



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Trabajo de Tesis Doctoral

Estudio computacional de modelos de hielo de spin

Lic. María Victoria Ferreyra

Director: Dr. Santiago Andrés Grigera

Año 2017

Resumen

La variedad de fenómenos que presentan los sistemas magnéticos frustrados, acompañados de las transiciones de fase exóticas producidas por los efectos de campos magnéticos externos, despertó el interés en su estudio en los últimos años.

En este trabajo, abordamos a partir de simulaciones computacionales el estudio de distintos sistemas frustrados utilizando, en particular, un método Monte Carlo reciente: el algoritmo de Wang-Landau.

En la primera parte del trabajo, el énfasis se encuentra en el estudio del modelo clásico para hielos de spin con interacciones a primeros vecinos. Aprovechando las ventajas del algoritmo utilizado, exploramos las propiedades del modelo y su dinámica bajo la acción de un campo magnético aplicado en las direcciones $[111]$ y $[100]$. Presentamos, además, un caso especial en el que el mismo modelo (spines tipo Ising sobre una red pirocloro) con interacciones antiferromagnéticas exhibe un comportamiento inusual: el fenómeno de orden por desorden.

En una segunda parte, profundizamos las investigaciones realizadas con respecto a la entropía residual de modelos de hielo en redes con distintas geometrías. Estudiamos los efectos de tamaño finito y de superficie de los sistemas, contrastando nuestros resultados con los antecedentes en el tema.

Por último, presentamos un sistema magnético frustrado bidimensional que puede ser considerado modelo de hielo. Estudiamos los efectos que la anisotropía de forma produce sobre la transición de fase que presenta, en particular, la conversión de una transición de Kasteleyn en una sucesión de transiciones de primer orden.

Agradecimientos

A Santiago, por aceptar la dirección de esta tesis, por su paciencia y dedicación y por permitirme formar parte de su grupo de investigación.

A la familia del IFLY, por hacerme sentir como en casa. A mis compañeros de oficina, por todos los mates compartidos.

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNLPam en general y al Departamento de Física en particular por el apoyo continuo y la contención.

A CONICET, por el soporte financiero.

A mi familia, por el soporte vital. Por estar siempre al pie del cañón, por tapar todos los agujeros que voy dejando, por el sostén emocional. Por ser el lugar al que siempre quiero volver.

Al círculo de personas sin las cuales transitar estos años hubiese sido imposible: Gise, Li, Pame, Mica, Lean, Ale, Flavia, Costanza y Maxi.

A mis amigas y amigos de siempre, por estar ininterrumpidamente.

Al grupo de los *Dead Inside*, por todo.

Índice general

Resumen	I
Agradecimientos	III
Índice general	IV
1. Introducción	1
1.1. Materiales magnéticos	1
1.1.1. Magnetismo colectivo	2
1.2. Frustración	3
1.3. Hielos de spin	5
1.4. Analogía con el hielo de agua	6
1.5. Modelo para hielos de spin con interacciones a primeros vecinos	8
1.6. Hielos de spin en un campo magnético	10
1.6.1. Hielo de spin en un campo en la dirección [111]	11
1.6.2. Hielo de spin en un campo en la dirección [100]	14
2. Métodos Monte Carlo	19
2.1. Monte Carlo y mecánica estadística	19
2.2. Algoritmo de Metrópolis	22
2.3. Algoritmo de Wang-Landau	23
2.4. Wang-Landau modificado: Belardinelli-Pereyra	26
3. Hielos de spin: modelo clásico con interacciones a primeros vecinos	29
3.1. Hielos de spin: introducción	29
3.2. Hielos de spin en ausencia de campo magnético	31
3.2.1. Densidad de estados, calor específico y entropía	31
3.2.2. Entropía residual	33
3.3. Hielo de spin en un campo magnético aplicado en la dirección [111]	35
3.3.1. Densidad de estados	36
3.3.2. Funciones termodinámicas	36
3.4. Hielos de spin en un campo magnético lo largo de la dirección [100]	42
3.4.1. Densidad de estados	44
3.4.2. Funciones termodinámicas	44
3.5. Orden por desorden en un antiferromagneto Ising	50
4. Entropía residual de sistemas de hielo	59
4.1. Modelos de hielo	59

4.2. Entropía del hielo	60
4.3. Método	63
4.4. Red cuadrada de hielo	63
4.4.1. Condiciones de contorno periódicas	63
4.4.2. Otras condiciones de contorno	67
4.5. Redes de hielo cúbica y hexagonal	76
5. Efecto de la anisotropía en un modelo de hielo bidimensional	79
5.1. El modelo	79
5.2. Transición de Kasteleyn	83
5.3. Efecto de la anisotropía	83
5.4. Resultados	85
5.4.1. Redes rectangulares con $L > N$	85
5.4.2. Configuraciones con y sin defectos	90
5.4.3. Acerca de la posición de los picos	91
5.4.4. Energía libre en función del parámetro de orden	94
5.4.5. Redes rectangulares con $N > L$	96
5.4.6. Escaleo de tamaño finito	99
6. Discusión, conclusiones y perspectivas futuras	103
Bibliografía	107

Capítulo 1

Introducción

En la naturaleza es posible encontrar diferentes manifestaciones del magnetismo en la materia condensada. Los sólidos contienen átomos cuyos momentos magnéticos son capaces de actuar de forma cooperativa, dando lugar a comportamientos muy distintos a los que ocurrirían si estuvieran aislados unos de otros.

La brújula fue el primer producto tecnológico resultante del estudio del magnetismo, pero los fenómenos magnéticos son parte de la vida humana en el mundo actual: se encuentran presentes en los discos rígidos de nuestras computadoras, en motores que utilizamos a diario, en las bandas magnéticas de las tarjetas de crédito y son fundamentales en los procesos de generación de electricidad. La variedad de fenómenos magnéticos que existen es sorprendentemente grande.

A lo largo de este trabajo abordaremos el estudio de un subconjunto especial de materiales: el de los sistemas magnéticos frustrados, haciendo uso de diferentes técnicas de simulación computacional. A continuación, exponemos algunos conceptos básicos, cuyos detalles pueden encontrarse en las referencias [1–3].

1.1. Materiales magnéticos

Los materiales magnéticos pueden clasificarse de acuerdo a la manera en la que sus momentos magnéticos interactúan tanto entre ellos como con un campo magnético externo: decimos que un material es paramagnético si, bajo la acción de un campo magnético, los momentos se alinean paralelos al mismo. En cambio, el material será diamagnético si la alineación es contraria a la dirección del campo. Ésta es una propiedad de todos los materiales, pero sólo es relevante en ausencia de paramagnetismo y de magnetismo colectivo. Ambos fenómenos (diamagnetismo y paramagnetismo) suponen que no hay interacciones

entre spines, lo cual no es rigurosamente cierto pero sí una buena aproximación a altas temperaturas.

1.1.1. Magnetismo colectivo

La interacción entre spines no puede ser despreciada cuando disminuye la temperatura. Si el material se enfría por debajo de una temperatura crítica (que depende de la escala de energías de la interacción entre spines) aparecen fenómenos colectivos que dominan el comportamiento del sistema, producto de la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos.

En general, un material que exhibe algún tipo de magnetismo colectivo se comporta como un paramagneto a altas temperaturas, dado que las fluctuaciones térmicas *ocultan* las interacciones de intercambio. Por debajo de la temperatura crítica T^* se producen transiciones de fase hacia estados ordenados donde es posible la observación de una magnetización espontánea no forzada por un campo magnético externo.

El magnetismo colectivo se divide en tres subclases:

- **ferromagnetismo:** la temperatura crítica T^* se conoce como temperatura de Curie, T_C . Para $0 < T < T_C$, los momentos magnéticos exhiben una orientación preferencial ($\nearrow \uparrow \nearrow \uparrow \nearrow$). Para $T = 0$ todos los momentos se alinean paralelos entre sí ($\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$). La constante de intercambio J es positiva. Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por la aparición de una magnetización espontánea para $T < T_C$ en ausencia de campo magnético.
- **ferrimagnetismo:** ocurre cuando la red se puede dividir en dos subredes diferentes A y B con diferentes magnetizaciones:

$$\mathbf{M}_A \neq \mathbf{M}_B$$

y se da que

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B \neq 0 \text{ para } T < T_C$$

- **antiferromagnetismo:** es un caso especial de ferrimagnetismo, donde la temperatura crítica T^* recibe el nombre de temperatura de Néel, T_N . La constante de interacción J es negativa. Un material antiferromagnético se caracteriza por

$$|\mathbf{M}_A| = |\mathbf{M}_B| \neq 0 \text{ para } T < T_N$$

y

$$\mathbf{M}_A = -\mathbf{M}_B$$

lo que significa que los momentos magnéticos se ordenan antiparalelos entre sí ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$).

1.2. Frustración

El concepto de frustración, en el contexto de los sistemas magnéticos, fue introducido en 1977 por G. Toulouse [4]. En magnetismo, se dice que un sistema de spines está frustrado cuando no es posible hallar una orientación de los mismos que satisfaga todas las interacciones entre vecinos al mismo tiempo [5, 6], lo que, en general, da lugar a un estado fundamental conformado por un número extensivo de configuraciones. Otra definición posible de frustración de un sistema es su incapacidad para alcanzar un único estado fundamental [7]. El origen de la frustración puede ser tanto por competencia de interacciones diferentes como por la geometría de la red.

El ejemplo más simple que ilustra la frustración geométrica consta de spines tipo Ising situados en un triángulo, con interacción antiferromagnética entre sí [8]. En la figura 1.1 se ilustra la imposibilidad de ubicar los tres spines de modo que minimicen todas las interacciones al mismo tiempo, lo que da lugar a seis configuraciones diferentes con igual energía (mínima). Si el sistema se extiende a una red triangular, la degeneración del estado fundamental se vuelve exponencialmente grande, al punto de presentar entropía residual macroscópica.

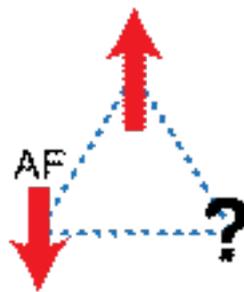


FIGURA 1.1: Spines en una red triangular con interacción antiferromagnética conforman el ejemplo más simple de frustración geométrica.

La red triangular no es la única. Existen modelos frustrados en redes Kagomé, cúbica centrada en las caras, pirocloro, entre otras [9–15]. En el Capítulo 3 estudiaremos en

detalle un sistema magnético frustrado particular, los hielos de spin, en los cuales el origen de la frustración es geométrico.

Otra causa posible de frustración de un sistema puede ser la competencia de interacciones. El modelo dominó, creado por André *et al.* [16], es el ejemplo por excelencia de esto [17]. Se define como un modelo tipo Ising en una red rectangular con dos tipos de iones, A y B , que forman cadenas alternadas paralelas al eje y , como se ilustra en la figura 1.2. Entre los iones existen tres tipos de interacciones de intercambio diferentes, J_{AA} , J_{BB} y J_{AB} entre primeros vecinos. Si $J_{AA}, J_{AB} > 0$ (interacción ferromagnética) y $J_{BB} < 0$ (antiferromagnética) el sistema estará frustrado. Esto significa que no existe una configuración de spines tal que todos los enlaces sean satisfechos al mismo tiempo, dando lugar a un estado fundamental degenerado. En la figura 1.2 se representa, mediante signos $+$ y $-$, uno de los posibles estados fundamentales.

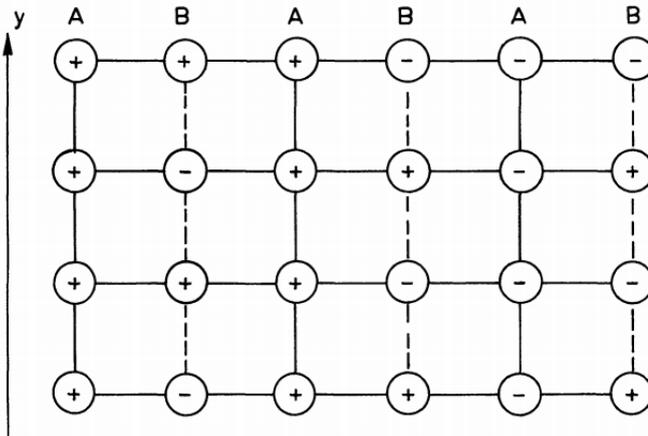


FIGURA 1.2: Modelo dominó. Las líneas sólidas representan interacciones ferromagnéticas. Los enlaces antiferromagnéticos son representados por las líneas punteadas. Los signos de los puntos de red esquematizan uno de los posibles estados fundamentales.

Figura extraída de [17].

Si además se restringen las interacciones de modo que

$$0 < J_{AB} < |J_{BB}| < J_{AA} \quad (1.1)$$

el modelo presentará un fenómeno que se conoce como *orden por desorden* (OpD), que estudiaremos en detalle en la sección 3.5, donde explicaremos lo que ocurre en un sistema de spines tipo Ising situados en una red pirocloro, con interacciones antiferromagnéticas, bajo la acción de un campo en una dirección particular.

Los sistemas frustrados exhiben en general una gran variedad de fenómenos, algunos de ellos exóticos, como transiciones de fase topológicas o el ya mencionado de orden por

desorden. También pueden comportarse como análogos magnéticos de sólidos, líquidos, vidrios, hielos, líquidos cuánticos y condensados de Bose. En su mayoría, pueden ser descritos a través de Hamiltonianos clásicos y simples, que esconden una gran riqueza fenomenológica [3, 18, 19], y es el motivo por el cual han sido el foco de atención de numerosas investigaciones teóricas y experimentales.

1.3. Hielos de spin

La familia de los hielos de spin está conformada por óxidos de la forma $A_2B_2O_7$, donde A es una tierra rara (típicamente Ho o Dy) y B es Ti o Sn . El primer material identificado como hielo de spin fue el $Ho_2Ti_2O_7$ [20], pero existen otros grandes exponentes, como el $Dy_2Ti_2O_7$ [21], $Dy_2Sn_2O_7$ y $Ho_2Sn_2O_7$ [22, 23]. En estos compuestos, los iones magnéticos (tierras raras) ocupan las esquinas de una red pirocloro (ilustrada en la figura 1.3), conformada por tetraedros unidos por los vértices.

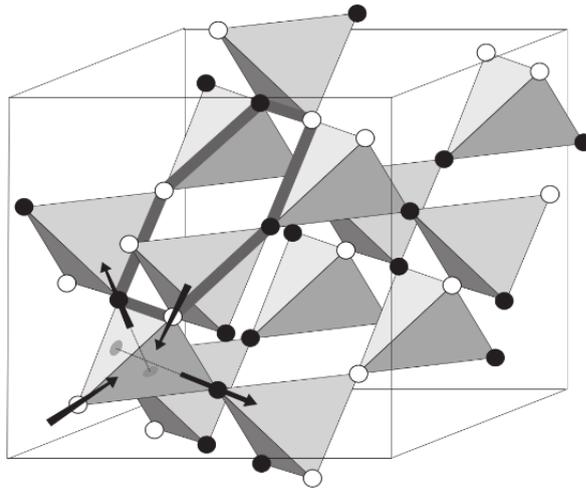


FIGURA 1.3: Red pirocloro. Figura extraída de [24]

Los iones Dy^{3+} y Ho^{3+} tienen un gran momento magnético, del orden de los $10 \mu_B$, asegurado por el campo cristalino presente e independiente de la temperatura [25]. En el cristal, cada tetraedro contiene un ión de oxígeno en su centro, por lo que cada ión magnético está circundado por dos oxígenos a lo largo del eje cristalográfico $\langle 111 \rangle$, que conecta los centros de los tetraedros con sus vértices. Este entorno cristalográfico anisotrópico cambia el estado cuántico fundamental de los iones magnéticos, provocando que el momento de los mismos alcance su máxima magnitud posible y se fije paralelo a los ejes $\langle 111 \rangle$. Dado que los primeros estados excitados están alejados unos 300 K, no serán accesibles térmicamente en los rangos de temperatura en los que trabajaremos,

por lo que es posible modelar los momentos magnéticos como spines clásicos tipo Ising con sólo dos posibles orientaciones: hacia adentro o hacia afuera de cada tetraedro.

En 1956, P. W. Anderson propuso un modelo para un sistema magnético frustrado en una red pirocloro [26], con spines Ising con interacción antiferromagnética apuntando en la dirección z , basándose en una analogía con el hielo de agua, pero resultó ser un modelo poco realista, sin relación con materiales magnéticos reales [25].

El hallazgo de materiales reales equivalentes a dicho modelo es sumamente reciente: en 1997 M. J. Harris *et al.* [20, 27] demostraron que el titanato de Holmio ($Ho_2Ti_2O_7$) presenta un comportamiento similar al propuesto por Anderson, con la diferencia que, en el nuevo modelo, los spines apuntan en las direcciones locales $\langle 111 \rangle$ y la interacción entre ellos es ferromagnética. Los hielos de spin, por lo tanto, han sido descubiertos y estudiados recién en los últimos 20 años.

Tanto para el $Ho_2Ti_2O_7$ como para el $Dy_2Ti_2O_7$, el $Dy_2Sn_2O_7$ y el $Ho_2Sn_2O_7$ existen numerosos estudios experimentales [21–23, 28–34] y de simulaciones Monte Carlo [24, 31] que confirman la pertenencia de los compuestos a la familia de los hielos de spin.

El modelo de hielos de spin está inspirado, como veremos a continuación, en el hielo de agua, gracias a la fuerte analogía que presentan. Es importante destacar que la mayoría de los sistemas magnéticos frustrados que se proponen son antiferromagnéticos. Algo que hace especiales a los hielos de spin es el hecho de que son ferromagnetos frustrados.

1.4. Analogía con el hielo de agua

En la fase más común del hielo, la hexagonal (I_h), los iones O^{2-} conforman una estructura tetraédrica, que se ilustra en la sección A de la figura 1.4. La distancia entre los iones oxígeno en la fase I_h es más grande que la longitud del enlace $H - O$ y en cada enlace $O - H - O$, por lo que el hidrógeno puede elegir entre dos posiciones equivalentes que minimizan la energía.

En 1933, Bernal y Fowler [35] propusieron dos condiciones que se deben cumplir en el ordenamiento de protones para que la energía del modelo de hielo sea mínima:

- En cada enlace $O - O$ hay un único protón.
- Cada ión de oxígeno está enlazado con cuatro protones, de los cuales dos se ubicarán cerca del O y dos lejos.

Éstas reciben el nombre de **reglas del hielo** y nos referiremos a ellas a lo largo del presente trabajo. Debido a que hay más de una configuración que satisface las reglas

del hielo, el estado fundamental es degenerado, con una consecuente entropía residual. En 1933, W. Giaque y F. Ashley [36] midieron esa entropía, incitando a L. Pauling a esbozar una explicación para la misma.

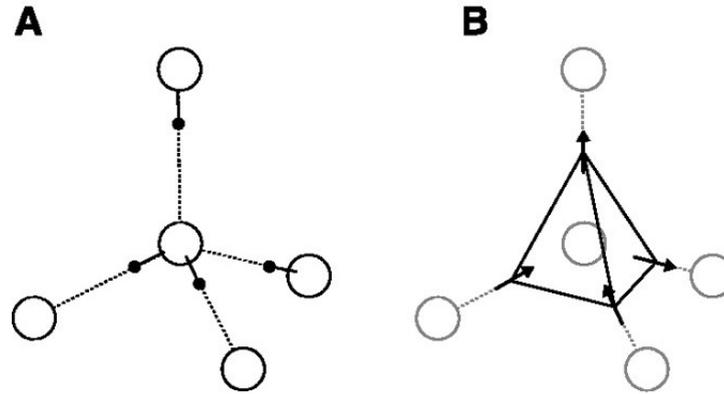


FIGURA 1.4: A. Estructura tetraédrica del arreglo entre iones oxígeno (esferas blancas) y protones (negras). B. Analogía entre la posición de los protones en el hielo y la disposición de los spines en los hielos de spin. Figura extraída de [25].

El modelo de Pauling para la estructura de hidrógeno del hielo se plantea como un modelo canónico de desorden en materia condensada [37, 38]. En 1935, L. Pauling demostró que las reglas del hielo no dan lugar a un estado fundamental ordenado, y realizó un cálculo teórico de la entropía residual del modelo que resumiremos a continuación.

Supongamos que hay N moléculas de agua en un mol de hielo. Para satisfacer la primera condición, una molécula puede orientarse de seis maneras diferentes, aunque las posibilidades se ven disminuidas por cuatro, dado que es necesario cumplir además la segunda condición: la probabilidad de que cada enlace esté ocupado por un protón es $1/2$, y la probabilidad de que dos enlaces coincidan será entonces de $1/4$. El número total de configuraciones posibles, según Pauling, está dado por

$$W = (6/4)^N = (3/2)^N \quad (1.2)$$

lo que significa que la entropía residual por mol será

$$S(T \rightarrow 0) = \frac{R}{2} \ln \frac{3}{2} = 0,81 \text{ cal/mol K} \quad (1.3)$$

resultado coherente con el valor de $0,82 \pm 0,05$ cal/mol K encontrado por Giaque *et al.* [36, 39]. Sin embargo, la estimación de Pauling no tiene en cuenta las correlaciones entre

moléculas, ni la topología de la red. En el Capítulo 4 estudiamos en detalle el origen y las características de la entropía residual que presentan distintos modelos de hielo, comenzando con una revisión de las investigaciones precedentes en el tema.

1.5. Modelo para hielos de spin con interacciones a primeros vecinos

Como se explica en la sección 1.3, los momentos magnéticos de los compuestos pertenecientes a la familia de los hielos de spin pueden ser modelados como spines tipo Ising debido a que el entorno cristalino que presentan en el estado sólido los confina a permanecer a lo largo de la línea que une los centros de los tetraedros en la red pirocloro, obligándolos a apuntar en sólo dos direcciones posibles (hacia adentro o hacia afuera del tetraedro al que pertenecen).

El modelo más simple para describir a los hielos de spin incluye sólo las interacciones que se presentan entre primeros vecinos y se identifica por las siglas *nnSI*, por su nombre en inglés. El Hamiltoniano correspondiente, teniendo en cuenta la acción de un campo magnético externo se puede expresar como

$$\mathcal{H} = J_{\text{eff}} \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i \quad (1.4)$$

donde los \mathbf{S}_i son los spines tipo Ising situados en los vértices de la red, \mathbf{H} es el campo magnético externo, g el radio giromagnético y J_{eff} es la constante de interacción de intercambio efectiva. \mathbf{S}_i puede tomar dos valores: $+1$ y -1 , dependiendo si apunta hacia adentro o hacia afuera del tetraedro.

En los materiales reales, la magnitud del momento magnético de los iones Ho^{3+} y Dy^{3+} es grande, del orden de los $10 \mu_B$ [20], éstos interactúan con sus vecinos tanto mediante interacción de intercambio como dipolar. Si se consideran sólo las contribuciones a primeros vecinos de ambas interacciones, entonces

$$J_{\text{eff}} = J_{\text{nn}} + D_{\text{nn}} \quad (1.5)$$

donde J_{nn} es la constante de intercambio entre los spines y D_{nn} es la contribución de la interacción dipolar.

Datos experimentales para el $Dy_2Ti_2O_7$ [40] muestran que $J_{nn} = -1,24$ K. Una rápida estimación de D_{nn} da como resultado una constante de intercambio de 2,35 K, por lo que

$$J_{\text{eff}} = -1,24 \text{ K} + 2,35 \text{ K} = 1,11 \text{ K} > 0 \quad (1.6)$$

que es el valor que usaremos a lo largo de este trabajo para nuestras simulaciones.

El modelo con interacciones a primeros vecinos brinda una buena descripción de los hielos de spin entre los 0,2 K y 10 K [41]. El Hamiltoniano expuesto en la ecuación (1.4) en combinación con la estimación para J_{eff} de (1.6) indica que el estado fundamental obedece la regla de construcción local en la que en cada tetraedro dos spines deben estar apuntando hacia adentro y dos hacia afuera. Para un tetraedro aislado, existen seis configuraciones de spines distintas que cumplen la regla. Por lo tanto, el número de configuraciones que conforman el estado fundamental del sistema aumenta exponencialmente con el tamaño del mismo. Esta degeneración exponencial da lugar a una entropía residual extensiva a temperatura cero, característica típica de los modelos de hielo.

En cuanto a las investigaciones relacionadas con la entropía residual de los hielos de spin, Ramirez *et al.* [28] midieron el calor específico del $Dy_2Ti_2O_7$ y a partir de éste su entropía residual. El cambio de entropía entre dos temperaturas se puede computar mediante la integración de la curva de calor específico:

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) \int_{T_1}^{T_2} \frac{C}{T} dT \quad (1.7)$$

En la figura 1.5 se observan los resultados expuestos por Ramirez *et al.*: el calor específico y la entropía en función de la temperatura para una muestra de $Dy_2Ti_2O_7$. Los puntos negros fueron medidos en ausencia de campo magnético, mientras que los blancos bajo la acción de un campo de 0,5 T. La entropía se fijó arbitrariamente en cero para la temperatura mínima. A altas temperaturas el sistema debe comportarse como un paramagneto, por lo que el valor de la entropía debe ser $R \ln 2$. La diferencia entre el valor medido y el teórico corresponde a la entropía residual y evidencia la degeneración del estado fundamental. El calor específico tiene la forma de un pico de Schottky, característico de sistemas de dos niveles [41]: a medida que desciende la temperatura aumenta el número de tetraedros en los que se cumplen las reglas del hielo, lo cual conlleva una disminución de la energía que se ve reflejada en la curva de $C(T)$.

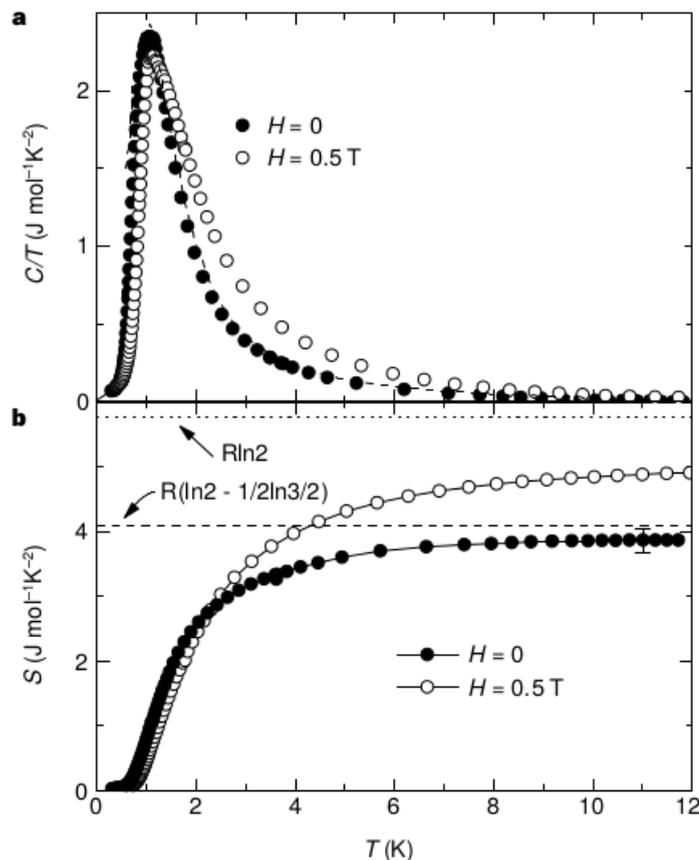


FIGURA 1.5: Calor específico (superior) y entropía (inferior) medidos para una muestra de $Dy_2Ti_2O_7$ en ausencia de campo magnético (puntos negros) y bajo la acción de un campo de 0,5 T (puntos blancos). Figura extraída de [28].

1.6. Hielos de spin en un campo magnético

La geometría de la red pirocloro y la disposición espacial de los spines en un hielo de spin permite la aparición de variados fenómenos cuando se aplica un campo magnético. En el Capítulo 3 estudiaremos dos casos especiales: el primero, con un campo aplicado en la dirección [111]; el segundo con el campo aplicado en la dirección [100].

Los primeros experimentos en hielos de spin bajo la acción de un campo magnético fueron hechos por Harris *et al.* [20], Ramirez *et al.* [28] y Higashinaka *et al.* [42]. Fukazawa *et al.* [43] realizaron en el año 2002 mediciones de magnetización y susceptibilidad magnética en cristales simples de $Dy_2Ti_2O_7$, con campos aplicados a lo largo de los ejes [100], [110] y [111].

En la figura 1.6 se representan las curvas de magnetización medidas a 1,8 K a lo largo de los tres ejes. Los valores de saturación que alcanza la magnetización son compatibles con la anisotropía tipo Ising a lo largo de los ejes locales $\langle 111 \rangle$ con interacciones

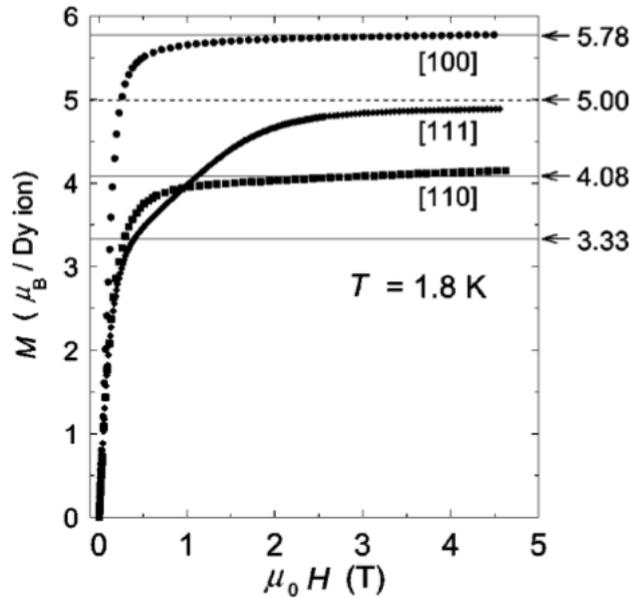


FIGURA 1.6: Magnetización en función del campo magnético con distintas orientaciones para un cristal de $Dy_2Ti_2O_7$ a 1,8 K. Figura extraída de [43].

ferromagnéticas entre primeros vecinos propuesta para el modelado del material.

Las curvas de magnetización en función del campo magnético también fueron calculadas por Fukazawa *et al.* mediante simulaciones de Monte Carlo. La figura 1.7 resume sus resultados para temperaturas de 1 y 2 K, con parámetros correspondientes al $Dy_2Ti_2O_7$. El acuerdo entre las curvas de 1.6 y 1.7 demuestran que el titanato de disprosio puede ser tratado como un modelo ideal para el estudio de frustración geométrica en la red pirocloro.

1.6.1. Hielo de spin en un campo en la dirección [111]

El estudio de los hielos de spin en un campo en la dirección [111] ha sido abordado no sólo de modo experimental y mediante simulaciones computacionales [32, 43–50], sino además de manera teórica [51–53]. Cuando se observa a lo largo de la dirección [111], la red puede ser vista como una superposición alternada de planos Kagomé y triangulares, como se esquematiza en la figura 1.8. En los planos triangulares, la dirección de los spines coincide con la del campo magnético, esto es, la proyección de los mismos sobre la dirección de \mathbf{H} es 1. En los planos Kagomé, en cambio, la proyección de los spines es de $1/3$ (ver recuadro en la figura 1.9).

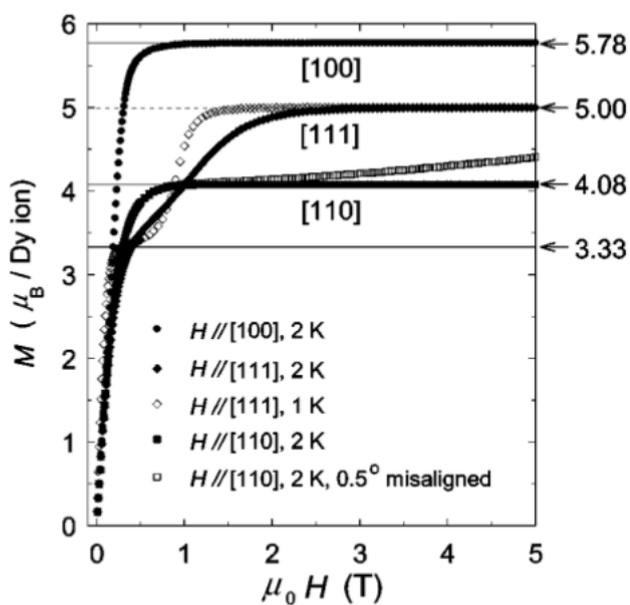


FIGURA 1.7: Magnetización en función del campo magnético para distintas orientaciones calculada mediante simulación Monte Carlo, para un sistema de 432 spines. Figura extraída de [43].

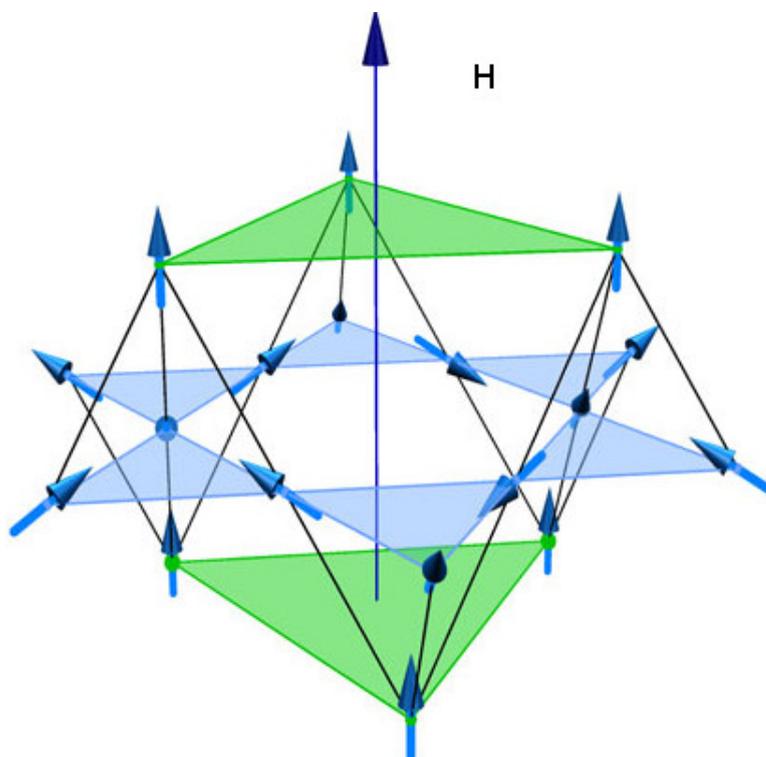


FIGURA 1.8: Red pirocloro vista a lo largo del eje de magnetización [111]. Se pueden distinguir los planos Kagomé y triangulares que, superpuestos, conforman la red pirocloro.

Como veremos en detalle en el Capítulo 3, la aplicación de un campo magnético en esta dirección da lugar a dos *plateaux* en la magnetización bien definidos a bajas temperaturas [43, 48].

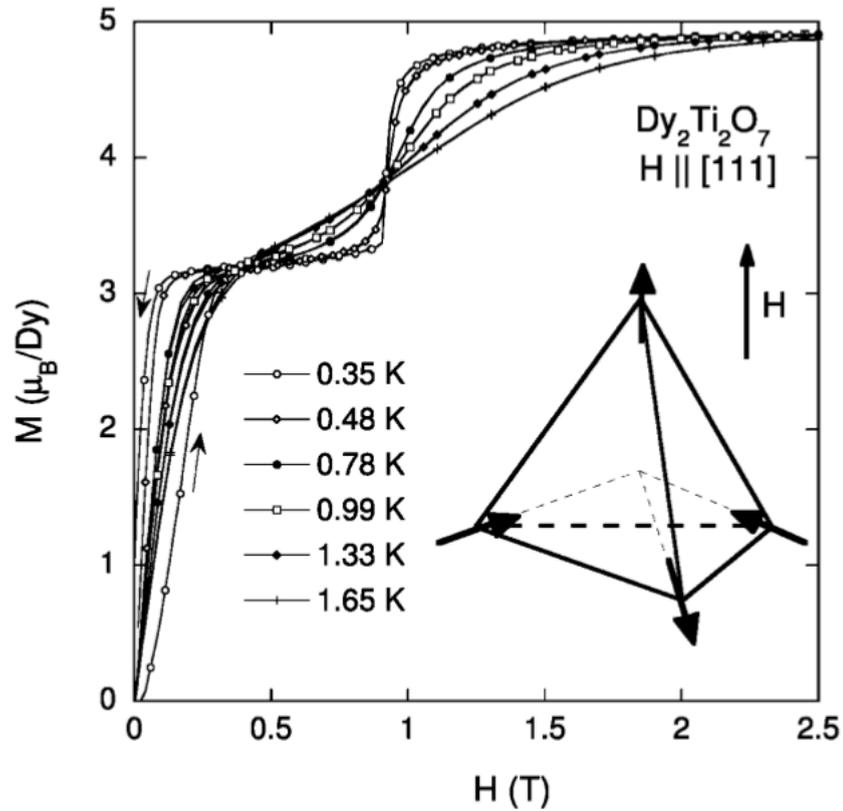


FIGURA 1.9: Curvas de magnetización obtenidas en cristales de $Dy_2Ti_2O_7$ bajo la acción de un campo magnético en la dirección [111] para distintas temperaturas. En el recuadro se esquematiza un tetraedro con una de las posibles configuraciones que cumplen las reglas del hielo en el primer plateau. Figura extraída de [48].

En la figura 1.9, se observan los resultados obtenidos por Sakakibara *et al.* de las mediciones de magnetización en cristales de $Dy_2Ti_2O_7$ sometidos a la acción de un campo magnético en la dirección [111]. El cumplimiento de las reglas del hielo en el material es esencial para explicar la presencia de las dos mesetas en las curvas de magnetización. Partiendo desde un campo magnético nulo, a temperaturas suficientemente bajas, el sistema se encuentra en alguna de las configuraciones que cumplen con las reglas del hielo, con dos spines apuntando hacia adentro y dos hacia afuera de cada tetraedro. A medida que la magnitud del campo aumenta, las configuraciones preferidas son aquellas en las que los spines pertenecientes a los planos triangulares apuntan en la dirección del campo. Cuando todos los spines de los planos triangulares (spines apicales) son paralelos a \mathbf{H} , la magnetización alcanza el primer *plateau*, con un valor de $3,33 \mu_B$ por ión de disprosio. La entropía del estado fundamental se reduce pero permanece extensiva [52]: los grados de libertad del sistema se encuentran en los planos kagomé. Este estado

en el que los spines apicales están fijos y las reglas del hielo se cumplen gracias al desorden en los planos kagomé recibe el nombre de *kagomé-ice*. Para un campo magnético suficientemente grande, el término Zeeman en el Hamiltoniano (1.4) prevalece por sobre las interacciones de intercambio, el sistema abandona las reglas de hielo y alcanza el segundo *plateau* en la magnetización, cuyo valor es de $5 \mu_B$. Dado que existe una única configuración lo satisface, la entropía es nula. Todas estas características se ilustran en la figura 1.10, donde es posible observar un pico en la curva de entropía: cuando el sistema pasa del estado *kagomé-ice* al estado totalmente polarizado, atraviesa un número extensivo de niveles de energía que producen un aumento notable en $s(H)$.

