orientación, tomando los valores $\pm 1/2$, debido a la agitación térmica.

Entre los ejemplos de reorientación molecular se encuentran el NaNO_2 , cuyo momento dipolar eléctrico se reorienta dando lugar a distintas fases (entre ellas a fases moduladas), el N_2 adsorbido sobre grafito, cuyo momento cuadrupolar eléctrico se reorienta, etc.. En el caso de reorientación de espines algunos ejemplos son: compuestos binarios como Ag_3Mg , CuAu , TiAl_3 , etc., tierras raras como Eu , CeSb , etc..

Existen otros tipos de transiciones, que en general son combinaciones de las dos ya mencionadas. Estas son:

1- Orden-desorden sustitucional: hay intercambio de átomos al azar por difusión.

2- Martensítica: hay gran desplazamiento. Los entornos de un punto cualquiera de la red antes y después de la transformación son totalmente distintos. Es irreversible. No hay difusión.

3- "Hydrogen-hopping": Cambios de orden-desorden de átomos de hidrógeno en el doble pozo de un puente de hidrógeno. Pequeños desplazamientos de otros átomos.

3 GRUPOS DE RENORMALIZACION: HIPOTESIS DE SCALING Y UNIVERSALIDAD

Las transiciones de fase y los fenómenos críticos han sido investigados desde distintos puntos de vista y utilizando distintas aproximaciones, por lo que antes de abordar la aproximación de campo medio (que es la usada en este trabajo) es conveniente mencionar una técnica de suma utilidad como es la de grupos de renormalización.

Sin duda el hecho más importante dentro del estudio de los fenómenos críticos es que el comportamiento del sistema se ve dominado por las fluctuaciones. La mecánica estadística asegura que las pequeñas fluctuaciones de los parámetros termodinámicos tienen una distribución Gaussiana. Más aún, la probabilidad de un estado está relacionada con su entropía a través de la relación de Boltzmann $w = e^s$. En el estado de equilibrio la entropía es un máximo, y para pequeños apartamientos del equilibrio, puede ser representada por una forma cuadrática de las variables que describen el apartamiento. Cerca de un punto crítico las fluctuaciones se vuelven no Gaussianas. Si uno piensa en la curva de equilibrio líquido-vapor (ver figura I.1) existen dos valores de la densidad igualmente probables. Esto significa que la función de distribución de probabilidad tiene la forma de dos picos Gaussianos centrados en sus correspondientes densidades de equilibrio. A medida que el sistema se aproxima al punto crítico los valores de equilibrio de las densidades se aproximan entre sí. Cuando la distancia entre los picos se hace del mismo orden que sus anchos, la distribución se desvía inevitablemente de la forma Gaussiana. Esto se halla conectado con el hecho de que la longitud de correlación de las fluctuaciones se hace infinita en el punto de transición. El sistema no puede ser dividido en subsistemas estadísticos independientes, como

es supuesto en la derivación de la distribución Gaussiana.

Sin embargo, no todas las cantidades fluctúan de esta manera cerca de la transición de fase. Dos ejemplos de aquéllas que no lo hacen son la densidad de carga en un metal cerca del punto de Curie (donde las fuerzas Coulombianas tapan las fluctuaciones) y la densidad total de un líquido de dos componentes cerca del punto crítico de mezcla.

A las cantidades cuya longitud de correlación se vuelve infinita en el punto de transición se las llama cantidades que fluctúan anómalamente. Las propiedades de las fluctuaciones están completamente descritas por un conjunto de funciones de correlación del tipo

$$\langle A_i(x) A_k(x') \rangle , \quad (1.20)$$

donde las A_i pertenecen al conjunto de las cantidades que fluctúan anómalamente. Suponiendo que los campos de fluctuaciones no tengan otra característica espacial que no sea la longitud de correlación, y como ésta diverge en el punto de transición, un cambio en todas las longitudes por un mismo factor equivale a tener una nueva unidad de longitud. Si caracterizamos a cada cantidad $A(x)$ por su dimensión Δ_A , en la transformación de escala tenemos

$$A(b\vec{x}) \longrightarrow b^{-\Delta_A} A(\vec{x}) . \quad (1.21)$$

Esta ley de transformación representa en forma matemática la "hipótesis de scaling". Físicamente es posible establecer la hipótesis de scaling para el potencial de Gibbs de un sistema magnético como sigue. Escribamos $G(T, H) \rightarrow G(\epsilon, H)$ donde $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ es la temperatura reducida, y supongamos que la función G no tiene términos no-singulares. La hipótesis de scaling estática establece que el potencial de Gibbs $G(\epsilon, H)$ es una función homogénea generalizada, lo que es equivalente a decir que existen dos parámetros, que llamaremos a_ϵ y a_H , tal que se cumple

$$G(\lambda^{a_\epsilon} \epsilon, \lambda^{a_H} H) = \lambda G(\epsilon, H) \quad (1.22)$$

para todo valor de λ . Todos los exponentes críticos pueden ser expresados en términos de los a_ϵ y a_H , de manera que si podemos especificar ambos, inmediatamente podemos obtener todos los exponentes críticos.

Por otro lado, el hecho de que la respuesta del sistema diverja para pequeñas excitaciones, traducida en el hecho de que la longitud de correlación se hace infinita en el punto crítico, hace razonable pensar que los exponentes críticos deben ser poco sensibles a los detalles del potencial de interacción y que su valor está determinado por características más globales como la dimensionalidad del espacio, simetrías del Hamiltoniano, rango del potencial, etc.. Esta afirmación es lo que se conoce con el nombre de "hipotesis de universalidad" y fue propuesta por Kadanoff [1,2].

Para intentar explicar de forma más cualitativa el argumento utilizado por Kadanoff, consideraremos el modelo de Ising. Este modelo supone que en cada sitio de la red cristalina se ubican espines que pueden interactuar sólo con sus primeros vecinos, a través de un acoplamiento dado por la constante J . Los espines solo pueden tomar los valores ± 1 . El Hamiltoniano de Ising, en presencia de un campo externo h , se escribe como

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i, \quad (1.23)$$

donde la suma sobre j se hará desde el sitio $i - 1$ al sitio $i + 1$. En unidades de la constante de red, Kadanoff consideró el agrupamiento de los sitios iniciales en bloques (llamados bloques de Kadanoff) de tamaño L , por lo que el problema se redujo a otro similar pero ahora con constante de red L . Si llamamos ξ a la longitud de correlación, cerca del punto crítico se puede encontrar un L que satisfaga

$$1 \ll L \ll \xi. \quad (1.24)$$

Ahora cada bloque contiene muchos espines fuertemente correlacionados, que en su mayoría apuntan en la misma dirección. Esto permite asociar al bloque una variable μ_α que juegue el rol del espín del bloque. Estos bloques estarán correlacionados entre sí, pero si la hipótesis de universalidad es correcta, es de esperar que las correlaciones entre los μ_α tengan la misma estructura que las de los S_i . El proceso se realiza sucesivamente, hasta obtener los llamados puntos fijos (cantidades que no cambian al aplicar la transformación). El planteo matemático de la aplicación de las hipótesis de scaling y universalidad se encuentra desarrollado en la teoría de "grupos de renormalización" y fue hecho por Wilson y Wilson y Fisher [3-6].

4 LA APROXIMACION DE CAMPO MEDIO O MOLECULAR

Otras de las técnicas importantes, la que utilizaremos a lo largo de este trabajo, es la aproximación de campo medio o molecular (MFA). La MFA es el camino más simple para obtener información sobre el diagrama de fases. Esta aproximación suele ser insuficiente cerca de la transición de fase, donde el efecto de las correlaciones es tanto más importante cuanto menor es el rango de las interacciones. Sin embargo, este formalismo describe en forma apropiada las fases ordenadas por debajo de las transiciones y la topología del diagrama de fases.

Pierre Weiss inventó el concepto de campo promedio en 1907, por analogía con la teoría de gases no ideales de Van der Waals. El propósito principal de Weiss fue expresar el campo total sobre cada partícula como la suma del campo medio de las demás (campo molecular) más el campo externo aplicado a la muestra.

Como ejemplo, consideramos el modelo de Ising con interacción magnética entre espines.

Escribiendo el Hamiltoniano de Ising

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - h \sum_i S_i , \quad (1.25)$$

se puede pensar que el espín del sitio i -ésimo siente un campo \mathcal{H}_i , donde

$$\mathcal{H}_i = \sum_j J_{ij} S_j + h . \quad (1.26)$$

La energía está así formada por $-\sum_i S_i \mathcal{H}_i$ (donde habrá que tener cuidado de incluir el factor $1/2$ en la interacción espín-espín, de manera de no contar dos veces la misma interacción). El campo medio es

$$\langle \mathcal{H}_i \rangle = \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle + h . \quad (1.27)$$

De esta manera la aproximación de Weiss consiste en suponer que el campo en el sitio i es $\langle \mathcal{H}_i \rangle$ independientemente de la orientación S_i . Entonces sucede, cuando $h = 0$, que si los espines no interactúan entre sí, este campo no existe. Si están orientados al azar, los efectos mutuos se cancelan. Sólo puede haber un campo molecular promedio si hay alguna polarización promedio, que dé lugar a un campo que a su vez aumente la polarización, y así sucesivamente. Por supuesto, este mecanismo de cascada se ve limitado por la energía térmica que actúa en el sentido de desordenar al sistema.

La teoría de Weiss es claramente una aproximación, ya que si el espín del sitio i está para arriba, sus vecinos tendrán mayor tendencia a estar hacia arriba que el promedio, debido a la interacción con aquél. Esto da lugar a correlaciones entre espines, que son despreciadas en esta aproximación.

Sin embargo, el mecanismo de cascada antes mencionado hace que el efecto sea cooperativo, de modo que cada espín detecta en forma directa o indirecta

(a través de cierto número de intermediarios) la orientación de un gran número de espines. Cuando el alcance de la interacción crece (como es el caso de los multipolos), el número de interacciones crece, lo que hace que el efecto de las fluctuaciones se vea disminuido.

A esta altura es necesario establecer un criterio para estimar la bondad de la MFA en función del alcance de la interacción. Esto ha sido considerado esencialmente por dos caminos distintos: uno fenomenológico y otro riguroso.

El enfoque fenomenológico se debe a Ginzburg [7], y establece que la MFA falla cuando las fluctuaciones son del mismo orden de magnitud que los parámetros de orden. Para aplicar el criterio de Ginzburg, se compara la energía global del sistema con la energía debida a las correlaciones. Algunos ejemplos son: en el estudio del He líquido surge que la MFA no es aplicable en el rango donde el calor específico presenta una anomalía. En el estudio de la superconductividad el criterio explica por qué no se han observado correcciones debido a las fluctuaciones en la teoría BCS. Por último el resultado para interacciones ferroeléctricas dipolo-dipolo es más incierto, pero es de esperar que la aproximación sea suficientemente buena.

El enfoque riguroso comienza con una serie de trabajos de Kac et al. [8], Uhlenbeck et al. [9], Hemmer et al. [10] y Hemmer [11], donde es considerado un fluido unidimensional con un potencial de interacción de a pares. Ellos llegan a la conclusión que la teoría de Van der Waals (que es una teoría de campo medio) es exacta en el límite de un potencial infinitamente débil, con un rango infinitamente largo.

En el caso de las interacciones entre espines, si bien no hay que esperar muy buenos resultados cerca de la transición de fase, sí es de esperar que los diagramas de fase sean similares a los que se obtienen con teorías más rigurosas, sobre todo en zonas de temperaturas mucho menores que la temperatura crítica, donde las

fluctuaciones son prácticamente despreciables.

BIBLIOGRAFIA

- 1- L.P.Kadanoff, *Physics* **2**, 263, (1966).
- 2- L.P.Kadanoff, W.Götze, D.Hamblen, R.Hetch, E.A.S.Lewis, V.V. Palciauskas, M.Rayl, J.Swift, D.Aspnes and J.Kane, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 395, (1967).
- 3- K.J.Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3174, (1971).
- 4- K.J.Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3184, (1971).
- 5- K.J.Wilson, *Phys. Rev. Letter* **28**, 548, (1972).
- 6- K.J.Wilson and M.E.Fisher, *Phys. Rev. Letter* **28**, 240, (1972).
- 7- V.L.Ginzburg, *Soviet Phys. Solid State* **2**, 1824, (1960).
- 8- M.Kac, G.E.Uhlenbeck, and P.C.Hemmer, *J. Math. Phys.* **4**, 216, (1963).
- 9- P.C.Hemmer, M.Kac, and G.E.Uhlenbeck, *J. Math. Phys.* **5**, 60, (1964).
- 10- P.C.Hemmer, *J. Math. Phys.* (1964).
- 11- P.C.Hemmer, and J.L.Lebowitz, *Phase Transitions and Critical Phenomena Phenomena*, vol. 5B, C.Domb and M.S.Green (eds.), Academic Press, (1976).

Como bibliografía general se utilizarón los siguientes textos:

- S.Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena*, Benjamin, (1976).
- K.Huang, *Statistical Mechanics*, J. Willey and Sons, N.Y. (1963).
- B.Hu, *Introduction to Real Space Renormalization Group Methods*, *Phys. Rep.* **91**, 233, (1982).
- H.Megaw, *Crystal Structure*, W. B. Sanders (1973).
- A.Z.Patashinskii and V.L.Pokrovskii, *Theory of Phase Transitions*, *International Series of Natural Phylosophy*, T. Haar, (1979).

- D.Mattis, The Theory of Magnetism II, Serie in Solid State Science, Springer, (1985).
- R.Brout, Phase Transitions, Benjamin, (1965).
- H.E. Stanley, Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena, R. Clarendon Press, (1971).
- J.Hernando, Tesis de Doctorado, UBA (1984).

CAPITULO II

EL FORMALISMO

1 INTRODUCCION

Para el estudio de las transiciones de fase de orden-desorden orientacional utilizamos un formalismo de mecánica estadística clásica, donde las distribuciones de carga de las moléculas son representadas por momentos multipolares reorientables y los espines de electrón por sus momentos magnéticos. Este formalismo será aplicado a un sistema formado por moléculas que pueden reorientarse de manera continua y a un sistema de espines que pueden tomar sólo dos orientaciones. La orientación más probable y el grado de desorden, dado por la agitación térmica, de las moléculas (espines) estarán dados por un conjunto de funciones de distribución continuas (discretas) n_i . A través de estas funciones pueden obtenerse los valores medios de los momentos multipolares de las moléculas o espines (momentos multipolares medios y magnetización, respectivamente).

Para describir el comportamiento del sistema, alcanza con obtener la función de partición Z , en nuestro caso en el conjunto canónico, ya que toda la termodinámica puede ser obtenida a partir de relaciones que involucran a Z . Sin

embargo, no es sencillo obtener una expresión analítica de Z en sistemas donde los constituyentes interactúan entre sí, y es necesario, en general, hacer algunas aproximaciones para dar cuenta del comportamiento físico del sistema. Una primera aproximación, que resulta ser de suma utilidad, es suponer que el sistema (en general nos referiremos a redes cristalinas) presenta una cierta periodicidad. Esto es, el cristal está formado por un conjunto muy grande de agrupamientos de N partículas (las celdas unidad) que se repiten en el espacio. El conjunto de todas las partículas correspondientes a la i -ésima de la celda unidad (o sea, las que están relacionadas unas con otras a través de traslaciones de la red) constituyen la i -ésima subred. Todos los multipolos (espines) de la misma subred tendrán la misma orientación promedio, y por lo tanto el campo que siente cada uno de éstos es el mismo.

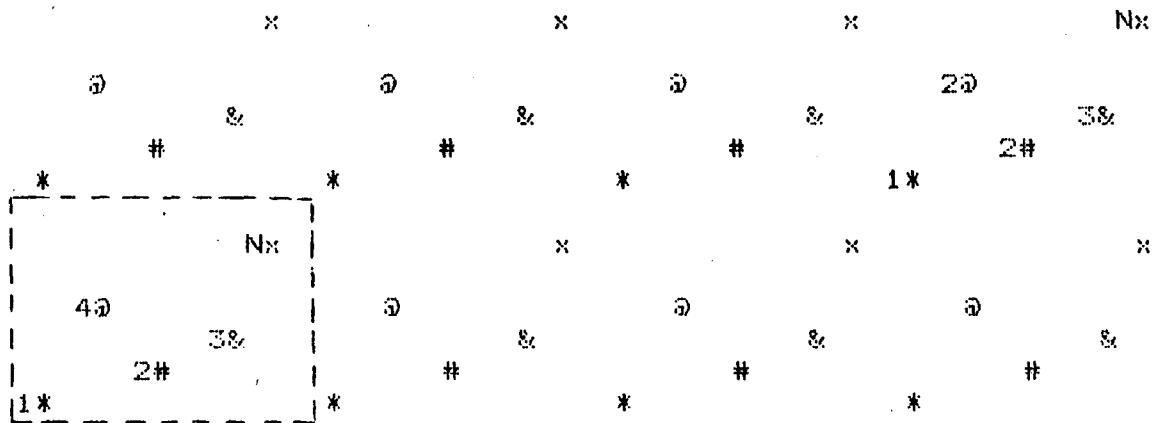


FIGURA II.1. Esquema de una estructura con N subredes.

El interés de este trabajo se halla centrado en la obtención de los diagramas de fases, es decir en poder determinar la fase más estable bajo ciertas condiciones

externas. Para esto se requiere conocer la energía libre de Helmholtz (F) para las distintas posibles configuraciones, a distintas temperaturas, de manera de incluir en el diagrama de fases las más estables (las de menor F). Como al sistema lo consideramos dividido en bloques (las celdas unidad) que se repiten a través del cristal, bastará conocer la F de cualquiera de estos bloques para determinar la mayor o menor estabilidad de las distintas fases.

En lo que sigue de este capítulo se describirán las cantidades involucradas en los cálculos. Todas las relaciones que se deriven corresponden a interacciones de a pares (el caso de interacciones de cuatro cuerpos será estudiado con detalle en el capítulo V). Además, cada item desarrollado estará explicitado para el caso de *i*) moléculas reorientables y *ii*) espines reorientables.

2 LA ENERGIA INTERNA

i) Energía electrostática de una red de multipolos

Dada una distribución de cargas $\rho(x)$ situada en el entorno de un origen de coordenadas, los momentos multipolares vienen dados por

$$t_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \int x_{\alpha_1} \dots x_{\alpha_n} \rho(\vec{x}) d^3x . \quad (2.1)$$

El caso $n = 0$ corresponde a la carga total q , el caso $n = 1$ al momento dipolar \vec{p} , etc..

En presencia de un potencial externo $\phi(\vec{x})$, la energía electrostática será

$$W = \int \rho(\vec{x}) \phi(\vec{x}) d^3x . \quad (2.2)$$

Si $\phi(\vec{x})$ es un potencial que varía suavemente en la región donde $\rho(\vec{x})$ toma un valor apreciable, puede ser desarrollado en serie de Taylor

$$\phi(\vec{x}) = \phi(0) + \vec{x} \vec{\nabla} \phi(0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \Big|_{\vec{x}=0} + \dots \quad (2.3)$$

Reemplazando 2.3 y 2.1 en 2.2, se obtiene que la energía electrostática en función de los momentos multipolares es

$$W_T = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}}{k!} \frac{\partial^k}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_n} \phi(\vec{x}) \Big|_{\vec{x}=0} \quad (2.4)$$

$\partial/\partial \alpha_1$ denota la derivada parcial con respecto a la componente α_1 de \vec{x} .

Calculemos ahora la energía debida a la interacción entre las moléculas. Si a cada distribución de carga la representamos por sus momentos multipolares, el potencial en un punto \vec{x} debido a estas distribuciones será:

$$\phi(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\{R_j\}}' \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-1)^p}{p!} t_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^j \frac{\partial^p}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_p} \left\{ \frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}'|} \right\}_{\vec{x}'=\vec{R}_j} \quad (2.5)$$

La prima en la sumatoria sobre el conjunto de vectores indica que si el punto \vec{x} , donde se calcula el potencial, coincide con una de las fuentes, esa fuente debe ser excluida. El vector \vec{R}_j es la posición de una partícula cualquiera dentro del cristal.

Para calcular la energía total W_T conviene imaginar que la distribución de carga se construye mediante un número muy grande de pasos, en cada uno de los cuales se trae desde el infinito a cada \vec{x} , simultáneamente, una fracción λ de la carga $\rho(\vec{x})$. Esto asegura que en cada instante haya en cada sitio la misma fracción λ de la carga final. A continuación se calcula el trabajo necesario para pasar de una distribución del tipo $\lambda t_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^j$ a otra $(\lambda + d\lambda) t_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^j$, es decir

$$dW = \sum_{\{R_j\}}' \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^j}{k!} \frac{\partial^k}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_k} \phi(\vec{R}_j, \lambda) d\lambda \quad (2.6)$$

Como las magnitudes dependientes de λ son funciones homogéneas de grado 1, la integración en λ entre 0 y 1 es inmediata, y se obtiene

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\{R_j\}}' \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^j}{k!} \frac{\partial^k}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_k} \phi(\vec{R}_j) \quad (2.7)$$

Dada la periodicidad del cristal en lugar de R_j podemos asignar a cada partícula un índice i , que rotule la subred, y una terna $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ que de la ubicación dentro de la subred. Reemplazando $\phi(\vec{x})$ de 2.5 en 2.7 obtenemos que la energía total es

$$W = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k,p=0}^{\infty} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\vec{\sigma}} t_{i,\alpha_1\dots\alpha_k}^{\vec{\sigma}} \frac{(-1)^p}{p!k!} \sum_{\vec{\lambda}} t_{j,\beta_1\dots\beta_p}^{\vec{\lambda}} \times \frac{\partial^{k+p}}{\partial\alpha_1\dots\partial\alpha_k\partial\beta_1\dots\partial\beta_p} \left(\frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_m^j|} \right)_{\vec{x}=\vec{r}_n^i} \quad (2.8)$$

Esta expresión es totalmente general y para poder manejarla se deberán hacer algunas aproximaciones. Introduzcamos el volumen de la celda v ($v = V/N$, donde V es el volumen del cristal y N el número de celdas unidad en el mismo). Escribiendo la densidad de momento multipolar $T = t/v$ y teniendo en cuenta que $T_j^{\vec{\lambda}}$ no depende de la posición de la celda $\vec{\lambda}$ (en una misma subred todas las distribuciones de carga son las mismas), es posible obtener una expresión simplificada de la energía electrostática

$$W \equiv W_T - W_{qq} = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{k,p=0}^{\infty} \sum_{i,j=1}^N \frac{(-1)^p}{p!k!} T_{i,\alpha_1\dots\alpha_k} T_{j,\beta_1\dots\beta_p} S_{ij,\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p} \quad (2.9)$$

donde los $S_{ij,\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p}$ son las llamadas sumas reticulares y están dados por

$$S_{ij,\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p} = \frac{v}{4\pi} \sum \partial_{\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p} \left(\frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_m^j|} \right) \Big|_{\vec{x}=\vec{r}_n^i}, \quad (2.10)$$

con $\partial_{\alpha_1\dots\alpha_k\beta_1\dots\beta_p} = \frac{\partial^{k+p}}{\partial\alpha_1\dots\partial\alpha_k\partial\beta_1\dots\partial\beta_p}$. La energía de interacción carga-carga W_{qq} se ha descontado ya que no afecta la orientación de la molécula.

Los coeficientes $S_{ij,\alpha}$ y $S_{ij,\alpha\beta}$ dependen de la forma del cristal, pues son sumas de series condicionalmente convergentes. Estas magnitudes corresponden a cristales perfectos. En los cristales reales existen efectos de superficie que hacen que los campos internos (dados por las sumas reticulares) sean independientes de

la forma. Estos efectos superficiales son equivalentes a los de cortocircuitar un cristal perfecto [1], de modo que los cálculos de las S deben ser realizados teniendo en cuenta este hecho. Las $S_{ij,\alpha\beta}$ pueden ser reemplazadas por otras cantidades llamadas "factores de Lorentz" $f_{ij,\alpha\beta}$, a través de la relación

$$f_{ij,\alpha\beta} = \frac{v}{4\pi} [S_{ij,\alpha\beta}] - \delta_{\alpha_3} \delta_{\beta_3} \quad (2.11)$$

Estos factores sólo dependen de la estructura cristalina y no de la forma.

Hasta aquí los desarrollos de la energía electrostática fueron generales para cualquier tipo de distribución de carga. Sin embargo, las distribuciones que serán utilizadas a lo largo de este trabajo son aquéllas que contienen momentos dipolares (que serán equivalentes a los momentos magnéticos del espín del electrón) y cuadrupolares. De acuerdo a esto, podemos reescribir la energía electrostática de la siguiente manera

$$4\pi\epsilon_0 W = -\frac{1}{2} \sum_{lm,\alpha\beta} p_{l,\alpha} p_{m,\beta} S_{lm,\alpha\beta} + \frac{1}{8} \sum_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} Q_{l,\alpha\beta} Q_{m,\gamma\delta} S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{1}{2} \sum_{lm,\alpha\beta\gamma} p_{l,\alpha} Q_{m,\beta\gamma} S_{lm,\alpha\beta\gamma} \quad (2.12)$$

Si el sistema es mantenido a 0 K, los valores de \vec{p} y \vec{Q} están fijos, es decir no fluctúan. Al aumentar la temperatura los momentos multipolares comienzan a fluctuar alrededor de un valor medio. En la MFA lo que interesa es este valor medio, que se obtiene pesando los valores instantáneos con la función de distribución de probabilidades $n_l(\varphi)$, e integrando sobre todas las orientaciones posibles.

A lo largo de este trabajo supondremos que las moléculas pueden reorientarse solamente en un plano. Sea φ el ángulo que forma el eje de la molécula con una dada dirección fija (en general será el eje x). Cabe mencionar que la función $n_l(\varphi)$ satisface la condición de normalización

$$\int_0^{2\pi} n_l(\varphi) d\varphi = 1 . \quad (2.13)$$

El valor medio del momento dipolar estará dado por

$$\begin{aligned} \vec{p}_l &= \int_0^{2\pi} \mu (\cos \varphi \vec{e}_x + \text{sen} \varphi \vec{e}_y) n_l(\varphi) d\varphi \\ &\equiv \int_0^{2\pi} \mu \sum_{\alpha=1}^2 c_\alpha(\varphi) \vec{e}_\alpha n_l(\varphi) d\varphi , \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde μ es el módulo del valor instantáneo del momento dipolar (de ahora en adelante suponemos que todas las moléculas son iguales, de modo que suprimimos el subíndice l en el módulo de \vec{p} y en las componentes $Q_{\alpha\beta}^0$ correspondientes al tensor cuadrupolar en la orientación $\varphi = 0$), $c_1 = \cos \varphi$, $c_2 = \text{sen} \varphi$ y \vec{e}_1 y \vec{e}_2 los versores en la dirección x e y respectivamente.

El tensor del momento cuadrupolar será

$$\vec{Q}_l = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\text{sen} \varphi \\ \text{sen} \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{xx}^0 & Q_{xy}^0 \\ Q_{yx}^0 & Q_{yy}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \text{sen} \varphi \\ -\text{sen} \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

siendo sus componentes

$$Q_{l,\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} Q_{\gamma\delta}^0 a_{\alpha\gamma}(\varphi) a_{\beta\delta}(\varphi) , \quad (2.16)$$

con

$$\{a_{\alpha\beta}\} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\text{sen} \varphi \\ \text{sen} \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} . \quad (2.17)$$

Los valores medios de las componentes son

$$Q_{l,\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} Q_{\gamma\delta}^0 \int_0^{2\pi} a_{\alpha\gamma}(\varphi) a_{\beta\delta}(\varphi) n_l(\varphi) d\varphi . \quad (2.18)$$

Para poder evaluar la energía electrostática es necesario conocer, además de las funciones de distribución $n_l(\varphi)$, los valores numéricos de las sumas 2.10. Esto es posible a través de un programa de cálculo que evalúa dichas cantidades por el método de "sumas por planos" [2,3].

ii) Energía Magnética de una red de espines

Una vez obtenida la expresión de la energía electrostática para un sistema de moléculas con momentos multipolares reorientables es sencillo, a partir de esta expresión, deducir el término de energía magnética para interacciones entre espines, reasignando determinados valores a ciertas cantidades. Esto se hace como sigue. Llamemos $W_{i,000;h,\lambda_1\lambda_2\lambda_3}$ a la energía de interacción entre el espín de la subred i en la celda $0,0,0$ y el espín de la subred h que está en la celda $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. La energía por espín será

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{i,h} \sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} W_{i,000;h,\lambda_1\lambda_2\lambda_3} \quad (2.19)$$

donde N es el número de espines en la celda unidad.

Para un modelo de Ising axial, que es el que usaremos en este trabajo, la interacción es proporcional a una cierta componente del espín (recordemos que éste sólo puede tomar los valores "arriba" y "abajo"), o sea

$$W_{i,000;h,\lambda_1\lambda_2\lambda_3} = -K_{ih,\lambda_1\lambda_2\lambda_3} \sigma_i \sigma_h \quad (2.20)$$

Si efectuamos la suma sobre los λ en 2.20, y hacemos

$$J_{ih} = \sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3} K_{ih,\lambda_1\lambda_2\lambda_3} \quad (2.21)$$

la expresión 2.19 toma la forma

$$U = -\frac{1}{2N} \sum_{ih} J_{ih} \sigma_i \sigma_h \quad (2.22)$$

que en el caso de interacciones a primeros vecinos se reduce al modelo de Ising simple, del cual hablamos en el capítulo anterior. Las J_{ih} son llamadas constantes de acoplamiento. Observando la ecuación 2.22, se ve claramente que es similar a 2.12, haciendo 0 el valor del momento cuadrupolar de ésta y cambiando las sumas $S_{lm,\alpha\beta}$ por las constantes J_{ih} .

Como dijimos anteriormente los σ solo pueden tomar dos valores, que aquí supondremos ± 1 . Esto quiere decir que la función de distribución $n_i(\varphi)$ se reemplaza por el par de valores $n_{i\uparrow}, n_{i\downarrow}$ (probabilidad que el i -ésimo espín apunte hacia arriba o hacia abajo, respectivamente). La condición $n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = 1$ lleva a que sólo una de ellas sea independiente:

$$n_{i\downarrow} = 1 - n_{i\uparrow} \equiv 1 - n_i . \quad (2.23)$$

Tal como ocurría con los momentos multipolares, el espín comienza a fluctuar a medida que se agrega energía térmica al sistema. Nuevamente, lo que nos interesa es el valor medio del espín (magnetización). Este se obtiene a partir del valor instantáneo, de acuerdo con

$$M_i = \langle \sigma_i \rangle = \sigma (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) = \sigma (2n_i - 1) , \quad (2.24)$$

donde $\sigma = 1$ en nuestro caso. Esto nos permite expresar el valor de la energía magnética media por espín como

$$U = -\frac{1}{2N} \sum_{ih} J_{ih} M_i M_h . \quad (2.25)$$

3 LA ENTROPIA

La manera de introducir la temperatura en el sistema es dándole un enfoque probabilístico a la agitación térmica.

