

Tesis de Posgrado

Transiciones orden - desorden en cristales con multipolos reorientables

Hernando, Jorge A.

1984

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Hernando, Jorge A.. (1984). Transiciones orden - desorden en cristales con multipolos reorientables. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1855_Hernando.pdf

Cita tipo Chicago:

Hernando, Jorge A.. "Transiciones orden - desorden en cristales con multipolos reorientables". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1984. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1855_Hernando.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TRANSICIONES ORDEN-DESORDEN EN CRISTALES
CON MULTIPOLOS REORIENTABLES

LIC. JORGE A. HERNANDO

DIRECTOR DE TESIS: DR. VICTOR M. MASSIDDA

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN FISICA

- 1984 -

1855

7/2

INFORME SOBRE EL TRABAJO DE TESIS DEL LIC. JORGE A. HERNANDO

En muchos cristales moleculares tienen lugar transiciones de fase del tipo orden-desorden que implican cambios en el estado orientacional de las moléculas. Este tema ha sido objeto de mucho interés desde hace varias décadas, y lo sigue siendo en la actualidad. En esta Tesis se investiga un posible mecanismo para esta clase de transiciones, según el cual el ordenamiento de las moléculas está regido por sus interacciones electrostáticas. Las moléculas se representan por multipolos puntuales, y la probabilidad de que tengan una orientación cualquiera se describe mediante un conjunto de funciones de distribución. Estas funciones se calculan haciendo la aproximación de campo promedio.

Este formalismo puede aplicarse a una variedad de modelos (multipolos de distinto orden, cristales bi- o tridimensionales, presencia o ausencia de cargas puntuales y/o de polarizabilidad). En esta Tesis se investigan particularmente tres casos, para dos de los cuales (cristal tridimensional de cargas y dipolos polarizables y cristal bidimensional de cuadrupolos) se logra resolver el problema en forma analítica. El segundo de estos modelos describe satisfactoriamente la transición de fase de una capa de N_2 adsorbida sobre grafito.

Considero que los resultados de esta Tesis constituyen un paso importante en la comprensión y descripción de las transiciones orden-desorden orientacionales en ciertos cristales.

El Lic. Hernando ha tenido en la realización de esta Tesis un desempeño excelente, ya sea en la resolución de los problemas matemáticos planteados, ya sea por el aporte de ideas originales, ya sea por su capacidad de trabajo.

Deseo destacar que en mi opinión esta Tesis es de excelente nivel, como lo corrobora el hecho de que el material incluido en la misma ha dado lugar a dos publicaciones en Physica A y otras dos en Computer Physics Communications, revistas que se cuentan entre las más importantes mundialmente en los temas de física estadística y la computación aplicada a la física respectivamente.



Dr. Victor M. M. Massidda

Agradecimientos

Al Dr. Víctor Massidda, quién además de sugerirme el tema de esta Tesis, me brindó su colaboración en todas las etapas de este trabajo.

Al Dr. E. Casselli por su apoyo y asesoramiento.

A los Dres. Horacio Ceva, Hernán Bonadeo, Enrique Burgos, Lic. Z. Gamba y M. Benyacar por sus atinadas observaciones e interesantes discusiones.

A los miembros de la División Física del Sólido de la Comisión Nacional de Energía Atómica por el ambiente de trabajo que allí se respira.

A María Amalia Raffaelli y Laura Blanco, por el veloz y eficiente mecanografiado de esta Tesis.

Indice

	pág.
- RESUMEN GENERAL	4
- CAPITULO I. ANTECEDENTES GENERALES	7
1. Transiciones de fase y magnitudes asociadas.	7
2. Teoría de fenómenos críticos.	10
- CAPITULO II. FORMULACION DEL MODELO	15
1. Energía electrostática.	15
2. Entropía.	20
3. Energía Libre.	23
4. Principio variacional.	24
- CAPITULO III. EL MODELO TRIDIMENSIONAL	29
1. Consideraciones generales.	29
2. Inclusión de la polarizabilidad.	30
3. Solución del problema variacional.	33
4. Cálculo de algunas cantidades de interés.	37
5. Ejemplos ilustrativos.	42
6. Problemas de la aproximación de dipolo puntual.	57
7. Extensión del modelo de dipolo puntual.	64
- CAPITULO IV. APLICACION A REDES BIDIMENSIONALES	76
1. El formalismo.	77
2. Aplicaciones a redes cuadradas.	82
3. N ₂ adsorbido en grafito.	93

CAPITULO V. CONCLUSIONES	98
- APENDICE A. CALCULO DE LA CONSTANTE DE NORMALIZACION PARA EL CASO TRIDIMENCIONAL.	103
- APENDICE B. CALCULO DE INTEGRALES EN EL CASO BIDIMENCIONAL.	106
- REFERENCIAS.	109

RESUMEN GENERAL

En la presente tesis se propone un modelo electrostático para el estudio de las transiciones orden-desorden que tienen lugar en algunos cristales que poseen moléculas reorientables.

En el capítulo I tras una breve recopilación de algunos hechos y teorías fundamentales en el campo de los fenómenos críticos, se analiza el rango de validez de la teoría de campo promedio. Para ello se mencionan dos posibles enfoques: el fenomenológico y el riguroso. El enfoque fenomenológico se basa en un análisis comparativo de la energía global del sistema y de las correlaciones y da lugar al denominado criterio de Ginzburg. El enfoque riguroso se basa en los análisis rigurosos hechos en sistemas donde el potencial de interacción es débil y de rango infinito (potencial de Kac). El resultado que se obtiene es que en el límite de interacciones con un rango infinito, la teoría de campo promedio es exacta. La consecuencia a extraer es clara: el rango de validez de la teoría de campo promedio para un sistema de moléculas que interactúan electrostáticamente va a ser mayor cuanto menor sea el orden de los momentos multipolares interactuantes.

En el capítulo II se formula el modelo que constituye la base de esta Tesis. El sistema que se considera es, a nivel formal, una estructura cristalina de complejidad arbitraria en cuyos sitios se ubican moléculas que se describen con un número (en principio infinito) de multipolos puntuales reorientables que interactúan electrostáticamente. La aproximación de campo promedio se formula estableciendo que a) la probabilidad de encontrar en una cierta orientación a los multipolos ubicados en sitios equivalentes de la red está descrita por una única función de distribución (que solo varía al pasar a un sitio no equivalente), b) la interacción entre los multipolos está dada por su orientación promedio y c) la función de distribución se calcula

minimizando la energía libre del sistema. El tratamiento formal general se detiene esencialmente en el principio variacional por dificultades técnicas relacionadas con el cálculo de las integrales necesarias y el desarrollo continua con ejemplos específicos que se consideran en los capítulos siguientes.