La entropía del *kagomé-ice* fue calculada exactamente por Udagawa *et al.* [53], valiéndose del hecho de que este problema es equivalente al de cubrir una red tipo *honeycomb* con dímeros. Utilizando el método de Fisher [54] aplicado a la red hexagonal, obtienen el valor

$$s_{KI} = 0,6715 \text{ J/mol K} \quad (1.8)$$

Este mapeo permite el estudio de los efectos de campos ligeramente desalineados, que producen una transición de Kasteleyn bidimensional [52]. También facilita el análisis de la transición hacia el estado totalmente polarizado, el cual puede ser interpretado como una transición desde un estado poblado de dímeros a uno lleno de monómeros, y se espera que esté acompañada por un pico en la entropía en función del campo [51].

1.6.2. Hielo de spin en un campo en la dirección [100]

Los efectos de la aplicación de un campo magnético en esta dirección particular han sido estudiados de manera experimental por Harris *et al.* [44] y por Morris *et al.* [55], entre otros, estos últimos reportando evidencias de la presencia de cuerdas de Dirac y monopolos magnéticos deconfinados en un cristal de $Dy_2Ti_2O_7$ sometido a un campo en [100]. También han sido estudiados a través de simulaciones computacionales sobre el modelo de hielos de spin con interacciones dipolares [56]. L. Jaubert *et al.* [57, 58] estudiaron dichos efectos analíticamente y mediante simulaciones computacionales utilizando el modelo de hielos de spin con interacciones a primeros vecinos.

En la figura 1.11 se ilustra una configuración de spines que cumple las reglas del hielo, con una cadena de magnetización negativa representada por las flechas rojas. Se observa que, al extenderse a lo largo del sistema, minimiza la cantidad de defectos presentes en la red, anulándolos si a la misma se le imponen condiciones de contorno periódicas.

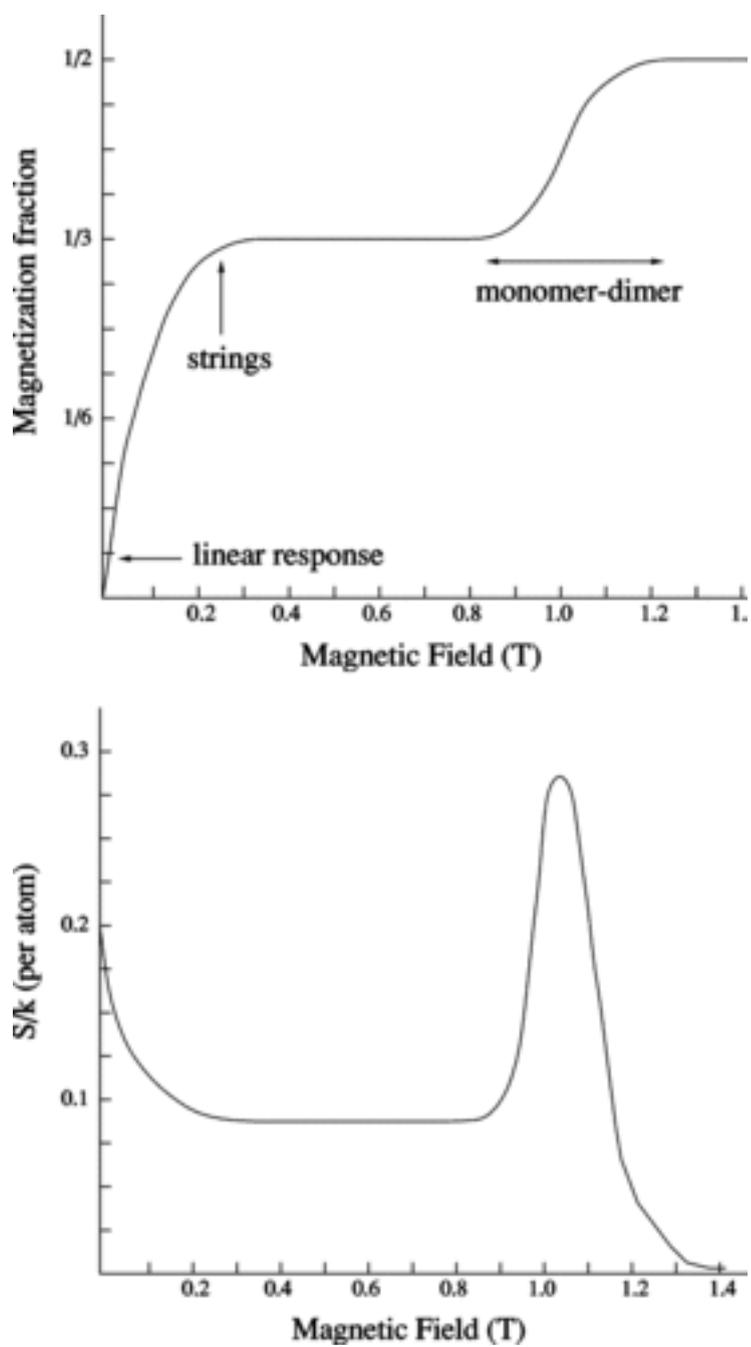


FIGURA 1.10: Ilustración de las curvas de magnetización y entropía de un hielo de spin bajo la acción de un campo magnético en [111]. Figura extraída de [51].

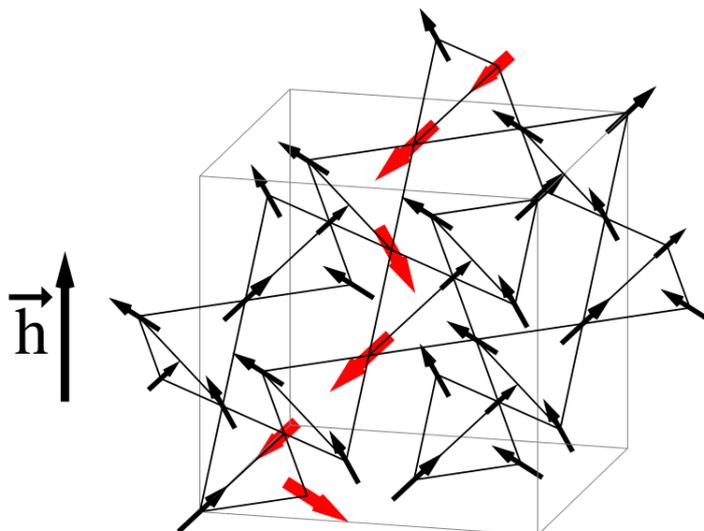


FIGURA 1.11: Cadena de espines de magnetización negativa (flechas rojas) en una configuración sin defectos con magnetización a favor del campo magnético. Figura extraída de [57].

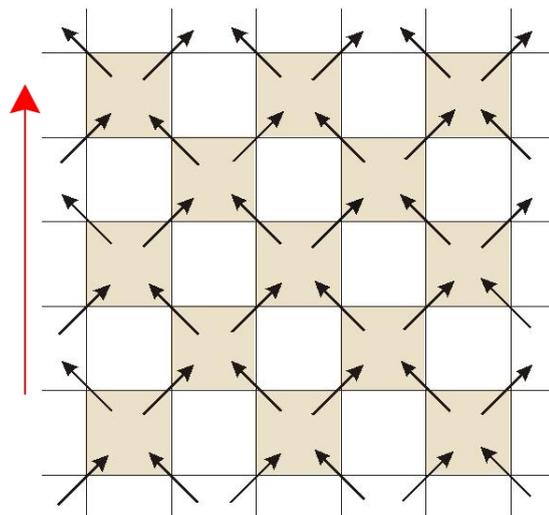


FIGURA 1.12: Proyección de la red pirocloro en el plano x-y. La flecha roja simboliza la dirección del campo magnético. En el estado saturado se cumplen las reglas del hielo.

Cuando se somete un hielo de spin a la acción de un campo en la dirección [100], el estado saturado cumple con las reglas del hielo (como se ilustran en la figura 1.12), y en el límite de bajas temperaturas éstas no permiten la presencia de fluctuaciones locales, esto es, tetraedros fuera de la configuración dos adentro-dos afuera. Las únicas excitaciones posibles son cadenas de magnetización negativa que se extienden a lo largo de todo el sistema, dado que en este régimen, dar vuelta un spin en un tetraedro implica necesariamente dar vuelta un spin vecino, perteneciente al mismo tetraedro, para evitar la creación de un defecto. Cuando se aumenta la temperatura, la transición de fase resultante a través de la cual la magnetización cae a cero es un ejemplo de **transición de Kasteleyn tridimensional** [59, 60]. Una transición de Kasteleyn es característicamente asimétrica: si nos aproximamos a la temperatura crítica desde temperaturas menores, se comporta como una transición de primer orden (ausencia total de excitaciones, calor específico nulo); si la aproximación es desde temperaturas mayores, ésta lucirá como una transición de segundo orden.

En esta situación, todos los spines tienen proyección $1/3$ en la dirección del campo, por lo que son equivalentes. A partir de la ecuación (1.4) se deduce que el costo en energía de dar vuelta un spin creando dos defectos en la red, es $4J + 2H\mu/\sqrt{3}$. Dar vuelta un spin de un tetraedro vecino implica separar los defectos sin crear un par nuevo, por lo que el costo es sólo en energía de Zeeman. Es posible obtener una sucesión de spines contrarios a la dirección del campo que forman una cadena que se extiende a lo largo del sistema y que, eventualmente y debido a las condiciones periódicas de contorno, puede cerrarse sobre sí misma aniquilando el par de defectos que originalmente se crearon, recuperando el estado dos adentro-dos afuera.

El cambio en energía de un segmento de una cadena que se extiende es de $2H\mu/\sqrt{3}$, mientras que la ganancia en entropía es de $k_B \ln 2$ dado que la cadena puede *elegir* el camino a seguir entre dos tetraedros distintos. La energía libre total para una cadena de L segmentos puede calcularse como

$$\mathcal{G} = L(2H\mu/\sqrt{3} - k_B T \ln 2) \quad (1.9)$$

La formación de cadenas será posible cuando el costo de crear una sea menor o igual a cero. De la ecuación (1.9), se deduce que la temperatura crítica a la que ésto ocurre depende de la magnitud del campo aplicado y puede expresarse como

$$T_K = \frac{2\mu H}{\sqrt{3}k_B \ln 2} \quad (1.10)$$

T_K es la temperatura a la que ocurrirá la transición entre un estado en el que las cadenas de magnetización negativa no existen y otro donde proliferan. La transición ocurre entre diferentes configuraciones libres de defectos. En la sección 3.4 haremos un estudio exhaustivo de este caso, aprovechando las ventajas que presenta el uso del algoritmo de Wang-Landau, especialmente útil para la caracterización de transiciones de fase.

Capítulo 2

Métodos Monte Carlo

Los métodos de Monte Carlo son frecuentemente utilizados para resolver problemas de mecánica estadística. En general, muestrean una región del espacio de fases para poder estimar distintas propiedades del modelo de interés. La cantidad de fenómenos físicos que es posible estudiar mediante métodos de Monte Carlo es muy grande: son útiles para estudiar materiales sólidos, fluidos, sistemas desordenados, estructuras celulares, entre otros.

El origen de los métodos de Monte Carlo se remonta al año 1946 y se atribuye a Stanislaw Ulam y a John von Neumann [61]. Fue el año en el que Ulam, postrado debido a una enfermedad, desarrolló las ideas fundamentales del método al intentar encontrar cuántas manos distintas de cartas existen tales que el juego conocido como Solitario tenga solución. En vez de computar todas las posibilidades exhaustivamente, Ulam notó que era más simple muestrear un conjunto de posibilidades a partir de una probabilidad de distribución.

2.1. Monte Carlo y mecánica estadística

Cuando el sistema está en equilibrio, la probabilidad de un estado particular μ del sistema a una temperatura T es [62]

$$P_\mu = \frac{e^{-\mathcal{H}(\mu)/k_B T}}{\mathcal{Z}} \quad (2.1)$$

donde $\mathcal{H}(\mu)$ es el Hamiltoniano cuando el sistema está en el estado μ . \mathcal{Z} es la **función de partición**, que se define como

$$\mathcal{Z} = \sum_{\sigma_i} e^{-\mathcal{H}/k_B T} \quad (2.2)$$

La sumatoria se realiza sobre todos las configuraciones posibles del sistema σ_i , por lo que dependerá del tamaño del mismo y de los grados de libertad de cada partícula. En general, la función de partición no puede ser evaluada exactamente para un sistema. Otra forma de escribir (2.2) es agrupando los términos según la energía de cada estado, de modo que

$$\mathcal{Z} = \sum_E g(E) e^{-E/k_B T} \quad (2.3)$$

donde $g(E)$ es la densidad de estados del sistema (cantidad de estados distintos que tienen la misma energía) y la sumatoria se evalúa sobre todas las posibles energías del sistema.

La mecánica estadística de equilibrio se basa en la idea de que la función de partición y su variación con la temperatura (u otros parámetros que afecten al sistema, como el volumen de la caja que contiene a un gas o el campo magnético aplicado a un paramagneto) contiene toda la información acerca del sistema en estudio. La función de distribución (2.1) se conoce como **distribución de Boltzmann**.

A partir de (2.1), el valor medio de una cantidad Q para el sistema en el equilibrio es

$$\langle Q \rangle = \sum_{\mu} Q_{\mu} p_{\mu} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\mathcal{H}(\mu)/k_B T} \quad (2.4)$$

Los métodos Monte Carlo son esencialmente algoritmos computacionales basados en la repetición de muestreos aleatorios con el fin de estimar valores medios de cantidades difíciles de calcular de manera exacta. El propósito de los mismos es simular las fluctuaciones térmicas del sistema, elegir una muestra representativa de estados $\{\mu_1, \dots, \mu_M\}$ y estimar la ecuación (2.4) como

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} \rho_{\mu_i}^{-1} e^{-\mathcal{H}(\mu_i)/k_B T}}{\sum_{j=1}^M \rho_{\mu_j}^{-1} e^{-\mathcal{H}(\mu_j)/k_B T}} \quad (2.5)$$

donde Q_M es el estimador de Q y $Q_M = \langle Q \rangle$ cuando $M \rightarrow \infty$ [61].

¿Cómo se eligen los M estados que conforman la muestra, de modo que Q_M sea un buen estimador de Q ? La manera más simple de elegirlos es suponiendo que todos los estados tienen la misma probabilidad ρ_μ (muestreo simple). Sin embargo, esta elección da lugar a un mal estimador de Q , dado que en general la suma de la ecuación (2.4) está dominada por unos pocos estados.

La técnica para elegir justamente aquellos estados importantes de un gran número de posibilidades se conoce como **muestreo de importancia** (*importance sampling*, en inglés) y es la idea esencial de los métodos Monte Carlo. Consiste en elegir los estados de acuerdo a la distribución de probabilidad de Boltzmann (2.1), de modo que $\rho_\mu = p_\mu$ en (2.5), por lo que

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} \quad (2.6)$$

Una forma simple de elegir esos estados es a través de una sucesión de **procesos de Markov**, un mecanismo por el cual, dado un estado del sistema μ , se genera otro ν de manera aleatoria con una probabilidad $P(\mu \rightarrow \nu)$ que no depende del tiempo y sólo depende de las propiedades de μ y ν (y no de los estados anteriores por los que haya pasado el sistema). Una sucesión de estados generada a través de procesos de Markov se conoce como **cadena de Markov**. Si se cumplen las condiciones de ergodicidad y balance detallado, la cadena de Markov generada contendrá estados que aparecen con probabilidad dada por la distribución de Boltzmann.

La **condición de ergodicidad** requiere que sea posible, a través de procesos de Markov, alcanzar un estado del sistema partiendo de cualquier otro, si la cadena es suficientemente larga. Cada estado ν tiene probabilidad $p_\nu \neq 0$ en la distribución de Boltzmann, por lo que no puede haber estados inaccesibles.

La condición de **balance detallado** es la que asegura que la distribución de probabilidad que se genera es la de Boltzmann una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Para ello, debe cumplirse que

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu) \quad (2.7)$$

Esto se puede traducir como: la probabilidad de, estando en el estado μ , pasar al estado ν es igual a la probabilidad de pasar al estado ν estando en μ . De (2.7) se deduce que las probabilidades de transición deben satisfacer [61]

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-(\mathcal{H}_\nu - \mathcal{H}_\mu)/k_B T} \quad (2.8)$$

2.2. Algoritmo de Metrópolis

El algoritmo de Metrópolis [63] es el más difundido de los métodos Monte Carlo, dado que su aplicación a sistemas magnéticos es particularmente simple. El método puede llevarse a cabo a partir de la siguiente secuencia de pasos:

1. Elegir una configuración inicial aleatoria, de energía E_i . Fijar la temperatura.
2. Hacer un cambio aleatorio en el microestado inicial. Por ejemplo, si se aplica a un sistema magnético, dar vuelta un spin al azar (*single spin flip*).
3. Calcular el cambio de energía ΔE
4. Sortear un número aleatorio $r \in (0, 1)$
5. Calcular la probabilidad de transición, $w = e^{\beta \Delta E}$
6. Si $r < w$, entonces aceptar el cambio. Caso contrario, permanecer en el microestado anterior.

Durante los primeros pasos, el sistema, que parte de un estado al azar, evoluciona hacia el estado de equilibrio. Si se miden cantidades como la energía interna o un parámetro de orden, como puede ser la magnetización, se observa que éstas están cambiando: una vez alcanzado el equilibrio, sólo muestran fluctuaciones termodinámicas. Es en este estado en donde se colectan los datos de las cantidades de interés para hacer los promedios. En sistemas magnéticos es usual calcular los promedios de la energía, la magnetización y sus potencias. Por ejemplo, el calor específico y la susceptibilidad magnética se calculan como:

$$C = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (2.9)$$

$$\chi = \frac{1}{k_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (2.10)$$

Si bien es un algoritmo muy útil para el estudio de sistemas con muchas partículas, presenta ciertas desventajas, entre las cuales se puede remarcar que existe la posibilidad de que el proceso quede, en medio de la caminata aleatoria, atrapado en un mínimo local

de energía del cual, o bien no pueda salir, o bien entorpezca la recolección de datos para la estadística final.

2.3. Algoritmo de Wang-Landau

A diferencia de los métodos de Monte Carlo convencionales, que generan una distribución canónica a una temperatura dada $g(E)e^{-E/k_B T}$, el algoritmo de Wang-Landau [64, 65] estima la densidad de estados del sistema, $g(E)$, con gran precisión, mediante una exploración aleatoria que produce un histograma plano en el espacio de energías. Este método está relacionado con las técnicas denominadas *umbrella sampling* [66] y los métodos de Monte Carlo multicanónicos [67].

El algoritmo se basa en la observación de que, si se lleva a cabo una caminata aleatoria en el espacio de energías con una probabilidad proporcional al recíproco de la densidad de estados, $\frac{1}{g(E)}$, entonces se generará un histograma plano para la distribución de energías. Esto significa que todos los estados energéticos posibles serán visitados igualmente. La idea fundamental es que a medida que se visitan los estados energéticos, se modifica la densidad de estados multiplicándola por un número mayor que la unidad. Con esto, la probabilidad de volver a visitar ese estado disminuye, provocando una suerte de penalización de los estados más probables, en pos de favorecer la visita a los estados con menos probabilidad de ser visitados.

El algoritmo comienza con una densidad de estados *a priori* desconocida, por lo que se establece $g(E) = 1$ para todas las energías. Se comienza la caminata aleatoria dando vuelta un spin al azar. Llamando E_1 y E_2 a las energías del sistema antes y después de dar vuelta el spin, la probabilidad de transición se puede escribir como

$$p(E_1 \rightarrow E_2) = \min\left(\frac{g(E_1)}{g(E_2)}, 1\right) \quad (2.11)$$

Es ésta entonces también la probabilidad de dar vuelta un spin. En cada paso, es decir, cada vez que un nivel de energía es visitado, el histograma $H(E)$ y la densidad de estados $g(E)$ son modificados como

$$\begin{aligned} H(E) &\rightarrow H(E) + 1 \\ g(E) &\rightarrow g(E)f \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde f es el factor de modificación, $f > 1$, que usualmente comienza siendo grande (típicamente $f_0 = e^1 \approx 2,71828$) y su valor es reducido a medida que el algoritmo

progresa. Cada paso del algoritmo implica dar vuelta un spin al azar y aceptar o rechazar el movimiento con probabilidad p (de acuerdo con la ecuación (2.11)), actualizar la densidad de estados y el histograma hasta que este último sea plano, es decir, que todos los niveles energéticos hayan sido visitados igualmente. La densidad de estados converge al valor verdadero con una precisión proporcional a $\ln f$. Una vez satisfecha la condición de chatura para el histograma, el factor de modificación es reducido, el histograma reseteado y la caminata aleatoria en el espacio de energías vuelve a comenzar.

En general, la reducción del factor de modificación f se lleva a cabo de acuerdo a alguna función que decrezca monótonamente a 1. Wang y Landau proponen $f_1 = \sqrt{f_0}$, sin embargo, existen otras elecciones que aceleran la convergencia del algoritmo que se estudiarán en la siguiente sección.

La simulación termina cuando el factor de modificación es menor que algún valor definido de antemano (por ejemplo, $f_{\text{final}} = e^{10^{-8}}$). Como se dijo anteriormente, la precisión de la densidad de estados es proporcional a $\ln f$, por lo que el factor de modificación actúa como un parámetro de control que determina cuantos pasos son necesarios para la simulación.

Durante la caminata aleatoria el histograma es acumulado y chequeado periódicamente. El criterio para la determinación de la chatura del histograma varía dependiendo del tamaño y la complejidad del sistema. Puede usarse como regla, por ejemplo, que $H(E)$, para todos los valores posibles de E , sea mayor que algún porcentaje del promedio $\langle H(E) \rangle$.

En la práctica, la modificación de $g(E)$ es llevada a cabo mediante $\ln g(E) \rightarrow \ln g(E) + \ln f$. Es técnicamente imposible que el algoritmo quede atrapado en un mínimo de energía, dado que si la movida es rechazada, tanto el histograma como la densidad de estados son modificados con la energía anterior. La probabilidad de permanecer en dicho nivel energético disminuye conforme se rechazan nuevas movidas, haciendo que eventualmente la caminata progrese hacia otro nivel energético.

Dado que la densidad de estados se modifica cada vez que el estado es visitado, al final del algoritmo se obtiene una $g(E)$ relativa. Para calcular los valores absolutos es necesario contar con información adicional acerca del sistema. Por ejemplo, para el modelo de Ising con interacción ferromagnética puede utilizarse el hecho de que $g(E)$ para el estado fundamental es 2 (todos los spines apuntando hacia arriba o todos hacia abajo), o que la suma de todos los estados accesibles es igual a 2^N , donde N es el número de spines.

Una vez obtenida la densidad de estados del sistema, se construye la función de partición según la expresión (2.3). La conexión entre la función de partición de un

sistema y las cantidades termodinámicas es directa. La energía libre, por ejemplo, puede calcularse como

$$F = -k_B T \ln \mathcal{Z} \quad (2.13)$$

Dado que todas las demás cantidades termodinámicas pueden ser calculadas a partir de la energía libre, esta relación provee la conexión entre la mecánica estadística y la termodinámica.

La energía interna se puede computar como

$$U(T) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_E E g(E) e^{-\beta E} \quad (2.14)$$

la entropía

$$S(T) = \frac{U(T) - F(T)}{T} \quad (2.15)$$

y el calor específico

$$C(T) = \frac{\langle E^2 \rangle_T - (\langle E \rangle_T)^2}{T^2} \quad (2.16)$$

El algoritmo de Wang-Landau es además muy versátil: permite estimar la densidad de estados en función de la variable que resulte más conveniente para el problema que se quiere estudiar. En las secciones 3.3 y 3.4 del Capítulo 3, por ejemplo, se la estimó en función de la energía y la magnetización a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado. La suma en (2.3) se convierte en una suma doble:

$$\mathcal{Z} = \sum_{E, M} g(E, M) e^{-(E - MH)/k_B T} \quad (2.17)$$

Con esta modificación, \mathcal{Z} brinda información acerca de la magnetización promedio y la susceptibilidad magnética. Además, es posible obtener las cantidades termodinámicas en función de la magnitud del campo magnético.

En el Capítulo 4 introducimos una nueva modificación del algoritmo y estimamos la densidad de estados en función del número de defectos que presentan distintas redes de hielo para obtener su entropía residual.

Cabe destacar que el algoritmo de Wang-Landau fue testeado para distintos sistemas exitosamente, como el modelo de Ising bidimensional, el modelo de Potts ($Q = 10$) en dos dimensiones, al modelo de vidrio de spin $3D \pm J$ [65], al modelos de dímeros [68], al modelo HP para proteínas [69], entre otros.

Una de las ventajas más importantes del mismo es que a partir de la densidad de estados se puede construir la función de partición del sistema y calcular la energía libre Gibbs y la entropía en forma directa, cantidades que no son accesibles directamente en simulaciones Monte Carlo convencionales. Además, el algoritmo es independiente de la temperatura y evita caer en mínimos locales de energía, por lo que es muy útil para sistemas complejos.

2.4. Wang-Landau modificado: Belardinelli-Pereyra

R. E. Belardinelli y V. D. Pereyra estudiaron la relación que existe entre la condición de chatura para el histograma, el factor de modificación y el error y la convergencia del algoritmo de Wang-Landau [70]. Dentro de este trabajo, proponen que el factor de modificación sea escaleado como $1/t$, donde t es el tiempo Monte Carlo. El nuevo algoritmo, que es discutido ampliamente en [71], puede ser resumido como sigue:

Sea N el **número de niveles energéticos** del sistema. Sea $t = j/N$ el tiempo Monte Carlo (tMC), donde j es el número de movidas intentadas. Sea $S(E) = \ln g(E)$ y $F = \ln f$.

- Elegir una configuración inicial (de energía E_i). Fijar $S(E) = 0$, $H(E) = 0$ y $F_0 = 1$. Definir F_{final} .
- Sortear un spin, darlo vuelta, calcular la nueva energía E_f y aceptar o rechazar la movida con probabilidad p de acuerdo con la ecuación (2.11).
- Modificar el histograma y la densidad de estados correspondiente: $H(E) \rightarrow H(E) + 1$ y $S(E) \rightarrow S(E) + F_k$.¹
- Después de una cierta cantidad de pasos fijos (por ejemplo, 1000 tMC), chequear si $H(E) \neq 0$ **para todos los valores posibles de E** . Entonces, refinar el factor de modificación $F_{k+1} = F_k/2$.
- Si $F_{k+1} \leq t^{-1}$, hacer $F_{k+1} = F(t) = t^{-1}$. De aquí en más, $F(t)$ debe ser actualizado cada un tMC. El histograma ya no se chequea.
- El proceso termina cuando $F(t) < F_{\text{final}}$

¹Hasta este punto no hay diferencias con el algoritmo original.

En la presente Tesis Doctoral, todas las densidades de estado fueron estimadas usando este conjunto de reglas, que llamaremos algoritmo de Wang-Landau modificado (WL-BP).

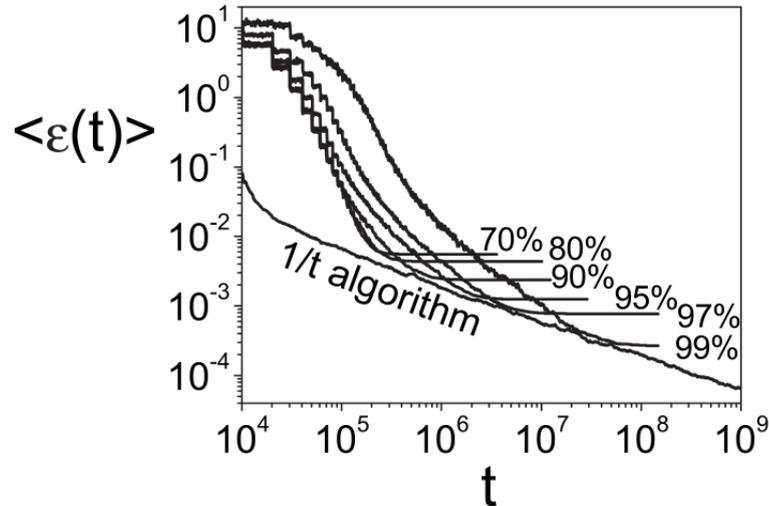


FIGURA 2.1: Error calculado mediante el algoritmo de Wang-Landau para distintas condiciones de chatura y el obtenido mediante el WL-BP, en función del tiempo de cómputo. Figura extraída de [70].

Belardinelli y Pereyra calcularon el error con este algoritmo y lo compararon con el calculado mediante el original. Concluyeron que el error es menor para el algoritmo dinámico, para cualquier condición de chatura del Wang-Landau original. Además, el tiempo de cómputo se reduce considerablemente. En la figura 2.1 se comparan los errores obtenidos a partir del algoritmo de Wang-Landau original utilizando diferentes condiciones de chatura y el obtenido mediante el algoritmo modificado, para un modelo de Ising 2D. Se observa que para cualquier elección de la condición de corte, el error eventualmente satura. Sin embargo, el error obtenido al utilizar el algoritmo modificado es siempre menor y monótonamente decreciente.

Hemos elegido el algoritmo de Wang-Landau, implementado con la modificación propuesta por Belardinelli y Pereyra, para ser aplicado en el estudio de los modelos que se desarrollan en los siguientes capítulos debido a las ventajas que fueron expuestas hasta aquí.

Capítulo 3

Hielos de spin: modelo clásico con interacciones a primeros vecinos

Estudiamos el modelo de hielos de spin con interacciones a primeros vecinos, detallado en el Capítulo 1, a través de simulaciones computacionales utilizando el algoritmo de Wang-Landau. Aplicando campos magnéticos en distintas direcciones mostramos la variedad de fenómenos que se encuentran en este tipo de materiales, aprovechando además las ventajas que ofrece el algoritmo. Existen dos casos remarcables: el primero, cuando el campo se orienta a lo largo de la dirección cristalográfica [111]; el segundo, cuando se orienta a lo largo de [100]. Algunos de los resultados expuestos en este capítulo fueron publicados en [72] y [73].

3.1. Hielos de spin: introducción

Recordemos el Hamiltoniano del modelo *nnSI* bajo la acción de un campo magnético externo

$$\mathcal{H} = J_{\text{eff}} \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i \quad (3.1)$$

donde los \mathbf{S}_i son los spines tipo Ising situados en los vértices de una red pirocloro (esquemática en la figura 1.3), \mathbf{H} es el campo magnético externo, g el radio giromagnético y J_{eff} es la constante de interacción de intercambio efectiva, considerada positiva. \mathbf{S}_i puede tomar dos valores: $+1$ y -1 , dependiendo si apunta hacia adentro o hacia afuera del tetraedro al que pertenece.

Para estudiar este sistema, elegimos el algoritmo de Wang y Landau [64, 65], tanto con la implementación original como con la propuesta por Bellardinelli y Pereyra [70], que resulta conveniente por su velocidad de convergencia. El funcionamiento de ambos ha sido desarrollado a lo largo del Capítulo 2.

Los tiempos de convergencia del algoritmo aumentan fuertemente con el tamaño del sistema que se quiere estudiar. Por esa razón, para alcanzar tamaños grandes de red, se dividió el rango de energía en múltiples regiones, restringiendo las caminatas aleatorias y solapando los resultados obtenidos. Como se menciona en el Capítulo 2, la densidad de estados obtenida es relativa, por lo que es necesario conocer alguna característica del modelo que permita normalizarla. En este caso, se usaron dos condiciones:

- Hay sólo dos estados posibles de máxima energía (todos los spines apuntando hacia adentro o todos hacia afuera), lo que implica que $g(E_{\text{máx}}) = 2$.
- La suma de todos los estados posibles tiene que ser igual a 2^N , donde N es el número de spines.

Los errores se estimaron haciendo la estadística correspondiente de los resultados provenientes del uso de diferentes semillas (valores iniciales del generador de números aleatorios) y ambas condiciones de normalización.

Se exploró el espacio de configuraciones mediante una caminata aleatoria a través de movidas tipo *single spin-flip*. Se usó una celda cúbica convencional para la red pirocloro, que contiene 16 spines, y se simulaban sistemas de $L \times L \times L$, con L desde 1 hasta 8 (16 a 8192 spines). La densidad de estados fue estimada como una función de la energía en ausencia de campo magnético, y como función de la energía y de la magnetización (en la dirección del campo) cuando éste es aplicado. El factor de modificación se cambió desde $f_0 = e^1$ a $f_{\text{final}} = e^{10^{-9}}$.

En todos los casos, el primer resultado obtenido a través de las simulaciones es una estimación de la densidad de estados g del sistema. En el Capítulo 2 explicamos cómo es posible construir, desde la densidad de estados, la función de partición

$$\mathcal{Z} = \sum_i g(E_i) e^{-E_i/k_B T} \quad (3.2)$$

y calcular las cantidades termodinámicas de interés.

A lo largo de este capítulo exploraremos las características principales del modelo. Cuando no se aplica campo magnético, se espera que el sistema no presente transiciones de fase a medida que disminuye la temperatura, sino un *crossover* desde un estado similar a un paramagneto (a temperaturas altas) a uno donde se cumplen las reglas

del hielo. Las distintas configuraciones que comprenden este estado dan lugar a una entropía residual macroscópica que depende de la naturaleza de la red. Es justamente la restricción que imponen las reglas del hielo (dos spines apuntando hacia adentro y dos hacia afuera) la fuente de las exóticas transiciones de fase que ocurren con la aplicación del campo en distintas direcciones.

3.2. Hielos de spin en ausencia de campo magnético

Se estimó la densidad de estados del modelo para hielos de spin con interacciones a primeros vecinos en función de la energía, en ausencia de campo magnético. Se eligieron los parámetros $J = 1,11$ K y $\mu = 10 \mu_B$, para ajustar nuestros resultados a las curvas correspondientes al $Dy_2Ti_2O_7$.

3.2.1. Densidad de estados, calor específico y entropía

En la figura 3.1 se observa el logaritmo natural de la densidad de estados del sistema para $L = 4$. En contraste con la densidad de estados del modelo de Ising ferromagnético (detallado en la referencia [64]), la correspondiente al $nnSI$ se ve a simple vista asimétrica. Ésto es una consecuencia de la frustración geométrica del modelo: en la figura 3.1 es posible apreciar la degeneración del estado fundamental.

A medida que el sistema se enfría, se espera que aparezcan correlaciones en la zona en la que la temperatura se aproxima a J/k y que éstas sean evidenciadas por un pico tipo Schottky en la curva de calor específico, característico de sistemas de dos niveles [41]. Cuando la temperatura disminuye, aumenta el número de tetraedros en los que se cumple la regla del hielo, lo que implica una brusca disminución de la energía del sistema que debe verse reflejada en la curva de calor específico.

El calor específico calculado a partir de la densidad de estados (curva negra en la figura 3.2) muestra un pico cerca de $T = 1$ K, en concordancia con los resultados obtenidos mediante otras técnicas [40] y con los resultados experimentales practicados en materiales de la familia de los hielos de spin [28].

En la misma figura se observa la dependencia de la entropía por mol del sistema con la temperatura. A altas temperaturas, el sistema se comporta como un paramagneto (no hay correlaciones) y la entropía tiende al valor característico $R \ln 2 \approx 5,76$ J/mol K. A medida que desciende la temperatura la entropía decrece hasta alcanzar el valor residual S_0 , cercano a 1,7 J/mol K.

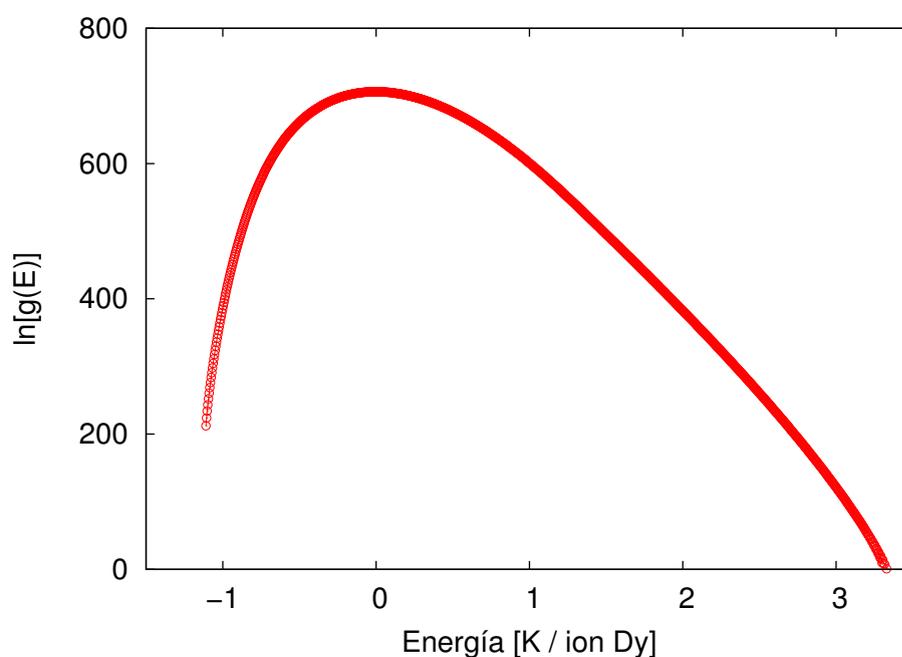


FIGURA 3.1: Logaritmo natural de la densidad de estados del modelo de hielo de spin con interacciones a primeros vecinos para $L = 4$. Su forma es característicamente asimétrica, mostrando una gran degeneración del estado fundamental.

