



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE MATERIALES
DE TRANSICIÓN DE ESPÍN

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

ALEJANDRO HERNÁNDEZ DE LA VEGA

DIRECTOR:

DR. RICARDO ATAHUALPA SOLÓRZANO KRAEMER



Ciudad de México, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*HAMLET. I could be bounded in a nutshell and count myself a king of infinite space.
(2,2, 11).*

Agradecimientos

A mis padres y mi hermano.

Resumen

Spin crossover transition have a great impact on the physical properties of materials, as they can influence their optical, electric and magnetic properties, showing also pronounced hysteresis. This leads to possible technological applications such as memory devices, screen displays, and molecular switches due to the bistability between the high and low spin state within the hysteresis loop. In this thesis, we study crossover materials through Monte-Carlo simulations with a code programmed in the JULIA language, this code is independent of the Hamiltonian and the geometry of the system. With this code, we were able to reproduce the results obtained in simulations on an Insing-like temperature-dependent model (Wajnflasz model). Moreover, in this thesis, we propose an original and general model, with wich we not only were capable of reproducing the results of the known Wajnflasz model but also obtained and explained experimental results that, as far as we have searched, haven't been explained theoretically with computer simulations. With the proposed model, we were able to simulate every spin-crossover transition reported to this day (i.e. gradual, sudden, with hysteresis, stepwise, incomplete to the high spin state and incomplete to the low spin state). We characterized the transitions given the values of the parameters J , Δ and C in this new model, with J a parameter related to the bond energy, Δ the energy difference between the low and high spin state and C a parameter that regulates the change in energy when the material is deformed. When J is very small, there is no sudden transition, but a gradual one instead. Depending on the values of the C parameter, we obtained step-wise transitions and if both C and Δ are very small, we have incomplete transitions. Finally, this work explains the reason why different morphologies (i.e. the different crystal structures for a given substance) present different spin-crossover transitions, an issue that, according to the literature, is still an unsolved problem to this day.

Las transiciones de espín repercuten de gran manera sobre las propiedades físicas de los materiales, cambian sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas, observándose también el fenómeno de histéresis. Esto eleva su interés en aplicaciones tecnológicas, como la fabricación de memorias digitales, pantallas e incluso interruptores moleculares, debido a la biestabilidad de los estados de alto y bajo espín presentes en el ciclo de histéresis. En esta tesis se estudian los materiales de transición de espín a través de simulaciones de Monte Carlo con un código programado en el lenguaje JULIA, este código es independiente tanto de la geometría del sistema como del hamiltoniano. Con dicho código fue posible replicar resultados previamente

obtenidos simulando sobre un modelo tipo Ising dependiente de la temperatura (modelo Wajnflasz). Además, en esta tesis también se propone un modelo general y original con el que no solo se lograron reproducir resultados del conocido modelo de Wajnflasz, sino también fue posible obtener y explicar resultados experimentales, que hasta donde pudimos revisar no han sido explicados de manera teórica o computacional. Con el modelo propuesto se logró simular todos los tipos de transiciones de espín reportadas por la literatura (i.e. transiciones graduales, abruptas, con histéresis, escalonadas, incompletas hacia el estado de bajo espín e incompletas hacia el estado de alto espín). Se caracterizó las transiciones dados los valores de los parámetros J , Δ y C en el modelo propuesto, con J un parámetro relacionado a la energía de enlace, Δ la diferencia de energía entre los estados de alto y bajo espín y C un parámetro que mide el cambio de energía al deformar el material. Cuando J es muy pequeño, no se da transición abrupta, sino gradual. Dependiendo del valor del parámetro C se obtienen transiciones escalonadas y si tanto C como Δ son muy pequeñas, se obtienen transiciones incompletas. Finalmente, este trabajo logra dar una explicación de por qué distintas morfologías (siendo estos las distintas estructuras cristalinas para una misma sustancia) presentan diferentes transiciones de espín, cuestión que se ha indicado en la literatura, sigue siendo un problema abierto hoy en día.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Materiales de alto espín	2
1.3. Modelo de Ising y Transiciones de Fase	3
1.4. Modelo Propuesto y Polimorfismo	4
1.5. Estructura de la tesis	4
2. Materiales de Transición de Espín	7
2.1. Introducción	7
2.2. Métodos experimentales de estudio	8
2.2.1. Medición de la susceptibilidad magnética	8
2.2.2. Cristalografía con Rayos X	8
2.2.2.1. Redes de Bravais	9
2.2.2.2. Difracción	10
2.2.3. Espectroscopia Raman	13
2.2.3.1. Vibración de moléculas diatómicas	14
2.2.4. Espectroscopia Mössbauer	17
2.2.5. Calorimetría	19
2.3. Perturbaciones (ópticas, térmicas, bariónicas)	20
2.4. Polimorfismo	21
2.5. Aplicaciones	22
3. Modelo	23
3.1. El modelo de Ising en 1D	24
3.1.1. Paramagnetismo	25
3.1.2. Modelo de Ising en 1 dimensión con condiciones periódicas a la frontera.	27
3.1.3. Función de correlación para el modelo de Ising en 1 dimensión sin campo magnético externo	30
3.2. Modelo de Ising en 2D	32
3.2.1. Susceptibilidad Magnética	35
3.2.2. Calor específico	37
3.2.3. Función de correlación	38
3.3. Generalizaciones del modelo de Ising	39

ÍNDICE GENERAL

3.3.1. Modelo tipo Ising y dependencia de la temperatura	40
3.4. Modelo propuesto	43
4. Método de estudio y detalles de la simulación	47
4.1. Algoritmos de Monte Carlo	47
4.1.1. Cadenas de Markov	48
4.1.2. Algoritmo de Metrópolis	49
4.1.3. Algoritmo de Wang-Landau	51
4.2. Detalles de la simulación	52
4.2.1. Tamaño de la red y tiempo de termalización	52
4.2.2. Tipos de Interacciones	53
5. Resultados	55
5.1. Termalización	55
5.2. Modelo con interacciones térmicas	58
5.3. Modelo con deformación de la red	60
6. Conclusiones	67
6.1. Conclusiones generales	67
6.2. Trabajo futuro	68
6.2.1. Algoritmo de Wang-Landau	68
6.2.2. Estudio de fluctuaciones	68
6.2.3. Modificaciones a la red	69
6.2.4. Interacciones a segundos vecinos	69
6.2.5. Modificación al modelo propuesto	69
A. Apéndice	71
A.1. Código	71
Bibliografía	75

Introducción

1.1. Motivación

El estudio y entendimiento, tanto teórica como experimentalmente, de las propiedades de los materiales, así como de los fenómenos que las alteran, es el principal motor del desarrollo tecnológico. Por ejemplo, en la historia de la humanidad, el aprendizaje del manejo de los metales conllevó desarrollos tecnológicos de alto impacto. Se separan las edades de la historia de la humanidad con respecto a su habilidad para manejar distintos materiales, e.g. “edad de piedra”, “edad de bronce” y actualmente la llamada “edad de Silicio”. Hoy la comprensión de materiales cerámicos ha llevado al desarrollo de semiconductores, básicos en la electrónica usada todos los días. Actualmente una de las propiedades más importantes a estudiarse son las propiedades termodinámicas. Ejemplo de esto se ve en los materiales vítreos como los plásticos o compuestos de silicio usados en micro-componentes [1]. Se prevé además, que propiedades ópticas puedan ser usadas para sustituir la electrónica [2], de hecho ya se usan algunas de estas propiedades en las fibras ópticas.

Además de las propiedades termodinámicas y ópticas, las propiedades magnéticas han tomado mucho interés en los últimos años. Prueba de esto es la cantidad de premios Nobel, por un lado asociados a fenómenos magnéticos, por ejemplo, el descubrimiento de los superconductores [3] (los cuales presentan efecto Meissner), la magnetorresistencia Gigante [4], en esta dirección, uno se puede preguntar sobre materiales que presenten nuevas propiedades magnéticas, o bien cambios en su propiedades ópticas, termodinámicas, mecánicas, etc, al variar un campo magnético. Por otro lado está el premio Nobel en química de 1968, otorgado Lars Onsager por el descubrimiento de las relaciones que llevan su nombre, fundamentales en la termodinámica de los procesos irreversibles [5]. Onsager también aportó una importantísima contribución al estudio de los materiales magnéticos, al dar una solución exacta al modelo de Ising en dos dimensiones [6].

Con esto en mente, en lo que corresponde a esta tesis, nos enfocaremos al estudio de un fenómeno presente en materiales metálicos. Este fenómeno es el de la transición de espín, que como veremos, tiene un gran impacto en las propiedades físicas de los materiales en los que se presenta (denominándose éstos como materiales de transición de espín).

1.2. Materiales de alto espín

Se dice que un sistema atraviesa una transición de espín cuando se da un reordenamiento electrónico de un estado de alto espín a bajo espín (o viceversa), teniendo que un estado de alto espín es aquel en donde la energía de separación del cristal Δ es menor que la energía de repulsión P que experimentan los electrones entre sí, teniendo como consecuencia que los electrones de la capa d sigan la regla de Hund (ver figura 1.1). En contraste, el estado de bajo espín se da cuando $\Delta > P$ ya que en este caso los electrones tienden a ocupar los niveles orbitales de menor energía [7].

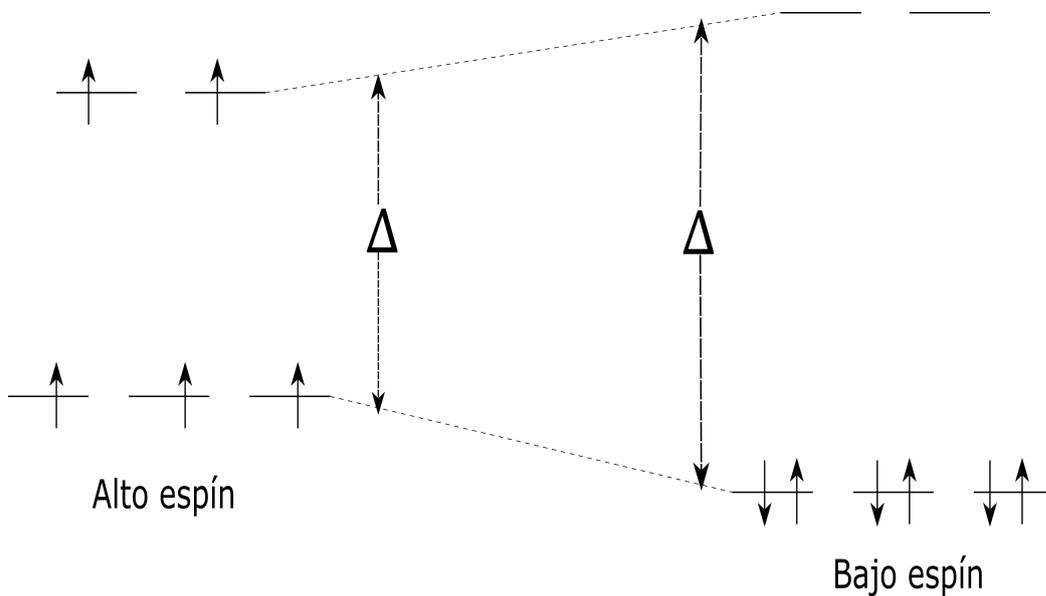


Figura 1.1: Se tiene el estado de bajo espín cuando $\Delta > P$ y el estado de alto espín cuando $\Delta < P$.

En materiales donde $\Delta \approx P$ el estado de espín depende de factores externos, como pueden ser la presión[8], temperatura [9, 10, 11] o incluso la incidencia de radiación electromagnética [12, 13, 14], por lo que en estos casos, la transición de espín puede ser detectable, reversible y sobre todo controlable. Esto implicaría que al hacer cambios externos, como la temperatura o la incidencia de radiación electromagnética, las propiedades magnéticas del material cambiarían. Sin duda, tener materiales que cambian sus propiedades magnéticas de forma controlada es de sumo interés para posibles aplicaciones tecnológicas. Ejemplos de estas aplicaciones son la fabricación de monitores, dispositivos de almacenamiento de datos, interruptores moleculares [15] y otras que quizá no hemos considerado. El caso de los interruptores moleculares es especialmente atractivo, porque podría reducir de forma considerable la escala en la electrónica.

El estudio de los materiales de transición de espín puede darse desde el ámbito experimental o desde el ámbito teórico. Experimentalmente se ha visto que las transiciones de espín pueden ser graduales[16], abruptas[17], escalonadas[18, 19], incompletas[20] y con [21, 22] o sin histéresis[23], estudiándose con distintos métodos (de los cuales se hará una revisión en el

siguiente capítulo) las distintas propiedades físicas antes y después de la transición. Además transiciones de espín tienen un gran impacto en las propiedades físicas del material, cambiando su color [24], resistencia eléctrica [25], momento magnético [26], constante dieléctrica [27] o su estructura cristalina [28].

Desde el punto de vista teórico, las transiciones de espín se han estudiado sobre todo computacionalmente debido a las dificultades para resolverse de manera analítica los distintos modelos. Para resolver los distintos modelos que se han propuesto, se han hecho generalmente simulaciones numéricas del comportamiento del estado de alto espín conforme cambia la temperatura [9], aunque también se ha revisado el caso donde lo que se varía es la presión [29]. Estas simulaciones se hacen generalmente con modelos tipo Ising [30] y modelos tipo Landau [31]. Con estos modelos ha sido posible simular numéricamente transiciones abruptas [32], graduales [33], con [34] y sin histéresis [35] y con dos escalones [36].

Existe una inconsistencia entre los modelos teóricos y lo que se observa experimentalmente. Por ejemplo, hasta donde hemos visto, no existe un modelo general que logre explicar adecuadamente todos los tipos de transición variando algún (o algunos) parámetro(s) relacionado(s) con alguna propiedad molecular (energía de enlace, energía de separación del cristal, etc.). Si encontráramos un modelo de este tipo, podríamos investigar numéricamente materiales que quizá es difícil estudiar experimentalmente.

En el caso particular de las transiciones incompletas, es difícil experimentalmente decir si no se llega a un estado completo de alto espín por que el material se derrite antes, o porque realmente no puede llegar a dicho estado; sin embargo, computacionalmente esto no es ningún problema. Por esta razón nos hemos interesado en hacer un estudio computacional de esta clase de materiales.

1.3. Modelo de Ising y Transiciones de Fase

El modelo de Ising (propuesto en 1920 por W. Lenz, este es uno de los raros casos donde el nombre del modelo lo lleva el alumno, E. Ising, y no su maestro quien propuso el modelo [37]) se propuso originalmente para estudiar materiales ferromagnéticos, que de alguna forma se parecen a los materiales de transición de espín. Éste es uno de los modelos más estudiados, yendo más allá de su versión original, desde su aparición.

Inicialmente, este modelo estudiaba los materiales ferromagnéticos a través del estudio de arreglos de espines donde la contribución energética está dada principalmente por dos partes, una que toma en cuenta la interacción entre espines vecinos, mientras que la otra parte está dada por la energía individual de cada espín. Los materiales ferromagnéticos pueden (dependiendo de condiciones externas como temperatura o la presencia de un campo magnético) presentar histéresis o una transición a un estado paramagnético. Como veremos más adelante, el modelo de Ising en una dimensión no presenta transición de fase alguna, resultado que decepcionó bastante a Ising. Aunque en 1 dimensión el modelo de Ising no presenta transición de fase, en dos dimensiones (resuelto por primera vez por Onsager en 1944 [6]) presenta una transición de fase continua, la cual explica bien de forma cualitativa los materiales ferromagnéticos. Como las propiedades termodinámicas del modelo de Ising son estudiadas a través del formalismo de la

física estadística, resulta natural recurrir al carácter estocástico de los métodos de Monte Carlo para realizar las simulaciones computacionales. Actualmente se han hecho varias simulaciones que si bien sí representan bien el comportamiento de las transiciones de espín, éstas son para ciertos casos específicos y dependiendo el tipo de transición, requieren ajustes, haciendo poco general el modelo.

En esta tesis estudiamos las transiciones de espín a través de simulaciones de Monte Carlo, con un código (que es independiente de la geometría del sistema y del Hamiltoniano) con el que pudimos reproducir resultados previamente obtenidos, además, proponemos y empleamos un modelo original y general para estudiar y obtener las distintas transiciones de espín que se obtienen experimentalmente.

1.4. Modelo Propuesto y Polimorfismo

En [38] se hace una extensa revisión de cómo sistemas polimorfos (definiendo el polimorfismo como la capacidad de una sustancia de existir en dos o más estructuras cristalinas, denominadas polimorfos, que tienen un distinto arreglo molecular de la red cristalina) presentan distintas transiciones de espín, por lo que en dicha revisión resaltan la necesidad de estudios teóricos sobre los distintos polimorfos.

La diferencia cristalina entre los polimorfos de una sustancia, así como la deformación que algunos materiales atraviesan al pasar de un estado de espín a otro, nos llevó a considerar que la energía de interacción entre espines se ve afectada por estas deformaciones estructurales. La energía de interacción entre vecinos está regulada por el parámetro de intercambio J que es considerado como un parámetro fenomenológico y constante. Así, nuestro modelo propone que J depende de la magnetización del sistema. Con este modelo y nuestro código fuimos capaces de simular varios tipos de transición de espín: graduales, abruptas, escalonadas, con histéresis e incompletas.

1.5. Estructura de la tesis

De manera concreta, el objetivo de esta tesis es estudiar computacionalmente los materiales de transición de espín empleando un modelo tipo Ising dependiente de la temperatura, similar al propuesto por Wajnflasz[39], pero que considera las deformaciones que sufre el material al atravesar la transición de espín, en una aproximación de campo medio.

En el capítulo 2 revisaremos los métodos experimentales con los cuales se estudian los materiales de transición de espín, siendo estos la cristalografía con rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer y calorimetría, aquí también se mencionan las aplicaciones y las distintas perturbaciones con la que se da la transición de espín en estos materiales, además se habla un poco del polimorfismo de estos materiales.

Posteriormente, en el capítulo 3, estudiaremos las bases del modelo de Ising, siendo este el modelo teórico con el que trabajaremos, además de proponer y explicar un nuevo modelo teórico para estudiar los materiales de transición de espín. En el capítulo 4 exponemos la teoría de los métodos de Monte Carlo, del algoritmo de metrópolis y el de Wang-Landau. En este capítulo también se explican los detalles de la simulación, como el tamaño de la red y los pasos de termalización. El capítulo 5 muestra los resultados de las simulaciones realizadas. Finalmente en el capítulo 6 se presentan las conclusiones de este trabajo.

Además, se hizo un apéndice donde se muestra el código con el que se obtuvieron todos los resultados de la tesis.

Materiales de Transición de Espín

2.1. Introducción

La transición de espín es un proceso que involucra el rearrreglo de los electrones en un ion metálico de un estado de alto espín (AS) a uno de bajo espín (BS)(vease figura 2.1). Estos estados corresponden a las distribuciones electrónicas en las órbitas de los niveles energéticos de los metales tales que maximicen y minimicen el número de parejas de electrones desacoplados respectivamente [7]. Este fenómeno es prevalente en la ferroquímica y puede ocurrir en cualquier estado de la materia, no obstante, el caso más estudiado es cuando se presenta en sólidos. La transición de espín (TE) tienen un gran impacto sobre las propiedades físicas del material en las que suceden, como por ejemplo: el momento magnético, color, la constante dieléctrica, resistencia eléctrica y la estructura cristalina. Además, algunos de estos materiales presentan histéresis durante la transición, lo que generalmente también indica un cambio estructural durante la misma. Dentro del ciclo de histéresis, los materiales se comportan como interruptores biestables, en los que pueden estar ya sea en un estado de AS o en uno de BS, dependiendo de su historia.

2. MATERIALES DE TRANSICIÓN DE ESPÍN

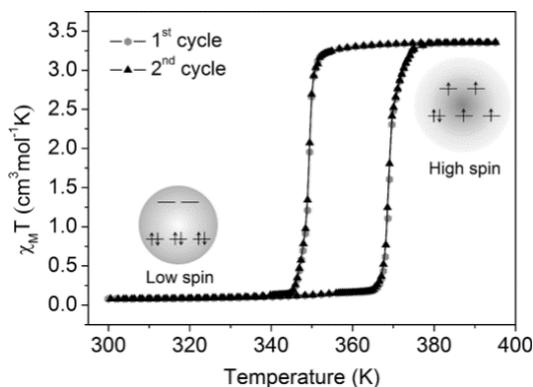


Figura 2.1: Resultados experimentales para los materiales de transición de espín, dados por [40]. La gráfica muestra el comportamiento de la susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura, al elevar ésta a los 400K y después dejar enfriar a la temperatura inicial de 300k. Se puede observar que al calentar la muestra y al rededor de los 370K se da un cambio abrupto en la susceptibilidad magnética, además de mostrándose el fenómeno de histéresis al dejarse enfriar.

Otro aspecto bastante importante en el fenómeno de transición de espín es el hecho de que experimentalmente se han encontrado distintos tipos de transición de espín, ya sean graduales, abruptas, escalonadas, con histéresis e incompletas, no obstante, teóricamente sólo se han podido encontrar, según la literatura que consultamos, transiciones graduales y abruptas. Hasta ahora sólo hemos hablado de los resultados experimentales que se han logrado, pero no hemos dicho nada sobre cómo se han llegado a esas conclusiones, es decir, los métodos experimentales.

2.2. Métodos experimentales de estudio

En esta sección se desarrollarán algunos de los diferentes aspectos experimentales del estudio de los materiales de transición de espín, cómo se estudian y aplicaciones respectivamente.

2.2.1. Medición de la susceptibilidad magnética

2.2.2. Cristalografía con Rayos X

Uno de los métodos empleados para estudiar el cambio en la estructura (es decir, cómo se modifica la geometría de la red al cambiar de un estado a otro) de los materiales de transición de espín es a través de la cristalografía con Rayos X. Antes de explicar la difracción con rayos X es conveniente analizar la teoría de la cristalografía, el desarrollo de la siguiente sección puede ser consultado en cualquier libro de física del estado sólido, como por ejemplo [41].

El estudio de la física del estado sólido empezó con el descubrimiento de la difracción de rayos X por cristales. Los cristales están formados por grupos idénticos de bloques que se superponen uno encima de otro. Estos bloques son átomos o arreglos de átomos, por lo que los cristales son un arreglo periódico de átomos en tres dimensiones. En los cristales más simples la unidad estructural es un átomo como lo es para el Cu, Au, Ag, Fe, Al y metales alcalinos, no obstante, la unidad mínima de estructura puede ser también un grupo de átomos o moléculas. La estructura de los cristales se puede describir en términos de redes, teniendo en cada nodo de la red la unidad mínima de estructura. Dicho de otra manera, la red está construida por la repetición periódica de la unidad mínima de estructura (llamada base) en 3 direcciones que se representan a través de tres vectores a , b , c y el paralelepípedo formado con dichos vectores es llamado celda primitiva. La estructura cristalina está constituida de dos partes: la red y la base.

2.2.2.1. Redes de Bravais

Las redes se pueden clasificar según las características de los vectores a, b, c y los ángulos que se forman entre ellos α , β , γ respectivamente. En tres dimensiones existen 14 tipos de distintas redes cristalinas, llamadas redes de Bravais, siendo la red más general aquella que tiene los tres vectores a, b, c y los tres ángulos α , β , γ de distinta magnitud. Esta red general es denominada como “red triclinica”. Además de la red triclinica hay 13 redes especiales (véase figura 2.2).

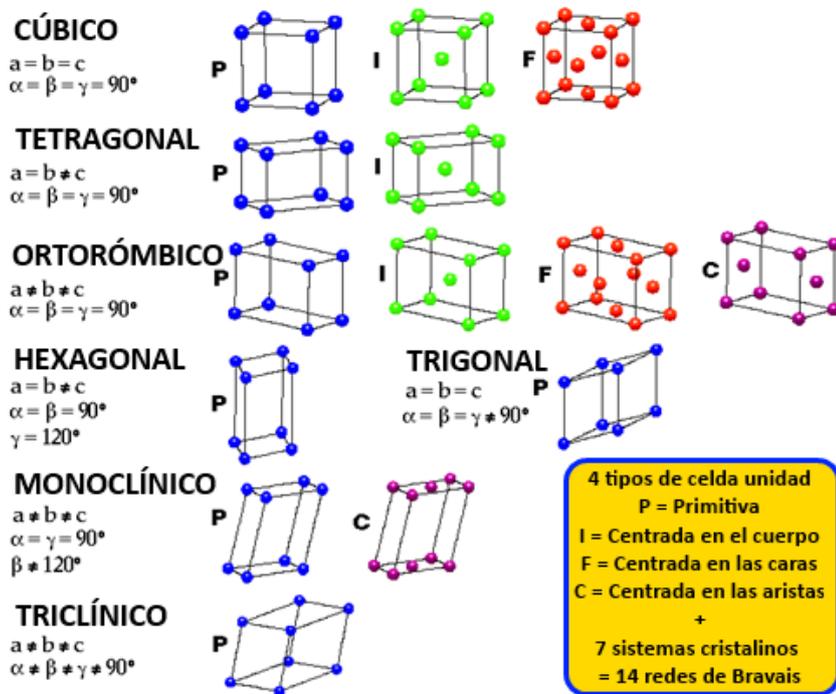


Figura 2.2: Lista de las distintas redes de Bravais en 3 dimensiones, obtenida de [http://ac-quimica.blogspot.mx/2012/03/el-estado-solido-redes-de-bravais-iv.html] el 06/03/18

Esta clasificación es útil puesto que conocer el tipo de red a la que se pertenece nos puede ayudar a hacer cálculos sobre las propiedades de transferencia en el cristal, esto debido a que el teorema de Bloch depende de la periodicidad del sistema. Entonces, cualquier onda dentro de una red cristalina se propagará diferente en cada dirección, dependiendo del tipo de red. Entre otras cosas, la difracción de electrones o de rayos X, depende de la red de Bravais.