En el capítulo III se consideran cristales tridimensionales. Primero se analiza un cristal formado por cargas y dipolos y, después de mostrar que la inclusión de la polarizabilidad no altera formalmente a las ecuaciones, se resuelve el problema variacional de este caso particular. Se aplica la solución encontrada a varios sistemas sencillos (cristal tetragonal con o sin campo externo, con o sin polarizabilidad) y se ve que a pesar de la sencillez de este modelo se encuentran los aspectos fundamentales de una transición ferroeléctrica (o antiferroeléctrica) -paraeléctrica. Tras una consideración de las limitaciones del modelo de dipolo puntual se concluye que el factor fundamental que falta tener en cuenta es el momento cuadrupolar. La inclusión de este momento permite considerar los efectos del entorno inmediatos de la molécula así como la forma y tamaño de ésta. También se concluye que los cristales a los que se puede aplicar este modelo deben ser cristales donde no se produzcan superposiciones de las nubes electrónicas debido a las reorientaciones moleculares. La última sección discute una posible ampliación del modelo de dipolo puntual (la molécula se describe por medio de un ramillete de dipolos) que consigue los efectos buscados a costa de complicar el análisis numérico de las ecuaciones resultantes.

En el capítulo IV se consideran sistemas bidimensionales formados por cuadrupolos puntuales. Se encuentra una fuerte interrelación entre el tipo de transición de fase resultante y la simetría tanto de la red cristalina como de los cuadrupolos allí ubicados. Finalmente se aplica este modelo a un sistema de interés actual tanto desde el punto teórico como experimental: una monocapa de N_2 adsorbida en grafito. Tras una

breve reseña de los principales resultados experimentales y teóricos, se muestran los resultados de aplicar el modelo desarrollado. Los resultados son satisfactorios y la última parte de la sección incluye una breve discusión de porqué la aproximación de cuadrupolo puntual es razonable en la molécula N_2 .

El capítulo V constituye una recopilación in extenso de las conclusiones de este trabajo y los apéndices incluyen detalles técnicos que no fueron incluidos en el cuerpo principal de la Tesis.

Capítulo I

ANTECEDENTES GENERALES

Se mencionan los hechos básicos relacionados con la teoría de transiciones de fase. Se da una idea somera y cualitativa de las teorías modernas de los fenómenos críticos y de la aproximación de campo promedio junto con el rango de validez estimado para ésta. Un análisis más detallado puede encontrarse, p.ej. en las monografías de Stanley (1971), Ma(1976), Patashinskií y Pokrovskii (1979).

1. Transiciones de fase y magnitudes asociadas

El campo de las transiciones de fase, en particular la teoría de los fenómenos críticos, ha experimentado un desarrollo explosivo en los últimos años.

En las transiciones de primer orden una o más derivadas de la energía libre con respecto a la temperatura o a algún "campo ordenador" J , son discontinuas (ejemplos comunes para el campo J son el campo magnético para un imán, el potencial químico (o la presión) en un fluido, etc.). La curva de coexistencia se define, en el espacio de las variables termodinámicas, como la curva sobre la cual dos fases diferentes pueden coexistir. Estas fases están caracterizadas por dos valores diferentes de la variable termodinámica básica conjugada al campo J (la magnetización ó la densidad en el ejemplo anterior, figura I-1): el parámetro de orden

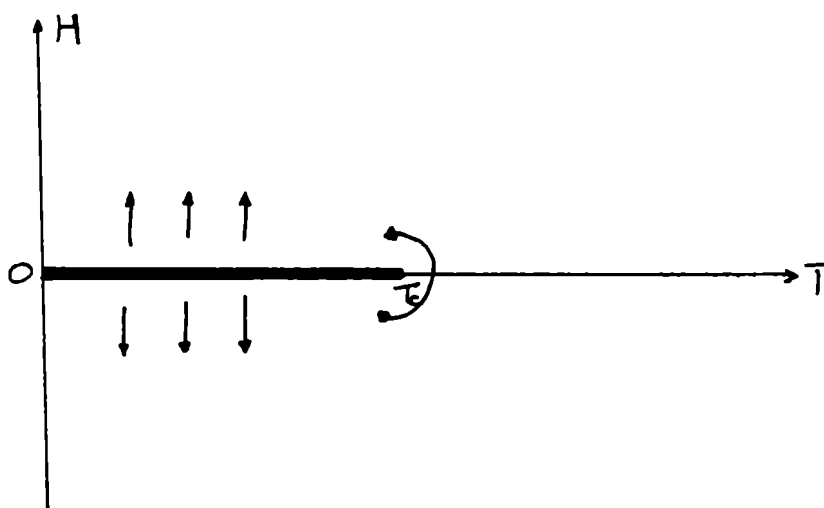


Fig. I-1 Diagrama de fases típico de un imán. El campo ordenador es el magnético, las flechas indican las posibles direcciones de magnetización, la línea llena es la curva de coexistencia que termina en T_c y la doble flecha indica trayectorias analíticas alrededor del punto crítico.

En la fig. I-1, se indica que la curva de coexistencia puede tener un fin (no necesariamente es siempre así, la curva de coexistencia líquido-sólido aparentemente no tiene fin). El punto en el que termina es el punto crítico. A medida que el sistema se acerca al punto crítico las dos fases coexistentes se vuelven cada vez más parecidas y, por encima del punto crítico, desaparecen las diferencias entre ellas; se puede ir alrededor del punto crítico de manera continua. Generalmente el parámetro de orden se anula en el punto crítico (J_c, T_c). La pregunta básica es: ¿hay una definición "fundamental" del parámetro de orden?. La termodinámica no ayuda, pues usando transformaciones de Legendre se puede pasar a la descripción en las variables que se desee. Un punto importante a destacar es que, mientras se puede tener fases coexistentes con

distintas "densidades" (p. ej. $+M$ y $-M$ ó P_L y P_G), la temperatura y todos los otros campos (p.ej. H ó μ) deban ser los mismos en todas las fases. Por lo tanto, el parámetro de orden debe ser una "densidad". En general, el parámetro de orden se elige como la variable local de menor orden en las variables básicas que se acopla "más estrechamente" a la transición. Esto es muy vago, pero no hay reglas precisas que definan al parámetro de orden de manera matemática.