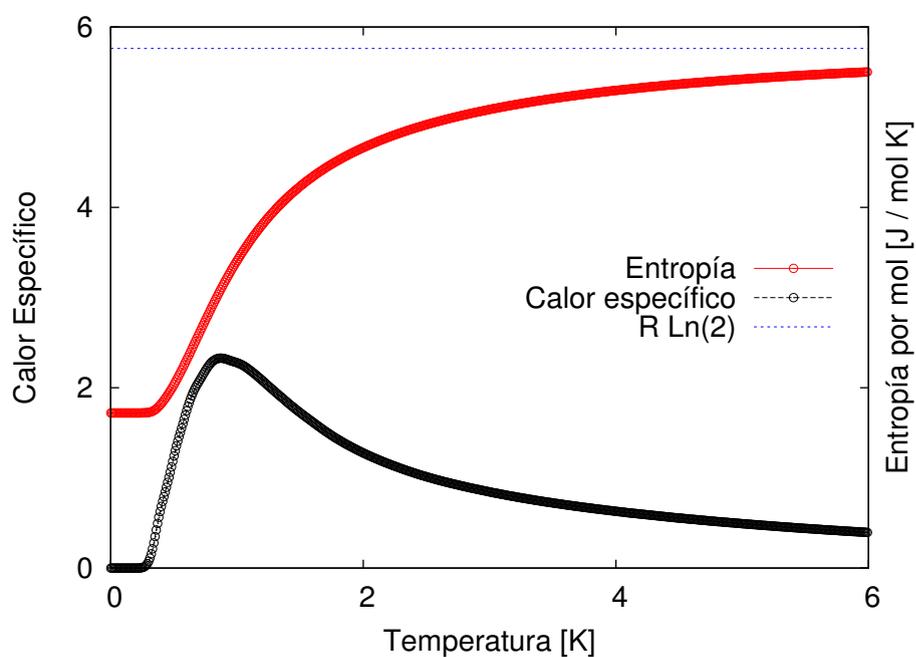


FIGURA 3.2: Calor específico (curva negra) y entropía (curva roja) en función de la temperatura para $L = 4$, calculados a partir de la densidad de estados. Se observa el pico de Shottky en el calor específico, característico de sistemas de dos niveles. La entropía no tiende a cero a medida que decrece la temperatura, denotando la existencia de una entropía residual propia de modelos de hielo.

En este punto es necesario remarcar las ventajas que presenta el algoritmo utilizado frente a las técnicas de Monte Carlo convencionales. Éstos, en general, estiman la distribución canónica $g(E)e^{-E/k_B T}$ a una temperatura dada. Para obtener información acerca de la entropía, por ejemplo, es necesario integrar la curva de C/T y poseer datos extras para calcular la constante de integración. Además de ser un método engorroso, implica introducir errores en el cálculo que pueden evitarse haciendo uso del algoritmo de Wang-Landau. La densidad de estados del sistema, que es lo que estimamos a través del mismo, nos permite acceder directamente a las cantidades termodinámicas sin necesidad de efectuar operaciones adicionales a la de sumar sobre todas las energías posibles.

3.2.2. Entropía residual

Como se menciona en el Capítulo 1, la entropía residual es otra característica de los modelos de hielo, una consecuencia de la degeneración del estado fundamental inducida por las reglas del hielo. En hielos de spin reales se espera que la degeneración sea suprimida por interacciones adicionales (por ejemplo, la interacción dipolar de largo alcance, que no es tenida en cuenta en el modelo estudiado) y que el sistema esté ordenado a $T = 0$ [24, 74]. Sin embargo, en el modelo para hielos de spin con interacciones a primeros vecinos el estado fundamental sigue estrictamente las reglas de Bernal y Fowler, por lo que se espera encontrar un estado exponencialmente degenerado, con la misma entropía residual que los modelos tridimensionales de hielo.

La determinación del valor de esta entropía tiene una larga historia, que comienza con la estimación de Linus Pauling, en 1935 [37, 38]. La entropía residual de un sistema se define como el logaritmo natural del número de microestados accesibles a $T = 0$, multiplicado por la constante de Boltzmann. Esto es:

$$S_0 = k_B \ln W_N \quad (3.3)$$

W_N es el número total de microestados accesibles y puede reescribirse como $W_N = W^{N_T}$, donde N_T es el número de tetraedros. El resultado de la estimación de Pauling (explicada en detalle el Capítulo 1) es $W = 3/2$, que trasladada a entropía por mol resulta

$$S_0 = R/2 \ln 3/2 \approx 1,68 \text{ J/mol K} \quad (3.4)$$

En principio, este valor se encuentra en concordancia con los resultados mostrados en la figura 3.2. Sin embargo, es necesario hacer un estudio más detallado. La estimación de Pauling no tiene en cuenta ni la geometría, ni las correlaciones de la red y puede ser considerada como límite inferior de la verdadera entropía residual [75]. Mientras que la

solución exacta existe para modelos bidimensionales [76], ésto no es cierto para el caso tridimensional. Actualmente, la mejor estimación de la entropía para hielo tridimensional se debe a Nagle [77] quien, sobre un trabajo de Di Marzio y Stillinger [78] y utilizando un método de expansión en series obtuvo

$$W_{\text{Nagle}} = 1,50685(15) \quad (3.5)$$

Mediante el algoritmo de Wang-Landau modificado, estimamos la densidad de estados para tamaños de red desde $L = 1$ hasta $L = 8$ (desde $N_T = 8$ a 4096) y a partir de éstas se determinó W para el estado fundamental. En la figura 3.3 se observa W en función de la inversa del número de tetraedros, $1/N_T$. Se utilizaron los dos criterios para la normalización de la densidad de estados mencionados anteriormente. Las diferencias obtenidas entre los diferentes criterios o las obtenidas por distintas corridas usando conjuntos de números aleatorios diferentes son menores que el tamaño de los símbolos en la figura y no pueden ser apreciados.

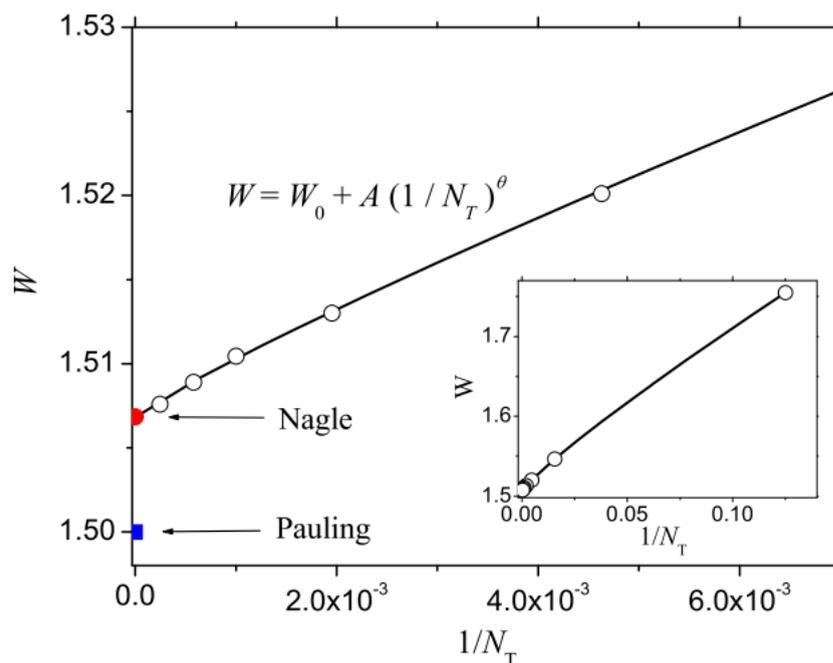


FIGURA 3.3: Número de microestados del estado fundamental, W , como función de la inversa del número de tetraedros. La entropía residual decrece cuando aumenta el tamaño de la red. Se muestran las estimaciones de Pauling y Nagle. La línea sólida corresponde al ajuste de acuerdo con la ecuación 3.6. En el recuadro se observan todos los puntos incluidos en el ajuste (desde $L = 1$ a $L = 8$).

Como es de esperar, la entropía residual decrece a medida que se incrementa el tamaño del sistema. Con el propósito de obtener el valor termodinámico de W (esto es, cuando $N \rightarrow \infty$), se realizó un ajuste de los datos de la forma

$$W(x) = W_\infty + a_1 \left(\frac{1}{N_T} \right)^\theta \quad (3.6)$$

Los valores obtenidos del ajuste de los datos son $W_\infty = 1,50682(9)$, con $a_1 = 1,557(9)$ y $\theta = 0,883(3)$. El valor de W_∞ presenta un gran acuerdo con el resultado de Nagle expuesto en la expresión (3.5).

En el Capítulo 4 presentamos un estudio detallado de la entropía residual de modelos de hielo y su dependencia con el tamaño del sistema, teniendo en cuenta tanto la red cúbica de hielo (ya expuesta en esta sección) como la hexagonal y la cuadrada. Se estudian además los efectos observados cuando se consideran redes con condiciones de contorno abiertas y antiperiódicas, en contraste con las condiciones periódicas que se aplican comúnmente.

3.3. Hielo de spin en un campo magnético aplicado en la dirección [111]

Para incluir los efectos de un campo magnético externo en la estimación de la densidad de estados se puede, o bien incluir el término de energía de Zeeman en el Hamiltoniano (segundo término en la ecuación (3.1)), o bien calcular la densidad de estados como una función de dos índices: energía y magnetización (esta última a lo largo de la dirección del campo magnético).

Eligiendo la segunda opción, esto es, calculando la densidad de estados en función de la energía y la magnetización del sistema, es posible trabajar en un ensamble magnético equivalente al isotérmico-isobárico y obtener, a partir de la función de partición

$$\mathcal{Z}(H, T) = \sum_E \sum_M g(E, M) e^{-(E-MH)/k_B T} \quad (3.7)$$

la energía libre de Gibbs $\mathcal{G}(H, T)$ y el valor medio de la magnetización. Realizar la estimación de la densidad de estados en función de la energía y la magnetización conlleva un esfuerzo computacional mayor, por lo que en general estos cálculos se restringen a tamaños de red pequeños.

Si se elige la primer opción, es necesario estimar la densidad de estados para cada valor de campo que se desea estudiar, haciendo dificultoso el estudio si se desea observar la evolución del sistema con \mathbf{H} .

3.3.1. Densidad de estados

En la figura 3.4 se observa el logaritmo natural de la densidad de estados del modelo en función de la energía y la magnetización a lo largo de la dirección $[111]$, calculada para un tamaño de red $L = 3$. La densidad de estados sigue siendo asimétrica con respecto al eje de energía, pero es simétrica respecto al eje magnetización. La figura 3.4 también muestra la proyección de la superficie sobre el plano $E - M$, la cual toma la forma de un pentágono. En esta proyección se puede ver que mientras el estado de máxima energía corresponde a $M = 0$, el estado fundamental (degenerado) abarca un amplio rango en el eje de magnetización. Para $\mathbf{H} \parallel [111]$, este rango va desde $-3,33$ a $3,33 \mu_B$, que, como se menciona en el Capítulo 1, es el máximo valor de magnetización que puede ser alcanzado a lo largo de esa dirección sin violar las reglas de hielo.

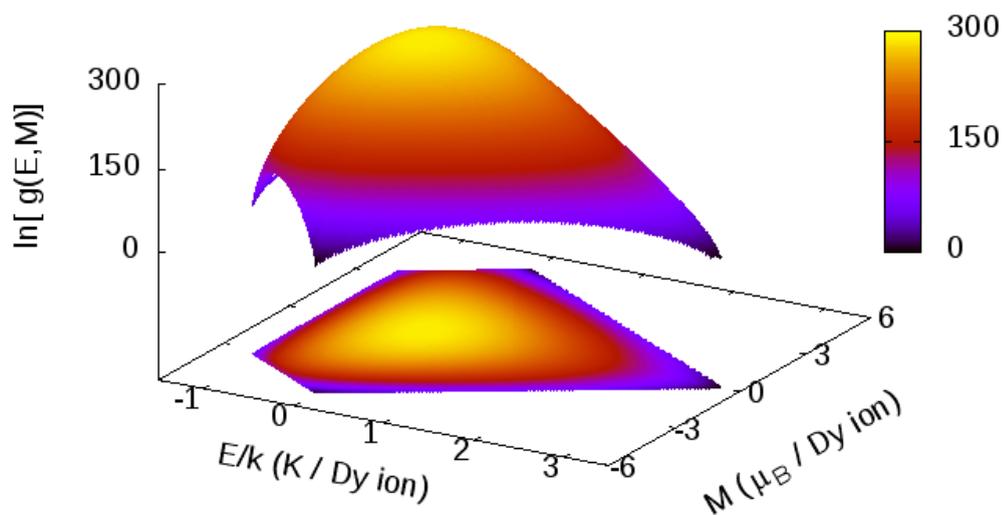


FIGURA 3.4: Logaritmo natural de la densidad de estados en función de la energía y la magnetización a lo largo de $[111]$, calculada para $L = 3$. La figura también muestra la proyección de la misma sobre el plano $E - M$.

3.3.2. Funciones termodinámicas

La evolución del sistema bajo la acción del campo magnético puede ser estudiada analizando el comportamiento de la magnetización a bajas temperaturas. En la figura

3.5 se observa la magnetización en función del campo magnético aplicado en la dirección [111], calculada a partir de $g(E, M)$ para $L = 3$ y parámetros correspondientes al $Dy_2Ti_2O_7$ para distintos valores de la temperatura.

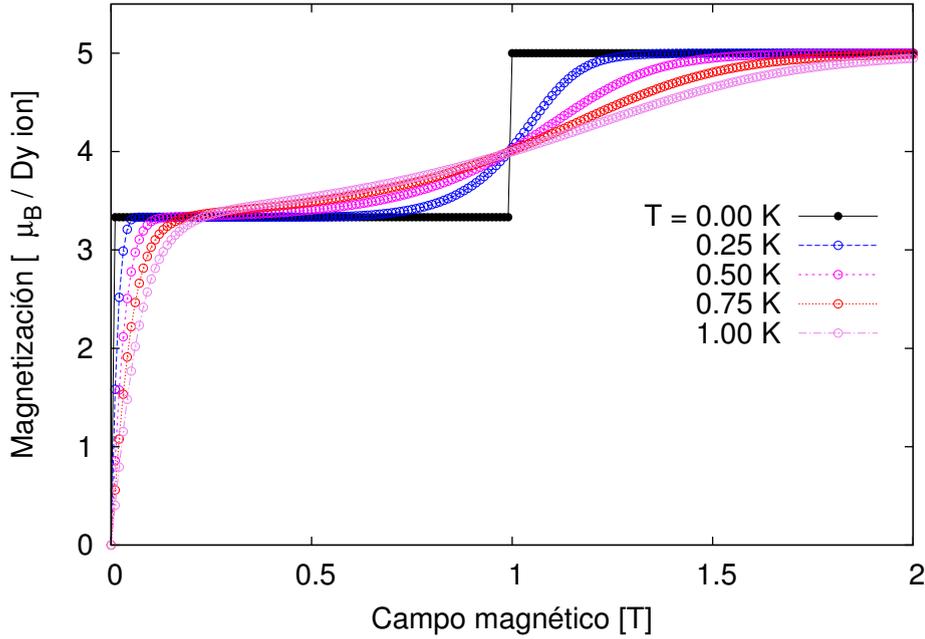


FIGURA 3.5: Magnetización vs. campo magnético a lo largo de la dirección [111] para $L = 3$ y diferentes valores de temperatura. Las curvas de magnetización presentan dos plateaux bien definidos. El primero, a $3.33 \mu_B/\text{ión Dy}$, corresponde al estado donde todos los spines apicales están alineados con el campo pero el sistema cumple con las reglas del hielo. El segundo plateau, a $5 \mu_B/\text{ión Dy}$, corresponde al estado con máxima proyección de spines en la dirección del campo, en el cual las reglas dejan de cumplirse.

Para temperaturas suficientemente bajas y sin campo magnético aplicado, el sistema se encontrará en un estado donde las reglas del hielo se cumplen en todos los tetraedros y la magnetización será nula: todas las curvas coinciden en $m = 0$ para $H = 0$.

A medida que se incrementa la magnitud del campo magnético en la dirección [111], las configuraciones que minimizan la energía, según (3.1), son aquellas que tienen magnetización no nula a lo largo de [111] pero no presentan defectos, es decir, pertenecen al estado fundamental en ausencia de campo. Si la magnitud de éste se incrementa lo suficiente como para superar los efectos entrópicos sin romper las reglas de hielo, todos los spines de los planos triangulares (con proyección 1) quedan alineados con el campo, los planos kagomé se desacoplan y el sistema se vuelve bidimensional de manera efectiva, en un estado que se conoce como *kagomé-ice* (KI) [52, 53].

La magnetización alcanza un plateau en este rango de campo magnético a $m = 3,33 \mu_B$ por ión de disprosio. Este valor puede ser calculado fácilmente teniendo en cuenta las reglas del hielo y las diferentes proyecciones de los spines de los planos kagomé y

triangulares: mientras los spines apicales están completamente alineados con el campo (contribuyendo con +1 a la magnetización) los spines de los planos kagomé lo hacen con una proyección de $1/3$. De los spines kagomé habrá dos que apuntan hacia adentro y uno hacia afuera del tetraedro, cumpliendo la regla del hielo. Por lo tanto, la magnetización neta por spin será $(1 + 1/3 + 1/3 - 1/3)/4 \mu_B \approx 3,33 \mu_B$.

En el KI, se observa que las reglas del hielo permiten aún un número de configuraciones exponencialmente degenerado, por lo que el sistema mantiene una entropía residual extensiva, aunque menor que para campo nulo.

Si la magnitud del campo continúa incrementándose, eventualmente superará a la interacción de intercambio y el sistema alcanzará un estado de polarización total, donde todos los spines maximizan su proyección a favor del campo magnético, con una magnetización $m = 5 \mu_B$ por ión de disprosio. En el modelo con interacciones a primeros vecinos, este crecimiento repentino de la magnetización es meramente un *crossover* y su ancho depende fuertemente de la temperatura. Si se tienen en cuenta las interacciones dipolares de largo alcance el sistema presenta una transición de primer orden [79]. Dado que existe sólo una configuración posible con magnetización máxima, la entropía del estado saturado es nula.

La pendiente de la curva de magnetización en función del campo hasta alcanzar el primer plateau está dada por la competencia entre la ganancia de energía por efecto Zeeman y la entropía, dado que el número de estados accesibles para una magnetización particular decrece rápidamente a medida que M se incrementa.

Ésto puede visualizarse en las figuras 3.6 y 3.7. En la primera graficamos la magnetización en función de H/T desde $H = 0$ hasta alcanzar el primer plateau, donde el colapso de las curvas confirma que la pendiente con la que crece la magnetización es proporcional a $1/T$. La figura 3.7 muestra el logaritmo del número de microestados accesibles en función de la magnetización a energía fija ($E/k_B = 0,1$ K desde el estado fundamental): se observa un fuerte decrecimiento del mismo a medida que la magnetización aumenta, aunque se mantiene una entropía residual extensiva. Para $E/k_B = 0,1$ K desde el estado fundamental, se puede ver que no existen configuraciones con magnetización mayor a $3,33 \mu_B$ por ión de disprosio.

Como se mencionó anteriormente, las reglas de hielo en la fase KI no restringen el sistema por completo, permitiendo un número exponencialmente grande de configuraciones posibles. Es posible obtener una solución exacta para la entropía residual, haciendo un mapeo desde la fase KI en dímeros en una red hexagonal [52, 53].

Al estar todos los spines apicales alineados con H en la fase KI, el problema de calcular la entropía del estado fundamental se reduce a calcular el número de configuraciones de

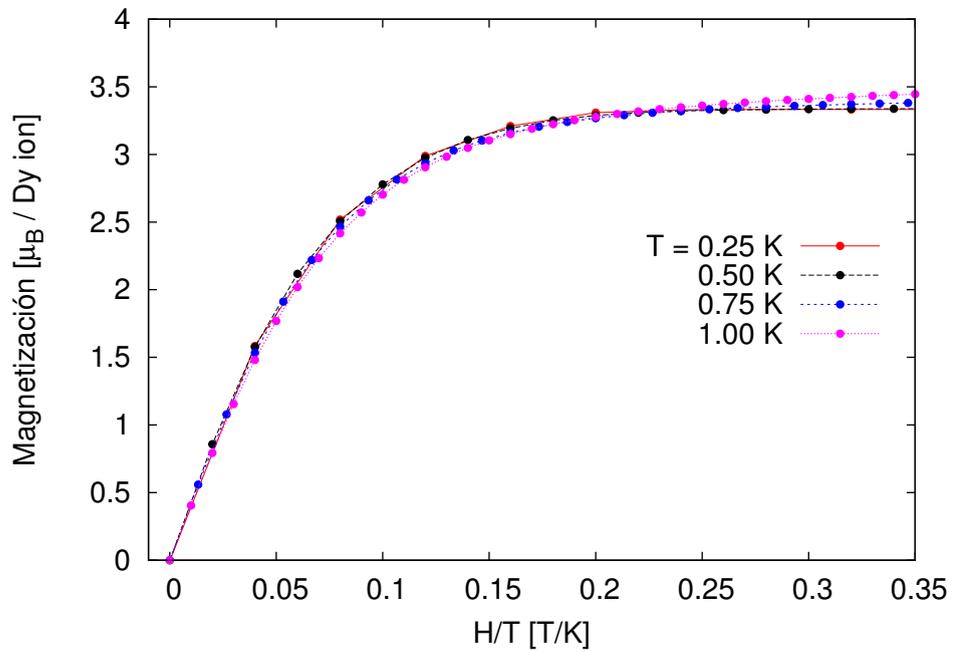


FIGURA 3.6: Magnetización en función de H/T , primer plateau. El colapso de las curvas demuestra que las pendientes de M vs. H son proporcionales a $1/T$.

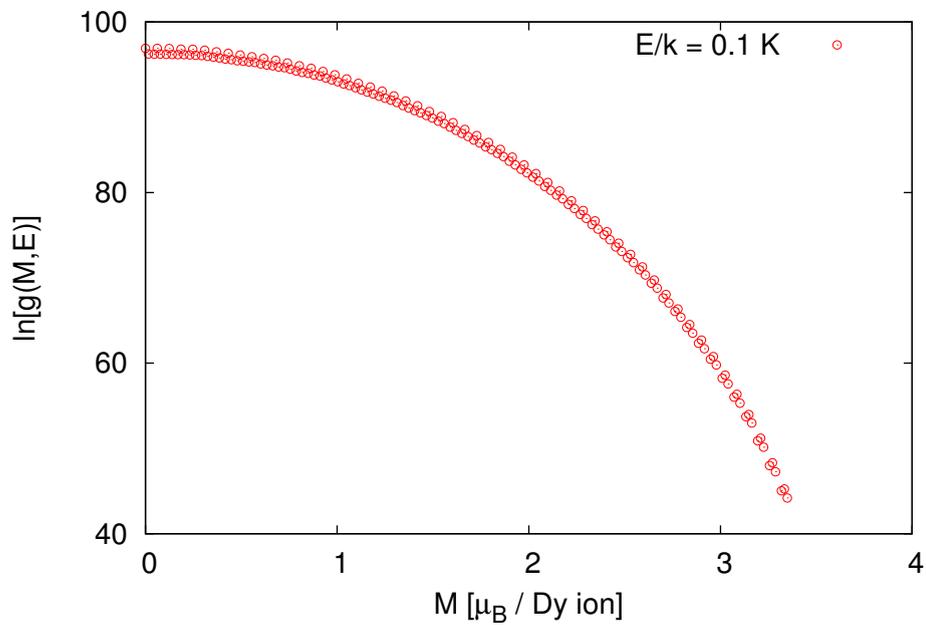


FIGURA 3.7: Logaritmo natural de la densidad de estados en función de la magnetización a energía fija $E/k_B = 0,1$ K desde el estado fundamental. El número de microestados accesibles del sistema para esa energía fija decrece con la magnetización, pero la entropía permanece extensiva.

spin posibles en la red kagomé, y éste es equivalente a contar las distintas maneras de cubrir una red hexagonal con dímeros.

Como se explica en la referencia [53] y se ilustra en la figura 3.8 (a), en el régimen KI sólo es necesario especificar cual es el spin que apunta hacia afuera de los triángulos tipo **A** para determinar la configuración del sistema. En la red kagomé, los centros de los triángulos forman una red hexagonal o *honeycomb* (figura 3.8 (b)). Para hacer el mapeo de la configuración de spines a dímeros, se coloca un dímerno en el enlace correspondiente de la red hexagonal. Dado que todos los triángulos **B** tienen un spin apuntando hacia adentro, cada sitio de la red hexagonal será ocupado por un dímerno simple.

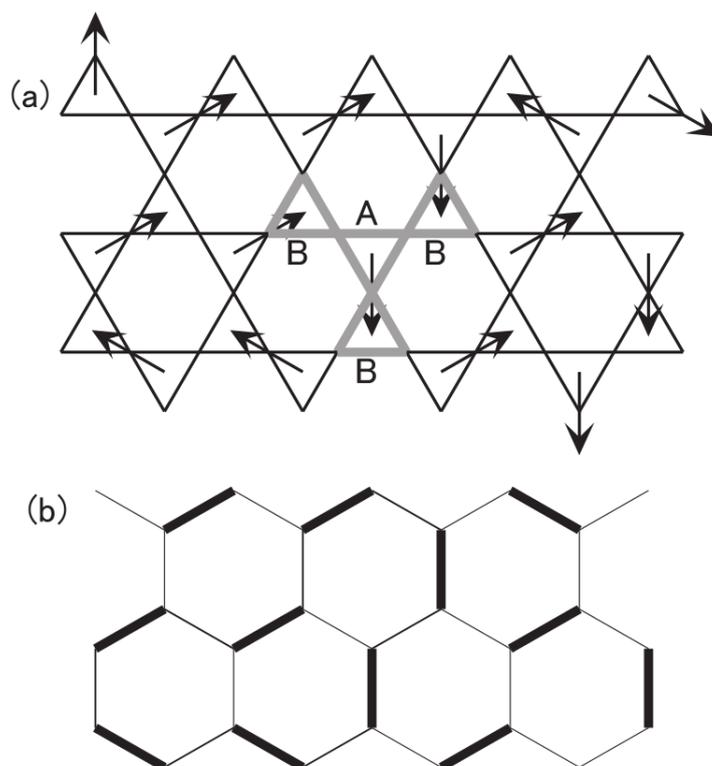


FIGURA 3.8: Mapeo entre una configuración de spines en la red kagomé (donde para el estado fundamental sólo es necesario especificar cuales son los spines que apuntan hacia afuera) y un arreglo de dímeros sobre una red hexagonal. Figura extraída de [53].

En las simulaciones de Monte Carlo convencionales, el cálculo de la entropía y su dependencia del campo normalmente incluye la integración del calor específico en función de la temperatura, con una constante de integración para cada punto de campo magnético determinada por el valor de algún punto fijo apropiado. Al estimar $g(E, M)$ mediante el algoritmo de Wang-Landau, el cálculo de la entropía en función del campo magnético es directo y no requiere de puntos fijos o constantes de integración.

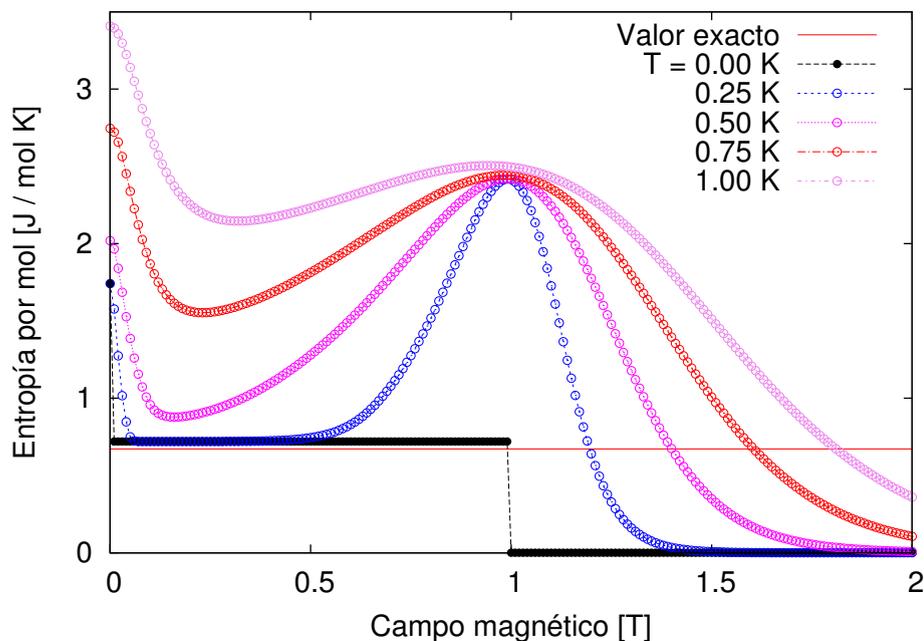


FIGURA 3.9: Entropía vs. campo magnético para $L = 3$ para distintos valores de la temperatura. El valor correspondiente a $T = 0$ muestra cómo la entropía es reducida a cero en dos pasos: el primero hacia la fase KI, el segundo cuando el sistema se polariza completamente. A altas temperaturas, el gran pico en la transición al estado polarizado es la característica más notable.

A partir de $g(E, M)$ para $L = 3$, se calculó $S(H)$ con $\mathbf{H} \parallel [111]$ para diferentes temperaturas. La curva negra de la figura 3.9 muestra el resultado para $T = 0$: la entropía presenta un salto desde su valor para campo cero (la entropía residual del sistema tridimensional) al valor correspondiente a la fase KI ($\approx 0,7$ J/mol K). Para campos altos, la entropía cae a cero mientras el sistema pasa al estado totalmente polarizado. La línea sólida roja representa el valor exacto para la entropía del KI ($S_0 = 0,6715$ J/mol K) (según [52, 53]). La discrepancia entre el valor calculado y el resultado exacto es debido a efectos de tamaño finito: el esfuerzo computacional que conlleva la estimación de la densidad de estados en función de dos variables restringe las simulaciones a tamaños de red pequeños.

Cabe señalar que, más allá de su nombre y del hecho de que el número de coordinación de red es 4, el *kagomé-ice* no es un modelo de hielo en sentido estricto y por lo tanto la entropía residual es menor: $W_{KI} = 1,175$, comparado con $W_{\text{Lieb}} = (4/3)^{3/2} \approx 1,539$. Los modelos de hielo son definidos en redes de número de coordinación 4. Debido a las reglas del hielo, tienen una degeneración de seis estados posibles por plaqueta independiente. En el *kagomé-ice* sólo hay tres estados posibles.

A campos altos, la característica más notable es la presencia de un gran pico en la entropía, el cual a bajas temperaturas (menores que 0.7 K) es incluso más alto que

la entropía residual. El ancho del pico se vuelve infinitesimal para $T = 0$, pero no se observa en el gráfico debido a la discretización de los datos. Ésto puede parecer contraintuitivo: se aplica un campo magnético que ordena el sistema pero que ocasiona un incremento de la entropía. Sin embargo, la explicación resulta simple con la ayuda del mapeo en dímeros: el sistema atraviesa un número extensivo de niveles de energía, correspondiente a diferentes números de defectos de monómeros, que tienen entropía macroscópica [51]. Para $H = H_c$, las energías de los estados correspondientes a distintos números de monómeros son iguales, dado que el peso de los monómeros y los dímeros son, por definición, idénticos para el campo crítico.

En materiales reales, esta característica que tendría potenciales aplicaciones para manipulaciones magnetocalóricas es casi completamente suprimida por las interacciones adicionales que son dejadas de lado en el sistema con interacciones a primeros vecinos.

Cuando el sistema se encuentra en la fase KI, dar vuelta un spin que inicialmente apunta hacia abajo implica violar las reglas del hielo, es decir, romper un dímerno para formar dos monómeros, y tiene un costo energético igual a $4J_{\text{eff}} - 2g\mu_B H/3$. Estos monómeros pueden separarse y moverse libremente en la red.

Este costo en energía disminuye con la magnitud del campo, desapareciendo cuando $H = H_c = 6J_{\text{eff}}/(g\mu_B)$. Para campos mayores que H_c , los monómeros proliferan, aumentando la magnetización en la dirección del campo hasta su valor de saturación y ordenando el sistema, de modo que la entropía disminuye a cero.

En la figura 3.10 se observan la entropía y la magnetización en función del campo magnético reducido para distintas temperaturas en los alrededores de la transición entre los dos plateaux. Se puede apreciar que todas las curvas colapsan cuando son graficadas en función de $g\mu_B(H - H_c)/3k_B T$, debido a la proporcionalidad del ancho del pico y la temperatura.

Nuestros resultados coinciden con los encontrados en las referencias [51] y [52], donde se estudia el modelo de hielos de spin con interacciones a primeros vecinos de manera analítica y mediante simulaciones de Monte Carlo convencionales.

3.4. Hielos de spin en un campo magnético lo largo de la dirección [100]

El otro caso de particular interés tiene lugar cuando el campo magnético externo es aplicado en la dirección [100]. En este caso, a diferencia con el campo en [111], el estado de magnetización saturada pertenece al estado fundamental a campo cero, esto

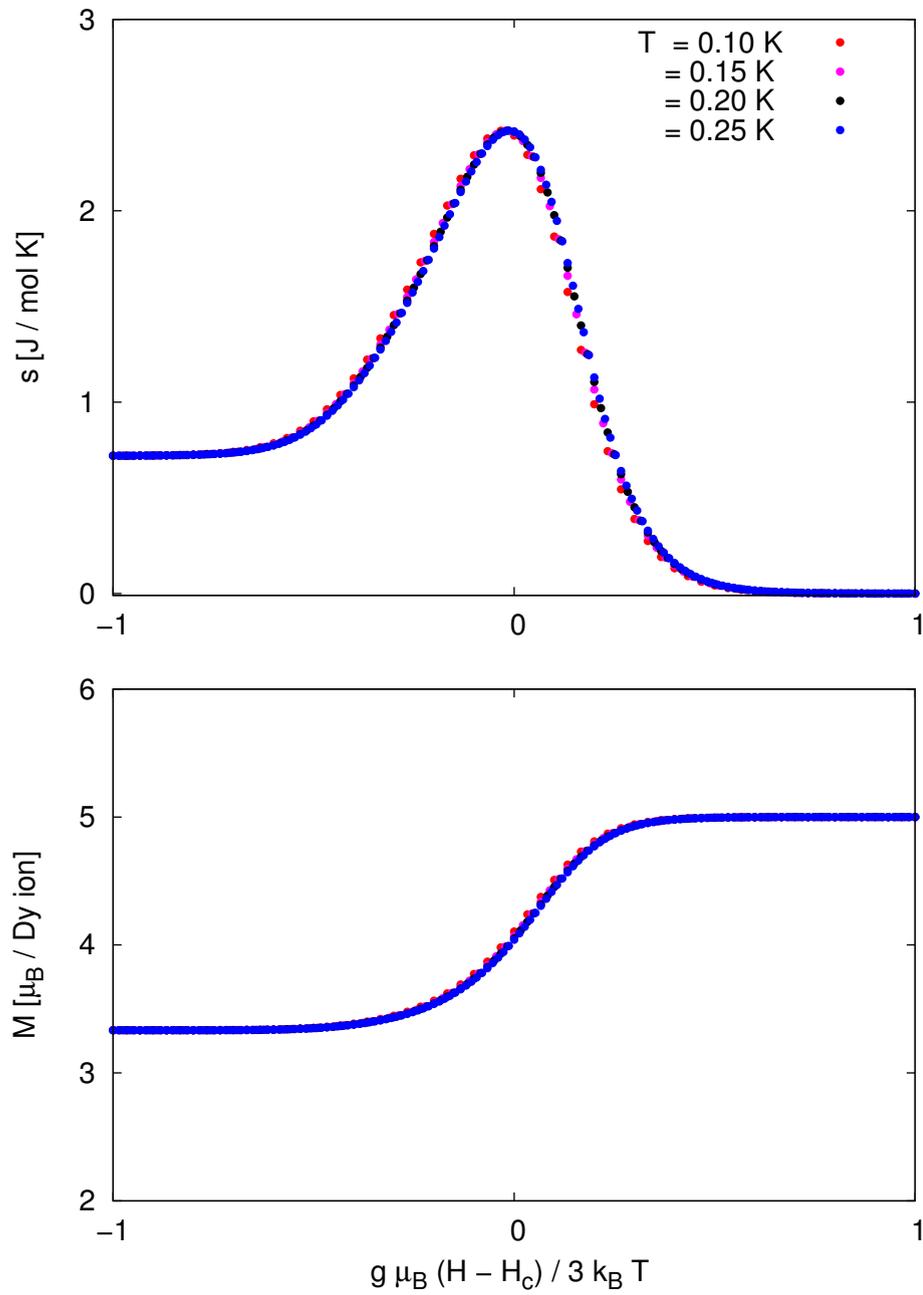


FIGURA 3.10: Entropía (arriba) y magnetización (abajo) para $L = 3$ alrededor de la transición entre plateaux en función del campo magnético reducido. Las curvas calculadas para distintas temperaturas colapsan cuando se grafican en función de $g\mu_B(H - H_c)/3k_B T$, lo que indica que el ancho del pico es proporcional a la temperatura.

es, satisface las reglas del hielo (ver figura 1.12). A bajas temperaturas ($kT \ll J_{\text{eff}}$) y para cualquier valor de campo magnético, no hay excitaciones en forma de violaciones locales a las reglas del hielo.

Jaubert et. al [57, 58] estudiaron en detalle la transición de fase que ocurre cuando el sistema es colocado en un campo magnético en la dirección [100]. Bajo la acción del mismo y mientras la temperatura sea lo suficientemente baja, de modo que la probabilidad de aparición de defectos puntuales sea despreciable, en el estado fundamental las únicas excitaciones posibles son cadenas de spines de magnetización negativa que se extienden a lo largo de todo el sistema sin violar las reglas del hielo.

En este régimen ($kT \ll J_{\text{eff}}$), la competencia entre la ganancia de entropía y la pérdida de energía Zeeman da lugar a una transición de Kasteleyn tridimensional [59], caracterizada por la ausencia completa de defectos de un lado de la transición, y la proliferación de las ya mencionadas cadenas de magnetización negativa del otro.

En las simulaciones llevadas a cabo se impusieron al sistema condiciones periódicas de contorno, por lo que las cadenas toman la forma de líneas cerradas no contraíbles en el toroide.