Cuando un sistema se encuentra en contacto con una fuente de calor, los sistemas en los conjuntos estadísticos representativos están distribuidos sobre sus estados accesibles de acuerdo con la distribución canónica

$$P_r = C e^{-\beta E_r} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} , \quad (2.26)$$

donde E_r denota la energía de un cierto estado r , $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$ es la función de partición del sistema y $\beta = 1/k_B T$.

Por las relaciones termodinámicas, la entropía satisface

$$S = k_B (\ln Z + \beta \bar{E}) . \quad (2.27)$$

El valor de \bar{E} se obtiene en forma simple haciendo una suma sobre la energía de cada estado y pesándola con la probabilidad P_r :

$$\bar{E} = \sum_r E_r P_r = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{Z} . \quad (2.28)$$

Reemplazando 2.28 en 2.27 resulta

$$S = k_B (\ln Z + \beta \sum_r E_r P_r) . \quad (2.29)$$

De 2.26

$$E_r = -\frac{1}{\beta} \ln P_r Z , \quad (2.30)$$

lo que nos permite obtener para 2.27

$$\begin{aligned} S &= k_B (\ln Z - \sum_r P_r \ln (Z P_r)) \\ &= k_B (\ln Z - \ln Z \sum_r P_r - \sum_r P_r \ln P_r) \end{aligned} \quad (2.31)$$

y como $\sum_r P_r = 1$

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r . \quad (2.32)$$

Cabe remarcar que esta expresión es válida sólo en sistemas donde los componentes son independientes entre sí, es decir donde se desprecian las correlaciones entre dos o más cuerpos.

Veamos ahora qué ocurre para los dos casos que estamos estudiando.

i) En el caso de la molécula puntual, la $n_l(\varphi)$ que representa a la P_r de 2.32 es una función continua en las orientaciones, por lo que la entropía será una integral de la forma

$$S = -k_B \sum_l \int_0^{2\pi} n_l(\varphi) \ln n_l(\varphi) d\varphi , \quad (2.33)$$

donde la suma sobre los l es, como siempre, sobre las distintas subredes, y φ debe ser entendido como el ángulo de la molécula de la subred l con el eje x .

ii) En el caso de espines, la suma sobre estados se reduce a sólo dos términos, de manera que la entropía será

$$S = -k_B \sum_l [n_{l\uparrow} \ln n_{l\uparrow} + n_{l\downarrow} \ln n_{l\downarrow}] , \quad (2.34)$$

que con la condición 2.23 toma la forma

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_l [n_l \ln n_l + (1 - n_l) \ln (1 - n_l)] \\ &= -k \sum_l [n_l \ln \frac{n_l}{1 - n_l} + \ln (1 - n_l)] , \end{aligned} \quad (2.35)$$

que, por otro lado, podemos describir en función de la magnetización M de 2.24

$$S = -\frac{k_B}{2} \sum_l [M_l \ln (\frac{1 + M_l}{1 - M_l}) + \ln (\frac{1 - M_l^2}{4})] . \quad (2.36)$$

4 LA ENERGIA LIBRE (F)

Una vez obtenida la energía interna y el término de entropía, la expresión de la energía libre está dada por

$$F = U - TS . \quad (2.37)$$

Ahora es necesario escribir a la F como función de las $n(\varphi)$.

i) Para el caso de moléculas debemos utilizar las ecuaciones 2.12 y 2.33, de manera que

$$\begin{aligned} F\{n_l(\varphi)\} = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ -\frac{1}{2} \mu^2 \sum_{lm} \sum_{\alpha\beta} S_{lm,\alpha\beta} \int c_\alpha(\varphi) n_l(\varphi) d\varphi \right. \\ & \times \int c_\beta(\varphi') n_m(\varphi') d\varphi' - \frac{1}{2} \mu \sum_{lm} \sum_{\eta\rho} Q_{\eta\rho}^0 \sum_{\alpha\beta\gamma} S_{lm,\alpha\beta\gamma} \\ & \times \int c_\alpha(\varphi) n_l(\varphi) d\varphi \int a_{\beta\eta}(\varphi') a_{\gamma\rho}(\varphi') n_m(\varphi') d\varphi' \\ & + \frac{1}{8} \sum_{lm} \sum_{\eta\rho\sigma\tau} Q_{\eta\rho}^0 Q_{\sigma\tau}^0 \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} \\ & \times \int a_{\alpha\eta}(\varphi) a_{\beta\rho}(\varphi) n_l(\varphi) d(\varphi) \int a_{\gamma\sigma}(\varphi') a_{\delta\tau}(\varphi') n_m(\varphi') d\varphi' \left. \right\} \\ & + k_B T \sum_l \int n_l(\varphi) \ln n_l(\varphi) d\varphi . \quad (2.38) \end{aligned}$$

donde $c_1 = \cos\varphi$ y $c_2 = \sin\varphi$ y los $a_{\alpha\beta}$ estan dados por (2.17). φ y φ' son los ángulos que forman las moléculas de las subredes l y m , respectivamente, con el eje x .

Lo que interesa conocer son las funciones de distribución $n_l(\varphi)$, ya que éstas contienen la información acerca del orden de las moléculas y las orientaciones más probable para las mismas. Para hallar estas funciones, es necesario obtener el mínimo de la energía libre F . Como F depende de un conjunto de funciones, la forma de hacerlo es usando un método variacional, del cual nos ocuparemos en la sección siguiente.

ii) Para el caso magnético, la expresión final de la energía libre es mucho más sencilla y toma la forma

$$F = -\frac{\sigma^2}{2} \sum_{lm} J_{lm} (2n_l - 1)(2n_m - 1) + k_B T \sum_l [n_l \ln n_l + (1 - n_l) \ln (1 - n_l)] \quad , \quad (2.39)$$

que en términos de la magnetización puede ser reescrita como

$$F = -\frac{1}{2} \sum_{lm} J_{lm} M_l M_m + \frac{k_B T}{2} \sum_l \left\{ M_l \ln \left(\frac{1 + M_l}{1 - M_l} \right) + \ln \left(\frac{1 - M_l^2}{4} \right) \right\} \quad . \quad (2.40)$$

El mínimo de la energía libre se halla fácilmente derivando 2.40 respecto de las M_j e igualando a 0, obteniéndose el sistema

$$\partial F / \partial M_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad . \quad (2.41)$$

5 EL METODO VARIACIONAL

En la mecánica cuántica uno se halla familiarizado con el siguiente principio variacional. Si el Hamiltoniano de un sistema es un operador hermítico, la energía del estado fundamental es el menor valor posible del valor esperado del Hamiltoniano con respecto a una función de onda arbitraria, excepto que satisface las condiciones de contorno y las simetrías del problema. Este principio puede ser usado para encontrar un límite superior para la energía del estado fundamental. Un principio similar puede ser aplicado a la energía libre de Helmholtz y está basado en el teorema de Peierls [4], que establece lo siguiente:

”Si H es un operador Hamiltoniano hermítico y $\{\phi_n\}$ un conjunto de funciones de onda ortonormales, arbitrarias, y no necesariamente completo del sistema, la función de partición satisface la desigualdad

$$Z \leq \sum_n e^{-\beta(\phi_n, H\phi_n)} , \quad (2.42)$$

donde el signo igual corresponde a un conjunto completo de autofunciones $\{\phi_n\}$ de H ”.

Acorde a este teorema uno puede obtener Z variando el conjunto $\{\phi_n\}$ hasta que el miembro de la derecha tome el máximo valor posible. La relación entre Z y la energía libre establece que esta última decrece cuando Z aumenta.

Para encontrar la energía libre hay que encontrar primero todos los valores de la energía del sistema. Estos definen la función de partición de la cual se obtiene la F . Variando los $\{\phi_n\}$ de manera que la F tome el mínimo, se obtiene la ”verdadera” energía libre de Helmholtz.

En nuestro caso, donde se está en el límite clásico y la descripción probabilística está dada por las funciones de distribución de una partícula, lo que debemos hallar son estas funciones, de manera que la F tenga un mínimo.

i) Para variar la función de distribución aplicaremos el método variacional. Dado que existe una condición de vínculo (ecuación 2.13), es necesario introducir los multiplicadores de Lagrange λ_l . De ésta manera la energía libre como función de los n_l y los λ_l se escribe como

$$F'\{n_l(\varphi_l)\} = F\{n_l(\varphi_l)\} + \sum_l \lambda_l \int n_l(\varphi_l) d\varphi_l . \quad (2.43)$$

Si la función de distribución de una molécula, en una dada subred, cambia en una función infinitesimal $\delta_l(\varphi_l)$, es decir

$$n_l(\varphi_l) \longrightarrow n_l(\varphi_l) + \delta_l(\varphi_l) , \quad (2.44)$$

el principio variacional establece que

$$\delta F' = F'\{n_l(\varphi_l) + \delta_l(\varphi_l)\} - F'\{n_l(\varphi_l)\} = 0 \quad . \quad (2.45)$$

De la aplicación del método variacional a la ecuación 2.38, obtenemos

$$\begin{aligned} \delta F' = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{lm} \int d\varphi d\varphi' \left\{ -\frac{1}{2}\mu^2 \sum_{\alpha\beta} S_{lm,\alpha\beta} c_\alpha(\varphi) c_\beta(\varphi') \right. \\ & - \frac{1}{2}\mu \sum_{\alpha\beta\gamma\eta\rho} Q_{\eta\rho}^0 S_{lm,\alpha\beta\gamma} c_\alpha(\varphi) a_{\beta\eta}(\varphi') a_{\gamma\rho}(\varphi') \\ & + \left. \frac{1}{8} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\eta\rho\sigma\tau} Q_{\eta\rho}^0 Q_{\sigma\tau}^0 S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} a_{\alpha\eta}(\varphi) a_{\beta\rho}(\varphi) a_{\gamma\sigma}(\varphi') a_{\delta\tau}(\varphi') \right\} \\ & \times [\delta_l(\varphi) n_m(\varphi') + n_l(\varphi) \delta_m(\varphi')] \\ & + \sum_l \int \delta_l(\varphi) d\varphi \{k_B T [1 + \ln n_l(\varphi)] + \lambda_l\} = 0 \quad , \quad (2.46) \end{aligned}$$

a menos de términos de orden superior al primero en $\delta_l(\varphi)$, ya que hemos hecho la aproximación

$$(n + \delta) \ln(n + \delta) - n \ln n \cong \delta (1 + \ln n) \quad . \quad (2.47)$$

Efectuando un cambio de índices apropiado se llega a la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} & k_B T [1 + \ln n_l(\varphi)] + \lambda_l + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_m \int n_m(\varphi') d\varphi' \\ & \left\{ -\mu^2 \sum_{\alpha\beta} S_{lm,\alpha\beta} c_\alpha(\varphi) c_\beta(\varphi') - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\eta\rho} S_{lm,\alpha\beta\gamma} \right. \\ & \times \left[\mu Q_{\eta\rho}^0 c_\alpha(\varphi) a_{\beta\eta}(\varphi') a_{\gamma\rho}(\varphi') - \mu Q_{\eta\rho}^0 c_\alpha(\varphi') a_{\beta\eta}(\varphi) a_{\gamma\rho}(\varphi) \right] \\ & \left. + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\eta\rho\sigma\tau} Q_{\eta\rho}^0 Q_{\sigma\tau}^0 S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} a_{\alpha\eta}(\varphi) a_{\beta\rho}(\varphi) a_{\gamma\sigma}(\varphi') a_{\delta\tau}(\varphi') \right\} = 0 \quad . \quad (2.48) \end{aligned}$$

De esta ecuación se sigue que $\ln n_l(\varphi)$ es la suma de términos lineales y cuadráticos en $\sin\varphi$ y $\cos\varphi$ (además de un término constante). Por lo tanto la solución debe ser de la forma

$$n_l(\varphi) = A_l e^{u_l \cos(\varphi - \alpha_l) + 2v_l \cos^2(\varphi - \beta_l)} \quad (2.49)$$

Esto concuerda con lo siguiente. La distribución de Boltzmann de cualquier sistema físico es una exponencial en la energía. En este caso todas las moléculas de una dada subred, representadas por sus momentos dipolares y cuadrupolares, tienen una energía que está dada por la interacción con el campo local y su gradiente, y contiene términos lineales y cuadráticos en $\sin\varphi$ y $\cos\varphi$. En la MFA este campo es el mismo para todas las moléculas de una dada subred.

En la ecuación 2.49 A_l es la constante de normalización y está dada por

$$A_l = \left\{ 2\pi e^{v_l} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{2in(\alpha_l - \beta_l)} I_{2n}(u_l) I_n(v_l) \right\}^{-1} \quad (2.50)$$

Los parámetros α_l y β_l están relacionados con la orientación más probable de la molécula l y u_l y v_l con su grado de desorden orientacional (u_l y v_l se relacionan con los momentos dipolar y cuadrupolar, respectivamente). De esto nos ocuparemos en el capítulo III. I_n son las funciones de Bessel modificadas. Reemplazando la función de distribución 2.49 en la expresión 2.48, obtenemos

$$\begin{aligned} & 4\pi\epsilon_0 kT [1 + \ln A_l + u_l \cos(\varphi - \alpha_l) + 2v_l \cos^2(\varphi - \beta_l)] \\ & + 4\pi\epsilon_0 \lambda_l + \sum_m \int n_m(\varphi') d\varphi' \left\{ -\mu^2 \sum_{\alpha\beta} S_{lm,\alpha\beta} c_\alpha(\varphi) c_\beta(\varphi') \right. \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\eta\rho} S_{lm,\alpha\beta\gamma} [\mu Q_{\eta\rho}^0 c_\alpha(\varphi) a_{\beta\eta}(\varphi') a_{\gamma\rho}(\varphi') \\ & - \mu Q_{\eta\rho}^0 c_\alpha(\varphi') a_{\beta\eta}(\varphi) a_{\gamma\rho}(\varphi)] + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \sum_{\eta\rho\sigma\tau} Q_{\eta\rho}^0 Q_{\sigma\tau}^0 S_{lm,\alpha\beta\gamma\delta} \\ & \left. \times a_{\alpha\eta}(\varphi) a_{\beta\rho}(\varphi) a_{\gamma\sigma}(\varphi') a_{\delta\tau}(\varphi') \right\} = 0 \quad (2.51) \end{aligned}$$

Desarrollando las sumas y reemplazando los valores de c_α y de los $a_{\alpha\beta}$, y utilizando los valores de las integrales [5]

$$\int_0^{2\pi} n_m(\varphi) f(\varphi) d\varphi, \quad (2.52)$$

con $f(\varphi) = \cos \varphi, \operatorname{sen} \varphi, \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi, \cos^2 \varphi$, se obtiene una expresión del tipo

$$Z_1 + Z_2 \cos \varphi + Z_3 \operatorname{sen} \varphi + Z_4 \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi + Z_5 \cos^2 \varphi = 0 \quad (2.53)$$

para cada subred l .

Los Z_i dependen de los $u_l, v_l, \alpha_l, \beta_l$ y λ_l . Como la ecuación 2.53 debe cumplirse para cada φ , resulta que habrá cinco ecuaciones para cada valor de l . Dado que tenemos un número N de subredes, habrá $5N$ ecuaciones, que nos permitirán calcular los $4N$ parámetros u_l, v_l, α_l y β_l , y los N multiplicadores de Lagrange λ_l . Las ecuaciones son

$$\begin{aligned} \cos \varphi \rightarrow & \epsilon_T u_l \cos \alpha_l - \mu^2 \sum_m [S_{lm,11} \bar{c}_m + S_{lm,12} \bar{c}_m] \\ & - \frac{\mu}{2} \sum_m \left\{ Q_1 [S_{lm,122} + (S_{lm,111} - S_{lm,122}) \bar{c}_m^2 \right. \\ & + (S_{lm,112} + S_{lm,121}) \bar{s}c_m] + Q_2 [S_{lm,111} \\ & \left. + (S_{lm,122} - S_{lm,111}) \bar{c}_m^2 - (S_{lm,121} - S_{lm,112}) \bar{s}c_m] \right\} = 0 \quad (2.54) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \varphi \rightarrow & \epsilon_T u_l \operatorname{sen} \alpha_l - \mu^2 \sum_m [S_{lm,21} \bar{c}_m + S_{lm,22} \bar{s}c_m] \\ & - \frac{\mu}{2} \sum_m \left\{ Q_1 [S_{lm,222} + (S_{lm,211} - S_{lm,222}) \bar{c}_m^2 \right. \\ & + (S_{lm,221} + S_{lm,212}) \bar{s}c_m] + Q_2 [S_{lm,211} \\ & \left. + (S_{lm,222} - S_{lm,211}) \bar{c}_m^2 - (S_{lm,221} + S_{lm,212}) \bar{s}c_m] \right\} = 0 \quad (2.55) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos^2 \varphi \rightarrow & 2\epsilon_T v_l \cos 2\beta_l + \frac{1}{2} \sum_m \mu \{ (Q_1 - Q_2) [(S_{lm,111} - S_{lm,122}) \bar{c}_m + \\ & + (S_{lm,211} - S_{lm,222}) \bar{s}c_m] \} + \frac{1}{4} (Q_1 - Q_2) \sum_m \{ (Q_1 - Q_2) \\ & \times [(S_{lm,1111} - 2S_{lm,1122} + S_{lm,2222}) \bar{c}_m^2 \\ & + 2(S_{lm,1112} - S_{lm,1222}) \bar{s}c_m] + Q_1 (S_{lm,1122} - S_{lm,2222}) \\ & + Q_2 (S_{lm,1111} - S_{lm,1122}) \} = 0 \quad (2.56) \end{aligned}$$

Cambiando índices en el primer sumando, y teniendo en cuenta que los dos últimos terminos se cancelan entre sí, obtenemos una ecuación trascendente de la forma

$$k_B T \ln\left(\frac{1+M_h}{1-M_h}\right) = \sum_l J_{lh} M_l \quad (2.59)$$

que, usando la relación

$$\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) = 2 \tanh^{-1} x \quad (2.60)$$

se puede reescribir como

$$M_h = \tanh\left[\beta \sum_l J_{lh} M_l\right] \quad (2.61)$$

Aquí también obtendremos tantas ecuaciones como número de subredes tenga el sistema. Nuevamente necesitamos de programas numéricos para poder obtener la solución de 2.61. La similitud entre sistemas con dipolos eléctricos y sistemas con espines nos lleva a que si a los últimos se les permite desordenarse tomando cualquier orientación en un plano, el desarrollo hecho para dipolos y cuadrupolos es totalmente equivalente, poniendo el valor del momento cuadrupolar igual a 0, lo mismo que el de los parámetros v_l en la función de distribución $n_l(\varphi)$. Del sistema 2.54-2.57 sólo quedarán las dos primeras ecuaciones, cuidando de reemplazar los valores de los S 's por las correspondientes constantes de acoplamiento J 's. De esto nos ocuparemos en el capítulo IV.

6 CONCLUSIONES

En este capítulo hemos desarrollado un formalismo para el cálculo de la función de distribución de moléculas o espines reorientables. Hemos encontrado una forma

funcional para las mismas en términos de un conjunto de parámetros (que dependen de la temperatura) y el conjunto de ecuaciones que satisfacen los mismos. Esto permite obtener toda la información termodinámica de los sistemas físicos antes mencionados. Algunos ejemplos serán desarrollados en los capítulos II y III.

BIBLIOGRAFIA

- 1- F.W.de Wette and G.E.Schacher, Phys. Rev. 137, A78 (1965), ERRATA: Phys. Rev. 138, AB4 (1965).
- 2- J.A.Hernando and V.Massidda, Comput. Phys. Commun. 22, 13 (1981), ERRATA: 25, 111 (1982).
- 3- J.A.Hernando and V.Massidda, Comput. Phys. Commun. 30, 403 (1983).
- 4- R.E.Peierls, Phys. Rev. 54, 918 (1938).
- 5- V.Massidda, Math. of Computation 41, 555 (1983).

Como bibliografía general se utilizarón los siguientes textos:

- J.D.Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley and Sons, N.Y. (1967).
- F.Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, Mc Graw Hill, N.Y. (1965).
- K.Huang, Statistical Mechanics, J. Willey and Sons, N.Y. (1963).
- J.Hernando, Tesis de Doctorado, UBA (1984).

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.

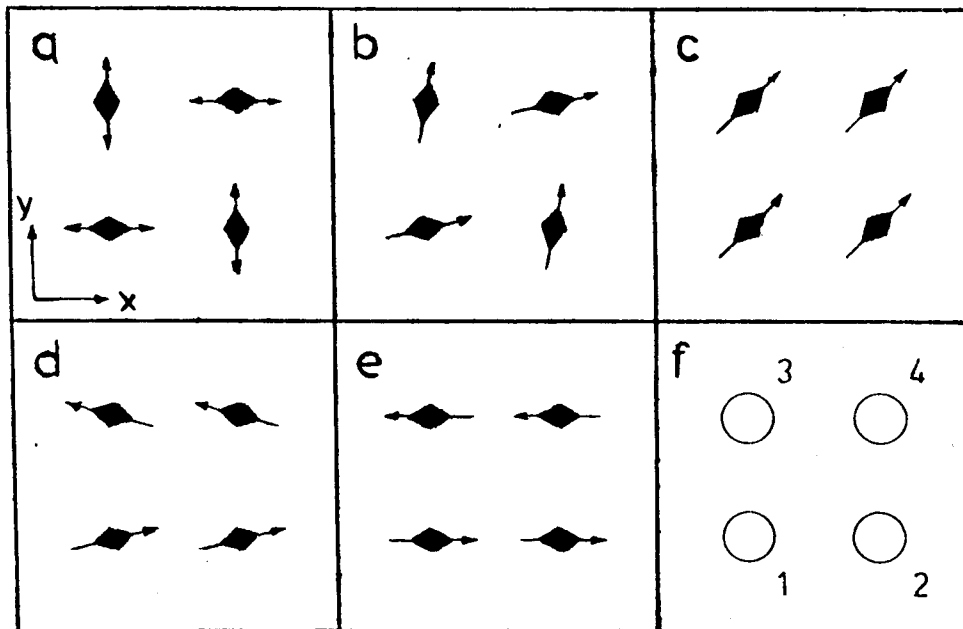


FIGURA III.1. Configuraciones de EE mínima para una red cuadrada de dipolos y cuadrupolos a $T = 0$ K.

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_{lm} 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].

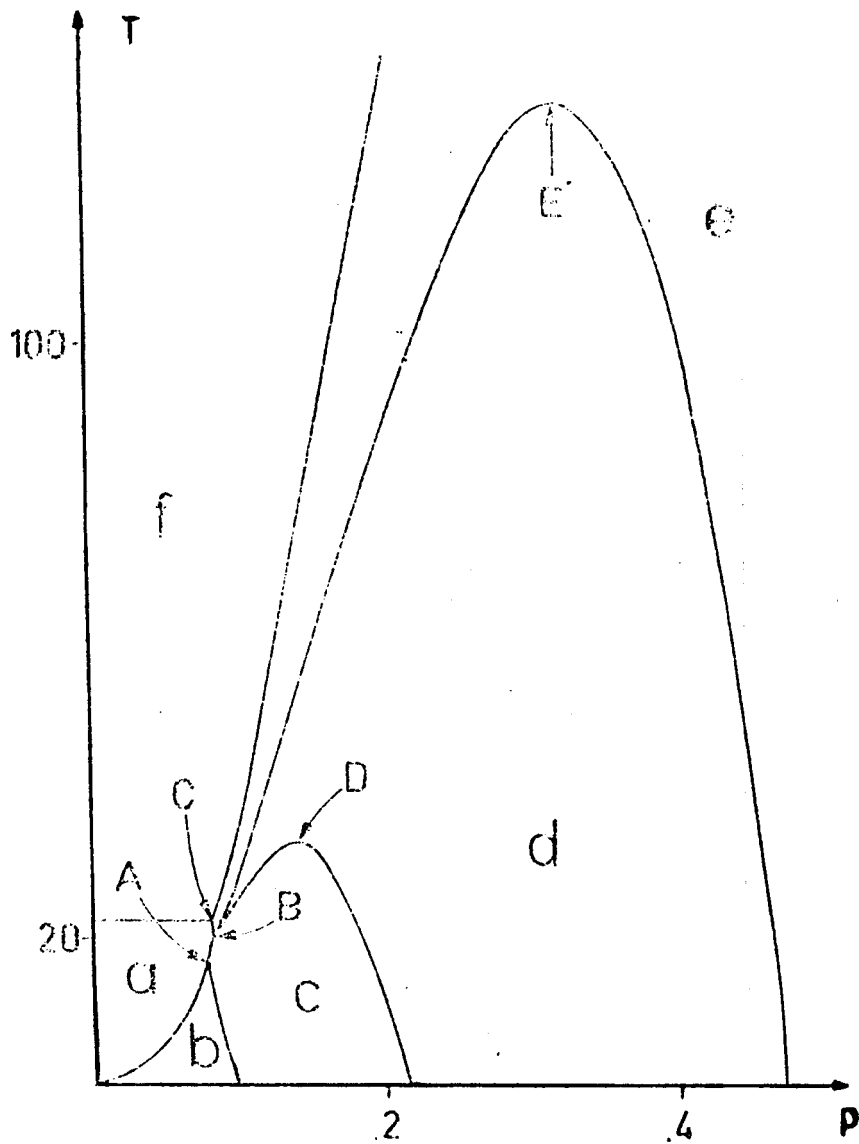


FIGURA III.2. Diagrama de fases de una red cuadrada de dipolos y cuadrupolos.

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.

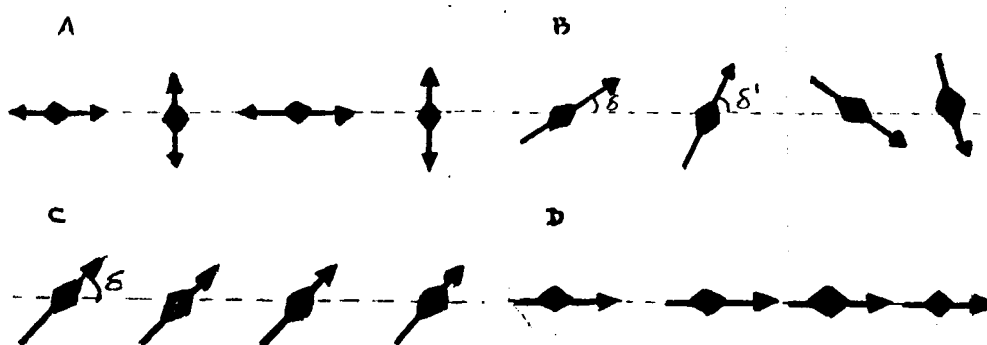


FIGURA III.3. Configuraciones de EE mínima para una red lineal de dipolos y cuadrupolos a $T = 0$ K.

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 $0.23 e\text{Å}^2$ y el de la constante de red $a = 5\text{Å}$, para todos los cálculos que siguen. La primera 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,

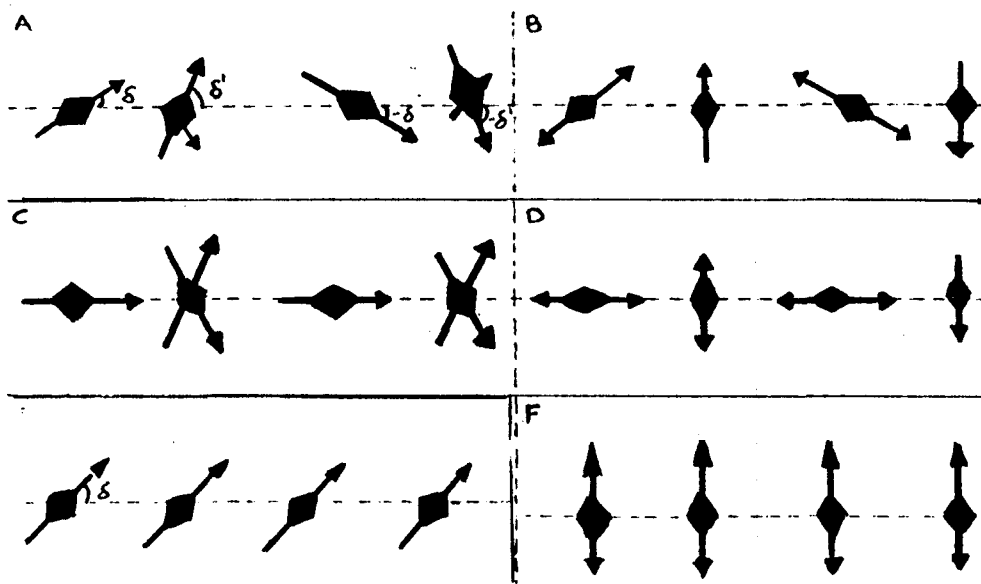


FIGURA III.4. Configuraciones de mínima energía libre a $T \neq 0$ K.

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 ($u_i = v_i = 0 \forall T$).