2.2.2.2. Difracción

Daremos un desarrollo sobre la difracción similar al empleado en [42]. La difracción, en términos generales, es un fenómeno que se presenta cuando la radiación electromagnética interactúa con un “obstáculo”¹ mientras se propaga, el resultado de esta interacción, dadas las condiciones necesarias, produce un patrón de difracción.

Una de las condiciones para obtener el fenómeno de difracción es que el tamaño del obstáculo sea del mismo orden de magnitud que el de la longitud de onda de la radiación electromagnética en cuestión. Es por esto que se usan rayos X (cuya longitud de onda es del orden de ángstroms) para estudiar la estructura cristalina (cuyas átomos tienen el mismo orden de magnitud)

¹este obstáculo puede ser un objeto material o bien una apertura sobre alguna pantalla

William Laurence Bragg y su padre (también William Bragg) dieron una explicación para los rayos difractados por los cristales.

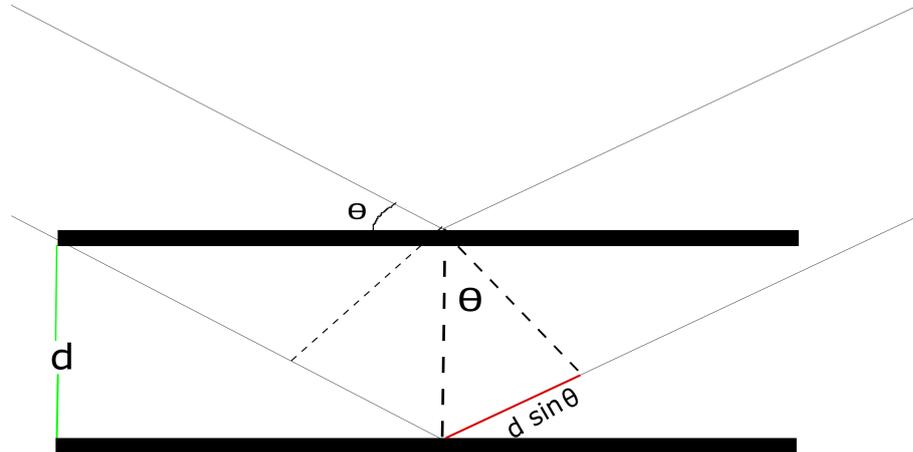


Figura 2.3: Derivación de la ley de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$, d es la distancia entre planos atómicos paralelos y $n = 1, 2, 3, \dots$, un número natural

Primero supongamos que rayos incidentes sobre planos atómicos paralelos del cristal son reflejados. Cada plano refleja sólo cierta fracción de la radiación incidente. Sabemos que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión (ley de Snell de la reflexión). Tendremos el fenómeno de difracción cuando los rayos reflejados de planos paralelos interfieran constructivamente, como se ve en 2.3. Si la distancia entre los planos atómicos es d , la diferencia de camino óptico entre planos atómicos es $2d\sin\theta$, con θ medido desde el plano. Desde el punto de vista de la óptica, la condición para obtener interferencia constructiva es que la diferencia de camino óptico entre varias ondas debe ser un número entero de la longitud de onda de la radiación en cuestión: $n\lambda$.

Entonces, la condición para tener difracción de radiación electromagnética incidente en estructuras cristalinas resulta:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Esta es la famosa deducción de los Bragg, por lo que lleva su nombre y es consecuencia del carácter periódico de las redes cristalinas. Ahora bien, sólo obtendremos difracción para ciertos valores de θ .

En los experimentos de difracción de rayos X sobre cristales, se hace incidir una longitud de onda predeterminada a distintos ángulos sobre el cristal en cuestión y se mide la intensidad

2. MATERIALES DE TRANSICIÓN DE ESPÍN

de los rayos difractados, estas gráficas de intensidad vs θ son conocidas como difractogramas. Cada vez que se cumplan las condiciones dadas por 2.1 se obtendrán picos de intensidad a determinados ángulos, de esta manera se puede obtener la distancia interplanar de la red cristalina.

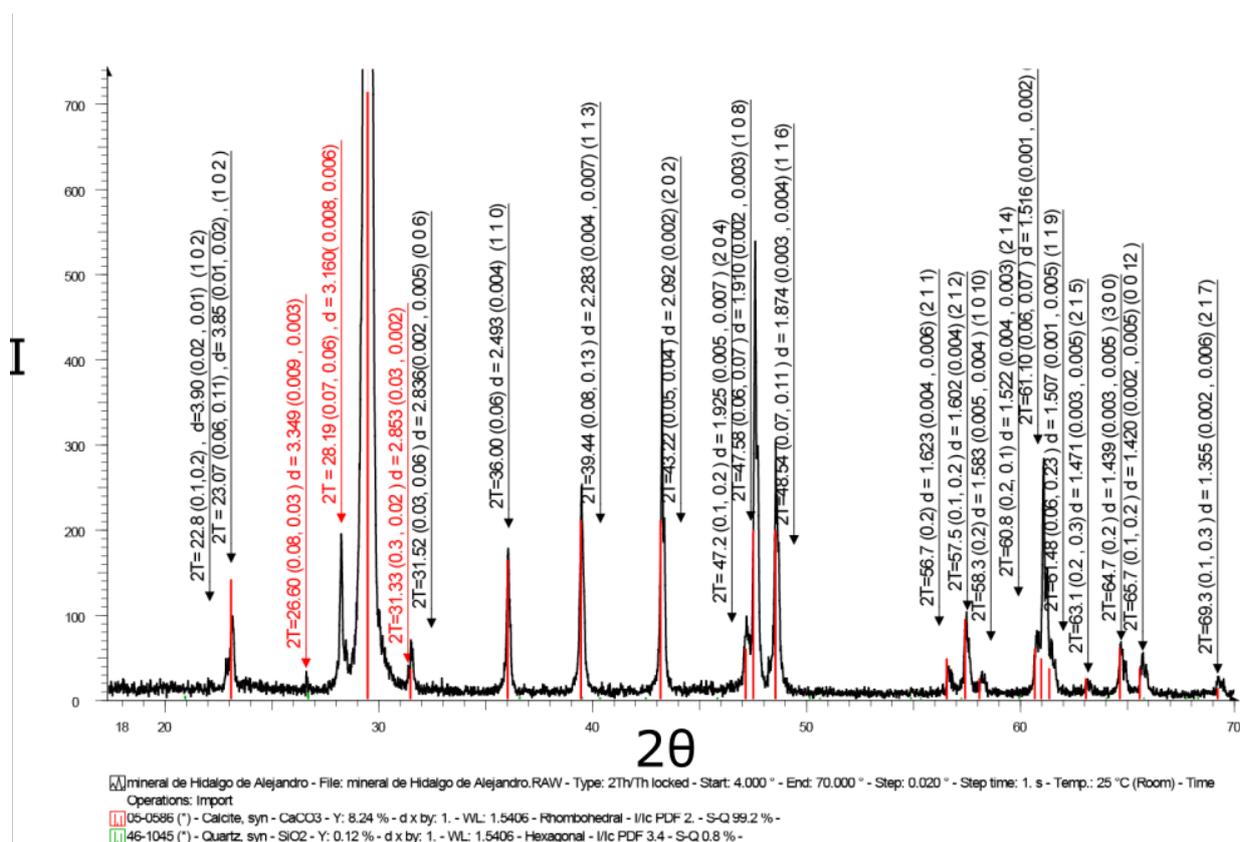


Figura 2.4: Difractograma de un mineral previamente desconocido, empleando la base de datos

COD se pudo determinar que se trata de calcita con una pequeña proporción de cuarzo.

En la figura 2.4 tenemos un difractograma realizado sobre una muestra mineral previamente desconocida. Dicha muestra se pulverizó y estudió con un difractómetro SIEMENS D5000¹, posteriormente se utilizó el programa EVA para buscar y ajustar un diagrama de picos de difracción, de la base de datos internacional de cristales (COD por sus siglas en inglés), lo más aproximado al espectro obtenido. Dicho ajuste resultó en que el espectro corresponde en su mayor parte a la Calcita ($CaCO_3$), y en pequeña proporción al Cuarzo, posteriormente se procedió a indexar los picos correspondientes. El autor de esta tesis realizó esta caracterización cristalográfica en el IFUNAM, como parte de su formación académica en la licenciatura.

¹Este difractómetro hace incidir los rayos X sobre la muestra pulverizada a distintos ángulos para determinar los máximos en intensidad.

2.2.3. Espectroscopia Raman

Si queremos medir ahora la energía de enlace (o la constante K del “resorte” que une a dos moléculas vecinas), lo que necesitamos es medir los modos vibratorios de la red. Para esto utilizamos espectroscopia Raman. Además, el espectro Raman está también muy relacionado con transiciones electrónicas.

La idea general de la espectroscopia Raman es enviar una onda electromagnética de una frecuencia conocida a una muestra (típicamente en el intervalo de UV-visible) y observar con qué frecuencia sale. La frecuencia con la que sale depende de la pérdida de energía al momento de la dispersión de la luz. Esta diferencia en la energía puede ser positiva o negativa, dependiendo de si se excita a la muestra o se des-excita. En los experimentos de espectroscopia Raman se tiene que considerar además que parte de la Luz dispersada sigue la ley de Rayleigh, luz que debe ser descartada.

Similar a la sección anterior, es importante revisar primero la base teórica detrás de la espectroscopia Raman antes de ver cómo se emplea ésta para estudiar a los materiales de transición de espín. El desarrollo de esta sección está basado en [43]. Las observaciones experimentales que corresponden a la espectroscopia Raman se basan en la interacción de radiación electromagnética con moléculas, induciendo transiciones a vibratorios a niveles energéticos mayores. Cuando una molécula interactúa con campo electromagnético sólo se transferirá energía del campo a la molécula si se cumple la relación de Planck-Einstein:

$$\Delta E = h\nu. \tag{2.2}$$

Donde $\Delta E = E_2 - E_1$ es la diferencia de energía, h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación incidente. Esto quiere decir que, si E_2 y E_1 son las energías del estado excitado y estado base, respectivamente, entonces la molécula “ absorbe ” ΔE cuando el campo electromagnético que le incide tiene frecuencia ν y la excita del estado E_1 al E_2 , además, la molécula “ emite ” ΔE cuando regresa del estado E_2 al E_1 .

En la espectroscopia Raman generalmente se observan transiciones entre niveles vibratorios , correspondientes a frecuencias en la región UV-visible, que se originan por vibratorios de los núcleos que constituyen a las moléculas. Existe también la espectroscopia infrarroja, que también es una espectroscopia que mide transiciones vibratorias, pero difiere de la espectroscopia Raman en el hecho de que ésta depende en el cambio de polarización de la molécula, mientras que la espectroscopia infrarroja depende en el cambio del momento dipolar.

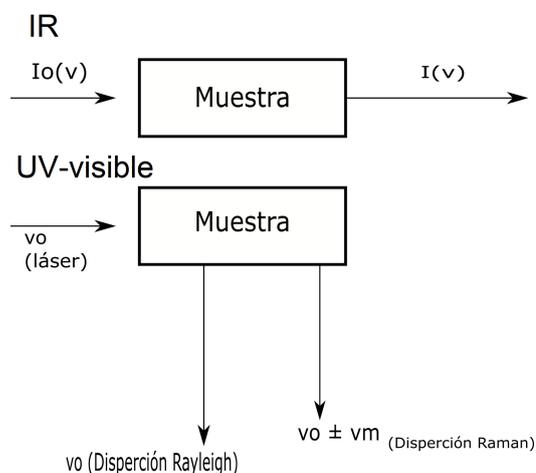


Figura 2.5: Representación esquemática de la diferencia entre Raman e IR

2.2.3.1. Vibración de moléculas diatómicas

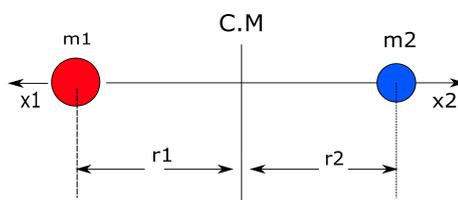


Figura 2.6: Representación de una molécula diatómica

Consideremos la vibración de una molécula diatómica (ver figura 2.6) en la que dos átomos están ligados químicamente, m_1 m_2 son las masas de los átomos y r_1 , r_2 las distancias de éstos al centro de masa de la molécula, esto implica que la distancia a la posición de equilibrio es $r_1 + r_2$, x_1 y x_2 son los desplazamientos de los átomos 1 y 2, respectivamente, de su posición de equilibrio. La conservación del centro de masa implica $m_1 r_1 = m_2 r_2$ y:

$$m_1(r_1 + x_1) = m_2(r_2 + x_2), \quad (2.3)$$

por lo que:

$$x_1 = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)x_2. \quad (2.4)$$

En la teoría clásica, el enlace químico entre los átomos se trata como resortes que obedecen la ley de Hooke, teniendo así una fuerza restitutiva a los desplazamientos de la forma:

$$f = -K(x_1 - x_2), \quad (2.5)$$

con K la constante del resorte.

Además, empleando la dinámica de Newton:

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = -K \left(\frac{m_i + m_j}{m_j} \right) x_j, \quad (2.6)$$

con $i = 1, 2$ y $j \neq i$

Podemos ahora combinar las ecuaciones de movimiento para cada partícula sumándolas:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -K(x_1 + x_2), \quad (2.7)$$

reescribiendo $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ y $(x_1 + x_2) = q$, esta ecuación diferencial tiene una solución de la forma:

$$q = q_o \sin(2\pi\nu_o t + \phi), \quad (2.8)$$

donde q_o es el desplazamiento máximo, ϕ una fase que depende de las condiciones iniciales y ν_o la frecuencia de vibración clásica, la cual es:

$$\nu_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}. \quad (2.9)$$

Para encontrar la energía potencial (V), consideramos que este es un campo conservativo, i. e. $dV = -fdq$, por lo que:

$$V = \frac{1}{2} K q^2 = 2\mu (\pi\nu_o q_o \sin(2\pi\nu_o t + \phi))^2, \quad (2.10)$$

mientras que para la energía cinética U tenemos que:

$$U = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = 2\mu (\pi\nu_o q_o \cos(2\pi\nu_o t + \phi))^2. \quad (2.11)$$

Así, la energía total $E = U + V$ resulta ser una constante. En el tratamiento cuántico, la vibración de una molécula diatómica se puede tratar como el movimiento de una partícula con masa μ en un potencial de la forma 2.10. La ecuación de Schrödinger para tal sistema es:

$$\frac{d^2 \psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} K q^2 \right) \psi = 0, \quad (2.12)$$

lo que resulta en los eigenvalores:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.13)$$

con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ el número cuántico principal. Las eigenfunciones son:

$$\psi_n = \frac{(\alpha/\pi)^{1/4}}{\sqrt{2^n n!}} \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) H_n(\sqrt{\alpha} q), \quad (2.14)$$

2. MATERIALES DE TRANSICIÓN DE ESPÍN

con $\alpha = 2\pi\sqrt{\frac{\mu K}{h}}$ y $H_n(\sqrt{\alpha}q)$ es el polinomio de Hermite de grado n . Si comparamos las frecuencias obtenidas tanto clásicamente como cuánticamente, es fácil ver que son iguales, no obstante existen varias diferencias entre el resultado clásico y el cuántico, por ejemplo, en el caso clásico la energía es 0 cuando $q = 0$, pero cuánticamente, para el estado con menor energía $n = 0$, ésta es: $E = \frac{h\nu}{2}$, otra diferencia importante es que la energía en el caso clásico puede variar continuamente, mientras que en el caso cuántico sólo cambiará discretamente en múltiplos de $h\nu$.

Como ya mencionamos, las transiciones vibratorias pueden ser observadas con espectroscopia IR o con Raman, tomando muy en cuenta las diferencias mencionadas anteriormente antes de la figura 2.5).

En el caso de la espectroscopia Raman, la muestra es irradiada con láseres en la región UV-visible (con frecuencia ν_o) y la luz dispersada se observa en una dirección perpendicular al rayo incidente. La luz dispersada consiste de dos tipos, una llamada dispersión Rayleigh que tiene la misma frecuencia que el haz de incidencia (ν_o) y la otra es la dispersión Raman, que es más débil que la primera (y del orden de 10^{-5} del haz incidente) y tiene como frecuencia $\nu_o \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibratoria de la molécula, cuando es positiva dicha frecuencia, tenemos líneas que se le conocen como anti-Stokes, mientras que para frecuencias vibratorias moleculares negativas tenemos líneas espectrales de Stokes. Es así que en la espectroscopia Raman, se mide la frecuencia vibratoria ν_m como el cambio de la frecuencia del haz incidente ν_o .

La dispersión Raman es un fenómeno causado por la inducción de un dipolo magnético al interactuar el haz láser con la molécula:

$$P = \alpha E = \alpha E_o \cos 2\pi\nu_o t \quad (2.15)$$

con α la polarizabilidad, si la molécula se encuentra vibrando a ν_m , el desplazamiento q nuclear es: $q = q_o \cos 2\pi\nu_m t$, para vibraciones pequeñas, α es una función lineal de q :

$$\alpha = \alpha_o + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)q_o \quad (2.16)$$

α_o es la polarizabilidad en la posición de equilibrio y $\frac{\partial\alpha}{\partial q}$ es el cambio de α con respecto a q , evaluado en la posición de equilibrio.

De esta manera, al expresión para la polarización inducida es:

$$P = \alpha_o E_o \cos 2\pi\nu_o t + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)q_o E_o \cos 2\pi\nu_o t \cos 2\pi\nu_m t \quad (2.17)$$

Si utilizamos la identidad para la suma de ángulos del coseno llegamos a:

$$P = \alpha_o E_o \cos 2\pi\nu_o t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)q_o E_o [\cos(\nu_o + \nu_m)t + \cos(\nu_o - \nu_m)t] \quad (2.18)$$

El primer término de esta expresión corresponde a la oscilación de un dipolo que radia luz a una frecuencia ν_o (que es la dispersión Rayleigh), mientras que el segundo término corresponde a la dispersión Raman, con frecuencia anti-Stokes $\nu_o + \nu_m$ y Stokes $\nu_o - \nu_m$.

2.2.4. Espectroscopia Mössbauer

Nos interesa medir directamente en qué momento el sistema pasa de un estado de bajo espín a uno de alto espín. Para esto podemos usar el hecho de que bajo campos magnéticos, hay una división de las líneas espectrales. Por lo tanto, si se puede medir en qué momento hay dicha división, se podrá estimar la temperatura de transición. La espectroscopia Mössbauer nos ofrece información de dichas líneas espectrales.

Al igual que con las técnicas experimentales mencionadas previamente, la espectroscopia Mössbauer se basa en un fenómeno provocado por las interacciones entre radiación electromagnética y materia. En este caso la radiación empleada son rayos gamma. El desarrollo de la presente sección está es similar al encontrado en cualquier libro de espectroscopia Mössbauer, por ejemplo [44]. Cuando núcleos radiactivos decaen de su estado excitado se emiten rayos gamma y además existe la probabilidad de que estos exciten otros núcleos del mismo isótopo, por lo que se obtiene absorción nuclear resonante y fluorescencia. No obstante, la conservación del momento obliga a los núcleos libres, durante absorción o emisión, a emitir estos rayos gammas con retroceso, esto es, los rayos gamma emitidos tienen una energía menor a la transición nuclear, condición que evita tener resonancia nuclear, ya que para esto, se necesita que la energía de dichos rayos sean mayor a la energía de la transición, ya que se debe superar el retroceso propio del núcleo absorbente. Dicho esto en otras palabras, se necesita superar la energía perdida en el retroceso para tener resonancia nuclear. Otro punto importante a considerar es el movimiento térmico de los átomos, la energía de los rayos gamma tendrán una distribución de valores debido al efecto Doppler.

Mössbauer descubrió en 1957 que cuando los átomos están en un arreglo cristalino la masa efectiva del núcleo es mucho mayor, por lo que si la energía de los rayos gamma es lo suficientemente pequeña, el retroceso del núcleo es casi despreciable, por lo que se dice que se tiene un evento sin retroceso. En esta situación, si los núcleos que emiten y absorben están en dicho arreglo cristalino, entonces los rayos gamma emitidos y absorbidos respectivamente tendrán la misma energía, dándose así el efecto de resonancia. La probabilidad de este evento sin retroceso depende en la energía de los rayos gamma provenientes de los núcleos, por lo que el efecto Mössbauer se restringe a isótopos con estados excitados bajos.

Así, la espectroscopia Mössbauer nos permite estudiar los niveles energéticos de los núcleos atómicos a través de la medición de la dependencia energética en la absorción resonante de los rayos gamma emitidos por los núcleos.

Uno de los arreglos experimentales típicos para la espectroscopia Mössbauer consta de una fuente radiactiva que contiene los llamados isótopos Mössbauer en estado excitado y en el arreglo sólido. Por otro lado se tiene la muestra a estudiar llamada absorbente y consta del mis-

2. MATERIALES DE TRANSICIÓN DE ESPÍN

mo isótopo de la fuente en su estado base. Entonces, los rayos gamma emitidos por la fuente radioactiva pasan a través del absorbente, donde pueden ser parcialmente absorbidos y finalmente llegan a un detector. Para aumentar la probabilidad de que los rayos gamma de la fuente tengan la energía adecuada para inducir absorción resonante, normalmente se mueve la fuente de manera oscilatoria, modulándose así la energía de los rayos gamma con pequeños incrementos en dicha oscilación. Finalmente, cuando los rayos gamma modulados corresponden precisamente a la energía de transición nuclear del absorbente, los rayos gamma son absorbidos resonantemente y en el detector se obtiene un pico:

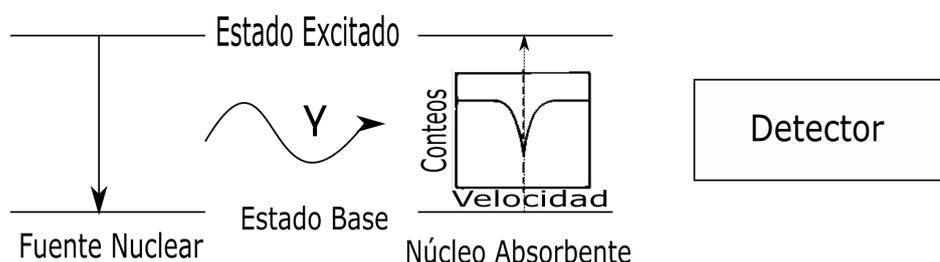


Figura 2.7: Diagrama del ensamble experimental para la espectroscopia Mössbauer, la velocidad en el espectro corresponde a la velocidad de oscilación de la fuente.

La información que se obtiene de los espectros Mössbauer puede ser muy variada, ya que se puede someter al absorbente a distintas condiciones, como cambios de temperatura, presencia de campos magnéticos externos y grandes presiones. No obstante un factor principal que determina las características de los espectros Mössbauer (siendo estas el número, forma, posición e intensidad relativa de los picos de absorción) es la interacción nuclear con la distribución de carga electrónica que la rodea. Para los casos donde se tiene una distribución de carga esférica, se obtiene un desplazamiento en los picos de absorción en comparación con la fuente (llamado desplazamiento isómero). En un sistema donde la interacción eléctrica es de naturaleza monopolar y dicha interacción es la única de carácter hiperfino que afecta al núcleo, los estados base y excitados no están desdoblados, pero su separación es distinta en la fuente y en el absorbente, esta diferencia en la separación está dada por el desplazamiento isómero (δ). Los espectros obtenidos de dichos sistemas constan de una sola línea de absorción

Los átomos con espín nuclear $I > \frac{1}{2}$ tienen una distribución de carga caracterizada por un momento cuadrupolar donde se tiene un desdoblamiento en los niveles energéticos nucleares, esto se traduce en los espectros Mössbauer como dos picos de absorción separados por el desdoblamiento cuadrupolar (Δ).

Por otra parte, cuando se aplican campos magnéticos externos al rededor de los núcleos se obtendrá un desdoblamiento magnético, debido a las degeneraciones de los estados nucleares con momento angular $I > 0$ y se desdobra en $2I + 1$ subestados. Lo observado en los espectros Mössbauer en este caso son seis picos de absorción.