3.4.1. Densidad de estados

En la figura 3.11 se puede observar el logaritmo natural de la densidad de estados en función de la energía por spin y la magnetización por spin a lo largo de la dirección [100]. En la proyección sobre el plano $E - M$ se aprecia que el estado fundamental contiene a las configuraciones de magnetización saturada. La forma triangular indica que el número de estados con distinta magnetización decrece monótonamente con la energía.

3.4.2. Funciones termodinámicas

Dado que a temperaturas suficientemente bajas el proceso no involucra una violación de las reglas de hielo, la energía característica es completamente independiente del valor de J_{eff} y por lo tanto estará presente incluso en el límite $J_{\text{eff}}/kT \rightarrow \infty$.

La característica principal de la transición de Kasteleyn es su asimetría: las excitaciones sólo son posibles en la fase desordenada de la transición. En la figura 3.12 se observa la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para distintos campos magnéticos fijos. Los datos fueron obtenidos mediante la estimación de la densidad de estados $g(E, M)$ con el algoritmo de Wang-Landau modificado para $L = 3$, y parámetros

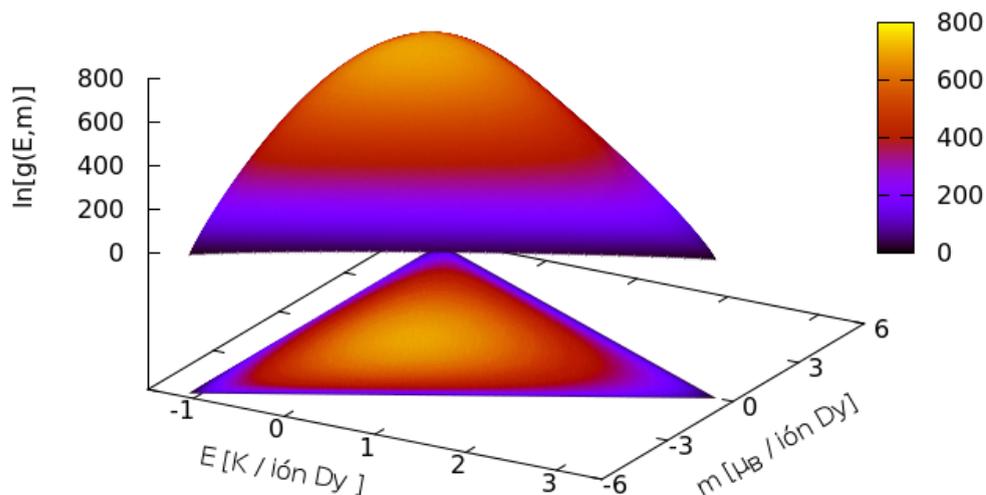


FIGURA 3.11: Logaritmo natural de la densidad de estados en función de la energía y la magnetización a lo largo de [100], calculada para $L = 4$. La figura también muestra la proyección de la misma sobre el plano $E - M$.

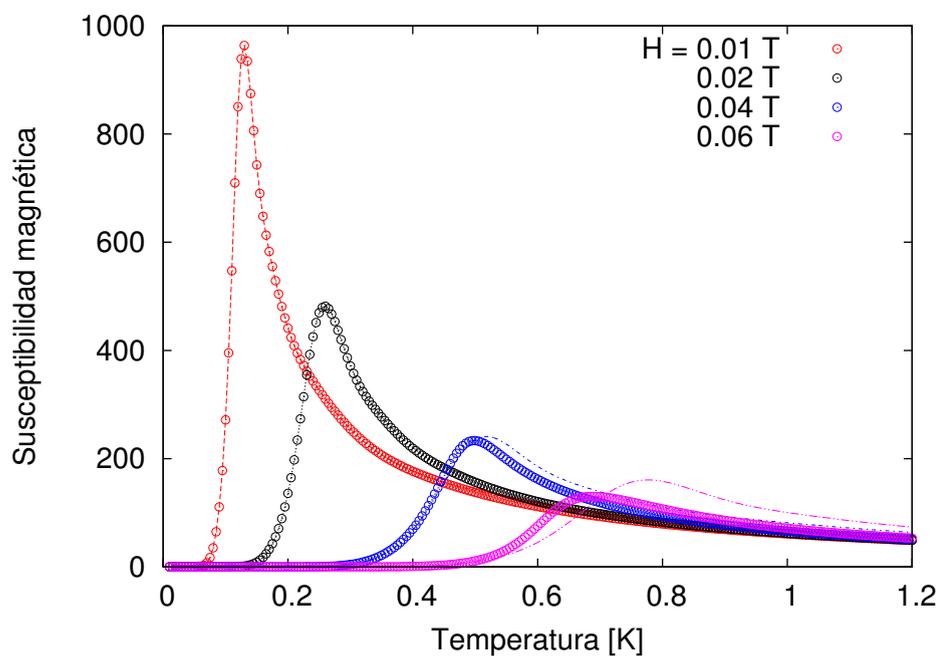


FIGURA 3.12: Susceptibilidad magnética lineal en función de la temperatura para campos fijos (círculos). Las líneas punteadas muestran la misma susceptibilidad magnética calculada usando solamente las configuraciones que obedecen las reglas del hielo.

correspondientes al $Dy_2Ti_2O_7$. Se observa claramente que a bajas temperaturas, mientras la susceptibilidad tiende a diverger cuando se acerca a T_K desde el lado desordenado (pareciéndose a una transición de segundo orden), es plana si se aproxima desde la fase ordenada (esto es un comportamiento similar a una transición de primer orden). Este tipo de transiciones fue llamado inicialmente *de orden 3/2* [80, 81] dado que comparte características de una transición de primer orden para $T < T_c$ y de una de segundo orden para $T > T_c$. El número elegido para el orden de la transición fue utilizado sólo para enfatizar que no se trata de una transición de fase usual. Años más tarde, este tipo de transiciones se denominó *K-type* [82].

El calor específico como una función de la temperatura para distintos valores de la magnitud de H es representado en la figura 3.13, donde para las curvas de campos menores se distinguen dos picos. El de altas temperaturas corresponde al pico de Schottky mencionado en la sección 3.2, que indica la presencia de correlaciones en el sistema debido a las reglas del hielo.

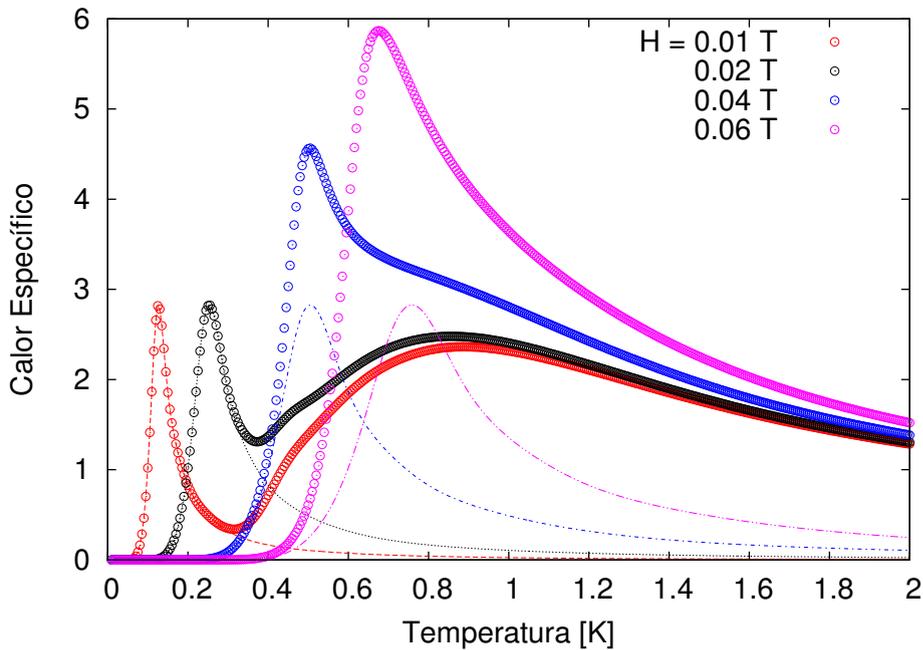


FIGURA 3.13: Calor específico vs. temperatura para $L = 4$ y diferentes valores de campo magnético en la dirección [100] calculados mediante el algoritmo de Wang-Landau (círculos). Para campos pequeños se distinguen los picos de Schottky (alta temperatura) y el correspondiente a la transición de Kasteleyn (con su asimetría característica). A medida que se incrementa el valor de H , la transición se desplaza a temperaturas mayores y es gradualmente afectada por la presencia de excitaciones locales adicionales. Las líneas punteadas corresponden al calor específico calculado usando sólo las configuraciones que obedecen las reglas de hielo, por lo que el pico de Schottky desaparece.

El pico de temperaturas menores es el correspondiente a la transición de Kasteleyn, y

muestra la crecida abrupta característica de la transición y su desplazamiento hacia temperaturas mayores dependiendo del valor del campo magnético, de acuerdo con (1.10): a medida que el campo se incrementa, la transición se corre hacia temperaturas más altas.

En nuestras simulaciones, $J_{\text{eff}}/k_B = 1,11$ K, por lo que la condición $J_{\text{eff}} \ll k_B T$ no se satisface para todo el rango de temperaturas. En ese caso es posible encontrar excitaciones puntuales a ambos lados de la transición, volviendo gradualmente el pico más simétrico. A medida que el número de excitaciones puntuales cobra importancia, el argumento simplista desarrollado en la sección 1.6 para la dependencia de T_K con el campo deja de ser válido, la transición se ensancha y se desvía de su dependencia lineal.

Una gran ventaja que presenta el algoritmo de Wang-Landau, es la posibilidad de imponer restricciones adicionales al Hamiltoniano, seleccionando subconjuntos de estados para construir la función de partición. Esto significa que es posible estudiar simultáneamente los casos con y sin presencia de defectos puntuales, sin la necesidad de introducir mecanismos adicionales a la estimación inicial, sólo restringiendo la suma en la ecuación (2.3). En nuestro caso particular, para redes finitas resulta muy simple identificar los estados que obedecen estrictamente las reglas de hielo dado que su energía está bien definida. Se construyó entonces la función de partición incluyendo en la sumatoria sólo los estados sin defectos y se calcularon las cantidades termodinámicas para la transición de Kasteleyn ideal. Los resultados se exponen en las figuras 3.12 y 3.13 como líneas punteadas. A bajas temperaturas, éstas coinciden con las curvas calculadas teniendo en cuenta todas las configuraciones del sistema. El cambio más notable se ve en el calor específico, donde el pico de Schottky desaparece en las curvas punteadas debido a la ausencia de defectos en la red.

A partir de las posiciones de los picos en las curvas de calor específico y susceptibilidad se confeccionó la gráfica de la figura 3.14. La curva roja se calculó a partir de las configuraciones sin defectos, mientras que la azul tiene en cuenta las correlaciones de la red. La línea sólida es la predicción teórica de $T_K(H)$, según la ecuación (1.10), que presenta una gran concordancia con los puntos calculados para las configuraciones sin defectos.

Una característica única del algoritmo de Wang-Landau es que permite calcular de manera simple la dependencia de la energía libre en función del parámetro de orden elegido (en este caso, la magnetización del sistema). Ésto brinda información concreta acerca de la naturaleza de la transición de fase, y es particularmente interesante para casos inusuales como el de una transición tipo K.

Ya hemos mencionado que la transición de Kasteleyn tiene lugar cuando $J_{\text{eff}}/k_B T$ es suficientemente pequeño como para que las excitaciones que rompen las reglas de hielo

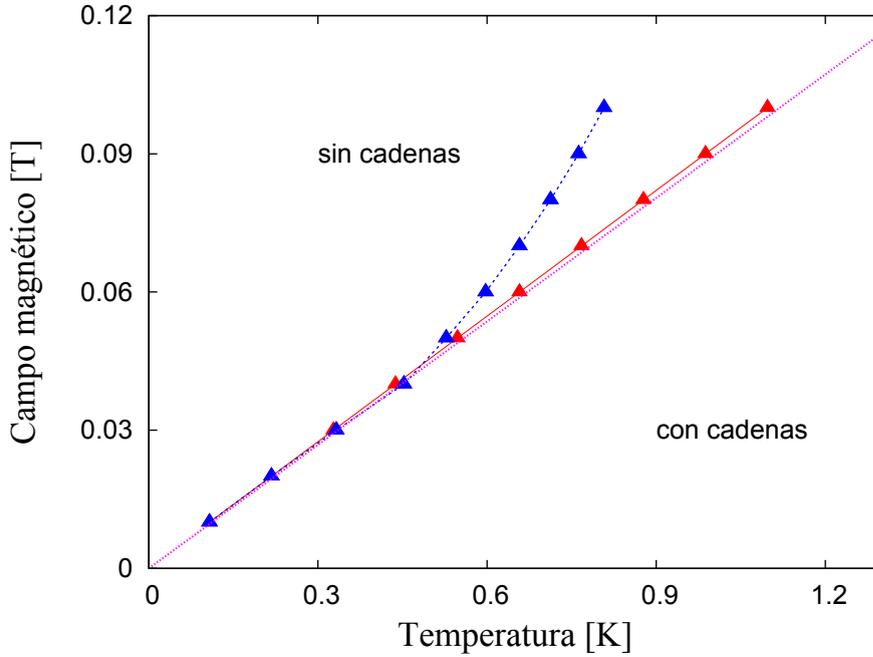


FIGURA 3.14: Dependencia de la transición T_K como una función de la temperatura extraída de las curvas de susceptibilidad y calor específico. Los triángulos azules representan a los puntos determinados desde C_H y χ_H usando todos los estados, mientras que los rojos fueron extraídos de las curvas calculadas sólo usando las configuraciones que cumplen las reglas del hielo. La línea sólida es la predicción teórica de $T_K(H)$, según la ecuación (1.10).

sean extremadamente improbables. En este caso, la energía de intercambio del sistema es constante, por lo que podemos escribir la energía libre sólo en función de la entropía y de la energía de Zeeman

$$\mathcal{G} = -TS - MH \quad (3.8)$$

El parecido al caso de un paramagneto simple es notable. Sin embargo, como se ha discutido por Jaubert *et al.* en las referencias [58] y [83], existe una diferencia crucial debidas a las restricciones de las reglas de hielo: si, contrario al caso del paramagneto, esta restricción lleva a la entropía a cero para $H/k_B T$ finito, ésto es suficiente para tener una transición de Kasteleyn en el sistema.

Esta suposición *ad hoc* puede ser puesta a prueba gracias al algoritmo de Wang-Landau. El recuadro de la figura 3.15 muestra el comportamiento de la entropía por spin s , en función de la energía en la vecindad de $s = 0$ para un campo fijo de 0,05 T. La pendiente a la cual la entropía se hace cero es finita y, además, está dada por $1/T_K$, donde T_K es la temperatura de Kasteleyn para este valor del campo, determinada a partir de $\chi(T)$ y $C(T)$.

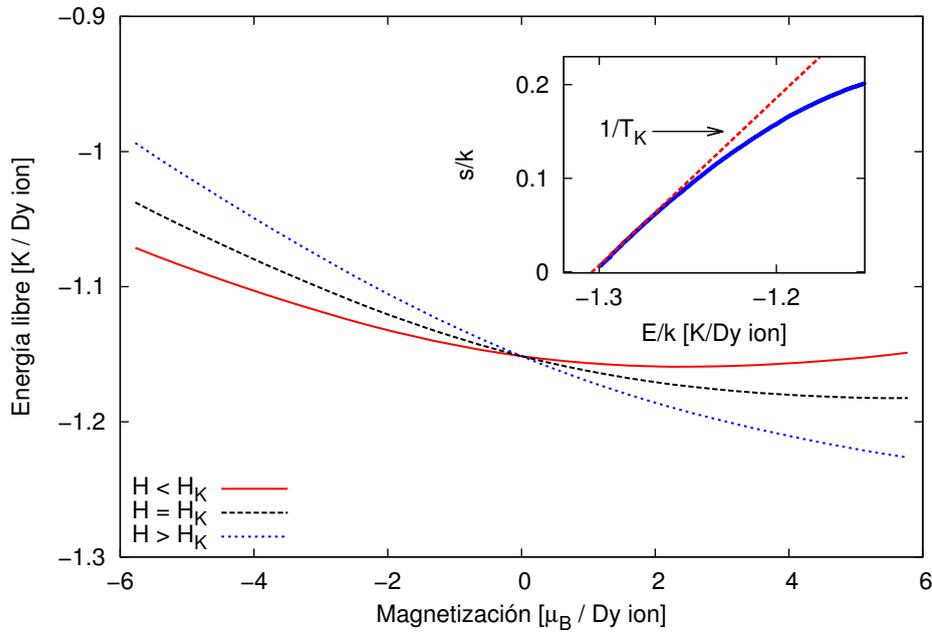


FIGURA 3.15: Energía libre en función de la magnetización calculada mediante el algoritmo de Wang-Landau para configuraciones que cumplen las reglas de hielo para $T = 0,2$ K y para tres campos diferentes a lo largo de [100]: $H_1 > H_K$, $H_2 = H_K$ y $H_3 < H_K$. En el recuadro se puede observar cómo varía s en función de la energía cuando $s \rightarrow 0$: la entropía se anula con pendiente finita e igual a $1/T_K$.

En el panel principal de la figura 3.15 se observa el potencial de Gibbs en función de la magnetización, $\mathcal{G}(M)$, a $T = 0,2$ K, para tres valores de campo magnético [100]: $H_1 > H_K$, $H_2 = H_K$ y $H_3 < H_K$, determinado mediante el algoritmo de Wang-Landau para $L = 4$ usando sólo las configuraciones que obedecen las reglas de hielo. Esta figura captura las características esperadas para una transición de Kasteleyn. La curva correspondiente al campo más bajo ($H < H_K$) es similar a la de un paramagneto, con un mínimo ancho a magnetización distinta de cero. A medida que el campo se acerca al valor H_K el mínimo se vuelve aún más ancho y se desplaza hacia valores mayores de M , mientras que las fluctuaciones aumentan. Para el valor crítico, $H = H_K$, el sistema se vuelve singular: el mínimo se encuentra en M_{sat} , la magnetización de saturación, y la curva se vuelve chata ($d\mathcal{G}/dM = 0$ en los alrededores). Para $H > H_K$ el mínimo absoluto está en el valor de saturación de la magnetización, la vecindad del mínimo es lineal, con $d\mathcal{G}/dM$ finita y negativa, mostrando la ausencia completa de fluctuaciones en el estado ordenado.

3.5. Orden por desorden en un antiferromagneto Ising

A lo largo de este capítulo hemos demostrado que el algoritmo de Wang-Landau es especialmente útil para el estudio de sistemas magnéticos frustrados. En esta sección estudiaremos el fenómeno de *orden por desorden* (OpD) que presenta un pirocloro tipo Ising con interacciones a primeros vecinos antiferromagnéticas.

OpD es un mecanismo por el cual un sistema con estado fundamental degenerado desarrolla un orden de largo alcance por efecto de las fluctuaciones, ya sean clásicas o cuánticas [17]. Es, por supuesto, un fenómeno que puede ser encontrado en sistemas magnéticos frustrados. Si observamos el espacio de fases del sistema, podríamos representar al estado fundamental como una curva continua en el mismo [19], como se ilustra en la figura 3.16. El conjunto de estados accesibles mediante un pequeño incremento de la temperatura está señalado por la zona coloreada alrededor de la curva del estado fundamental. Si está presente el fenómeno de orden por desorden, entonces existirá alguna configuración del estado fundamental que permita acceder mediante un incremento de la temperatura a estados excitados.

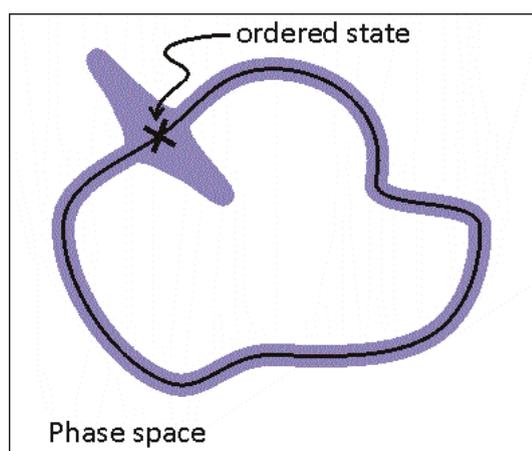


FIGURA 3.16: Espacio de fases de un sistema que presenta el fenómeno de orden por desorden. El estado fundamental es representado por la curva continua, mientras que la zona coloreada alrededor de la misma indica el conjunto de estados accesibles a partir de un pequeño incremento de la temperatura. Figura extraída de [19].

El modelo dominó es el ejemplo clásico para entender el fenómeno de orden por desorden. Como se explica en la sección 1.2, en este modelo conformado por cadenas de spines con interacciones ferro (tipo A) y antiferromagnéticas (tipo B) alternadas paralelas al eje y , (ver figura 1.2), las excitaciones de menor energía son accesibles sólo si las cadenas de iones A son paralelas entre ellas, una condición no necesaria para que la configuración pertenezca al estado fundamental. Esto significa que el sistema debe ordenarse para acceder al estado excitado de menor energía, lo que se produce debido a

un aumento de la temperatura que, en general, se asocia con el desorden del sistema. De este modo, el mecanismo de orden por desorden selecciona una configuración especial (ordenada) del estado fundamental a partir de un incremento de la temperatura. El procedimiento mediante el cual se ordena un antiferromagneto Ising en una red pirocloro, bajo la acción de un campo magnético aplicado en la dirección [110], es también un ejemplo del fenómeno de orden por desorden que estudiaremos a continuación. En este caso, el orden del estado fundamental es inhibido por el campo externo.

El nuevo sistema está íntimamente relacionado con el *nnSI*: su Hamiltoniano difiere del presentado en (3.1) sólo en el signo de la constante de interacción de intercambio J . Sin embargo, en este modelo, en ausencia de campo, el estado fundamental no es degenerado, ya que la configuración de mínima energía es aquella en las que todos los spines valen +1 o -1 (todos hacia adentro/afuera), por lo que tampoco presenta entropía residual.

La situación cambia drásticamente al exponer al sistema a los efectos de un campo magnético en la dirección [110] dado que, a partir de cierto valor de la magnitud del campo, el estado fundamental se modifica radicalmente: las configuraciones que minimizan la energía son aquellas en las que tres spines apuntan para adentro (afuera) y uno para afuera (adentro) de cada tetraedro.

Para analizar mejor el caso, resulta conveniente considerar al sistema como compuesto por dos tipos de cadenas paralelas perpendiculares a \mathbf{H} , como se observa en la figura 3.17. Las flechas azules pertenecen a las *cadenas* β , con $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H} = 0$, mientras que las amarillas corresponden a las *cadenas* α , con $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H} = \alpha_i \sqrt{2/3}H$ (donde $\alpha = \pm 1$).

Con estas definiciones, el Hamiltoniano del sistema puede reescribirse en términos de cantidades escalares:

$$\mathcal{H} = J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - \frac{\sqrt{2}\mu H}{\sqrt{3}} \sum_{i \in \alpha} \alpha_i \cdot S_i \quad (3.9)$$

donde $J \leq 0$ contiene un factor geométrico.

El campo magnético en [110] ordena las cadenas α ferromagnéticamente, aislando las cadenas β del mismo modo en que un campo en la dirección [111] desacopla los planos Kagomé en el caso de los hielos de spin. Los spines de las cadenas β , al ser perpendiculares a [110], no interactúan con el campo magnético, pero sí sufren los efectos de la interacción de intercambio: todos los spines pertenecientes a cadenas β se ordenarán independiente y espontáneamente de manera antiferromagnética.

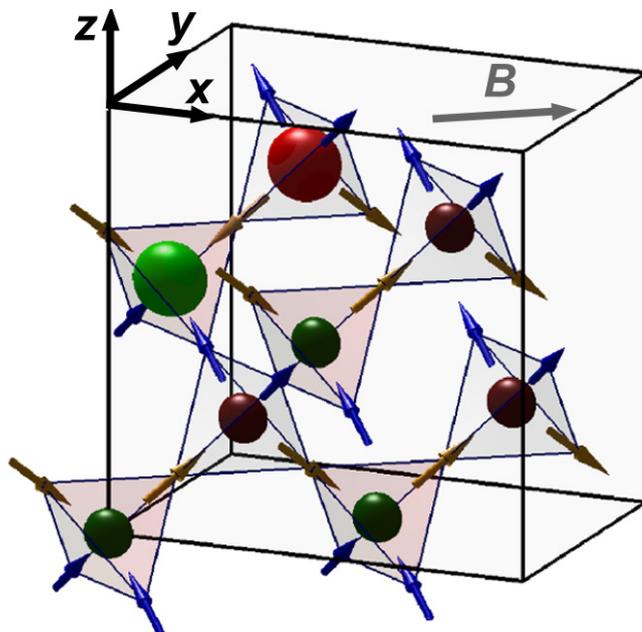


FIGURA 3.17: Celda unidad de la red pirocloro, con cuatro tetraedros *up* y cuatro *down*. Las flechas representan la dirección de los spines en cada sitio. El color de las esferas muestran el signo de las cargas, y su tamaño es proporcional a su módulo. Figura extraída de [73].

Con el objetivo de simplificar la descripción de la configuración de spines, es posible hacer un mapeo del sistema hacia uno con cargas magnéticas [79] si se considera que un tetraedro es neutro cuando posee dos spines apuntando hacia adentro y dos hacia afuera, que tiene carga positiva o negativa simple si tres spines apuntan hacia adentro y uno hacia afuera y viceversa, y carga doble si todos los spines apuntan hacia adentro o hacia afuera, como se ilustra en la figura 3.17.

Desde este punto de vista, el estado fundamental del sistema sin campo magnético aplicado consiste en un arreglo de cargas dobles alternadas en las subredes de tetraedros *up* y *down*. Las cargas dobles, a diferencia de las cargas simples y neutras, no tienen momento magnético, haciendo del estado fundamental un estado inestable bajo la acción de un campo magnético aplicado en cualquier dirección.

De la ecuación (3.9) se deduce que la presencia del campo magnético disminuye la energía de las cargas simples y de los tetraedros neutros, sin cambiar la energía de las cargas dobles, dado que estas últimas no poseen magnetización neta. La dependencia de la energía de los diferentes tipos de cargas con la magnitud del campo magnético se evidencia en la figura 3.18. El espacio sombreado representa nuestra zona de interés, debido a que un campo mayor que 1,25 T establece un estado fundamental poblado de cargas simples, desordenado, donde las excitaciones de menor energía son cargas dobles.

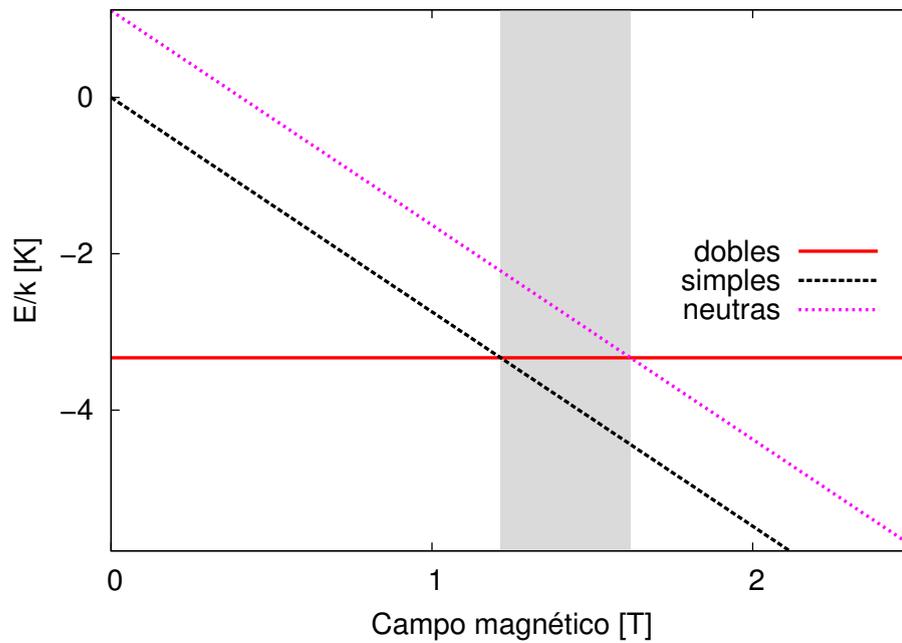


FIGURA 3.18: Energía de las cargas magnéticas en función del campo magnético. La zona coloreada gris indica la magnitud del campo a la cual la energía de las cargas simples es menor que la de las dobles, modificando radicalmente la conformación del estado fundamental. Para campos mayores a 1,25 T, las configuraciones de menor energía son aquellas en las que cada tetraedro posee una carga simple en su interior.

El nuevo estado fundamental, desordenado, provocado por la acción de un campo magnético en la dirección $[110]$ mayor a 1,25 T puede ser visto como conformado por cargas simples de ambos signos. En la figura 3.19 se observa la proyección de la red en el plano x - y , con una configuración de spines que pertenece al estado fundamental y la representación de los mismos en forma de cargas.

La aparición de excitaciones en forma de cargas dobles implica un aumento en la entropía, pero la estructura de las mismas (todos los spines hacia adentro o todos hacia afuera) impone correlaciones a primeros vecinos que favorecen el ordenamiento de las cargas entre cadenas adyacentes: dada una excitación doble, es tres veces más probable excitación simple de signo opuesto en el tetraedro vecino que una de igual signo [84].

Comenzando desde el estado fundamental esquematizado en la figura 3.19, donde todos los spines de las cadenas β (flechas azules) están ordenados antiferromagnéticamente, las excitaciones sólo pueden crearse girando un spin α (flechas rojas), ya que girar un spin β implicaría la creación de un par de cargas neutras energéticamente muy costosas. La clave del mecanismo se encuentra en lo siguiente: dar vuelta un spin α sólo dará lugar a dos excitaciones dobles si los tetraedros unidos por el mismo tienen cargas simples opuestas. De este modo, excitar el sistema a bajas temperaturas implica correlacionar las cargas, esto es, que el sistema se ordene para acceder al siguiente nivel energético. En

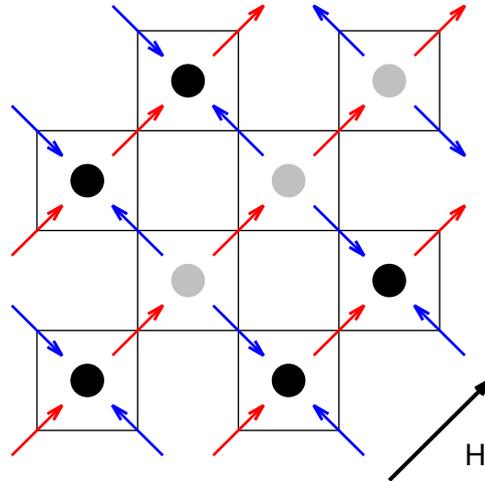


FIGURA 3.19: Proyección de la red en el plano x-y. Se muestra una posible configuración del estado fundamental, en el cual cada tetraedro es ocupado por una carga simple pero no existe un ordenamiento entre ellas.

la figura 3.20 se esquematiza uno de los dos posibles estados fundamentales con orden alternado de cargas, observándose la proyección de la red pirocloro sobre el plano x-y.

Definimos una nueva cantidad, la densidad de carga total *staggered* (escalonada, en inglés) ρ_s , que representa la densidad de carga debido a defectos simples (que aportarán con ± 1 por tetraedro) y dobles (± 2 por tetraedro) en una de las subredes de tetraedros, que resulta adecuada para el estudio de la evolución del sistema de cargas con la temperatura. Cabe señalar que si la suma se hiciera sobre ambas subredes de tetraedros, la densidad de carga sería siempre nula.

Utilizando el algoritmo de Wang-Landau modificado estimamos la densidad de estados del sistema $g(\Delta E, \rho_s)$ en función de la energía (medida desde el estado fundamental) y la densidad de carga total *staggered* para un rango acotado de energía.

En la figura 3.21 se observa la densidad de carga total *staggered* de un sistema de tamaño $L = 3$, en función de la temperatura, calculada a partir de $g(\Delta E, \rho_s)$ (curva azul) y mediante el algoritmo de Metrópolis (curva roja). Para calcular ρ_s a partir de la densidad de estados se llevó a cabo la siguiente sumatoria sobre los distintos niveles de energía:

$$\rho_s = \frac{\sum_{\rho_{s_j}} \sum_{\Delta E_i} \rho_{s_j} g(\Delta E_i, \rho_{s_j}) e^{-\Delta E_i/k_B T}}{\mathcal{Z}} \quad (3.10)$$

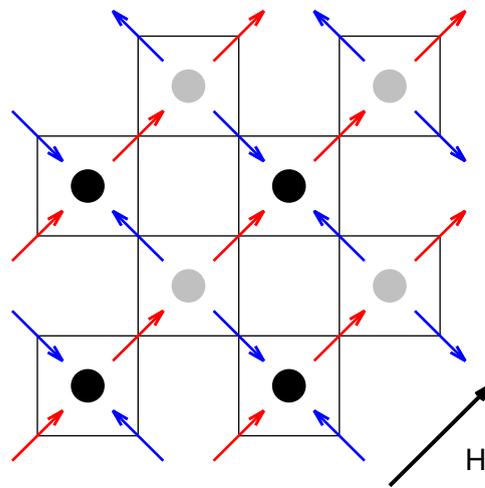


FIGURA 3.20: Proyección de la red en el plano x-y. Se muestra una posible configuración del estado fundamental que presenta un orden alternado de cargas simples.

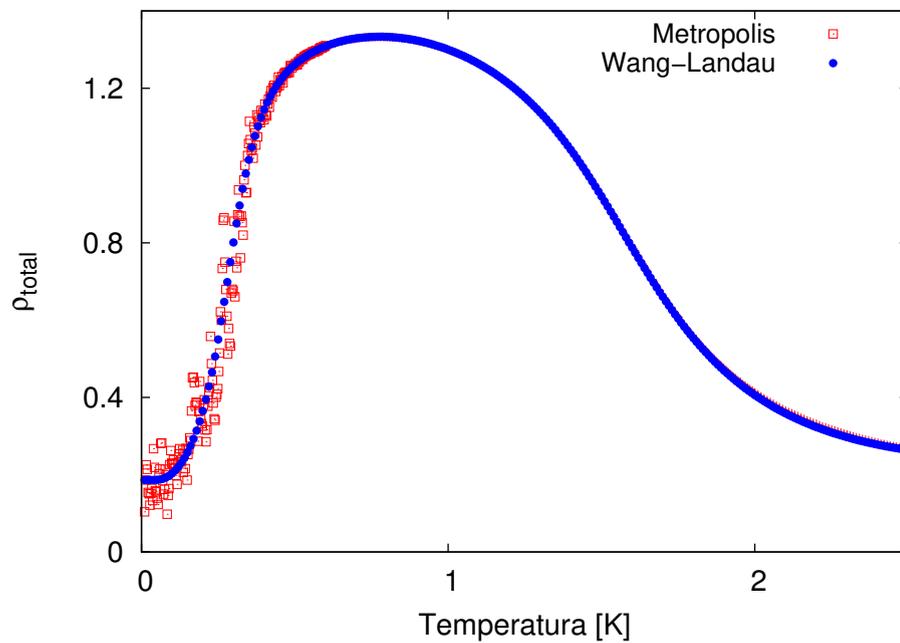


FIGURA 3.21: Densidad de carga total en función de la temperatura para $L = 3$, para un campo magnético aplicado en la dirección $[110]$ de magnitud 1,25 T. Se comparan los resultados obtenidos mediante el algoritmo de Wang-Landau (azul) y Metrópolis (rojo).

donde \mathcal{Z} es la función de partición del sistema, y puede escribirse como

$$\mathcal{Z} = \sum_{\rho_{s_j}} \sum_{\Delta E_i} g(\Delta E_i, \rho_{s_j}) e^{-\Delta E_i/k_B T} \quad (3.11)$$

Es necesario remarcar que en este caso, ΔE tiene en cuenta el término correspondiente a la interacción de los spines con el campo (término de Zeeman en el Hamiltoniano). La estimación de la densidad de estados se hizo fijando la magnitud del campo en 1,25 T.

El acuerdo entre las curvas calculadas a partir de los algoritmos de Wang-Landau y Metrópolis indica que sólo los estados de menor energía, que son los que fueron incluidos en las sumatorias (3.10) y (3.11), son relevantes para el comportamiento del sistema a bajas temperaturas. La densidad staggered aumenta con la temperatura conforme sube el número de cargas dobles en el sistema, hasta un valor máximo a partir del cual la formación de cargas neutras comienza a ser favorable, anulándose para temperaturas suficientemente grandes [73].

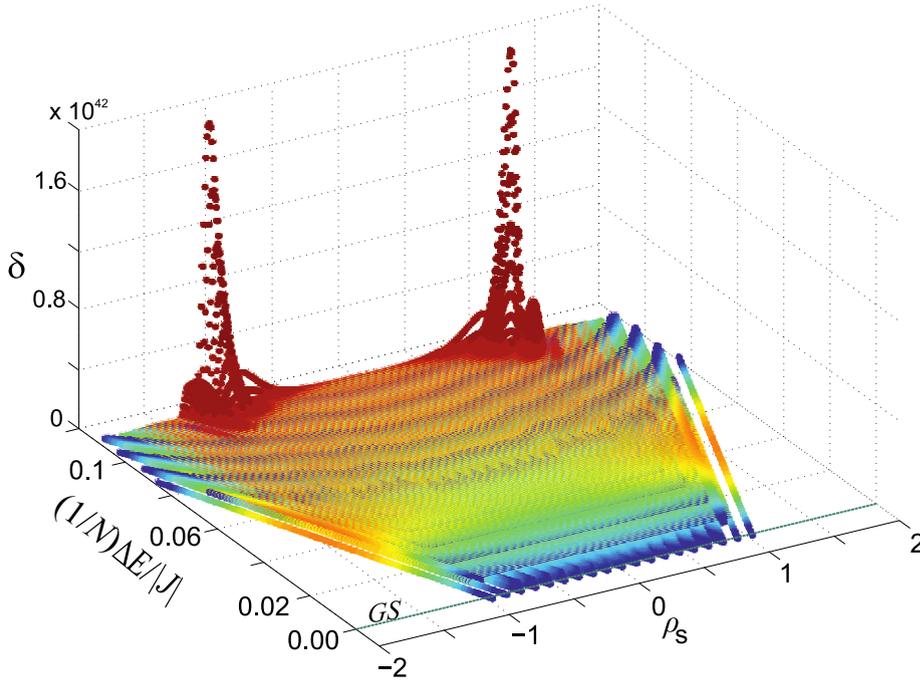


FIGURA 3.22: Densidad de estados en función de ΔE y ρ_s para $L = 3$, para un campo magnético aplicado en la dirección [110] de magnitud 1,25 T. Los picos alrededor de $\Delta E/(N|J|) = 0,106$ para $\rho_s \approx \pm 1,2$, que indican un gran aumento del número de estados accesibles, confirman la existencia del fenómeno de orden por desorden en el sistema.