Una imagen de lo que sucede en las cercanías del punto crítico se obtiene estudiando la conducta de la energía libre y, fundamentalmente, de sus derivadas a medida que el sistema se aproxima al punto crítico siguiendo determinadas trayectorias. La idea subyacente es que, debido a la existencia de orden espontáneo debajo del punto crítico y a su ausencia por encima de dicho punto, el punto crítico debe ser un punto donde la energía libre no es analítica. En la mayoría de los casos la ecuación de estado se describe por medio de leyes potenciales y, la información relevante sobre cómo varían las magnitudes físicas del sistema se encuentra en los exponentes críticos. Si se indica por Ψ al parámetro de orden y con

$$t = \frac{\Delta T}{T_c} = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (I-1)$$

se indica el apartamiento relativo de la temperatura respecto a la crítica, los principales exponentes críticos se definen por

$$\Psi(T) \sim |t|^\beta \quad t \rightarrow 0^- \quad (I-2)$$

$$\chi(T) \sim \begin{cases} t^{-\gamma} & t \rightarrow 0^+ \\ |t|^{-\gamma'} & t \rightarrow 0^- \end{cases} \quad (I-3)$$

$$C(T) \sim \begin{cases} t^{-\alpha} & t \rightarrow 0^+ \\ |t|^{-\alpha'} & t \rightarrow 0^- \end{cases} \quad (I-4)$$

donde

$$\chi = \left. \frac{\partial \Psi}{\partial J} \right|_T = - \left. \frac{\partial^2 F}{\partial J^2} \right|_T \quad (\text{I-5})$$

χ es la susceptibilidad isotérmica y C es el calor específico. Los exponentes críticos α , β , γ , no son todos independientes: la hipótesis de "scaling" debida a Widom (1965a,b), Kadanoff (1966), Domb y Hunter (1965), Patashinskii y Pokrovskii (1966) establece que hay dos exponentes críticos independientes. Dicha hipótesis se expresa diciendo que la energía libre es una función homogénea generalizada; esto es, existen dos parámetros a_t , a_J tales que

$$F(\lambda^{a_t} t, \lambda^{a_J} J) = \lambda F(t, J) \quad (\text{I-6})$$

para cualquier valor del número λ . Esta hipótesis no especifica el valor de los parámetros a_t , a_J , o sea, no determina los valores que toman los exponentes del punto crítico. Una gran cantidad de materiales tienen $\beta \simeq 0.32$, $\gamma \simeq 1.24$. Lo que es ampliamente variable es cuan cerca del punto crítico hay que llegar para encontrar este valor de los exponentes críticos; ese es un punto al que se retornará en el marco de la discusión de la aproximación de campo promedio (sección I-2). Sin embargo, el punto a destacar es que el concepto de región crítica no es un concepto preciso; no sólo puede variar de sustancia a sustancia, sino que también depende de la propiedad de que se trate aún dentro de la misma sustancia.

2. Teorías de fenómenos críticos

La imagen física resultante de la sección anterior es que en el entorno del punto crítico el comportamiento del sistema se ve dominado por las fluctuaciones. Esto es una consecuencia de que la respuesta del sistema (dada por la susceptibilidad) diverge para pequeñas excitaciones.

Dicho de otro modo, la longitud de correlación diverge en el punto crítico.

Por lo tanto es razonable pensar que los exponentes críticos deben ser bastante insensibles a los detalles del potencial de interacción y que su valor es determinado por características más *globales* como la dimensionalidad del espacio, simetrías globales del hamiltoniano, rango del potencial, etc. Esta afirmación es lo que se conoce como hipótesis de universalidad y fue propuesta y desarrollada por Kadanoff (1966, 1977).

De manera muy cualitativa, el argumento de Kadanoff es el siguiente: para fijar ideas, se considera el modelo de Ising. En este modelo, en cada sitio de una red cristalina, se ubican espines que interactúan solo con sus primeros vecinos y pueden tomar uno de dos valores posibles. El hamiltoniano de Ising se escribe entonces como

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - H \sum_i s_i \quad (I-7)$$

Las variables s son números que pueden valer ± 1 , J da la interacción entre primeros vecinos (simbolizados por $\langle ij \rangle$) y H indica un acoplamiento con un campo externo. En unidades de la constante de red, Kadanoff consideró el agrupamiento de los sitios iniciales en bloques de tamaño L y por lo tanto obtuvo un problema similar con constante de red L . Cerca del punto crítico, la longitud de correlación ξ es mucho mayor que la constante de red y se puede encontrar un L que satisfaga

$$1 \ll L \ll \xi \quad (I-8)$$

Por lo tanto, cada bloque contiene muchos espines individuales fuertemente correlacionados (pues están a distancias $\ll \xi$) que en su mayoría apuntan en la misma dirección. Por consiguiente se les puede asociar un parámetro de orden local μ_α (donde α numera los bloques) que juega el mismo papel que el espin individual s_i . Por supuesto que hay

correlaciones entre los bloques pero, si la hipótesis de universalidad es correcta, las correlaciones entre los μ_x deben tener la misma estructura que las correlaciones entre los s_1 . En otras palabras, el parámetro de escala L es irrelevante. El método equivale a ir eliminando grados de libertad del problema y el punto crítico del sistema de bloques debe ser el mismo que el del sistema original. El planteo matemático de esta transformación de escala es el del grupo de renormalización y fue hecho por Wilson (1971a,b, 1972) y Wilson y Fisher (1972). Como en este problema la escala es irrelevante lo que se hace es plantear la ley de transformación, iterarla y buscar los puntos fijos de esa transformación cuando se la aplica al hamiltoniano. Esta descripción no se hace más precisa porque la teoría de grupo de renormalización no va a ser usada en este trabajo.

La otra teoría que se usa para los fenómenos críticos es la teoría de campo promedio. En esta teoría se parte de la observación que el conjunto de espines sobre la red es la fuente de al menos una parte del campo magnético, el campo molecular. En la aproximación de campo promedio, ese campo es producido por los espines tomando su orientación promedio. Si los espines se ignoran mutuamente, este campo no existe. Si están orientados al azar, sus efectos mutuos se cancelan. Sólo puede haber campo molecular promedio si hay alguna polarización promedio, que da lugar a un campo que a su vez aumenta la polarización y así sucesivamente. Este mecanismo de cascada se ve por supuesto limitado por la energía térmica que actúa en el sentido de desordenar al sistema. Es evidente que este es un fenómeno de tipo cooperativo en donde cada espín detecta, de manera directa o indirecta (a través de un cierto número de intermediarios), la orientación de un gran número de espines. Si las interacciones son de corto alcance, la mayor parte del campo molecular se debe a largas cadenas de moléculas vecinas que tienden a actuar de manera coherente.

A medida que el rango de la interacción crece, el número de interacciones directas crece mientras que las cadenas de interacción indirecta no, de modo que el efecto relativo de las fluctuaciones moleculares decrece. Por lo tanto, es de esperar que la teoría de campo promedio sea tanto mejor cuanto mayor sea el rango de la interacción. El problema básico de estimar la bondad de la aproximación de campo promedio en función del rango de la interacción ha sido considerado esencialmente por dos caminos distintos: uno de ellos fenomenológico y el otro riguroso.

El enfoque fenomenológico se debe a Ginzburg (1960). El argumento esencial de Ginzburg es que la teoría de campo promedio falla cuando las fluctuaciones son del mismo orden que el parámetro de orden. Lo escribe en términos cuantitativos al comparar la energía global del sistema con la energía debida a las correlaciones y obtiene el así llamado criterio de Ginzburg. Este criterio aplicado a He líquido da como resultado que para $\Delta T = T - T_c \lesssim 0.1^\circ\text{K}$ la teoría de campo promedio no es aplicable y es aproximadamente en ese rango que se desarrolla la anomalía en el calor específico. Aplicado a superconductividad da $\Delta T \approx 10^{-14}^\circ\text{K}$ que explica porqué no se han observado correcciones debidas a fluctuaciones en la teoría BCS. Para ferroeléctricos con interacciones dipolo-dipolo la estimación es más incierta pero da $\Delta T \approx 10^{-1} - 10^{-3} \text{ K}$ para $T_c \sim 300 \text{ K}$.