Estos tres parámetros (δ , Δ y el desdoblamiento magnético) son utilizados generalmente

para identificar las muestras, comparándolos con una base de datos existente (por ejemplo <http://mossbauer.org>)

2.2.5. Calorimetría

Como su nombre lo implica, la calorimetría es el estudio de las capacidades caloríficas de los materiales, la teoría correspondiente a este tema puede ser encontrada en libros como [45]. Hoy en día la técnica más usada para esto es la que corresponde a la calorimetría diferencial de barrido (CDB), en donde se miden los cambios energéticos cuando se calienta, se enfría ó se mantiene isotérmicamente una muestra, a la vez que se registra la temperatura a la que estos cambios ocurren. Un ejemplo se puede ver en la figura 2.8, donde tenemos picos de forma gaussiana en cuyos picos se da la transición de espín. De esta manera es posible encontrar y medir las transiciones ocurientes en la muestra cuantitativamente, pudiendo entonces caracterizar la muestra con base en el conocimiento de estas transiciones y la temperatura a la que ocurren. Lo que se mide directamente en la CDB es el flujo de calor, el flujo de energía (entrante o saliente de la muestra y usualmente medida en Joules sobre segundo) como función de la temperatura o tiempo. El calor específico C_p (pues estas mediciones se realizan generalmente en condiciones isóbaras) se determina cuantitativamente a través de la comparación del comportamiento entre la muestra y una referencia (que generalmente es zafiro)

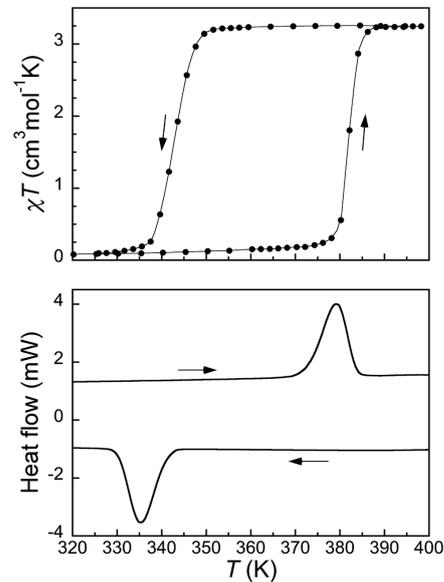


Figura 2.8: Esta figura, tomada de [46], muestra en la gráfica superior, las mediciones de la susceptibilidad magnética con forma varía la temperatura, mientras que en la gráfica inferior se tiene el flujo de calor conforme cambia la temperatura. Se puede apreciar una dos transiciones de fase en ambas gráficas a aproximadamente las mismas temperaturas.

2. MATERIALES DE TRANSICIÓN DE ESPÍN

Existen dos principales diseños para la implementación de la CDB.

- CDB por compensación de potencia: Este diseño consta de dos hornos idénticos, uno para la muestra y otro como referencia. Los dos hornos son calentados (o enfriados) a una tasa pre-programada, entonces se emplean compensaciones de potencia a alguno de los hornos para mantener la tasa. Al final se compara el flujo de energía entre ambos hornos.
- CDB por flujo de calor: En este diseño se cuenta con sólo un horno, pero con 1 o más sensores de temperatura para cada una de las placas (la de la muestra y la de referencia). La muestra y la referencia son calentadas (o enfriadas) a una tasa pre-programada y cuando la muestra atraviesa una transición, se crea una diferencia de temperatura entre la muestra y ésta. Al seguir calentando después de la transición, esta diferencia en temperatura decrece hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Es justo esta diferencia de temperatura el parámetro medido.

2.3. Perturbaciones (ópticas, térmicas, béricas)

Los métodos experimentales anteriormente mencionados son empleados para estudiar a los materiales de transición de espín caracterizando las propiedades del material antes y después de que se de la transición. Como se mencionó anteriormente, las transiciones de espín pueden ser inducidas por cambios en la temperatura, presión o incidencia de radiación electromagnética. La espectroscopia con Rayos X se emplea para observar la estructura cristalina de dicho material en el transcurso de la transición, se ha encontrado [47] una reducción en el volumen de la celda primitiva conforme el material atraviesa una transición de espín provocada por cambios de temperatura. La espectroscopia Raman muestra también un cambio en la estructura molecular cuando se da la transición, dándose una reducción en la longitud de los enlaces metal-ligando debido a que decrece el radio efectivo del ion metálico.

Ahora bien, en [25] estudiaron como cambian las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas cuando se atraviesa una transición de espín provocada por cambios de presión. Para esto emplean difracción con rayos X, espectroscopia Mössbauer y la medición de la resistencia eléctrica directamente sobre el sistema a distintas presiones (hasta 100 GPA) teniendo una transición de alto a bajo espín. Los difractogramas con rayos X mostraron que la estructura cristalina se mantiene estable, pero se reduce el volumen de la celda primitiva. Los resultados obtenidos a través de espectroscopia Mössbauer mostraron que δ (el desplazamiento isómero) decrece de manera lenta conforme se aumenta la presión, pero a partir de los 50GPa este decrecimiento es repentino. Finalmente, se observó que la resistencia eléctrica decrece conforme se va dando la transición de alto a bajo espín.

Hasta hoy en día, existe una evolución en los estudios de los sistemas de transición de espín inducidos por incidencia de radiación electromagnética,(como se relata en [48]). Al rededor de 1980, dos descubrimientos aumentaron el interés en la investigación de los materiales

de transición de espín, el primero de estos fue el descubrimiento de que para un número de sistemas de transición de espín en una solución, se podía inducir la transición de espín (de bajo a alto) utilizando empleando un láser pulsado. A temperaturas ambiente, estos estados de alto espín tienen un tiempo de vida del orden de microsegundos, este descubrimiento se complementó con la observación de que a temperaturas criogénicas, la relajación del alto espín al bajo se vuelve tan lenta que, empleando radiación correspondiente a la región visible del espectro electromagnético, se puede “atrapar” el sistema en estado de alto espín. Es así como se despertó un gran interés en la investigación de este fenómeno (denominado LIESST, por sus siglas en inglés [Light Induced Excited State Spin Trapping]), desde la investigación sobre el mecanismo de “atrapado” del estado de alto espín, así como el estudio de los parámetros físicos y químicos de este estado. Además, como el LIESST se puede observar en redes cristalinas también, su estudio creó otro método para analizar efectos cooperativos.

2.4. Polimorfismo

Retomemos la definición de polimorfismo dada en la introducción: capacidad de una sustancia para existir en dos o más polimorfos y el hecho de que estos distintos polimorfos presentan distintas transiciones de espín, por ejemplo en [28] estudian los cambios en la estructura cristalina empleando difracción de rayos X en dos polimorfos, **A** y **B** de $[\text{Fe}(\text{bt})_2(\text{NCS})_2]$ al darse la transición de espín inducida por cambios en la temperatura, a distintas presiones. Observaron que en el polimorfo **A** se da una transición de espín abrupta con histéresis, mientras que en el polimorfo **B** no se da transición alguna. A pesar de que estos dos polimorfos son muy similares entre sí, la diferencia principal entre ellos es el denominado parámetro de distorsión trigonal, dicho parámetro mide en ángulos la distorsión trigonal (mostrada en la figura 2.9) de un octaedro. Esto nos lleva a pensar en que las deformaciones angulares en la estructura cristalina tienen un peso importante en el fenómeno de las transiciones de espín y, como veremos en la siguiente sección, nos llevaron a proponer un modelo que las toma en cuenta.

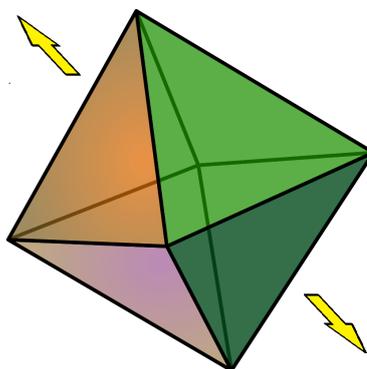


Figura 2.9

2.5. Aplicaciones

Las aplicaciones para los sistemas de transición de espín, naturalmente, han ido evolucionando conforme se desarrolló la investigación sobre estos sistemas, así, las primeras investigaciones y especulaciones sobre aplicaciones de los materiales de transición de espín son entorno a los interruptores moleculares, la característica que define a estos interruptores es la bi-estabilidad del dominio en las posiciones de "encendido" y "apagado". Estando en "encendido", los interruptores moleculares deben ya sea realizar cierta función y además permitir que otro dispositivo funcione mientras están en "apagado", manteniéndose inactivo. En este contexto, la bi-estabilidad asociada con las transiciones de espín es bastante relevante. Como ya revisamos, el cambio de estado de espín en los materiales de transición de espín se puede inducir reversiblemente en una matriz sólida, además de poder ser provocado por una diversidad de factores externos. De esta manera, el cambio en color y/o en estado dia/paramagnético mostrados en los materiales de transición de espín se pueden asociar a electrónica molecular como código binario. La transición de espín permite la definición de una puerta "NOT".

Otra de las primeras especulaciones tecnológicas para los materiales de transición de espín es el almacenamiento de datos, a diferencia de un interruptor molecular, un dispositivo de memoria es representado por un componente estático, el cual se puede encontrar en la histéresis que exhiben las transiciones de espín ocasionadas por cambios de temperatura. Justo en el intervalo de temperatura donde el sistema está a la mitad de la transición, la naturaleza del estado observado depende de la historia molecular del interruptor y la introducción de información dentro del ciclo de histéresis térmico se puede tratar con radiación electromagnética y campos magnéticos o eléctricos pulsados. También se ha investigado la posibilidad de implementar el cambio cromático de los materiales de transición de espín en pantallas. Últimamente también se han estudiado las posibles aplicaciones de los materiales de transición de espín en escalas nanométricas, habiéndose sintetizado películas delgadas nanométricas, ya sean de una o múltiples capas.

Modelo

El modelo de Ising fue desarrollado en 1924 por W. Lenz y E. Ising para estudiar matemáticamente a los materiales ferromagnéticos, que a diferencia de los paramagnéticos, presentan magnetización espontánea. Esa magnetización espontánea se da a una temperatura diferente de cero (denominada temperatura crítica T_c) en materiales como el *Fe*. La transición entre estar magnetizado o no magnetizado para campo externo igual a cero es de hecho una transición de fase. Cuando Ernst Ising propuso su modelo, lo resolvió en una sola dimensión y lo que obtuvo, como veremos más adelante, fue decepcionante, pues no presentaba magnetización espontánea a temperatura diferente de cero. Es probable que Ising se haya deprimido después de eso por lo que no tuvo más publicaciones. Desde que Ising propuso su modelo, ha habido un sin fin de trabajo sobre éste, mostrando aplicaciones en diversos campos de la ciencia, desde las ciencias sociales [49], hasta la física de los materiales, como veremos enseguida.

Uno de los principales intereses de estudiar el modelo de Ising en dimensiones mayores a 1, es la posibilidad de encontrar transiciones de fase y transiciones vítreas (vidrios de espín [50], los cuales se ha discutido que de hecho son un tipo de transición diferente). Las transiciones de fase tienen un gran impacto en las propiedades físicas de los materiales (por ejemplo, pasar de sólido a líquido). Entre las transiciones de fase, se suele hablar de dos tipos, de primer orden (o discontinuas) y de segundo orden (o continuas).

Las transiciones de fase de primero orden son aquellas que presentan una discontinuidad en las cantidades termodinámicas (energía interna, entropía, energía libre de Helmholtz) del sistema en cuestión, dando como resultado un calor latente; mientras que en las de segundo orden la transición sucede sin presentar tales discontinuidades. Típicamente, se define una transición de fase (ya sea de primer o segundo orden) como el cambio en algún parámetro de orden, esto puede ser por ejemplo la susceptibilidad en el caso ferromagnético lo que implica una discontinuidad en la magnetización. Otra forma de definir una transición de fase es sobre discontinuidades de las derivadas de la energía de Gibbs. Esta clasificación de las transiciones de fase fue propuesta por Ehrenfest [51]. En su clasificación, Ehrenfest se refería a transiciones de orden n cuando la discontinuidad se daba en la derivada n -ésima. Aunque esta forma de definir las transiciones de fase hoy en día ha dejado de ser válida, el nombre de “primer orden” y “segundo orden” viene de la clasificación de Ehrenfest [51].

El modelo de Ising en 2 (recordando nuevamente que fue Onsager quien dio la solución

analítica) dimensiones presenta una transición de fase de segundo orden de un estado ferromagnético a uno paramagnético, mientras que en el caso de una dimensión no se obtiene transición de fase alguna. La transición de fase en el caso bidimensional se debe al rompimiento espontáneo de simetría, ocasionado por la indeterminación de la función de correlación en la temperatura de transición. También en el modelo de Ising se puede estudiar el caso anti-ferromagnético, donde dependiendo de la geometría de la red sobre la cual se define el modelo, se obtiene o no una o varias transiciones de fase de segundo orden.

Esto resulta ser un buen ejemplo del teorema de Mermin-Wagner, el cual establece que para dimensiones $d \geq 2$ las simetrías continuas no pueden romperse espontáneamente a temperaturas finitas, en sistemas con interacciones a corta distancia.

3.1. El modelo de Ising en 1D

Aunque ya mencionamos que el modelo de Ising en 1D no presenta magnetización espontánea, es útil hacer un repaso de la solución que se obtiene por razones pedagógicas. Hasta ahora no hemos explicado en qué consiste este modelo. Para esto, consideremos un arreglo de momentos magnéticos (en una dimensión es una cadena, en dos una red cuadrada, triangular, etc, y en más dimensiones puede ser tan complicado como se quiera). En cada nodo del arreglo, el momento magnético local se representa a través de un espín, que tiene dos posibles estados (si se tienen más estados se conoce como modelo de Potts) apuntando hacia arriba o hacia abajo (ver figura: 3.1). Matemáticamente representamos el espín i -ésimo del arreglo con la variable σ_i que en principio es una matriz la cual debería tener una dirección con respecto al campo magnético. Si ponemos el campo magnético paralelo a los espines, entonces la energía del sistema debido a la presencia de los espines será simplemente $\vec{B} \cdot \sigma_i = \pm B$. Entonces por simplicidad reduciremos el valor de σ_i simplemente a: $\sigma_i = \pm 1$, donde el signo positivo se traduce en que el espín apunta hacia arriba (paralelo al campo magnético) y el signo negativo significa que el espín apunta hacia abajo (antiparalelo al campo magnético) ¹.

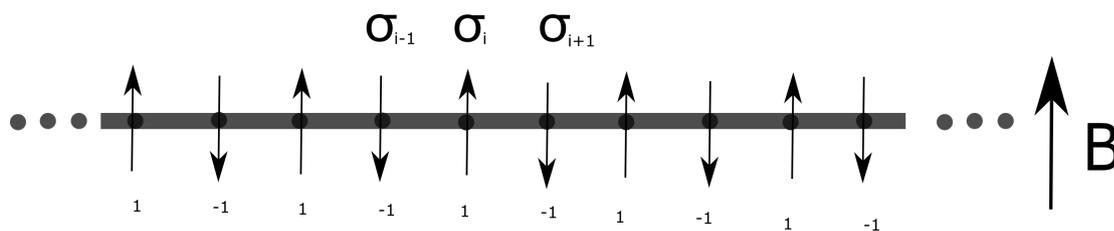


Figura 3.1: Cadena de espines que representa el modelo de Ising en 1 dimensión.

Ya mencionamos que por la simple presencia de cada espín, hay una contribución a la energía que va como $B \cdot \sigma_i$. Si consideramos sólo esta contribución, obtenemos el modelo de

¹El desarrollo de esta sección está basado en los textos [52, 53, chapter 2].

un sólido paramagnético, es decir:

$$H = -B \sum_i \sigma_i. \quad (3.1)$$

En su modelo, Ising propuso que también se debería considerar la interacción entre primeros vecinos (que en realidad es una aproximación, ya que existen interacciones a más vecinos, no obstante, este tipo de interacciones decaen muy rápidamente con la distancia, lo que hace válida la aproximación a primeros vecinos), los cuales forman enlaces entre sí dependiendo de si apunta en una misma dirección o si apuntan en diferentes direcciones. Con esto concluimos que la interacción entre los espines vecinos y el efecto del campo magnético aplicado en cada espín individual nos da la energía total del sistema. La interacción entre espines vecinos tiende a alinear paralelamente a estos, por lo que esta interacción debe ser favorable cuando ambos vecinos tienen el mismo signo, y desfavorable cuando los vecinos tengan signos contrarios. Entonces, dado un par de vecinos i, j , la contribución energética de éstos se puede representar como $-J\sigma_i \cdot \sigma_j$, donde J es un coeficiente positivo denominado "constante de intercambio". Si $J < 0$, entonces se favorecería que los espines se alinearan antiparalelamente, lo cual podríamos interpretar como el caso antiferromagnético. J se debe interpretar como la energía del enlace entre los espines, que está relacionada típicamente con la interacción de Coulomb, aunque el tipo de energía involucrada puede variar entre materiales. Tomando todo esto en cuenta se obtiene que la energía del sistema es:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - B \sum_i \sigma_i \quad (3.2)$$

La notación sobre la suma del primer miembro $\langle i, j \rangle$ significa que ese término se sumará sobre los vecinos más cercanos ($\sum_{\langle i,j \rangle} = \sum_i \sum_{j \neq i} d(i,j) \leq 1$, donde $d(i, j)$ es la distancia entre los espines σ_i y σ_j , por ejemplo, en una dimensión, los primeros vecinos del espín i serían los espines σ_{i-1} y σ_{i+1}). Por otro lado, la segunda suma es sobre cada espín individual i , afectados por el campo magnético B . Experimentalmente se suele trabajar con el campo de magnetización h el cual es proporcional al campo magnético \vec{B} y a la permeabilidad del material: $\vec{H} = \mu \vec{B}$.

Antes de resolver el modelo de Ising en 1 dimensión, resolveremos un modelo más sencillo que no incluya las interacciones entre vecinos, sino simplemente la interacción entre el campo magnético (o el campo de magnetización h) y los espines, es decir, resolveremos el caso paramagnético.

3.1.1. Paramagnetismo

Cuando queremos estudiar un sistema de varias partículas, se suele usar el formalismo de la física estadística. En este sentido, hay varias posibilidades, una de ellas es usar lo que se

3. MODELO

conoce como la función de partición canónica ¹. Esta función está definida como:

$$Z = \sum_j e^{-H_j/k_B T} \quad (3.3)$$

Donde la suma corre sobre todos los estados (la lista de valores de los espines σ_1, σ_2 , etc.) y la energía de cada estado dada por la ecuación 3.1, de esta manera, la función de partición del sistema paramagnético es:

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{(-h/k_B T) \sum_i \sigma_i}. \quad (3.4)$$

Como no hay interacción entre las partículas, se puede separar cada una de las sumas como un producto de todas ellas, ya que cada miembro de la suma es independiente de cualquier otro. En este caso, la función de partición queda como:

$$Z = \left[\sum_{\sigma_1=\pm 1} e^{(-h/k_B T) \sigma_1} \right] \left[\sum_{\sigma_2=\pm 1} e^{(-h/k_B T) \sigma_2} \right] \dots \left[\sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{(-h/k_B T) \sigma_N} \right] \quad (3.5)$$

Entonces, la función de partición para N espines se puede factorizar como el producto de funciones de partición de un sólo espín Z_1 .

$$Z = Z_1^N \quad (3.6)$$

con

$$Z_1 = \sum_{\sigma_1=\pm 1} e^{(h/k_B T) \sigma_1} = e^{h/k_B T} + e^{-h/k_B T} = 2 \cosh\left(\frac{h}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

$$p_r = \frac{e^{-H_r/k_B T}}{Z}, \quad (3.8)$$

donde H_r es la energía del estado r . Entonces, para cada nodo, las probabilidades de apuntar para arriba o abajo son:

$$p_+ = \frac{e^{h/k_B T}}{e^{h/k_B T} + e^{-h/k_B T}}$$

$$p_- = \frac{e^{-h/k_B T}}{e^{h/k_B T} + e^{-h/k_B T}}$$

Así el valor esperado para cualquier espín resulta:

$$\langle \sigma_i \rangle = p_+ + (-p_-) = \frac{e^{h/k_B T} - e^{-h/k_B T}}{e^{h/k_B T} + e^{-h/k_B T}} = \tanh\left(\frac{h}{k_B T}\right) \quad (3.9)$$

¹También se puede resolver sin dificultad usando la función microcanónica y la ecuación de Boltzmann $S(H) = k_B \log(\Omega(H))$, donde Ω es el número de estados posibles. Una vez calculado S como función de H, la energía del sistema, se puede usar la relación $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ para obtener la ecuación de estado del sistema.

El valor esperado de la magnetización del ensamble es la suma de los valores esperados de cada espín individual, por lo que:

$$\langle M \rangle = N \langle \sigma \rangle = N \tanh\left(\frac{h}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

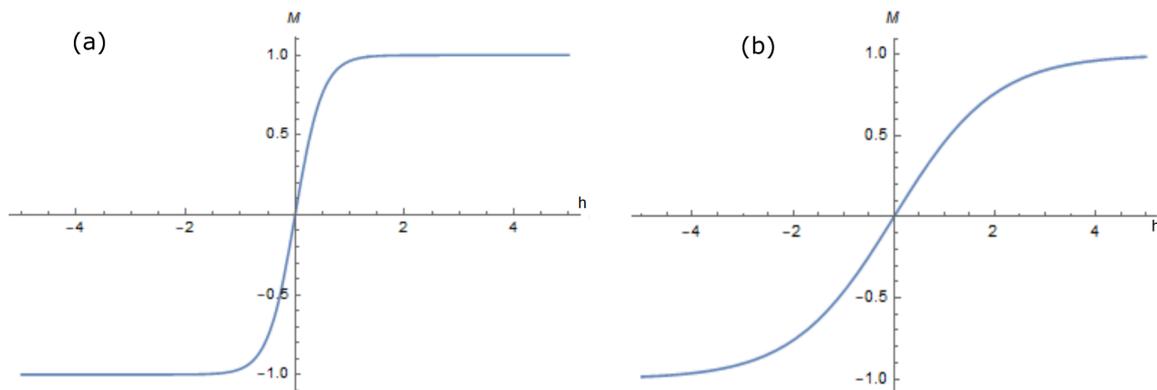


Figura 3.2: La magnetización M del sistema como función de h , con (a) $k_B T = 0.5$ y (b) $k_B T = 2$

En la figura 3.2 se muestra la gráfica de esta ecuación para dos valores de $k_B T$. En la figura 3.2 (a) se utiliza una energía térmica $k_B T = 0.5$ ¹, mientras que en la figura 3.2(b) se utiliza una energía térmica $k_B T = 2$. Se ve que al incrementar la temperatura del sistema, la pendiente de la curva cerca de $h = 0$ se reduce, o bien, si reducimos la temperatura la pendiente aumenta. Podemos esperar que a temperatura cero, el sistema podría presentar una transición de fase, aunque por la tercera ley de la termodinámica esto no es posible. Si nos basamos no en la gráfica, sino en la ecuación 3.10 podemos observar que siendo la tangente hiperbólica una función creciente con respecto a su argumento, la magnetización es inversamente proporcional a la temperatura del sistema. Conforme disminuye la temperatura, los espines tenderán a alinearse con el campo magnético, mientras que cuando se incrementa la temperatura, fluctuaciones térmicas romperán el alineamiento.

3.1.2. Modelo de Ising en 1 dimensión con condiciones periódicas a la frontera.

Retomando el hamiltoniano completo del modelo de Ising (ecuación 3.2) podemos escribir su función de partición como:

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(\frac{J}{k_B T} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + \frac{h}{k_B T} \sum_i \sigma_i\right) \quad (3.11)$$

que contiene 2^N términos, uno para cada configuración posible de los N espines.

¹A lo largo de esta tesis se usan unidades computacionales: $K_b = 1$ y por ello se omiten las unidades.

3. MODELO

Es posible evaluar la función de partición 3.11 en una dimensión y con condiciones periódicas a la frontera (ver figura 3.3). Para esto primero reescribimos la función de partición como:

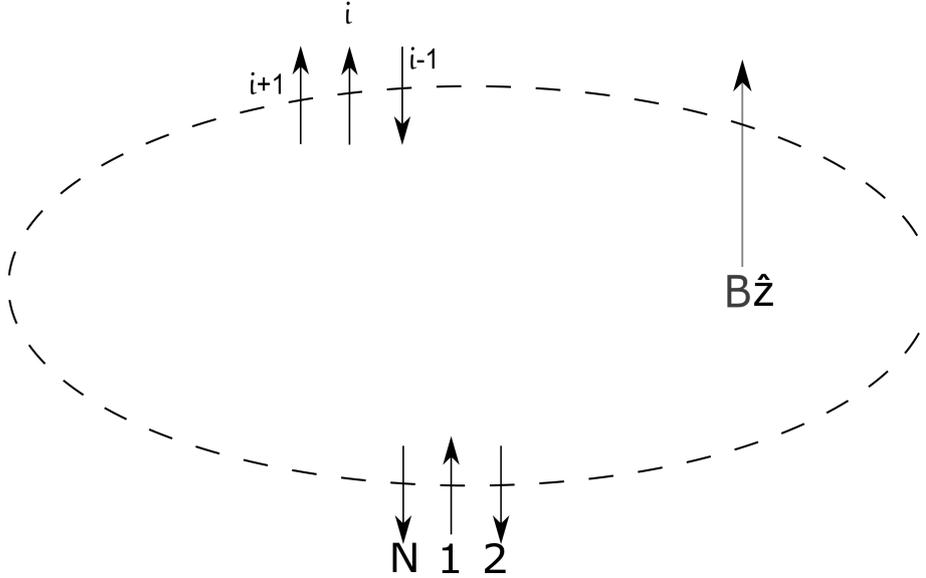


Figura 3.3: Cadena de espines con condiciones periódicas a la Frontera y campo magnético externo B

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N \exp\left(K\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{K'}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1})\right) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N \mathcal{T}(\sigma_i, \sigma_{i+1}), \quad (3.12)$$

donde $\mathcal{T}(\sigma_i, \sigma_j) = \exp\left(K\sigma_i\sigma_{i+1} + \frac{K'}{2}(\sigma_i + \sigma_{i+1})\right)$, $K = \frac{J}{k_B T}$, $K' = \frac{h}{k_B T}$. Nótese que K' está dividida por 2, esto es debido a que ahora estamos realizando el producto sobre $\sigma_i + \sigma_{i+1}$ y no sólo sobre σ_i . Además, como el producto corre hasta N y tenemos un σ_{i+1} en el producto, habrá un factor que incluya a σ_{N+1} , el cual definimos, por condiciones periódicas a la frontera, como $\sigma_{N+1} = \sigma_1$.