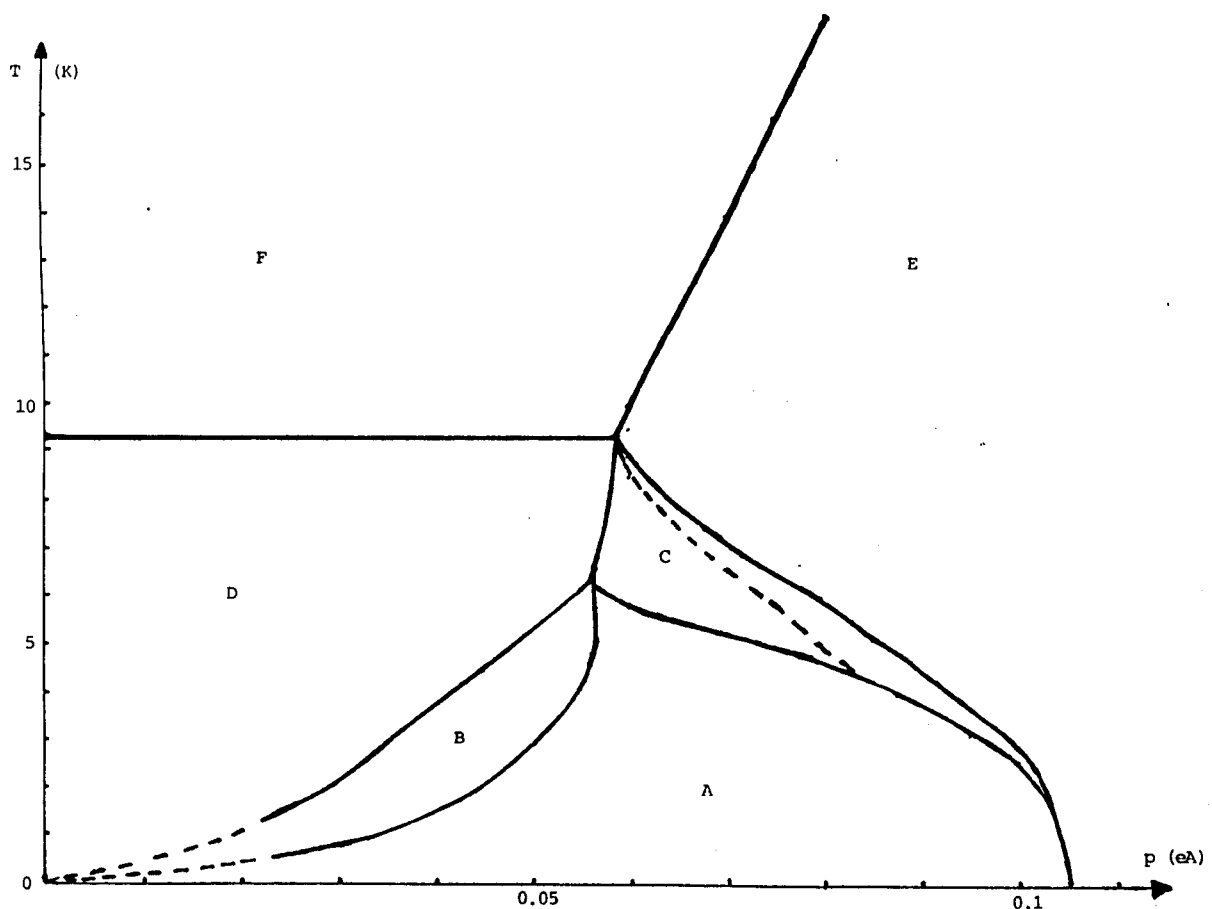


FIGURA III.5. Diagrama de fases de una red lineal de dipolos y cuadrupolos.

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.

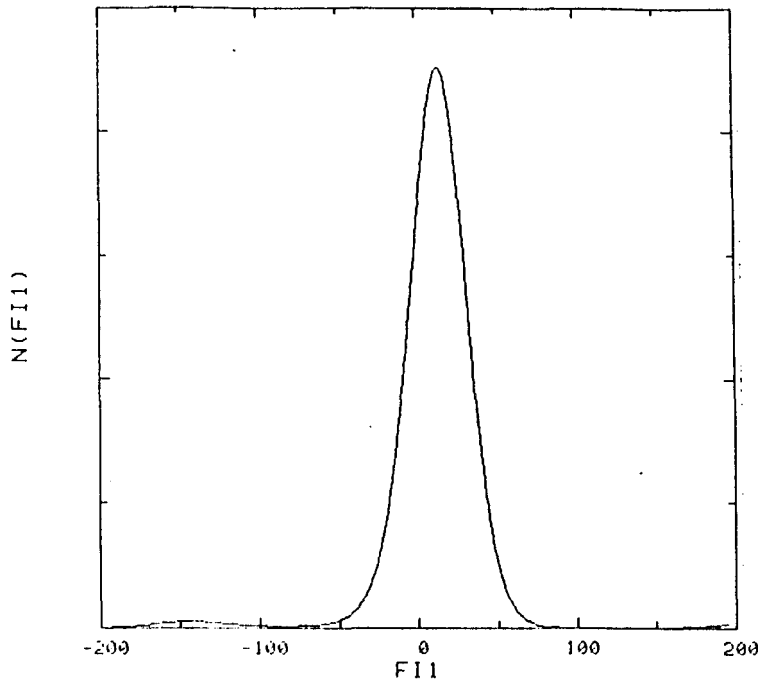
4 DOBLE POZO Y DESORDENAMIENTO LOCAL DE LAS MOLECULAS

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_i , 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

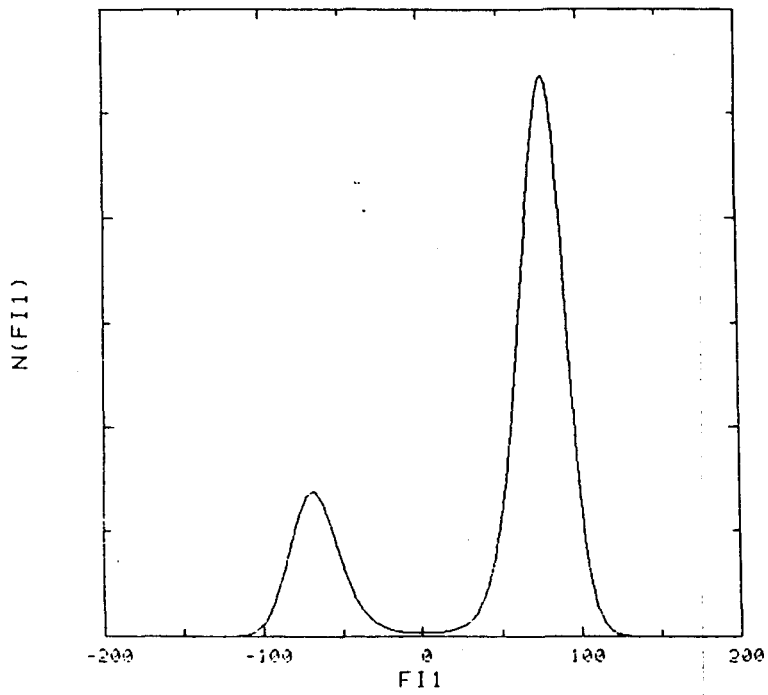
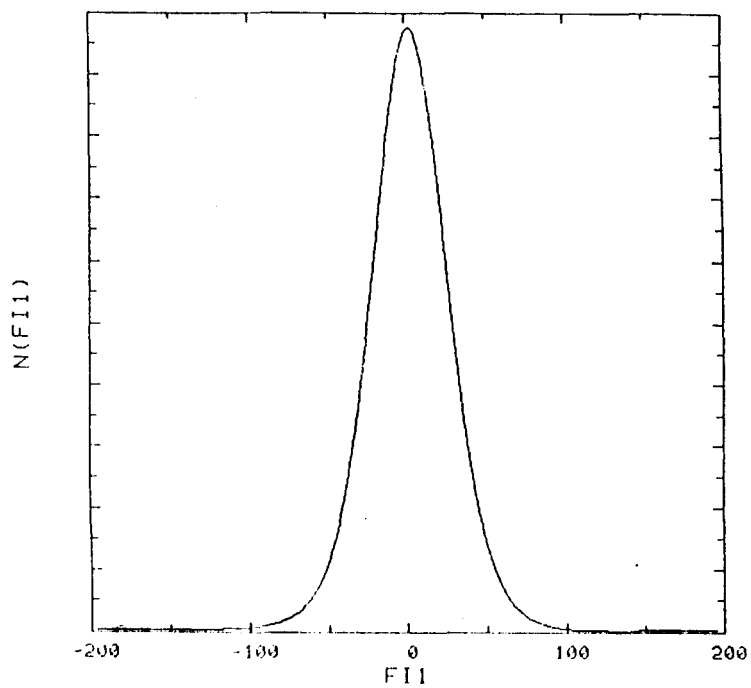


FIGURA III.6a

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



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

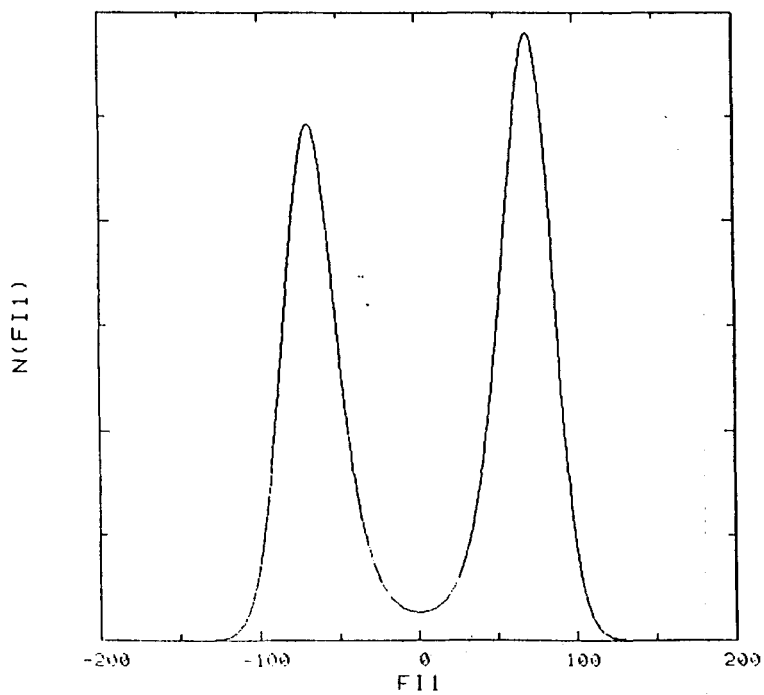
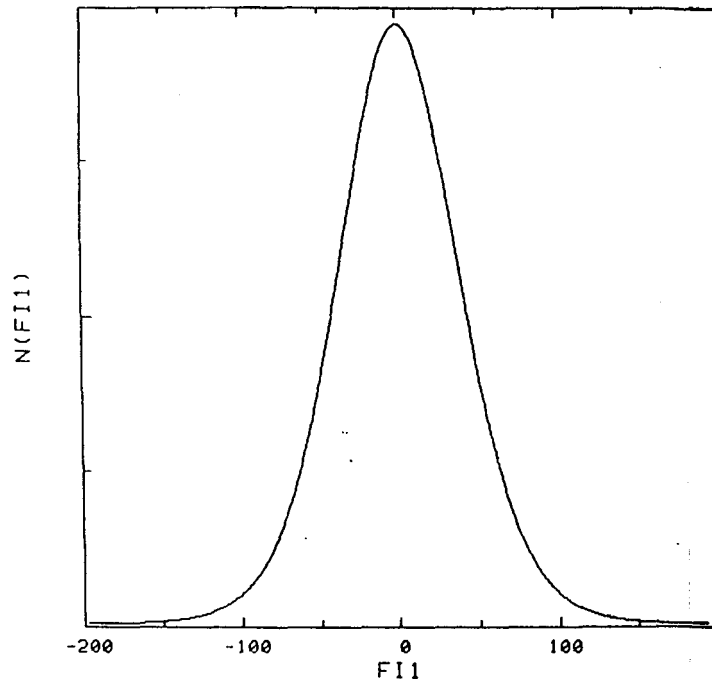


FIGURA III.6b

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



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

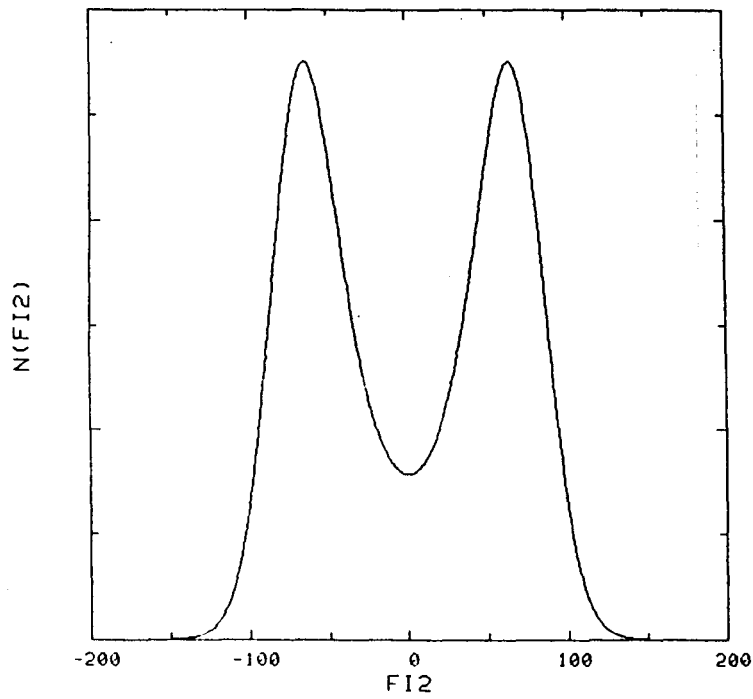
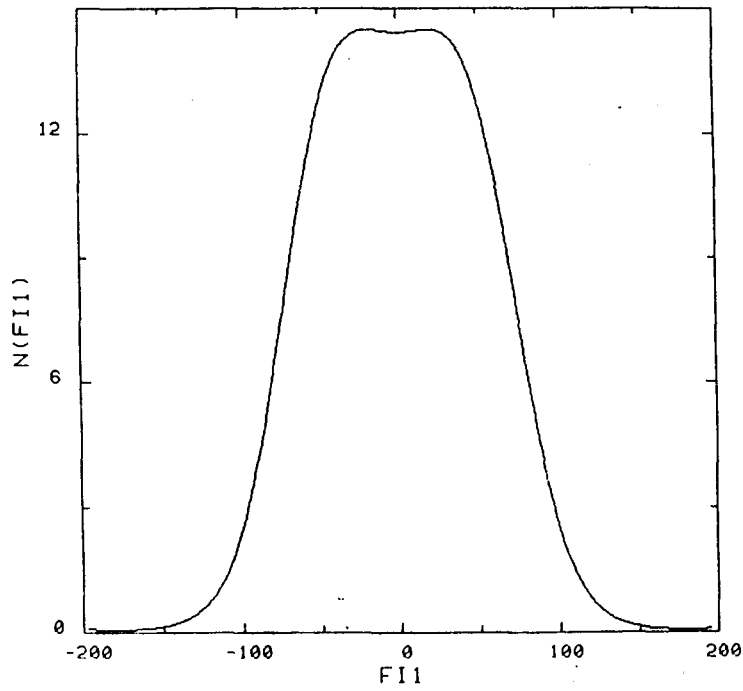


FIGURA III.6c

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



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

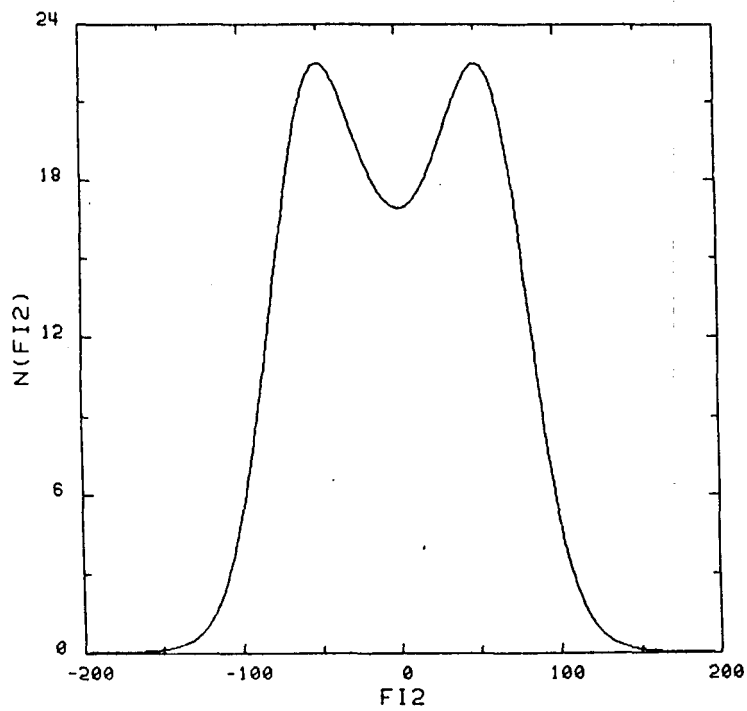
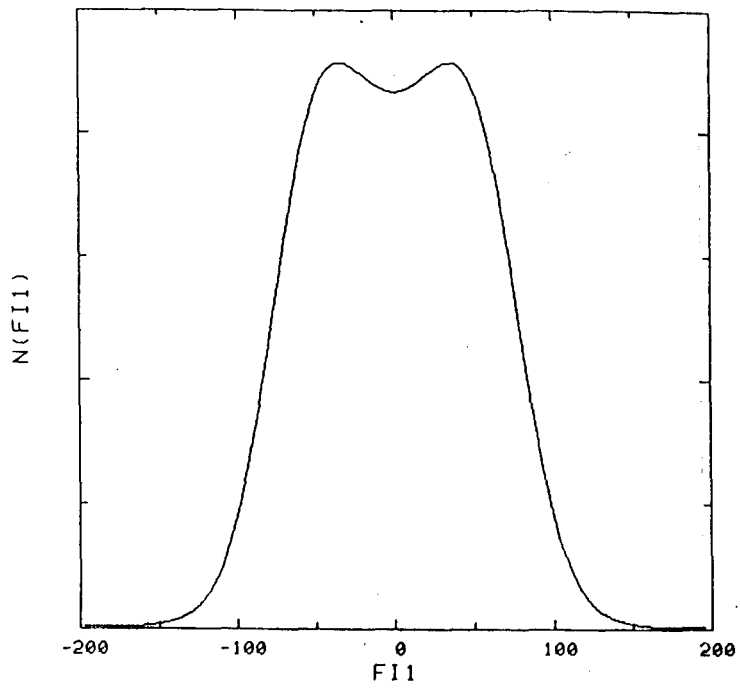


FIGURA III.6d

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



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

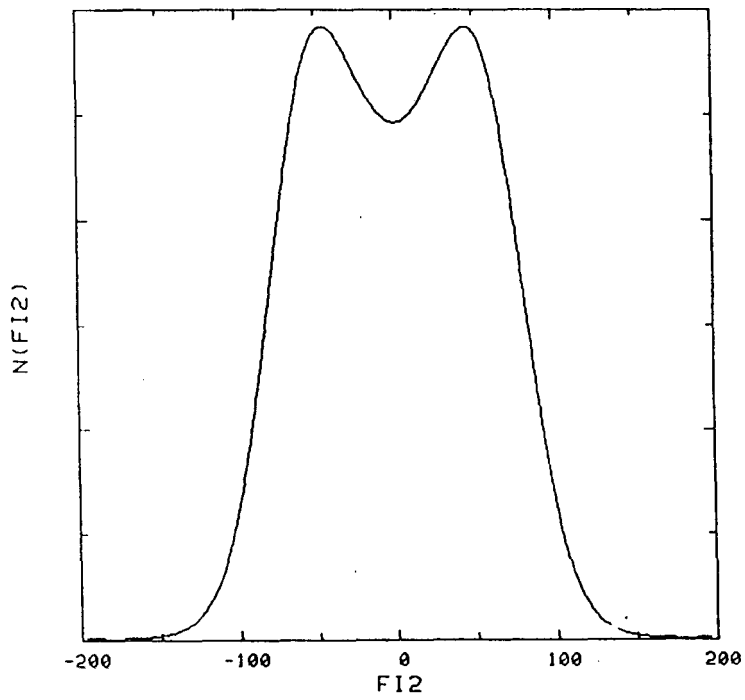


FIGURA III.6e

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

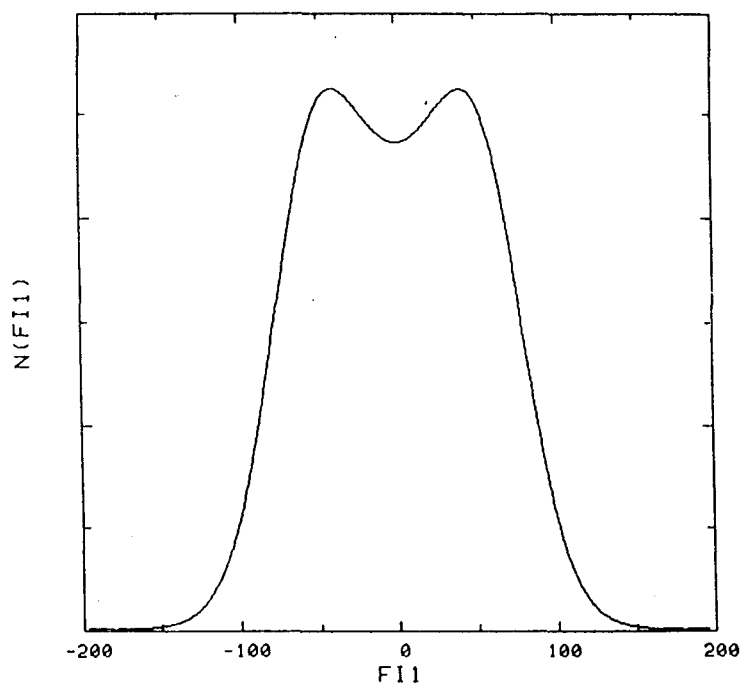


FIGURA III.6f

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

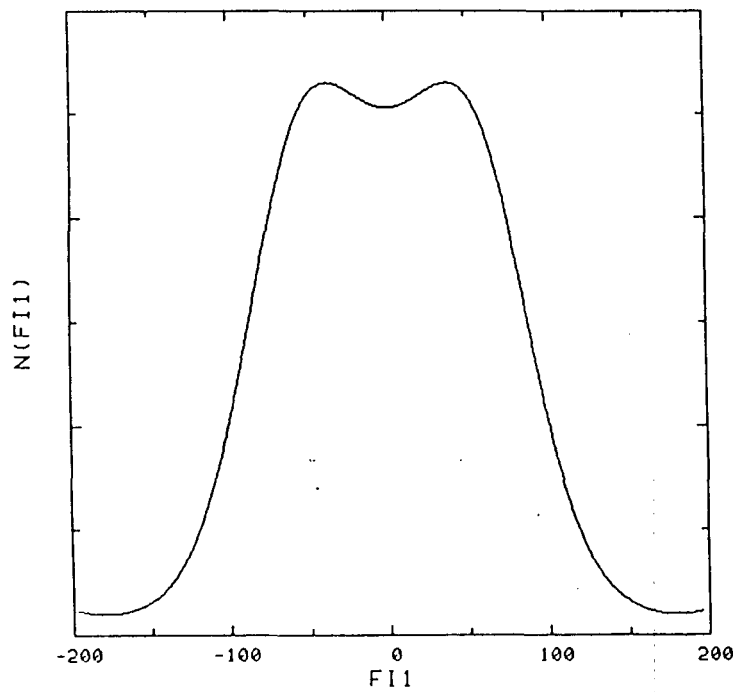


FIGURA III.6g

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

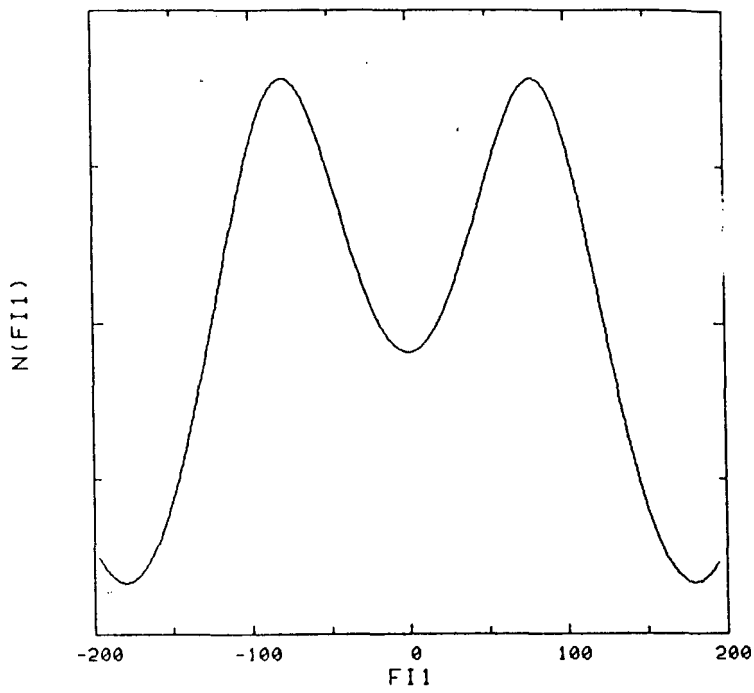


FIGURA III.6h

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

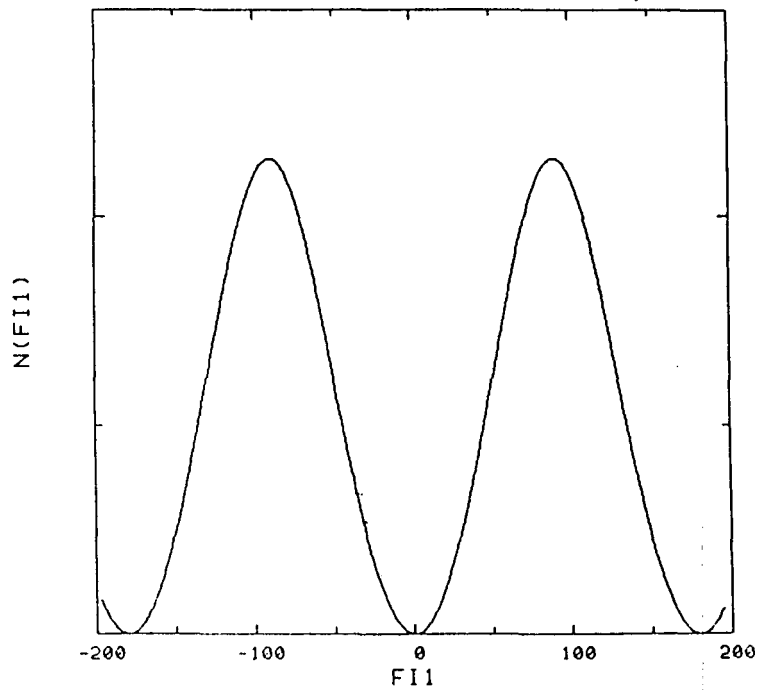


FIGURA III.6i

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

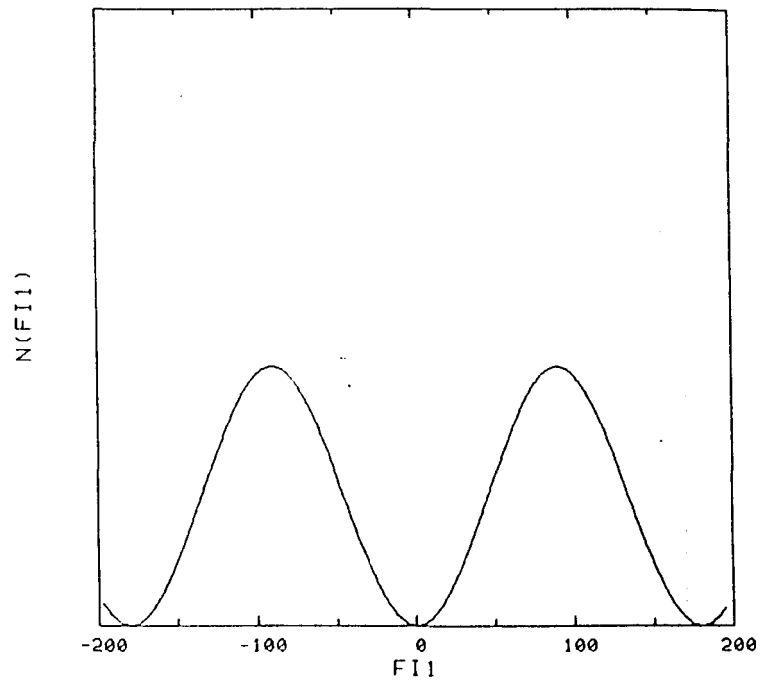


FIGURA III.6j

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.