En la figura 3.22 se puede observar la densidad de estados, para el rango de menor energía, en función de ΔE y ρ_s para un tamaño de sistema $L = 3$, para un campo magnético aplicado en la dirección [110] de magnitud 1,25 T. A simple vista, se aprecia

una zona plana alrededor de $\Delta E = 0$ (estado fundamental), y dos picos simétricos muy notables a $\Delta E/(N|J|) = 0,106$ para $\rho_s \approx \pm 1,2$, que indican un gran aumento del número de estados accesibles, en acuerdo con lo esperado por Moessner *et al.* en [19] (ver figura 3.16). La presencia de los picos en la densidad de estados del sistema es una confirmación de la existencia del fenómeno de orden por desorden en el sistema.

Capítulo 4

Entropía residual de sistemas de hielo

La entropía residual es una de las características más notables de los modelos de hielo. A lo largo de este capítulo profundizamos el estudio de la misma que presentan dichos modelos sobre distintas redes, con énfasis particular en la red cuadrada: con un comportamiento similar a sus equivalentes tridimensionales, posee la ventaja de que existe la solución exacta [85]. Mediante una modificación del algoritmo de Wang-Landau, exploramos las consecuencias que tiene sobre la entropía el tamaño de las redes y las distintas condiciones de contorno, y comparamos con resultados obtenidos en investigaciones anteriores.

4.1. Modelos de hielo

Un modelo de hielo, de modo general, está definido sobre una red con número de coordinación 4, esto es, donde cada punto o vértice está conectado mediante enlaces o aristas con 4 puntos equidistantes (primeros vecinos). Los estados posibles del modelo constan de flechas ubicadas en cada enlace de la red que pueden apuntar en dos direcciones, paralelas a las aristas, de modo tal que el número de flechas apuntando a cada vértice sea 2. Esta restricción en la configuración de flechas que define a los modelos generales de hielo resulta conocida ya que fue mencionada en los Capítulos 1 y 3 y se conoce como *regla del hielo*. Como vimos anteriormente, existen seis configuraciones distintas posibles, esquematizadas en la figura 4.1, que satisfacen esa condición, y es por ello que los modelos de hielo son también denominados *six-vertex models* [85].

Los modelos de seis vértices son una familia importante dentro de la mecánica estadística clásica, dado que pueden ser aplicados para describir una gran variedad de

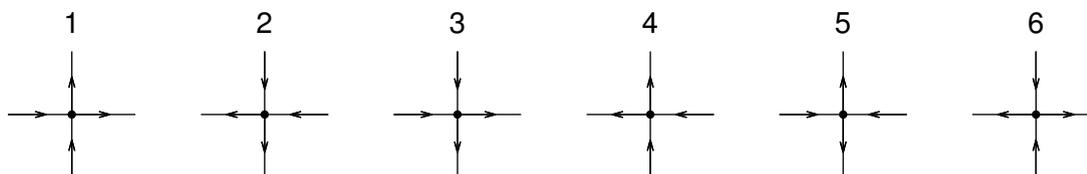


FIGURA 4.1: Seis configuraciones distintas en una red cuadrada que satisfacen las reglas del hielo.

cristales reales, como el hielo común [37] y el fostato diácido de potasio (KH_2PO_4), también conocido como *KDP* [86], entre otros. La solución del modelo de seis vértices más general fue encontrada por Sutherland en 1967 [87], quien a través del método de matrices de transferencia, resolvió un modelo bidimensional para cristales con puentes de hidrógeno que satisfacen las reglas del hielo.

4.2. Entropía del hielo

El hielo es un ejemplo típico de cristal unido mediante puentes de hidrógeno: los átomos de oxígeno forman una red con número de coordinación 4, y entre cada uno se encuentra un ión de hidrógeno. La presencia de desorden orientacional en las moléculas de agua es una propiedad de varias fases del hielo. Mientras que el factor de ocupación f de los átomos de oxígeno en el cristal de hielo es 1, los átomos de hidrógeno presentan una distribución desordenada que implica un factor de ocupación fraccional. Por ejemplo, en la fase hexagonal del hielo, I_h , un átomo de hidrógeno que se encuentra entre dos átomos de oxígeno puede tomar dos posiciones distintas con energía mínima, lo que significa que $f = 0,5$. Este hecho indica que el hielo I_h cumple con las *reglas del hielo*, ya que la configuración de mínima energía es aquella en la que, de los cuatro hidrógenos que rodean a un átomo de oxígeno, dos se ubican cerca y dos lejos del mismo. Dado que existe más de una configuración que las satisface, todos los modelos que cumplen con la regla tendrán una entropía residual extensiva.

La entropía S de un sistema de N partículas se define como el logaritmo natural del número de microestados accesibles multiplicado por la constante de Boltzmann, k_B . Esto es

$$S = k_B \ln W_N \quad (4.1)$$

donde W_N es el número de microestados que forman el estado del sistema. Como se mencionó en el Capítulo 1, el estudio de la entropía residual del hielo comienza con la estimación de L. Pauling, en 1935, basándose en un cálculo combinatorio sobre un sistema que cumple las reglas del hielo. Pauling encontró que $W_{\text{Pauling}} = 3/2 = 1,5$ [37, 38], de modo que

$$S(T \rightarrow 0) = 0,805 \text{ cal/mol K} \quad (4.2)$$

El resultado de Pauling se encontraba en concordancia con el encontrado experimentalmente, en 1936, por Giauque y Stout, $0,82 \pm 0,05 \text{ cal/mol K}$, [39], quienes midieron el calor específico de la fase I_h y a partir de éste la entropía residual.

Sin embargo, la estimación de Pauling no tenía en cuenta la verdadera estructura geométrica y topológica de las distintas fases. Las investigaciones posteriores demostraron que la topología de la red juega un rol importante en la entropía configuracional asociada con el desorden de los átomos de hidrógeno en estructuras de hielo, por lo que el resultado obtenido por Pauling es considerado el límite inferior de la entropía de modelos de hielo [88].

En 1966, J. F. Nagle [77] calculó la entropía residual para la estructura cúbica del hielo, mediante un desarrollo en series basado en un trabajo de Di Marzio y Stillinger [78], y encontró que

$$W_{\text{Nagle cúbica}} = 1,50685 \pm 0,00015 \quad (4.3)$$

que corresponde con $0,8145 \pm 0,0002 \text{ cal/mol K}$ (aunque cercano, mayor que el resultado de Pauling). En su trabajo, Nagle asegura que hay diferencias entre la red cúbica y hexagonal, pero que ésta es tan pequeña que queda dentro de sus barras de error y no es posible apreciarla. Además, obtuvo un resultado para la entropía residual de una red de hielo cuadrada

$$W_{\text{Nagle cuadrada}} = 1,540 \pm 0,001 \quad (4.4)$$

La solución exacta existe para la red cuadrada de hielo y fue calculada por E. Lieb [76], utilizando el método de matrices de transferencia. Su resultado es

$$W_{\text{Lieb}} = (4/3)^{3/2} = 1,5396... \quad (4.5)$$

y confirma la estimación de Nagle para el mismo sistema.

C. P. Herrero y R. Ramírez [89, 90] abordaron recientemente el estudio de la entropía de distintas fases del hielo. Mediante la utilización de un modelo que reproduce las reglas del hielo a bajas temperaturas, obtienen la entropía residual para algunas estructuras a partir de la integración termodinámica del calor específico, calculado mediante simulaciones Monte Carlo. Encuentran una dependencia lineal de la entropía residual de las redes de hielo cuadradas y cúbicas con la inversa del tamaño del sistema a simular, pero no reportan diferencias significativas entre las redes cúbica y hexagonal.

Por último, Y. Suzuki [91, 92] estudió los efectos de borde en cristales de hielo sobre la entropía residual de los mismos. Determinó que la entropía de un cristal de hielo, conformado por N moléculas de agua y que posee f enlaces de borde se puede escribir como

$$S/k = N(\ln 3/2 + \ln q_\infty) + (f/2)(\ln 2 - \delta) \quad (4.6)$$

donde q_∞ es un número no negativo que depende de la estructura de la red de oxígeno y $0 < \delta < \ln 2$ depende del tamaño y forma del cristal.

La entropía del cristal finito, de acuerdo con la expresión (4.6), tiene una corrección respecto de la del cristal infinito relacionada con la entropía de los bordes, cuyas moléculas están, en principio, menos correlacionadas que las interiores.

Para calcular la entropía residual de las distintas redes que se presentarán en la siguiente sección, aplicamos el algoritmo de Wang-Landau modificado para obtener una estimación del número de microestados accesibles del sistema. Los enlaces de hidrógeno entre átomos de oxígeno forman dipolos eléctricos, por lo que resulta natural representarlos mediante flechas que apuntan en la dirección del oxígeno más cercano. Desde este punto de vista, las reglas del hielo implican que en el estado fundamental haya dos flechas apuntando hacia adentro y dos hacia afuera de cada sitio, esto es, un modelo de seis vértices.

Construimos un sistema en el que cada punto de red o nodo en las distintas redes de hielo estudiadas (que representan a los átomos de oxígeno) se conecta con los demás mediante enlaces que pueden tomar dos valores posibles: ± 1 (esto es, las dos posiciones posibles de los átomos de hidrógeno). Dado que la configuración que minimiza la energía de una red de hielo es aquella en la cual dos hidrógenos están cerca y dos lejos de cada oxígeno, es válido lo siguiente: definiendo como defecto ρ en un punto de la red al caso en el que la suma de los enlaces que lo conectan es distinto de cero, el estado fundamental de nuestro sistema será aquel en el que el número de defectos en la red sea nulo.

Los antecedentes expuestos hasta aquí fueron los que nos motivaron a estudiar la entropía residual de los modelos de hielo con un abordaje novedoso: a continuación se detalla el método utilizado para la obtención de todos los resultados que se exponen en este capítulo.

4.3. Método

Modificamos el algoritmo de Wang-Landau con el objetivo de encontrar una estimación de la entropía residual. Durante el desarrollo de este estudio, dejamos de lado la energía del sistema y calculamos la densidad de estados en función del número de defectos, $g(\rho)$, por lo que prescindimos del uso de un Hamiltoniano. Dado que la densidad de estados es el número de microestados accesibles estimado, en este caso, según la cantidad de defectos que presenta el sistema, basta con observar $g(\rho)$ cuando $\rho = 0$ para calcular la entropía residual. Nuevamente, el algoritmo elegido permite alcanzar cualquier precisión, determinada sólo por la condición de corte del factor de modificación, f_{final} . El resultado final de la estimación es una densidad de estados relativa del sistema, por lo que debe ser normalizada. Para este sistema, la normalización puede ser llevada a cabo teniendo en cuenta las siguientes condiciones:

- El número total de estados, es decir, la suma $\sum g(\rho)$ sobre el número de defectos posibles en la red debe ser igual a 2^N (N : número de enlaces).
- La densidad de estados para $\rho/N = 2$ debe ser igual a 2, dado que existen sólo dos configuraciones posibles para ese número de defectos.

La estrategia utilizada en este capítulo presenta varias ventajas, entre las que se puede remarcar que, al ser independiente de la energía, puede ser aplicada a cualquier modelo que cumpla las reglas del hielo, sin importar la interacción entre los entes que lo conforman.

4.4. Red cuadrada de hielo

4.4.1. Condiciones de contorno periódicas

Estimamos la densidad de estados de una red cuadrada a la que se le impusieron condiciones periódicas de contorno, en función del número de defectos, para redes cuyos tamaños varían desde $L = 3$ a $L = 30$ (18 a 1800 enlaces).

Cuando se utilizan condiciones de contorno periódicas, los enlaces del lateral derecho (inferior) son reflejados en el lateral izquierdo (superior). La red se convierte en una superficie toroidal, sin bordes. Las condiciones de contorno periódicas son frecuentemente utilizadas cuando se realizan simulaciones computacionales, porque evitan los efectos provocados por las partículas que se sitúan en la superficie que generalmente interactúan con una menor cantidad de vecinos. Para cada tamaño de red se utilizaron 10 semillas (valores iniciales del generador de números pseudoaleatorios) diferentes.

En la figura 4.2 se grafica el logaritmo natural de la densidad de estados estimada para un tamaño de red $L = 30$, en función de la densidad de defectos en la red con condiciones periódicas de contorno. Al igual que para el modelo de hielos de spin estudiado en el Capítulo 3, la asimetría de la curva permite apreciar la degeneración del estado fundamental.

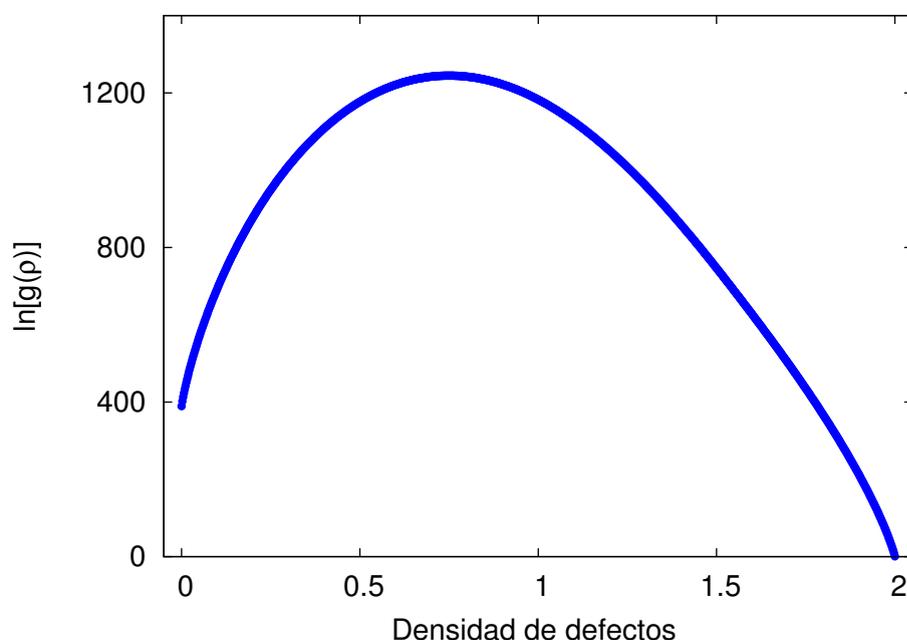


FIGURA 4.2: Logaritmo natural de la densidad de estados para red cuadrada en función de la densidad de defectos, para un tamaño de red $L = 30$, estimada con condiciones periódicas de contorno.

Para cada valor de L , se promedió sobre las 20 densidades resultantes (provenientes de los diferentes criterios de normalización y las distintas semillas) y se calculó la dispersión de los datos. Los resultados obtenidos se ilustran en la figura 4.3, donde a simple vista se observa una oscilación de la entropía que depende de la paridad de L . No es posible apreciar las barras de error dado que quedan ocultas por los símbolos del gráfico.

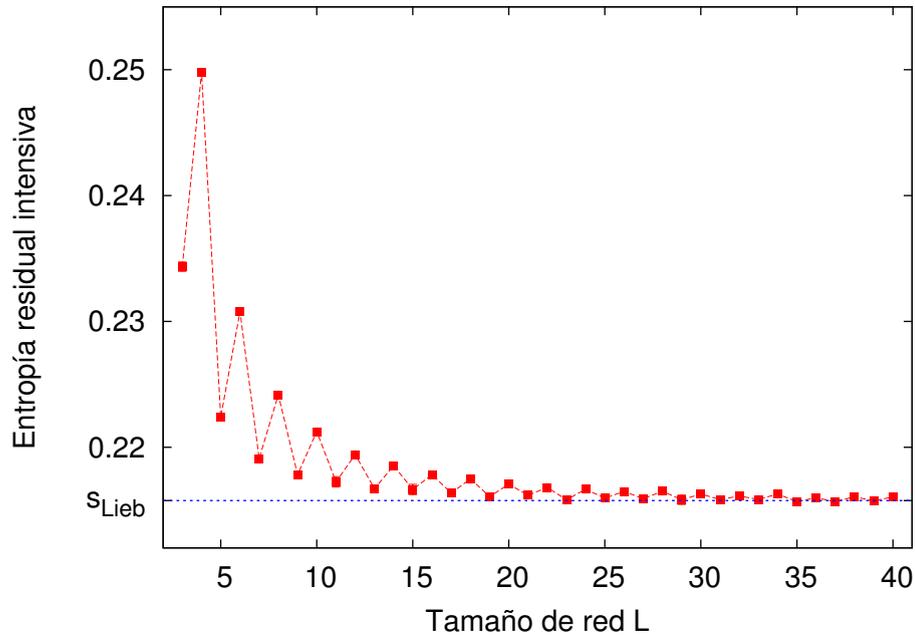


FIGURA 4.3: Entropía residual intensiva (s/k) para una red de hielo cuadrada en función del tamaño del sistema, L . A simple vista se observa una oscilación según la paridad de L . La línea azul representa el valor exacto calculado por Lieb.

La oscilación mencionada puede explicarse si se tiene en cuenta que imponer condiciones periódicas de contorno al sistema introduce una restricción topológica: las trayectorias a lo largo de x e y se convierten en curvas cerradas de largo L . Esta restricción, por ejemplo, puede frustrar un arreglo antiferromagnético perfecto en redes con L impar. Si bien el efecto de la paridad de L es despreciable en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$), tiene un efecto notorio en la entropía residual de redes pequeñas.

En la figura 4.3 se indica sobre el eje vertical el valor exacto obtenido por Lieb:

$$S_{\text{Lieb}}/k_B = \frac{1}{2} \ln W_{\text{Lieb}} = 0,21576\dots \quad (4.7)$$

En la red cuadrada con condiciones periódicas de contorno hay configuraciones que no cumplen las reglas del hielo en redes con L impar pero sí lo hacen redes de L par. En la figura 4.4 se ilustran dos redes de tamaños diferentes ($L = 5$ y $L = 6$) con la misma configuración de enlaces (cadenas de enlaces alternados $\rightarrow\leftarrow$ en la dirección horizontal y $\uparrow\downarrow$ en la vertical). Las flechas azules corresponden a los enlaces que son el reflejo (es decir, son los mismos) de los del borde opuesto, debido a las condiciones periódicas de contorno.

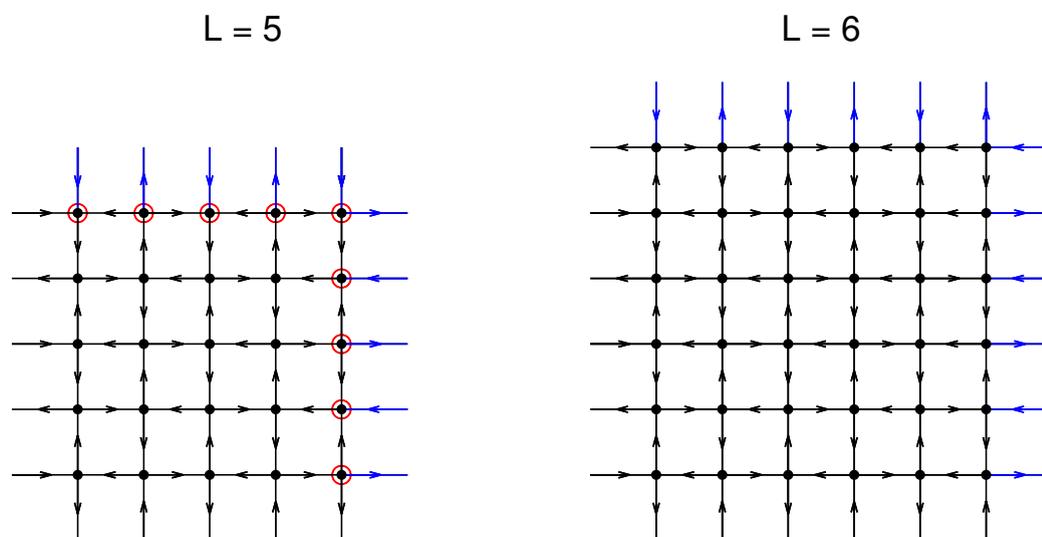


FIGURA 4.4: La misma configuración de enlaces puede satisfacer o no las reglas del hielo dependiendo de la longitud de la red. La red de L impar (panel izquierdo) no las satisface, mientras que sí lo hace la red con L par (panel derecho). Los círculos rojos indican aquellos puntos de la red que se apartan de las reglas del hielo. Las flechas azules representan los enlaces que son reflejo de los del borde opuesto debido a las condiciones periódicas de contorno.

En el panel izquierdo, los círculos rojos marcan los puntos de la red que presentan defectos, apartando a la configuración del conjunto de las que componen el estado fundamental. El hecho de que haya configuraciones que pertenecen al estado fundamental para L par pero no lo hacen cuando L es impar implica que la entropía residual es menor para el segundo caso, lo que explica las oscilaciones observadas en 4.3. A pesar de las grandes diferencias que se aprecian para tamaños chicos, a medida que L aumenta ambas curvas (las correspondientes a L par e impar) tienden al valor exacto provisto por Lieb, expresado en la expresión (4.7).

En la figura 4.5 se grafican los mismos datos que en la figura 4.3 pero en función de la inversa del número de enlaces, apreciándose la dependencia lineal de la entropía residual con dicha cantidad para los casos de L par e impar. Las líneas azules corresponden a ajustes lineales realizados sobre los dos conjuntos de datos:

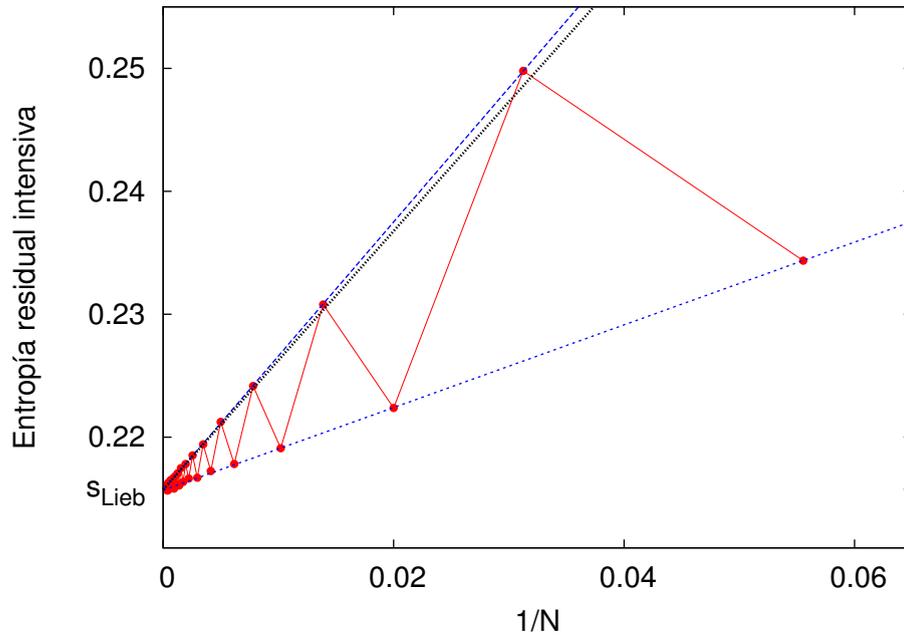


FIGURA 4.5: Entropía residual intensiva (s/k) en función de la inversa del número de enlaces. En esta representación se aprecia la linealidad de el número de microestados con la inversa de N . Las líneas azules son ajustes lineales de los dos conjuntos de datos. Se observa que ambos tienden al valor exacto calculado por Lieb (ver (4.8)). La recta color negro es el ajuste lineal de Herrero y Ramírez en [89].

$$\begin{aligned} F_{\text{impar}}(x) &= 0,33636 x + 0,215682 \\ F_{\text{par}}(x) &= 1,09019 x + 0,215699 \end{aligned} \quad (4.8)$$

donde se observa que ambas ordenadas al origen tienden al valor exacto calculado por Lieb. En la misma figura además se representa (mediante una recta negra) el ajuste lineal de los resultados obtenidos por Herrero y Ramírez [89], que presentan un buen acuerdo con los presentados en este trabajo.

4.4.2. Otras condiciones de contorno

En 1961, mientras estudiaba los arreglos de dímeros en redes cuadráticas, P. W. Kasteleyn expresaba sus dudas acerca de la independencia de la energía libre calculada para el interior del sistema con respecto a las condiciones de contorno que se elegían [93]. Dado que los modelos de dímeros pueden ser considerados como modelos de seis vértices, las dudas planteadas por Kasteleyn despiertan interés en el estudio de los efectos de las distintas condiciones de contorno sobre nuestro modelo de hielo bidimensional.

Mediante el algoritmo de Wang-Landau modificado estimamos el número de microestados de redes con diferentes condiciones de contorno, usando nuevamente 10 semillas diferentes para cada tamaño y los dos criterios de normalización. A continuación se detallan las condiciones de contorno impuestas:

- **Condiciones de contorno abiertas:** la red no se cierra en los bordes. En el caso de una red cuadrada de tamaño L , existirán $4L$ enlaces de borde y $2L^2 - 2L$ enlaces interiores.
- **Condiciones de contorno semiperiódicas:** la red es periódica sólo en una dirección, por lo que tiene un solo borde. En el caso de una red cuadrada de tamaño L , existirán $2L$ enlaces de borde y $2L^2 - L$ enlaces interiores.
- **Condiciones de contorno antiperiódicas:** la superficie se rota de modo que la esquina derecha inferior (superior) se une con la izquierda superior (inferior). Cuando se aplican en una dirección, estas condiciones de contorno convierten a la superficie en una cinta de Möbius¹. Si se aplican en ambas direcciones, en una botella de Klein².

La razón por la que elegimos imponer distintas condiciones de contorno a las redes estudiadas tiene que ver, en el caso de las condiciones abiertas y semiperiódicas, con el estudio de las consecuencias que la superficie del sistema tiene sobre la entropía residual total. En el caso de las condiciones antiperiódicas, con los efectos de la topología de la red.

Condiciones de contorno abiertas

Con el fin de observar los efectos de la superficie en cristales de hielo, se estimó la entropía residual en función del tamaño de red para sistemas con condiciones de contorno abiertas. En la figura 4.6 se observan estos resultados, comparados con los obtenidos con condiciones de contorno periódicas. A simple vista se puede apreciar que la entropía de las redes con condiciones de contorno abiertas es mayor que con condiciones periódicas.

Sabemos que los enlaces ubicados en el borde de la red están menos correlacionados que los ubicados en el interior, debido a que tienen menos vecinos con los que interactuar. Llamemos n_1 al número de enlaces interiores en una red y n_2 al número de enlaces de borde. Es lógico pensar que la entropía residual de redes con condiciones abiertas S_{CA} es la suma entre la entropía residual del interior del sistema (*bulk*, en inglés) S_B , y la entropía residual de la superficie, S_S :

¹La cinta de Möbius o Moebius es una superficie con una sola cara y un solo borde. Tiene la propiedad matemática de ser un objeto no orientable. También es una superficie reglada.

²Una botella de Klein es una superficie no orientable abierta cuya característica de Euler es nula: no tiene interior ni exterior. A diferencia de la cinta de Möbius, la botella de Klein no tiene borde.

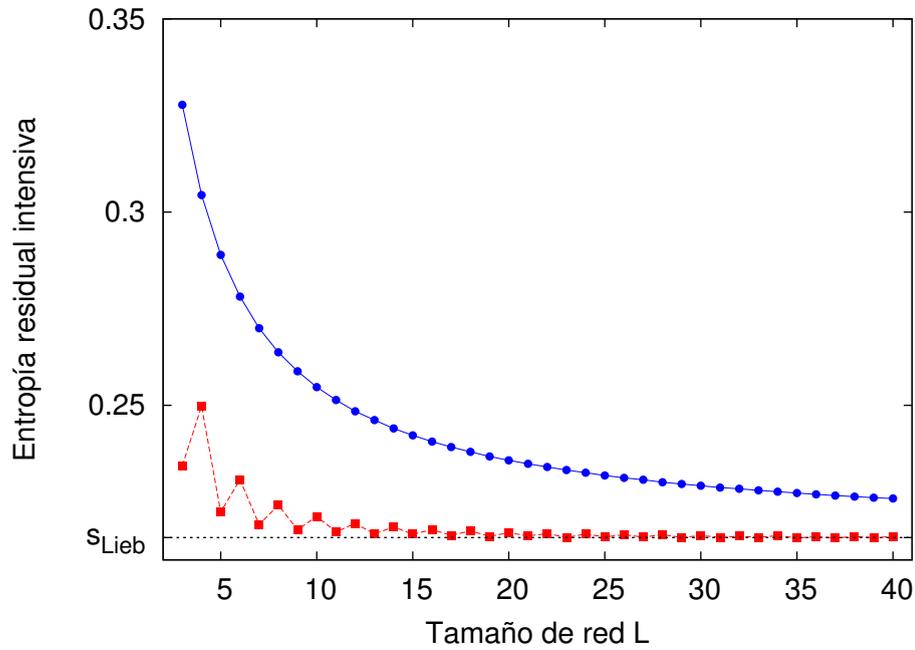


FIGURA 4.6: Entropía residual intensiva para la red cuadrada en función del tamaño del sistema L , con condiciones de contorno abiertas (curva azul) y periódicas (curva roja).

$$S_{CA} = S_B + S_S \quad (4.9)$$

Suponiendo que ambos términos (S_B y S_S) son proporcionales al número de enlaces de bulk y de superficie, la expresión (4.9) queda

$$S_{CA} = s_B n_1 + s_S n_2 \quad (4.10)$$

donde s_B (s_S) es la entropía de bulk (superficie) intensiva.

Se espera que la entropía de los enlaces interiores, s_B , coincida con el resultado obtenido para la red con condiciones periódicas de contorno, ya que debe ser independiente del efecto de la superficie.

Realizamos el ajuste de los datos obtenidos mediante las simulaciones para estimar s_S y s_B , esto es, los aportes de las dos clases de enlaces que existen en la red (superficiales y de bulk). Obtuvimos que

$$\begin{aligned} s_B &= 0,2145 \pm 0,0001 \\ s_S &= 0,4383 \pm 0,0005 \end{aligned} \quad (4.11)$$

En la figura 4.7 se observa la entropía residual intensiva para la red con condiciones de contorno abiertas (puntos rojos) con la función resultante del ajuste, donde es posible apreciar que la curva ajustada se aproxima perfectamente a los datos. El valor obtenido para la entropía de los enlaces interiores muestra una buena concordancia con el obtenido por Lieb para redes cuadradas infinitas (ver (4.7)), mientras que el valor de s_S es aproximadamente el doble. Este último resultado es esperable: los enlaces superficiales están menos correlacionados que los interiores debido a que poseen menos enlaces vecinos con los que interactuar, por lo que su aporte a la entropía total debe ser mayor que un enlace interior.

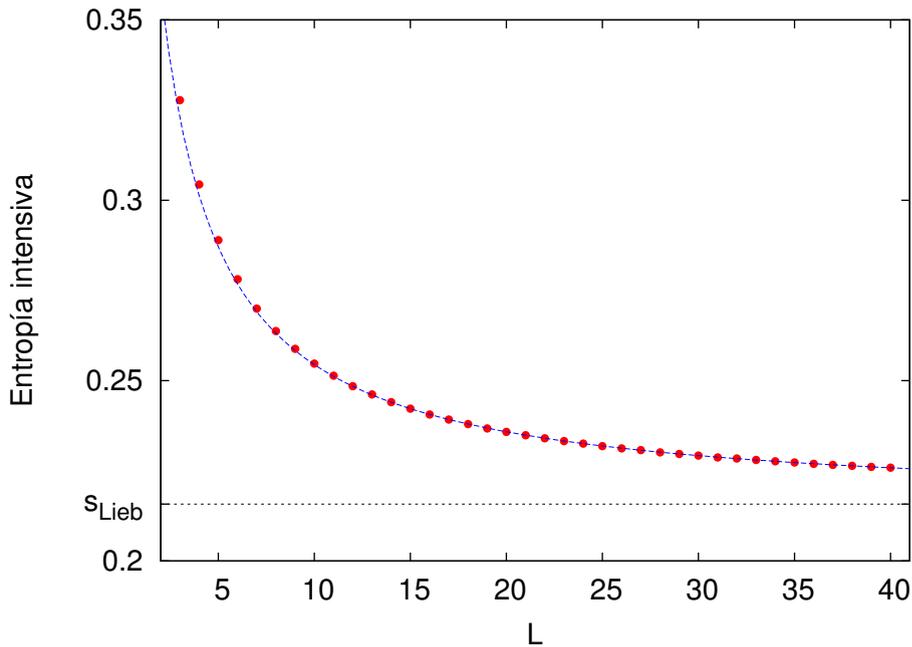


FIGURA 4.7: Entropía intensiva (puntos rojos) de una red cuadrada con condiciones de contorno abiertas, en función del tamaño de red. La línea azul representa el ajuste de la ecuación (4.10).

En la sección 4.2 se hizo mención al trabajo de Y. Suzuki, en el que determina exactamente cuales son los efectos de la superficie del sistema sobre su entropía residual, y se resume en la expresión (4.6). En [91] Suzuki demuestra que para una red de hielo cuadrada, δ debe ser menor a $\ln 4/3$. En la expresión (4.6), el primer término corresponde a la entropía del *bulk*, que escribe como la entropía de Pauling mas una corrección debida a las correlaciones. El segundo término es la entropía debida a la superficie.

Es posible reescribir la expresión (4.6) como

$$\frac{S_{CA}}{k_B} = \frac{S_B}{k_B} + \frac{n_2}{2}(\ln 2 - \delta) \quad (4.12)$$

donde $N = n_1 + n_2$ y $S_B = n_1 s_{\text{Lieb}}$. Entonces

$$\delta = \ln 2 - 2 \frac{S_{\text{CA}} - n_1 s_{\text{Lieb}}}{k_B n_2} \quad (4.13)$$

En la figura 4.8 se observan los resultados del cálculo de δ a partir de nuestras simulaciones y la comparación con el resultado obtenido en la referencia [91]. Se observa que δ se aproxima a la cota propuesta por Suzuki a medida que el tamaño de red aumenta.

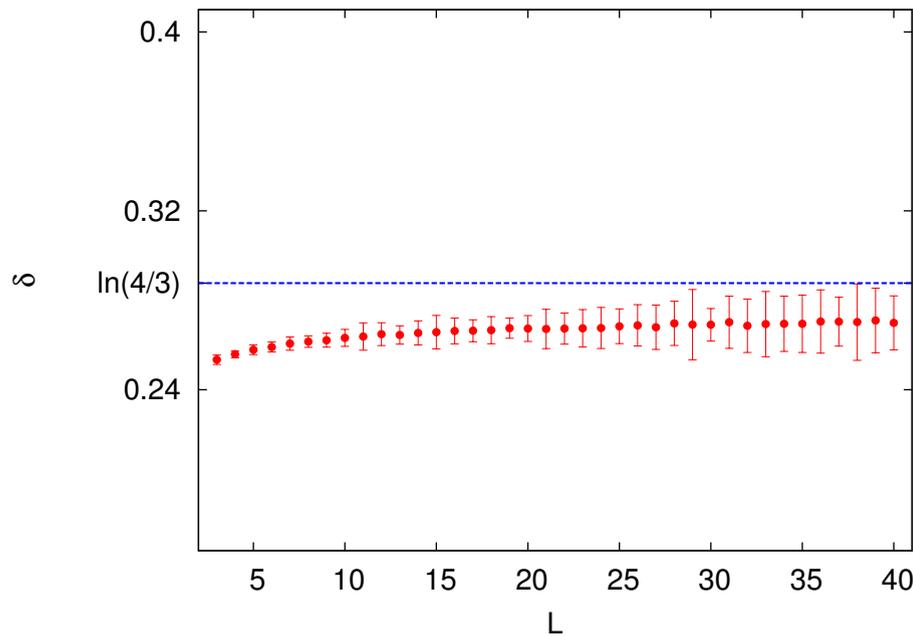


FIGURA 4.8: Cálculo de δ a partir de nuestras simulaciones con sus respectivas barras de error en función del tamaño de red. Para todos los tamaños, nuestros resultados cumplen con la cota obtenida por Suzuki en [91].

Condiciones de contorno semiperiódicas

La figura 4.9 muestra los resultados obtenidos cuando se imponen a la red condiciones de contorno semiperiódicas (curva azul), esto es, se asume una periodicidad sobre uno de los bordes dejando el restante abierto, de modo que la red adquiere forma de anillo. Es de esperar que la entropía residual que presenta tenga un valor intermedio entre los resultados con condiciones abiertas y periódicas en ambas fronteras, como se aprecia en la figura 4.9. Al realizar el ajuste de acuerdo con la expresión (4.10), teniendo en cuenta la modificación en la cantidad de enlaces interiores y de superficie, se obtiene que

$$\begin{aligned} s_B &= 0,2159 \pm 0,0003 \\ s_S &= 0,4194 \pm 0,0037 \end{aligned} \quad (4.14)$$

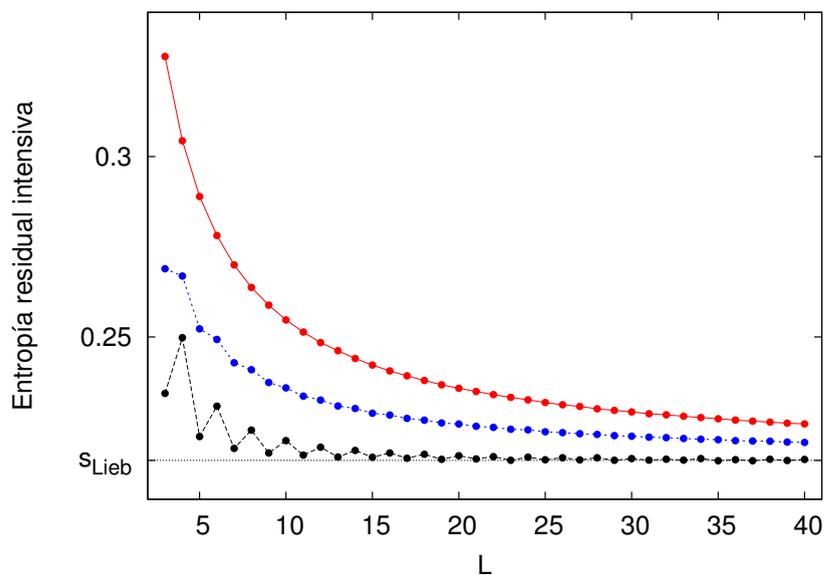


FIGURA 4.9: Entropía residual intensiva en función del tamaño de red con condiciones de contorno periódicas (curva negra), semiperiódicas (curva azul) y abiertas (curva roja). La semiperiodicidad de las condiciones de contorno da como resultado una entropía residual de la red intermedia entre las obtenidas con condiciones abiertas y periódicas.