El enfoque riguroso comienza en una serie de trabajos (Kac et al. (1963), Uhlenbeck et al. (1963), Hemmer et al. (1964) y Hemmer (1964)) que consideraron un fluido unidimensional con un potencial de interacción de a pares dado por

$$\psi(x) = \begin{cases} \infty & x < \delta \\ -\alpha_0 \gamma e^{-\gamma x} & x \geq \delta \end{cases} \quad (\text{I-9})$$

Estos autores calcularon exactamente la función de partición en el límite termodinámico ($L \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, $l = L/N$ constante y finito) Para γ

finito el rango de la fuerza atractiva es finito y el sistema no tiene una transición de fase, tal como sucede con sistemas unidimensionales con potenciales de rango finito (van Hove (1950)). Sin embargo, si se toma el límite $\gamma \rightarrow 0$ de tal modo que la integral

$$\int_{\delta}^{\infty} \varphi(x) dx \tag{I-10}$$

permanezca finita (es decir una fuerza débil pero de muy largo alcance; es el límite de van der Waals) entonces aparece una transición de fase que es descripta exactamente por la ecuación de van der Waals

$$p = \frac{KT}{l-\delta} - \frac{a_0}{l^2} \tag{I-11}$$

junto con la regla de Maxwell. Este resultado fue posteriormente ampliado a potenciales isótropos, débiles y de largo alcance en tres dimensiones (un resumen del trabajo hecho en este tema puede verse en Hemmer y Lebowitz (1976)) y las conclusiones son las mismas que en el caso unidimensional: la teoría de van der Waals (que es una teoría de campo promedio) es exacta en el límite de un potencial infinitamente débil con un rango infinitamente largo.

En resumen, es de esperar entonces que la teoría de campo promedio dé una descripción razonablemente precisa de los efectos electrostáticos (siempre y cuando la contribución fundamental no sea de multipolos de orden muy alto) sobre las transiciones de fase que tienen cristales con grupos moleculares reorientables.

Capítulo II

FORMULACION DEL MODELO

Se discute el modelo de multipolos interactuantes y se escribe su energía libre. Seguidamente ésta se escribe en la aproximación de campo promedio y se desarrolla el formalismo variacional. En este capítulo se amplían conceptos formulados en Hernando y Massidda (1978).

1.- Energía electrostática

Se tiene una distribución de cargas $\rho(\vec{x})$ localizada en un entorno del origen de coordenadas. Sus momentos multipolares con respecto a dicho origen son

$$t_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \int x_{\alpha_1} \dots x_{\alpha_n} \rho(\vec{x}) d^3x \quad (\text{II.1})$$

o sea, por ej.

$$t_{\alpha_1} = p_{\alpha_1} \quad (\text{II.2})$$

y se entiende que en el caso $n=0$, el momento correspondiente es la carga total q . La energía electrostática de esa distribución de carga bajo la influencia de un campo externo cuyo potencial es $\phi(\vec{x})$, es (Jackson (1962), pag. 101)

$$U_T = \int \rho(\vec{x}) \phi(\vec{x}) d^3x = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}}{k!} \partial_{\alpha_1 \dots \alpha_k} \phi(\vec{x}) \Big|_{\vec{x}=0} \quad (\text{II.3})$$

donde con $\partial_{\alpha_1 \dots \alpha_k}$ se indica

$$\partial_{\alpha_1 \dots \alpha_k} \equiv \frac{\partial^k}{\partial \alpha_1 \dots \partial \alpha_k} \quad (\text{II.4})$$

y se suma (desde 1 a d=dimensión del espacio) sobre los subíndices griegos repetidos.

El sistema físico general que se considerará está formado por distribuciones de carga $\rho_J(\vec{x})$ centradas en los puntos \vec{R}_J . Estas posiciones son arbitrarias pero fijas y, si a cada distribución de carga se la representa por sus momentos multipolares $t_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{(J)}$, el potencial en un punto \vec{x} genérico es

$$\phi(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\{\vec{R}_J\}} \sum_{p=0}^{\infty} t_{\alpha_1 \dots \alpha_p}^{(J)} \frac{(-1)^p}{p!} \partial_{\alpha_1 \dots \alpha_p} \left(\frac{1}{|\vec{x} - \vec{x}'|} \right) \Big|_{\vec{x}' = \vec{R}_J} \quad (\text{II.5})$$

La prima en la sumatoria sobre el conjunto de vectores posición \vec{R}_J indica que si el punto campo \vec{x} coincide con alguna de las fuentes, dicha fuente debe omitirse.

La energía de esta distribución se calcula "prendiendo" de manera simultánea todas las distribuciones de carga de tal modo que en un instante arbitrario exista, en todos los puntos \vec{R}_J , la misma fracción λ del valor final de la distribución de carga. El trabajo necesario para pasar de la distribución con el conjunto de momentos multipolares $\{\lambda t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^{(J)}\}$ a la distribución $\{(\lambda+d\lambda)t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^{(J)}\}$ es

$$dU_T = \sum_{\{\vec{R}_J\}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^{(J)}}{k!} \partial_{\alpha_1 \dots \alpha_k} \phi(\{\vec{R}_J\}; \lambda) \Big|_{\vec{x} = \vec{R}_J} d\lambda \quad (\text{II.6})$$

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

$$U_T = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{\{\vec{R}_J\}} \frac{t_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^{(J)}}{k!} \partial_{\alpha_1 \dots \alpha_k} \phi(\{\vec{R}_J\}) \Big|_{\vec{x} = \vec{R}_J} \quad (\text{II.7})$$

Si el conjunto $\{\vec{R}_J\}$ describe un cristal y ese cristal puede descomponerse (en un sentido geométrico) en s subredes, entonces $\{\vec{R}_J\}$ es equivalente al par ordenado $\{i, \vec{m}\}$, donde $i=1 \dots, s$ indica

subred y $\vec{m}=(m_1, m_2, m_3)$ ubicación dentro de la subred. Debe notarse que aunque las distribuciones de carga situadas en los nodos de una misma subred sean iguales entre sí (p.ej. moléculas de agua) eso no quiere decir que en un instante cualquiera las componentes cartesianas de sus momentos multipolares lo vayan a ser (debido a las fluctuaciones estadísticas sus orientaciones no son, en general, las mismas). Es en este sentido que se tipifica a la descomposición en s subredes como geométrica.