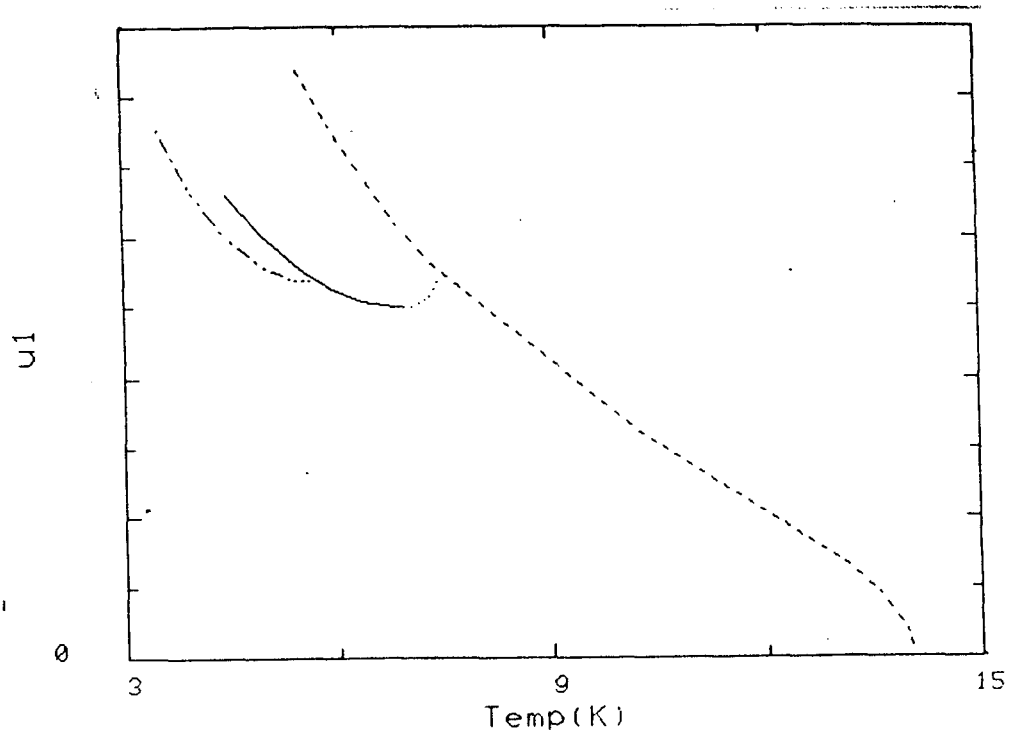


FIGURA III.7a

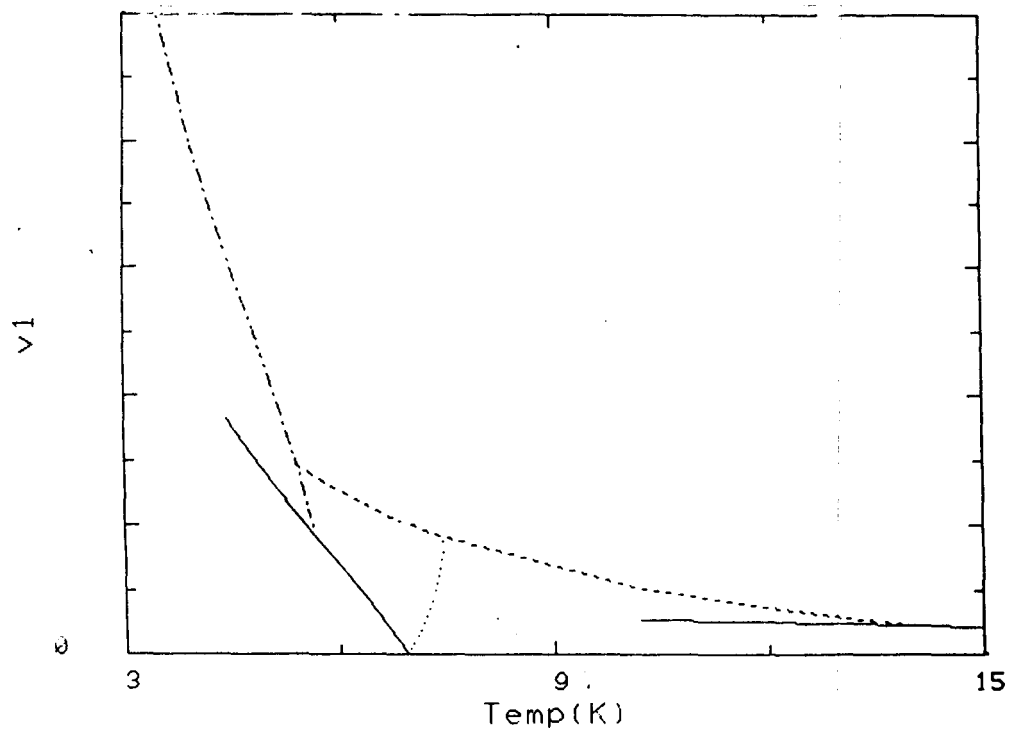


FIGURA III.7b

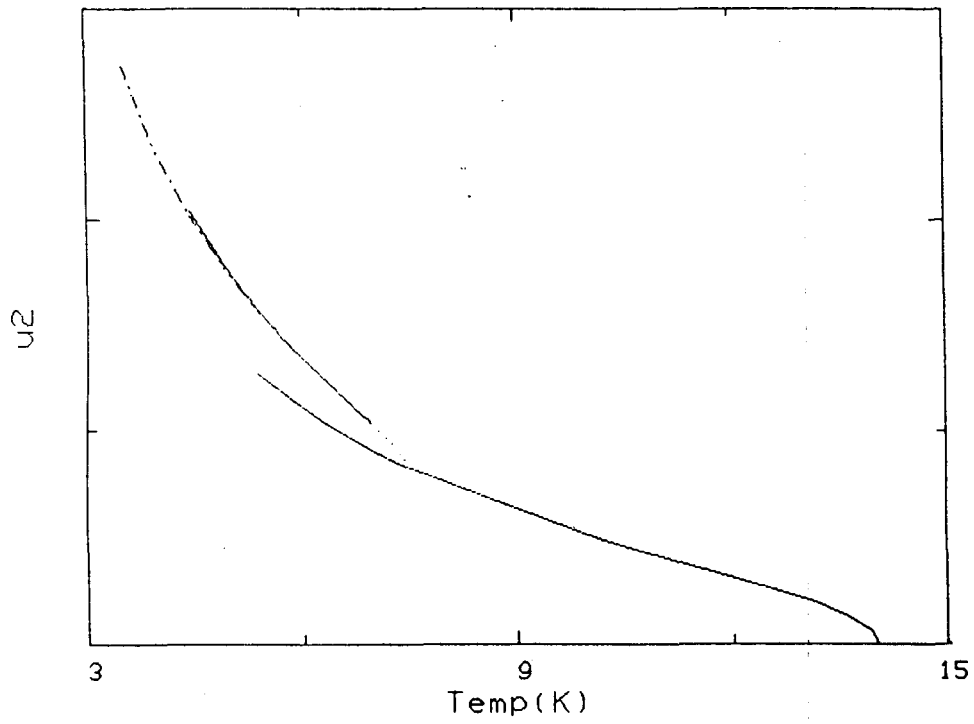


FIGURA III.7c

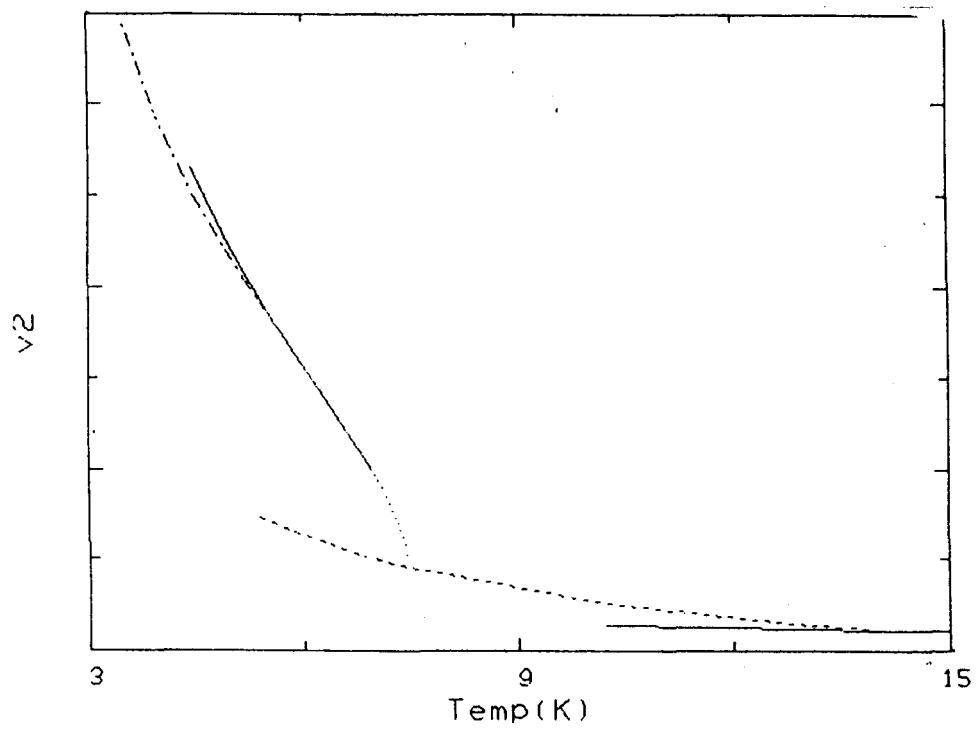


FIGURA III.7d

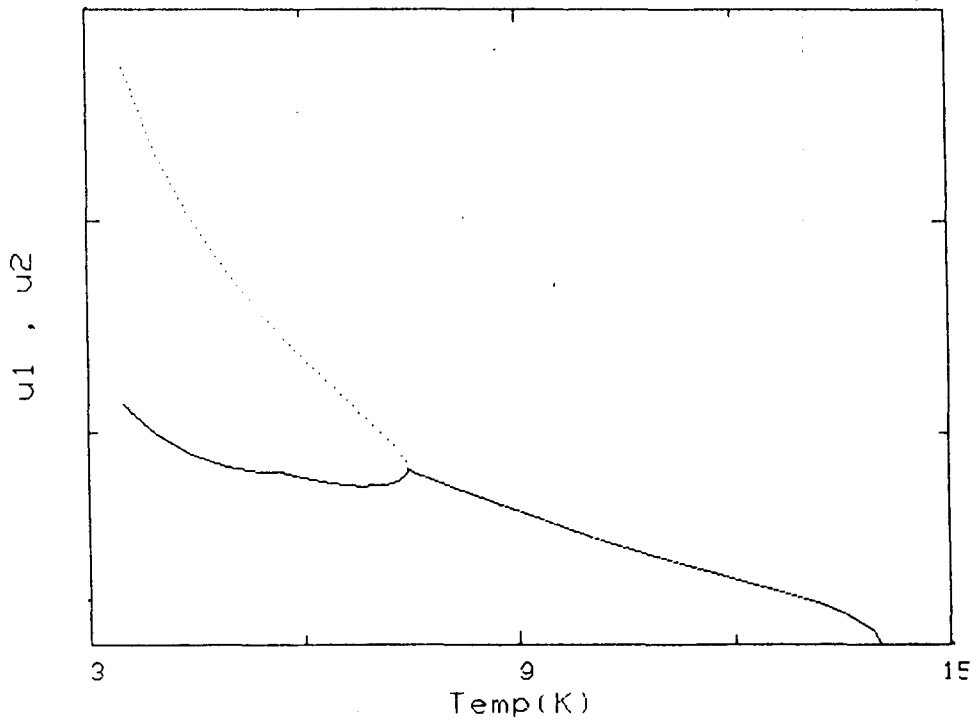


FIGURA III.8a

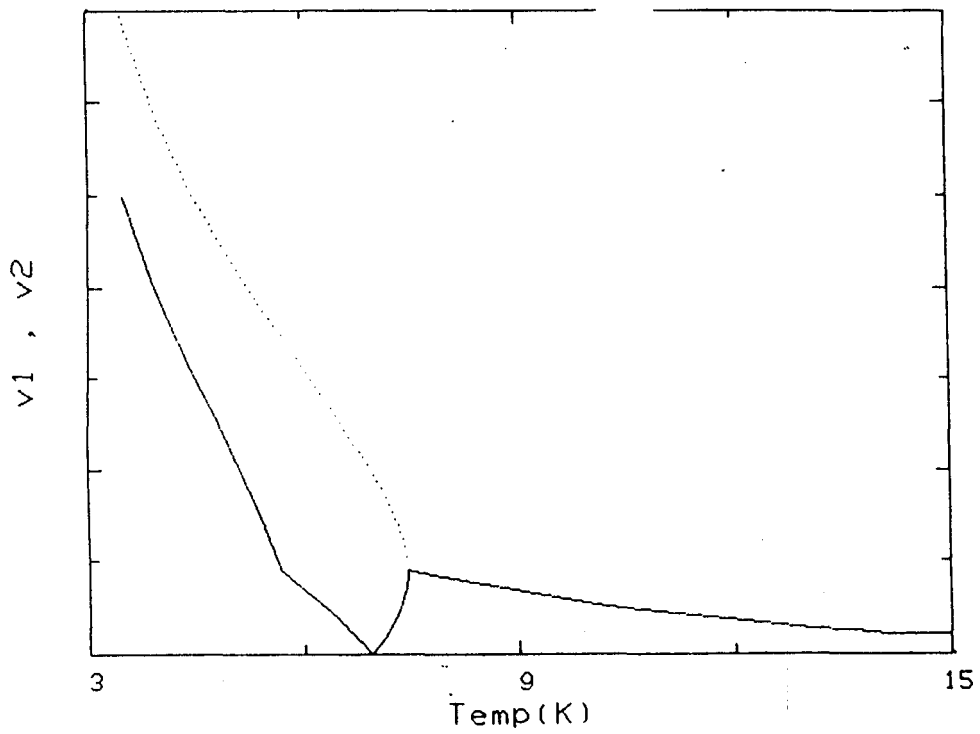


FIGURA III.8b

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 cuadrupolares. 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).

CAPITULO IV

EL MODELO ANNNI

1 INTRODUCCION

Estructuras moduladas con períodos que son inconmensurados (o conmensurados de alto orden) con la red son muy comunes en la física de la materia condensada.

Uno de los modelos más simples que presenta fases inconmensuradas es el ANNNI (sigla que en inglés significa Axial Next-Nearest-Neighbour Ising [1]). Este modelo que tiene en cuenta sólo interacciones de a pares entre espines o dipolos (de aquí en más hablaremos de espines, pero el desarrollo para dipolos es exactamente el mismo), desprecia cualquier tipo de interacción que supere los segundos vecinos. Durante largos años ha sido objeto de estudio debido a su interesante aplicabilidad a, entre otros compuestos, tierras raras magnéticas como CeSb [2], aleaciones binarias como Ag_3Mg [3,4], CuAu [5], Au_4Zn [6], TiAl_3 [7], monocapas de gases raros adsorbidas sobre grafito [8,9] (éstas constituyen una realización bidimensional) y materiales dieléctricos como NaNO_2 [10-12] y K_2SeO_4 [13] (que fueron los primeros en los que se observaron fases inconmensuradas). Distintos son los mecanismos que parecen producir la aparición de estas fases.

En materiales dieléctricos un mecanismo de competencia entre las interacciones dipolares entre primeros y segundos vecinos da cuenta de fases moduladas, al igual que en materiales magnéticos (en este caso interacción espín-espín). En el caso de monocapas adsorbidas, la modulación aparece debido a un acoplamiento entre redes de distintas periodicidades, al igual que en conductores en los que se produce una interacción entre los electrones de conducción y los átomos de la red (mecanismo de Peierls).

La versión tridimensional del modelo ANNNI fue introducida por Elliott [14] en el año 1961, con la intención de explicar algunas de las observaciones experimentales de fases moduladas observadas a bajas temperaturas en el Er, proponiendo un mecanismo de competencia entre espines de primeros y segundos vecinos.

En aquellos años los análisis teóricos de modelos con interacciones competitivas se encontraban restringidos a las aproximaciones de ondas de espín a bajas temperaturas y cálculos de campo medio cercanos a la transición a la fase desordenada. Por otro lado, detalles finos de las estructuras espacialmente moduladas no podían ser resueltos con las técnicas experimentales de la época, por lo que el tema fue perdiendo interés.

Sin embargo, a fines de la década del 70 y principios de la del 80 progresos significativos en varias direcciones revitalizaron las actividades teóricas, que aún siguen desarrollándose. Entre ellos se destacan:

a) El estudio de los fenómenos críticos y las transiciones de fase se encontraba en su apogeo, y se había encontrado que las estructuras moduladas estaban asociadas a un nuevo punto multicrítico, el punto de Lifshitz, introducido por Hornreich, Luban y Shtrikman [15]. En ese contexto, el modelo ANNNI fue estudiado con el propósito de encontrar los puntos de Lifshitz y los exponentes críticos usando desarrollos $1/n$ [16] alrededor del modelo esférico [17], desarrollos

de altas temperaturas [18] y simulación de Monte Carlo [19].

b) Un mejor entendimiento de las estructuras con fases moduladas fue logrado por Aubry [20,21] en un trabajo sobre propiedades del estado fundamental de una cadena armónica en un potencial sinusoidal, lo que lo llevó a importantes conceptos como el de la "escalera del diablo", es decir zonas donde sólo aparecen fases conmensuradas [22]. De esto hablaremos en la sección siguiente.

c) Otra razón para renovar el interés a las estructuras espacialmente moduladas fue el hecho de que los rasgos topológicos podían ser fácilmente visualizados en largas simulaciones computacionales, iniciadas el modelo ANNNI [23].

d) Una nueva línea de investigación fue abierta por Fisher y Selke [1,24] utilizando un desarrollo de bajas temperaturas para estudiar el complejo orden del modelo ANNNI. Se pudo demostrar que un número infinito de distintas fases, cuya periodicidad es conmensurada con la estructura de la red, surgen de un "punto multifase" especial a temperatura cero.

Estos avances teóricos en la comprensión de propiedades complejas de modelos simples con interacciones competitivas fueron corroborados usando técnicas experimentales de alta resolución para estudiar superestructuras en distintos materiales. Esto hace que continuamente se vean motivados los esfuerzos teóricos para identificar los rasgos típicos de modelos simples y acercarse a modelos más realistas que permitan explicar las observaciones experimentales.

2 MODELO Y DIAGRAMA DE FASES

En el caso del modelo ANNNI el Hamiltoniano, en la MFA, para una red tetragonal simple con interacciones competitivas en una dirección (ver figura IV.1) toma

la forma

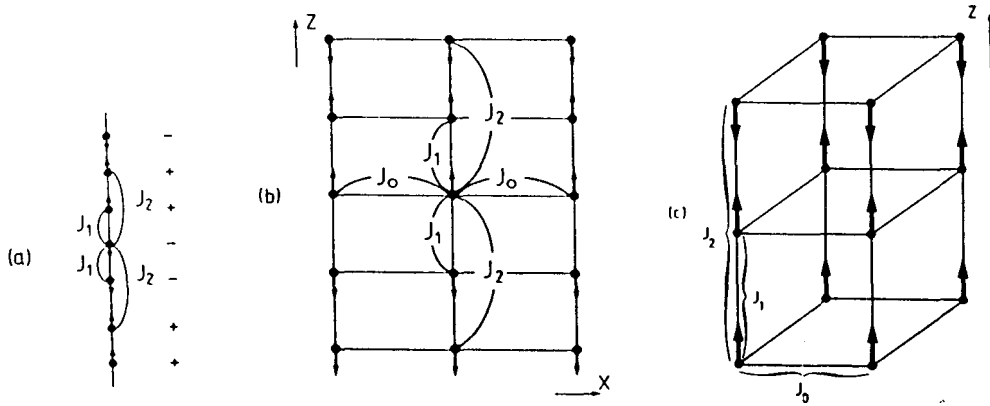


FIGURA IV.1. El modelo ANNNI en una a) red lineal, b) red rectangular, c) red tetragonal.

$$H = - \sum_{i=1}^N [2J_0 M_i^2 + J_1 M_i M_{i+1} + J_2 M_i M_{i+2}] , \quad (4.1)$$

donde M_i representa el valor medio del espín en el sitio i y se ha supuesto que cada espín sólo interactúa con los primeros vecinos en un plano perpendicular a la dirección en que actúan las interacciones competitivas, y que los espines de este plano se encuentran, en promedio, en el mismo estado. Si por simplicidad suponemos que las constantes de acoplamiento J_0 y J_1 son iguales, obtenemos un Hamiltoniano de la forma

$$H/J_1 = - \sum_{i=1}^N [2M_i^2 + M_i M_{i+1} - \kappa M_i M_{i+2}] , \quad (4.2)$$

donde $\kappa = -J_2/J_1$ y hemos supuesto que hay una cierta periodicidad N , de manera que el espín del sitio $N + 1$ está, en promedio, en el mismo estado que el espín del sitio 1.

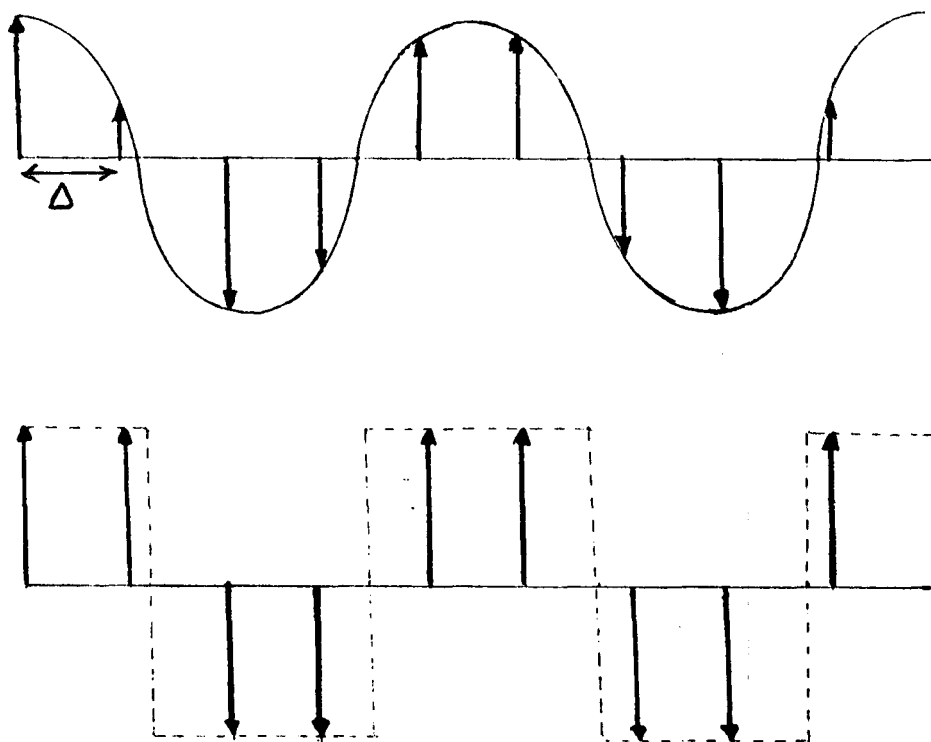


FIGURA IV.2. Modulaciones propuestas a $T = 0$. En el gráfico se tomó como ejemplo $\lambda = 4.5$.

Para el estudio de las configuraciones a $T = 0$ K se han propuesto dos tipos de modulaciones diferentes (figura IV.2), a las que llamamos:

i) Sinusoidal: el espín del sitio l respecto a un origen O será:

$$S_l = S_0 \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}(l-1) + \phi\right] \quad (4.3)$$

(si bien a $T = 0$ K no existe agitación térmica, uno podría suponer que, por algún mecanismo, una de las componentes (en este caso la z) se encuentra modulada; además para $\kappa \sim 1/2$ las fases moduladas existen hasta temperaturas muy bajas).

ii) Escalón: el valor del espín del sitio l será $+1, 0, -1$ según que el obtenido de 4.3 sea positivo, nulo o negativo respectivamente.

Utilizando la expresión de H dada por la ecuación 4.2 (donde M se reemplaza por S_l) encontramos que siempre las configuraciones moduladas tipo escalón son más estables que las sinusoidales. En la figura IV.3 se muestran las configuraciones de energía mínima en el plano (J_1, J_2) .

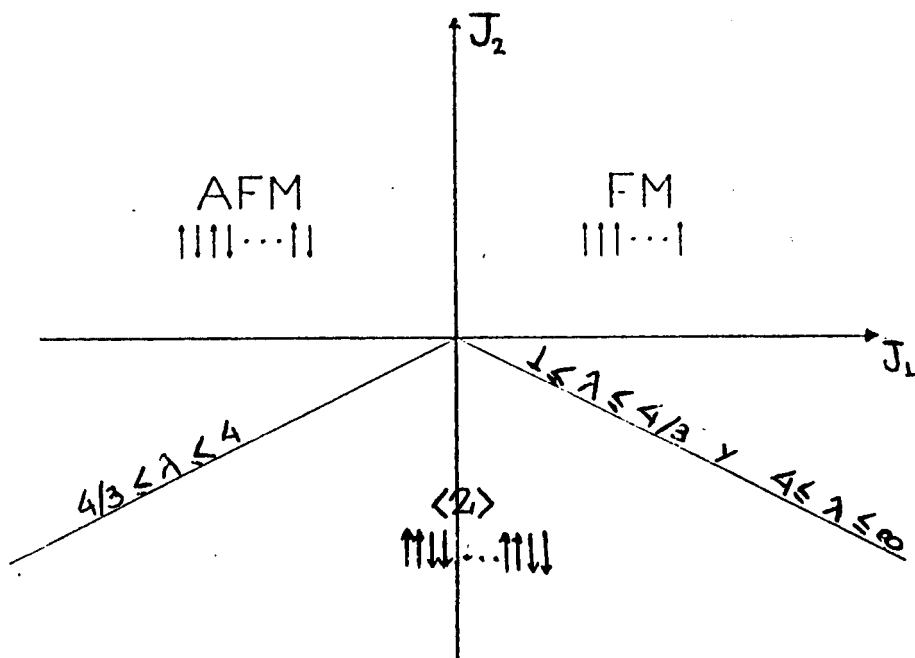


FIGURA IV.3. Configuraciones de energía magnética mínima a $T = 0$ K.

Existen fundamentalmente tres fases: una ferromagnética (FM) para $J_1 > 0$, una antiferromagnética (AFM) para $J_1 < 0$ y una fase del tipo "2 arriba y 2 abajo" (llamada $\langle 2 \rangle$) en la región $|J_2/J_1| < 1/2$.

Las líneas $J_2/J_1 = \pm 1/2$ son infinitamente degeneradas es decir, coexisten en ellas infinitas configuraciones con la misma energía magnética, con la siguiente característica: sobre la línea $J_2/J_1 = +1/2$ se encuentran aquellas configura-

ciones con longitud de onda $4/3 \leq \lambda \leq 4$ y para la línea $J_2/J_1 = -1/2$ se encuentran 2 grupos, uno que tiene $1 \leq \lambda \leq 4/3$ y otro con $4 \leq \lambda \leq \infty$. La explicación para la aparición de determinada longitud de onda en una u otra línea es la siguiente. Si uno considera el grupo de $4/3 \leq \lambda \leq 4$ se ve que el primer vecino del espín del origen cae en la zona en que su valor es -1 (figura IV.4a). Si $J_1 < 0$ esa configuración se ve favorecida, y como $J_2 < 0$, el cociente es positivo y el grupo coexistirá en $J_2/J_1 = +1/2$. Para los otros dos grupos, el razonamiento es similar, y se ve que tanto para $1 \leq \lambda \leq 4/3$ como para $4 \leq \lambda \leq \infty$, el primer vecino tiene su espín con valor $+1$ (figura IV.4b y 4c), por lo cual las configuraciones coexistirán en la línea $J_2/J_1 = -1/2$.

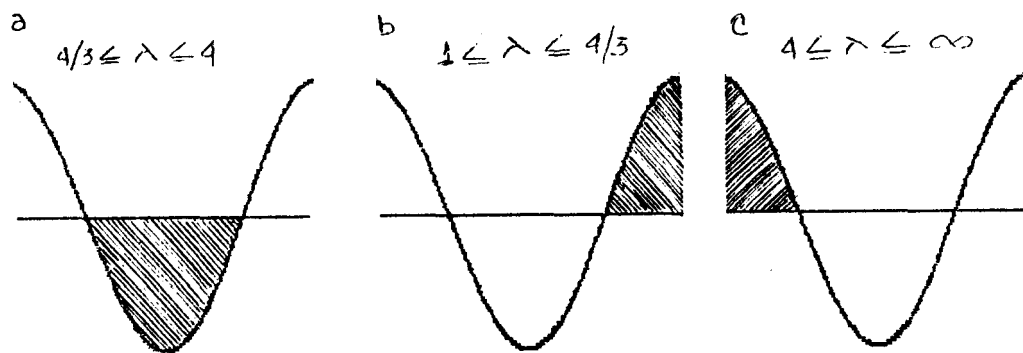


FIGURA IV.4. La zona rayada indica la posición del primer vecino con respecto al espín del origen, de acuerdo a λ .

También se puede observar que existe un isomorfismo entre longitudes de onda (λ') cuyas configuraciones se encuentran sobre la recta $J_2/J_1 = 1/2$ y aquéllas (λ) sobre la recta $J_2/J_1 = -1/2$ [25]. Este isomorfismo hace que bajo una dada transformación $\lambda \rightarrow \lambda'$ y $J_1 \rightarrow -J_1$ la energía magnética no cambie. Esta transformación es

$$\lambda' = \frac{2\lambda}{\lambda - 2}, \quad (4.4)$$

que reemplazada en la ecuación (4.3) da

$$S'_l = (-1)^{l-1} S_l \quad (4.5)$$

Esta transformación nos será de mucha utilidad en el cálculo de la energía libre de las fase moduladas, ya que seguirá siendo válida para $T > 0$ K.

Para el caso de $T \neq 0$ K, uno puede considerar un modelo ANNNI con dos tipos de desorden (tal como lo hemos anticipado en el Capítulo II).

i) Desorden de tipo discreto: el espín sólo puede tomar los valores ± 1 en un eje, por ejemplo el z .

ii) Desorden de tipo continuo: el espín puede desordenarse en forma continua en un plano que contiene al eje donde está presente la competencia, de manera que la proyección sobre uno de los ejes, por ejemplo z , tome cualquier valor entre 1 y -1.

Es conveniente estudiar el diagrama de fases en dos partes:

a) $T \rightarrow T_c$

b) $0 < T < T_c$,

donde T_c es la temperatura crítica del paso de una fase ordenada a la fase paramagnética (PM).

a) El estudio de la línea de transición de la fase ordenada a la PM, se llevará a cabo para los dos tipos de reorientación.

Comencemos con el caso de reorientación discreta. Justo debajo de la línea crítica, se comprueba que la modulación es estrictamente sinusoidal [26], y uno puede reemplazar en la ecuación 2.61 el valor de los M_i como sigue:

$$M_i = A \cos(qi + \phi) \quad (4.6)$$

donde A es constante, $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ y ϕ es una fase, que por ahora elegiremos como 0. Poniendo el origen en el i -ésimo espín, y teniendo en cuenta que cuando $T \rightarrow T_c$ todos los $|M_i| \rightarrow 0$, de manera que se puede reemplazar $\tanh x$ por x , se obtiene una expresión de la forma

$$\frac{k_B T_c}{J_0} = 4 + 2 \cos q - 2\kappa \cos 2q \quad (4.7)$$

que da cuenta de cómo varía la temperatura crítica con el vector de onda q , justo por debajo de la línea de transición a la fase PM. Uno puede encontrar el valor de q para el cuál la temperatura crítica es máxima como función de κ , derivando 4.7 respecto de q . Esto da:

$$q = \cos^{-1} \frac{1}{4\kappa} \quad (4.8)$$

Claramente se ve que si uno reemplaza q por 0 (o sea $\lambda = \infty$), el valor de κ es $1/4$, y éste es un punto en el cual coexisten tres fases ("punto de Lifshitz"): FM, PM y modulada.

Reemplazando 4.8 en 4.7, se obtiene una expresión para la temperatura crítica

$$\frac{k_B T_c}{J_0} = 4 + \begin{cases} 2 - 2\kappa & \text{si } \kappa \leq 1/4 \\ 2\kappa + \frac{1}{4\kappa} & \text{si } \kappa \geq 1/4 \end{cases} \quad (4.9)$$

Es decir que por debajo del punto de Lifshitz ($\kappa \leq 1/4$) la temperatura crítica disminuye en forma lineal con κ con pendiente $-2J_0/k_B$, mientras que por encima de dicho punto la temperatura crítica varía en forma hiperbólica y el mínimo de esta curva es hallado derivando la expresión 4.9 respecto de κ , lo que da un valor $\kappa = \sqrt{\frac{1}{8}}$.

Para el caso de desorden continuo ocurre algo bastante similar. La modulación también es sinusoidal cerca de T_c , y esta modulación debe ser reemplazada en la ecuación (2.55) del capítulo II, reescrita de la forma

$$k_B T u_i \sin \alpha_i - 4J_0 R(u_i) \text{sen} \alpha_i - 2J_1 R(u_{i+1}) \text{sen} \alpha_{i+1} - 2J_2 R(u_{i+2}) \text{sen} \alpha_{i+2} = 0 \quad (4.10)$$

El comportamiento de $R(u) = \frac{I_1(u)}{I_0(u)}$ es mostrado en la figura IV.5. Para $u \rightarrow 0$ la función $R(u) \rightarrow u/2$.