$\mathcal{T}(\sigma_i, \sigma_j)$ sólo puede tomar cuatro valores, determinados por las cuatro posibles combinaciones de las variables σ_i y σ_j . Estos cuatro posibles valores se pueden considerar como elementos de una matriz 2×2 : $\mathcal{T}_{\sigma_i\sigma_j} = \mathcal{T}(\sigma_i, \sigma_j)$ ¹ definida como:

$$\mathcal{T} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}(+1, +1) & \mathcal{T}(+1, -1) \\ \mathcal{T}(-1, +1) & \mathcal{T}(-1, -1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{K+K'} & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{K-K'} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

¹A esta matriz se le conoce como matriz de transferencia.

de esta manera podemos emplear la siguiente identidad, que se sigue de la multiplicación de matrices:

$$\sum_{\sigma_j=\pm 1} \mathcal{T}(\sigma_i, \sigma_j) \mathcal{T}(\sigma_j, \sigma_k) = (\mathcal{T}^2)_{\sigma_i \sigma_k}, \quad (3.14)$$

que aplicando esta ecuación recursivamente tenemos:

$$\sum_{\sigma_j=\pm 1} \mathcal{T}(\sigma_i, \sigma_j) \mathcal{T}^m(\sigma_j, \sigma_k) = (\mathcal{T}^{m+1})_{\sigma_i \sigma_k}, \quad (3.15)$$

por lo que la función de partición resulta:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \left[\sum_{\sigma_2=\pm 1} \mathcal{T}(\sigma_1, \sigma_2) \sum_{\sigma_3=\pm 1} \mathcal{T}(\sigma_2, \sigma_3) \sum_{\sigma_4=\pm 1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \mathcal{T}(\sigma_{N-1}, \sigma_N) \mathcal{T}(\sigma_N, \sigma_1) \right] \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} (\mathcal{T}^N)_{\sigma_1 \sigma_1} = \text{Tr}(\mathcal{T}^N). \end{aligned} \quad (3.16)$$

La ventaja de escribir así la función de partición es que, si la matriz es no degenerada, entonces la traza de \mathcal{T}^N será simplemente la suma de sus eigenvalores elevados a la N -ésima potencia. Esto es:

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N,$$

donde λ_+^N y λ_-^N son los eigenvalores de \mathcal{T} que se pueden calcular usando la ecuación 3.13, obteniendo los siguientes valores:

$$\lambda_{\pm} = e^K \left[\cosh K' \pm \sqrt{\sinh^2 K' + e^{-4K}} \right] \quad (3.17)$$

Cuando se tiene $N \gg 1$ (lo cual sucede en casi todos los casos físicos $N \propto 10^{23}$) como $\lambda_+ > \lambda_-$ al elevar ambos eigenvalores a la N -ésima potencia, el primer sumando de Z será mucho mayor que el segundo, por lo que la función de partición se puede tratar como:

$$Z = \lambda_+^N \quad (3.18)$$

Aquí podemos notar que se recupera el resultado paramagnético haciendo $J = 0$, esto es:

$$Z_1 = \lambda_+ = \cosh K' + \sqrt{\sinh^2 K' + 1} = 2 \cosh K', \quad (3.19)$$

Podemos entonces evaluar la energía libre de Helmholtz:

$$F = -k_B T \log Z = -N k_B T \log \lambda_+ \quad (3.20)$$

Para el caso cuando no hay campo magnético externo, $B = 0$, tenemos que $K' = 0$ por lo que:

$$\lambda_+ = e^K (1 + \sqrt{e^{-4K}}) = 2 \cosh K$$

y de esta manera, la energía libre de Helmholtz cuando $B = 0$ es:

3. MODELO

$$F_{B=0}(T, N) = -Nk_B T \log \left(2 \cosh \frac{J}{k_B T} \right) \quad (3.21)$$

Aquí es importante notar que, por un lado, la minimización de F está asociada con la minimización de la energía E (que se da cuando todos los espines están alineados) y la maximización de la entropía S (ésta ocurre cuando se tiene el mayor número de espines aleatorios).

A temperaturas bajas, es más eficiente minimizar E (ya que a menor temperatura, la entropía se vuelve irrelevante) para poder minimizar F , por lo que esperaríamos que los espines se ordenen, generándose así una magnetización espontánea. Ahora bien, conforme aumenta la temperatura, predominará la maximización de la entropía (y por lo tanto el desordenamiento de los espines), reduciéndose la magnetización. A pesar de que este argumento termodinámico es bastante intuitivo para entender la aparición de una magnetización espontánea, existe un problema con éste: analizando la ecuación 3.2, nos damos cuenta de que este hamiltoniano es invariante bajo la simetría $\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$ para campo magnético igual a cero. Es por esto que es necesario tener un rompimiento de simetría para poder emplear el argumento energético-entrópico mencionado previamente, sino sería igualmente probable que los espines apunten hacia arriba que hacia abajo incluso a bajas temperaturas, por lo que en promedio su magnetización sería igual a cero. Para esto podemos, por ejemplo, aplicar un pequeño campo magnético externo (infinitesimal) en el límite termodinámico de la magnetización por espín $\langle m \rangle = M/N$

$$\langle m \rangle = \lim_{B \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} M$$

Como B es proporcional h , podemos hacer indistintamente las operaciones sobre B o sobre h .

Entonces, tomando la derivada de F con respecto de B para calcular la magnetización y después tomando el límite $B \rightarrow 0$ obtenemos:

$$\langle m \rangle = \lim_{B \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} k_B T \frac{\partial \log \lambda_+}{\partial B} = \lim_{B \rightarrow 0^+} \frac{K}{k_B T} \left(\sinh\left(\frac{h}{k_B T}\right) + \frac{\sinh\left(\frac{h}{k_B T}\right) \cosh\left(\frac{h}{k_B T}\right)}{\sqrt{\sinh^2\left(\frac{h}{k_B T}\right) + e^{-4K}} \right) = 0 \quad (3.22)$$

Con lo que demostramos que el modelo de Ising no presenta magnetización espontánea en una dimensión y por lo tanto tampoco presenta una transición de fase, como era de esperarse por el teorema de Mermin-Wagner.

3.1.3. Función de correlación para el modelo de Ising en 1 dimensión sin campo magnético externo

La función de correlación entre dos espines σ_i y σ_j es una medida de la influencia que ejerce un espín con dirección fija, por ejemplo σ_i , sobre σ_j ; y se define como el valor medio $\langle (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) \rangle$. Frecuentemente podemos re-escalar σ_i para tener $\langle \sigma_i \rangle = 0$, por lo que la función de correlación se vuelve simplemente $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$. Como la interacción entre espines favorece el alineamiento de éstos, σ_j tenderá a alinearse en el mismo sentido que σ_i , pero por otro lado, la agitación térmica tendrá el efecto contrario, ejerciendo una descoordinación en

el alineamiento. Queremos entonces calcular $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$; sin embargo calcular esta cantidad con campo magnético requiere de muchas operaciones, así por simplicidad se trabajará en el caso $B = 0$, que ilustra los conceptos que nos interesan. Para esto primero recordemos que $\sigma_i = \pm 1$ y las definiciones de $\cosh(x)$ y $\sinh(x)$, por lo que se tiene que:

$$\exp(K\sigma_i\sigma_{i+1}) = \cosh K + \sigma_i\sigma_{i+1} \sinh K \quad (3.23)$$

Entonces, calculando la función de correlación tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} \sigma_i \sigma_j \exp\left(-\frac{H(\sigma)}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_i = \pm 1, \sigma_j = \pm 1} \sigma_i \sigma_j \prod_{r=1}^N e^{K\sigma_r \sigma_{r+1}} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_i = \pm 1, \sigma_j = \pm 1} \sigma_i \sigma_j \prod_{r=1}^N (\cosh K + \sigma_r \sigma_{r+1} \sinh K) \\ &= \frac{(\cosh K)^N}{Z} \sum_{\sigma_i = \pm 1, \sigma_j = \pm 1} \sigma_i \sigma_j \prod_{r=1}^N (1 + \sigma_r \sigma_{r+1} \tanh K) \\ &= \frac{(\cosh K)^N}{(2 \cosh K)^N} \sum_{\sigma_i = \pm 1, \sigma_j = \pm 1} \sigma_i \sigma_j \prod_{r=1}^N (1 + \sigma_r \sigma_{r+1} \tanh K), \quad (3.24) \end{aligned}$$

Haciendo el desarrollo del producto y multiplicando éste por σ_i y σ_j los cuales tiene valores de ± 1 se ve que en la suma sólo sobrevive un término 2^N veces, este término depende de la mínima distancia entre i y j , por lo que la función de correlación queda como:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = (\tanh K)^{|i-j|} = \exp(-|i-j| |\log \tanh K|) = \exp(-|i-j| |\log \tanh \frac{J}{k_B T}|), \quad (3.25)$$

De esta ecuación podemos ver que la función de correlación decae exponencialmente con la distancia $|i-j|$, si la distancia interplanar en los cristales es a , la distancia entre los sitios correspondientes a σ_i y σ_j será $a|i-j| = r_{ij}$. En la figura 3.4 se muestra una gráfica de la correlación para el modelo de Ising como función de r_{ij} . Si la correlación entre dos sitios decae exponencialmente con la distancia, se puede definir una longitud de correlación ξ como sigue:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = e^{-r_{ij}/\xi}, \quad (3.26)$$

con a la distancia interplanar cristalina, generalmente medida en nanómetros.

Cuando la correlación entre dos sitios decae más lento que una exponencial es equivalente a que $\xi \rightarrow \infty$, pues en ese caso, la correlación será cercana a 1 independientemente de la distancia entre los sitios. En las transiciones de fase de segundo orden esto sucede frecuentemente, sin embargo no siempre que la correlación tienda a 1 para toda distancia hay transiciones de fase.

Para nuestro modelo de Ising en 1 dimensión la longitud de correlación es:

$$\xi = \frac{a}{|\log \tanh \frac{J}{k_B T}|} \quad (3.27)$$

3. MODELO

Cuando T tiende a cero, la $\tanh \frac{J}{k_B T}$ tiende a uno, por lo que el ξ tiende a ∞ , pero sólo a temperatura cero.

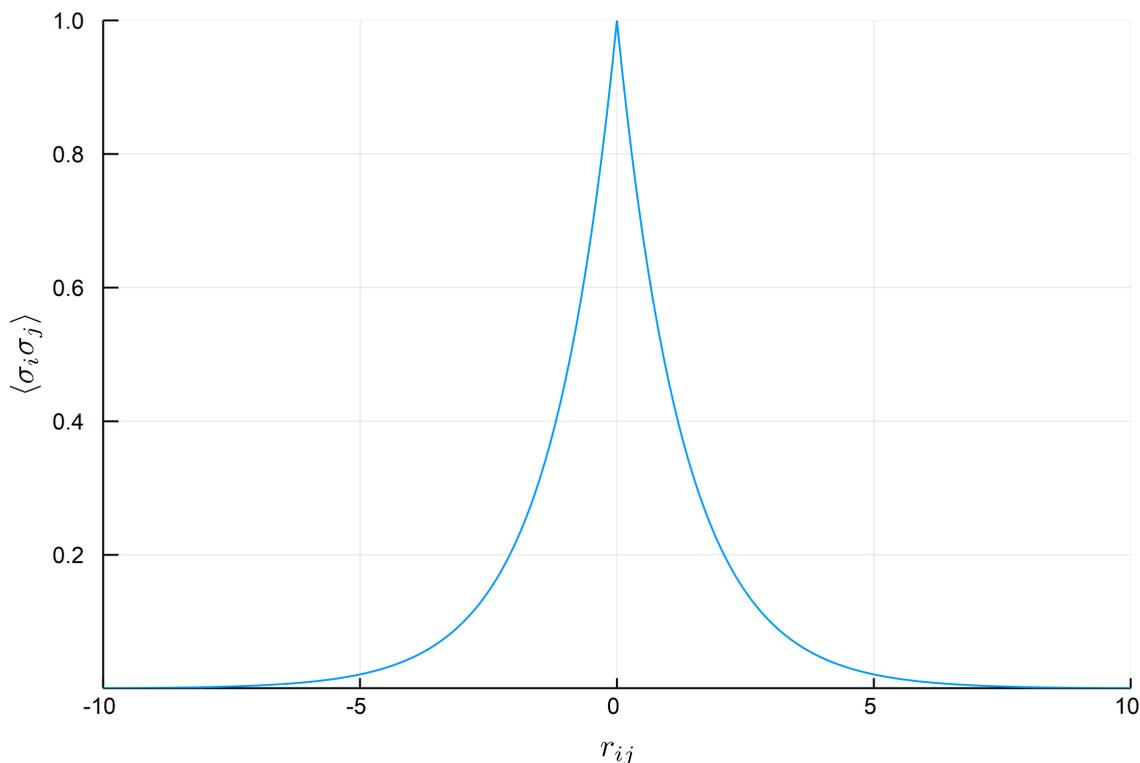


Figura 3.4: Comportamiento de la función de correlación con respecto a la distancia, para el modelo de Ising en una dimensión.

Con todo esto, hemos demostrado que el modelo de Ising en una dimensión no presenta transiciones de fase y por lo tanto tampoco magnetización espontánea; sin embargo es de interés, por su facilidad al resolverse. En $2D$ el modelo de Ising se puede resolver usando el formalismo de la matriz de transferencia \mathcal{T} que se mencionó en la subsección anterior, pero el cálculo, aunque no requiere matemáticas avanzadas, sí es muy tedioso, por eso lo omitiremos. El lector interesado puede remitirse a la referencia [6].

3.2. Modelo de Ising en 2D

Históricamente, ha sido muy difícil obtener una solución analítica del modelo de Ising en 2 dimensiones, pues sólo se han obtenido para casos específicos, como cuando no hay campo magnético B aplicado ¹. En el caso de 3 dimensiones no hay solución exacta con o sin campo

¹También resuelto por Onsager

magnético externo, es por esto que se recurre a métodos de aproximación, como la aproximación de campo medio o soluciones numéricas como se verá en el siguiente capítulo. La solución analítica sin aproximaciones dada para el modelo de Ising en 2 dimensiones la obtuvo Onsager en 1944 [6]. La solución de Onsager se basa en el mismo formalismo que dimos para el caso uno dimensional, de la matriz de transferencia, salvo que el álgebra es más compleja. El desarrollo de esta sección está basada en la literatura [53, 54, 55]. La idea general de la aproximación de campo medio en el caso del modelo de Ising es la siguiente: Pensemos en un espín particular σ_i , en el centro de nuestro arreglo. Calculemos la energía dada por este espín, es decir aplicamos el hamiltoniano del modelo de Ising (ec. 3.2) a una sola partícula y sus vecinos:

$$H_i = -J\sigma_i \sum_{j \text{ vecino de } i} \sigma_j - h\sigma_i. \quad (3.28)$$

Por ejemplo, en un arreglo cuadrado (2D), la primera suma sería sobre los cuatro vecinos de σ_i . En la aproximación de campo medio se considera que en promedio todos los espines vecinos contribuyen a la energía de una misma forma. Entonces esta suma se puede sustituir por la suma del promedio de σ_j . Esto es:

$$H_i = -J\sigma_i \sum_j \langle \sigma_j \rangle - h\sigma_i. \quad (3.29)$$

Aquí se dejó de usar la notación *j vecino de i* y por simplicidad se substituyó simplemente por *j*. La suma de los σ_j sobre los vecinos de σ_i se puede entender como un campo magnético efectivo al rededor de σ_i . Sobre este hamiltoniano existen sólo 2 posibilidades, que el espín apunte hacia arriba o hacia abajo, en cuyo caso las energías correspondientes H_{i+} y H_{i-} resultarán:

$$H_{i+} = -J \sum_j \langle \sigma_j \rangle - h = -qJm - h$$

$$H_{i-} = J \sum_j \langle \sigma_j \rangle + h = qJm + h$$

Ya que: $\langle \sigma_i \rangle = m = \frac{M}{N}$ ¹ y q es el número de vecinos de σ_i . Notamos entonces, que nuestro nuevo hamiltoniano será simplemente:

$$H = -(qJm + h) \sum_i \sigma_i, \quad (3.30)$$

donde si consideramos a $qJm + h$ como un campo magnético efectivo h_{ef} regresamos al caso paramagnético visto en la subsección 3.1.1. Retomando el resultado visto en esa sección (ecuación 3.9) se obtiene que:

$$\langle \sigma_i \rangle = \tanh\left(\frac{qJm + h}{k_B T}\right) \quad (3.31)$$

¹Esta es la magnetización por espín.

3. MODELO

Como todos los espines comparten las mismas condiciones, también se debe cumplir $\langle \sigma_j \rangle = m$, esta es la condición para que la aproximación sea auto-consistente, entonces:

$$m = \tanh\left(\frac{qJm + h}{k_B T}\right) \quad (3.32)$$

o bien:

$$\tanh^{-1} m = \frac{qJ}{k_B T} m + \frac{h}{k_B T} \quad (3.33)$$

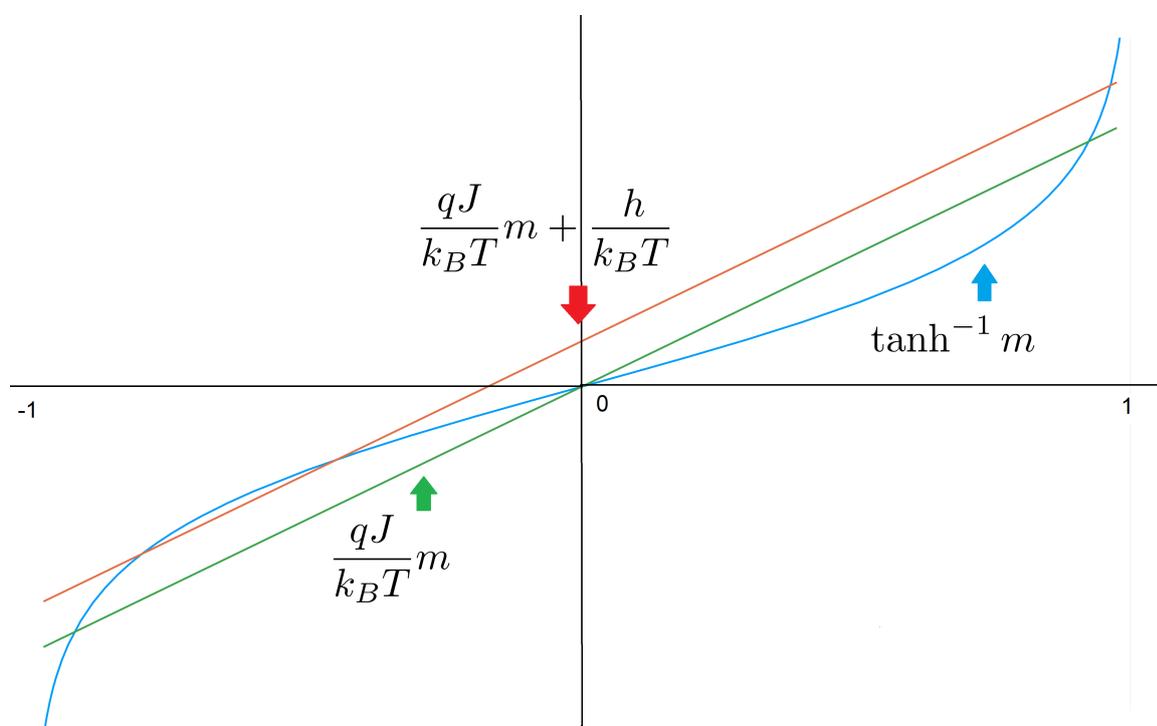


Figura 3.5: Representación gráfica de la curva $\tanh^{-1} m$ (azul) y las rectas $\frac{qJ}{k_B T} m + \frac{h}{k_B T}$ (rojo), $\frac{qJ}{k_B T} m$ (verde). Podemos ver que existen 3 intersecciones entre $\tanh^{-1} m$ y $\frac{qJ}{k_B T} m + \frac{h}{k_B T}$, no obstante, las soluciones con $m < 0$ son inestables o metaestables.

Las soluciones a la ecuación 3.33 están dadas por la intersección de la recta $\frac{qJ}{k_B T} m + \frac{h}{k_B T}$ con la curva $\tanh^{-1} m$. La gráfica 3.5 muestra que para $h > 0$ pero suficientemente pequeña hay 3 posibles soluciones, pero las soluciones con $m < 0$ son metaestables o inestables. La solución físicamente aceptable corresponde a una magnetización paralela al campo. Como la

pendiente de la tangente de $\tanh^{-1} m$ en el origen es 1¹, conforme $h \rightarrow 0^+$ la solución tiende a un valor positivo $m = m_0 \neq 0$ (con m_0 la ordenada del máximo entre las intersecciones que se forman entre la curva $\tanh^{-1} M$ y la recta $\frac{qJ}{k_B T} m + \frac{h}{k_B T}$ ver figura 3.5) cuando $\frac{qJ}{k_B T} > 1$ y a $m = 0$ si $\frac{qJ}{k_B T} < 1$; si se tiene un campo externo $h \rightarrow 0^-$ y $\frac{qJ}{k_B T} > 1$ se obtiene $m = -m_0$ correspondientemente. De esta manera la aproximación del campo medio predice una magnetización espontánea en $\pm m_0$. En el caso donde no hay campo magnético externo, la aproximación de campo medio predice:

- Magnetización espontánea cuando $T < T_c$
- Cero magnetización espontánea si $T > T_c$,

con $T_c = \frac{qJ}{k_B}$ se le conoce como la temperatura crítica, ya que, como se mencionó anteriormente, se da una transición en el sistema (pasa de ferromagnético a paramagnético ó viceversa).

Nótese que en este modelo, m es igual a cero cuando se tiene la misma probabilidad de tener un espín apuntando hacia arriba que hacia abajo, es decir, cuando hay una simetría en las probabilidades o se está en la fase simétrica, pero adquiere un valor distinto de cero cuando se da un rompimiento de simetría. Por esta razón, se dice que m es un parámetro de orden. Los parámetros de orden pueden ayudarnos a identificar cuando hay una transición de fase.

Todo este análisis de campo medio es independiente de la dimensión en la que se trabaja excepto por el valor de q el número de vecinos. Esto implicaría que en $1D$ existiría magnetización espontánea, como ya vimos en la sección anterior que no sucede. La razón es que se trata de una aproximación y esta falla frecuentemente. Sin embargo, predice con razonable precisión la transición de fase del modelo de Ising en más dimensiones, lo cual se ha comprobado analíticamente para el caso $2D$ con el modelo de Onsager y numéricamente para más dimensiones. Como se verá más adelante, hay algunos trabajo que resuelven con la aproximación de campo medio el modelo que se usa para los materiales de alto espín.

3.2.1. Susceptibilidad Magnética

Como ya mencionamos la magnetización m es el parámetro de orden que nos sirve para detectar transiciones de fase. El cambio en el valor de la magnetización entre cero y distinto de cero, esto es, la aparición de magnetización espontánea, corresponde a la transición de fase del estado paramagnético al ferromagnético. La forma más directa de observar una transición de fase, es medir la tasa de crecimiento del parámetro de orden como función de la variable que queremos estudiar. Por ejemplo, medir el incremento de la magnetización como función del campo magnético. Cuando esta cantidad diverja, habrá un cambio en el parámetro de orden, por lo que tendremos una transición de fase.

Por esta razón nos interesamos en medir la susceptibilidad magnética χ , que no es otra cosa que:

¹Ya que $\frac{d(\tanh x)^{-1}}{dx} = \frac{1}{1-x^2}$, que para $x = 0$ resulta ser 1.