Dividiendo por el volumen total V para obtener la densidad de energía u_T , se obtiene

$$u_T = \frac{1}{8\pi\epsilon_0 V} \sum_{k,p=0}^{\infty} \sum_{i,j=1}^s \sum_{\vec{m}} t_{i;\alpha_1 \dots \alpha_k}^{(\vec{m})} \frac{(-1)^p}{p!k!} \sum_{\vec{m}'} t_{j;\beta_1 \dots \beta_p}^{(\vec{m}')} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p}^{k+p} \left(\frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_{\vec{m}}^{(j)}|} \right) \quad (II.8)$$

Esta expresión es totalmente general y para poderla manejar se deben hacer algunas aproximaciones. Para ello se introduce el volumen de la celda unidad $\sigma = V/N$ ($N=n^\circ$ de celdas unidad en el cristal), la densidad de momento multipolar $T=t/\sigma$, se hace la hipótesis que $T_j^{(\vec{m})}$ no depende de la posición \vec{m} dentro de la subred j y se omite la interacción carga-carga ($k=p=0$) pues, desde un punto de vista orientacional, es una constante (esta omisión se indica primando la suma sobre k,p). Indicando a esta densidad de energía con u , se la puede escribir en la forma

$$u = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{k,p=0}^{\infty} \sum_{i,j=1}^s \frac{(-1)^p}{p!k!} T_{i;\alpha_1 \dots \alpha_k} T_{j;\beta_1 \dots \beta_p} S_{ij;\alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} \quad (II.9)$$

con

$$S_{ij;\alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{\vec{m}} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} \left(\frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_{\vec{m}}^{(j)}|} \right) \quad (II.10)$$

En general, los coeficientes $S_{ij;\alpha}$, $S_{ij;\alpha\beta}$ van a depender de la forma del cristal mientras que los S de orden superior no (ver p.ej. Massidda y Hernando (1980)). Si se considera que el cristal tiene forma de "píldora"⁺ con sus tapas cortocircuitadas, el coeficiente $S_{ij;\alpha}$ toma un valor bien definido e independiente del origen de coordenadas siempre y cuando éste no se ubique cerca del borde del cristal. En la energía electrostática el factor $S_{ij;\alpha\beta}$ se reemplaza por el factor de Lorentz $f_{ij;\alpha\beta}$ (ver p.ej. Kittel (1971) ó, con más de talles en de Wette y Schacher (1965))

$$f_{ij;\alpha\beta} = S_{ij;\alpha\beta} - \delta_{\alpha 3} \delta_{\beta 3} \quad (\text{II-11})$$

que depende sólo de la estructura cristalina. Por lo tanto, los coeficientes S toman valores bien definidos que resultan ser independientes de \vec{n} (pero dependientes de i).

La aproximación de que dentro de cada subred todos los multipolos tienen la misma orientación promedio y que la interacción que siente cada multipolo es la misma, correspondiente a todos los otros multipolos fijos en una cierta orientación es, cuando se la suplementa con la formulación variacional a describirse en la sección II.4, la aproximación de campo promedio. Es importante destacar que no se quiere obligar a las moléculas de cada subred a permanecer todas paralelas y con la misma orientación. Lo que se va a elaborar en las secciones siguientes de este capítulo es una hipótesis estadística: dentro de cada subred las moléculas tienen la misma probabilidad de tener una orientación dada y esa probabilidad varía de subred a subred.

⁺ Un cristal con forma de píldora es circular en el plano x-y, su extensión en z mucho menor que sus dimensiones en el plano x-y y se lo hace tender a infinito manteniendo la forma.

Un punto que merece señalarse con respecto a las ecuaciones (II.9,10) es que, como $S_{ij}; \alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p$ es una suma de derivadas de orden $k+p$, cualquier truncado consistente en la ecuación de la energía debe basarse en el orden $k+p$ de los S_{ij} y no en el orden de los multipolos, es decir, por ej. la interacción dipolo-dipolo es tan importante como la interacción carga-cuadrupolo. Este es un hecho que no siempre es tenido en cuenta en la literatura (p.ej. Herzig y Neckel (1979) omiten considerarlo). Las igualdades

$$S_{ij; \alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} = S_{ij; \alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} \quad (\text{II-12})$$

$$S_{ij; \alpha_1 \dots \alpha_p} = (-1)^p S_{ji; \alpha_1 \dots \alpha_p} \quad (\text{II-13})$$

son una consecuencia obvia de la definición de los S

2. Entropía

La temperatura se introduce teniendo en cuenta que la agitación térmica impone un enfoque probabilístico. Una manera de realizar este programa es mediante el formalismo de las funciones de distribución. Si el sistema interactúa con un hamiltoniano H_I , la función de partición configuracional Q_c es

$$Q_c = \int e^{-\beta H_I} d_1 \dots d_N \quad (\text{II.14})$$

($\beta = 1/KT$) y la probabilidad de encontrar s partículas cualesquiera en el

estado descrito por las coordenadas $\{s\}$ está dada por la función de distribución de s partículas (para más detalles, ver p.ej. Balescu (1975)).

$$g_s(\{s\}) = \frac{1}{Q_c} \frac{N!}{(N-s)!} \int e^{-\beta H_I} ds_{s+1} \dots d_N \quad (\text{II.15})$$

Tomando el gradiente se ve que $g_s(\{s\})$ satisface

$$KT \nabla_1 \ln g_s(\{s\}) = -\nabla_1 U(1) - \sum_{j=2}^s \nabla_1 U(1, j) - \int ds_{s+1} \nabla_1 U(1, s+1) \frac{g_{s+1}(\{s+1\})}{g_s(\{s\})} \quad (\text{II.16})$$

que es la famosa jerarquía de Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon (BBGKY) para sistemas en equilibrio. Las cantidades $u(1)$, $v(1, j)$ son respectivamente iguales al potencial externo y al potencial de interacción de a pares. La ecuación (II.16) afirma que el miembro de la derecha es la suma de la fuerza externa sobre la partícula 1, de las fuerzas de interacción de las $s-1$ partículas restantes con la 1 y de la fuerza que sale de interactuar la partícula $s+1$ con la 1 pesada con la probabilidad condicional de encontrar $s+1$ partículas en un estado dado cuando s de ellas se mantienen fijas. Es decir, $KT \nabla_1 \ln g_s(\{s\})$ da la fuerza promedio que hay sobre una partícula arbitraria cuando se deja fijo un racimo de s partículas y, si se escribe $g_s(\{s\}) = e^{-\beta W_s}$ se dice que $W_s(\{s\})$ es el potencial de fuerza promedio. Esta interpretación de la función de distribución va a resultar particularmente útil más adelante (ver sección II.4)

Retornando al problema de esta sección, se tiene que la entropía puede escribirse como

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \quad (\text{II.17})$$

$$e^{-\beta F} = Q_c \quad (\text{II.18})$$

F, es la energía libre. Usando las ecuaciones (II.14,15) se obtiene inmediatamente

$$\begin{aligned} S &= -\beta k F - \beta k \frac{\partial \ln Q_c}{\partial \beta} = \\ &= -k \int g_N(\{N\}) \ln g_N(\{N\}) d\{N\} \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