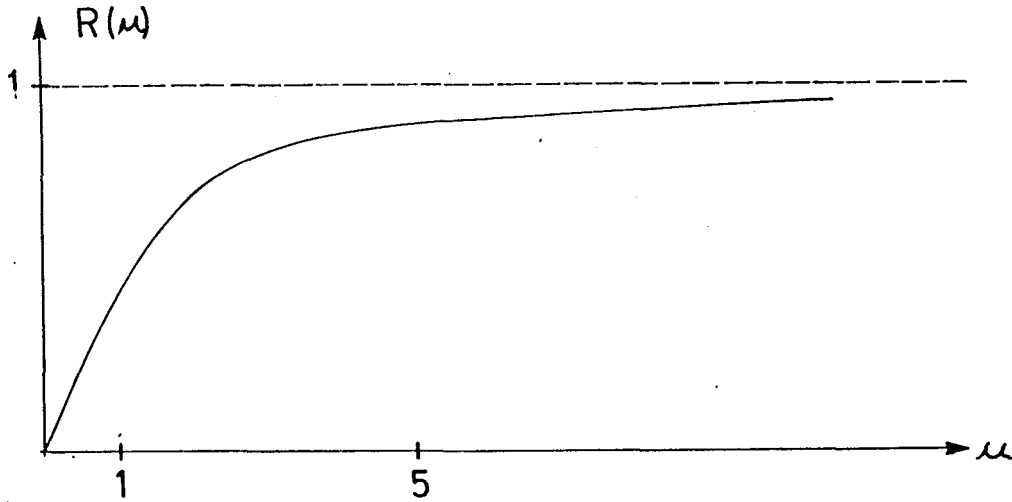


FIGURA IV.5. Comportamiento de la función $R(u) = \frac{I_1(u)}{I_0(u)}$ en función de u .

Para $T \rightarrow T_c$ los valores medios de los espines tienden a 0 como las u_i , lo que nos permite suponer $u_i = A \cos qi$, ($A \rightarrow 0$) y $\alpha = \pi/2$. Reemplazando en 4.10 obtenemos

$$k_B T_c - 2J_0 - J_1 \cos q - J_2 \cos 2q = 0 . \quad (4.11)$$

Haciendo $J_1 = J_0$ se llega a

$$\frac{k_B T_c}{J_0} = 2 + \cos q - \kappa \cos 2q . \quad (4.12)$$

Comparando 4.12 con 4.7 podemos ver que la temperatura crítica con desorden de tipo continuo es la mitad que la del tipo discreto. Esto es razonable si uno piensa que es más sencillo desordenar a un espín o dipolo en una orientación continua que en sólo dos orientaciones. Más adelante volveremos a ocuparnos de

este tema. Para encontrar el valor de q que hace máxima la temperatura crítica, derivamos (4.12) respecto a q e igualamos a 0. Esto da

$$q = \cos^{-1} \frac{1}{4\kappa} , \quad (4.13)$$

que es exactamente igual a 4.8. Reemplazando en 4.12 obtenemos

$$\frac{k_B T_c}{J_0} = 2 + \begin{cases} 1 - \kappa & \text{si } \kappa \leq 1/4 \\ \kappa + \frac{1}{8\kappa} & \text{si } \kappa \geq 1/4 \end{cases} . \quad (4.14)$$

Vemos que la dependencia de la temperatura crítica es similar, aunque en el caso $\kappa \leq 1/4$ la pendiente es $-J_0/k_B$. Si calculamos el punto de Lifshitz utilizando 4.14, llegamos al mismo valor $\sqrt{\frac{1}{8}}$ del caso discreto.

Como conclusión de este punto a , podemos decir que el comportamiento del sistema en la línea de transición de una fase ordenada a la fase PM es cualitativamente el mismo ya sea que el sistema pueda desordenarse en forma continua o discreta, mientras que la temperatura crítica del segundo caso es el doble que la del primero. Esto se debe a que las funciones que se hallan presente en los dos tipos de reorientación, $\tanh x$ y $R(x)$, no se comportan de la misma manera cuando uno se acerca a la transición, es decir, $x \rightarrow 0$.

b) Para el caso de temperaturas intermedias, el diagrama de fases suponiendo reorientación discreta, utilizando MFA, es mostrado en la figura IV.6 [2,26].

La ecuación (2.61) es resuelta en forma iterativa para redes finitas de L planos, $L = 2, 3, 4, \dots$, con condiciones de contorno periódicas, de manera de comparar las energías libres de las distintas soluciones. En un análisis completo, todos los L enteros deberían ser considerados. Obviamente esto no es posible y se hace necesario utilizar distintas técnicas de cálculo para ir conformando los rasgos topológicos del diagrama de fases.

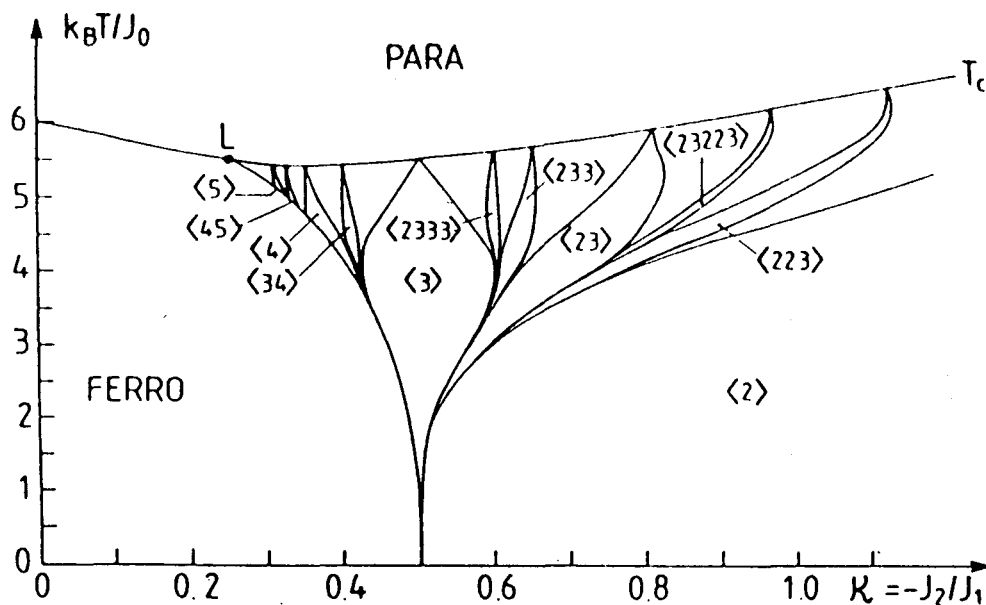


FIGURA IV.6. Diagrama de fases del modelo ANNNI para una red cúbica, para un sistema que puede desordenarse tomando sólo las orientaciones "arriba" y "abajo" [2,26].

Uno puede estudiar la vecindad de una cierta fase commensurada desarrollando la energía libre cerca del correspondiente valor de q [2]. En particular, tal desarrollo fue hecho alrededor de la fase $\langle 2 \rangle$ considerando una magnetización de la forma

$$M_i = A \cos \left[\frac{\pi i}{2} + \phi_i \right] \quad (4.15)$$

(aquí A es asumida como constante, mientras que ϕ_i puede ser espacialmente dependiente), donde se encuentra que ϕ satisface la ecuación estática de sine-Gordon [2]. De esta manera justo por encima de la fase $\langle 2 \rangle$ pueden aparecer fases moduladas, las que pueden ser descritas en términos de solitones [2]

(solución de la ecuación de sine-Gordon) o paredes de dominios [27]. En términos de solitones, la energía libre puede ser escrita como suma de dos términos correspondientes a la energía de formación del solitón y a la interacción entre solitones. Este método predice que la fase $\langle 2 \rangle$ se transforma en fases moduladas en forma cuasi-continua. A través del uso de una aproximación parabólica de campo medio a bajas temperaturas cercana al punto $\kappa = 1/2, T = 0$, se encuentra que el contorno de la fase $\langle 2 \rangle$ es débilmente de primer orden. La distancia entre las paredes en la transición diverge a medida que T tiende a 0, es decir, la transición se vuelve cuasi-continua en ese límite.

Por último diremos que un desarrollo en serie de bajas temperaturas alrededor de la fase $\langle 2 \rangle$ muestra que sólo fases conmensuradas del tipo $\langle 2^{k-1} 3 \rangle$, con $k = 1, 2, 3, \dots$, surgen del punto multifase $\kappa = 1/2, T = 0$. $\langle 2^{k-1} 3 \rangle$ denota una fase de $k - 1$ sucesivas bandas-2 seguidas por una banda-3 (por ejemplo, $\langle 2^2 3 \rangle$ denota: ...+ + - - + + + - - + + - - ...). El número de onda en la fase $\langle 2^{k-1} 3 \rangle$ es

$$q_k = \frac{\pi k}{(2k + 1)} \quad (4.16)$$

Para explorar temperaturas intermedias, donde aparecen fases conmensuradas más complicadas, es posible, basándose en las fases $\langle 2^{k-1} 3 \rangle$, utilizar un proceso denominado "structure combination branching processes" [24] el que propone que dos fases adyacentes, por ejemplo $\langle 2 3 \rangle$ y $\langle 3 \rangle$ (o en general dos fases A y B) están separadas por encima de un cierto punto, llamado punto de acumulación, por una fase dada por la combinación de ambas, es decir $\langle 2 3 3 \rangle$ (o $\langle A B \rangle$). El punto de acumulación en este caso vale $k_B T / J_0 = 0.851..$ [26]; el nuevo contorno $\langle 2 3 3 \rangle : \langle 2 3 \rangle$ forma la fase $\langle 2 3 2 3 3 \rangle$ en $k_B T / J_0 = 0.882..$; más adelante el contorno $\langle 2 3 2 3 3 \rangle : \langle 2 3 \rangle$ forma la $\langle 2 3 2 3 2 3 3 \rangle$ en $k_B T / J_0 = 1.07...$, etc.

El proceso de formación de ramas en el contorno de la fase $\langle 3 \rangle$ fue realizado con fases $\langle 2 3^n \rangle$ con $n \leq 13$. De las temperaturas de las sucesivas formaciones de ramas, es posible extrapolar el punto de acumulación del proceso. Este se encuentra estimado en un valor $k_B T_{ac}/J_0 \sim 2.87$ [26]. A temperaturas por debajo de las del punto de acumulación se encuentra que la fase $\langle 3 \rangle$ se funde a través de una transición de primer orden asociada con el salto en la longitud de onda y en la amplitud de modulación. Por encima de este punto uno puede entrar en una "escalera del diablo completa", es decir, en una región coherente del diagrama de fases donde sólo existen fases conmensuradas con todos los números racionales (en unidades de 2π) entre dos números límite, por ejemplo, entre $1/6$ (fase $\langle 3 \rangle$) y $3/16$ (fase $\langle 2 3 3 \rangle$). Para establecer una escalera del diablo completa deben cumplirse dos condiciones:

1) Todos los puntos de acumulación de los otros procesos de ramas, por ejemplo entre las fases $\langle 3 \rangle$ y $\langle 2 3 3 \rangle$, deben ocurrir debajo de esa región.

2) Las estructuras inconmensuradas son permitidas en zonas de medida nula. De otra manera la escalera del diablo debería ser llamada incompleta.

En la figura IV.7 vemos cómo el proceso de ramas genera, a partir de las fases $\langle 2 \rangle$ y $\langle 3 \rangle$, una sucesiva aparición de fase conmensuradas cercanas al punto $\kappa = 1/2, T = 0$. En la figura IV.8 puede verse cómo se ramifica el diagrama de fases cuando el proceso es realizado cerca de la fase FM. En este caso las combinaciones son hechas con fases del tipo $\langle 3^k 4 \rangle$ y $\langle 3 4^k \rangle$.

Para el caso de espines que puedan reorientarse en forma continua la topología del diagrama de fases es esencialmente la misma, como puede verse en la figura IV.9.

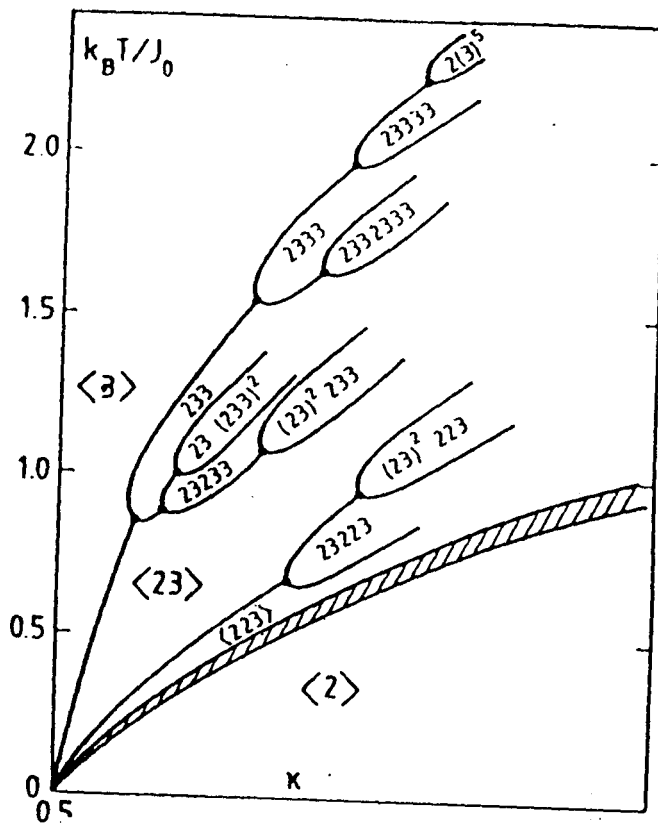


FIGURA IV.7. Proceso de ramas alrededor de las fases $\langle 2 \rangle$ y $\langle 3 \rangle$.

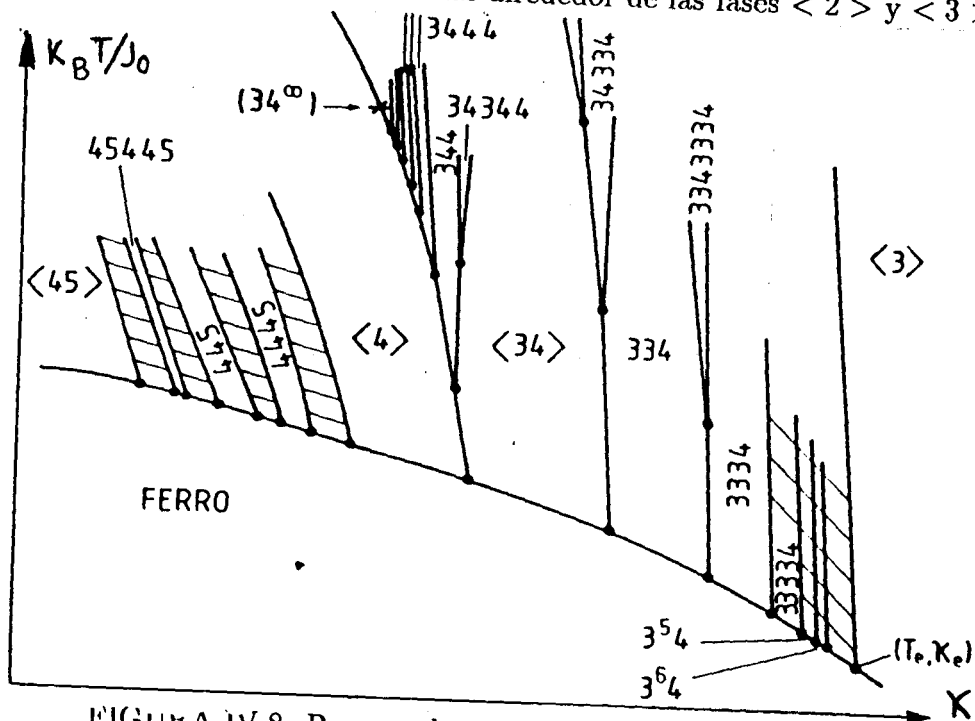


FIGURA IV.8. Proceso de ramas alrededor de la fase FM.

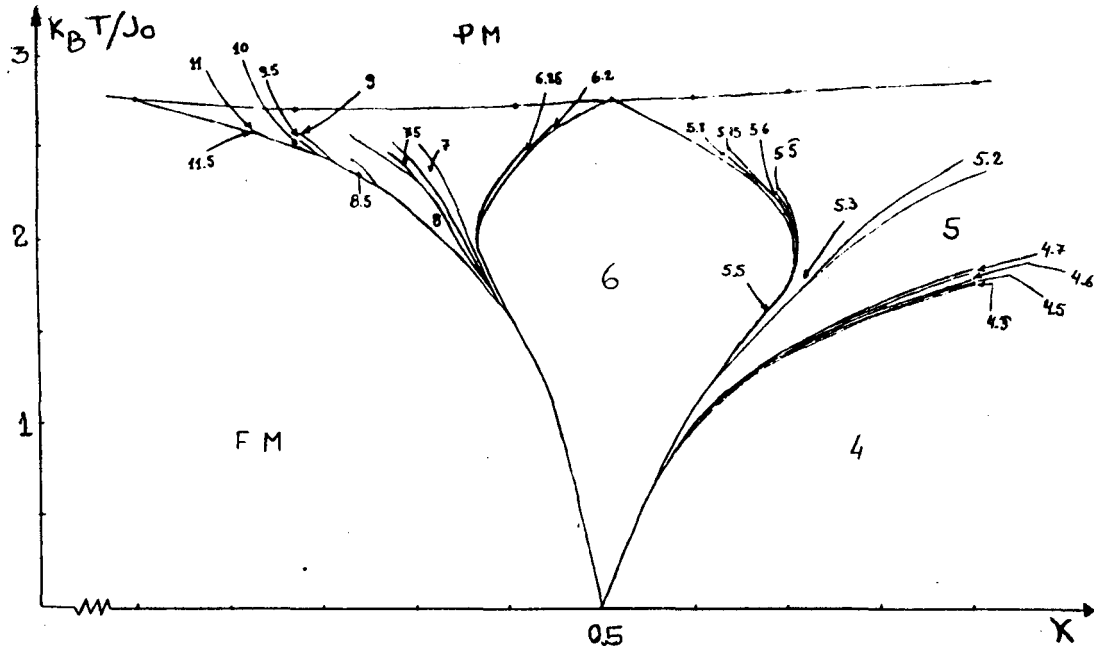


FIGURA IV.9. Diagrama de fases del modelo ANNNI con reorientación continua.

La ecuación a resolver ya fue desarrollada en el capítulo II para el caso general en que una distribución es descrita en términos de sus momentos multipolares reorientables, y ya dijimos cómo adaptarla para espines o dipolos que interactúan de a pares. Esta es

$$\begin{aligned}
 k_B T u_l \text{sen} \alpha_l - 2J_0 \text{sen} \alpha_l R(u_l) - J_1 R(u_{l+1}) \text{sen} \alpha_{l+1} \\
 - J_2 R(u_{l+2}) \text{sen} \alpha_{l+2} = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

con $l = 1, 2, 3, \dots, N$, donde se ha reemplazado las sumas reticulares por las constantes de acoplamiento J_l . Recordamos que $R(u) = \frac{I_1}{I_0}$ es el cociente entre las funciones de Bessel modificadas de orden 1 y 0. Las incógnitas son las u_l , relacionadas con el grado de desorden del espín del sitio l y α_l , ángulo de orien-

tación más probable. Como lo que se desea comparar son las energías libres de las distintas posibles configuraciones moduladas, y sólo se permite que se module una componente del espín (y no la orientación), los α_l de todas las subredes serán $\pi/2$ o $3\pi/2$.

Para resolver el sistema de ecuaciones utilizamos programas de resolución numérica de sistemas no lineales. De acuerdo a nuestras posibilidades de cálculo hemos resuelto sistemas de hasta 16 incógnitas (por ejemplo el caso $\lambda = 6.2$ donde hay 31 espines en 5 ondas, es decir hay para determinar 16 valores de u independientes), en tiempos de máquina razonables. Sin embargo, es posible considerar fases con mayor cantidad de espines en la celda unidad, para aquellos valores de longitudes de onda cuya transformada dada por (4.4) (que, como ya dijimos, también es válida para temperaturas distintas de 0 K), tenga un número de incógnitas accesible al cálculo. Por ejemplo, si uno quisiera resolver una modulación con $\lambda = 5.2$, con 36 espines en 5 ondas, o sea 18 u independientes, uno puede pasar a la longitud de onda $\lambda' = 13/4$ que tiene 13 espines en 4 ondas y sólo 7 independientes, y con la misma energía libre que la fase con $\lambda = 5.2$. Un caso aún más notable es el de $\lambda = 50/9$, o sea 50 espines en 9 ondas, con 26 independientes, donde se puede pasar a $\lambda' = 25/8$, con 25 espines en 8 ondas, y sólo 13 independientes. Por supuesto, cuando uno usa la transformación debe reemplazar J_1 por $-J_1$ en las ecuaciones a resolver.

Todavía no hemos dicho nada de cómo se proponen las modulaciones, ya que está claro que a bajas temperaturas la modulación no es estrictamente sinusoidal. Como el programa de cálculo requiere de un valor inicial para las u y α adaptamos los valores de partida

$$u_l \propto \text{sen}\left[\frac{2\pi}{\lambda}(l-1) + \phi\right], \quad (4.18)$$

(ya dijimos cómo elegíamos las α). Para la evaluación de la fase ϕ hemos usado un criterio ya estudiado [12] (tiene que ver con que el máximo de la onda coincida o no con la posición de un espín). Para una longitud de onda escrita de la forma $\lambda = \frac{M'}{M}$ (en unidades de la constante de red) el criterio es el siguiente: si M y M' son impares la fase ϕ que hace mínima la energía libre en función de las u es $\phi = 0$; si M es par y M' es impar, dicha fase $\phi = \frac{\pi M'}{2M}$, aunque aquella con $\phi = 0$ sea también solución. Esto ocurre, por ejemplo, para la fase con $\lambda = 6$, donde la fase calculada con $\phi = \frac{\pi}{12}$ es más estable que aquella con $\phi = 0$. Para el caso en que M sea par y M' impar es indistinto usar cualquiera de las dos ϕ mencionadas.

Por supuesto, los valores obtenidos del cálculo de las u no dan una modulación estrictamente sinusoidal (como ya dijimos). Sin embargo, no todas las u que salen del cálculo son independientes, y notamos que hay una relación entre módulos de u de a pares, como si los envolviera una onda sinusoidal, que hace que sólo la mitad más una de las N u_i , si N es par, o la mitad más una de las $N + 1$, si N es impar, sean independientes.

Es interesante analizar algunas zonas del diagrama $k_B T / J_0$, κ , en conexión con la posible aparición de la escalera del diablo. Por ejemplo en aquella zona en que $\kappa = 0.53$ y el rango de temperaturas va de 1.5 a 1.6 uno puede mirar con más detenimiento cómo cambia la energía libre de cada fase a medida que aumenta la temperatura. En este intervalo uno pasa de la fase $\langle 2 \rangle$ a la fase $\langle 3 \rangle$, y es interesante saber qué valores de longitudes de onda intermedios aparecen. En la figura IV.10 puede verse cómo el sistema pasa por diferentes fases moduladas. Allí se encuentra graficada la diferencia entre la energía libre de una fase con una dada longitud de onda, respecto a aquella con $\lambda = 4$ (o sea la fase $\langle 2 \rangle$). Se ve claramente que cerca de $T \sim 1.513$ (círculo con el I) hay un cúmulo de fases con energía libre muy parecida; luego la fase con $\lambda = 5$ se hace estable en

el intervalo de temperatura $1.513 \leq T \leq 1.598$, y alrededor de $T \sim 1.598$ (círculo con el II) otro cúmulo de fases con longitud de onda entre 5 y 6 tienen energía libre muy similar. Al ampliar la zona I, figura IV.11a, se puede ver que la fase con $\lambda = 4.66\dots$ es más estable que las demás, y ampliando nuevamente la zona (figura IV.11b) donde ahora la variación de temperatura es apreciable recién en el cuarto dígito, se ve que las fases $\lambda = 4.333\dots$ y $\lambda = 4.5$ cortan en el mismo punto (al menos dentro de esta precisión) a la fase $\langle 2 \rangle$ y que cerca del punto $T \sim 1.51377$ las fases con $\lambda = 4.666\dots$ y con $\lambda = 4.6$ cortan simultáneamente a la fase con $\lambda = 4.5$. No fue posible tener mejor resolución, de manera que no podemos negar ni afirmar que la fase con $\lambda = 4.333\dots$ ó $\lambda = 4.6$ (por ejemplo) ganen o aparezcan como más estables en algún rango de temperaturas apreciable.

En la figura IV.12a se encuentra ampliada la zona alrededor de $T \sim 1.598$. Aquí parece aún más difícil predecir si todas las longitudes de onda cocientes de racionales (al menos las que hemos podido considerar en el cálculo) ganan en alguna región de temperaturas o no. Cuando se amplía aún más la zona, figura IV.12b, ya con una variación en el cuarto decimal de la temperatura, el gráfico parece no modificarse.

Estos cinco gráficos no permiten, dentro de nuestra precisión, afirmar ni negar la existencia de la escalera del diablo. En efecto, de los mismos no podemos concluir que el sistema pasa, por ejemplo, de la fase $\langle 5 \rangle$ a la $\langle 6 \rangle$ saltando todas o algunas de las intermedias, ni que pasa por cada una de las fases intermedias consideradas. De todos modos vemos que, si hubiera escalera del diablo completa, habría escalones de ancho casi nulo, así como otros muy anchos.

En la figura IV.13a y b se muestra la variación del vector de onda con la temperatura, para valores de $\kappa = 0.53$ y $\kappa = 0.6$. Vemos aquí, tanto como en la figura IV.9, que las fases $\langle n \rangle$ con n entero son estables en un rango de

E. LIBRE Vs TEMPERATURA $J_2/J_1 = -0.53$

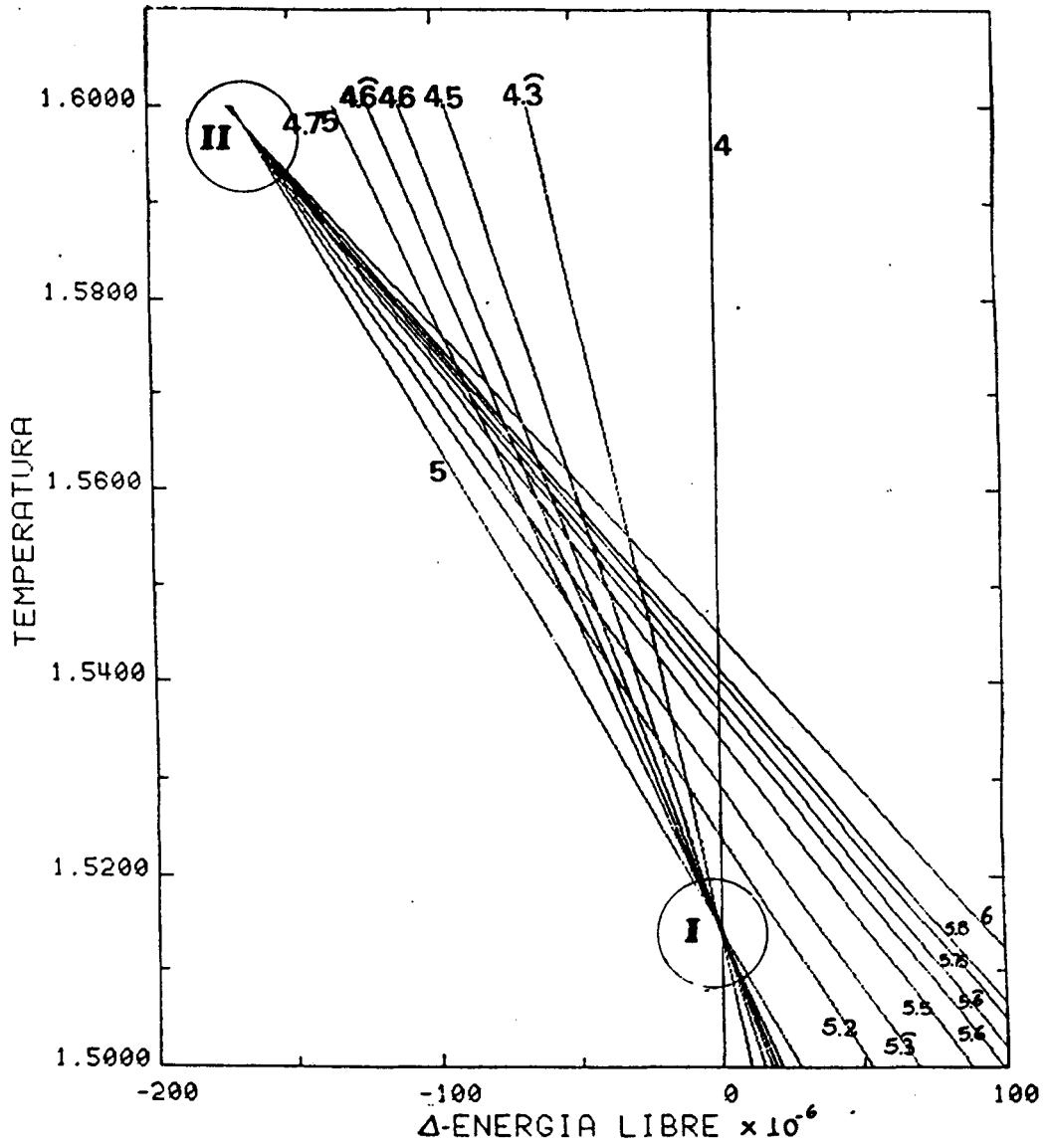


FIGURA IV.10.