3. MODELO

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \quad (3.34)$$

Para calcular esta cantidad, primero notemos que para h pequeñas y cerca de T_c la magnetización es débil y se puede emplear la expansión:

$$\tanh^{-1} m = m + \frac{1}{3}m^3 + O(m^5) \quad (3.35)$$

Que para analizar más fácilmente se reescribirá utilizando una temperatura reducida t , definida como:

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (3.36)$$

por lo que $\frac{Tk_B}{qJ} = \frac{T}{T_c} = 1 + t$ de esta podemos reescribir la solución de campo medio (3.33) como:

$$m \approx (1+t)\left(m + \frac{1}{3}m^3\right) - \frac{h}{k_B T_c}. \quad (3.37)$$

Cuando $T > T_c$ y $h \rightarrow 0$ el término m^3 es muy pequeño, por lo que

$$m \approx (1+t)m - \frac{h}{k_B T_c} \quad (3.38)$$

Y desarrollando se obtiene:

$$m \approx \frac{h}{k_B(T - T_c)} \quad (3.39)$$

La magnetización total M está dada por $N\mu m = \mu^2 NB / (T - T_c)$ por lo que la susceptibilidad es:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{\mu^2 N}{k_B(T - T_c)} \quad (3.40)$$

De la solución de campo medio 3.37 se puede obtener un valor estimado de m_0 para la magnetización espontánea para campos externos $B \rightarrow 0$

$$m \approx (1+t)\left(m + \frac{1}{3}m^3\right) \quad (3.41)$$

$$m_0 \approx \sqrt{3t} \quad (3.42)$$

Este resultado está graficado en la figura 3.6

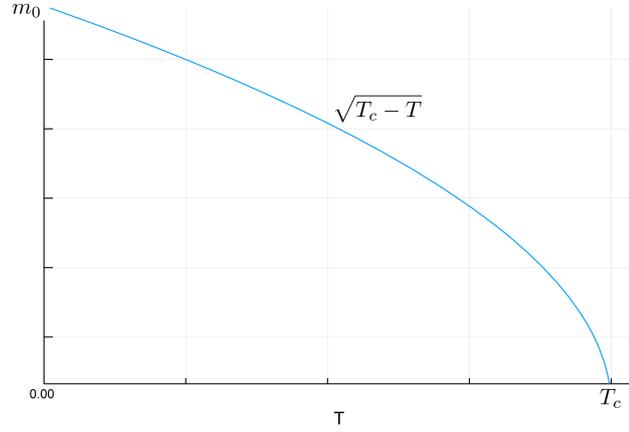


Figura 3.6: Magnetización en función de la temperatura

3.2.2. Calor específico

Con la aproximación de campo medio, la energía interna para $B \rightarrow 0$ se puede obtener observando que cada espín es remplazado por su valor promedio m_0 así como que hay $\frac{qN}{2}$ pares de espines:

$$U = -\frac{1}{2}qJNm_0^2; T < T_c \quad (3.43)$$

$$U = 0; T > T_c \quad (3.44)$$

Para $T < T_c$ pero cerca de T_c , se puede utilizar el valor de m_0 estimado anteriormente (ecuación 3.39), entonces :

$$U = -\frac{3qJN(T_c - T)}{2T_c} = \frac{3k_B N(T - T_c)}{2} \quad (3.45)$$

Por lo que el calor específico cerca de la transición es:

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}k_B N, \quad (3.46)$$

para valores de $T \sim T_c$. Si $T \rightarrow 0$ entonces $m_0 \rightarrow 1$, ya que $\tanh x \rightarrow 1$ cuando $x \rightarrow 0$, por lo tanto se puede aproximar la energía interna U por una constante lo que implica que la capacidad calorífica tiende a cero, como se aprecia en la figura 3.7.

Para valores de $T > T_c$, la energía interna es 0 pues $m_0 = 0$, por lo que la capacidad calorífica en ese caso es también 0, generándose así una discontinuidad entre la capacidad calorífica antes (cerca) de la transición de fase y a una temperatura mayor a T_c .

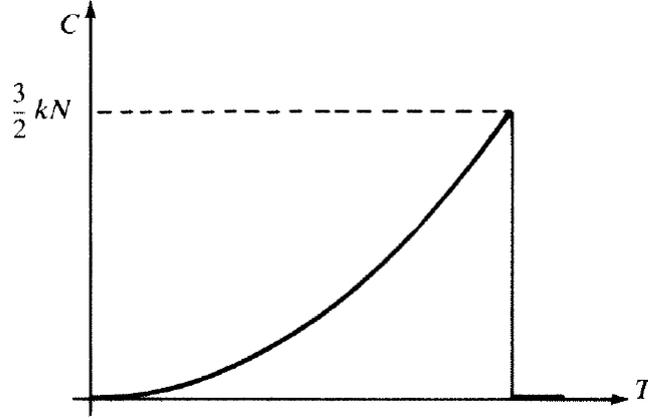


Figura 3.7: Calor específico en función de la temperatura [54]

3.2.3. Función de correlación

En el caso 1D la función de correlación G_{ij} la calculamos como $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$, mostrando que $\langle \sigma_i \rangle = 0$, pero esta definición no siempre basta. Cuando se tiene $\langle \sigma_i \rangle \neq 0$, tener a dos espines no correlacionados implica que $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = M^2$, por lo que la definición de G_{ij} se generaliza:

$$G_{ij} = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \quad (3.47)$$

Se puede relacionar G_{ij} con la segunda derivada de una función de partición $Z[B_i]$ donde actúa un campo magnético dependiente de los nodos B_i :

$$Z[B_i] = \sum_{\sigma_k} \exp(-\beta(H_o - \mu \sum_k B_k \sigma_k)) \quad (3.48)$$

Aquí empleamos $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $h = B\mu$ y H_o el hamiltoniano 3.2, el valor esperado $\langle \sigma_i \rangle$ está dado entonces por:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_k} \sigma_i \exp(-\beta(H_o - \mu \sum_k B_k \sigma_k)), \quad (3.49)$$

por lo que:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{\beta \mu Z} \frac{\partial Z}{\partial B_i} = \frac{1}{\beta \mu} \frac{\partial \log(Z)}{\partial B_i} \quad (3.50)$$

Y derivando nuevamente con respecto a B_j :

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{1}{(\beta \mu)^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B_i \partial B_j}, \quad (3.51)$$

por lo tanto:

$$G_{ij} = \frac{1}{(\beta\mu)^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial B_i \partial B_j} - \left(\frac{1}{\beta\mu Z} \frac{\partial Z}{\partial B_i} \right) \left(\frac{1}{\beta\mu Z} \frac{\partial Z}{\partial B_j} \right) \quad (3.52)$$

i.e.

$$G_{ij} = \frac{1}{(\beta\mu)^2} \frac{\partial^2 \log(Z)}{\partial B_i \partial B_j} \quad (3.53)$$

Esto implica que tanto el valor esperado $\langle \sigma_i \rangle$ y la función de correlación G_{ij} se pueden obtener derivando la función de partición; $Z[B_i]$ que es la función generadora de las funciones de correlación. Derivando Z obtenemos $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$, mientras que derivando $\log(Z)$ se obtiene G_{ij} directamente. En caso de que no haya físicamente un campo aplicado B , se puede utilizar uno ficticio para calcular las funciones de correlación de esta manera y tomando $B \rightarrow 0$ en el resultado.

Derivando la ecuación 3.50 y usando la ecuación 3.52 obtenemos:

$$\frac{\partial \langle \sigma_i \rangle}{\partial B_j} = \frac{1}{\mu\beta} \frac{\partial^2 \log(Z)}{\partial B_i \partial B_j} = \beta\mu G_{ij} \quad (3.54)$$

Que, difiere de la función de correlación por un factor de $\beta\mu$. Esto es, la función de correlación representa la respuesta del espín σ_i con la variación del campo magnético B en el nodo j .

3.3. Generalizaciones del modelo de Ising

A pesar de que no hay solución analítica para el modelo de Ising en 3D, se han realizado aproximaciones sin campo magnético externo [53] y posteriormente simulaciones numéricas para estudiar el modelo en 3D [56]. Por ejemplo en [56] se obtiene mediante métodos de Monte Carlo la expresión $M(t) = (a_0 - a_1 t^\theta - a_2 t) t^\beta$ para la magnetización cerca de la transición de fase, con t la temperatura reducida, $\theta \approx 0.5$, $a_0 \approx 0.69$, $a_1 \approx 0.34$, $a_2 \approx 0.42$ y $\beta = 0.3269$, observándose una magnetización espontánea en una red cúbica del modelo de Ising a primeros vecinos y con 256^3 espines.

Además existen otros modelos similares al modelo de Ising, como el modelo de Potts. En este modelo, explicado en [57], a diferencia del modelo de Ising donde los espines están fijos en los nodos apuntando sólo en dos posibles direcciones, cada espín está apuntando en alguna de q distintas direcciones equidistantes especificadas por los ángulos:

$$\Theta_n = \frac{2\pi n}{q}, \quad (3.55)$$

con $n = 0, 1, 2, \dots, q-1$

En la versión más general, la interacción a primeros vecinos depende sólo en el ángulo relativo entre los dos espines y el hamiltoniano correspondiente es:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J(\Theta_{ij}), \quad (3.56)$$

donde la función $J(\Theta_{ij})$ es periódica con un periodo de 2π y $\Theta_{ij} = \Theta_{ni} - \Theta_{nj}$ es el ángulo entre dos espines vecinos en los sitios i y j correspondientemente. El modelo propuesto por Potts [58] es:

$$J(\Theta) = -\varepsilon \cos \Theta, \quad (3.57)$$

con ε la energía de interacción. En [59] demuestran que el modelo presenta una transición de fase de primer orden para $q > 4$ y mencionan una transición de “orden superior” para $q \leq 4$. Vale la pena recordar que en 1973 aún se usaba la clasificación de Ehrenfest de las transiciones de fase, por lo que una transición de orden superior significa simplemente una transición de segundo orden o continua.

3.3.1. Modelo tipo Ising y dependencia de la temperatura

Como ya vimos el modelo de Ising es una representación matemática de un material ferromagnético, donde las únicas contribuciones a la energía están dadas por la parte paramagnética, las cuales se representan con la interacción entre cada espín individual con el campo magnético externo y la contribución correspondiente a la interacción entre espines cercanos (primeros vecinos). Existen sistemas donde un conjunto de espines se comportan como una sola partícula, teniendo dos posibles espines totales, igual que en el modelo de Ising, salvo que estos conjuntos presentan degeneraciones ya que hay distintas maneras de ordenarlos donde se obtiene el mismo espín total (los distintos niveles que pueden ocupar los espines pero logrando igual estado de alto y bajo espín 3.8).

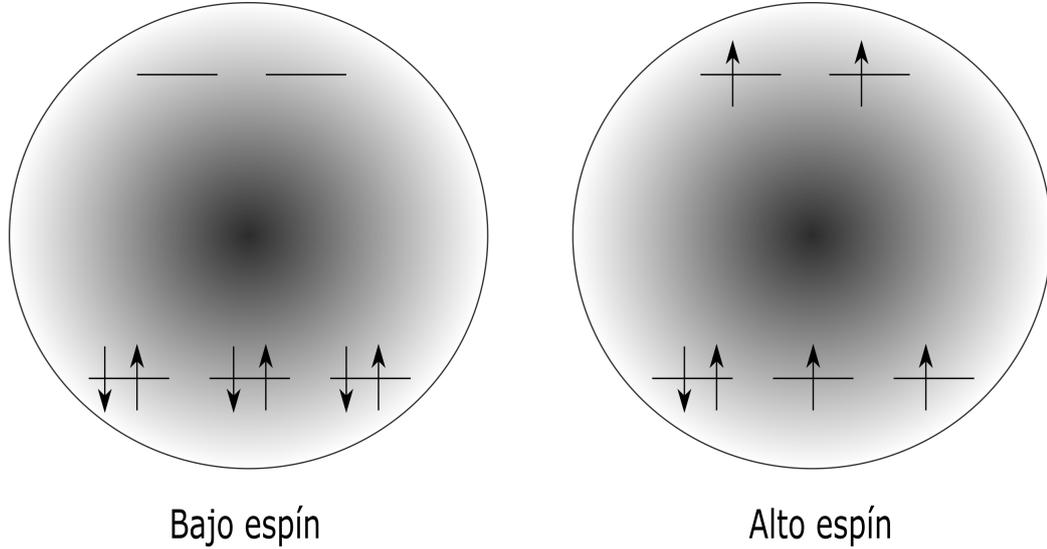


Figura 3.8: Estado de alto y bajo espín

En los modelos tipo Ising, los espines σ son representados a través de espines ficticios s que representan los dos estados de la transición de espín, con las diferentes degeneraciones. Estas degeneraciones se denotan por g_+ y g_- y están asociadas con los eigenvalores $+1$ y -1 , de los estados moleculares de alto y bajo espín, correspondientemente, además, estas degeneraciones pueden ser internas (espín, orbitales o vibraciones intramoleculares) ó externas (fonones de la red) [9].

Boukheddaden et al. [60] utilizan un argumento probabilístico para demostrar la equivalencia entre modelos tipo Ising y modelos con Hamiltonianos dependientes de la temperatura ¹. La demostración de dicha equivalencia se encuentra en el apéndice del artículo y empieza dando la probabilidad asociada con las configuraciones teniendo N_+ espines en el estado $+1$ como:

$$P(N_+) \approx g_+^{N_+} g_-^{N_-} \exp[-\beta E(N_+, N_-)] \quad (3.58)$$

con $N = N_+ + N_-$ el número total de espines y $M = N_+ - N_-$ la magnetización.

Aquí es mencionado en el artículo que esa expresión de probabilidad se puede transformar a:

$$P(N_+) \approx g_-^N \exp[-\beta E(N_+) - N_+ k_B T \log \frac{g_+}{g_-}] \quad (3.59)$$

Y finalmente como:

¹El modelo típico con interacciones térmicas, lo podemos llamar modelo de Wajntlasz debido a que él fue el primero en proponerlo [39]

3. MODELO

$$P(M) \approx (g_+g_-)^{N/2} \exp[-\beta(E(M) - \frac{k_B T}{2} M \log \frac{g_+}{g_-})] \quad (3.60)$$

De esta manera queda evidenciado que la diferencia entre degeneraciones resulta en un término proporcional a la magnetización y a la temperatura, lo que corresponde a un campo dependiente de la temperatura de magnitud $k_B T \log \frac{g_+}{g_-} / 2$.

El Hamiltoniano empleado en estos casos es:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + (\Delta - \frac{k_B T \log g}{2}) \sum_i \sigma_i, \quad (3.61)$$

con $g = \frac{g_+}{g_-}$ y Δ la diferencia de energía entre los estados de alto y bajo espín (equivalente al potencial químico [38]).

La manera en que nosotros entendemos, desde un punto de vista más cualitativo, el isomorfismo entre modelos tipo Ising y modelos dependientes de la temperatura es la siguiente:

Al ser estos Hamiltonianos tipo Ising, su energía está dividida en dos contribuciones principalmente, una que corresponde a la energía de interacción entre los espines vecinos y la otra que corresponde a los espines individuales, para la parte de interacción entre vecinos tenemos al parámetro de intercambio J , que en la mayoría de estos modelos se da como un parámetro fenomenológico que toma en cuenta interacciones ferroelásticas.

Para la parte que considera la contribución energética individual primero tenemos a la Δ . En este lado también está presente el parámetro g , que como ya se mencionó está relacionado con los grados de libertad de las degeneraciones de los espines.

Ahora, en la literatura (por ejemplo [9]) también se asocia la cantidad $\log g$ con el cambio de entropía molar ΔS a través de:

$$\log g = \frac{\Delta S}{R} \approx 6 \quad (3.62)$$

siendo R la constante de los gases.

Entonces, si g está asociado con el conteo de las degeneraciones individuales moleculares y $\log g$ está de relacionado con la entropía molar, la expresión $k_B T \log g$ resulta ser la energía libre de Helmholtz (en este caso es simplemente la contribución al calor dada por la entropía molecular).

De esta manera la dependencia de la temperatura en estos hamiltonianos viene siendo en realidad la contribución energética de cada conjunto de espines a través de su energía libre de Helmholtz.

Finalmente, el hamiltoniano del modelo de Wajnflasz es:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + (\frac{\Delta}{2} - \frac{k_B T}{2} \log g \sum_i \sigma_i). \quad (3.63)$$

Este modelo ha mostrado ser eficaz obteniendo muchas de las propiedades cualitativas de los sistemas de transición de espín vistos en el capítulo anterior. Por ejemplo, dependiendo

de los valores de Δ , y J y de la topología del sistema (con condiciones fijas a la frontera o condiciones periódicas) se obtiene histéresis, transiciones escalonadas y transiciones normales [15]. Sin embargo, se requiere en cada caso ajustes particulares y poco claros, además de no explicar algunos efectos en sistemas polimórficos [38].

3.4. Modelo propuesto

Con el fin de hacer un modelo más general y que tome en cuenta las deformaciones de los cristales al pasar de un estado a otro, proponemos un modelo similar al mostrado en 3.63, que tome en consideración las posibles deformaciones del cristal al incrementar la magnetización del sistema. Por ejemplo, experimentalmente se ha observado que algunos materiales pasan de una estructura triclinica a una monoclinica al cambiar de estado de alto espín a bajo espín. [28]

Primero supondremos que los enlaces intramoleculares tienen un potencial tipo Hooke. Además, sabemos que el sistema está en una fase sólida, lo que significa que, cada molécula está atada a sus vecinos por un enlace. Esto último no es suficiente para formar un cristal, pues el sistema seguiría siendo flexible, es decir, podríamos deformar el material sin gastar energía, o equivalentemente sin cambiar la longitud de los enlaces. Para volver el sistema rígido se pueden poner enlaces en las diagonales, o enlaces entre los ángulos que forman cada tercia de moléculas vecinas (véase figura 3.9). El cambiar estos ángulos o la longitud entre las partículas (i.e. deformar el material) costará energía, por lo que el parámetro de intercambio J asociado a la energía de enlace, también cambiará dependiendo de la magnitud de la deformación, que (como se mencionó anteriormente) depende de la magnetización del sistema. Esto significa que J es una función de la magnetización M . Pero M es una función del conjunto de espines $M = \sum_i \sigma_i$.

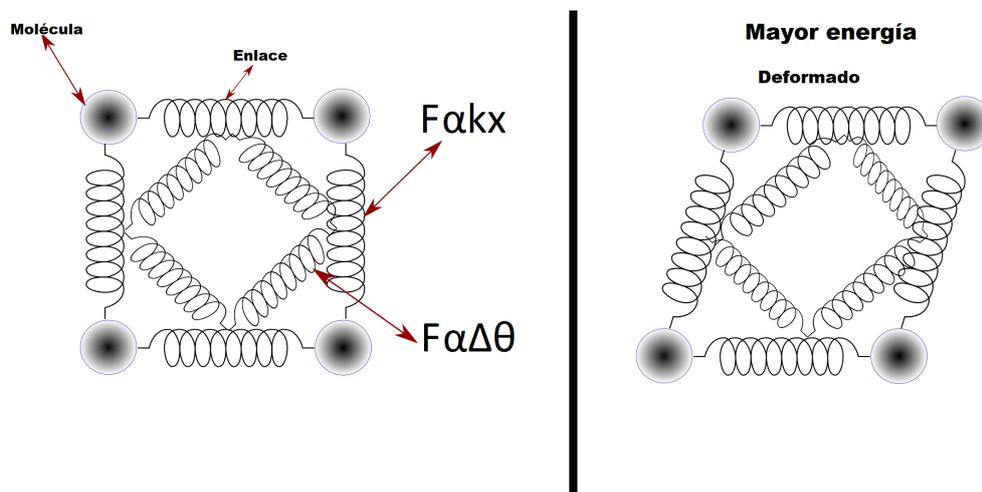


Figura 3.9: Representación bidimensional de la deformación que sufren los materiales que atraviesan una transición de espín

Quisiéramos una estimación de $J(M)$. Para esto, notemos lo siguiente:

- $J(M)$ debe ser inversamente proporcional a la magnetización ya que para altas magnetizaciones se tienen experimentalmente [61] grandes deformaciones, lo que requiere mayor energía que se traduce en pequeños valores de J
- Cuando la magnetización sea cercana a 0, $J(M)$ debe ser aproximadamente constante, pues ya se ha visto que el modelo de la ecuación 3.63 es válido para magnetizaciones pequeñas, lo que significa que $J(M)$ no diverge para $M = 0$.

Teniendo estos aspectos en mente, dicha relación debe ser de la forma:

$$J(M) \propto \frac{C}{C + f(M)} \quad (3.64)$$

Donde C es una constante y $f(M)$ es una función positiva, monótona, mayor o igual que cero, siendo $f(M) = 0$ para $M = 0$.

La función más sencilla con estas características es $f(M) = M$. Sin embargo, cerca de $M = 0$ podría haber fluctuaciones de tal manera que se tengan, para sistemas finitos magnetizaciones negativas. Por esta razón, requerimos que $f(M) = |M|$.

Dicho esto, nuestro modelo es del estilo de 3.63 pero tomando en cuenta la dependencia del parámetro de intercambio a la deformación (magnetización) del sistema.

$$H = -J(M) \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + \left(\frac{\Delta}{2} - \frac{k_B T}{2} \log g \sum_i \sigma_i \right) \quad (3.65)$$

con

$$J(M) = \frac{J_\infty C}{C + |M|} \quad (3.66)$$

Aquí tenemos que J_∞ ¹ es el valor que se usa en el modelo de Wajnflasz. Puesto que la magnetización no es otra cosa que $M/N = \frac{1}{N} \sum_i \sigma_i$, tendríamos que el hamiltoniano final será:

$$H = -\frac{J_\infty NC}{NC + |\sum_i \sigma_i|} \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j + \left(\frac{\Delta}{2} - \frac{k_B T}{2} \log g \sum_i \sigma_i \right) \quad (3.67)$$

Este será el modelo que usaremos en las simulaciones para describir los sistemas de transición de espín de manera más general, logrando encontrar sistemas con histéresis, transiciones escalonadas como ya se había logrado antes, y también transiciones incompletas, lo cual hasta ahora no se había logrado con modelos tipo Ising como el hamiltoniano 3.63. Este modelo es una propuesta original, aunque hay que mencionar que existen trabajos que consideran deformaciones estructurales inducidas por cambios de presión [29]. En estos trabajos muestran que cuando hay tales deformaciones se logra también una transición de espín. De alguna forma, esos trabajos son el caso contrario al que nosotros proponemos, donde un cambio en el estado de espín induce una deformación. No obstante, en todos los estudios que se lograron revisar el parámetro de intercambio es considerado un factor fenomenológico y constante.

¹El subíndice ∞ proviene del hecho de que para el caso $C \rightarrow \infty$, el modelo propuesto se reduce al modelo de Wajnflasz

Método de estudio y detalles de la simulación

Nuestro objetivo es estudiar los materiales de transición de espín utilizando el modelo de Ising. Nos interesa conocer las propiedades termodinámicas del sistema; dichas propiedades se estudian a través de la física estadística que se basa en el cálculo de probabilidades (por ejemplo, la función de partición). Estas probabilidades se calculan a través de la generación de números aleatorios utilizando la interpretación frecuentista. A estos métodos que se basan en el uso de números aleatorios se les conoce como métodos de Monte Carlo (el nombre proviene del casino de la ciudad de Monte Carlo, famoso por sus juegos de azar).

Con el fin de alcanzar nuestro objetivo vamos a hacer simulaciones numéricas implementando dos de los hamiltoneanos mencionados en el capítulo anterior (ver ecuaciones 3.63, 3.67). Dichas simulaciones se realizarán usando el algoritmo de Metrópolis que se explicará más adelante.

4.1. Algoritmos de Monte Carlo

Los sistemas dinámicos evolucionan como función del tiempo de manera determinista, esto es, a cada tiempo le corresponde un único estado posible del sistema, en cambio, en los sistemas estocásticos existen múltiples estados para cada tiempo dado. Es por esto que en los sistemas estocásticos se tiene una probabilidad de caer en un determinado estado. En las simulaciones basadas en los algoritmos de Monte Carlo se tiene tanto la dependencia temporal de los sistemas dinámicos, como también la parte probabilística de los sistemas estocásticos. En cuál de los estados se cae es determinado a través de una secuencia de números aleatorios que es generada a lo largo de la simulación. Si se realiza otra secuencia de números aleatorios, los resultados no serán idénticos pues no se caerá necesariamente en el mismo estado. Esto da como resultado una dispersión de mediciones correspondiente a todas las posibilidades en las que se cae. El ancho de esta dispersión es lo que se conoce como error estadístico (o bien, la varianza del sistema). Esto es de gran utilidad si se trabaja con problemas de mecánica

estadística, ya que en general en esta clase de problemas se calculan promedios termodinámicos de muchos cuerpos que interactúan entre sí.

Así mismo, en los problemas de mecánica estadística tratamos de obtener un muestreo de una región en el espacio fase para estimar ciertas propiedades del modelo, es por esto que la exactitud de los métodos de Monte Carlo depende de la fineza¹ con la que se muestrea el espacio fase.

Existen varias maneras de realizar una caminata (muestreo) aleatoria en el espacio fase, una de estas es que cada paso sea independiente del resto, lo que conduce a un movimiento browniano. Si queremos resultados diferentes al movimiento browniano, debemos recurrir a otro tipo de caminatas. La caminata más sencilla de analizar después del movimiento browniano es aquella donde cada paso depende únicamente del anterior. A este tipo de caminatas se le denomina cadenas de Markov.