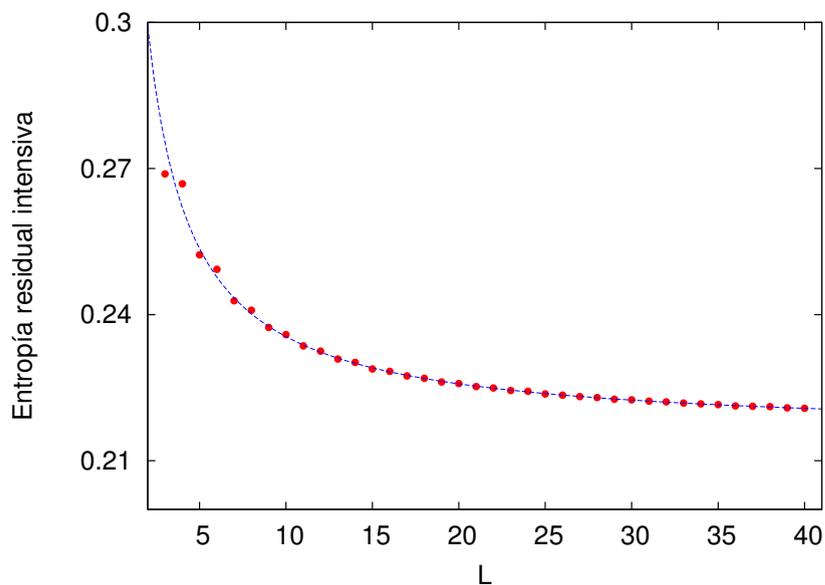


FIGURA 4.10: Entropía intensiva (puntos rojos) de una red cuadrada con condiciones de contorno semiperiódicas, en función del tamaño de red. La línea azul representa el ajuste de la ecuación 4.10.

Nuevamente, la entropía de bulk obtenida mediante el ajuste de los datos coincide con la calculada por Lieb. El valor de la entropía de superficie es cercano al obtenido para la red con condiciones abiertas (ver (4.11)). La entropía residual intensiva junto

con el ajuste realizado se observan en la figura 4.10, donde nuevamente se aprecia que la curva resultante coincide con los datos.

Condiciones de contorno antiperiódicas

En la figura 4.11 se observan los resultados obtenidos al imponer condiciones de contorno antiperiódicas tanto en la dirección x como en la y (puntos rojos) y su comparación con condiciones periódicas expuesto anteriormente (puntos azules).

Como mencionamos anteriormente, imponer condiciones de contorno antiperiódicas a una red cuadrada bidimensional significa convertirla en una superficie conocida como *botella de Klein*. Topológicamente, es una superficie no orientable abierta que no tiene interior, exterior ni borde. En la figura 4.11 se observa a simple vista que las condiciones de contorno antiperiódicas suavizan las oscilaciones de la entropía residual en función del tamaño, al punto de hacerlas imperceptibles para tamaños pequeños (en el gráfico, la oscilación de la curva con condiciones antiperiódicas es apreciable sólo cuando L es grande, y aún así es más leve que para las condiciones periódicas).

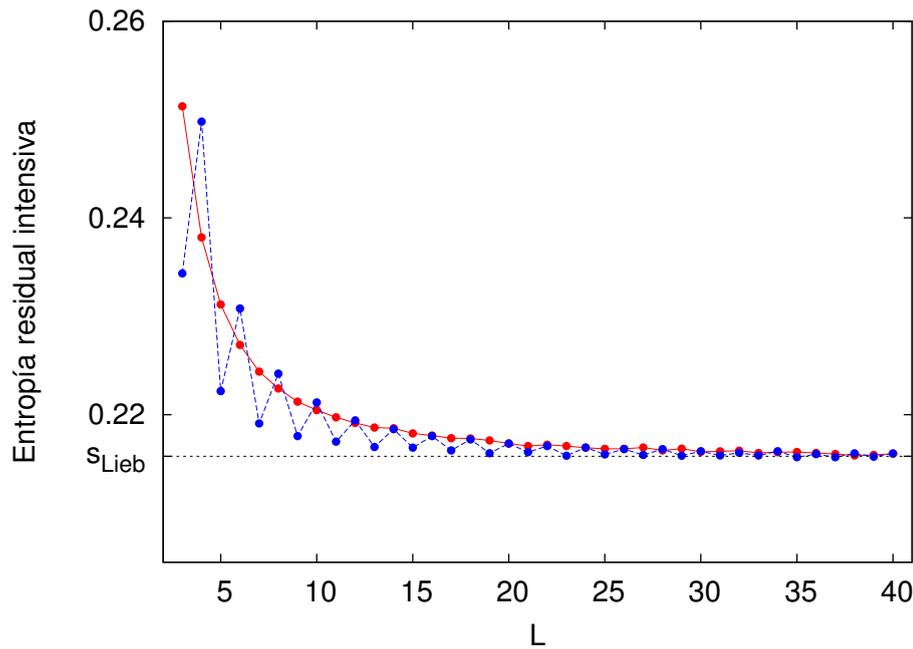


FIGURA 4.11: Entropía residual intensiva en función del tamaño de red, calculada con condiciones de contorno antiperiódicas (curva roja) y periódicas (curva azul).

En la figura 4.12 se esquematiza una posible configuración de la red, donde se observa la aparición de defectos al modificar las condiciones de contorno. En ambas redes la configuración de enlaces es idéntica, pero se imponen condiciones antiperiódicas en el panel izquierdo y periódicas en el derecho. Los colores de los enlaces del borde derecho (inferior) indican qué enlaces son su reflejo en el borde izquierdo (superior). En el panel

derecho, los círculos rojos muestran la presencia de defectos en la red originados por el cambio en de periodicidad de las condiciones de contorno.

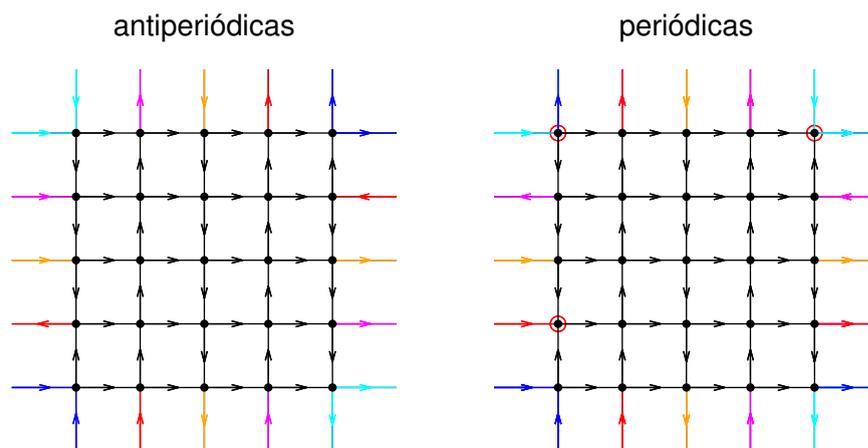


FIGURA 4.12: Misma configuración de enlaces en redes con condiciones de contorno antiperiódicas (panel izquierdo) y periódicas (panel derecho). El color de los enlaces esquematiza las condiciones de contorno. Los círculos rojos en el panel derecho indican la presencia de defectos en la red.

Así como existen, en el caso de L impar, configuraciones de enlaces que se incluyen en el estado fundamental cuando las condiciones son antiperiódicas pero no cuando son periódicas, el caso contrario ocurre cuando L es par: configuraciones que no poseen defectos en el caso periódico dejan de pertenecer al estado fundamental en el caso antiperiódico. A modo de ejemplo, la figura 4.13 muestra un arreglo de enlaces idéntico al del panel derecho de la figura 4.4 ($L = 6$), y lo que ocurre cuando las condiciones son antiperiódicas.

Por último, se comparan los resultados productos de imponer condiciones de contorno semiantiperiódicas en la figura 4.14, esto es, dejar un borde abierto y el otro antiperiódico, con las semiperiódicas, antiperiódicas y abiertas. Nuevamente es posible observar una atenuación de las oscilaciones, y que las condiciones semiantiperiódicas provocan una entropía residual intermedia entre los valores de redes abiertas y completamente cerradas. Los ajustes realizados de acuerdo a (4.10) dan como resultado

$$\begin{aligned} s_B &= 0,2156 \pm 0,0007 \\ s_S &= 0,4218 \pm 0,0056 \end{aligned} \tag{4.15}$$

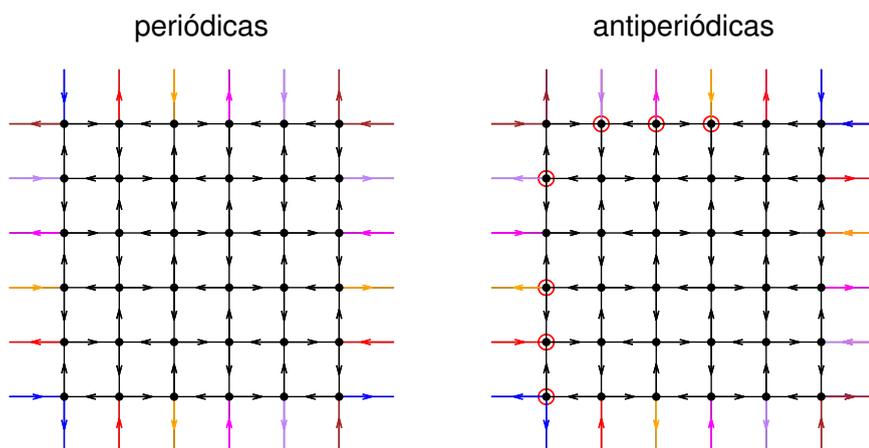


FIGURA 4.13: Configuraciones idénticas se grafican sobre redes de tamaño $L = 6$. En el panel izquierdo se imponen condiciones de contorno periódicas, mientras que en el derecho, antiperiódicas. Los círculos rojos indican la presencia de defectos en la red.

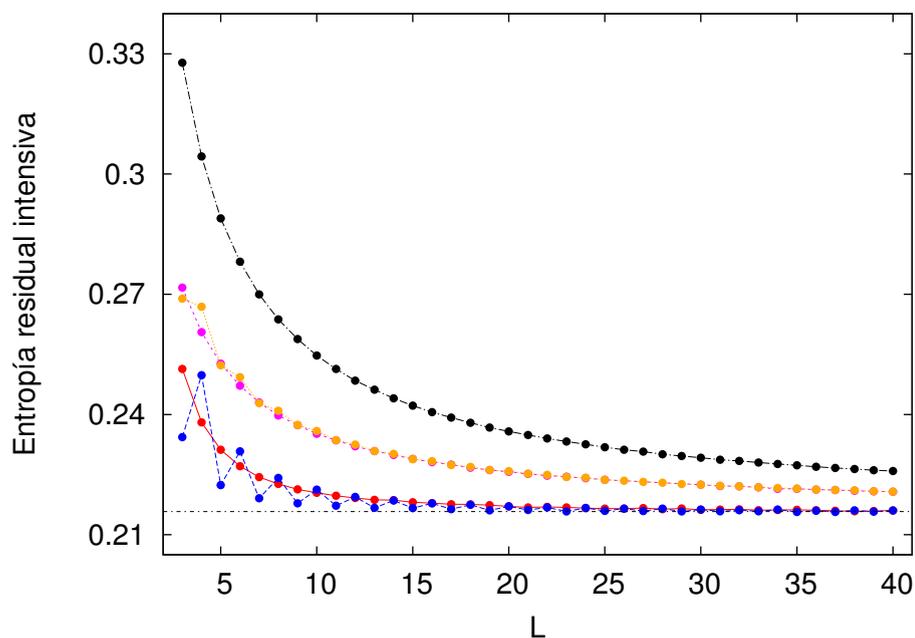


FIGURA 4.14: Entropía residual intensiva en función del tamaño de red, calculada con condiciones de contorno antiperiódicas (roja) y periódicas (azul), semiantiperiódicas (magenta) y semiperiódicas (naranja) y abiertas (negra).

Del análisis la entropía residual que presenta un modelo de hielo sobre la red cuadrada, y a partir de la imposición de las diferentes condiciones de contorno empleadas, concluimos que el efecto que tiene sobre ésta la superficie del sistema no es despreciable ni siquiera para tamaños de red grandes. Los enlaces superficiales aportan a la entropía total de modo diferente a cómo lo hacen los enlaces interiores, mostrando el efecto que tiene la correlación de los mismos sobre la entropía residual total. En el cuadro 4.1 se exhibe un resumen de los resultados obtenidos a partir de la imposición de las distintas condiciones de contorno. En todos los casos, la entropía de los enlaces interiores coincide con el valor exacto calculado para una red cuadrada infinita (expuesto en (4.7)).

CUADRO 4.1: Resumen de ajustes

Condiciones de contorno	s_B	s_S
abiertas	$0,2145 \pm 0,0001$	$0,4383 \pm 0,0005$
semiperiódicas	$0,2159 \pm 0,0003$	$0,4194 \pm 0,0037$
semiantiperiódicas	$0,2156 \pm 0,0007$	$0,4218 \pm 0,0056$

4.5. Redes de hielo cúbica y hexagonal

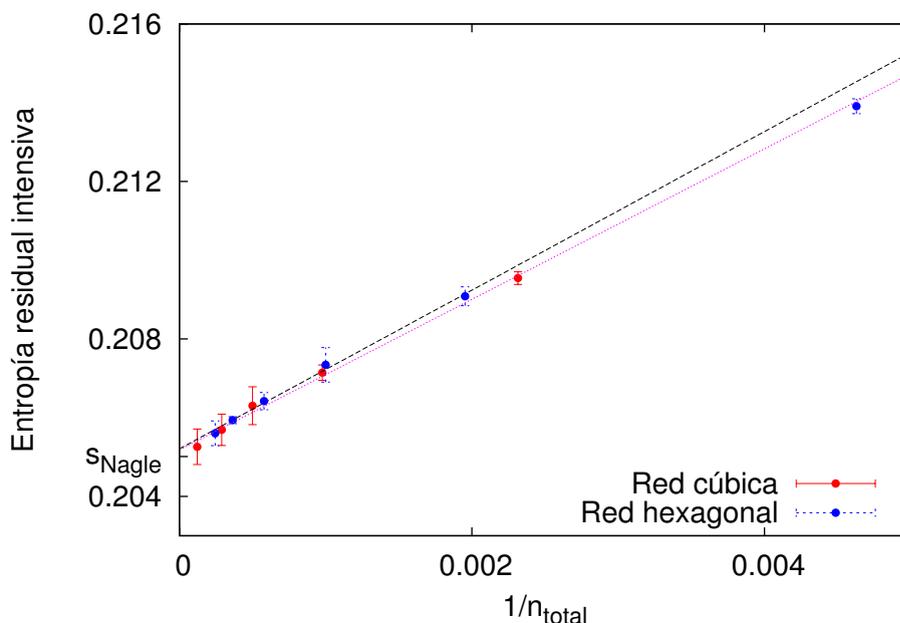


FIGURA 4.15: Número de microestados para red de hielo cúbica y hexagonal en función de la inversa del número de enlaces y sus respectivos ajustes lineales. Ambos tienden al valor calculado por Nagle. No se encuentran diferencias apreciables entre redes.

La importancia de la topología de las redes de hielo en cuanto a su entropía residual ha sido tratada en varias oportunidades ([77, 90], entre otros). Sin embargo, ninguno de

los autores ha logrado encontrar diferencias significativas en la entropía residual de las redes de hielo cúbica y hexagonal.

Motivados por este hecho, utilizando mismo método que para la red de hielo cuadrada, calculamos la entropía residual de redes de hielo tridimensionales, con geometría cúbica y hexagonal. Nuestros resultados se exponen en la figura 4.15, donde los símbolos rojos (azules) representan a la red cúbica (hexagonal), y las rectas son los correspondientes ajustes lineales.

Al igual que en los antecedentes presentados, no es posible mediante este método establecer diferencias notorias entre ambas redes. Es necesario remarcar que el método utilizado se restringe a tamaños de red pequeños, debido al alto costo computacional.

Capítulo 5

Efecto de la anisotropía en un modelo de hielo bidimensional

Este sistema ha sido presentado en la referencia [94]. En este capítulo llevamos a cabo un estudio detallado de un modelo de hielo bidimensional, que consiste en una red *checkerboard* con interacciones ferro y antiferromagnéticas a primeros y segundos vecinos. Bajo la acción de un campo magnético longitudinal, el modelo exhibe una transición de Kasteleyn bidimensional. Discutimos los efectos de tamaño finito en muestras anisotrópicas y las características principales de la transición en las mismas: la transición de Kasteleyn se convierte en una cadena de transiciones de primer orden.

5.1. El modelo

El modelo que se estudia en este capítulo está conformado por spines tipo Ising ubicados sobre una red cuadrada, que interactúan ferro y antiferromagnéticamente con sus primeros vecinos y ferromagnéticamente con sus segundos vecinos.

El Hamiltoniano del modelo puede escribirse como

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i \quad (5.1)$$

donde i y j corresponden a los sitios de una red cuadrada bidimensional, $\sigma_i = \pm 1$ son spines tipo Ising situados en los vértices de la red y H es el módulo del campo magnético externo longitudinal aplicado sobre el sistema. La interacción de intercambio está dada por:

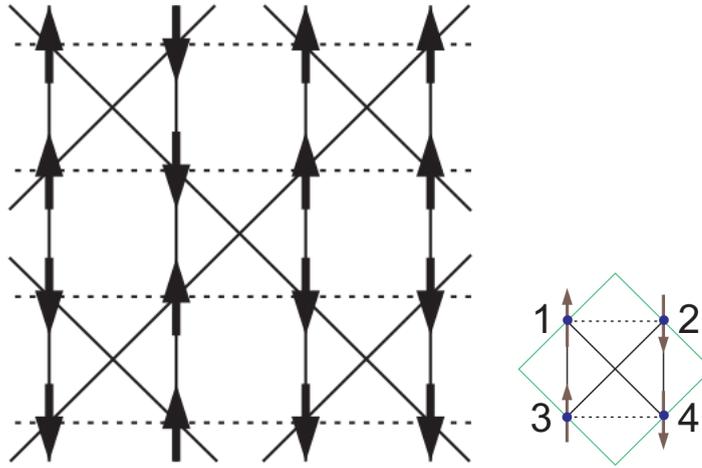


FIGURA 5.1: Izquierda: esquema del modelo. Las líneas punteadas representan interacciones antiferromagnéticas, mientras que las sólidas representan las ferromagnéticas. Derecha: celda unitaria de la red. Figura extraída de [94].

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \hat{\mathbf{x}}; \\ -J & \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + \hat{\mathbf{y}}; \\ -J & \mathbf{r}_i = n\hat{\mathbf{x}} + m\hat{\mathbf{y}}; \\ & (n + m \text{ impar y } \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + \hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}) \\ -J & \mathbf{r}_i = n\hat{\mathbf{x}} + m\hat{\mathbf{y}}; \\ & (n + m \text{ par y } \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - \hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}) \\ 0 & \text{ todos los demás} \end{cases} \quad (5.2)$$

donde \mathbf{r}_i es el vector posición del sitio i , $\hat{\mathbf{x}}$ y $\hat{\mathbf{y}}$ son los versores cartesianos en el plano bidimensional y J es una constante positiva.

En la figura 5.1 (izquierda) se observa un esquema del modelo, donde las líneas punteadas representan los enlaces antiferromagnéticos, mientras que las sólidas los ferromagnéticos. A la derecha se esquematiza la celda unitaria de la red, que recibe el nombre de plaqueta.

Dado que las interacciones en el modelo no pueden ser satisfechas simultáneamente, decimos que el sistema está frustrado. Existen 16 configuraciones de spin diferentes para una plaqueta, cuyas energías se resumen en el cuadro 5.1. En ausencia de campo magnético existen seis configuraciones posibles en una plaqueta que tienen energía mínima, por lo que el estado fundamental del modelo presentará una entropía residual extensiva.

Configuración	↑↑↑↑	↑↓↑↑	↑↓↑↓	↓↑↓↑	↓↑↑↓	↓↓↓↓		
Energía	$-2J - 4h$	$-2J$	$-2J$	$-2J$	$-2J$	$-2J + 4h$		
Configuración	↑↑↑↓	↑↑↓↑	↑↓↑↑	↓↑↑↑	↓↓↓↑	↓↑↑↓	↓↑↓↓	↓↓↓↑
Energía	$-2h$	$-2h$	$-2h$	$-2h$	$-2h$	$-2h$	$-2h$	$-2h$
Configuración		↑↑↓↓	↓↓↑↑					
Energía		$6J$	$6J$					

CUADRO 5.1: Energías de las distintas posibles configuraciones de spines en una plaqueta, numerados según el panel derecho de la figura 5.1. Las seis configuraciones de la tabla superior pertenecen al estado fundamental en ausencia de campo magnético.

Debido a que la red tiene número de coordinación 4 (cada vértice tiene 4 primeros vecinos) y que el estado fundamental de una plaqueta está conformado por seis configuraciones diferentes, decimos que nuestro modelo es un ejemplo de modelo de hielo bidimensional, con la particularidad de que la configuración de máxima magnetización tiene energía mínima en ausencia de campo magnético.

Nos interesa estudiar este sistema en profundidad ya que, a pesar de la simpleza que presenta y su dimensionalidad reducida, mantiene la esencia de la física de variados materiales reales. Ejemplos de materiales que pertenecen a la familia de los hielos de spin bidimensionales pueden encontrarse en las referencias [95–99].

A altas temperaturas nuestro el sistema estará desordenado: los spines apuntan en direcciones al azar y las reglas del hielo no se cumplen necesariamente en las plaquetas. No hay una transición que ordene al sistema a medida que la temperatura disminuye, sino un *crossover* hacia un estado paramagnético cooperativo, donde cada plaqueta cumple con las reglas del hielo.

Definiendo el número de defectos en una plaqueta como la menor cantidad de spines que es necesario girar para la configuración tenga energía mínima, se puede decir que, en ausencia de campo magnético externo, la densidad de defectos tiende a cero a medida que la temperatura desciende [94] y el calor específico presenta la forma característica de un pico de Schottky para $T \sim J/k_B$, al igual que el modelo de hielos de spin presentado en el Capítulo 3, como se puede observar en la figura 5.2.

Como todos los modelos de hielo, éste también presenta entropía residual, cuyo valor corresponde al valor exacto calculado por Lieb [76]:

$$s_{\text{Lieb}}/k_B = \frac{3}{4} \ln \frac{4}{3} = 0,21576... \quad (5.3)$$

con $s/k_B \rightarrow \ln 2$ para temperaturas altas, como se muestra en la figura 5.3.

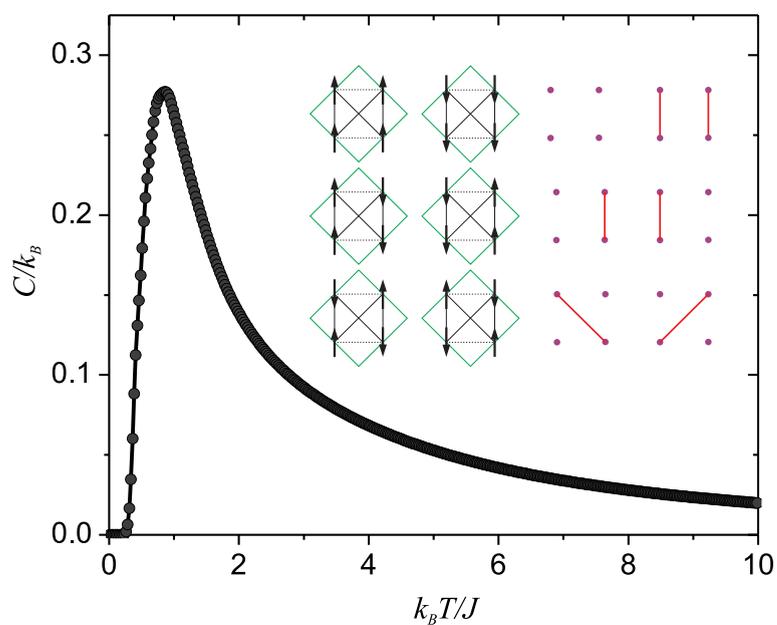


FIGURA 5.2: Calor específico por spin en función de la temperatura, en ausencia de campo magnético, que presenta la forma característica de un pico de Schottky. Figura extraída de [94].

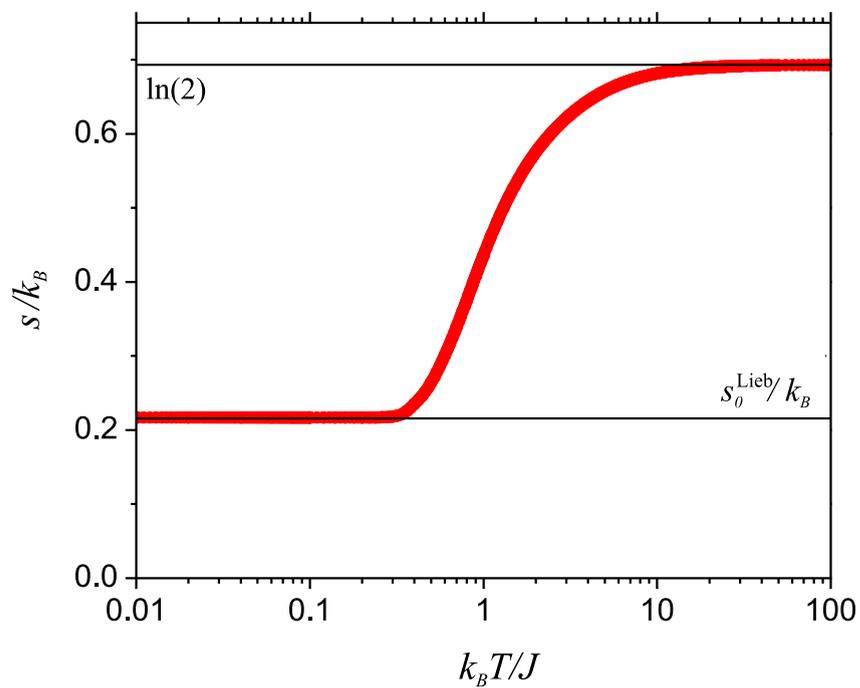


FIGURA 5.3: Entropía por spin en función de la temperatura en ausencia de campo magnético. Figura extraída de [94].

5.2. Transición de Kasteleyn

La degeneración del estado fundamental es suprimida cuando se aplica un campo magnético: el estado fundamental de una plaqueta será aquel en el que todos los spines apuntan en la dirección del campo.

¿Qué sucede con la magnetización a medida que se incrementa la temperatura? Dado que el sistema no admite violaciones a las reglas del hielo para $H, k_B T \ll J$, las excitaciones de menor energía consisten de cadenas de spines contrarios a la dirección del campo, que se extienden a lo largo de todo el sistema. Como se menciona en la sección 3.4, una desmagnetización mediada por este tipo de excitaciones se conoce como transición de Kasteleyn, en este caso bidimensional. Al incrementarse la temperatura se producirá una disminución de la magnetización sin aparición de defectos en el sistema.

En este modelo, el costo en energía libre de introducir una cadena de largo L en el estado saturado es

$$F = E - TS = (2H - k_B T \ln 2)L \quad (5.4)$$

por lo que, cuando la temperatura alcanza el valor crítico $T_c = 2H/k_B \ln 2$ dicho costo cambia de signo, favoreciendo la creación de cadenas de magnetización negativa. El incremento en la densidad de cadenas para $T > T_c$ se corresponde con el decrecimiento de la magnetización.

La figura 5.4 muestra la susceptibilidad magnética como una función de la temperatura, para tres magnitudes diferentes de campo magnético, observándose la asimetría característica de una transición de Kasteleyn.

5.3. Efecto de la anisotropía

Fue P. W. Kasteleyn quien estudió por primera vez este tipo de transiciones, en un modelo de dímeros originalmente sobre una red hexagonal [59] anisotrópica, que puede ser vista también como una red tipo pared de ladrillos (en inglés, *brick-lattice*).

El modelo, posteriormente conocido como *K-model*, se puede describir como un conjunto de dímeros que cubren los vértices de una *brick lattice*, donde los dímeros verticales tienen energía cero y los horizontales energía ϵ . En el estado fundamental todos los dímeros se ubican verticalmente a fin de minimizar la energía total. Si se quisiera girar uno, para que la red siga enteramente cubierta por dímeros es necesario girar una

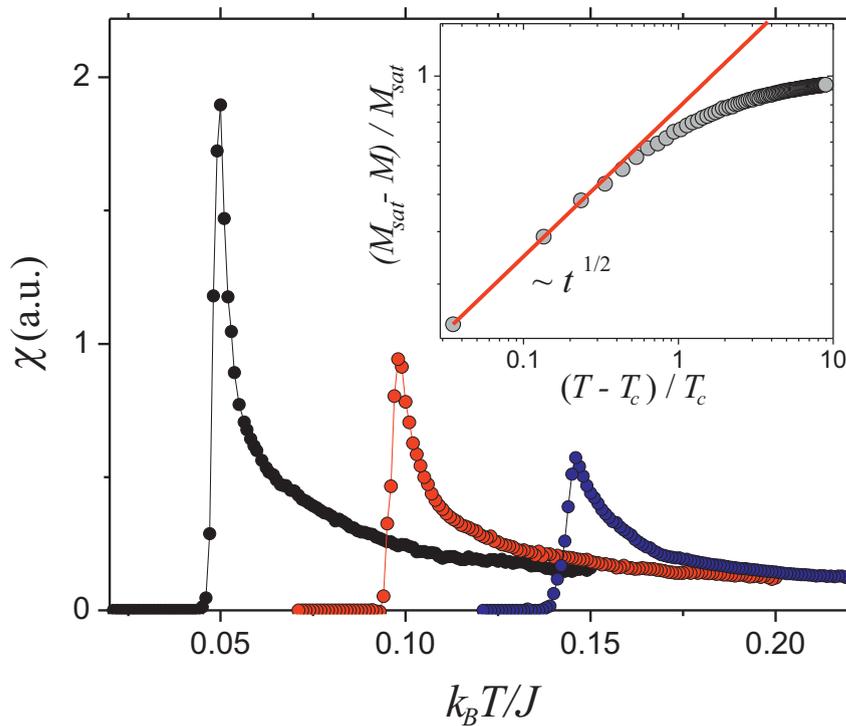


FIGURA 5.4: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para distintas magnitudes de campo. Figura extraída de [94].

línea completa que se extiende a lo largo de todo el sistema. En el *K-model* dicha línea se conoce como pared de dominio y es análoga a las cadenas de magnetización negativa que aparecen en nuestro sistema magnético bidimensional.

El *K-model* tiene solución exacta y puede ser encontrada mediante el uso de Pfaffianos [93, 100, 101]. En el límite termodinámico, el calor específico tiene una divergencia tipo raíz cuadrada cuando se acerca a la temperatura crítica ($T_c = \epsilon/k_B \ln 2$), pero es idénticamente cero si se acerca desde temperaturas menores a T_c . Mediante una analogía con el *K-model*, estudiaremos el efecto de tamaño finito y de forma en nuestro modelo magnético.

En 1985, S. M. Bhattacharjee y J. F. Nagle [102] llevaron a cabo un estudio exhaustivo de los efectos de tamaño finito sobre el modelo, encontrando una expresión exacta para la función de escalo de tamaño finito que será utilizada en nuestro trabajo.

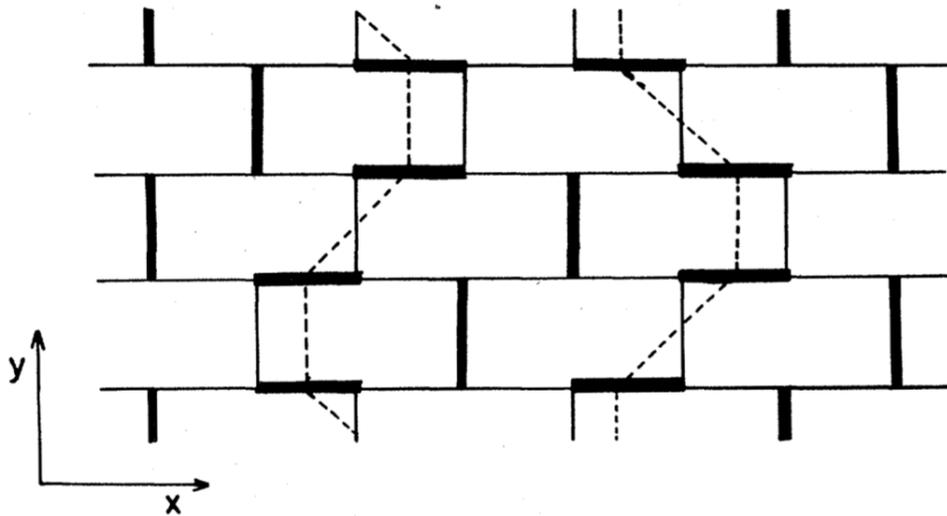


FIGURA 5.5: Red tipo pared de ladrillos cubierta con dímeros, que exhibe dos paredes de dominio demarcadas por las líneas punteadas. Figura extraída de [102].

5.4. Resultados

5.4.1. Redes rectangulares con $L > N$

Como primer abordaje del estudio, estimamos las densidades de estado de sistemas de igual ancho pero largo creciente ($N \times L$ celdas unidad), con el fin de comparar el efecto que la forma de la muestra tiene sobre las cantidades termodinámicas del sistema. En todos los casos, el lado mayor del sistema es paralelo a la dirección del campo magnético.

Las densidades de estado para distintos tamaños de red fueron estimadas en función de la energía y la magnetización: la aplicación del campo magnético se efectúa en la etapa posterior en la que se calculan las funciones termodinámicas a partir de la función de partición. En la figura 5.6 se grafica el logaritmo natural de la densidad de estados estimada para un sistema de 8×100 celdas unidad. En este sistema, la proyección de la densidad de estados en el plano $E - m$ es un triángulo, lo que evidencia el hecho de que en el estado fundamental, en ausencia de campo magnético, es posible encontrar configuraciones con todos los posibles valores de magnetización, y que las configuraciones de magnetización saturada pertenecen al mismo.

A partir de la densidad de estados estimada para los distintos tamaños se construyó la función de partición \mathcal{Z}

$$\mathcal{Z}(T, H) = \sum_E \sum_M g(E, M) e^{-(E-HM)/k_B T} \quad (5.5)$$

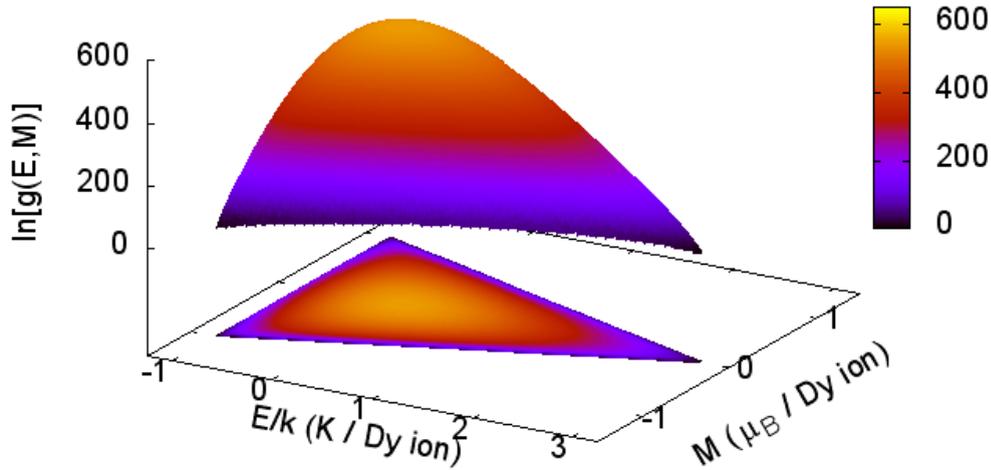


FIGURA 5.6: Logaritmo natural de la densidad de estados estimada mediante el algoritmo de Wang-Landau modificado, para un sistema de 8×100 celdas unidad, en función de la energía por spin y la magnetización relativa. En el plano $E - m$ se observa la proyección de la misma.

que se utilizó para calcular las funciones termodinámicas que se detallan a continuación.

En la figura 5.7 se grafica la magnetización relativa por spin, m/m_{sat} , como una función de la temperatura, para sistemas de $N = 8$ y distintos L , calculada bajo la acción de un campo magnético de 0,05 T.