E. LIBRE Vs TEMP. $J_2/J_1 = -0.53$ " ZONA I "

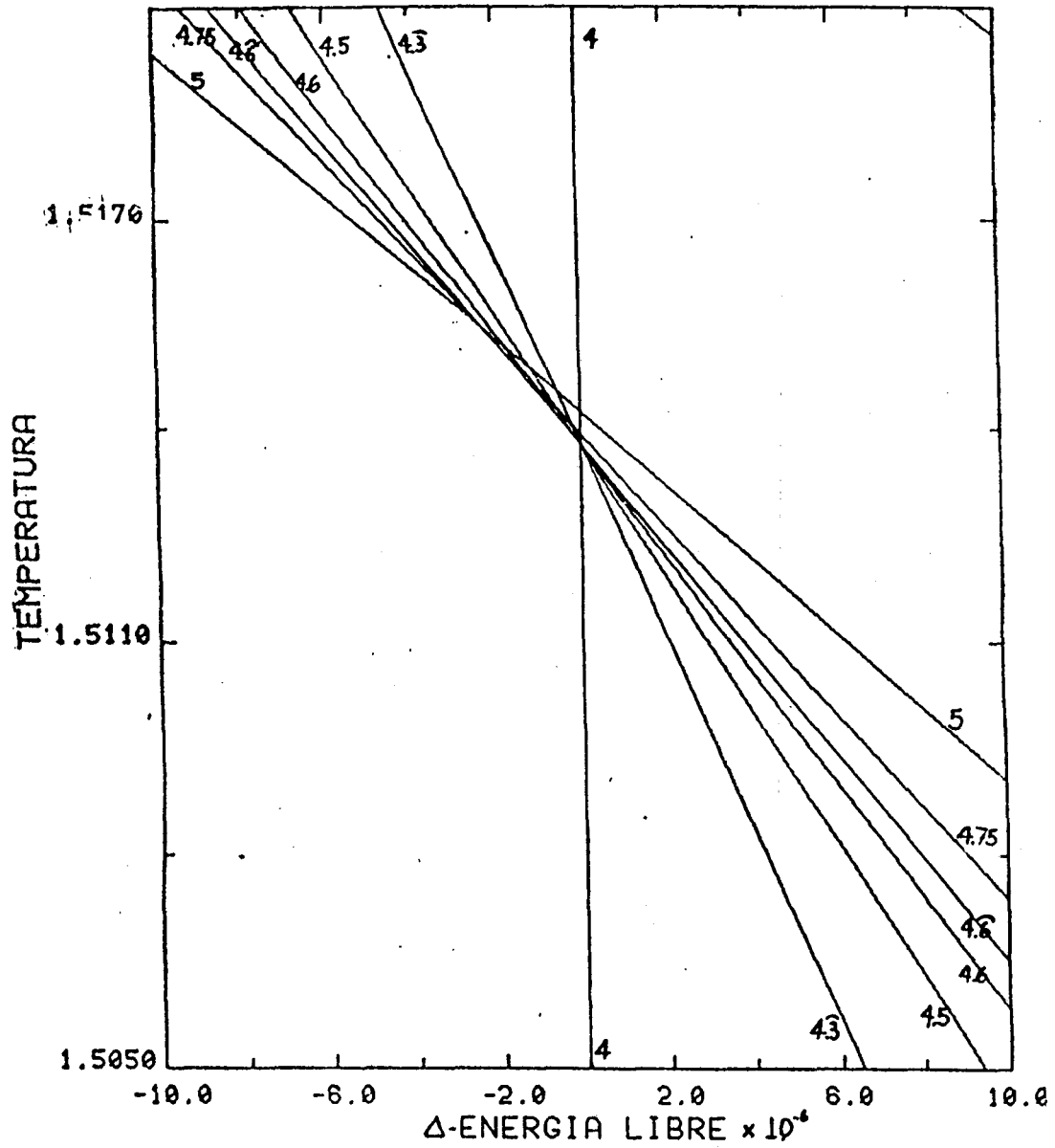


FIGURA IV.11a.

E. LIBRE Vs TEMP. $J_2/J_1 = -0.53$ "ZONA I"

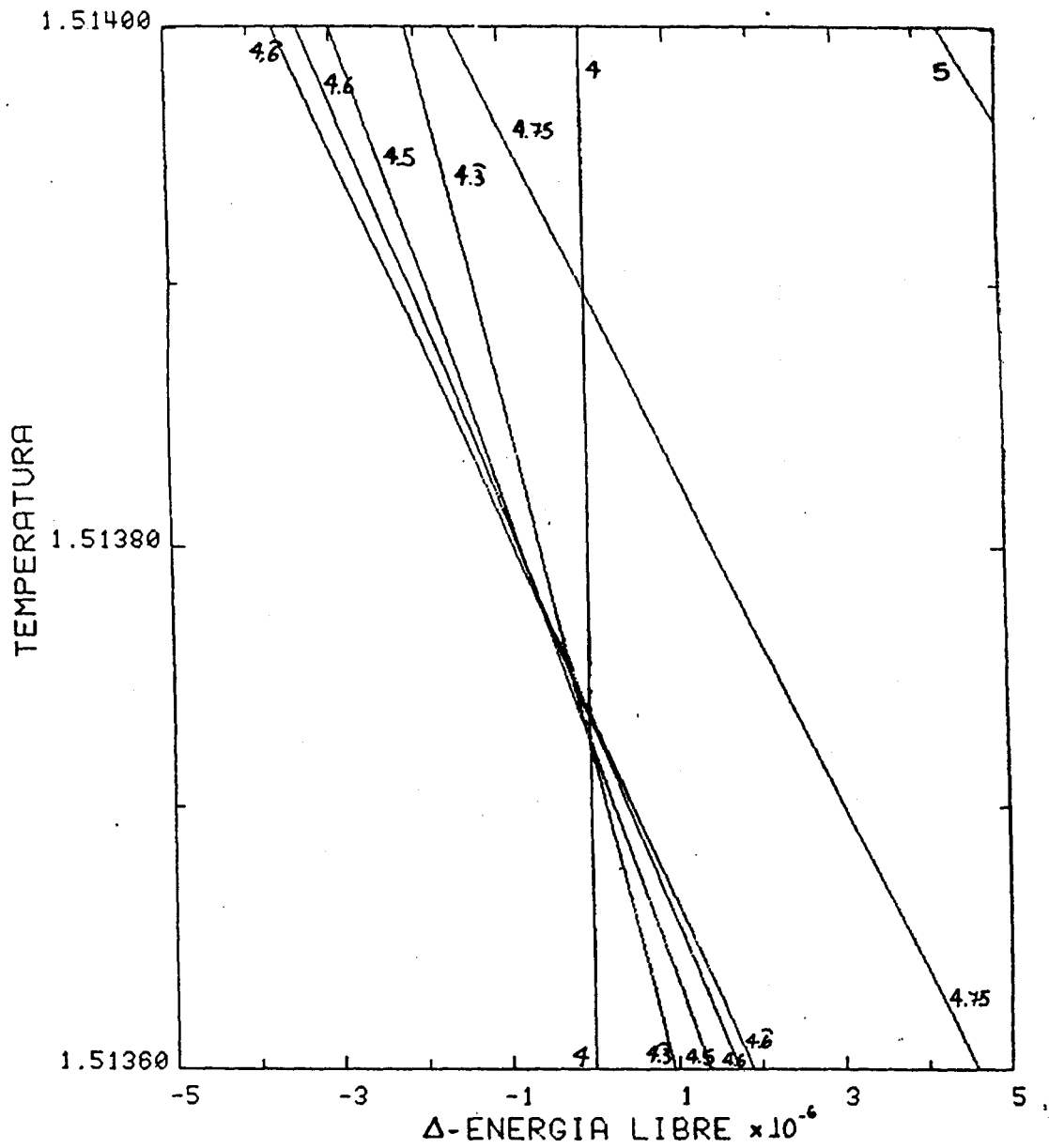


FIGURA IV.11b.

E. LIBRE Vs TEMP. $J_2/J_1 = -0.53$ "ZONA II"

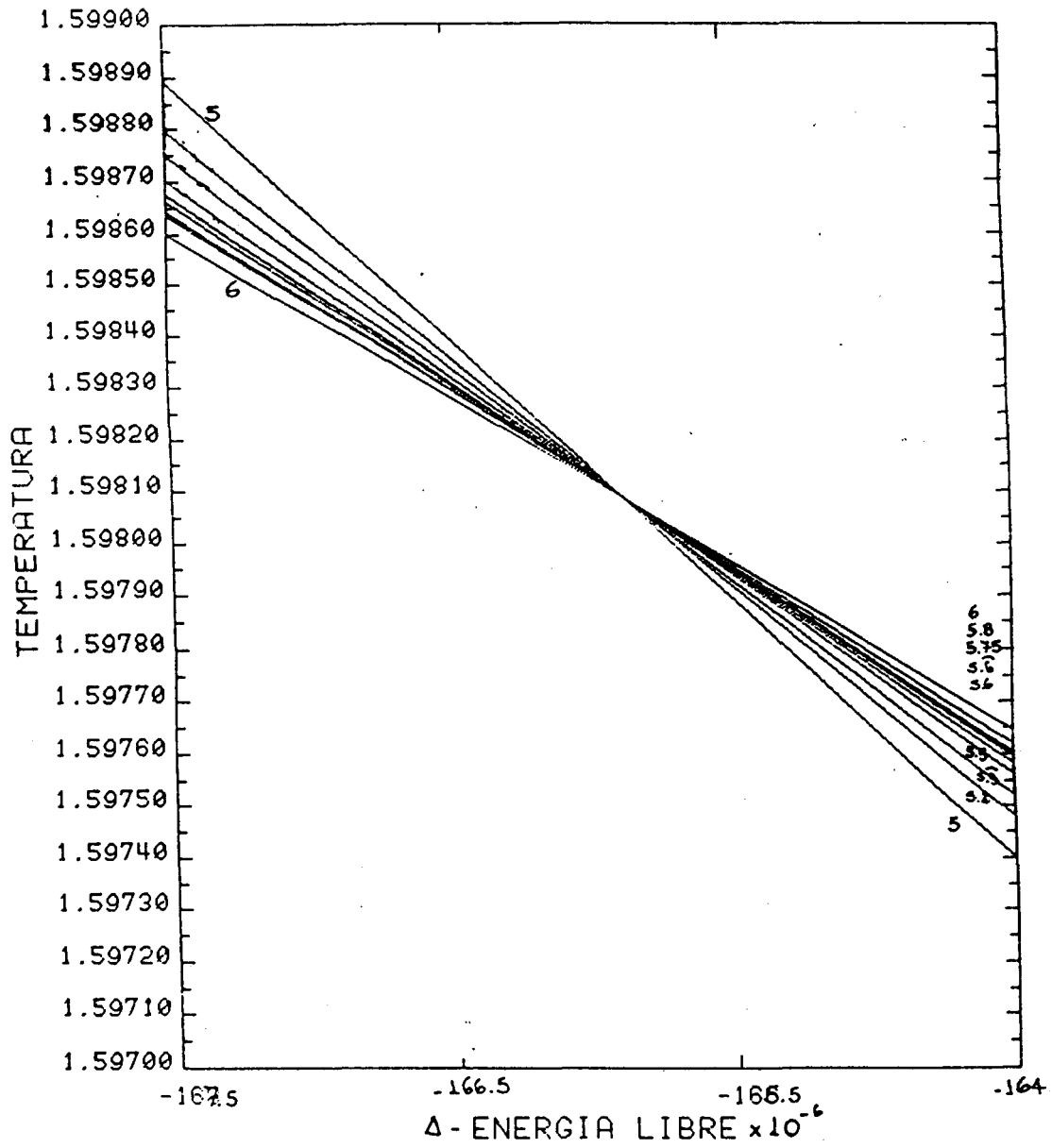


FIGURA IV.12a.

E. LIBRE Vs TEMP. $J_2/J_1 = -0.53$ "ZONA II"

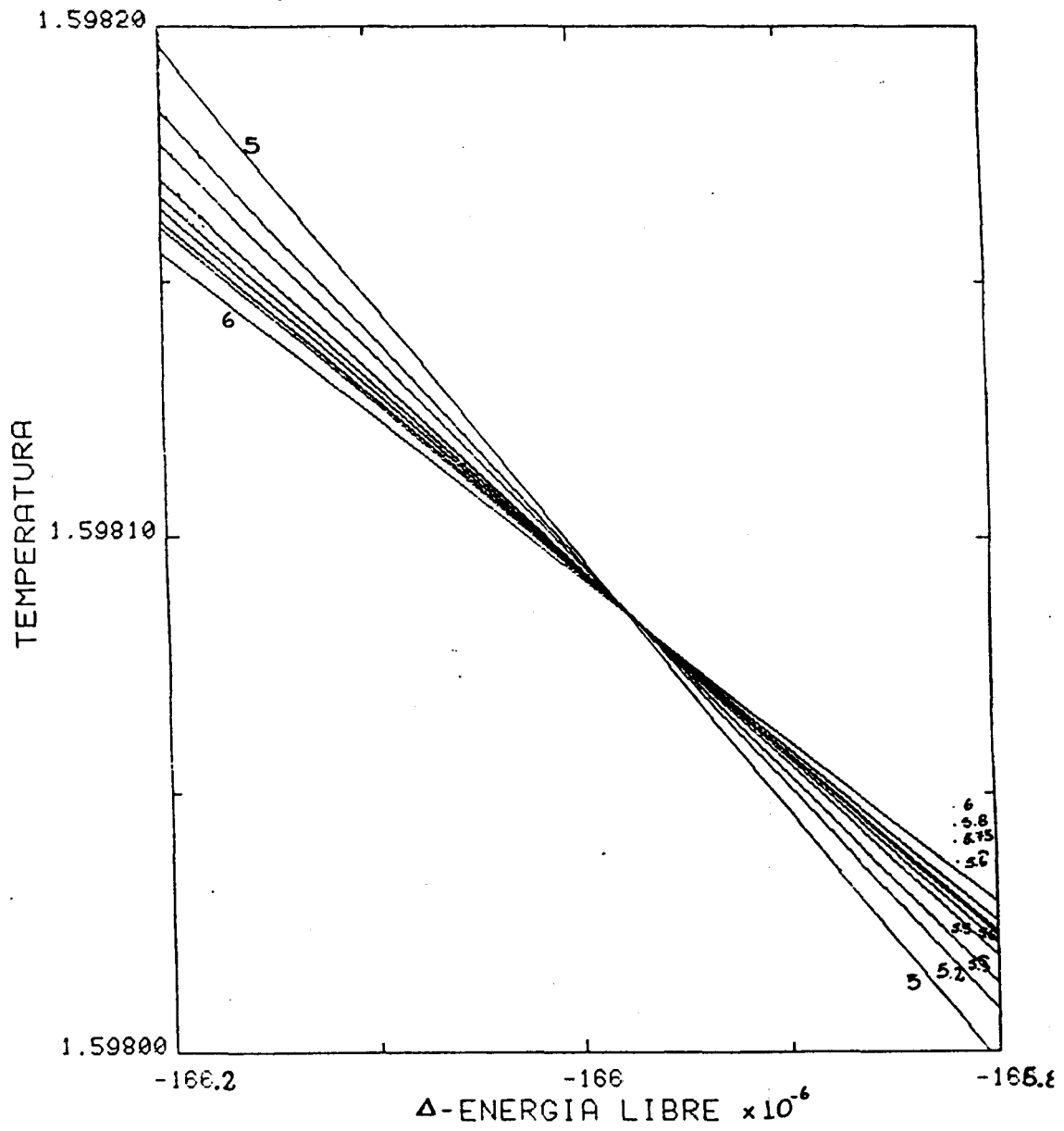


FIGURA IV.12b.

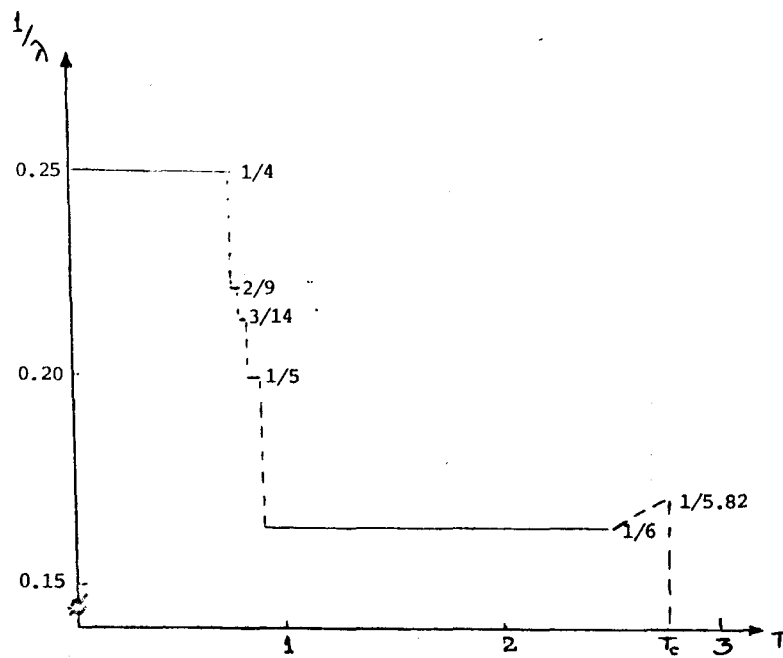


FIGURA IV.13a. Variación del vector de onda con T , para $\kappa = 0.53$.

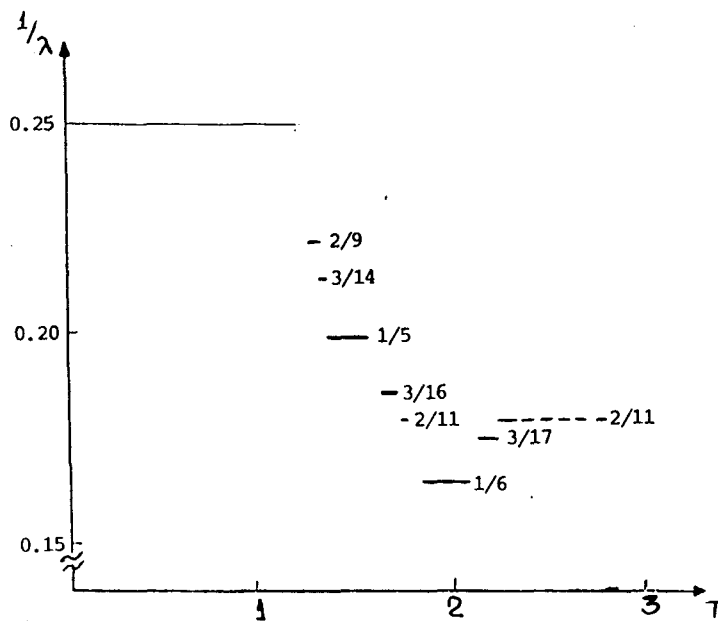


FIGURA IV.13b. Variación del vector de onda con T , para $\kappa = 0.60$.

temperaturas apreciable. Con respecto a la fase $\langle 2 \rangle$ dicha estabilidad ha sido interpretada de acuerdo a un modelo de solitones [2]. Nosotros encontramos una explicación mucho más sencilla, que es la siguiente: para modulación sinusoidal los espines están dados por la 4.6. La energía magnética de una red de espines así modulada es independiente de ϕ y proporcional a A^2 . Ahora bien, si para la fase $\langle 2 \rangle$ se elige $\phi = \pi/4$, es posible reemplazar A por $\sqrt{2}A$, y todavía tener espines de módulo no mayor que A (en este caso, los mismos valen $+A, +A, -A, -A$). Por lo tanto, la fase $\langle 2 \rangle$ se ve beneficiada (en cuanto a su estabilidad) en un factor 2 con respecto a las demás.

Antes de concluir esta sección vale la pena mencionar un hecho que hemos observado. Si uno deja de lado las fases FM y $\langle 2 \rangle$, a $T = 0$, y piensa sólo en una modulación sinusoidal pura, hemos encontrado que aquella longitud de onda que sería la más estable a $T = 0$ K, es la que tiene mayor temperatura crítica, es decir la que sobrevive a temperaturas mayores, para el mismo valor de κ , justo antes de pasar a la fase totalmente desordenada.

3 APLICACION AL NaNO_2

La primera aplicación del modelo ANNNI al NaNO_2 fue sugerida por Yamada et al. [10], quienes, sin embargo, no hicieron ningún cálculo numérico sobre el modelo. Yamada y Yamada [28] discutieron el comportamiento del NaNO_2 considerando un modelo de Ising con interacciones de largo alcance (dipolo-dipolo) y de corto alcance. Ellos notaron que las interacciones dipolo-dipolo entre primeros y segundos vecinos en la dirección x son competitivas, hecho que les hubiera permitido explicar la fase modulada del NaNO_2 usando el modelo ANNNI sólo con

interacciones dipolo-dipolo. Sin embargo, ellos no lo hicieron, tal vez porque encontraron que las interacciones dipolares por sí solas no podían explicar cuantitativamente las dispersiones difusas en sus datos de rayos X. Otra razón podría ser que el valor de κ por ellos calculado con primeros y segundos vecinos (en su notación, $-D_a/8D_I = 1.36$) lleva a que la fase de baja temperatura sea la fase $\langle 2 \rangle$, en lugar de la ferroeléctrica y a una longitud de onda mucho menor que la medida experimentalmente. A partir de allí nadie volvió a retomar el estudio de este compuesto excepto a Selke y Duxbury [26]. Estos autores no intentaron evaluar el valor de las constante de acoplamiento J_0, J_1 y J_2 . Ellos sólo supusieron una red simple con $J_0 = J_1 > 0$ y $J_2 < 0$, y tomaron $\kappa = 0.34$, de manera de obtener la longitud de onda correcta a la temperatura de transición.

Por otro lado, Massidda [11] mostró recientemente que las fases moduladas del NaNO_2 pueden ser cualitativamente explicadas usando sólo interacción dipolo-dipolo. Esto fue hecho utilizando un modelo que difiere del ANNNI no sólo en el rango de interacción sino que además permite a los dipolos reorientarse en un plano en vez de en dos direcciones posibles ($\pm z$). Con estos resultados, discutiremos cómo pueden calcularse las constantes de acoplamiento del modelo ANNNI para el NaNO_2 , suponiendo sólo interacción dipolo-dipolo, cómo comparar la longitud de onda obtenida con los resultados experimentales, y cómo corregirla de manera que se ajuste a éstos últimos [12].

Antes que nada, es importante hacer notar que la red del NaNO_2 es de cuerpo centrada, y no cúbica simple, con constantes de red $a = 3.56, b = 5.23$ y $c = 5.56$ (en Å). Como la modulación ocurre en la dirección x , el primer sitio en la dirección \vec{k} es el $1/2, 1/2, 1/2$, siendo el segundo el $1, 0, 0$. Por lo tanto las constantes de acoplamiento J_1 y J_2 deben ser aquéllas que corresponden a la interacción $0, 0, 0$ por un lado y $1/2, 1/2, 1/2$ y $1, 0, 0$ respectivamente por el otro lado. Esto debe ser así a pesar del hecho de que el sitio más cercano al origen

es el 1, 0, 0 y no el 1/2, 1/2, 1/2. Por otro lado, nosotros no evaluaremos el valor de las J_i como constantes de acoplamiento entre pares individuales de dipolos, sino que consideraremos interacciones entre planos yz . Por ejemplo, en el plano $x = a/2$ hay cuatro sitios $(1/2, \pm 1/2, \pm 1/2)$ igualmente distanciados del origen, todos con dipolos con el mismo valor medio. Es obvio que los cuatro pares deben intervenir en el cálculo de la constante J_1 . Como la interacción dipolo-dipolo es de largo alcance y como en la MFA todos los momentos dipolares en el mismo plano yz están caracterizados por el mismo valor, este razonamiento puede ser extendido a todo el plano $x = a/2$. De esta manera nosotros evaluamos las constantes J_0, J_1 y J_2 como las constantes de acoplamiento entre el dipolo en el origen y aquéllos en los planos $x = 0, x = a/2$ y $x = a$ respectivamente.

La energía electrostática por dipolo viene dada por la expresión (4.1) (debe dividirse por el número de dipolos en la celda unidad, N), donde el índice i rotula planos yz , y los J_i son obtenidos de

$$J_i = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \sum'_{\lambda_2, \lambda_3} \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \Big|_{\vec{r} = \lambda_2 \vec{b} + \lambda_3 \vec{c} + \vec{r}_i} \quad (i = 1, 2, 3, \dots), \quad (4.19)$$

con $\vec{r}_0 = 0, \vec{r}_1 = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}), \vec{r}_2 = \vec{a}$ y la prima en la sumatoria indica que el término $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ debe omitirse si $i = 0$. Eligiendo unidades de manera que p esté en cargas de protones $\times \text{\AA}$ y la energía en eV, obtenemos

$$J_0 = 0.183p^2, \quad J_1 = 0.221p^2 \quad \text{y} \quad J_2 = -0.0808p^2 .$$

Para tener una idea del error que cometemos al despreciar las interacciones $J_h S_i S_{i+h}$ con $h > 2$, evaluamos J_3, J_4 y J_5 :

$$J_3 = 0.0077p^2, \quad J_4 = -0.00117p^2 \quad \text{y} \quad J_5 = 0.00015p^2 .$$

El valor de κ calculado es 0.365. La longitud de onda en T_N (temperatura para la transición de la fase inconmensurada a la fase paraeléctrica) es obtenida de

$$q_N = \frac{2\pi a_1}{\lambda_N} = \cos^{-1} \frac{1}{4\kappa} \quad (4.20)$$

($a_1 = \text{espaciado interplanar} = a/2$).

Nosotros obtenemos $q_N = 0.817$ y $\lambda_N = 7.69a_1$.

Nuestro valor de κ es cercano al elegido por Selke y Duxbury [26] ($\kappa = 0.34$) para tener un buen acuerdo entre la teoría y los datos experimentales (en la MFA λ es independiente de J_0). Sin embargo, no hay tal acuerdo, debido a que dichos autores no tomaron en cuenta que el espaciado interplanar a_1 en una red de cuerpo centrado no es lo mismo que la constante de red a , pues $a_1 = a/2$. El valor experimental de λ es $8a$, o sea $16a_1$. Debido a esta discrepancia es evidente que nuestro modelo, que tiene cuenta sólo interacciones dipolares, es muy inadecuado. Sin embargo, el valor de q_N obtenido de (4.19) es, para κ aproximándose a 0.25 desde valores mayores, fuertemente sensible a pequeñas variaciones de κ , de manera que se requiere una pequeña modificación en el valor de las constantes de acoplamiento para obtener $\kappa = 0.27$, es decir, $\lambda = 16a_1$.

La modificación más simple en la cual uno puede pensar consiste en agregar a las constantes de acoplamiento una contribución proveniente de las interacciones de corto alcance entre los grupos NO_2^- . Para simplificar la discusión consideraremos la fase ferroeléctrica. Para los grupos en $(0, 0, 0)$ y $(1, 0, 0)$ la menor distancia interatómica es justamente a , es decir 3.56 \AA . Por otro lado, la distancia entre los nitrógenos de los NO_2^- en $(0, 0, 0)$ y los oxígenos de los NO_2^- en $(1/2, 1/2, 1/2)$ es 3.19 \AA . Nosotros vemos que si uno debe considerar interacciones de corto alcance entre dipolos, uno debería considerar el par $(0, 0, 0) - (1/2, 1/2, 1/2)$, aún sabiendo que la distancia entre los centros de las cargas en $(0, 0, 0) - (1, 0, 0)$ es menor. De este modo, suponemos que la constante J_1 debe ser modificada, y reemplazamos la vieja J_1 por $J_{1,pp} + J_{1,SR}$ (donde $J_{1,pp}$ denota la vieja J_1). Imponiendo

$$-\frac{J_{1,pp} + J_{1,SR}}{J_2} = 4 \cos \frac{\pi}{8} \quad (4.21)$$

obtenemos $J_{1,SR} = 0.0776p^2$. Se ve que modificando J_1 en un 35% se remueve la discrepancia (mayor que el 100 %) entre la longitud de onda calculada usando sólo interacciones dipolares y la observada experimentalmente. La constante de acoplamiento de corto alcance es del tipo ferroeléctrico (es decir $J_{1,SR} > 0$), en acuerdo con las referencias [28] y [29].

Esta modificación en κ además mejora los resultados concernientes al rango de temperaturas de las fases moduladas. De hecho, el último tiende a 0 para $\kappa \rightarrow 0.25^+$, como puede verse de la figura IV.6 o IV.9. De todas maneras, el rango de temperaturas obtenido con este modelo es aún muy grande comparado con el valor experimental (1.5 K).

La temperatura crítica T_N para la transición a la fase paraeléctrica viene dada por

$$k_B T_N = 4J_0 - \frac{J_1^2}{4J_2} - 2J_2 \quad , \quad (4.22)$$

es decir $T_N \simeq 1150p^2$ K.

En resumen, hemos mostrado que las interacciones dipolo-dipolo en una estructura ortorrómbica como la del NaNO_2 compiten unas con otras de manera de poder dar cuenta de las transiciones entre las fases ferroeléctrica, inconmensurada y paraeléctrica. Desde el punto de vista cuantitativo el acuerdo es más bien pobre, pero éste puede ser enormemente mejorado introduciendo una corrección a una de las constantes de acoplamiento, lo cual puede ser atribuido a las interacciones de corto alcance.

4 REORIENTACION CON UN NUMERO FINITO ($\neq 2$) DE ORIENTACIONES.

A lo largo de este trabajo hemos hablado de las reorientaciones discretas, con sólo dos orientaciones posibles ("arriba" y "abajo") para los espines o dipolos, y las reorientaciones continuas en un plano, donde el espín o dipolo puede desordenarse tomando cualquier orientación entre 0 y 2π . Para ambos modelos calculamos la temperatura crítica del sistema cuando pasa de una fase ordenada a una totalmente desordenada, y encontramos que la temperatura crítica del sistema que se desordena en forma continua es la mitad que la de aquél que se desordena tomando sólo dos orientaciones. También en trabajos previos [30] se encontró que cuando a un dipolo se le permite desordenarse en forma continua en el espacio, la temperatura crítica es $1/3$ de la de aquél que sólo puede desordenarse en dos direcciones y $2/3$ de la de aquél que se desordena en forma continua pero en un plano. Esto se debe a que en el caso de desorden en el espacio entra en juego, en el sistema de ecuaciones trascendentes a resolver, la función de Langevin, que se comporta como $L(u) \rightarrow \frac{1}{3}u$ cuando $u \rightarrow 0$, mientras que en el plano, según vimos, esta función es el cociente entre las funciones de Bessel modificadas de primero y segundo orden, cuyo comportamiento en el origen es $R(u) \rightarrow \frac{1}{2}u$, y en un sistema con las orientaciones "arriba" y "abajo" la $\tanh u \rightarrow u$ que se comporta como u para $u \rightarrow 0$.

Analizando estos resultados, nos preguntamos cómo sería la temperatura crítica para un sistema que puede desordenarse tomando un número finito de orientaciones R (incluyendo la paralela al eje x) en el plano xy . Para intentar dar una respuesta a esto consideramos un sistema simplificado, consistente en una red lineal de espines, cada uno de los cuales puede tomar una de las $R \neq 2$ orientaciones, incluyendo la paralela al eje x , en el plano xy . Cada orientación

se denota con el índice r ($r = 0, 1, \dots, R-1$), y el ángulo que esa orientación forma con el eje x es

$$\varphi(r) = \frac{2\pi r}{R} \quad (4.23)$$

Si bien en principio R puede ser cualquier número natural, si queremos que el sistema tenga simetría de inversión (o sea que tanto la orientación x como la $-x$ sean posibles) debemos restringirnos a los valores pares.

Para comenzar el estudio, suponemos que la red tiene una periodicidad Na (donde a es la constante de la red), por lo que el sistema estará formado por N subredes. El espín de la subred l en la celda λ será

$$\vec{\sigma}_{l,\lambda} = \mu (\cos \varphi_{l,\lambda} \vec{e}_x + \text{sen} \varphi_{l,\lambda} \vec{e}_y) \quad (4.24)$$

donde μ es el módulo del del espín σ_l y es el mismo para cada subred. Los espines de los sitios $l, 0$ y m, λ tienen una energía de interacción

$$W_{l_0, m\lambda} = - \sum_{\alpha\beta} \sigma_{l_0,\alpha} \sigma_{m\lambda,\beta} J_{lm,\lambda,\alpha\beta} \quad (4.25)$$

donde α y β rotulan las coordenadas cartesianas x e y .