4.1.1. Cadenas de Markov

Llamamos un proceso de Markov, si cumple la siguientes propiedades:

1. Es un proceso estocástico a tiempos discretos t_1, t_2, t_3, \dots ,
2. El sistema contiene un conjunto finito de estados $S_1, S_2, S_3, \dots, S_N$,
3. Si denotamos a X_t el estado del sistema al tiempo t , la probabilidad condicional $P(X_{t_n} = S_{i_n} | X_{t_{n-1}} = S_{i_{n-1}}, X_{t_{n-2}} = S_{i_{n-2}}, \dots, X_{t_1} = S_{i_1})$ de que se tenga el estado $X_{t_n} = S_{i_n}$ dado el conjunto de estados anteriores $X_{t_{n-1}} = S_{i_{n-1}}, X_{t_{n-2}} = S_{i_{n-2}}, \dots, X_{t_1} = S_{i_1}$, es independiente de todos los estados excepto del predecesor más inmediato, i. e. :

$$P(X_{t_n} = S_{i_n} | X_{t_{n-1}} = S_{i_{n-1}}, X_{t_{n-2}} = S_{i_{n-2}}, \dots, X_{t_1} = S_{i_1}) = P(X_{t_n} = S_{i_n} | X_{t_{n-1}}). \quad (4.1)$$

A la secuencia de estados X_t se le denomina cadena de Markov y la probabilidad condicional antes mencionada se puede interpretar como la probabilidad de transición $W_{i \rightarrow j}$ de pasar de un estado i a uno j

$$W_{i \rightarrow j} = W(S_i \rightarrow S_j) = P(X_{t_n} = S_j | X_{t_{n-1}} = S_i). \quad (4.2)$$

Como el conjunto de los $W_{i \rightarrow j}$ son un conjunto de probabilidades completo, se impone también:

$$W_{i \rightarrow j} \geq 0, \quad \sum_j W_{i \rightarrow j} = 1 \quad (4.3)$$

Entonces la probabilidad total $P(X_{t_n} = S_j)$ de que al tiempo t_n el sistema esté en el estado S_j es :

¹Con esto nos referimos a que tan homogéneo se distribuyen las condiciones iniciales. Si se trata de un conjunto finito de posibles estados iniciales, con fineza nos referimos a cuantos de esos estados son considerados como condiciones iniciales

$$P(X_{t_n} = S_j) = P(X_{t_n} = S_j | X_{t_{n-1}} = S_i) P(X_{t_{n-1}} = S_i) = W_{i \rightarrow j} P(X_{t_{n-1}} = S_i), \quad (4.4)$$

dado que la probabilidad $P(X_{t_{n-1}} = S_i)$ es independiente de cualquier estado futuro, incluido X_{t_n} .

A veces uno cuenta con la información para calcular las probabilidades $W_{i \rightarrow j}$ pero lo que se quiere es encontrar las probabilidades $W_{j \rightarrow i}$, entonces quisiéramos una forma de pasar de la probabilidad $W_{i \rightarrow j}$ a la probabilidad $W_{j \rightarrow i}$. Para esto pasaremos al límite continuo, haciendo $t_n - t_{n-1} \rightarrow 0$ y usaremos la ecuación maestra en el estado estacionario. Esta ecuación considera la tasa de la probabilidad de encontrarse en el estado S_j al tiempo t , $P(S_j, t)$. Dicha tasa está dada por:

$$\frac{dP(S_j, t)}{dt} = - \sum_{i \neq j} W_{i \rightarrow j} P(S_j, t) + \sum_{i \neq j} W_{j \rightarrow i} P(S_i, t) \quad (4.5)$$

En el equilibrio se espera que no haya cambios temporales, lo que implica que es un estado estacionario, en cuyo caso se tiene:

$$\frac{dP_{eq}(S_j, t)}{dt} = 0 \quad (4.6)$$

Entonces, la ecuación 4.5 se vuelve:

$$\sum_{i \neq j} W_{i \rightarrow j} P(S_j, t) = \sum_{i \neq j} W_{j \rightarrow i} P(S_i, t) \quad (4.7)$$

Esta última ecuación no se puede resolver en realidad, pues tenemos más variables que ecuaciones; sin embargo, una posible solución sería que cada término de la suma del lado izquierdo sea igual a cada término de la suma del lado derecho, es decir:

$$W_{j \rightarrow i} P_{eq}(S_j) = W_{i \rightarrow j} P_{eq}(S_i), \quad (4.8)$$

que se conoce como principio de balance detallado. Aunque hacemos notar, que esta elección es arbitraria (se elige por simplicidad, pero existen modelos donde no esto no se cumple).

Para implementar cadenas de Markov dentro de algún método de Monte Carlo, en particular para el caso del modelo de Ising, uno de los métodos de muestreo más empleados es el algoritmo de Metropolis.

4.1.2. Algoritmo de Metrópolis

En el algoritmo de Metropolis, las configuraciones de espines son generadas de estados previos, utilizando una probabilidad de transición que depende de la diferencia de energía entre el estado inicial y el final. La sucesión de estados sigue un camino ordenado temporalmente, no obstante este tiempo no es determinista y es llamado tiempo de Monte Carlo (también referido como pasos de Monte Carlo dentro de las simulaciones). Para modelos de relajación, como en el modelo de Ising, la ecuación maestra es:

4. MÉTODO DE ESTUDIO Y DETALLES DE LA SIMULACIÓN

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = - \sum_{i \neq j} [P_i(t)W_{i \rightarrow j} - P_j(t)W_{j \rightarrow i}] \quad (4.9)$$

donde $P_i(t)$ es la probabilidad del sistema a estar en un estado i al tiempo t , $W_{i \rightarrow j}$ es la razón de transición del estado $i \rightarrow j$. En equilibrio la ecuación 4.9 es igual a cero, por lo que se aplican las condiciones de balance detallado:

$$P_i(t)W_{i \rightarrow j} = P_j(t)W_{j \rightarrow i}. \quad (4.10)$$

Reordenando se obtiene:

$$\frac{P_i(t)}{P_j(t)} = \frac{W_{j \rightarrow i}}{W_{i \rightarrow j}}, \quad (4.11)$$

A su vez las probabilidades W_{ij} se pueden separar en dos partes, la correspondiente a la probabilidad de generarse un estado i a partir de un estado j , $g_{i \rightarrow j}$ y la probabilidad de aceptar ese nuevo estado, $A_{i \rightarrow j}$. Suponemos que: $g_{i \rightarrow j} = g_{j \rightarrow i}$. Por lo que al sustituir en la ecuación previa:

$$\frac{P_j(t)}{P_i(t)} = \frac{g_{i \rightarrow j} \cdot A_{i \rightarrow j}}{g_{j \rightarrow i} \cdot A_{j \rightarrow i}} = \frac{A_{i \rightarrow j}}{A_{j \rightarrow i}}, \quad (4.12)$$

La probabilidad más alta de aceptar un nuevo estado es 1 y esto sucede cuando se pasa a un estado de menor energía (buscando la minimización de la energía), lo que implica que $A_{i \rightarrow j}$ será 1 si el estado j es de menor energía. En otro caso, despejando $A_{i \rightarrow j}$ y asumiendo que el estado j es de mayor energía (si no $A_{i \rightarrow j} = 1$), tenemos:

$$A_{i \rightarrow j} = \frac{P_j(t)}{P_i(t)}, \quad (4.13)$$

o bien, en el caso general si no sabemos qué estado tiene menor energía, se tiene que:

$$A_{i \rightarrow j} = \min\left(1, \frac{P_j(t)}{P_i(t)}\right), \quad (4.14)$$

Sólo nos falta una forma de calcular las probabilidades $P_i(t)$ y $P_j(t)$. Usando la distribución de Boltzmann, tenemos que la probabilidad de que se dé un i -ésimo estado está dado por:

$$P_i(t)^1 = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Z}, \quad (4.15)$$

con Z la función de partición. Generalmente se desconoce la función de partición pero Z es una constante, que desaparece al dividir ambas probabilidades.

Definiendo:

$$\Delta E_{ij} = E_i - E_j, \quad (4.16)$$

y sustituyendo 4.15 y 4.16 en 4.14 obtenemos nuestra probabilidad de aceptación $W_{i \rightarrow j}$ para nuestro algoritmo:

¹La dependencia temporal de dicha probabilidad está implícitamente dada en la energía

$$W_{i \rightarrow j} = \min\left(1, \exp\frac{-\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \quad (4.17)$$

Entonces, el algoritmo (de Metrópolis) completo resulta el siguiente:

1. Primero generamos un arreglo σ de espines aleatorios de dimensiones $n \times m$ y comenzamos un contador igual a 0.
2. Se calcula la energía $H(\sigma)$ utilizando el Hamiltoniano dado (en nuestro caso los Hamiltonianos dados por las ecuaciones 3.63 y 3.67).
3. Después hacemos una copia del arreglo σ , la cual llamamos σ' . Escogemos un sitio al azar i del arreglo σ' y volteamos el espín de dicho sitio $\sigma'_i = -\sigma'_i$.
4. Ahora calculamos la energía de este nuevo arreglo $H(\sigma')$.
5. Se calcula enseguida la probabilidad de transición $W_{\sigma_i \rightarrow -\sigma_i}$ usando la ecuación 4.17.
6. Generamos un número aleatorio r con una distribución homogénea en el intervalo $[0, 1]$. Si se cumple $r < W_{\sigma_i \rightarrow -\sigma_i}$ se acepta la transición y se reemplaza el arreglo σ por el arreglo σ' , en caso contrario (i.e. $W_{\sigma_i \rightarrow -\sigma_i} > r$) se rechaza la transición y nos quedamos con el arreglo σ .
7. Se actualiza el contador sumándole 1.
8. Si el número de pasos es menor que un valor determinado por el usuario, entonces se pasa al paso 2. Sino se termina el proceso y se devuelve el arreglo σ obtenido.

A cada actualización del contador anterior, lo denominamos paso de Monte Carlo.

4.1.3. Algoritmo de Wang-Landau

Otro algoritmo que se implementa en las simulaciones de los sistemas de transición de espín [31] es el de Wang-Landau. Este algoritmo se basa en realizar una caminata aleatoria en el espacio de energía para poder estimar la densidad de estados $g(E)$ ¹ del sistema, dicha densidad de estados se modifica (utilizando el denominado factor de modificación f) cada que un nivel de energía es visitado $g(E) \rightarrow g(E)f$, para generar un histograma plano. Tener un histograma en el rango de energías de la caminata aleatoria implica tener una densidad de estados que converge al valor verdadero, con una precisión proporcional a $\log(f)$. Teniendo ya una buena estimación de la densidad de estados, se puede entonces calcular cantidades termodinámicas a través de promedios canónicos a distintas temperaturas, ya que, dada la distribución de estados, la función de partición se puede calcular a través de $Z = \sum_E g(E)e^{-E/k_B T}$. Con la función de partición estimada, es posible obtener las cantidades termodinámicas del sistema.

¹ el número de todas las posibles configuraciones, o estados, para un nivel de energía E

Inicialmente se intentó implementar este algoritmo, pero puesto que en los Hamiltonianos que empleamos (ecuaciones 3.63 y 3.67) se tiene una dependencia explícita a la temperatura, no fue posible calcular densidades de estados independientes de la temperatura, lo que volvía poco útil este algoritmo. No obstante dado el isomorfismo mencionado en 3.58 y 3.59 es, en principio, posible pasar los Hamiltonianos empleados a unos que no dependan explícitamente de la temperatura, pudiéndose entonces implementar el algoritmo de Wang-Landau.

4.2. Detalles de la simulación

Nuestras simulaciones fueron hechas en un código programado en el lenguaje JULIA, dicho código es independiente de la geometría del sistema así como del Hamiltoniano mismo. El código se puede ver en el apéndice A. El código realiza un muestreo siguiendo el algoritmo de Metrópolis descrito anteriormente para un número de pasos de Monte Carlo iniciales m_t (denominados pasos de termalización, estos pasos tienen el fin de alcanzar un estado estacionario), posteriormente se realiza otro muestreo un número m de pasos de Monte Carlo donde se realiza la estadística (se obtiene el promedio, la desviación estándar, etc.) de nuestro sistema. A su vez se estudia la dependencia térmica del alineamiento de los espines del arreglo. Por alineamiento de espines del arreglo queremos decir el número de espines apuntando hacia arriba con respecto de los que apuntan hacia abajo y normalizado. A esta fracción de espines que apuntan hacia arriba la denominamos como nhs (por sus siglas en inglés "number of high spin" molecules).

4.2.1. Tamaño de la red y tiempo de termalización

Para las simulaciones correspondientes al 3.63, se realizaron sobre configuraciones cuadradas de $L \times L$, con $L = 5, 10, 20$ y 50 , con un número inicial de pasos de termalización $m_t = 20,000$ en su mayoría pero $m_t = 50,000$ en ciertos casos explicados más adelante, con condiciones periódicas a la frontera; sin embargo, una vez obtenido un estado termalizado, el número de pasos de termalización se varió entre $m_t = 1$ y $m_t = 20,000$ para obtener los estados en las diferentes temperaturas, dependiendo si se quería estudiar un estado en equilibrio, o un estado fuera de equilibrio (para estudiar histéresis). Para las simulaciones correspondientes al Hamiltoniano 3.67 también se hicieron sobre redes cuadradas, pero en este caso sólo probamos con $L = 5, 20$ y 50 con $m_t = 20,000$ pasos de termalización, también teniendo en cuenta que una vez obtenido un estado termalizado, los pasos de Monte Carlo de termalización para otras temperaturas se variaron. Se usaron igualmente condiciones periódicas.

Para hacer la estadística, se usaron entre 10^3 y 10^4 pasos de Monte Carlo en ambas simulaciones. Además, se hicieron promedios de entre 10 y 10^3 muestras, repitiendo en cada caso las simulaciones de Monte Carlo con los datos mencionados anteriormente.

Se hicieron también simulaciones con frontera fija, con el fin de reproducir los datos de [9], donde los espines de la frontera se fijaron apuntando todos hacia arriba. En este caso, se hicieron simulaciones para tamaños de red $L = 5, 10, 20, 50$, usando ambos modelos.

4.2.2. Tipos de Interacciones

Para el primer hamiltoniano (ecuación 3.63) se utilizaron los valores de: $J = 160K$, $\Delta = 1300K$, $\log g = 6$, descritos en [9], para poder, en primera instancia, replicar resultados previamente obtenidos, comprobando así que nuestro código funciona correctamente, también se tomó $k_B = 1$, mientras que para el segundo modelo (ecuación 3.67) se tomó de la ecuación 3.64 la $f(x) = x$ y distintos valores de C . Además, se variaron tanto los valores de J como los de Δ con el fin de explorar diferentes materiales y posibles polimorfismos.

Resultados

Procedemos ahora a mostrar los resultados obtenidos de los modelos vistos en el capítulo 3, en las secciones 3.3.1 y 3.4 cuyos hamiltoneanos se pueden ver en las ecuaciones 3.63 y 3.67 respectivamente, empleando el código programado (mostrado en el apéndice A). Los resultados son simulaciones numéricas del comportamiento del estado de alto espín (que etiquetamos con el subíndice hs) con respecto a la temperatura. No obstante, es importante mencionar que debido al carácter estocástico de los métodos de Monte Carlo, se tendrá ruido estadístico en las simulaciones. Además, existe un número de pasos iniciales en los que el sistema no ha alcanzado el equilibrio termodinámico, es por esto que al inicio de cada simulación se emplean los llamados “pasos de termalización”, siendo estos un número P de pasos de Monte Carlo a una temperatura fija que se realizan antes de comenzar la simulación. Estos pasos de termalización estabilizan el sistema debido a la forma de la expresión de la probabilidad de transición en el algoritmo de Metrópolis (ecuación 4.17). Retomando la explicación dada en la sección 4.1.2, dicha probabilidad de transición está dada con el fin de minimizar la energía del sistema en cada paso de Monte Carlo. Vale la pena mencionar que el equilibrio termodinámico real nunca se alcanza realmente, teniendo como consecuencia el fenómeno de histéresis que por lo tanto depende del número de pasos de Monte Carlo.

5.1. Termalización

Para comprobar que el número de pasos es suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico, realizamos simulaciones con el modelo de Wajnflasz y el modelo propuesto (ver figura 5.1) para arreglos de $L \times L$ ¹ de la dependencia del estado de alto espín con respecto al número de pasos de Monte Carlo para tres temperaturas distintas: $T < T_c$, $T \approx T_c$, $T > T_c$, con T_c la temperatura a la cual se da la transición (la temperatura de transición que se usó es la que se menciona en el artículo [9], la cual es aproximadamente $T_c \approx 216K$). Es importante mencionar, que el número de pasos de termalización necesario en realidad depende del tamaño

¹aquí mostramos sólo las imágenes para el caso $L = 10$ y el modelo de Wajnflasz, pues no consideramos necesario llenar de gráficas sobre la termalización, sin embargo incluso llegamos a $L = 500$

5. RESULTADOS

de la red; sin embargo, podemos tomar como pasos de termalización el máximo entre todos los tamaños de la red que se usan. Concluimos que con 20,000 pasos es suficiente para redes menores o iguales que $L = 50$. Insistimos que este corte es en realidad arbitrario, pues el verdadero equilibrio termodinámico sólo se alcanzaría para un número de pasos infinito. A continuación se muestran las gráficas de la fracción de moléculas en estado de alto espín n_{hs} como función del número de pasos de Monte Carlo:

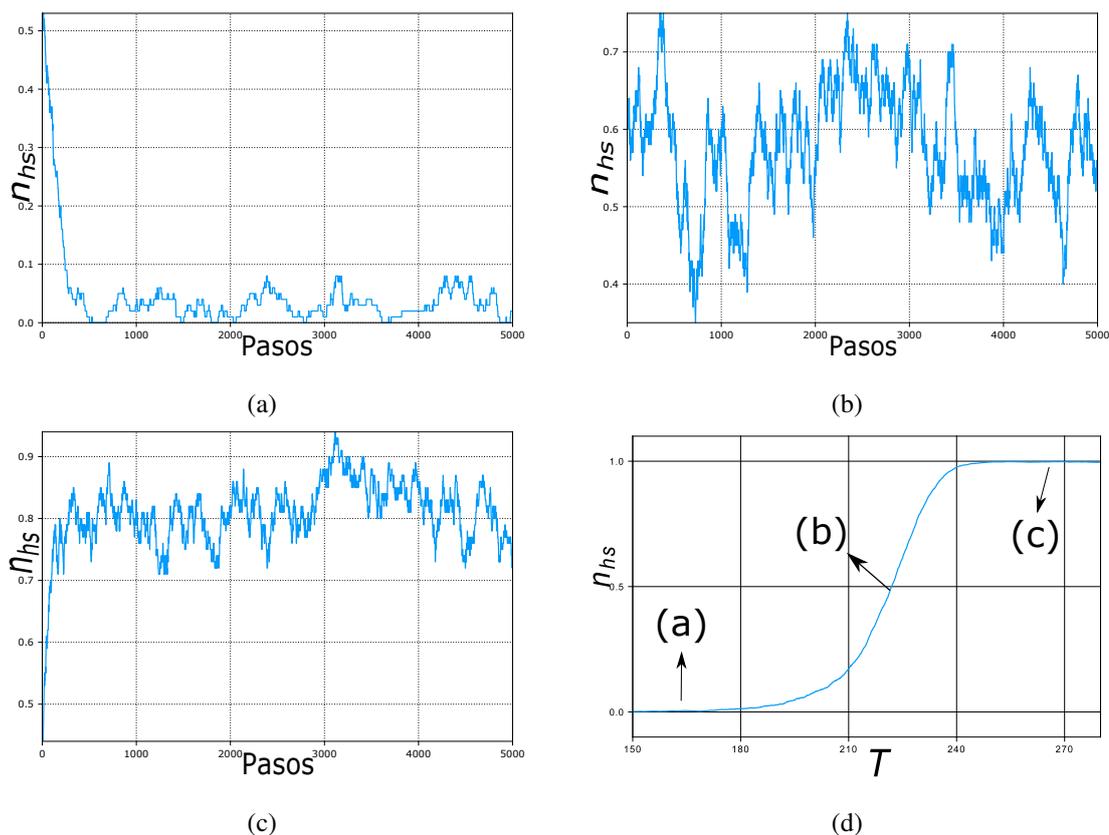


Figura 5.1: Comportamiento de n_{hs} (la fracción de estado de alto espín) con respecto a los pasos de Monte Carlo para: (a) $T < T_c$, (b) $T \approx T_c$, (c) $T > T_c$. En (d) se muestra la variación de n_{hs} con respecto a la temperatura y se señalan las regiones de ésta que corresponden a (a),(b) y (c)

De esto podemos ver que la fracción de estado de alto espín: n_{hs} tiende a fluctuar al rededor de un valor cuando el número de pasos es suficientemente grande. Sin embargo, las fluctuaciones no se reducen al incrementar el número de pasos de Monte Carlo. Es claro que lejos de la transición, las fluctuaciones rondan aproximadamente 10% de n_{hs} , pero cerca del punto de transición T_c , las fluctuaciones incrementan considerablemente. Vale la pena mencionar que se han estudiado este tipo de fluctuaciones térmicas cerca de puntos críticos [62], mostrando un comportamiento sustancialmente diferente a las fluctuaciones lejos de las transiciones de fase. La forma en la que se estudian estas fluctuaciones, es haciendo la transformada de Fourier del

mismo tipo de gráficas que aquí presentamos (figuras 5.1 y 5.2), para obtener un espectro de frecuencias. Estas siguen una ley de potencias, cuyo exponente cambia durante la transición de fase. Por falta de tiempo, no se hizo este análisis sobre nuestros datos, por lo que se deja para un trabajo futuro.

Para reducir el ruido estadístico, se pueden realizar múltiples simulaciones y tomar el promedio de ellas, también se podrían seguir haciendo pasos de Monte Carlo y promediar sobre los últimos pasos. Aunque son casi equivalentes, hay una diferencia sustancial, si se incrementa el número de pasos de Monte Carlo, también se acerca al sistema más al equilibrio. Aunque típicamente se utilizan ambas técnicas, si uno quiere controlar qué tan fuera del equilibrio se encuentra (para estudiar histéresis, por ejemplo), conviene hacer más bien promedios sobre varias simulaciones. Esto tiene la desventaja de ser más tardado computacionalmente, pues cada vez se requiere hacer un número grande de pasos de termalización. Sin embargo, en algunos casos, uno puede usar el “truco” de tomar como termalización, el estado previo antes de cambiar la temperatura. Esto es funcional si el cambio de temperatura se da lentamente ($\Delta T \sim 0$). Con esto en mente, nosotros decidimos hacer promedios no sobre los pasos de Monte Carlo, sino sobre varios sistemas (condiciones iniciales diferentes). En la figura 5.2 se muestra básicamente lo mismo que la figura 5.1, pero haciendo el promedio sobre 100 condiciones iniciales diferentes:

5. RESULTADOS

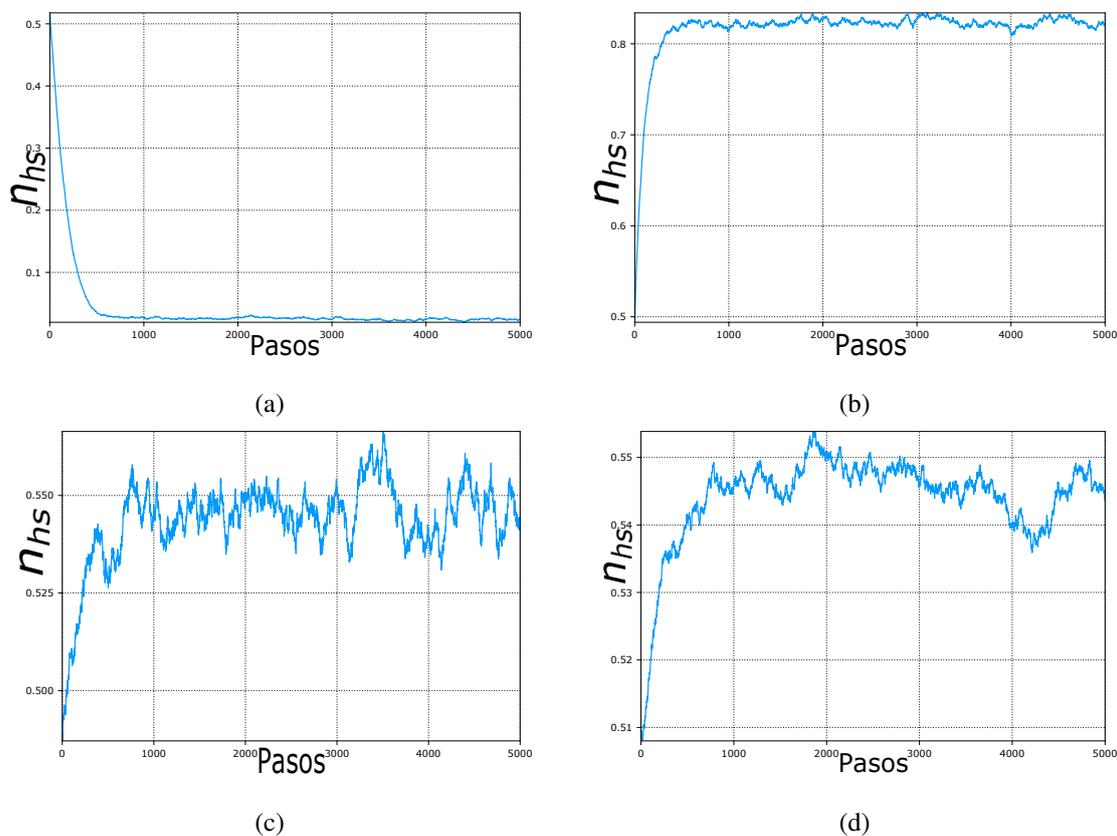


Figura 5.2: Comportamiento de la fracción de alto espín con respecto a los pasos de Monte Carlo para: (a) $T < T_c$, (b) $T > T_c$ y (c) $T \approx T_c$, promediados sobre 100 sistemas. En (d) se muestra $T \approx T_c$ promediado sobre 1000 sistemas.