Bajo la hipótesis de que para conocer el estado del sistema de N partículas (o sea $g_N(\{N\})$) alcanza con conocer el estado de una cualquiera ($g_1(1)$, lo que implica cortar la jerarquía (II.16)), indicando a las partículas mediante la notación i, \vec{m} de la sección anterior y considerando que la función de distribución es la misma para cualquier partícula de una subred dada (no depende de \vec{m} , sólo de i), los únicos grados de libertad que quedan para ser integrados son los rotacionales y la entropía por unidad de volumen se escribe como

$$\begin{aligned} S &= -\frac{K}{V} \int_{i=1}^S \int_{\vec{m}} \int d\omega g_i(\omega) \ln g_i(\omega) = \\ &= -\frac{K}{V} \int_{i=1}^S \int d\omega g_i(\omega) \ln g_i(\omega) \end{aligned} \quad (\text{II-20})$$

donde con ω se indica al ángulo sólido y se ha hecho el cambio (sin

importancia) en la normalización de la función de distribución, de tal modo que

$$\int q_i(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{II.21})$$

y, de ahora en adelante, el subíndice i en $g_i(\omega)$ indicará subred y no cantidad de partículas descriptas por $g_i(\omega)$.

3. Energía libre

Para poder escribir la energía libre

$$F = U - TS \quad (\text{II.22})$$

como una funcional explícita de las funciones de distribución previamente hay que escribir la energía electrostática de esa manera. Para ello es necesario escribir las componentes cartesianas de los momentos multipolares como función de la orientación molecular. Introduciendo los ángulos de Euler y simbolizando la matriz de rotación en la descripción de sistema de coordenadas fijo y cuerpo rotante por $R_{\alpha\beta}(\omega)$ (Goldstein (1953), ec.4-47) se tiene que

$$T_{i; \alpha_1 \dots \alpha_k}(\omega) = R_{\alpha_1 \beta_1}(\omega) \dots R_{\alpha_k \beta_k}(\omega) T_{i; \beta_1 \dots \beta_k}^{(0)} \quad (\text{II.23})$$

Como cada ángulo debe ser pesado con la función de distribución de probabilidad, el momento multipolar que interviene en la energía electrostática es

$$T_{i; \alpha_1 \dots \alpha_k} = T_{i; \beta_1 \dots \beta_k}^{(0)} \int R_{\alpha_1 \beta_1}(\omega) \dots R_{\alpha_k \beta_k}(\omega) g_i(\omega) d\omega \quad (\text{II.24})$$

$T_{i; \alpha_1 \dots \alpha_k}^{(0)}$ es el valor del momento multipolar en la orientación de referencia y, de ahora en adelante y siempre y cuando no exista peligro de confusión alguna, se omitirá el supraíndice 0. De este modo, uniendo las ecs. (II.9, II.20 y II.24) queda expresada la densidad de energía libre como funcional explícita de las funciones de distribución de una partícula $g_i(\omega)$

$$F[\{g_i(\omega)\}] = \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{k,p=0}^{\infty} \sum_{i,j=1}^S \frac{(-1)^p}{p! k!} T_{i; \alpha_1 \dots \alpha_k} T_{j; \beta_1 \dots \beta_p} \times$$

$$\int \int R_{\alpha_1 \beta_1}(\omega) \dots R_{\alpha_k \beta_k}(\omega) R_{\beta_1 \gamma_1}(\omega') \dots R_{\beta_p \gamma_p}(\omega') g_i(\omega) g_j(\omega') d\omega d\omega' +$$

$$+ \frac{kT}{v} \sum_{i=1}^S \int g_i(\omega) \ln g_i(\omega) d\omega \quad (\text{II.25})$$

4. Principio variacional

El teorema de Peierls (1938) (Huang (1963) pág.220) establece el siguiente principio variacional para la energía libre: si H es el hamiltoniano de un sistema y $\{|n\rangle\}$ un conjunto ortonormal (no necesariamente completo) de funciones de onda, entonces la energía libre satisface la desigualdad

$$\beta F \leq - \ln \left[\sum_n e^{-\beta \langle n | H | n \rangle} \right] \quad (\text{II.26})$$

Si $\{|n\rangle\}$ es el conjunto completo de autofunciones de H , entonces vale el signo igual.

En nuestro caso, límite clásico y descripción probabilística agotada con la función de distribución de una partícula, lo que hay que hacer es encontrar la función de distribución de una partícula que minimice la energía libre. Esta es la aproximación de campo promedio: la mejor teoría que se puede hacer con funciones de distribución de una partícula. Por lo tanto el procedimiento a seguir es minimizar la energía libre con la condición de vínculo de que la normalización de las funciones de distribución no varíe.

Para ello, se introducen multiplicadores de Lagrange λ_i , y la funcional a minimizar es

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\{g_i(\omega)\}] &= F[\{g_i(\omega)\}] + \sum_{i=1}^s \lambda_i \int g_i(\omega) d\omega = \\ &= \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{k, p=0}^{\infty} \sum_{i, j=1}^s \frac{(-1)^p}{p! k!} T_{i; \alpha_1 \dots \alpha_k} T_{j; \alpha_1 \dots \alpha_p} S_{ij; \alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} \times \\ &\times \iint R_{\alpha_1 \alpha_2}(\omega) \dots R_{\alpha_k \alpha_k}(\omega) R_{\beta_1 \beta_1}(\omega') \dots R_{\beta_p \beta_p}(\omega') g_i(\omega) g_j(\omega') d\omega d\omega' + \\ &+ \frac{KT}{\sigma} \sum_{i=1}^s \int g_i(\omega) \ln g_i(\omega) d\omega + \sum_{i=1}^s \lambda_i \int g_i(\omega) d\omega \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

Para minimizar la energía libre hay que calcular la derivada funcional de \mathcal{F} respecto a las funciones de distribución $g_i(\omega)$

$$\begin{aligned}
 \delta \mathcal{F}[\{g_i(\omega)\}] &= \frac{1}{2\epsilon_0} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \int_{i,j=1}^s \frac{(-1)^P}{p!k!} T_{i;\alpha_1 \dots \alpha_k} T_{j;\beta_1 \dots \beta_p} S_{ij;\alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} \\
 &\times \left\{ \int R_{\alpha_1 \alpha_1}(\omega) \dots R_{\alpha_k \alpha_k}(\omega) R_{\beta_1 \beta_1}(\omega') \dots R_{\beta_p \beta_p}(\omega') [g_i(\omega) \delta g_j(\omega') + \right. \\
 &+ \delta g_i(\omega) g_j(\omega')] d\omega d\omega' + \frac{kT}{\sigma} \int_{i=1}^s [1 + \ln g_i(\omega)] \delta g_i(\omega) d\omega + \\
 &\left. + \int_{i=1}^s \lambda_i \int \delta g_i(\omega) d\omega \right\} \quad (\text{II.28})
 \end{aligned}$$