Sea $n_l(\varphi_r)$ la probabilidad de que el espín en la celda λ y subred l tenga una orientación r . Como hemos supuesto hasta ahora, dicha probabilidad será independiente de λ , debido a la periodicidad de la red. La condición de normalización establece

$$\sum_{r=0}^{R-1} n_l(\varphi_r) = 1 \quad (4.26)$$

De esta manera, la magnetización en la subred l , estará dada por

$$\langle \sigma_l \rangle \equiv M_l = \mu \sum_{r=0}^{R-1} \sum_{\alpha} c_{\alpha}(r) n_l(\varphi_r) \vec{e}_{\alpha} \quad (4.27)$$

donde $c_1(r) = \cos \frac{2\pi r}{R}$ y $c_2(r) = \text{sen} \frac{2\pi r}{R}$, \vec{e}_1 y \vec{e}_2 representan los versores \vec{e}_x y \vec{e}_y , respectivamente.

Ahora podemos calcular la energía media por espín en función de la magnetización M_l :

$$U = -\frac{1}{2N} \sum_{lm} \sum_{\alpha\beta} M_l M_m S_{lm,\alpha\beta} , \quad (4.28)$$

con

$$S_{lm,\alpha\beta} = \sum_{\lambda} J_{lm,\lambda,\alpha\beta} , \quad (4.29)$$

o como función de los $n_l(\varphi_r)$

$$U = -\frac{J^2}{2N} \sum_{lm} \sum_{\alpha\beta} \sum_{rr'} c_{\alpha}(r) c_{\beta}(r') n_l(\varphi_r) n_m(\varphi_{r'}) \quad (4.30)$$

(de aquí en más queda sobreentendido que la \sum_r va de 0 a $R-1$).

Por otro lado, la entropía por espín, como función de las $n_l(\varphi_r)$, viene dada por

$$S = -\frac{k}{N} \sum_l \sum_r n_l(\varphi_r) \ln n_l(\varphi_r) . \quad (4.31)$$

Para determinar el conjunto de funciones de distribución $n_l(\varphi_r)$ buscamos, como lo hemos hecho hasta ahora, un extremo para la energía libre $F = U - TS$. Como tenemos la condición de vínculo 4.23, definimos

$$F' = F + \frac{1}{N} \sum_l \lambda_l \sum_r n_l(\varphi_r) , \quad (4.32)$$

donde los λ_l son los multiplicadores de Lagrange, en la cual las $n_l(\varphi_r)$ son consideradas como las variables independientes.

Para hallar el extremo de una función $f(x_1, \dots, x_n)$, con la condición de vínculo $g(x_1, \dots, x_n) = 0$ debe cumplirse simultáneamente que [31]:

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x_1} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_1} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_2} = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x_n} = 0 \\ g(x_1, \dots, x_n) = 0 \end{cases} \quad (4.33)$$

La solución que encontramos para las $n_l(\varphi_r)$ es la misma que la obtenida en el capítulo II,

$$n_l(\varphi_r) = A_l e^{u_l \cos(\varphi_r - \alpha_l)} \quad (4.34)$$

donde en este caso

$$A_l = \left\{ \sum_r e^{u_l \cos(\varphi_r - \alpha_l)} \right\}^{-1} \quad (4.35)$$

Esto lleva a un sistema de ecuaciones similar a las 2.54-2.55, y que es el siguiente

$$\begin{aligned} k_B T u_l \cos \alpha_l - \mu^2 \sum_m [S_{lm,11} \bar{c}_m + S_{lm,12} \bar{s}_m] &= 0 \\ k_B T u_l \sin \alpha_l - \mu^2 \sum_m [S_{lm,21} \bar{c}_m + S_{lm,22} \bar{s}_m] &= 0 \end{aligned} \quad (4.36)$$

donde \bar{c}_m y \bar{s}_m son los de las expresiones dadas en el capítulo II, excepto que en lugar de tener la integral aparece una suma sobre r . Como por simetría se cumple que $S_{lm,12} = S_{lm,21} = 0$, y si suponemos que en promedio los espines están según la dirección x (esto es, suponemos $S_{lm,11} > S_{lm,22}$), aparece como consecuencia inmediata que $\alpha_l = 0$ o π .

Ahora, como lo que nos interesa es la temperatura crítica, debemos estudiar qué pasa con la función \bar{c}_m cerca del desorden total, es decir cuando el parámetro $u_m \rightarrow 0$. Sea $\Delta_R = \frac{2\pi}{R}$, entonces para \bar{c}_m tenemos

$$\bar{c}_m = \frac{\sum_r \cos(\Delta_R r) e^{u_m \cos(\Delta_R r)}}{\sum_r e^{u_m \cos(\Delta_R r)}} \quad (4.37)$$

y cuando $u_m \rightarrow 0$ puedo desarrollar las exponenciales en serie de manera de tener

$$\begin{aligned} \bar{c}_m &\approx \frac{\sum_r (\cos(\Delta_R r) + u_m \cos^2(\Delta_R r) + \dots)}{\sum_r (1 + u_m \cos(\Delta_R r) + \dots)} \\ &\approx u_m \frac{\sum_r \cos^2(\Delta_R r)}{R} \end{aligned} \quad (4.38)$$

donde la \sum_r se hace de 0 a $R - 1$. El término que contiene $\sum_r \cos(\Delta_R r)$ se anula pues tenemos la misma cantidad de orientaciones φ_r como de φ_{-r} . Ahora analizamos el término en la sumatoria de 4.38 [30].

$$\sum_{r=0}^{R-1} \cos^2(\Delta_R r) = \begin{cases} 2 & \text{si } R = 2 \\ R & \text{si } R > 2 \end{cases} \quad (4.39)$$

Finalmente tenemos para c_m

$$c_m \longrightarrow \begin{cases} u_m & \text{si } R = 2 \\ \frac{1}{2}u_m & \text{si } R > 2 \end{cases} \quad (4.40)$$

Por lo tanto, concluimos que si el sistema puede desordenarse tomando sólo dos orientaciones "arriba" y "abajo", su temperatura es el doble si puede desordenarse en un plano tomando un número cualquiera (par) de orientaciones, que va desde 4 a ∞ .

5 CONCLUSIONES

En este capítulo hemos estudiado un modelo magnético con interacciones a primeros y segundos vecinos en una dirección, en los casos en que los espines pueden desordenarse entre dos orientaciones o en un continuo (en un plano).

Los diagramas de fases de ambos casos son cualitativamente similares entre sí. La temperatura crítica del primero es el doble que la del segundo. Hemos encontrado que en el caso continuo no se puede concluir mediante cálculos numéricos

que siempre exista, en algún rango de T , una fase modulada con λ cociente de enteros (escalera del diablo). En el caso discreto otros autores encontraron evidencia de la existencia de la misma.

Como aplicación del modelo, hemos mostrado cómo la fase modulada del NaNO_2 puede explicarse teniendo en cuenta sólo interacciones dipolares, y cómo el acuerdo con la experiencia puede ser mejorado agregando una interacción de corto alcance.

Para finalizar, estudiamos un sistema capaz de reorientarse en un plano tomando un número finito ($R \neq 2$) de orientaciones, y encontramos que la T_c del mismo es igual a la del caso continuo (independientemente de R).

BIBLIOGRAFIA

- 1- M.E.Fisher and W.Selke, Phys. Rev. Lett. 44, 1502 (1980).
- 2- P.Bak and J.von Boehm, Phys. Rev. B 21, 5297 (1981).
- 3- J.Kulik, S.Takeda and D.de Fontaine, Acta Metall. 35, 1137 (1987).
- 4- R.Portier, D.Gratias, M.Guymont and W.M.Stobbs, Acta Crystallogr. A36, 190 (1980).
- 5- M.Guymont and D.Gratias, Acta Crystallogr. A35, 181 (1979).
- 6- G.van Tendeloo and S.Amelinckx, Phys. Status Solidi A 43, 553 (1977).
- 7- D.Broodin, G.van Tendeloo, J.van Landuyt, S.Amelinckx, R.Portier, M.Guymont and A.Loiseau, Philos. Mag. A 54, 395 (1986).
- 8- R.Clarke, en "Ordering in two dimensions", pag. 53, ed. S.Sinha, North-Holland (1980).
- 9- H.Zabel, en "Ordering in two dimensions", pag. 61, ed. S.Sinha, North-Holland (1980).
- 10- Y.Yamada, I.Shibuya and S.Hoshino, J. Phys. Soc. Japan 18, 1594 (1963)
- 11- V.Massidda, Physica B 151, 483 (1988).
- 12- V.Massidda and C.Mirasso, aceptada para su publicación en Phys. Rev. B.
- 13- M.İzumi, J.D.Axel and G.Shirane, Phys. Rev. B 15, 643 (1977).
- 14- R.J.Elliott, Phys. Rev. B 124, 346 (1961).
- 15- R.M.Hornreich, M.Luban and S.Shtrikman, Phys. Rev. Lett. 35, 1678 (1975).
- 16- W.Selke, Z. Phys. B 27, 81 (1977).
- 17- R.M.Hornreich, M.Luban and S.Shtrikman, Physica A 86, 465 (1977).
- 18- S.Redner and H.Stanley, Phys. Rev. B 16, 4901 (1977).
- 19- W.Selke, Z. Phys. B 29, 133 (1978).

- 20- S.Aubry, in "Solitons and Condensed Matter Physics", pag. 264, eds. Bishops and T.Schneider, Springer Berlin (1978).
- 21- S.Aubry J. Physique 44, 147 (1983).
- 22- P.Bak, Rep. Prog. Phys. 45, 587 (1982).
- 23- W.Selke and M.E.Fisher, Phys. Rev. B. 20, 257 (1979).
- 24- M.E.Fisher and W.Selke, Philos. Trans. R. Soc. London 302, 1 (1981).
- 25- S.Redner and H.Stanley, J. Phys. C: Solid St. Phys. 10, 4765 (1977).
- 26- W.Selke and P.M.Duxbury, Z. Phys. B 57, 49 (1984).
- 27- J.Villain and M.Gordon, J. Phys. C: Solid St. Phys. 13, 3117 (1980).
- 28- Y.Yamada and T.Yamada, J. Phys. Soc. Japan 21, 2167 (1966).
- 29- V.Heine, R.M.Lynden-Bell, J.D.C.Mc Connell and I.R.Mc Donald, Z. Phys. B 56, 229 (1984).
- 30- J.A.Hernando and V.Massidda, Physica 94A, 413 (1978).
- 31 P.Morse and H.Feshback. "Methods of theoretical physics", part 1, Mc Graw Hill Book Company Inc. (1953)
- 32- I.S.Gradshteyn and I.M.Ryzhik, "Table of integral, series and product", ed. by Alan Jeffrey, Academic Press, N.Y. (1980)

CAPITULO V

EL MODELO "2+4"

1 INTRODUCCION

En años recientes, modelos Hamiltonianos con interacciones multiespín han sido objeto de muchas investigaciones debido a sus posibles aplicaciones a, entre otros sistemas, la estructura magnética del ^3He [1], NiS_2 y C_6Eu [2] y más recientemente al estudio de bicapas de lípidos [3].

Además de las interacciones de n cuerpos (multiespín), en la mayoría de los sistemas físicos suelen aparecer interacciones de a pares. El modelo con interacciones de dos y cuatro cuerpos, llamado modelo "2+4", fue introducido por Penson [4], debido a la evidente importancia de las interacciones de muchos cuerpos. La inclusión de estas fuerzas hace pensar en una más adecuada descripción de ciertos sistemas con respecto a los modelos que sólo incluyen interacciones de a pares. Cuando aparece competencia entre las interacciones, o sea para ciertos valores de las constantes de acoplamiento, el sistema puede presentar rasgos interesantes como fases diferentes, incluyendo la posibilidad de fases moduladas, puntos de Lifshitz, estados fundamentales infinitamente degenerados, etc..

Una gran cantidad de información está contenida en el diagrama de fases, donde uno de los ejes es el cociente entre la interacción de 4 cuerpos y la de 2 cuerpos en una misma dirección y el otro es $k_B T/J_0$, donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura y J_0 la constante de acoplamiento a primeros vecinos en el plano perpendicular a la dirección antes mencionada. Varias aproximaciones y técnicas de cálculo se han utilizado para estudiar el modelo. Entre otras, Penson [4] y Kolbe y Penson [5] utilizaron la técnica de "finite-size scaling" aplicada a una representación cuántica 1D del modelo de Ising convencional 2D. El diagrama de fases por ellos encontrado es similar al del modelo ANNNI, excepto que no contiene zonas de fases inconmensuradas. Más recientemente Grynberg y Ceva [6] obtuvieron el diagrama de fases del modelo "2+4" usando teoría de perturbaciones, desarrollo de bajas y altas temperaturas y ondas de espines. A través de estas técnicas dichos autores llegan a la conclusión de que el sistema presenta transiciones de fase de primer orden, y que si existieran fases moduladas estables, éstas deberían ser inconmensuradas. Sin embargo ellos no encuentran una evidencia clara de la existencia de estas fases.

Como lo hemos hecho a lo largo de este trabajo, intentaremos utilizar la aproximación de campo medio para obtener el diagrama de fases del modelo "2+4". Sin embargo, para obtener la expresión de la energía libre, debido a la interacción multiespín, es necesario hacer una aproximación que va más allá de la de campo medio, e implica despreciar las correlaciones entre dos o más cuerpos. Esto nos permitirá llegar a conclusiones importantes que serán desarrolladas a través del presente capítulo [7].

En este trabajo se consideran redes cúbicas simples, donde la interacción multiespín está a lo largo de la dirección z . En el plano xy los espines sólo interactúan con sus primeros vecinos, con constante de acoplamiento J_0 . Si consideramos $J_0 > 0$, y debido a que no hay competencia en el plano, todos los espines del

plano xy estarán en promedio en el mismo estado (en este caso ferromagnético FM).

$$H = - \sum_i [2J_0 S_i^2 + J_2 S_i S_{i+1} + J_4 S_i S_{i+1} S_{i+2} S_{i+3}] , \quad (5.1)$$

donde i denota al plano xy . S_i es el espín asociado con el sitio i -ésimo y puede tomar los valores ± 1 . Por simplicidad asumiremos $J_2 = J_0$.

Comenzamos investigando las configuraciones de mínima energía a $T = 0$ K, debido a que usualmente son las más estables para temperaturas suficientemente bajas, y son más fáciles de encontrar que aquéllas a $T \neq 0$ K. Más aún, es interesante identificar las regiones donde la competencia entre J_2 y J_4 se hace importante. Como suponemos que en los planos xy el orden es FM ($J_0 > 0$), sólo es necesario considerar la dirección axial.

Con anterioridad sólo se han mencionado las configuraciones de energía magnética a $T = 0$ K [4]. Allí se ha encontrado que el estado fundamental está formado por dos fases: una fase FM para $\kappa \equiv -J_4/J_2 \leq 0.5$ y una llamada $\langle 3 \ 1 \rangle$ ($+++$) para $\kappa \geq 0.5$. La línea $\kappa = 0.5$ es altamente degenerada. Sin embargo, hasta ahora nadie ha hablado del tipo de degeneración que presenta esta línea, algo que discutiremos con detalle a continuación.

El estado fundamental en el plano J_2, J_4 es mostrado en la figura V.1. Para $J_4 > 0$ no hay competencia y el orden es FM para $J_2 > 0$ y antiferromagnético (AFM) para $J_2 < 0$. Para $J_4 < 0$ la interacción de 4 espines prefiere una configuración del tipo $\langle 3 \ 1 \rangle$ (en lo que sigue denotaremos las fases con n_1 espines para arriba, n_2 para abajo, como $\langle n_1 \ n_2 \ \dots \ \rangle$), mientras que la interacción a primer vecino prefiere un estado FM o AFM. El estado $\langle 3 \ 1 \rangle$ domina la región $|J_4/J_2| > 1/2$, de manera que habrá tres fases para $J_4 < 0$.

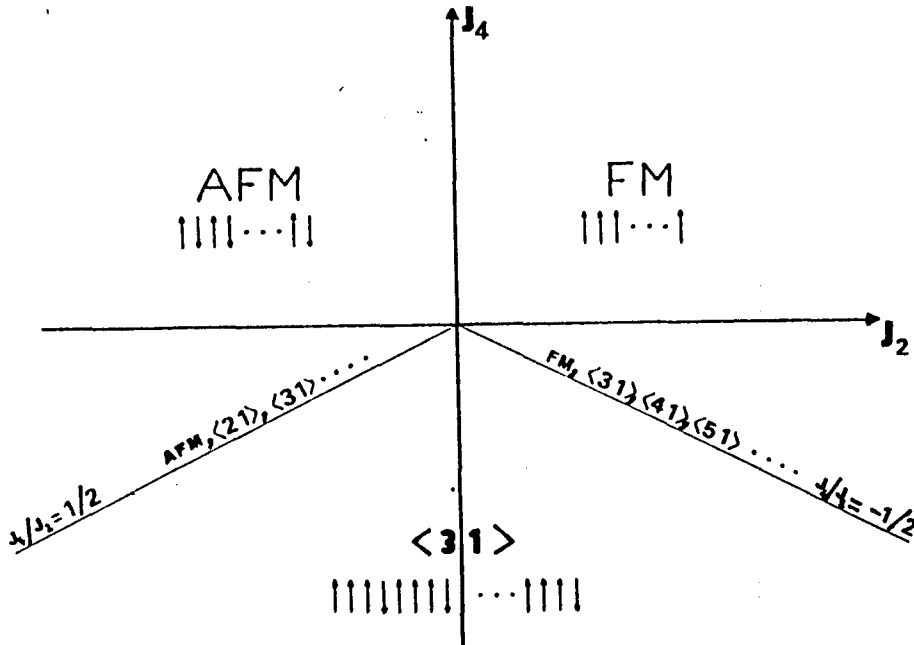


FIGURA V.1 Configuraciones de energía magnética mínima a $T = 0$ K

Vale la pena observar con un poco de detenimiento las líneas $J_4/J_2 = \pm 1/2$, en las cuales coexisten infinitos estados con la misma energía. Sobre la línea $J_4/J_2 = 1/2$ estos estados son, además del AFM y el $\langle 3 1 \rangle$, el $\langle 2 1 \rangle$ y todos aquellos de la forma $\langle \dots n_1 \dots n_2 \dots \rangle$ donde los n_i son iguales a 2 ó 3 y los puntos indican que entre ellos existen uno o más "1" (por ejemplo $\langle 1 1 3 1 2 1 1 1 \rangle$).

Por otro lado la línea $J_4/J_2 = -1/2$ aparece como mucho más complicada y sólo podemos decir lo siguiente. Primero, todos los estados del tipo $\langle n_1 n_2 \rangle$, con $n_2 \neq 2$, están presentes. El caso de fases de cuatro o más grupos es complicado y no se ha podido encontrar un criterio general para establecer cuáles configuraciones están presentes y cuales no. Nosotros hemos encontrado que fases del tipo $\langle n_1 n_2 n_3 n_4 \rangle$ con $n_2, n_3 = 1$ ó 2 no están presentes (por ejemplo

$\langle 3\ 1\ 1\ 3 \rangle$ ó $\langle 3\ 2\ 1\ 4 \rangle$). Además configuraciones $\langle n_1\ n_2\ n_3\ n_4 \rangle$ con $n_1 > 2, n_2 = 1, n_3 > 2, n_4 = 1$ o aquéllas con $n_1, n_2, n_3, n_4 > 2$ están presentes (por ejemplo $\langle 3\ 1\ 4\ 1 \rangle$ ó $\langle 3\ 3\ 4\ 3 \rangle$ respectivamente). Uno podría seguir especulando con la aparición o no de fases con la misma energía sobre la línea $\kappa = -1/2$. Sin embargo, no creemos que sea posible establecer un criterio general para saber cuáles están presentes y cuáles no.

Otra razón por la cual es importante conocer el diagrama a $T = 0\text{ K}$ se halla en el hecho de que si uno buscara fases moduladas a bajas temperaturas y cerca de $\kappa = 0.5$, es de esperar que encuentre, como más estables, a aquéllas con longitudes de onda que aparecen como fase moduladas coexistiendo en el punto $T = 0\text{ K}$ y $\kappa = 0.5$. Esto será tenido en cuenta en la sección 3.

Hasta aquí hemos discutido las configuraciones de energía magnética mínima a $T = 0\text{ K}$. De aquí en más nos ocuparemos de los cálculos para $T \neq 0\text{ K}$ que en definitiva es lo que nos permite establecer el diagrama de fases completo.

2 EL MODELO

Como fue explicitado en el capítulo II, las transiciones orden-desorden orientacional son estudiadas introduciendo un conjunto de funciones n_i cada una de las cuales da la probabilidad de que el espín de la i -ésima subred esté hacia arriba. Vale recordar que se supone una cierta periodicidad en la red, y que el índice i corre sobre las N subredes de la celda unidad.

Cuando uno quiere obtener la energía magnética del sistema en la MFA, se encuentra con el valor medio del producto de cuatro variables (interacción de cuatro cuerpos). Cuando el modelo sólo presenta interacciones de dos cuerpos, el

valor medio del producto de las variables en el término de energía no es más que el producto de los valores medios de dichas variables. En el caso de cuatro cuerpos esto deja de ser cierto, y es necesario utilizar expresiones como la del cumulante para dar cuenta del valor medio del producto de los cuatro espines. Pero si uno quiere expresar la energía libre en términos de la función de distribución de una partícula (como lo hemos hecho en capítulos anteriores), es necesario hacer una aproximación más fuerte, despreciando las correlaciones entre espines, de manera de poder escribir

$$\langle S_i S_{i+1} S_{i+2} S_{i+3} \rangle \sim \langle S_i \rangle \langle S_{i+1} \rangle \langle S_{i+2} \rangle \langle S_{i+3} \rangle \quad (5.2)$$

Más adelante se verá que esta aproximación nos permitirá obtener resultados interesantes de una manera muy simple.

Ahora la energía magnética por espín toma la forma

$$H = -\frac{1}{N} \sum_i \left[2J_0 \langle S_i \rangle^2 + J_2 \langle S_i \rangle \langle S_{i+1} \rangle + J_4 \langle S_i \rangle \langle S_{i+1} \rangle \langle S_{i+2} \rangle \langle S_{i+3} \rangle \right] \quad (5.3)$$

Por otro lado, luego de la aproximación 5.2, el término de entropía del sistema por espín puede ser escrito

$$S = -(k_B/N) \sum_i [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)] \quad (5.4)$$

En lugar de los n_i introduzcamos la magnetización media de la capa i -ésima $M_i = \langle S_i \rangle$, que se relaciona con n_i de acuerdo con $M_i = 2n_i - 1$

Finalmente podemos obtener una expresión para la energía libre por espín en términos de las M_i , para un sistema con interacciones de dos y cuatro cuerpos despreciando las correlaciones, como sigue:

$$F = -\frac{1}{N} \sum_i \left\{ [2J_0 M_i^2 + J_2 M_i M_{i+1} + J_4 M_i M_{i+1} M_{i+2} M_{i+3}] + \frac{k_B T}{2} \left[M_i \ln \left\{ \frac{1 + M_i}{1 - M_i} \right\} + \ln \left\{ \frac{1 - M_i^2}{4} \right\} \right] \right\} \quad (5.5)$$

Como ya hemos dicho, la fase más estable será la que tenga menor energía libre. Para poder calcular dicha energía, para las distintas fases, es necesario conocer los valores de las distintas M_i . Para cada temperatura estos valores pueden obtenerse de las N ecuaciones que satisfacen la relación $\partial F/\partial M_i = 0$. Esto lleva a un sistema de ecuaciones acopladas de la forma

$$M_i = \tanh\{\beta J_0[4M_i + M_{i-1} + M_{i+1} - \kappa(M_{i+1}M_{i+2}M_{i+3} + M_{i-1}M_{i-2}M_{i-3} + M_{i+1}M_{i-1}M_{i-2} + M_{i-1}M_{i+1}M_{i+2})]\} \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (5.6)$$

(donde $\beta = 1/k_B T J_0$, y hemos supuesto $J_2 = J_0$), el cual debe ser resuelto numéricamente.

En general para un dado conjunto de valores de T, J_0, J_2 y J_4 pueden existir varias soluciones (por ejemplo aquéllas correspondientes a la fase FM, la $\langle 3 \ 1 \rangle$ o fases moduladas). La comparación de la energía libre por espín de las distintas fases nos permitirá confeccionar el diagrama de fases, donde sólo se encuentran las más estables.

Antes de pasar a la resolución numérica del problema vale la pena analizar algunos resultados analíticos que surgen de hacer ciertas aproximaciones a la ecuación 5.6.

i) La solución trivial ($M_i = 0 \ \forall i$) existe para cualquier valor de κ y β .

ii) En la región del plano $\kappa, k_B T/J_0$ donde la transición al desorden es de segundo orden, todos los M_i justo debajo de la línea crítica son $\ll 1$ de manera que el término que contiene a κ en 5.6 puede ser despreciado (debido a que es de orden M^3). En esta aproximación tenemos entonces que, si la transición es de segundo orden,

a) la configuración ordenada, debajo de la línea crítica, debe ser FM, como en un modelo de Ising simple,

b) la transición de la fase FM a la PM es independiente de la interacción de

cuatro cuerpos y

c) la temperatura crítica puede ser obtenida desarrollando en serie la tangente hiperbólica, y quedándose sólo con el primer término. Esto nos conduce a un valor de $k_B T_c = 4J_0 + 2J_2$, que si $J_0 = J_2$ será $k_B T_c = 6J_0$.

La propiedad (b) también ha sido encontrada utilizando teoría de perturbaciones a primer orden [8].

iii) Es sencillo evaluar el exponente crítico β de la magnetización. Sabemos que $M \propto (T_c - T)^\beta$. Para determinar β desarrollamos la ecuación (recordemos que todos los $M_i \rightarrow 0$)

$$M = \tanh\left\{\frac{1}{k_B T} [(4J_0 + 2J_2)M + 4J_4 M^3]\right\} \quad (5.7)$$

quedándonos con los términos de primer y segundo orden. En este límite la magnetización tiende a

$$M \rightarrow \sqrt{\frac{-k_B}{4J_4 - \frac{(4J_0 + 2J_2)}{3}}} (T_c - T)^{1/2}, \quad (5.8)$$

es decir el exponente crítico β es igual a $1/2$ independientemente de J_2 y J_4 .

iv) Por resultados que mostraremos más adelante, muy cerca del punto $\kappa = 2$ existe un punto tricrítico (donde coexisten las fases FM, $< 31 >$ y PM), de manera que a la izquierda de dicho punto la transición es de segundo orden y a la derecha de primer orden. Para obtener con precisión este punto, procedemos de la siguiente manera. Resolvemos el sistema 5.6 usando la condición de que la energía libre de la fase $< 31 >$ debe ser igual a la de la fase PM, es decir que

$$F_{<31>} = -k_B T \ln 2. \quad (5.9)$$

Además debemos imponer que, para la transición en ese punto, la temperatura debe ser $k_B T / J_0 = 6$, como fue dicho en el punto ii. Ahora quedan como incógnitas los valores de las magnetizaciones $M_1, M_2, M_4, (M_3 = M_1)$ y el de κ . Los resultados de este cálculo son

$$M_1 = M_3 = 0.936388, M_2 = 0.963684, M_4 = -0.887389 \text{ y } \kappa = 2.006042 .$$

v) En la región en que $\kappa \gg 2$ (donde la transición es de primer orden) todos los $|M_i| \simeq 1$. El término de energía magnética en 5.5 es muy fuerte y el de entropía puede ser despreciado frente al anterior. Ahora, si la energía libre justo debajo de la línea de transición tiene sólo un término correspondiente a la energía magnética, es decir si

$$F/J_0 = -2 - \kappa , \quad (5.10)$$

y justo por encima de la misma línea (en la región PM) todos los $M_i = 0$, de manera que la energía libre tiene sólo como contribución el término de entropía

$$F = -k_B T \ln 2 , \quad (5.11)$$

es posible igualando 5.10 y 5.11 obtener que, para $\kappa \gg 2$,

$$k_B T_c / J_0 = \frac{2}{\ln 2} + \frac{1}{\ln 2} \kappa . \quad (5.12)$$

Es decir, la temperatura crítica es asintóticamente lineal en κ , con pendiente $1/\ln 2$.

3 EL DIAGRAMA DE FASES

En la figura V.2 se muestra el diagrama de fases en el plano $\kappa, k_B T / J_0$. Notemos que la región de interés es aquella donde existe competencia ($J_2 > 0, J_4 < 0$).

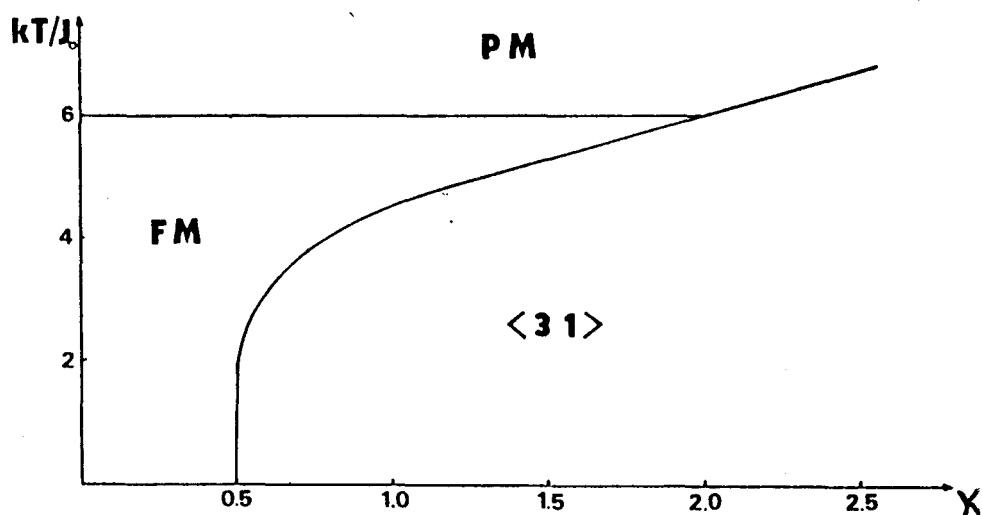


FIGURA V.2 Diagrama de fases para el modelo "2+4" [7].

Como ya fue anticipado, en este plano existen al menos tres fases: FM, $\langle 31 \rangle$ y PM. Estas fases coexisten en un punto triple localizado en $\kappa \simeq 2$, $k_B T/J_0 = 6$. A la izquierda de este punto la transición de la fase FM a la PM es de segundo orden, mientras a la derecha la transición de la fase $\langle 31 \rangle$ a la PM es de primer orden. Para κ creciente, la línea crítica tiende a una recta con pendiente $1/\ln 2$. En la sección 2 de este capítulo ya dijimos que la transición FM-PM es de segundo orden e independiente de la interacción de cuatro cuerpos (es decir de κ). Para la región $\langle 31 \rangle$ el sistema 5.6 tiene, por encima de una cierta temperatura (que depende de κ), dos soluciones no triviales. La que tiene menor energía libre es la que tiene mayores valores de $|M_i|$, que decrecen cuando se incrementa la temperatura. La otra solución tiene $|M_i|$ que crecen cuando se incrementa la temperatura. Esta última aparece como solución del sistema 5.6 por encima de

cierta temperatura que puede ser obtenida de la siguiente manera. En 5.6 fijamos $M_4 = 0$, $M_1 = M_3$ y determinamos, para cada valor de κ , los valores de M_1 , M_2 y T . El gráfico V.3 muestra la menor temperatura a la cual existe la solución del tipo $\langle 3\ 1 \rangle$ menos estable como función de κ .