Nótese que aún con promedios sobre 100 sistemas, hay fluctuaciones considerables cerca de la transición. Por esta razón, cerca de la transición se usaron promedios sobre 1000 sistemas.

5.2. Modelo con interacciones térmicas

Ahora presentaremos los resultados obtenidos utilizando el modelo de Wajnflasz, con el fin de asegurar de que el código funciona de manera correcta y es capaz de replicar resultados de [9].

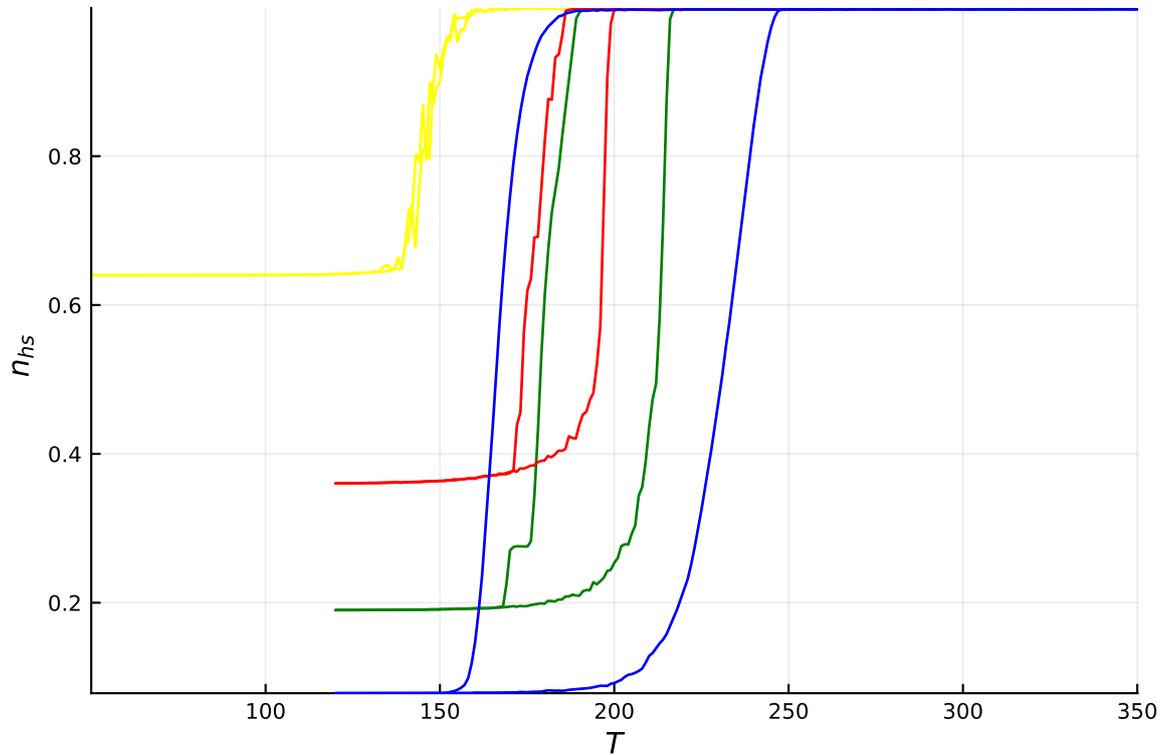


Figura 5.3: Dependencia de la magnetización con respecto a la temperatura, con 20000 pasos de termalización, $\Delta = 1300K$ y $J = 160K$ para arreglos de distintos tamaños con frontera fija, promediados sobre 1000 sistemas. El color amarillo representa el comportamiento de un arreglo de 5×5 . El rojo corresponde a uno de 10×10 , verde uno de 20×20 y el azul para un arreglo de 50×50 . Se observa el fenómeno de histéresis claramente en las curvas azules, verde y roja.

En la figura 5.3 tenemos las simulaciones resultantes utilizando el modelo de Wajnflasz para distintos tamaños de red con frontera fija para los valores de $\Delta = 1300K$ y $J = 160K$, comenzando con una temperatura $120K$ y aumentando en pasos de $\Delta T = 1K$ la temperatura de las redes hasta llegar a una temperatura de $T = 350K$. De la misma manera se enfría la red, comenzando con una $T = 350K$ hasta llegar a $T = 120K$ (exceptuando el caso de $L = 5$, donde el valor mínimo fue de $50K$ y el máximo de $250K$). Podemos ver que se presenta el fenómeno de histéresis y que este está relacionado con el tamaño del arreglo en cuestión, entre más pequeño sea el arreglo más pequeño será el ancho del ciclo de histéresis, de hecho, para la red más pequeña no se alcanza a percibir este fenómeno, aunque sí existe, pues si se hace ΔT mayor se empieza apreciar. Además, se ve que la temperatura de transición se recorre hacia valores menores (en el límite termodinámico, la temperatura de transición es $\approx 216K$ según lo reportado en [9]). Comparando estas simulaciones con las obtenidas en [9], vemos que los resultados son prácticamente iguales, a excepción del comportamiento para el arreglo de tamaño 10×10 , pues el valor mínimo que alcanza la magnetización para dicho arreglo es

5. RESULTADOS

cercano a 0.3, mientras que en nuestros resultados es al rededor de 0.4, que como ellos mismos notan, el valor mínimo debe ser aproximadamente $\frac{4}{L}$ (con L la longitud del lado del arreglo), lo cual corresponde más a nuestro resultado que al de ellos. Creemos que esto se debe a un posible error en el tamaño del arreglo que ellos reportaron, dado que ese mínimo parece corresponder a un arreglo de tamaño 12. Con esto podemos corroborar que el código implementado funciona de la manera correcta.

Además de reproducir los resultados reportados en [9], se modificaron los valores de J y Δ , para buscar distintos comportamientos, con el fin de reproducir todos los casos reportados experimentalmente en la literatura, es decir: transiciones abruptas, graduales, con histéresis, escalonadas e incompletas tanto para alcanzar el estado de alto espín, como para alcanzar el estado de bajo espín [38, 61]. Como ya vimos antes, las transiciones incompletas para alcanzar el estado de bajo espín están relacionadas con fronteras fijas de tamaño finito. Además, en lo que vimos, pudimos observar que hay transiciones abruptas y con histéresis, es decir, sólo nos falta encontrar transiciones graduales, escalonadas, e incompletas hacia el estado de alto espín. En la figura 5.4, la curva azul se obtuvo para valores de $J = 10K$ y $\Delta = 1300K$, obteniéndose una transición gradual.

Es de esperarse que se tenga una transición gradual para J pequeño, pues ello implica que pesa más la contribución energética paramagnética, que la contribución dada por la interacción entre espines vecinos.

Se buscó con diferentes y muy variados valores de J y Δ encontrar el resto de los casos reportados experimentalmente, pero no se halló ni el caso de transición escalonada, ni el caso de transición incompleta hacia el estado de alto espín. Por esta razón propusimos un nuevo modelo que considere la deformación de la red.

5.3. Modelo con deformación de la red

Ahora desarrollaremos los resultados obtenidos utilizando el modelo propuesto (ecuación 3.67). Notemos que el modelo de Wajnflasz es un caso particular de nuestro modelo si hacemos $C = \infty$. Es por lo tanto esperarse que para valores altos de C se obtengan los mismos valores que en el modelo de Wajnflasz. Obtuvimos exactamente los mismos resultados que los reportados en la figura 5.3. Además, al variar el valor de C para el caso de $J = 10$ y $\Delta = 1300$ obtuvimos las diferentes curvas de la figura 5.4.

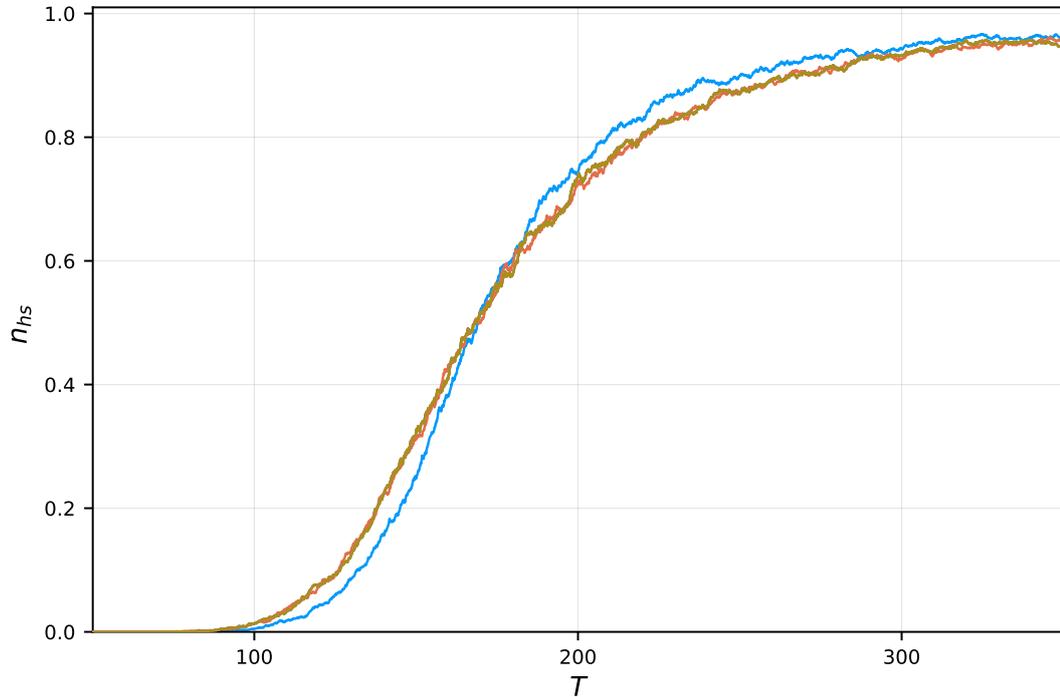


Figura 5.4: Comportamiento de n_{hs} al variar la temperatura para los dos modelos teniendo $J = 10K$ y $\Delta = 1300K$, $L = 20$, promediado sobre 100 sistemas y 20000 pasos de termalización. La curva azul es obtenida con el modelo de Wajnflasz, mientras que la café y naranja se obtuvieron con el modelo nuevo. La curva café tiene el parámetro $C = 0.01$ mientras que para la naranja $C = 0.00004$.

En la figura 5.4 tenemos una simulación hecha con el modelo de Wajnflasz (azul) y dos hechas con nuestro modelo (café y naranja). Podemos ver la gran similitud en los resultados obtenidos con ambos modelos a pesar de la gran diferencia entre los valores de la C ($C = \infty, 0.01, 0.00004$, siendo una transición gradual en los tres casos. Cuando J es pequeña comparado con Δ el valor del parámetro C del nuevo modelo no tiene mucha relevancia, pues como ya mencionamos antes, la contribución importante es la de la parte paramagnética. A pesar de que en ciertos casos la diferencia entre modelos es mínima, existen resultados que podemos obtener con el nuevo modelo pero no con el modelo de Wajnflasz.

5. RESULTADOS

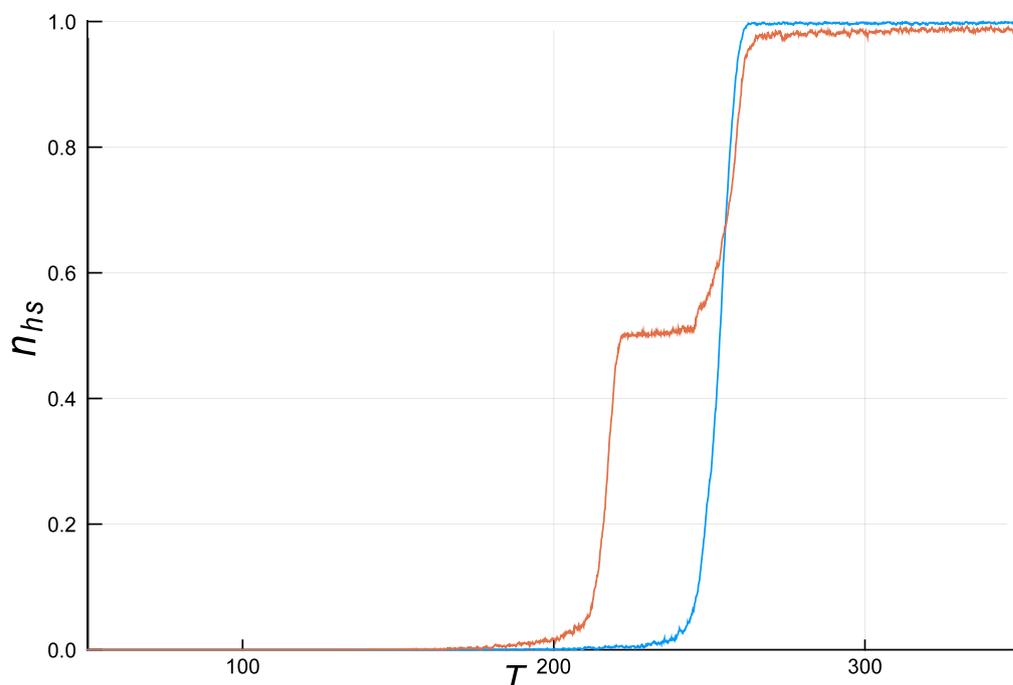


Figura 5.5: Dependencia del estado de alto espín con respecto a la temperatura empleando el modelo de Wajnflasz (azul) y el nuevo modelo (naranja). En ambos casos se tiene $J = 160K$, $\Delta = 1300K$, $L = 20$, 20000 pasos de termalización y promediado sobre 100 sistemas. Para el modelo nuevo se tiene $C = 4$

La figura 5.5 muestra el comportamiento de n_{hs} conforme varía la temperatura, tanto para nuestro modelo ($C = 4$) como para el Wajnflasz, con $J = 160K$, $\Delta = 1300K$. Podemos ver que la transición de espín con el modelo de Wajnflasz es abrupta, mientras que la transición con el nuevo modelo resulta ser escalonada justo a la mitad de la fracción de moléculas de alto espín (directamente relacionado con la magnetización). Este resultado es muy importante, ya que pudimos obtener una transición de espín escalonada (que como se mencionó previamente, no se han encontrado usando el modelo de Wajnflasz directamente). El hecho de que el modelo de Wajnflasz sólo sea capaz de obtener transiciones abruptas para casos donde nuestro modelo obtiene transiciones escalonadas evidencia la limitación del primero y la generalidad del segundo. La manera en que el factor C contribuye en las transiciones escalonadas la podemos entender si consideramos a C como una medida de la flexibilidad del material (qué tanto cambia J como función de la temperatura), esto es, qué tan susceptible es el material a deformarse por la magnetización. Por lo tanto, por lo visto en la figura 5.5, esperaríamos que si el material es muy susceptible a deformarse al incrementar la magnetización o la temperatura, esperaríamos encontrar transiciones escalonadas. Esto además ayuda a entender porque mismos compuestos, con diferentes morfologías (diferentes morfologías implica diferentes deformaciones), se comportan de manera distinta como se reporta en [38].

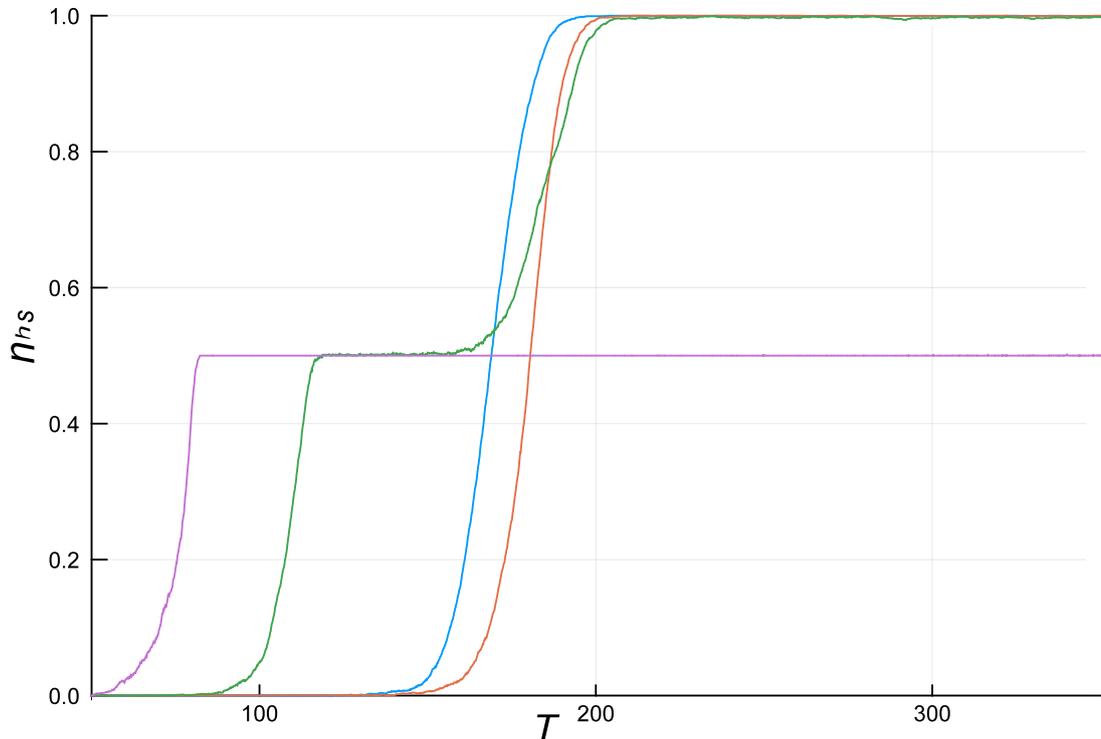


Figura 5.6: Variación de n_{hs} al cambiar la temperatura, empleando el nuevo modelo para distintos valores de C . En estos casos se tiene $J = 160K$, $\Delta = 500K$, $L = 20$, 20000 pasos de termalización y promediado sobre 100 sistemas. Se tiene $C = 0.1$ en morado, $C = 1$ en verde, $C = 10$ en azul y $C \rightarrow \infty$ en naranja.

En la figura 5.6 observamos el comportamiento de n_{hs} al variar la temperatura para distintos valores de C en nuestro modelo, con $J = 160K$ y $\Delta = 500K$. Vemos que para C grandes obtenemos una transición abrupta, mientras que para valores pequeños de C obtenemos una transición escalonada. Esto está de acuerdo con la observación mencionada anteriormente sobre la figura 5.4, teniendo que el modelo de Wajnflasz resulta ser un caso del modelo nuevo donde $C \rightarrow \infty$. Resulta muy curioso también que para valores muy pequeños de C la transición, es incompleta hacia el estado de alto espín, quedándose a la mitad de la magnetización. Hasta donde pudimos revisar, este sería un efecto nuevo, dado que el tipo de transición incompleta hacia el estado de alto espín que se ha reportado no es abrupta, sino gradual [61].

5. RESULTADOS

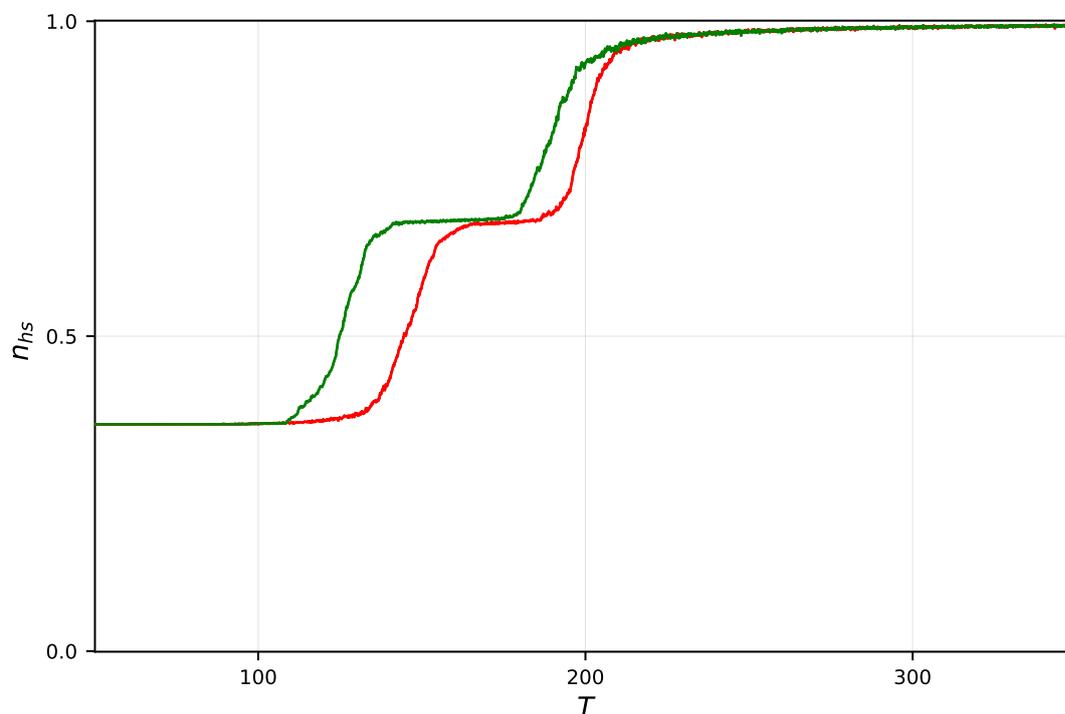


Figura 5.7: Variación del estado de alto espín con respecto a la temperatura, empleando el nuevo modelo con frontera fija. Aquí se tiene $J = 160K$, $\Delta = 1000K$, $L = 10$, 20000 pasos de termalización, promediado sobre 100 sistemas y $C = 1$. Primero se aumentó la temperatura a $400K$ (rojo) y posteriormente se enfrió (verde)

Además de obtener transiciones escalonadas, se logró también obtener éstas con histéresis y para un sistema con frontera fija, simulado materiales pequeños. En la figura 5.7 mostramos una simulación realizada con nuestro modelo, con fronteras fija, $J = 160K$ y $\Delta = 1000K$, $L = 10$ y $C = 1$, comenzando a una temperatura de $50K$, e incrementando esta en pasos de $0.001K$ hasta llegar a una $T = 350K$. Subsecuentemente se enfrió la red a la temperatura inicial. Observamos que esta transición es escalonada y presenta histéresis aparentemente de forma simétrica. Debido a las fronteras fijas, el valor mínimo de n_{hs} es distinto de 0, similar a lo discutido en torno a la figura 5.4.

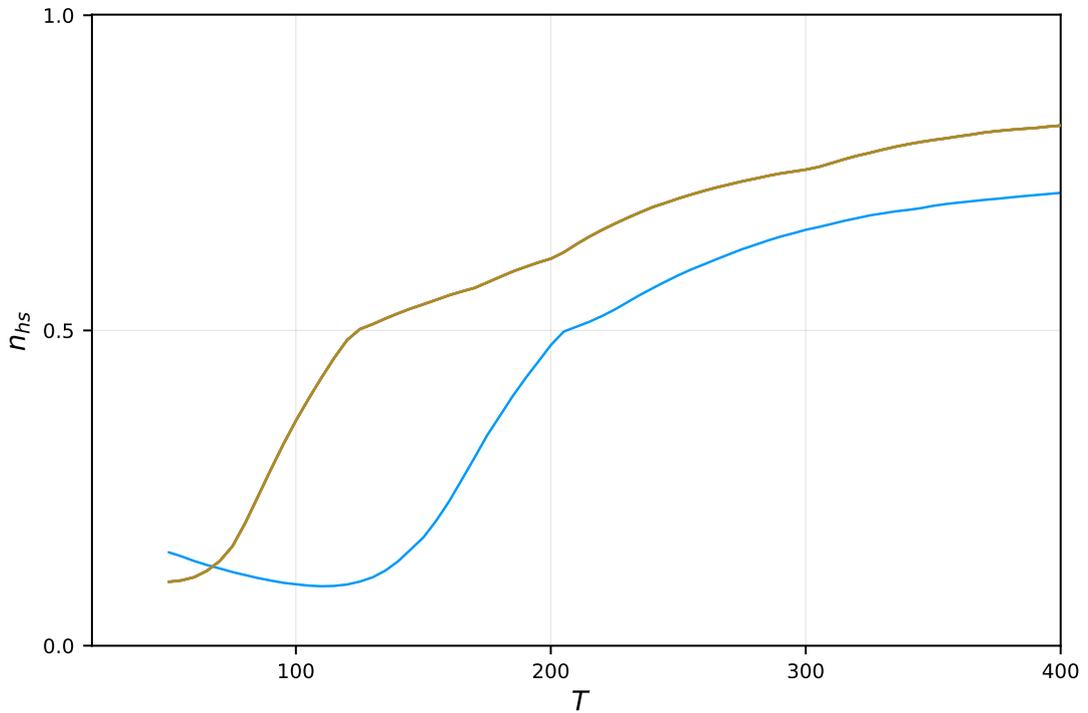


Figura 5.8: Comportamiento de n_{hs} con respecto a la temperatura, empleando el nuevo modelo. Aquí se tiene $J = 160K$, $L = 50$, con 50000 pasos de termalización, promediado sobre 100 sistemas y $C = 0.000004$. En azul tenemos $\Delta = 500K$, en café $\Delta = 1000K$.