y usando las propiedades de simetría de los S_{ij} frente a permutaciones en sus subíndices (ecs. (II.12,13)), queda

$$\begin{aligned}
 \delta \mathcal{F}[\{g_i(\omega)\}] &= \int_{i=1}^s \int d\omega \delta g_i(\omega) \left\{ \frac{1}{2\epsilon_0} \int_{j=1}^s \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{(-1)^P}{p!k!} \times \right. \\
 &\times S_{ij;\alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} [T_{i;\alpha_1 \dots \alpha_k} T_{j;\beta_1 \dots \beta_p} + (-1)^{p+k} T_{j;\alpha_1 \dots \alpha_k} T_{i;\beta_1 \dots \beta_p}] \times \\
 &\times R_{\alpha_1 \alpha_1}(\omega) \dots R_{\alpha_k \alpha_k}(\omega) \int R_{\beta_1 \beta_1}(\omega') \dots R_{\beta_p \beta_p}(\omega') g_j(\omega') d\omega' + \quad (\text{II.29}) \\
 &\left. + \frac{kT}{\sigma} [1 + \ln g_i(\omega)] + \lambda_i \right\}
 \end{aligned}$$

La cantidad encerrada en la llave es la derivada funcional de \mathcal{F} respecto de $g_1(\omega)$ y, si se pide que la energía libre sea estacionaria frente a variaciones arbitrarias en las funciones $g_1(\omega)$, dicha cantidad debe anularse. El resultado es un sistema de s ecuaciones integrales en las $g_1(\omega)$. Como el núcleo de estas ecuaciones integrales es separable en la forma

$$K(\omega, \omega') = f(\omega) h(\omega') \quad (\text{II.30})$$

la técnica que se usará para revolver el sistema consiste en escribir, mediante argumentos físicos, una expresión adecuadamente parametrizada para las funciones de distribución $g_i(\omega)$, calcular seguidamente la integral en la variable ω' y de esta manera reducir el sistema de ecuaciones integrales a un sistema algebraico no lineal.

En base a la interpretación dada en la sección II.2 a la función de distribución como $g_1(1) = \exp[-\beta W_1(1)]$ con $W_1(1)$ el potencial de fuerza promedio y, dada la forma funcional de la energía electrostática (ecuaciones II.9 y II.5) es natural ensayar la forma funcional

$$g_i(\omega) = A_i^{-1} \exp \left\{ \sum_{\{p\}} U_{i; \alpha_1 \dots \alpha_p \beta_1 \dots \beta_p}^{(p)} R_{\alpha_1 \beta_1}(\omega) \dots R_{\alpha_p \beta_p}(\omega) \right\} \quad (\text{II.31})$$

donde los tensores $U_{i; \alpha_1 \dots \alpha_p \beta_1 \dots \beta_p}^{(p)}$ son magnitudes a evaluar y la suma sobre los índices $\{p\}$ indica los momentos multipolares existentes en la subred i . Con esta forma funcional, el problema matemático se reduce a calcular la constante de normalización A_i , pues si

$$A_i = \int \exp \left\{ \sum_{\{p\}} U_{i; \alpha_1 \dots \alpha_p \beta_1 \dots \beta_p}^{(p)} R_{\alpha_1 \beta_1} \dots R_{\alpha_p \beta_p} \right\} d\omega \quad (\text{II.32})$$

es evidente que

$$\frac{1}{A_i} \frac{\partial A_i}{\partial u_{i;\alpha_1 \dots \alpha_p}^{(p)}} = \int R_{\alpha_1 \beta_1}(\omega) \dots R_{\alpha_p \beta_p}(\omega) g_i(\omega) d\omega \quad (\text{II.33})$$

y de esta manera el sistema de s ecuaciones integrales (ver ec.II.29) se reduce a un sistema de s ecuaciones algebraicas para los tensores u_i .

El problema matemático de calcular la integral (II.32) se divide, en este trabajo, en tres casos. En primer lugar el modelo se puede simplificar esencialmente de dos maneras: 1) los multipolos que se consideran son exclusivamente carga y dipolo en un cristal tridimensional; 2) se permite la existencia de momentos multipolares superiores al momento dipolar, pero el cristal en el que se ubican es bidimensional. En el caso 1) los tres ángulos de Euler se reducen a los ángulos θ, ψ de las coordenadas esféricas y en el caso 2) se reducen al ángulo φ de las coordenadas polares. El tercer caso surge de nuestro convencimiento que la integral general (II.32) no es analíticamente soluble. El enfoque es escribir (en un cristal tridimensional) los momentos multipolares superiores al dipolo en términos de dipolos y de esa manera retornar esencialmente al caso 1). Los casos 1) y 3) se discuten en el capítulo III., y el 2) en el capítulo IV.

Capítulo III

EL MODELO TRIDIMENSIONAL

Después de unas breves consideraciones generales, se discute el modelo de dipolos puntuales en un cristal tridimensional (ver Hernando y Massidda (1978)), se discuten algunos ejemplos sencillos, se calculan las magnitudes físicas más relevantes y, luego de reseñar las limitaciones del modelo de dipolos puntuales, se discute una propuesta que generaliza este modelo al caso de multipolos puntuales.

1. Consideraciones generales

El primer mecanismo que se propuso para explicar una transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica fue el desordenamiento de las moléculas de H_2O (fuertemente polares) en la sal de Rochelle (ver Fowler (1955) pag.810) y luego se lo desechó como consecuencia del éxito de las teorías basadas o en el desplazamiento relativo de subredes cargadas o en el desordenamiento de protones en un potencial del tipo doble pozo (ver p.ej. Lines y Glass (1977)). Sin embargo, hay cristales que contienen moléculas fuertemente polares (p.ej. agua) y cuya estructura cristalina les permite tener un desorden orientacional (p.ej. $Na NO_2$, ferrocianuro de potasio trihidratado (KFCT), $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) y cuya conducta ferroeléctrica parece deberse al ordenamiento de los momentos dipolares permanentes (para el $Na NO_2$, ver Megaw (1973) y para el KFCT, Massidda (1978)). Por otra parte, es obvia la importancia de la polarizabilidad en el estudio de la ferroelectricidad, importancia que en la sección III.2 se verá que puede ser no sólo cuantitativa sino también cualitativa.

Por las razones ya mencionadas, más las que se exponen en la sección II.4, el sistema que se comenzará a estudiar está formado por N

subredes en cada una de las cuales hay, ó cargas q_i , ó dipolos p_i , ambos con polarizabilidad isótropa α_i ($i = 1, \dots, N$) ó ambos.