A bajas temperatura los sistemas se encuentran totalmente saturados: todos los spines apuntan en la dirección del campo magnético. A medida que T aumenta pero aún para temperaturas suficientemente bajas, las excitaciones posibles son cadenas de spines de magnetización negativa que se extienden a lo largo del sistema, evitando la formación de defectos (configuraciones que no cumplen la regla del hielo) en las plaquetas que conforman la red. Como consecuencia, la magnetización disminuye ante la aparición de una nueva cadena de longitud $2 \times L$ spines, en una cantidad Δm definida y dada por:

$$\Delta m = \frac{2 \times L}{L \times N} = \frac{2}{N} \quad (5.6)$$

En la sección 5.4.5 veremos que el *escalonamiento* que se observa en la magnetización cuando la dimensión de la red más larga es en la dirección del campo desaparece cuando

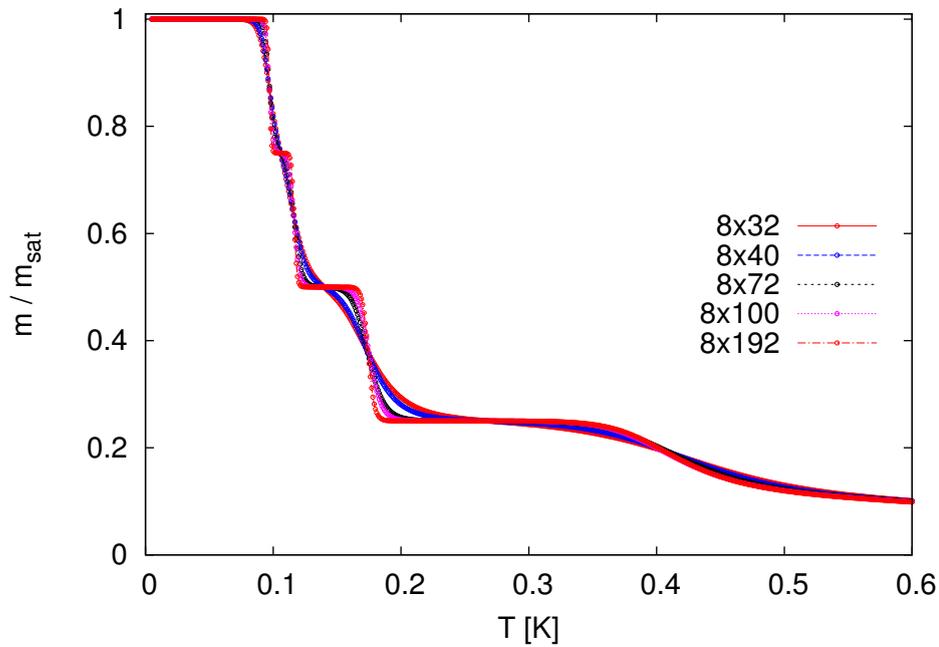


FIGURA 5.7: Magnetización vs. temperatura para distintos largos de red, calculados para un campo de 0,05 T. Para tamaños grandes se acentúa el escalonamiento.

la forma cambia: la discretización de Δm es notoria sólo cuando $N \ll L$.

En la figura 5.8 se observa el calor específico por spin como una función de la temperatura, para los mismos tamaños que en la figura 5.7. Al igual que en el *K-model*, cuando la anisotropía de forma de la red es suficientemente grande ($L \rightarrow \infty$), la transición original se convierte en una sucesión de transiciones de primer orden. Ésto se debe a que el cambio en la energía cuando se coloca una cadena de spines contrarios a la dirección del campo tiende a infinito con L , y por lo tanto, los picos del calor específico serán más agudos.

La aparición de los sucesivos picos indica la presencia de nuevas cadenas de magnetización negativa. Entre dos transiciones sucesivas, el sistema permanece congelado en un conjunto de estados excitados de igual energía, por lo que el calor específico es nulo.

Cuando partimos de un estado saturado, los cambios en energía asociados a la presencia de un número creciente de cadenas hace que ésta varíe, al igual que la magnetización, de manera escalonada, según la ecuación (5.6). En la figura 5.9 se grafica la energía por spin respecto del estado fundamental E_0 y su variación con la temperatura para los distintos tamaños. El cambio en energía para temperaturas suficientemente bajas es discreto y tiene un valor definido, dado por

$$\Delta E = \Delta m \times H = \frac{2}{N} \times H \quad (5.7)$$

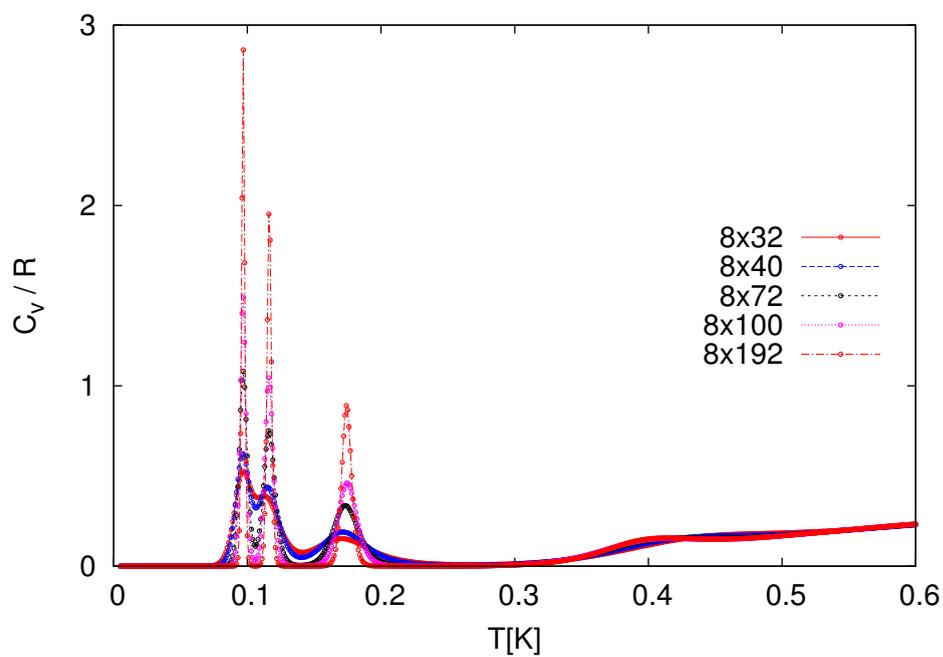


FIGURA 5.8: Calor específico vs. temperatura para distintos largos de red, calculados para un campo de 0,05 T. Se observan los efectos de tamaño finito en la altura de los picos sucesivos.

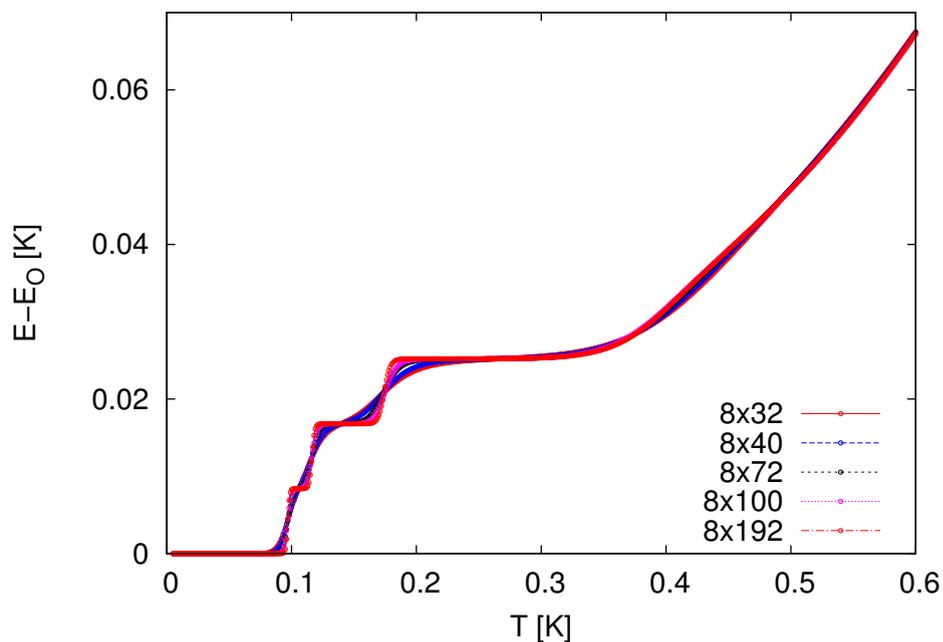


FIGURA 5.9: Energía en función de la temperatura para distintos tamaños de red, calculada para un campo de 0,05 T.

Dada la dependencia de ΔE con N , advertimos que sólo para valores pequeños de N la discretización de la energía es notable. En la sección 5.4.5 veremos que esta característica desaparece cuando $N > L$ (esto es, el sistema es más ancho que largo).

La expresión (5.7) sólo es válida si el sistema se mantiene en la región de campo y temperatura donde no existen defectos en la red, o son muy poco probables. En la siguiente sección veremos que para $T > 0,3$ K el sistema ya no cumple las reglas de hielo, la presencia de defectos en la red es evidenciada por diversos efectos en las funciones termodinámicas. En 5.9, el salto en energía para $T > 0,3$ K ya no es constante.

La figura 5.10 ilustra instantáneas del sistema tomadas durante una simulación con el algoritmo de Metrópolis, para temperaturas situadas entre los picos, según los datos graficados en la figura 5.8. Los puntos rojos (azules) representan spines paralelos (antiparalelos) a la dirección del campo magnético. El sistema original (delimitado por las líneas negras centrales) ha sido graficado por triplicado para explicitar las condiciones periódicas de contorno.

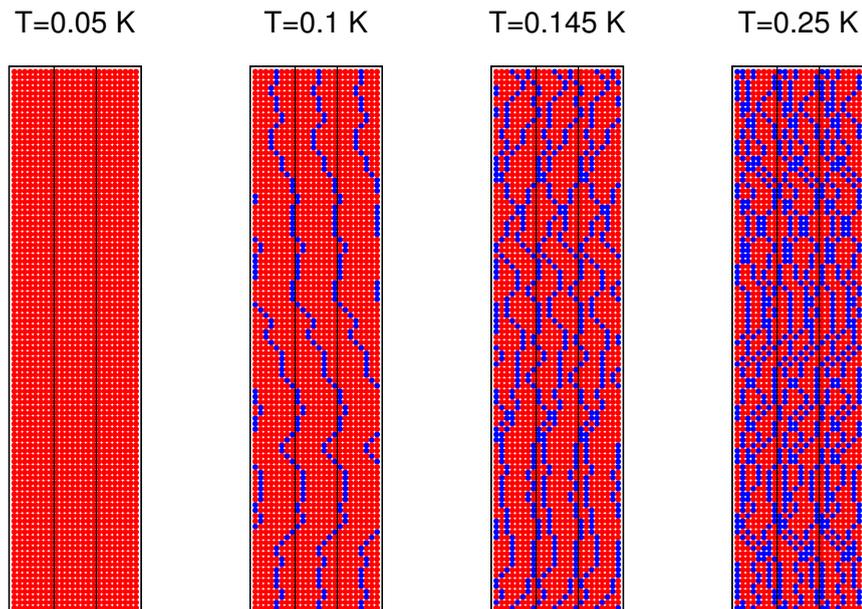


FIGURA 5.10: Instantáneas para distintas temperaturas de la dinámica de un sistema de 8×100 spines. Las líneas negras delimitan el sistema real, que fue duplicado tanto a derecha como a izquierda para explicitar las condiciones periódicas de contorno. Se ven las cadenas de spines contrarios al campo (puntos azules) apareciendo sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

Para $T < T_1$, el sistema está saturado: no se observan spines de magnetización negativa en la red. Para $T = 0,1$ K (luego de la primera transición) una cadena de spines de magnetización negativa se extiende a lo largo del sistema. En las instantáneas

correspondientes a $T = 0,145$ K y $T = 0,25$ K se puede apreciar la aparición de nuevas cadenas, que no se cruzan entre sí.

En la figura 5.11 se grafica la entropía por spin en función de la temperatura. Como es de esperar, ésta también cambia de manera escalonada. En la siguiente sección veremos cuál es la relación entre el cambio en entropía, ΔS , y los cambios en magnetización y energía y su relación con las temperaturas a las que se producen las transiciones.

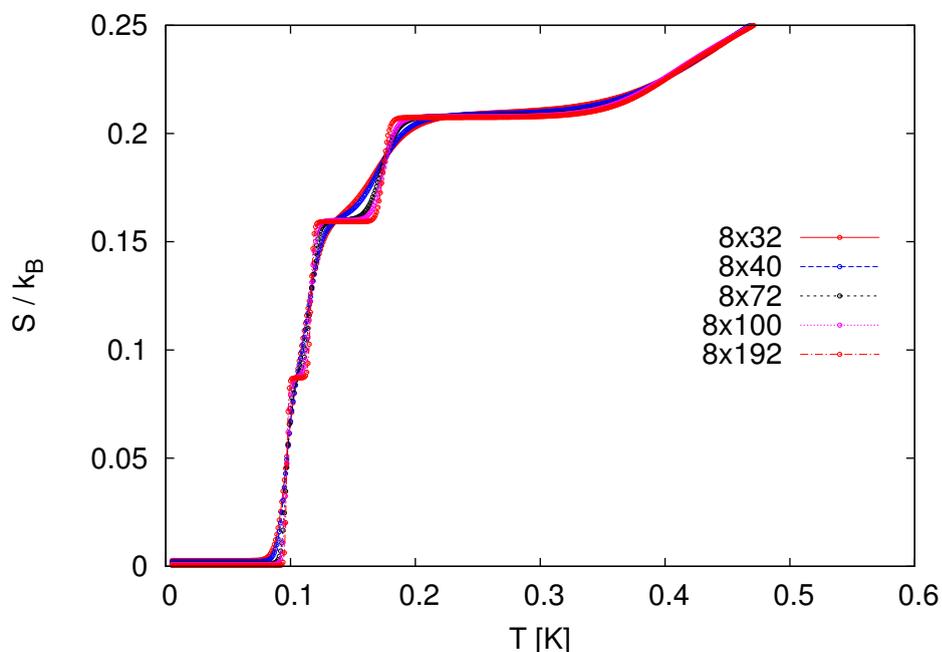


FIGURA 5.11: Entropía en función de la temperatura para distintos tamaños de red, calculada para un campo de 0.05 T.

La figura 5.12 muestra la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, para los mismos tamaños que las figuras anteriores. Las posiciones de los picos coinciden con las mostradas en 5.8.

5.4.2. Configuraciones con y sin defectos

Como se mencionó anteriormente, una de las ventajas del uso del algoritmo de Wang-Landau es que permite, una vez estimada la densidad de estados de un sistema, calcular las funciones termodinámicas del mismo seleccionando un subconjunto de configuraciones sin dificultades. Es por eso que, al igual que en la sección 3.4 del Capítulo 3, calculamos las cantidades de interés considerando, por un lado, todos los puntos del espacio de fases $E - M$ y por otro sólo aquellos que corresponden a configuraciones sin defectos.

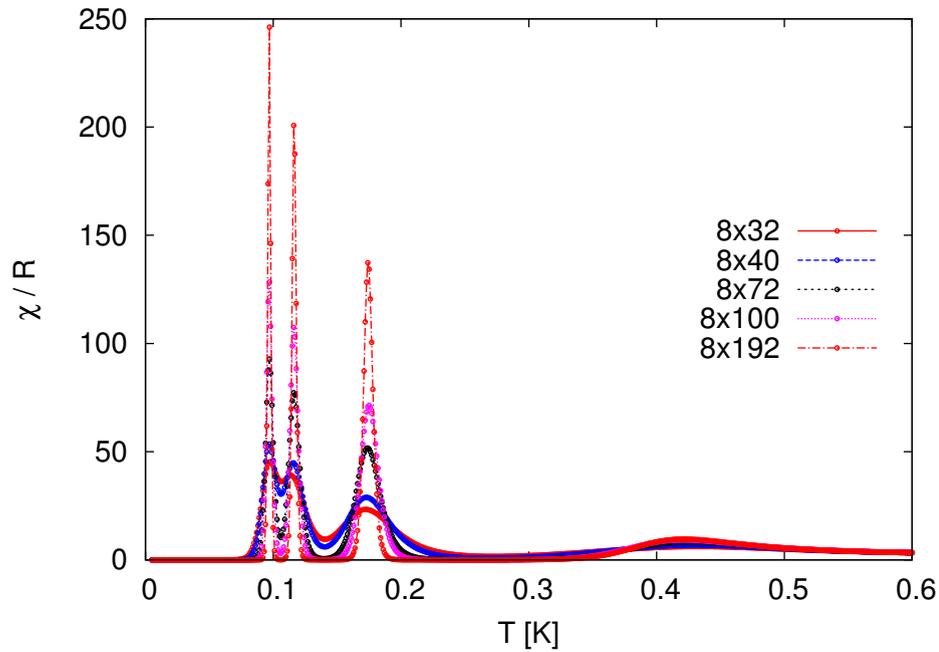


FIGURA 5.12: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para distintos tamaños de red, calculada para un campo de 0,05 T.

Los resultados principales se resumen en la figura 5.13, donde se grafica el calor específico, la susceptibilidad magnética y la magnetización por spin en función de la temperatura, para un sistema de $N = 8$ y $L = 192$, es decir, 8×192 celdas unidad. El campo magnético, al igual que en los resultados anteriores, se eligió en un valor de 0,05 T.

Las curvas rojas representan las cantidades calculadas a partir del conjunto de puntos del espacio de fases que corresponden a configuraciones del sistema sin defectos, mientras que las curvas azules incluyen a todas las configuraciones posibles. A simple vista, es notable el acuerdo para bajas temperaturas entre ambos resultados.

5.4.3. Acerca de la posición de los picos

La presencia de líneas de magnetización negativa está directamente relacionada a la energía libre $G (= E - TS)$ del sistema: aparecen cuando el costo en G de crearlas es negativo, de modo que la energía libre total disminuye.

El cambio en energía libre que se produce en el sistema cuando se coloca una cadena de magnetización negativa es

$$\Delta G = (E_1 - TS_1) - E_0 \quad (5.8)$$

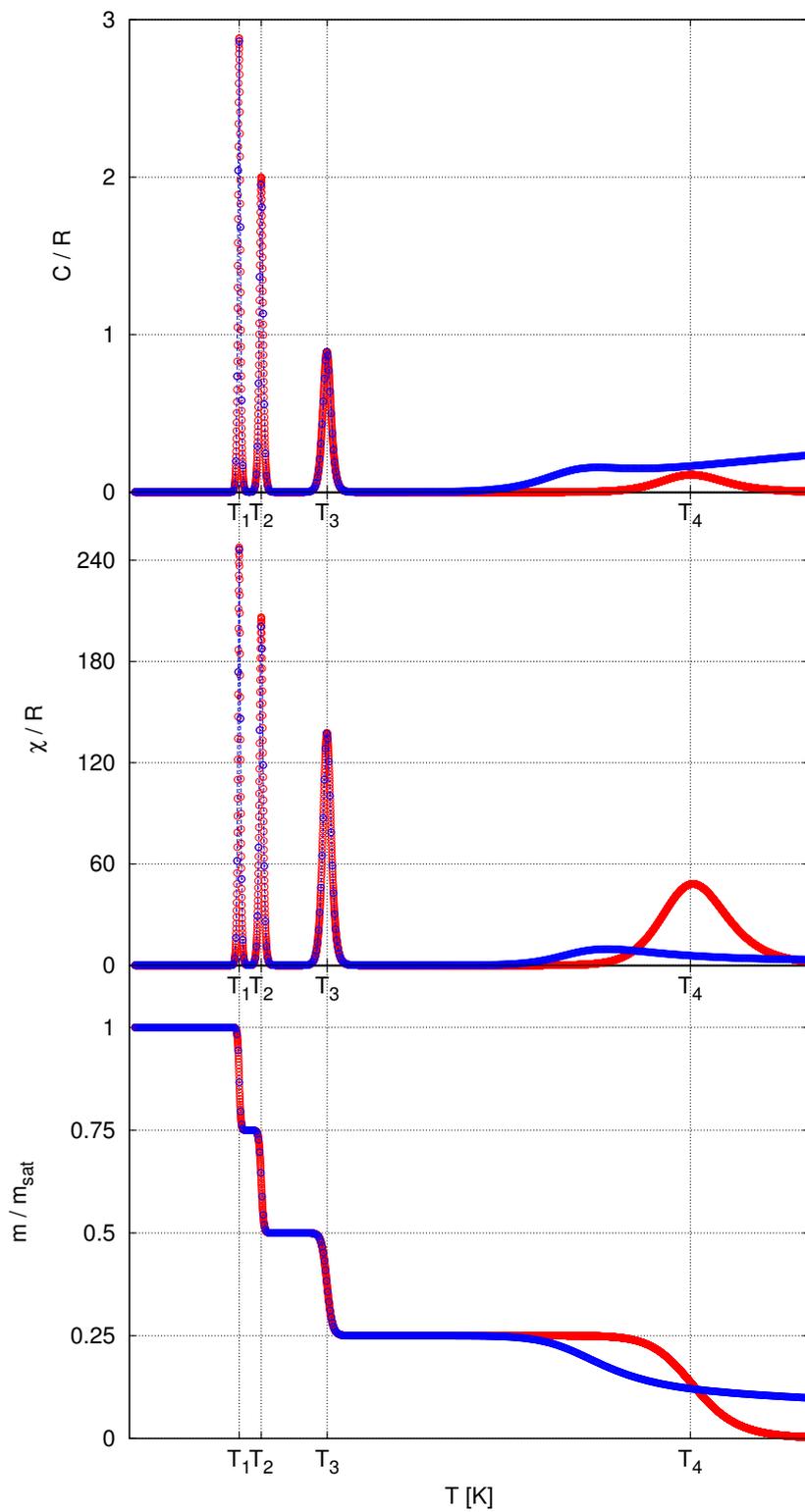


FIGURA 5.13: Calor específico, susceptibilidad magnética y magnetización por spin en función de la temperatura. Los valores de T_1 , T_2 , T_3 y T_4 corresponden a 0,0969 K, 0,1164 K, 0,1744 K y 0,4961 K respectivamente.

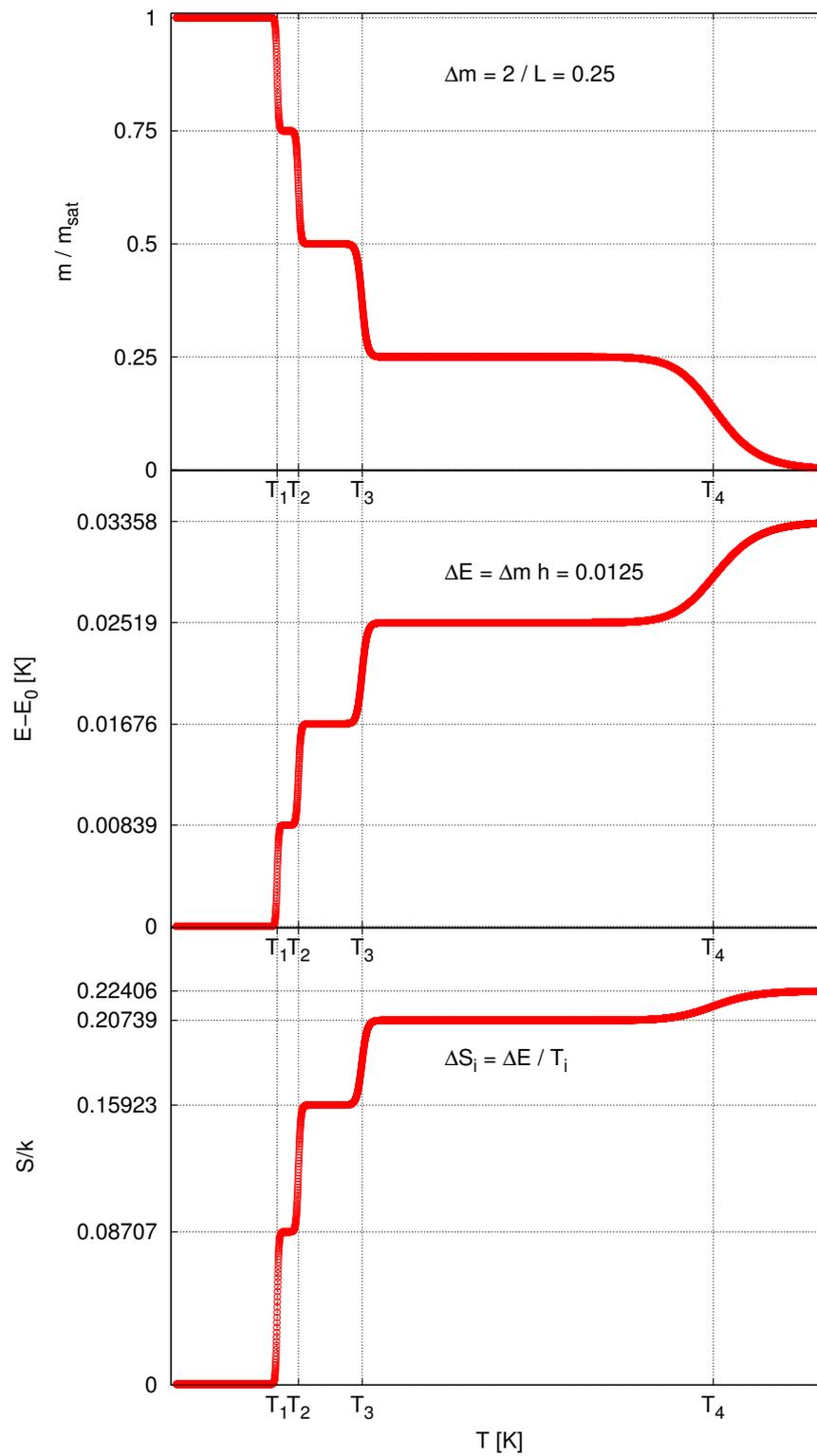


FIGURA 5.14: Magnetización, energía y entropía por spin en función de la temperatura. Los valores de T_1 , T_2 , T_3 y T_4 corresponden a 0,0969 K, 0,1164 K, 0,1744 K y 0,4961 K respectivamente.

dado que en el estado saturado la entropía es nula. Si llamamos T_1 a la temperatura a la cual se produce la transición, y teniendo en cuenta que $S_1 = k_B L \ln 2$ y que $E_1 - E_0 = 2HL$ (en la zona en la que la red no presenta defectos)

$$T_1 = \frac{E_1 - E_0}{k_B \ln 2} = \frac{2H}{k_B \ln 2} \quad (5.9)$$

Podemos decir entonces, de manera general, que las distintas transiciones tendrán lugar cuando

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S = 0 \quad (5.10)$$

lo que nos permite obtener, a partir de nuestros resultados, las temperaturas a las que sucederán las sucesivas transiciones cuyo resultado es la aparición de una nueva línea de magnetización.

A partir de los datos que se resumen en la figura 5.14, podemos calcular T_2 :

$$T_2 = \frac{\Delta E}{\Delta S_2} = \frac{(0,008397 \pm 0,000005) \text{ K}}{0,072141 \pm 0,000005} = (0,116397 \pm 0,002681) \text{ K} \quad (5.11)$$

que concuerda perfectamente con la posición del segundo pico en 5.8 y 5.12. Con respecto a la posición del tercer pico, mediante un razonamiento análogo, llegamos a que

$$T_3 = \frac{\Delta E}{\Delta S_3} = \frac{(0,008397 \pm 0,000005) \text{ K}}{0,0481564 \pm 0,000005} = (0,174369 \pm 0,005964) \text{ K} \quad (5.12)$$

también en acuerdo con la posición del tercer pico. La clave de la transformación de la transición de Kasteleyn original en esta sucesión de transiciones de primer orden se encuentra en los saltos que tiene la entropía: al tratarse de un sistema angosto, es imposible, una vez ubicada la primera línea, ubicar otra sin que *se vea* con la primera. Vemos en la figura 5.14 que el cambio en la entropía disminuye a medida que se ubican nuevas líneas. En el sistema original, una vez que se coloca una línea, podemos decir que es lo mismo que haya una o varias: si el sistema es suficientemente ancho, las líneas *no se verán* entre sí, y el aumento de la entropía será el mismo por cada línea que aparece.

5.4.4. Energía libre en función del parámetro de orden

La figura 5.15 muestra la energía libre por spin en función de la magnetización para distintas temperaturas. El panel superior se corresponde con la transición entre un estado

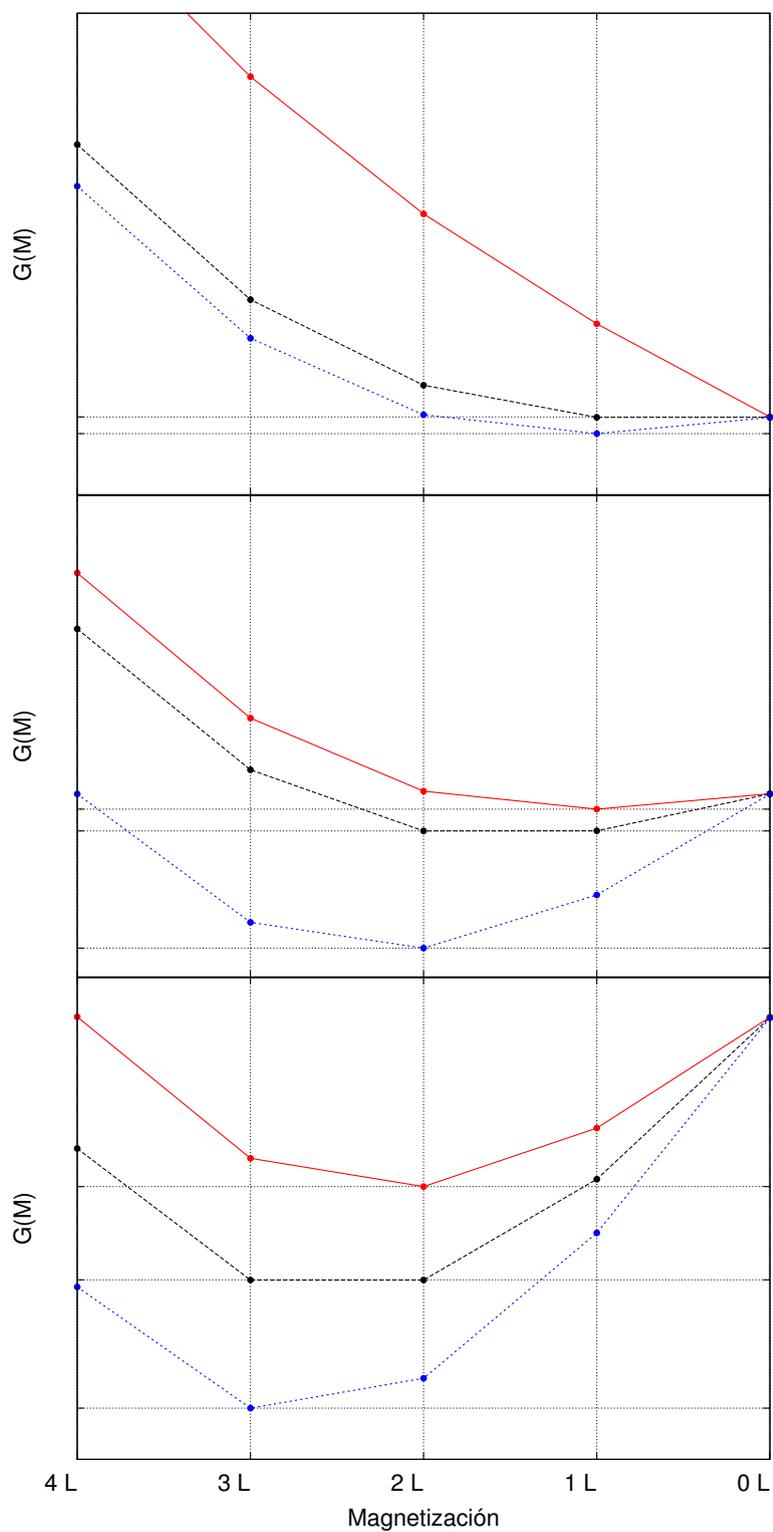


FIGURA 5.15: Energía libre por spin en función de la magnetización para distintas temperaturas. En los tres paneles, las curvas negras corresponden a la temperatura de transición en cada caso, mientras que las rojas (azules) a temperaturas menores (mayores) que la de transición. En cada caso, el mínimo de la energía libre se encuentra en el valor de la magnetización de la fase correspondiente.

sin cadenas de magnetización negativa a uno con una. El segundo, la transición entre un estado con una línea a otro con dos líneas. El tercero, con la transición a un estado con tres cadenas de magnetización negativa.

En cada panel, las curvas negras representan la energía libre calculada a la temperatura de transición en cada caso, mientras que las rojas (azules) a temperaturas menores (mayores) que la de transición. En todas las curvas, el mínimo de la energía libre se encuentra en el valor de la magnetización de la fase correspondiente. De este modo, podemos saber con exactitud en qué estado se encuentra el sistema a partir de la evolución del mínimo de la energía libre en función de la magnetización.

La posibilidad de obtener la energía libre en función del parámetro de orden (en nuestro sistema, la magnetización) es una característica única del algoritmo de Wang-Landau, que permite conocer en profundidad la naturaleza de las transiciones de fase.

5.4.5. Redes rectangulares con $N > L$

Cuando la forma de la red es anisotrópica pero con la longitud mayor en la dirección perpendicular al campo magnético, esto es, $N > L$, los efectos observados en las secciones anteriores desaparecen, y la transición desde el estado desordenado al ordenado vuelve a ser una transición de Kasteleyn.

Las figuras 5.16 a 5.19 muestran las gráficas correspondientes a las distintas funciones termodinámicas, calculadas para redes de largo constante y ancho creciente: 48×12 , 96×12 y 144×12

La discretización de Δm (y en consecuencia, de la energía), aunque existe, no es reflejada en las curvas de magnetización. Esto puede entenderse si pensamos que poner una cadena de magnetización negativa en las nuevas redes requiere girar una cantidad de spines que, en comparación con el caso $L > N$, representa una fracción menor con respecto al total. En la sección 5.4.1, la energía necesaria para la aparición de una cadena de spines negativos tiende a infinito a medida que L lo hace. En este caso, donde $N > L$, no habrá saltos de energía infinitos por más que el ancho del sistema lo sea.

Sin embargo, se mantienen las características asimétricas de una transición de Kasteleyn: en la figura 5.19, por ejemplo, se puede ver que cuando nos acercamos a la temperatura crítica desde temperaturas altas, la susceptibilidad magnética tiene la forma de una transición de segundo orden, mientras que si lo hacemos desde temperaturas menores, la ausencia absoluta de defectos produce una susceptibilidad nula. Por supuesto, el pico es redondeado por los efectos de tamaño finito.

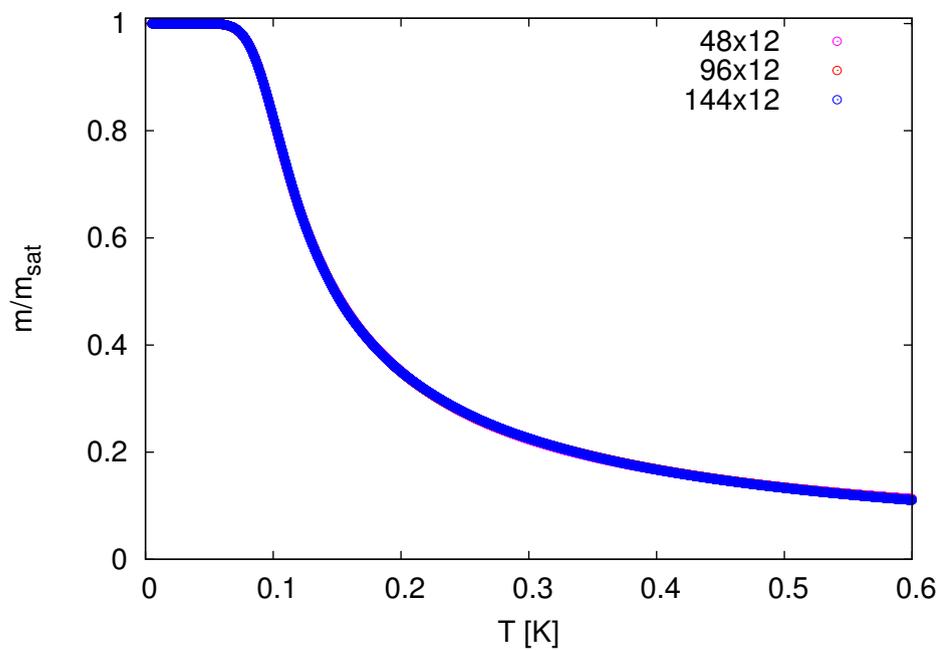


FIGURA 5.16: Magnetización relativa en función de la temperatura para redes de igual largo y distinto ancho, calculada bajo la acción de un campo magnético de 0.05 T. Se aprecia la desaparición de la discretización de Δm observada en la sección 5.4.1. No existen diferencias apreciables relacionadas con el tamaño de la red.

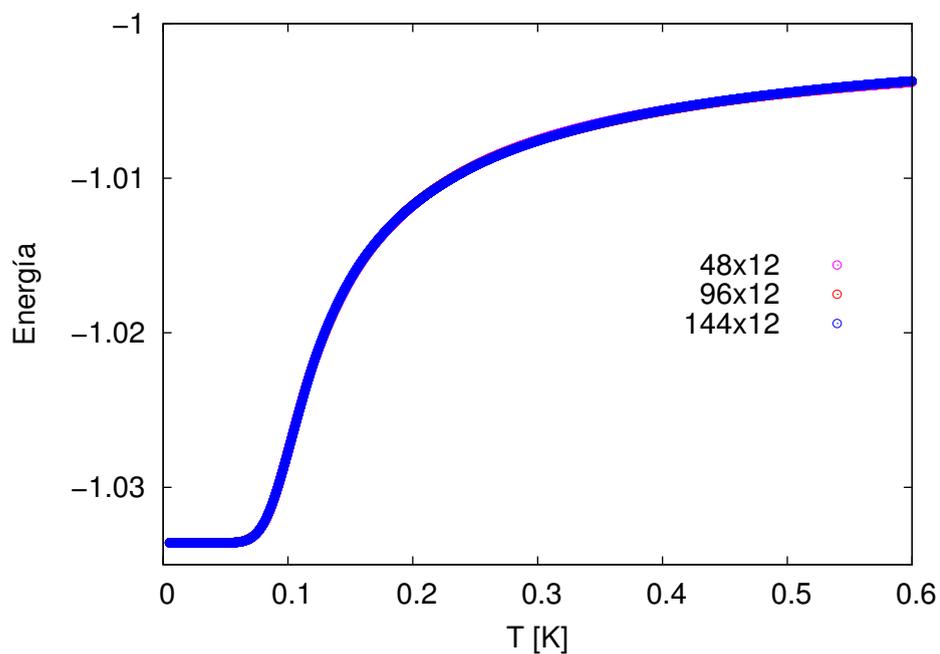


FIGURA 5.17: Energía en función de la temperatura, calculada con un campo magnético aplicado de 0.05 T, para redes de largo constante y ancho creciente. Al igual que en las curvas de magnetización, el escalonamiento observado en la sección 5.4.1 desaparece.