Hasta este punto, aún nos falta poder encontrar un caso como el observado en [61], donde la transición es incompleta hacia el estado de alto espín. Experimentalmente esto podría tratarse de una transición gradual típica, con el defecto de no lograr magnetizarse completamente antes de que el material se derrita; sin embargo, parece más bien, que incluso si el material no se derritiera, no se lograría tener una transición al estado de alto espín completa. En general, esperaríamos que un material que se derrite antes de lograr la transición, sería un material cuya J dependiera fuertemente de la temperatura, de tal manera que se rompieran los enlaces antes de lograr la transición. Esto se traduce en nuestro modelo a una $C \approx 0$.

Las simulaciones mostradas en la figura 5.8 se realizaron con el nuevo modelo con $J = 160K$, para dos distintos valores de Δ . La “cola”¹ presente a bajas temperaturas en la curva azul es debida a que se necesitan más pasos de termalización para estabilizar el sistema (a pesar de haber utilizado 50000 de éstos). Podemos ver que las transiciones de espín resultantes son graduales, pero una vez que se alcanza la mitad de la fracción del estado de alto espín, el crecimiento se vuelve más lento y pareciera seguir un comportamiento asintótico, nunca alcanzando el estado de alto espín completo, aunque creemos que para temperaturas realmente

¹el comportamiento de la curva a temperaturas menores y cercanas a $100K$

5. RESULTADOS

grandes podría alcanzarlo, sin embargo, como ya se dijo, experimentalmente esto no es posible, pues el material se derrite antes de alcanzar dichas temperaturas.

Conclusiones

A continuación presentamos las conclusiones generales del trabajo descrito en esta tesis, así como posibles trabajos futuros.

6.1. Conclusiones generales

Se pudo programar un código en el lenguaje JULIA, independiente de la geometría (es decir, el código se puede usar tanto para redes cuadradas, como triangulares, hexagonales, 3D, desordenadas, etc.) del sistema así como de su hamiltoniano. También se propuso un modelo original y general, para estudiar computacionalmente los materiales de transición de espín. Tanto con el código como con el nuevo modelo se pudieron reproducir resultados numéricos previos, lo que prueba que el código y el modelo funcionan de manera apropiada. Con el modelo propuesto se logró simular transiciones de espín en todas las modalidades reportadas en la literatura, es decir:

- Graduales,
- abruptas,
- transiciones con histéresis,
- escalonadas,
- incompletas hacia el estado de bajo espín ,
- incompletas hacia el estado de alto espín.

Todos estos tipos de transición han sido reportados experimentalmente, sin embargo no se había logrado reproducir con modelos tipo Ising (salvo modificaciones complejas y poco claras sobre el Hamiltoniano y la geometría del sistema) transiciones escalonadas ni las incompletas hacia el estado de alto espín. El poder reproducir todas estas transiciones a partir del modelo propuesto demuestra la generalidad de este y su gran alcance.

Las transiciones abruptas están relacionadas con el valor de J en la ecuación 3.63, cuando J es

6. CONCLUSIONES

muy pequeño no se da transición abrupta, sino gradual. Además, encontramos que cuando J es muy pequeño, tampoco se da una transición escalonada.

Además, observamos que al cambiar el valor de C en el hamiltoniano 3.67, se obtienen transiciones escalonadas. El significado que le damos al parámetro C , es una medida de la flexibilidad del material, o una forma de caracterizar la dependencia de J con respecto de la temperatura (algo que pocos modelos han considerado). Así, cuando J depende medianamente de la temperatura, aparecen transiciones escalonadas. También observamos que si el parámetro C es muy pequeño, entonces nunca se llega a una transición completa. Aunque se han reportado materiales con esta característica, lo nuevo en este caso, es que la transición incompleta se da de manera abrupta.

Por último, encontramos que si C es muy pequeña y Δ es también relativamente pequeña, se tiene una transición incompleta y gradual como se ha reportado en la literatura, pero no se había logrado explicar de manera teórica o computacional hasta donde pudimos revisar.

Cabe mencionar que otro de los aportes de este trabajo es poder dar una explicación al porqué de comportamientos diferentes en compuestos químicos iguales, pero con diferente morfología. Si se tiene un mismo compuesto químico, se tienen mismos valores de J y Δ , por lo que con el modelo de Wajnflasz no se podía explicar la diferencia en comportamientos. Sin embargo, con nuestro modelo, se incluye un efecto por la deformación (polimorfismo), con lo que se obtienen diferentes resultados para diferentes morfologías.

6.2. Trabajo futuro

Como se ha mencionado en ciertas secciones de esta tesis, existen ideas interesantes a desarrollar en el futuro. En esta sección profundizaremos en más éstas.

6.2.1. Algoritmo de Wang-Landau

La utilización del isomorfismo (ecuación 3.58) para poder implementar el algoritmo de Wang-Landau en nuestro código con el fin de estudiar diagramas de fase para estados de equilibrio. El algoritmo de Wang-Landau, como mencionamos en el capítulo 4, tiene la ventaja de obtener la densidad de estados, lo cual es independiente de la temperatura. Esto implica que para calcular diferentes puntos de la gráfica n_{hs} vs T , no se requieren nuevas simulaciones. Esto hace más sencillo, rápido y preciso encontrar la temperatura de transición, necesaria para dibujar el diagrama de fases.

6.2.2. Estudio de fluctuaciones

Otro trabajo a futuro es el estudio de las fluctuaciones referentes a las figuras 5.1, 5.2. Como ya se mencionó, estas fluctuaciones se han estudiado como advertencias tempranas de transiciones de fase [62], no obstante existe la posibilidad de asociarles a estas fluctuaciones un

parámetro tipo factor de Fano, para poder caracterizar el tipo de caos antes, durante y después de la transición [63].

6.2.3. Modificaciones a la red

A pesar de haber obtenido un gran espectro de transiciones de espín, en esta tesis sólo se simularon arreglos cuadrados. Como el código no depende de la geometría del sistema, resulta interesante la idea de realizar simulaciones con otro tipo de geometrías y en tres dimensiones, no necesariamente con el mismo hamiltoniano.

6.2.4. Interacciones a segundos vecinos

Tanto el modelo de Wajntlasz como en el modelo propuesto (ecuaciones 3.63 y 3.67, respectivamente) sólo tenemos interacción a primeros vecinos¹, por lo que resulta natural la idea de experimentar con interacciones a segundos vecinos lo que resultaría fácil de implementar dada la generalidad del código implementado.

6.2.5. Modificación al modelo propuesto

Hay que recordar que la idea detrás del modelo propuesto es la existencia de una relación entre la deformación del material y su magnetización $J(M(T))$ y que nosotros proponemos que es de la forma de la ecuación 3.64. Sin embargo, esto lo hicimos sólo por simplicidad, en realidad no conocemos la forma precisa de la dependencia de J con respecto de $M(T)$. Como trabajo futuro se podría investigar cómo varía J como función de $M(T)$, probablemente relacionado con el módulo de Young.

¹aunque en el modelo propuesto, se asumen en realidad interacciones a más vecinos, esto se hace por medio de aproximación de campo medio. Lo ideal sería considerar directamente las interacciones a segundos vecinos

Apéndice A

Apéndice

A.1. Código

Algorithm 1 Definición de la probabilidad de transición P y de la interacción entre espines, así como del Hamiltoniano

```

1: function P( $H_1, H_2, T$ )
2:    $P(H_1, H_2, T) = \min(1, e^{-H_2 + H_1/k_B * T})$ 
3: end function
4: function VECINOS( $n, m$ )
5:    $k = n * m$ 
6:    $ve = \text{Array} [ ]$ 
7:   for all  $j$  in  $1 : k$  do
8:      $ve1 = [j \% n + 1 + \div (j - 1, n) * n; \text{mod}1(j - 1, n) + \div (j - 1, n) * n; \text{mod}1(j - n, n * m); \text{mod}1(j + n, n * m)]$ 
9:      $\text{push!}(ve, ve1)$ 
10:  end for
11:  return  $ve$ 
12: end function
13: function SUMAVECINOS( $\sigma, vecino$ )
14:    $n = \text{length}(\sigma)$ 
15:    $suma = 0$ 
16:   for  $i = 1 : n$  do
17:     for  $j$  in  $vecino[i]$  do
18:        $suma += \sigma[i] * \sigma[j]$ 
19:     end for
20:   end for
21:    $suma / = 2$ 
22: end function
23:  $H_{ising}(\sigma, vecinos, J, \Delta, T, k_B, g) = -(\Delta/2 - (k_B * T/2) * \ln g) * \text{sum}(\sigma) - J * \text{sumavecin}(\sigma, vecino)$ 

```

Algorithm 2 Metropolis

```

1: function METROPOLIS( $T, J, \Delta, k_B, g, nt, \sigma, vecino, pasos$ )
2:    $H_1 = H_{ising}(\sigma, vecino, J, \Delta, k_B, T, g)$ 
3:   for  $i = 1 : pasos$  do
4:      $\sigma_2 = copy(\sigma)$ 
5:      $elegido = rand(1 : nt)$ 
6:      $\sigma_2[elegido] = -\sigma_2[elegido]$ 
7:      $H_2 = H_{ising}(\sigma_2, vecino, J, \Delta, k_B, T, g)$ 
8:      $P_1 = P(H_1, H_2, T)$ 
9:      $test = rand()$ 
10:    if  $test < P_1$  then
11:       $H_1 = copy(H_2)$ 
12:       $\sigma = copy(\sigma_2)$ 
13:    end if
14:  end for
15:  return  $\sigma, H_1$ 
16: end function

```

```

1: function TOT( $\sigma$ )
2:    $core = sum(\sigma)$ 
3:    $n = length(\sigma)$ 
4:    $tot = core/n$ 
5: end function
6: function RHS( $\sigma$ )
7:    $to = tot(\sigma)$ 
8:   return  $(1 + to/2)$ 
9: end function

```

Algorithm 3 Pasos de Monte Carlo

```
function MC( $p_1, \sigma, T, vecino, n, m; p = 20000, J = 160, \Delta = 1300, k_B = 1, g = e^6$ )  
     $nhs = 0$   
     $\sigma, H_1 = Metropolis(T, J, \Delta, k_B, g, n * m, \sigma, vecino, p)$   
    for  $i = 1 : p_1$  do  
         $\sigma, H_e = Metropolis(T, J, \Delta, k_B, g, n * m, \sigma, vecino, 1)$   
         $nhs+ = rhs(\sigma)$   
    end for  
     $return nhs / p_1, \sigma$   
end function
```

Bibliografía

- [1] R. F. Shepherd, P. Panda, Z. Bao, K. H. Sandhage, T. A. Hatton, J. A. Lewis, and P. S. Doyle, “Stop-flow lithography of colloidal, glass, and silicon microcomponents,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 24, pp. 4734–4739, 2008. [1](#)
- [2] L. Falkovsky, “Optical properties of graphene,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 129, p. 012004, IOP Publishing, 2008. [1](#)
- [3] D. Van Delft and P. Kes, “The discovery of superconductivity,” *Physics Today*, vol. 63, no. 9, pp. 38–43, 2010. [1](#)
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001) fe/(001) cr magnetic superlattices,” *Physical review letters*, vol. 61, no. 21, p. 2472, 1988. [1](#)
- [5] L. Onsager, “The motion of ions: principles and concepts,” in *The Collected Works Of Lars Onsager: (With Commentary)*, pp. 46–60, World Scientific, 1996. [1](#)
- [6] L. Onsager, “Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition,” *Physical Review*, vol. 65, pp. 117–149, feb 1944. [1](#), [3](#), [32](#), [33](#)
- [7] M. A. Halcrow, *Spin-crossover materials: properties and applications*. John Wiley & Sons, 2013. [2](#), [7](#)
- [8] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, J. A. Real, and P. Gülich, “Pressure-induced spin state conversion in antiferromagnetically coupled fe (ii) dinuclear complexes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 49, pp. 12266–12271, 2001. [2](#)
- [9] A. Muraoka, K. Boukheddaden, J. Linares, and F. Varret, “Two-dimensional ising-like model with specific edge effects for spin-crossover nanoparticles: A monte carlo study,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 054119, Aug 2011. [2](#), [3](#), [41](#), [42](#), [52](#), [53](#), [55](#), [58](#), [59](#), [60](#)
- [10] J. Klingele, D. Kaase, M. Schmucker, Y. Lan, G. Chastanet, and J.-F. Létard, “Thermal spin crossover and liesst effect observed in complexes [fe (lch) 2 (ncx) 2][lch= 2, 5-di (2-pyridyl)-1, 3, 4-chalcadiazole; ch= o, s, se; x= s, se, bh3],” *Inorganic chemistry*, vol. 52, no. 10, pp. 6000–6010, 2013. [2](#)

- [11] L. Pogány, B. Brachňáková, J. Moncol, J. Pavlik, I. Nemeč, Z. Trávníček, M. Mazúr, L. Bučinský, L. Suchánek, and I. Šalitrš, "Impact of substituent variation on the presence of thermal spin crossover in a series of mononuclear iron (iii) schiff base complexes with terminal pseudohalido co-ligands," *Chemistry—A European Journal*, vol. 24, no. 20, pp. 5191–5203, 2018. [2](#)
- [12] P. Stock, E. Deck, S. Hohnstein, J. Korzekwa, K. Meyer, F. W. Heinemann, F. Breher, and G. Hörner, "Molecular spin crossover in slow motion: Light-induced spin-state transitions in trigonal prismatic iron (ii) complexes," *Inorganic chemistry*, vol. 55, no. 11, pp. 5254–5265, 2016. [2](#)
- [13] C.-C. Wu, J. Jung, P. K. Gantzel, P. Gülich, and D. N. Hendrickson, "Liesst effect studies of iron (ii) spin-crossover complexes with phosphine ligands: Relaxation kinetics and effects of solvent molecules," *Inorganic Chemistry*, vol. 36, no. 23, pp. 5339–5347, 1997. [2](#)
- [14] M. A. Halcrow and G. Chastanet, "Spin-crossover and the liesst effect in [fexco 1-x (bpp) 2][bf 4] 2 (1.00 x 0.77). comparison with bifunctional solid solutions of iron and cobalt spin-crossover centers," *Polyhedron*, vol. 136, pp. 5–12, 2017. [2](#)
- [15] J.-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes, *Towards Spin Crossover Applications*, pp. 221–249. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. [2](#), [43](#)
- [16] R. Kulmaczewski, O. Cespedes, and M. A. Halcrow, "Gradual thermal spin-crossover mediated by a reentrant z= 1 z= 6 z= 1 phase transition," *Inorganic chemistry*, vol. 56, no. 6, pp. 3144–3148, 2017. [2](#)
- [17] L. Zhang, G.-C. Xu, H.-B. Xu, T. Zhang, Z.-M. Wang, M. Yuan, and S. Gao, "Abrupt spin transition around room temperature and light induced properties in feii complexes with n 4 o 2 coordination sphere," *Chemical Communications*, vol. 46, no. 15, pp. 2554–2556, 2010. [2](#)
- [18] C. Köhler, R. Jakobi, E. Meissner, L. Wiehl, H. Spiering, and P. Gülich, "Nature of the phase transition in spin crossover compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 51, no. 3, pp. 239–247, 1990. [2](#)
- [19] A. Bhattacharjee, P. Van Koningsbruggen, W. Hibbs, J. S. Miller, and P. Gülich, "Study of thermal spin crossover in [fe (ii)(isoxazole) 6](bf4) 2 with mössbauer spectroscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 40, p. 406202, 2007. [2](#)
- [20] F.-L. Yang, B. Li, T. Hanajima, Y. Einaga, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, and J. Tao, "An iron (ii) incomplete spin-crossover compound: pressure effects and mössbauer spectroscopy study," *Dalton Transactions*, vol. 39, no. 9, pp. 2288–2292, 2010. [2](#)
- [21] V. Davesne, M. Gruber, M. Studniarek, W. Doh, S. Zafeiratos, L. Joly, F. Sirotti, M. Silly, A. Gaspar, J. Real, *et al.*, "Hysteresis and change of transition temperature in thin films of fe {[Me2Pyrz] 3BH} 2, a new sublimable spin-crossover molecule," *The Journal of chemical physics*, vol. 142, no. 19, p. 194702, 2015. [2](#)

-
- [22] E. Tailleur, M. Marchivie, N. Daro, G. Chastanet, and P. Guionneau, "Thermal spin-crossover with a large hysteresis spanning room temperature in a mononuclear complex," *Chemical Communications*, vol. 53, no. 35, pp. 4763–4766, 2017. 2
- [23] T. Nakanishi, A. Okazawa, and O. Sato, "Halogen substituent effect on the spin-transition temperature in spin-crossover Fe(III) compounds bearing salicylaldehyde 2-pyridyl hydrazone-type ligands and dicarboxylic acids," *Inorganics*, vol. 5, no. 3, p. 53, 2017. 2
- [24] L. G. Lavrenova and O. G. Shakirova, "Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1, 2, 4-triazoles and tris(pyrazol-1-yl) methanes," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, no. 5-6, pp. 670–682, 2013. 3
- [25] S. Layek, E. Greenberg, W. Xu, G. K. Rozenberg, M. P. Pasternak, J.-P. Itié, and D. G. Merkel, "Pressure-induced spin crossover in disordered-LiFeO₂," *Physical Review B*, vol. 94, sep 2016. 3, 20
- [26] S. Alvarez, "Relationships between temperature, magnetic moment, and continuous symmetry measures in spin crossover complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 22, pp. 6795–6802, 2003. 3
- [27] C. Lefter, I. A. Gural'skiy, H. Peng, G. Molnár, L. Salmon, A. Rotaru, A. Bousseksou, and P. Demont, "Dielectric and charge transport properties of the spin crossover complex [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄)," *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 2, pp. 191–193, 2014. 3
- [28] A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, G. Levchenko, and J. A. Real, "Pressure effect and crystal structure reinvestigations on the spin crossover system: [Fe(bt)₂(ncs)₂](bt = 2, 2'-bithiazoline) polymorphs a and b," *Inorganic chemistry*, vol. 45, no. 24, pp. 9670–9679, 2006. 3, 21, 43
- [29] Y. Konishi, H. Tokoro, M. Nishino, and S. Miyashita, "Monte Carlo simulation of pressure-induced phase transitions in spin-crossover materials," *Physical review letters*, vol. 100, no. 6, p. 067206, 2008. 3, 45
- [30] A. Bousseksou, F. Varret, and J. Nasser, "Ising-like model for the two step spin-crossover of binuclear molecules," *Journal de Physique I*, vol. 3, no. 6, pp. 1463–1473, 1993. 3
- [31] F. Wang and D. Landau, "Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram," *Physical Review E*, vol. 64, no. 5, p. 056101, 2001. 3, 51
- [32] L. Kreutzburg, C. G. Hübner, and H. Paulsen, "Cooperativity of spin crossover complexes: Combining periodic density functional calculations and Monte Carlo simulation," *Materials*, vol. 10, no. 2, p. 172, 2017. 3

BIBLIOGRAFÍA

- [33] C.-M. Jureschi, J. Linares, A. Boulmaali, P. R. Dahoo, A. Rotaru, and Y. Garcia, “Pressure and temperature sensors using two spin crossover materials,” *Sensors*, vol. 16, no. 2, p. 187, 2016. [3](#)
- [34] A. Atitoaie, R. Tanasa, and C. Enachescu, “Size dependent thermal hysteresis in spin crossover nanoparticles reflected within a monte carlo based ising-like model,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, no. 8, pp. 1596–1600, 2012. [3](#)
- [35] L. Stoleriu, P. Chakraborty, A. Hauser, A. Stancu, and C. Enachescu, “Thermal hysteresis in spin-crossover compounds studied within the mechanoelastic model and its potential application to nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 13, p. 134102, 2011. [3](#)
- [36] F. Varret, S. A. Salunke, K. Boukheddaden, A. Bousseksou, É. Codjovi, C. Enachescu, and J. Linares, “The ising-like model applied to switchable inorganic solids: discussion of the static properties,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, no. 3, pp. 385–393, 2003. [3](#)
- [37] D. P. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 4. ed. ed., 2015. [3](#)
- [38] J. Tao, R.-J. Wei, R.-B. Huang, and L.-S. Zheng, “Polymorphism in spin-crossover systems,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 2, pp. 703–737, 2012. [4](#), [42](#), [43](#), [60](#), [62](#)
- [39] J. Wajnflasz and R. Pick, “Transitions «low spin»-«high spin» dans les complexes de fe^{2+} ,” *Journal de Physique Colloques*, vol. 32, no. C1, pp. C1–91, 1971. [4](#), [41](#)
- [40] I. A. Gural’skiy, B. O. Golub, S. I. Shylin, V. Ksenofontov, H. J. Shepherd, P. R. Raithby, W. Tremel, and I. O. Fritsky, “Cooperative high-temperature spin crossover accompanied by a highly anisotropic structural distortion,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, pp. 3191–3195, may 2016. [8](#)
- [41] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Wiley, 7th ed ed., 1996. [8](#)
- [42] B. E. Warren, *X-ray diffraction*. Dover, 1990. [10](#)
- [43] J. R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy, Second Edition*. Academic Press, 2 ed., 2003. [13](#)
- [44] F. J. B. Dominic P. E. Dickson, *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2005. [17](#)
- [45] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Pub, 2008. [19](#)
- [46] C. Bartual-Murgui, E. Natividad, and O. Roubeau, “Critical assessment of the nature and properties of $fe(ii)$ triazole-based spin-crossover nanoparticles,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 30, pp. 7916–7924, 2015. [19](#)
- [47] P. Guionneau, F. L. Gac, S. Lakhoufi, A. Kaiba, D. Chasseau, J.-F. Létard, P. Négrier, D. Mondieig, J. A. K. Howard, and J.-M. Léger, “X-ray diffraction investigation of a spin crossover hysteresis loop,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, no. 32, p. 326211, 2007. [20](#)

-
- [48] A. Hauser, “Light-induced spin crossover and the high-spin→low-spin relaxation,” in *Topics in Current Chemistry*, pp. 155–198, Springer Berlin Heidelberg. [20](#)
- [49] G. G. Naumis, F. Samaniego-Steta, M. del Castillo-Mussot, and G. Vazquez, “Three-body interactions in sociophysics and their role in coalition forming,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 379, no. 1, pp. 226–234, 2007. [23](#)
- [50] M. Mézard, G. Parisi, and M. Virasoro, *Spin glass theory and beyond: An Introduction to the Replica Method and Its Applications*, vol. 9. World Scientific Publishing Company, 1987. [23](#)
- [51] P. Ehrenfest, *Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentials*. NV Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, 1933. [23](#)
- [52] J. V. Selinger, *Introduction to the Theory of Soft Matter*. Springer-Verlag GmbH, 2015. [24](#)
- [53] M. L. Bellac, F. Mortessagne, and G. G. Batrouni, *Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press, 2004. [24](#), [33](#), [39](#)
- [54] M. L. Bellac, *Quantum and Statistical Field Theory (Oxford Science Publications)*. Clarendon Press, 1992. [33](#), [38](#)
- [55] L. García-Colín, *Introducción a la física estadística*. El Colegio Nacional, México DF, 2003. [33](#)
- [56] A. L. Talapov and H. W. J. Blöte, “The magnetization of the 3d ising model,” *Journal of Physics A: Mathematical and General*, vol. 29, pp. 5727–5733, sep 1996. [39](#)
- [57] F. Y. Wu, “The potts model,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 54, pp. 235–268, jan 1982. [39](#)
- [58] R. B. Potts, “Spontaneous magnetization of a triangular ising lattice,” *Physical Review*, vol. 88, pp. 352–352, oct 1952. [40](#)
- [59] R. J. Baxter, “Potts model at the critical temperature,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 6, no. 23, p. L445, 1973. [40](#)
- [60] K. Boukheddaden, I. Shteto, B. Hôo, and F. Varret, “Dynamical model for spin-crossover solids. II. static and dynamic effects of light in the mean-field approach,” *Physical Review B*, vol. 62, pp. 14806–14817, dec 2000. [41](#)
- [61] E. M. Hernandez, S. Zheng, H. J. Shepherd, D. S. Yufit, K. Ridier, S. Bedoui, W. Nicolazzi, V. Velázquez, S. Bonnet, G. Molnar, *et al.*, “Spatially resolved investigation and control of the bistability in single crystals of the [fe (bbpya)(ncs) 2] spin crossover complex,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 48, pp. 27608–27617, 2016. [44](#), [60](#), [63](#), [65](#)

BIBLIOGRAFÍA

- [62] I. O. Morales, E. Landa, C. C. Angeles, J. C. Toledo, A. L. Rivera, J. M. Temis, and A. Frank, “Behavior of early warnings near the critical temperature in the two-dimensional ising model,” *PLOS ONE*, vol. 10, p. e0130751, jun 2015. [56](#), [68](#)
- [63] N. Ramírez- Cruz, E.M. Hernández, Ruben Fossion, Enrique López-Moreno, A- P. Zuker and V. Velázquez, “Quantum chaos characterized by the Fano factor.” Trabajo en proceso. [69](#)