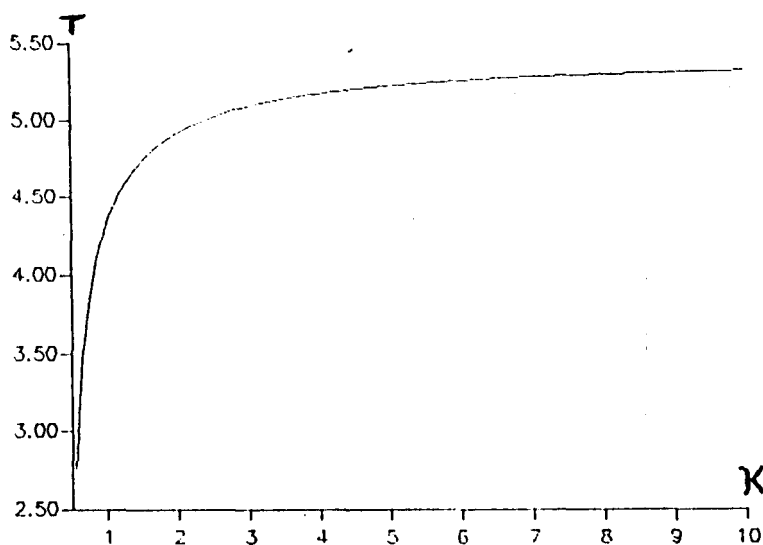


FIGURA V.3 Temperatura para la cual aparece la fase $\langle 3\ 1 \rangle$ menos estable, como función de κ

Es importante remarcar que las dos soluciones convergen una a otra, pero que se igualan para temperaturas mayores que la crítica. La razón matemática de este comportamiento es debida a la interacción de cuatro cuerpos, como será discutido en la próxima sección.

En nuestro estudio del modelo "2+4" hemos también investigado la posible existencia de fases moduladas (aquí llamamos "fase modulada" a cualquier fase distinta de la FM o de la $\langle 3\ 1 \rangle$). La búsqueda fue hecha cerca de dos valores de κ : $\kappa \simeq 0.5$ y $\kappa \simeq 2$. Estos valores fueron elegidos considerando que el punto $\kappa = 0.5$, $T = 0$ K es un punto multifase, y que el punto $\kappa = 2$, $k_B T / J_0 = 6$ es

un punto donde coexisten las fases FM, PM y $\langle 3\ 1 \rangle$: ambas situaciones pueden pensarse como menos desfavorables para la aparición de una fase modulada.

Para $\kappa \simeq 0.5$ (recordemos que para $\kappa = 0.5$ el estado fundamental es infinitamente degenerado) las fases que uno esperaría que aparecieran como más favorables son las del tipo $\langle n\ 1 \rangle$ con $n = 4, 5, 6, \dots$ (que difieren poco de la fase FM para n grande y de la $\langle 3\ 1 \rangle$ para n pequeño), y además $\langle 3\ 1\ 4\ 1 \rangle$, $\langle 3\ 1\ 3\ 1\ 4\ 1 \rangle$, (que difiere poco de la $\langle 3\ 1 \rangle$). Nosotros verificamos que estas configuraciones son soluciones del sistema 5.6. Sin embargo, siempre tienen energía libre mayor que la fase $\langle 3\ 1 \rangle$. También tuvimos en cuenta fases como la $\langle 2\ 2 \rangle$ y la $\langle 3\ 3 \rangle$, que son dos de las más estables en el modelo ANNNI. La primera ni siquiera aparece como una de las más estables a $T = 0\text{ K}$ y $\kappa = 0.5$, y tampoco aparece como muy estable a temperaturas superiores. La segunda, que tiene una importante contribución del término de entropía, no se ve favorecida para nada por su energía magnética, por lo que tampoco gana a ninguna temperatura.

Algo similar ocurre para $\kappa \simeq 2$. Aquí, además, cualquier fase desaparece antes que la $\langle 3\ 1 \rangle$, es decir, la última sobrevive para temperaturas mayores. En conclusión, de nuestros cálculos surge que para toda $T \neq 0\text{ K}$ ninguna fase modulada es más estable que las que aparecen en el diagrama de la figura V.2. Es de notar que la ausencia de fases moduladas ocurre debido a que su término de entropía no es lo suficientemente grande como para compensar la pérdida de energía magnética con respecto a la configuración $\langle 3\ 1 \rangle$.

Es interesante, a esta altura, contar con un poco más de detalle algunos resultados obtenidos utilizando otros métodos, en principio más exactos que los de campo medio, de manera de poder contrastarlos con nuestros resultados. A través de la utilización de la versión del Hamiltoniano cuántico unidimensional, para una red bidimensional, y el uso de la técnica de finite-size scaling (FSS),

Penson [4] obtuvo un diagrama de fases como el que muestra la figura V.4.

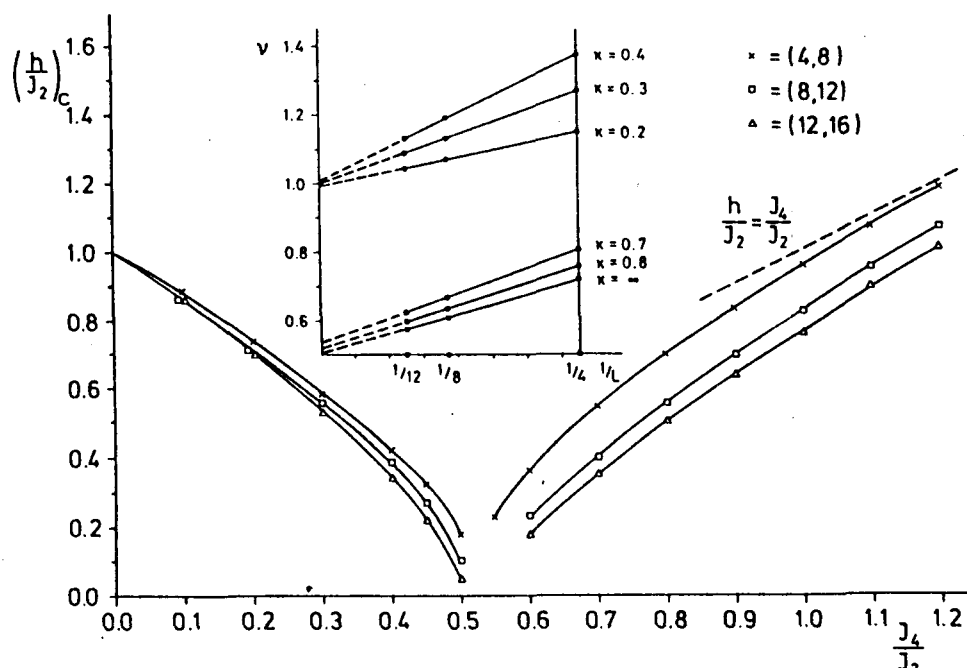


FIGURA V.4 Campos críticos h/J_2 como función de $\kappa = J_4/J_2$, obtenidos para distintos tamaños de bloque L , utilizando FSS.

Allí se observa que para $|J_4/J_2|$ pequeño la transición es del tipo usual de Ising, mientras que para $|J_4/J_2|$ grande la transición es de primer orden (en coincidencia con nuestros resultados). También allí aparece un comportamiento asintótico para h/J_2 . Aquí h representa una función de la temperatura, en general llamada temperatura reducida, y que no puede ser comparada con $k_B T$ pues h aparece en el límite de fuerte acoplamiento vertical y débil horizontal, o sea $J_2 \rightarrow 0$ y $J_0 \rightarrow \infty$. Este tipo de comportamiento asintótico es lineal en κ , al igual que el obtenido en este trabajo, pero con pendiente 1 (recordamos que en nuestro caso la pendiente es $1/\ln 2$). Sin embargo, existe un punto de discrepancia, y es el comportamiento de la línea de transición FM a PM para $\kappa < 0.5$. En este caso

es monótona decreciente desde el valor $h = 1$ a 0, mientras que en campo medio sin correlaciones es constante ($k_B T/J_0 = 6$). En resumen, las características más importantes obtenidas con el método de FSS son:

a) Para $\kappa = 0$ $h/J_2 = 1$.

b) $h/J_2 \rightarrow \kappa$ para $\kappa \rightarrow \infty$.

c) $h(\kappa = 0.5)/J_2 = 0$.

Sin embargo, para este método existe una región ($0.5 \leq \kappa \leq 0.6$) en la cual, debido a la fuerte degeneración del punto $\kappa = 0.5$, no es posible dar una respuesta definitiva, ya que aparecen fuertes problemas de convergencia. Esto es típico de problemas con estados fundamentales fuertemente degenerados como por ejemplo el modelo antiferromagnético de Potts. Tampoco el uso del FSS permite predecir la existencia de fases inconmensuradas en el modelo "2+4".

Más recientemente el modelo "2+4" bidimensional ha sido estudiado por Grynberg y Ceva [6] utilizando algunos métodos de aproximación analítica como el de Müller-Hartmann y Zittartz (MHZ) donde el cálculo de la energía de interfaz en la región FM es reducido al correspondiente a una partícula simple. El modelo además es considerado en el límite Hamiltoniano (fuerte acoplamiento vertical y débil horizontal) donde una transformación linealizada de Holstein-Primakoff es usada para reemplazar la interacción entre espines por un conjunto independiente de interacciones de Bose. Sus resultados les permitieron corroborar la existencia de una transición de primer orden para $|J_4/J_2| > 1/2$. Asimismo, cálculos de los mismos autores [8] utilizando teoría de perturbaciones de bajas y altas temperaturas dan cuenta de la transición de primer orden. La figura V.5a muestra el comportamiento del modelo para $\kappa < 1/2$ utilizando la aproximación de MHZ. La figura V.5b muestra el diagrama de fases obtenido usando la aproximación de bosones libres, y es comparado con datos numéricos. Por último, en la figura V.5c se muestra nuevamente el diagrama de fases, esta vez obtenido con desarrollo de

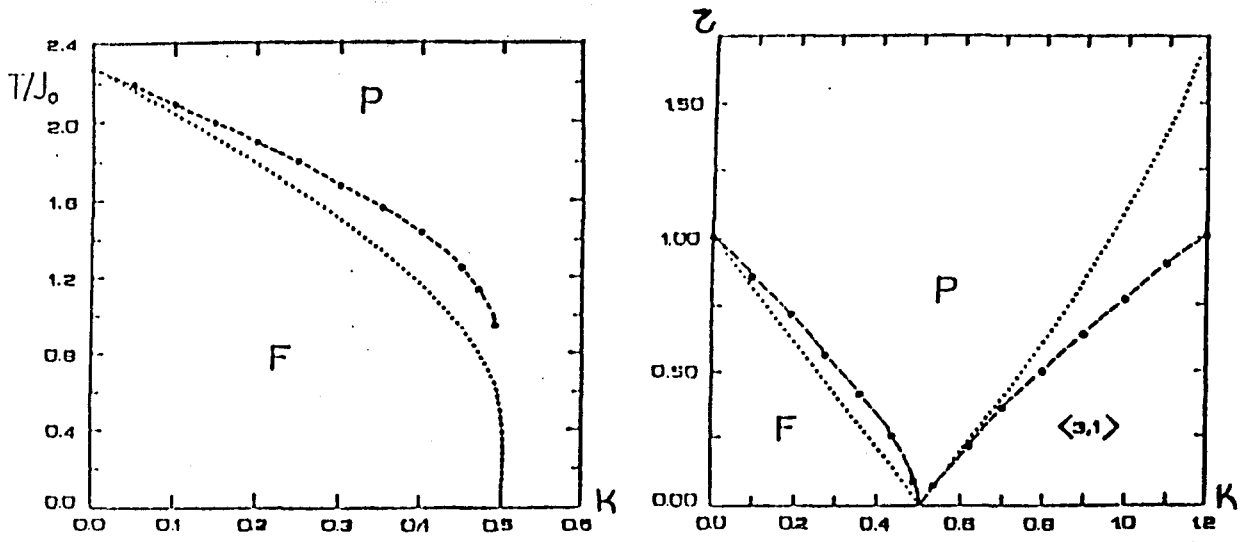


FIGURA V.5a. Técnica de MHZ (\cdots), FSS ($-\cdot-\cdot$).

FIGURA V.5b. Aproximación de bosones libres (\cdots), datos numéricos ($-\cdot-\cdot$).

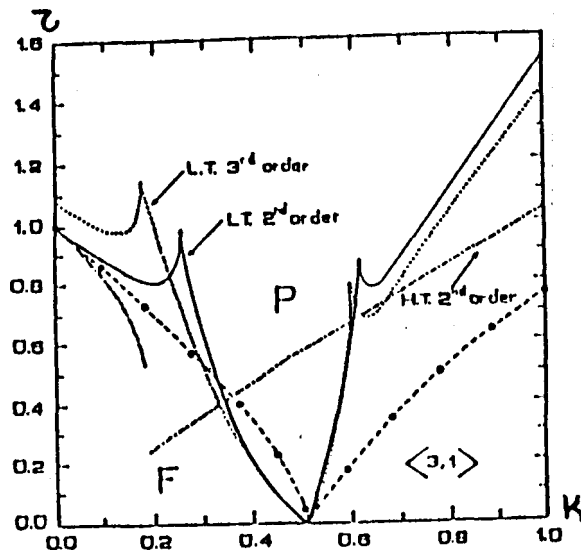


FIGURA V.5c. Desarrollo de altas y bajas temperaturas y datos de FSS.

bajas y altas temperaturas, y es comparado con los resultados encontrados usando FSS (en b y c τ es esencialmente lo mismo que h/J_2 para [4]). Con respecto a la posible aparición de fases moduladas, sus resultados no necesariamente implican la existencia de las mismas, pero si ése fuera el caso, las que aparecieran deberían ser inconmensuradas.

4 INTERACCION MULTIESPIN PURA ($J_2 = 0$)

Tratando de entender la existencia de dos soluciones y la discontinuidad en la magnetización en la región de transición $\langle 31 \rangle$ a PM, y buscando el rol de la interacción de cuatro espines en el modelo "2+4", analizamos el caso $J_0 = J_2 = 0$. Hicimos esto considerando el caso general de la interacción de n espines. Para simplificar la discusión, supusimos la constante de acoplamiento J_n positiva, de manera que la configuración más estable es FM a bajas temperatura.

De acuerdo a esto la ecuación trascendente 5.6 toma la forma

$$M = \tanh \left[\frac{nM^{n-1}}{\tau} \right] \quad (5.13)$$

donde $\tau = k_B T / J_n$. Es inmediato que la 5.14 admite la solución trivial ($M = 0$). Lo que nos interesa son las soluciones no triviales, y de éstas hablaremos de aquí en adelante.

A continuación discutimos la solución gráfica de la ecuación 5.14, usando la transformación

$$y = \frac{nM^{n-1}}{\tau} \quad , \quad (5.14)$$

lo que nos lleva a una ecuación del tipo

$$Ay^{\frac{1}{n-1}} = \tanh y \quad (5.15)$$

donde $A = (\tau/n)^{\frac{1}{n-1}}$. En la figura V.6 se han graficado ambas curvas.

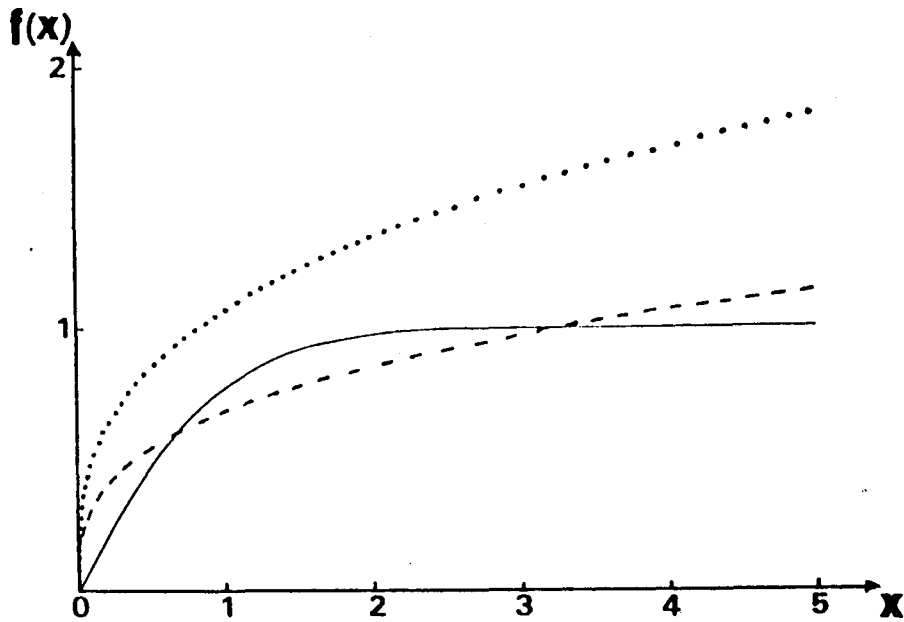


FIGURA V.6. Solución gráfica de la ecuación 5.15.

Para $n = 2$ el primer miembro de 5.16 es una recta con pendiente $A = k_B T / 2J_2$, que interseca a la tangente hiperbólica en un punto o en ninguno, dependiendo de que $k_B T / 2J_2 < 1$ o $k_B T / 2J_2 > 1$ respectivamente. Para $n > 2$ el primer miembro de 5.16 tiene pendiente infinita en el origen y tiende a infinito para $y \rightarrow \infty$, de manera que puede ser como la línea de rayas o como la de puntos de la figura V.6, dependiendo del valor de n y τ (es decir de la temperatura). A bajas temperaturas la curva es como la de rayas. A medida que la temperatura aumenta, las dos soluciones se aproximan una a otra hasta coincidir a cierta T ,

por encima de la cual desaparecen. Ahora el punto donde ocurre esta coincidencia ya no puede coincidir con el origen. Esto da cuenta de una discontinuidad en la magnetización. Entre las dos soluciones, aquella con mayor valor de $|M|$, que decrece a medida que la temperatura crece, tiene menor energía libre. La transición de esta fase a la PM ($y = 0$) ocurre cuando la energía libre de la última se hace igual a la de la primera, es decir cuando

$$-\tau \ln 2 = -M^n + \frac{\tau}{2} \left\{ M \ln \left[\frac{1+M}{1-M} \right] + \ln \left[\frac{1-M^2}{4} \right] \right\} . \quad (5.16)$$

Ahora, igualando 5.14 y 5.17 se forma un sistema de dos ecuaciones trascendentes con dos incógnitas (M y τ) el cual se resuelve numéricamente. Los resultados están presentados en la tabla que sigue:

| n | $\langle M \rangle$ | $k_B T / J_n$ | F / J_n |
|----------|---------------------|---------------|-----------|
| 3 | 0.948059 | 1.487908 | -1.031339 |
| 4 | 0.990611 | 1.451797 | -1.006309 |
| 5 | 0.997912 | 1.444810 | -1.001457 |
| 6 | 0.999500 | 1.443210 | -1.000357 |
| 7 | 0.999877 | 1.442823 | -1.000088 |
| 8 | 0.999969 | 1.442727 | -1.000022 |
| 9 | 0.999992 | 1.442703 | -1.000006 |
| 10 | 0.999998 | 1.442697 | -1.000001 |
| \vdots | \vdots | \vdots | \vdots |
| ∞ | 1.000000 | $1 / \ln 2$ | -1.000000 |

TABLA 1. Valores de $\langle M \rangle$ y $k_B T / J_n$ para la interacción de n espines, correspondientes al punto de transición de la fase ordenada a la desordenada.

Comparemos estas temperaturas con aquellas por encima de las cuales solo hay solución trivial. Estas últimas son encontradas imponiendo que la ecuación 5.14 y aquella obtenida de igualar las derivadas de ambos miembros de dicha ecuación, esto es

$$\cosh \left[\frac{nM^{(n-1)}}{\tau} \right] = \sqrt{\frac{n(n-1)}{\tau}} M^{\frac{n}{2}-1} \quad (5.17)$$

se cumplan simultáneamente. La tabla 2 muestra estos resultados.

| n | $\langle M \rangle$ | $k_B T / J_n$ | F / J_n |
|----|---------------------|---------------|-----------|
| 3 | 0.79639 | 1.74755 | -1.080164 |
| 4 | 0.88944 | 1.98315 | -1.049798 |
| 5 | 0.92633 | 2.25602 | -1.037961 |
| 6 | 0.94567 | 2.81690 | -1.031610 |
| 7 | 0.95740 | 3.09552 | -1.027616 |
| 8 | 0.96522 | 3.37147 | -1.024850 |
| 9 | 0.97075 | 3.64457 | -1.022809 |
| 10 | 0.97486 | 3.91485 | -1.021233 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| ∞ | 1.00000 | ∞ | -1.000000 |

TABLA 2. Valores de $\langle M \rangle$ y $k_B T / J_n$ para la interacción de n espines, correspondientes al punto en que las dos soluciones no triviales de 5.16 coinciden.

Una comparación con la tabla 1 permite observar que para cualquier n y J_n las temperaturas de la tabla 2 son mayores que las de la tabla 1. Por lo tanto, la transición a la fase PM debe ocurrir cuando aún hay dos soluciones.

La discontinuidad aquí observada es esencialmente la misma que la observada en el modelo "2+4" para la fase $\langle 3 \uparrow \rangle$ (nótese que para $J_4 < 0$ esta fase con todos los $|M_i|$ iguales entre ellos es equivalente a la fase FM para $J_4 > 0$). Esto muestra que tal comportamiento es debido a la interacción multiespín.

De esta manera hemos podido demostrar de una forma extremadamente sencilla que, en la aproximación de campo promedio sin correlaciones, la magnetización tiene una discontinuidad cuando el sistema pasa de una fase ordenada a una desordenada, para $n > 2$. Si bien las aproximaciones del método son

fuertes, hemos podido llegar a conclusiones analíticas importantes, que hasta el momento no se habían obtenido. Varios fueron los autores que trabajaron en el tema, utilizando en general formalismos más complejos y mejores aproximaciones que las nuestras, y no lograron llegar a resultados tan concluyentes como los que hemos dado aquí. Entre otros, Penson et al. [9] dicen "la teoría de campo medio indica que para $n > n_c$ la transición puede ser de primer orden. Finite-size scaling sugiere para n_c el valor 4 en una dimensión". Debierre y Turban [10] consideraron un modelo con interacciones entre n espines en una dirección y entre dos en otra. Ellos encontraron que para $n = 3$ una teoría de campo medio generalizada da una transición de primer orden y que para $n = 4$ la transición es probablemente de primer orden. Mouritsen et al. [11] usando el método de Monte Carlo encontraron una transición de primer orden para una interacción de cuatro espines, en una red cúbica, al igual que Blöte et al. [12] en sistemas bidimensionales.

5 CONCLUSIONES

En este capítulo hemos empleado el formalismo utilizado hasta aquí para el estudio de un sistema con interacciones de dos y cuatro cuerpos, con especial atención en el caso en que dichas interacciones compiten entre sí. El diagrama de fases resulta similar al obtenido en el capítulo anterior para el modelo ANNNI, salvo que ahora no contiene fases moduladas, y en lugar de la fase $\langle 2 \rangle$ aparece una con tres espines "arriba" y uno "abajo" (fase $\langle 3 1 \rangle$).

En nuestra aproximación la transición $FM \leftrightarrow PM$ es de segundo orden y ocurre a una temperatura independiente de las constantes de acoplamiento, mien-

tras que la transición $\langle 3\ 1 \rangle \leftrightarrow PM$ es de primer orden, y su T_c depende de $|J_4/J_2|$.

Hemos mostrado que el carácter discontinuo de la transición $\langle 3\ 1 \rangle \leftrightarrow PM$ se debe a la interacción de n cuerpos, y debe esperarse que exista no sólo para $n = 4$ sino para todo $n > 3$.

BIBLIOGRAFIA

- 1- W.Selke, K.Binder and W.Kinzel, Surf. Sci. 125, 74 (1983).
- 2- M.Date, T.Sakakibara, K.Sugiyama and H.Suematsu, en High Field Magnetism, ed. M.Date, (North-Holland, Amsterdam), (1983).
- 3-H.L.Scott, Phys. Rev. A 37, 263 (1988).
- 4- K.A.Penson, Phys. Rev. B 29, 2404 (1984).
- 5- M.Kolbe and K.A.Penson, Phys. Rev. B 31, 3147 (1985).
- 6- M.D.Grynberg and H.Ceva, preprint.
- 7- C.R.Mirasso and V.Massidda, aceptado para su publicación en Phys. Rev. B.
- 8- M.D.Grynberg and H.Ceva, comunicación privada.
- 9- K.A.Penson, R.Jullien and P.Pfeuty, Phys. Rev. B 26, 6334 (1982).
- 10- J.-M. Debierre and L. Turban, J. Phys. A 16, 3571 (1983).
- 11- O.G.Mouritsen, B.Frank and D.Mukamel, Phys. Rev. B 27, 3018 (1983).
- 12- H.W.J.Blöte, A.Compagner, P.A.M.Cornelissen, A.Hoogland, F.Mallezie and C.Vanderzande, Physica 139A, 395 (1986).

CONCLUSIONES FINALES

A lo largo de esta tesis hemos trabajado con la aproximación de campo medio, con el objeto de aplicarla a algunos modelos que presentan transiciones de fase orden-desorden orientacional. Para esto hemos desarrollado, en el capítulo II, un formalismo que tiene en cuenta interacciones de a pares entre los constituyentes del sistema, y hemos obtenido la función de distribución en términos de un conjunto de parámetros que dependen de la temperatura. Esta función contiene toda la información termodinámica del sistema.

Este formalismo ha sido aplicado a cristales con moléculas reorientables y a sistemas magnéticos. En los primeros, tratados en el capítulo III, los ángulos de orientación de las moléculas pueden variar en forma continua. En particular, nuestro trabajo sobre estos sistemas se centró en el estudio de una red lineal (como caso límite de una red rectangular) de dipolos y cuadrupolos, que pueden reorientarse en un plano. Para este sistema se obtuvo un diagrama de fases rico en configuraciones. Los rasgos más interesantes ocurren en un intervalo estrecho del cociente p/Q , y se han detectado dentro de éste, siete fases distintas. Asimismo, hemos observado dos comportamientos de fundamental interés:

a) La aparición de un doble pozo de potencial creado por las distribuciones de carga de las propias moléculas y no por distribuciones externas (hecho no observado en la red cuadrada de dipolos y cuadrupolos).

b) Para un cierto intervalo de valores de p/Q se produce un ordenamiento local de las moléculas, de dos de las cuatro subredes, cuando aumenta la temperatura. Sin embargo, el resto de las moléculas que componen la celda unidad aumenta su entropía, de manera tal que la entropía total del sistema siempre aumenta.

En el capítulo IV, el formalismo fue aplicado a un sistema magnético 3D con interacciones a primeros y segundos vecinos en una dirección y a primeros en un plano perpendicular, permitiéndosele a los espines desordenarse en un plano tomando un continuo de orientaciones. A través de la obtención del diagrama de fases pudo encontrarse que no existen cambios cualitativos respecto de aquel sistema que puede desordenarse tomando sólo dos orientaciones. Sin embargo, se observó un cambio en un factor $1/2$ en la temperatura crítica del sistema con desordenamiento continuo respecto al discreto. A través de nuestros cálculos no pudimos llegar a la conclusión de la existencia o no de la "escalera del diablo", pero en caso de que existiera tendría algunos escalones de medida casi nula y otros muy anchos. También en este capítulo se utilizó el modelo para explicar las transiciones de fase ferroeléctrica-modulada-paraeléctrica en el NaNO_2 y, como la MFA con interacción dipolar pura da resultados que están lejos de los observados experimentalmente, se mostró cómo pueden incluirse interacciones de corto alcance para dar cuenta de la longitud de onda correcta en la fase modulada. Por último discutimos un sistema de espines que puede reorientarse tomando un número $R \neq 2$ de orientaciones en un plano, y llegamos a la conclusión de que la temperatura crítica de un sistema con estas características es la misma (al menos en la MFA) que la que presenta un sistema con desorden continuo, para cualquier valor de R .

Por último en el capítulo V investigamos un sistema magnético con interacciones de dos y cuatro cuerpos en una dirección y a primeros vecinos en un plano perpendicular. Desarrollamos con detalle el formalismo, (utilizando una aproximación más fuerte que la del cap. II), y en base a esto obtuvimos la energía libre y la función de distribución. De esta manera nos fue posible construir el diagrama de fases. Si bien éste tiene algunas características que no coinciden con las de los diagramas obtenidos con métodos más precisos (Monte Carlo, finite

size scaling, etc.) aquí también hemos observado la transición de primer orden, muy importante en este tipo de modelos. Para poder entender los mecanismos que la producen estudiamos un modelo lineal con interacción de n cuerpos. Allí mostramos de una manera muy sencilla que habrá transiciones de primer orden siempre que uno considere un tipo de interacción que involucre un número de cuerpos mayor que dos. Con respecto a la posible aparición de fases moduladas, llegamos a la conclusión de que el modelo "2+4" no las presenta, hecho que concuerda con lo hallado por otros autores.

Como mejorar los resultados?

Existen dos formas totalmente distintas de obtener resultados mejores que los de la MFA. La primera es utilizar técnicas de cálculos más precisa, como Monte Carlo, finite size scaling, etc., lo que sería apartarse totalmente de la línea de este trabajo. La otra, que significaría una posible continuación de estos cálculos, sería la de introducir el efecto de las correlaciones. Como ya dijimos, es de esperar que los resultados obtenidos en este trabajo no se vean modificados en gran medida cuando el alcance de la interacción es de largo alcance. Sin embargo, en el caso de modelos magnéticos este efecto es muy importante cerca de la transición, por lo que la inclusión del mismo debería mejorar en forma notable los diagramas de fases por nosotros obtenidos, al menos en las proximidades de la zona crítica.

Otra manera de continuar esta línea de trabajo sería, por ejemplo, permitiendo que los momentos multipolares o espines puedan desplazarse de sus posiciones de equilibrio. También el hecho de agregar barreras de potencial, para privilegiar ciertas orientaciones, de modo de representar fuerzas de corto alcance, debería, en principio, mejorar los resultados obtenidos aquí. Algunos de estos aspectos serán tenidos en cuenta como continuación de esta línea de investigación.