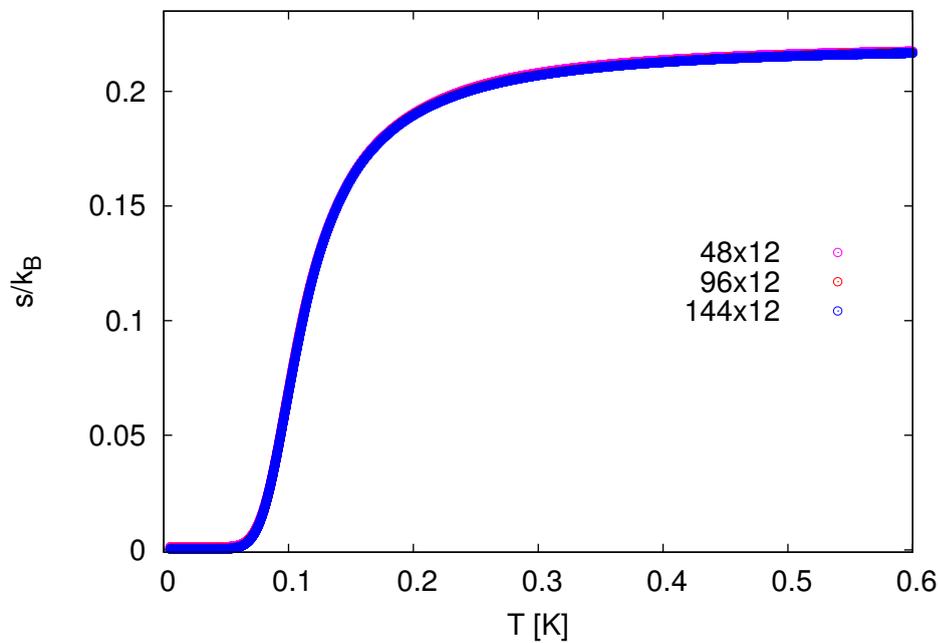


FIGURA 5.18: Entropía en función de la temperatura para redes de distinto ancho pero largo constante, calculada para una magnitud de campo de 0.05 T.

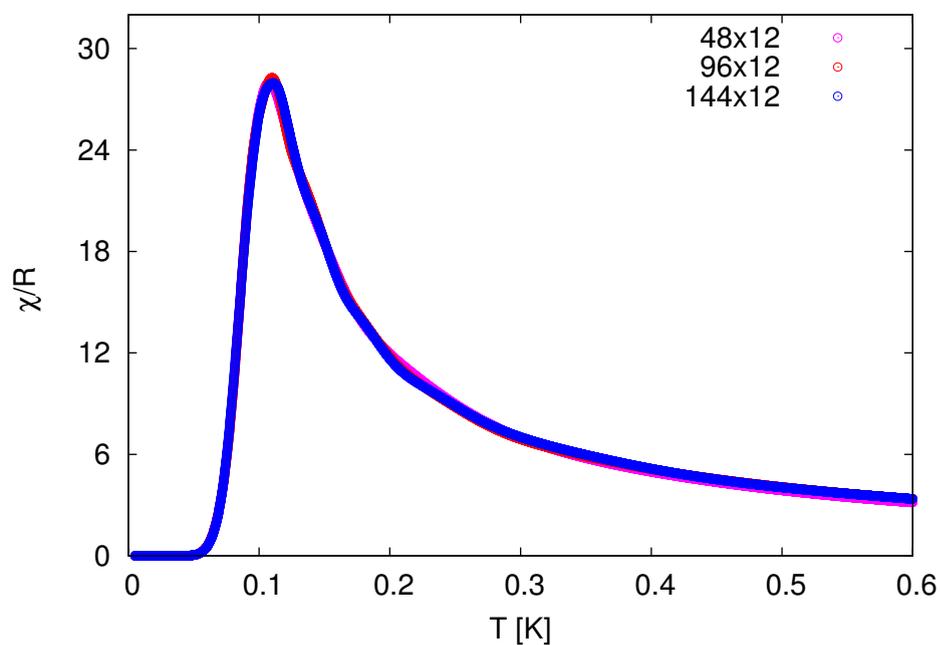


FIGURA 5.19: Cuando $N > L$, la susceptibilidad magnética regresa a la forma típicamente asimétrica de una transición de Kasteleyn, con el redondeo ocasionado por los efectos de tamaño finito.

5.4.6. Escaleo de tamaño finito

Bhattacharjee y Nagle [102] calcularon de manera exacta los efectos de tamaño finito para el *K-model* con condiciones periódicas de contorno. A través del método de expansiones asintóticas [103] obtuvieron una expresión para el calor específico del *K-model* en función del factor de forma $r = 2N^2/L^1$ y de la temperatura reducida. De acuerdo con su trabajo, el calor específico del modelo puede escribirse como

$$c_{N \times L} \approx k_B \mathcal{P}(\tau, r) \mathcal{M}^{1/2} \quad (5.13)$$

donde $\mathcal{M} = LN^2/4(L + N^2/2)$, $\tau = \mathcal{M}(T - T_1)/T_1$ y $\mathcal{P}(\tau, r)$ la función de escaleo.

Dada la analogía que presenta nuestro modelo magnético con el K-model, calculamos la función de escaleo $\mathcal{P}(\tau, r)$ para el calor específico de sistemas con distintos tamaños de red.

En la figura 5.20 se grafica $\mathcal{P}(\tau, r)$ a partir de los resultados obtenidos para nuestro modelo, para tamaños de redes igual factor de forma $r = 1/6$. Con el escaleo de la ecuación (5.13) el primer pico se ajusta con exactitud, pero no sucede lo mismo con los siguientes.

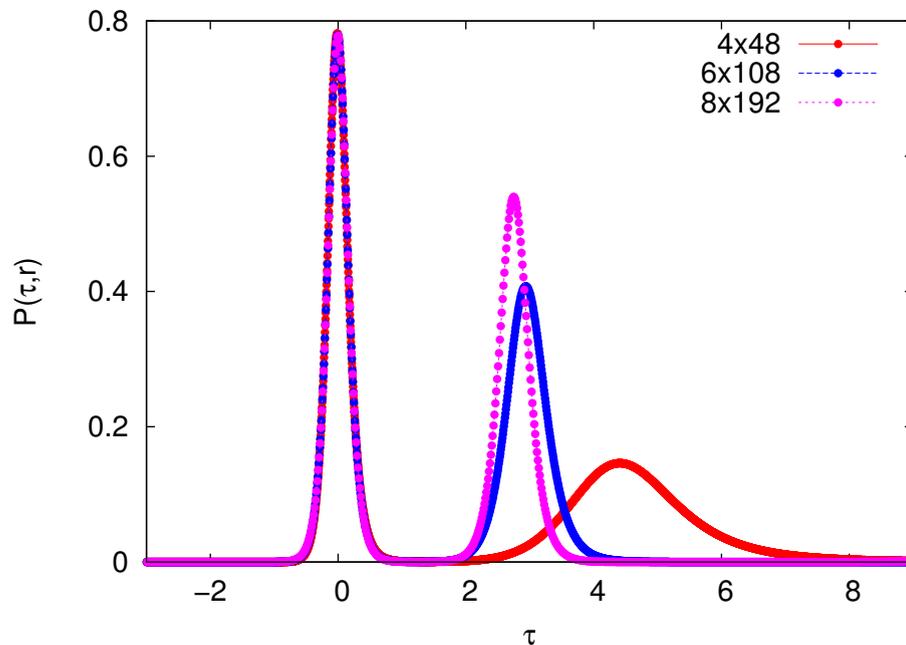


FIGURA 5.20: Escaleo según la expresión 5.13 para sistemas de factor de forma 1/6.

¹El factor de forma usual utilizado en investigaciones similares sobre dímeros en redes cuadradas [104] es $r = N/L$. En dichas redes, a diferencia del *K-model* y nuestro modelo magnético, las direcciones x e y son equivalentes.

Las figuras 5.21 y 5.22 muestran las funciones de escaleo para redes de factor de forma 1/2 y 1, respectivamente.

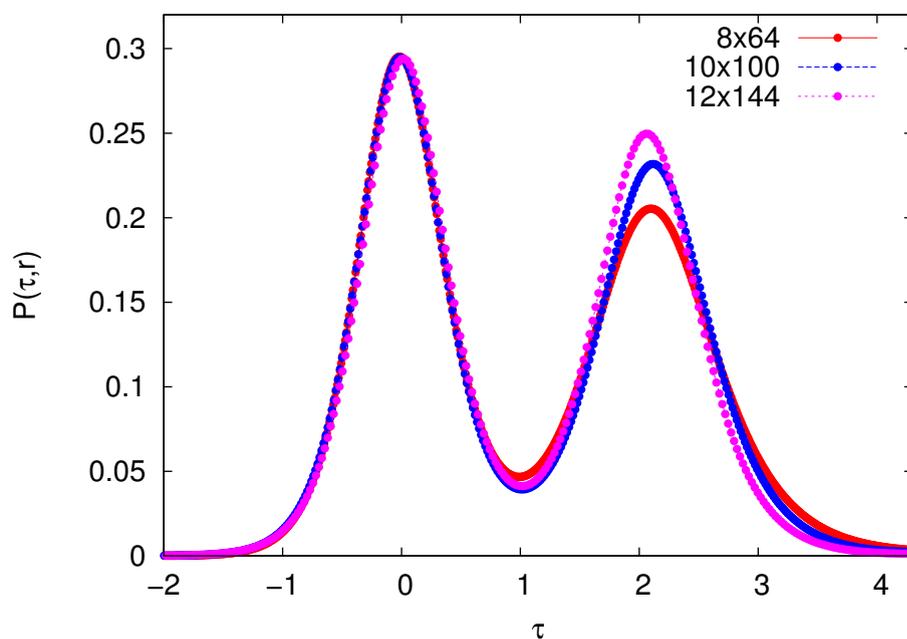


FIGURA 5.21: Escaleo según la expresión 5.13 para sistemas de factor de forma 1/2.

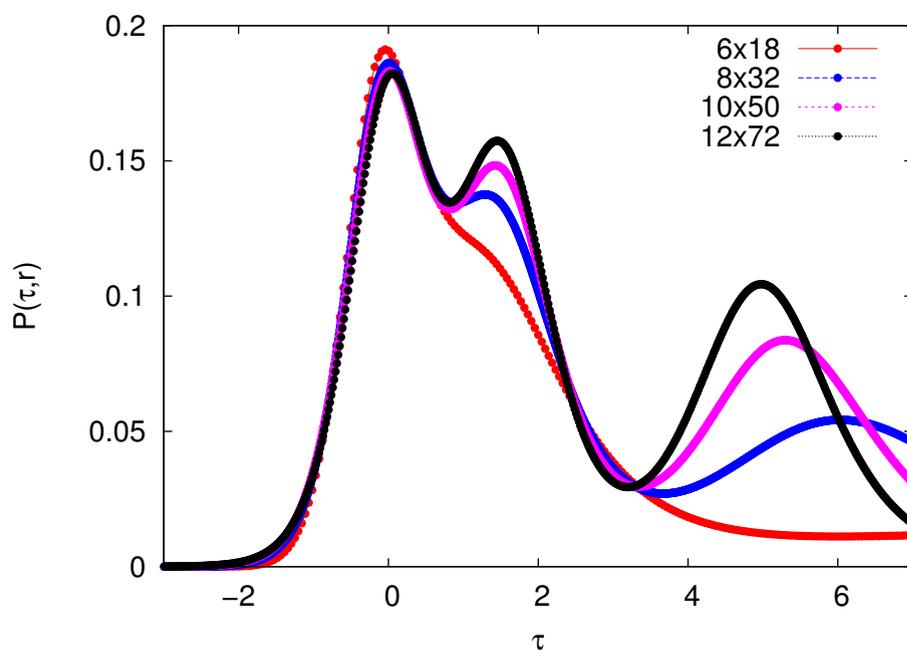


FIGURA 5.22: Escaleo según la expresión 5.13 para sistemas de factor de forma 1.

A partir de las figuras 5.20, 5.21 y 5.22 es posible apreciar que a medida que la dimensión perpendicular a la dirección del campo aumenta, el escaleo tiende a una

gráfica universal. En [105], K. Binder y J. S. Wang discuten la extensión de los modelos de escaleo de tamaño finito a distintos fenómenos anisotrópicos, partiendo del hecho de que la longitud de correlación, en los puntos críticos, diverge con exponentes diferentes en una dirección y en otra. En su trabajo remarcan el hecho de que para longitudes perpendiculares menores que 20 se producen desviaciones del escaleo, cualquiera sea la longitud paralela. Los altos costos computacionales que implican simular redes mayores a las expuestas en este capítulo nos obligan a relegar dicho trabajo a investigaciones futuras.

Capítulo 6

Discusión, conclusiones y perspectivas futuras

A lo largo de este trabajo de Tesis Doctoral estudiamos diversos sistemas frustrados haciendo uso de métodos de Monte Carlo, en particular el algoritmo de Wang-Landau.

El algoritmo de Wang-Landau [64, 65] permite obtener una estimación confiable de la densidad de estados de un sistema, de manera precisa y eficiente, en función de los parámetros que resulten adecuados para los sistemas que se desean estudiar. A partir de la densidad de estados del modelo se puede construir la función de partición y calcular las cantidades termodinámicas de interés, en rangos extensos de temperatura y campo magnético, con poco esfuerzo computacional.

Si bien los materiales de la familia de los hielos de spin han sido estudiados ampliamente, es la primera vez que se lo hace haciendo uso de este algoritmo. Las ventajas de este método por sobre los demás, que son expuestas en el Capítulo 3, son amplias y se resumen a continuación.

Si bien el método produce errores sistemáticos cuando el factor de modificación no es suficientemente pequeño, éstos son reducidos a medida que el algoritmo progresa. Se obtienen resultados con una alta precisión, que depende en gran parte del valor de corte del factor de modificación, f_{final} , y con una cantidad de ruido pequeña en comparación con los mismos resultados obtenidos a través de otros métodos. Esto permite un estudio detallado de cantidades sensibles, como la entropía y a partir de ésta la entropía residual, cuyo cálculo en simulaciones Monte Carlo convencionales implican la introducción de errores/indeterminaciones adicionales. La independencia de la temperatura y la secuencia de pasos que conforma el algoritmo impide que éste caiga en los mínimos de energía locales que pueda presentar el espacio de fases del modelo. La penalización de

los estados más probables confiere al método la capacidad de visitar todos los niveles posibles, incluso los de menor probabilidad.

Con respecto al estudio en particular del modelo de hielos de spin con interacciones a primeros vecinos (*nnSI*), la degeneración del estado fundamental (característica de los modelos de hielo) es apreciable directamente del resultado que arroja el algoritmo, debido a que la densidad de estados es justamente el número de microestados posibles que comprende un estado particular del sistema. Resulta natural entonces hacer un estudio de la entropía residual del *nnSI*, mediante un abordaje original como lo es el uso del algoritmo de Wang-Landau. Tal estudio arrojó resultados que están en acuerdo con las investigaciones previas [77].

En las secciones 3.3 y 3.4 se aplica al *nnSI* un campo magnético en las direcciones [111] y [100]. Los materiales reales que conforman la familia de los hielos de spin (entre los que se puede nombrar a los compuestos $Dy_2Ti_2O_7$ y $Ho_2Ti_2O_7$) han sido estudiados bajo la acción de un campo magnético tanto de manera experimental [20, 28, 42, 43] como computacional [43] y teórica [51–53].

La introducción del campo magnético externo en el estudio mediante el algoritmo de Wang-Landau no resulta dificultosa si se estima la densidad de estados en función de un segundo parámetro, en este caso la proyección de la magnetización en la dirección del campo, pero limita el estudio a tamaños de red pequeños, debido al gran incremento en el costo computacional.

En la sección 3.3 obtuvimos las curvas de entropía en función del campo magnético para distintas temperaturas, donde es posible observar que la entropía residual del estado fundamental se ve disminuida pero no eliminada por completo en presencia de un campo en la dirección [111]. Confirmamos además la predicción teórica de Moessner *et al.* [52] con respecto a la aparición de un pico en la entropía para campos altos. Este pico se relaciona con la cantidad de estados equivalentes que atraviesa el sistema cuando evoluciona desde la fase *kagomé-ice* a la *sat-ice*. Es necesario remarcar que el acceso a estas curvas es directo cuando se utiliza el algoritmo de Wang-Landau, mientras que resulta engorroso mediante técnicas de Monte Carlo convencionales.

En la sección 3.4 estudiamos las características fundamentales de una transición de fase exótica que tiene lugar cuando el sistema se encuentra bajo los efectos de un campo en la dirección [100]. Con el nombre de *transición de Kasteleyn tridimensional*, se trata de una transición de fase topológica que ocurre entre dos estados del sistema que no presentan defectos. Si bien fue estudiada anteriormente [57, 58], en esta sección confirmamos la dependencia lineal de la temperatura crítica con el campo magnético

restringiendo nuestros cálculos a configuraciones del sistema libres de defectos. Advertimos también que el algoritmo brinda el acceso a cantidades termodinámicas imposibles usando otros métodos, como es el caso de la energía libre en función de la magnetización, que nos permite estudiar en detalle la naturaleza de la transición de fase, y confirmar que no pertenece a las clases de primer ni segundo orden, sino a un híbrido que presenta características de ambas.

Nuevamente mediante la utilización del algoritmo de Wang-Landau, en la sección 3.5 estimamos la densidad de estados de un sistema que presenta un fenómeno de orden por desorden, y confirmamos que el número de estados accesibles, visto en el espacio de fases, presenta zonas *anormales*, que están relacionadas con el fenómeno de orden por desorden.

En el Capítulo 4 aprovechamos las ventajas del algoritmo para hacer un estudio detallado de la dependencia de la entropía residual de modelos de hielo con el tamaño del sistema, teniendo en cuenta distintas topologías: estudiamos redes cuadradas, cúbicas y hexagonales. En todas se confirma una dependencia lineal de la entropía residual con la inversa del tamaño de la red, y la tendencia al valor exacto en el caso de la red cuadrada [76] y al valor estimado más preciso en el caso de cúbica y hexagonal [77]. No encontramos diferencias apreciables entre estas últimas, debido al alto costo computacional que conllevan las redes de gran tamaño. En el mismo capítulo además estudiamos los efectos de borde en la entropía residual de cristales finitos bidimensionales (red cuadrada), cuyo resultado acuerda con el teórico presentado por Suzuki en [91], y observamos los efectos producidos al imponer distintas condiciones de contorno al sistema. Encontramos que la superficie de la red tiene un aporte muy importante a la entropía residual de los modelos de hielo. Caracterizamos dicho aporte mediante la comparación de la entropía residual de redes con condiciones de contorno, periódicas, semiperiódicas, semiantiperiódicas y abiertas. Observamos, además, oscilaciones en la entropía residual de los sistemas con condiciones periódicas y antiperiódicas para valores pequeños de L , que ponen en evidencia las correlaciones del estado fundamental.

Por último, en el Capítulo 5, retomamos el trabajo de Grigera y Hooley [94] en un sistema de hielo bidimensional para estudiar los efectos que la anisotropía de forma tiene sobre la naturaleza de la transición de fase que ocurre cuando el sistema se encuentra bajo la acción de un campo magnético. Encontramos que la transición, que en sistemas isotrópicos es una transición de Kasteleyn bidimensional, se convierte en una sucesión de transiciones de primer orden cuando el sistema se alarga en la dirección del campo magnético. Al igual que en el Capítulo 3, aprovechamos las ventajas del algoritmo de Wang Landau para distinguir los efectos que produce la aparición de defectos en la red, en forma de plaquetas que no cumplen con la regla del hielo. También calculamos

energía libre en función de la magnetización (que actúa como parámetro de orden en el sistema) y observamos que la evolución del mínimo en dicha curva está íntimamente relacionada con la cantidad de cadenas de magnetización negativa presentes. En la parte final del del Capítulo aplicamos a nuestro modelo los estudios de Bhattacharjee y Nagle [102] en escaleo de tamaño finito en sistemas anisotrópicos. Si bien el tamaño de los sistemas simulados no nos permiten obtener una gráfica universal independiente del tamaño, observamos que existe una tendencia a ello a medida que aumenta la dimensión perpendicular al campo. Queda pendiente la simulación de tamaños mayores, que será abordada en futuras investigaciones, para la confirmación del ajuste de nuestro modelo al *K-model* estudiado por Bhattacharjee y Nagle.

En resumen, a lo largo de esta tesis se realizó un estudio numérico de un modelo de hielo de spin tridimensional, y de propiedades generales de la entropía residual de modelos de hielo en diversas redes con distintas condiciones de contorno. El uso de algoritmos del tipo Wang-Landau, que permiten el cálculo directo de la densidad de estados del sistema, resultó muy conveniente dado que arroja resultados directos sobre cantidades de interés en estos modelos, y presenta ventajas frente a otros métodos en cuanto a los posibles problemas relacionados con mínimos locales de energía, que son característicos de sistemas frustrados. Durante el desarrollo del trabajo se introdujeron además dos innovaciones en el algoritmo: la primera, el uso selectivo de estados a posteriori de la simulación (como se vio en los capítulos 3 y 5 para el estudio de la transición de Kasteleyn); la segunda, el uso en sistemas sin Hamiltonianos, con índices basados en condiciones globales del sistema, utilizado en el capítulo 4. Concluimos que el uso de este tipo de algoritmos, en combinación con simulaciones del tipo Metrópolis, resulta de gran utilidad en el estudio de sistemas magnéticos frustrados.

Durante el desarrollo de la presente Tesis Doctoral fueron publicados algunos de los resultados expuestos en el Capítulo 3, en las referencias [72] y [73], y se encuentran en preparación otros dos trabajos relativos a los estudios detallados en los capítulos 4 y 5.

Bibliografía

- [1] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford, 2001.
- [2] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer, 2007.
- [3] C. Lacroix, P. Mendels, and F. Mila. *Introduction to Frustrated Magnetism*. Springer, 2010.
- [4] J. Vannimenus and G. Toulouse. Theory of the frustration effect. II. Ising spins on a square lattice. *J. Phys. C.*, 10(18), 1977.
- [5] J. Villain. Insulating spin glasses. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 33(1), 1979.
- [6] H. T. Diep. *Frustrated Spin Systems*. World Scientific, 2004.
- [7] A. P. Ramirez. Geometric frustration: Magic moments. *Nature*, 421(6922), 2003.
- [8] G. H. Wannier. Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net. *Phys. Rev.*, 79(2), 1950.
- [9] K. Kano and S. Naya. Antiferromagnetism. The Kagome Ising Net. *Progr. Theor. Phys.*, 10(2), 1953.
- [10] P. Azaria, H. T. Diep, and H. Giacomini. Coexistence of order and disorder and reentrance in an exactly solvable model. *Phys. Rev. Lett.*, 59(15), 1987.
- [11] R. Moessner and J. T. Chalker. Properties of a classical spin liquid: The Heisenberg pyrochlore antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 1998.
- [12] R. Moessner and J. T. Chalker. Low-temperature properties of classically frustrated antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, 58, 1998.
- [13] B. S. Shastry. Spin ice and other frustrated magnets on the pyrochlore lattice. *Physica B: Condensed Matter*, 329–333, Part 2, 2003. Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics.

- [14] S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras, and J. N. Reimers. Order by disorder in an anisotropic pyrochlore lattice antiferromagnet. *J. Appl. Phys.*, 75(10), 1994.
- [15] H. T. Diep, M. Debauche, and H. Giacomini. Exact solution of an anisotropic centered honeycomb Ising lattice: Reentrance and partial disorder. *Phys. Rev. B*, 43(10), 1991.
- [16] G. André, R. Bidaux, J. P. Carton, R. Conte, and L. de Seze. Frustration in periodic systems: exact results for some 2D Ising models. 40, 1979.
- [17] J. Villain, R. Bidaux, J. P. Carton, and R. Conte. Order as an effect of disorder. *J. Phys. France*, 41(11), 1980.
- [18] A. P. Ramirez. Strongly geometrically frustrated magnets. *Annual Review of Materials Science*, 24(1), 1994.
- [19] R. Moessner. Magnets with strong geometric frustration. *Can. J. Phys.*, 79(11-12), 2001.
- [20] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske, and K. W. Godfrey. Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore $Ho_2Ti_2O_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 79, 1997.
- [21] M. Harris. Condensed-matter physics: Taking the frustration out of ice. *Nature*, 399(6734).
- [22] K. Matsuhira, Y. Hinatsu, K. Tenya, and T. Sakakibara. Low temperature magnetic properties of frustrated pyrochlore ferromagnets $Ho_2Sn_2O_7$ and $Ho_2Ti_2O_7$. *J. Phys. Condens. Matter*, 12(40), 2000.
- [23] H. Kadowaki, Y. Ishii, K. Matsuhira, and Y. Hinatsu. Neutron scattering study of dipolar spin ice $Ho_2Sn_2O_7$: frustrated pyrochlore magnet. *Phys. Rev. B*, 65(14), 2002.
- [24] R. G. Melko and M. J. P. Gingras. Monte Carlo studies of the dipolar spin ice model. *J. Phys. Condens. Matter*, 16(43), 2004.
- [25] S. T. Bramwell T. and M. J. P. Gingras. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials. 294(5546), 2001.
- [26] P. W. Anderson. Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites. *Phys. Rev.*, 102, 1956.
- [27] S. T. Bramwell and M. J. Harris. Frustration in Ising-type spin models on the pyrochlore lattice. *J. Phys. Condens. Matter*, 10(14), 1998.

- [28] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry. Zero-point entropy in ‘spin ice’. *Nature*, 399(6734).
- [29] R. Siddharthan, B. S. Shastry, A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, and S. Rosenkranz. Ising pyrochlore magnets: Low-temperature properties, ice rules, and beyond. *Phys. Rev. Lett.*, 83, 1999.
- [30] R. Siddharthan, B. S. Shastry, and A. P. Ramirez. Spin ordering and partial ordering in holmium titanate and related systems. *Phys. Rev. B*, 63, 2001.
- [31] S. T. Bramwell, M. J. Harris, B. C. den Hertog, M. J. P. Gingras, J. S. Gardner, D. F. McMorrow, A. R. Wildes, A. L. Cornelius, J. D. M. Champion, R. G. Melko, and T. Fennell. Spin correlations in $Ho_2Ti_2O_7$: A Dipolar Spin Ice System. *Phys. Rev. Lett.*, 87, 2001.
- [32] A. L. Cornelius and J. S. Gardner. Short-range magnetic interactions in the spin-ice compound $Ho_2Ti_2O_7$. *Phys. Rev. B*, 64, 2001.
- [33] R. Higashinaka, H. Fukazawa, D. Yanagishima, and Y. Maeno. Specific heat of $Dy_2Ti_2O_7$ in magnetic fields: comparison between single-crystalline and polycrystalline data. *J. Phys. Chem. Solids*, 63(6-8), 2002.
- [34] B. Klemke, M. Meissner, P. Strehlow, K. Kiefer, S. A. Grigera, and D. A. Tennant. Thermal relaxation and heat transport in the spin ice material $Dy_2Ti_2O_7$. *Journal of Low Temperature Physics*, 163(5-6), 2011.
- [35] J. D. Bernal and R. H. Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.*, 1(8), 1933.
- [36] W. F. Giauque and M. F. Ashley. Molecular rotation in ice at 10 K. free energy of formation and entropy of water. *Phys. Rev.*, 43(1), 1933.
- [37] L. Pauling. The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, 57(12), 1935.
- [38] L. Pauling. *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, volume 18. Cornell university press, 1960.
- [39] W. F. Giauque and J. W. Stout. The Entropy of Water and the Third Law of Thermodynamics. The Heat Capacity of Ice from 15 to 273 K. *J. Am. Chem. Soc.*, 58(7), 1936.
- [40] B. C. den Hertog and M. J. P. Gingras. Dipolar interactions and origin of spin ice in Ising pyrochlore magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 2000.

- [41] S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras, P. C. W. Holdsworth, and H. T. Diep. *Frustrated Spin Systems*. 2004.
- [42] R. Higashinaka, H. Fukazawa, D. Yanagishima, and Y. Maeno. Specific heat of $Dy_2Ti_2O_7$ in magnetic fields: comparison between single-crystalline and polycrystalline data. *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 2002. Proceedings of the 8th {ISSP} International Symposium.
- [43] H. Fukazawa, R. Melko, R. Higashinaka, Y. Maeno, and M. Gingras. Magnetic anisotropy of the spin-ice compound $Dy_2Ti_2O_7$. *Phys. Rev. B*, 65(5), 2002.
- [44] M. J. Harris, S. T. Bramwell, P. C. W. Holdsworth, and J. D. M. Champion. Liquid-gas critical behavior in a frustrated pyrochlore ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 81(20), 1998.
- [45] K. Matsuhira, Z. Hiroi, T. Tayama, S. Takagi, and T. Sakakibara. A new macroscopically degenerate ground state in the spin ice compound $Dy_2Ti_2O_7$ under a magnetic field. *J. Phys. Condens. Matter*, 14(29), 2002.
- [46] Magnetocaloric effect study on the pyrochlore spin ice compound $Dy_2Ti_2O_7$ in a [111] magnetic field. 73(10), 2004.
- [47] Z. Hiroi, K. Matsuhira, S. Takagi, T. Tayama, and T. Sakakibara. Specific heat of Kagomé Ice in the pyrochlore oxide $Dy_2Ti_2O_7$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72(2), 2003.
- [48] T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi, K. Matsuhira, and S. Takagi. Observation of a liquid-gas-type transition in the pyrochlore spin ice compound $Dy_2Ti_2O_7$ in a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 90(20), 2003.
- [49] Y. Tabata, H. Kadowaki, K. Matsuhira, Z. Hiroi, N. Aso, E. Ressouche, and B. Fak. Kagomé ice state in the dipolar spin ice $Dy_2Ti_2O_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 97(25), 2006.
- [50] D. Slobinsky, C. Castelnovo, R. A. Borzi, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, R. Moessner, and S. A. Grigera. Unconventional magnetization processes and thermal runaway in spin-ice $Dy_2Ti_2O_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 105(26), 2010.
- [51] S. V. Isakov, K. S. Raman, R. Moessner, and S. L. Sondhi. Magnetization curve of spin ice in a [111] magnetic field. *Phys. Rev. B*, 70, 2004.
- [52] R. Moessner and S. L. Sondhi. Theory of the [111] magnetization plateau in spin ice. *Phys. Rev. B*, 68, 2003.
- [53] M. Udagawa, M. Ogata, and Z. Hiroi. Exact result of ground-state entropy for Ising pyrochlore magnets under a magnetic field along [111] axis. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71(10), 2002.

- [54] M. E. Fisher. Statistical mechanics of dimers on a plane lattice. *Phys. Rev.*, 124, 1961.
- [55] D. J. P. Morris, D. A. Tennant, S. A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K. C. Rule, J.U. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, and R. S. Perry. Dirac strings and magnetic monopoles in the spin ice $Dy_2Ti_2O_7$. *Science*, 326(5951), 2009.
- [56] M. L. Baez and R. A. Borzi. The 3D Kasteleyn transition in dipolar spin ice: a numerical study with the conserved monopoles algorithm. *J. Phys. Condens. Matter*, 29(5), 2017.
- [57] L. D. C. Jaubert, J. T. Chalker, P. C. W. Holdsworth, and R. Moessner. Three-Dimensional Kasteleyn Transition: Spin ice in a [100] field. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 2008.
- [58] L. D. C. Jaubert, J. T. Chalker, P. C. W. Holdsworth, and R. Moessner. The Kasteleyn transition in three dimensions: Spin ice in a [100] field. *J. Phys. Conf. Ser.*, 145(1), 2009.
- [59] P. W. Kasteleyn. Dimer statistics and phase transitions. *J. Math. Phys.*, 4(2), 1963.
- [60] Somendra M. Bhattacharjee, John F. Nagle, David A. Huse, and Michael E. Fisher. Critical behavior of a three-dimensional dimer model. *J. Stat. Phys.*, 32(2), 1983.
- [61] M. E. J. Newman and G. T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press.
- [62] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley & sons, 1987.
- [63] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6), 1953.
- [64] F. Wang and D. P. Landau. Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram. *Phys. Rev. E*, 64, 2001.
- [65] F. Wang and D. P. Landau. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 2001.
- [66] G.M. Torrie and J.P. Valleau. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. *J. Compu. Phys.*, 23(2), 1977.

- [67] B. A. Berg and T. Neuhaus. Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 68(1), 1992.
- [68] S. Papanikolaou and J. J. Betouras. First-order versus unconventional phase transitions in three-dimensional dimer models. *Phys. Rev. Lett.*, 104, 2010.
- [69] T. Wust and D.P. Landau. The HP model of protein folding: A challenging testing ground for Wang-Landau sampling. *Computer Physics Communications*, 179, 2008.
- [70] R. E. Belardinelli and V. D. Pereyra. Fast algorithm to calculate density of states. *Phys. Rev. E*, 75, 2007.
- [71] R. E. Belardinelli. *Estudios de Adsorción Superficial y Otros Problemas de la Mecánica Estadística. Un Nuevo Método para el Cálculo de la Función Densidad de Estado*. PhD thesis, 2007.
- [72] M. V. Ferreyra, G. Giordano, R. A. Borzi, J. J. Betouras, and S. A. Grigera. Thermodynamics of the classical spin-ice model with nearest neighbour interactions using the Wang-Landau algorithm. *The European Physical Journal B*, 89(2), 2016.
- [73] P. C. Guruciaga, M. Tarzia, M. V. Ferreyra, L. F. Cugliandolo, S. A. Grigera, and R. A. Borzi. Field-tuned order by disorder in frustrated ising magnets with antiferromagnetic interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 117, 2016.
- [74] D. Pomaranski, L. R. Yaraskavitch, S. Meng, K. A. Ross, H. M. L. Noad, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, and J. B. Kycia. Absence of pauling/'s residual entropy in thermally equilibrated $Dy_2Ti_2O_7$. *Nature Physics*, 9, 2013.
- [75] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth. *Physics of ice*. Oxford University Press, 1999.
- [76] E. H. Lieb. Residual entropy of square ice. *Phys. Rev.*, 162, 1967.
- [77] J. F. Nagle. Lattice statistics of hydrogen bonded crystals. I. The residual entropy of ice. *J. Math. Phys.*, 7(8), 1966.
- [78] E. A. DiMarzio and F. H. Stillinger. Residual entropy of ice. *J. Chem. Phys.*, 40(6), 1964.
- [79] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature*, 451(7174), 2008.
- [80] J. F. Nagle. Lipid bilayer phase transition: density measurements and theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 70(12), 1973.

- [81] J. F. Nagle. Critical points for dimer models with $3/2$ -order transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 34(18), 1975.
- [82] J. F. Nagle, C. S. O. Yokoi, and S. M. Bhattacharjee. Dimer models on anisotropic lattices. *Phase transitions and critical phenomena*, 13, 1989.
- [83] L. D. Jaubert. *Topological Constraints and Defects in Spin Ice*. PhD thesis, 2009.
- [84] P. C. Guruciaga, S. A. Grigera, and R. A. Borzi. Monopole ordered phases in dipolar and nearest-neighbors Ising pyrochlore: From spin ice to the all-in–all-out antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 90(18), 2014.
- [85] R. K. Baxter. *Exactly solved models in statistical mechanics*. London: Academic Press Inc., 1982.
- [86] J. C. Slater. Theory of the transition in KH_2PO_4 . *J. Chem. Phys.*, 9(1), 1941.
- [87] B. Sutherland. Exact solution of a two-dimensional model for hydrogen-bonded crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 19(3), 1967.
- [88] O. A. Petrenko, M. R. Lees, and G. Balakrishnan. Magnetization process in the spin-ice compound $Ho_2Ti_2O_7$. *Phys. Rev. B*, 68, 2003.
- [89] C. P. Herrero and R. Ramírez. Configurational entropy of ice from thermodynamic integration. *Chem. Phys. Lett.*, 568-569, 2013.
- [90] C. P. Herrero and R. Ramírez. Configurational entropy of hydrogen-disordered ice polymorphs. *J. Chem. Phys.*, 140(23), 2014.
- [91] Y. Suzuki. Disorder entropy of ice. *Contributions from the Institute of Low Temperature Science*, 21, 1966.
- [92] Y. Suzuki. On disorder entropy of ice. *Physics of Snow and Ice: proceedings.*, 1(1), 1967.
- [93] P.W. Kasteleyn. The statistics of dimers on a lattice. *Physica*, 27(12), 1961.
- [94] S. A. Grigera and C. A. Hooley. A 2-D spin-ice model exhibiting a Kasteleyn transition. *arXiv preprint arXiv:1607.04657*, 2016.
- [95] Y. Qi, T. Brintlinger, and J. Cumings. Direct observation of the ice rule in an artificial kagome spin ice. *Phys. Rev. B*, 77(9), 2008.
- [96] L. A. Mól, R. L. Silva, R. C. Silva, A. R. Pereira, W. A. Moura-Melo, and B. V. Costa. Magnetic monopole and string excitations in two-dimensional spin ice. *J. Appl. Phys.*, 106(6), 2009.

-
- [97] E. Mengotti, L. J. Heyderman, A. Fraile Rodríguez, F. Nolting, R. V. Hügli, and H.-B. Braun. Real-space observation of emergent magnetic monopoles and associated Dirac strings in artificial kagome spin ice. *Nature Physics*, 7(1), 2010.
- [98] G.-W. Chern and O. Tchernyshyov. Magnetic charge and ordering in kagome spin ice. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 370(1981), 2012.
- [99] Y. W. and O. Tchernyshyov. Quantum strings in quantum spin ice. *Phys. Rev. Lett.*, 108(24), 2012.
- [100] H. N. V. Temperley and M. E. Fisher. Dimer problem in statistical mechanics-an exact result. *Philosophical Magazine*, 6(68), 1961.
- [101] B. M. McCoy and T. T. Wu. *The Two Dimensional Ising Model*. Harvard University, 1973.
- [102] S. M. Bhattacharjee and J. F. Nagle. Finite-size effect for the critical point of an anisotropic dimer model of domain walls. *Phys. Rev. A*, 31(5), 1985.
- [103] N. G. De Bruijn. Asymptotic methods in analysis. 1981, 1981.
- [104] A. E. Ferdinand. Statistical mechanics of dimers on a quadratic lattice. *J. Math. Phys.*, 8(12), 1967.
- [105] K. Binder and J.-S. Wang. Finite-size effects at critical points with anisotropic correlations: Phenomenological scaling theory and monte carlo simulations. *J. Stat. Phys.*, 55(1-2), 1989.