2. Inclusión de la polarizabilidad

La polarizabilidad α_i de la distribución de carga i se define afirmando que dicha distribución posee, además de sus momentos multipolares permanentes, un momento dipolar inducido p_i^{ind} por el campo local F_i :

$$\vec{p}_i^{\text{ind}} = \epsilon_0 \alpha_i \vec{F}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{III.1})$$

Por lo tanto, el momento dipolar total en la subred i es

$$\vec{p}_i = \vec{p}_i^{\text{ind}} + \vec{p}_i^{\text{perm}} \quad (\text{III.2})$$

donde \vec{p}^{per} es el momento dipolar permanente. Como el proceso de "prendido" simultáneo de los momentos multipolares descrito en la sección II.1 es independiente de la existencia o no de momentos dipolares inducidos, se concluye que la ecuación (II.9) sigue siendo válida⁺. En este caso, en el cual las interacciones que se consideran son carga-dipolo (q-p) y dipolo-dipolo (p-p), simbolizando con \vec{P}_i la densidad de momento dipolar total en la subred i queda, usando la ec. (II.12)

$$U = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N q_i P_{j;\alpha} S_{ij;\alpha} - \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N P_{i;\alpha} P_{j;\beta} f_{ij;\alpha\beta} \quad (\text{III.3})$$

⁺ Estrictamente hablando, se está despreciando una contribución a la energía que es el "trabajo de polarización" debido a la deformación de la deformación de la nube electrónica (ver Böttcher (1973)).

Definiendo un campo eléctrico de origen iónico $E_{j;\alpha}^q$

$$E_{j;\alpha}^q = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i S_{ij;\alpha} \quad (\text{III.4})$$

al que eventualmente se le puede adicionar un campo eléctrico de origen externo (que se precisa incluir para la consideración de la susceptibilidad dieléctrica) se tiene, con $\vec{E}_1 = \vec{E}_1^q + \vec{E}^{\text{ext}}$ (campo total)

$$U = - \sum_{i=1}^N E_{i;\alpha} P_{i;\alpha} - \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N P_{i;\alpha} P_{j;\beta} f_{ij;\alpha\beta} \quad (\text{III.5})$$

Como el formalismo desarrollado en el capítulo anterior presupone que los momentos multipolares rotantes son momentos permanentes y el momento inducido depende del campo local, lo primero que hay que hacer es probar que la energía electrostática se puede reescribir con la misma forma funcional que en (III.5) pero con coeficientes eventualmente distintos. Para ello, lo primero es escribir el campo local \vec{F}_1

$$F_{i;\alpha} = E_{i;\alpha} + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{j=1}^N f_{ij;\alpha\beta} P_{j;\beta} \quad (\text{III.6})$$

y sustituyendo (III.6) y (III.1) en (III.2) queda

$$P_{i;\alpha} = P_{i;\alpha}^{\text{perm}} + \frac{\epsilon_0 \alpha_i}{V_i} E_{i;\alpha} + \frac{\alpha_i}{V_i} \sum_{j=1}^N f_{ij;\alpha\beta} P_{j;\beta} \quad (\text{III.7})$$

o sea

$$\sum_{j=1}^N \left(S_{ij} S_{\alpha\beta} - \frac{\alpha_i}{V_i} f_{ij;\alpha\beta} \right) P_{j;\beta} = P_{i;\alpha}^{\text{perm}} + \frac{\epsilon_0 \alpha_i}{V_i} E_{i;\alpha} \quad (\text{III.8})$$

Definiendo las matrices \vec{M}_{1j} (que dependen solo de la estructura cristalina y no de la temperatura)

$$M_{ij;\alpha\beta} = \delta_{ij}\delta_{\alpha\beta} - \frac{\alpha_i}{v_i} f_{ij;\alpha\beta} \quad (\text{III.9})$$

e indicando con \vec{Q}_{ij} sus inversas, se tiene que

$$\vec{P}_i = \sum_{k=1}^N \vec{Q}_{ik} \cdot \left(\vec{P}_k^{\text{perm}} + \frac{\epsilon_0 \alpha_k}{v_k} \vec{E}_k \right) \quad (\text{III.10})$$

Insertando (III.10) en (III.5) y no incluyendo los términos de interacción carga-carga, se llega a escribir la energía electrostática como

$$U = - \sum_{i=1}^N G_{i;\alpha} P_{i;\alpha}^{\text{perm}} - \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N \sigma_{ij;\alpha\beta} P_{i;\alpha}^{\text{perm}} P_{j;\beta}^{\text{perm}} \quad (\text{III.11})$$

donde

$$\vec{G}_i = \sum_{k=1}^N \vec{E}_k \cdot \vec{Q}_{ki} + \sum_{j,k,l=1}^N \frac{\alpha_l}{v_l} \vec{Q}_{ki} \cdot \vec{S}_{kj} \cdot \vec{Q}_{jl} \cdot \vec{E}_l \quad (\text{III.12})$$

$$\vec{\sigma}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N \left(\vec{Q}_{ki} \cdot \vec{S}_{kl} \cdot \vec{Q}_{lj} + \vec{Q}_{kj} \cdot \vec{S}_{kl} \cdot \vec{Q}_{li} \right) \quad (\text{III.13})$$

Comparando (III.11) con (III.3) vemos que, desde un punto de vista formal, la inclusión de la polarizabilidad no representa un problema nuevo, solo redefine algunos coeficientes.

3. Solución del problema variacional

El sistema explícito a resolver es, en este caso (ver ec. (II.28))

$$\begin{aligned}
 & -G_{i;\alpha} P_i C_\alpha(\omega) - \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{j=1}^N P_i P_j \sigma_{ij;\alpha\beta} C_\alpha(\omega) \int C_\alpha(\omega') n_j(\omega') d\omega' + \\
 & + \frac{kT}{\sigma} \left[1 + \ln n_i(\omega) \right] + \lambda_i = 0
 \end{aligned}
 \tag{III.14}$$

donde se ha representado al vector \vec{P}_i como $\vec{P}_i = P_i(c_1(\omega), c_2(\omega), c_3(\omega))$, los $C_\alpha(\omega)$ indican a los cosenos directores de la dirección $\omega = (\theta, \varphi)$ en coordenadas esféricas. Escribiendo

$$n_i(\omega) = A_i^{-1} \exp \left\{ U_{i;\alpha} C_\alpha(\omega) \right\}
 \tag{III-15}$$

el problema es, tal como se afirmó al final del capítulo II (ecs.(II-30-32)) calcular la integral

$$A_i = \int \exp \left\{ U_{i;\alpha} C_\alpha(\omega) \right\} d\omega
 \tag{III-16}$$

En el apéndice A se calcula esta integral. El resultado de este cálculo es (ver ap.A)

$$A_i = 4\pi \frac{\sinh U_i}{U_i}
 \tag{III-17}$$

donde

$$U_i^2 = U_{i;\alpha} U_{i;\alpha}
 \tag{III-18}$$

y usando (II-32) se tiene que

$$\int C_{\alpha}(\omega) n_i(\omega) d\omega = v_{i;\alpha} \mathcal{L}(v_i) = v_{i;\alpha} \mathcal{L}_i \quad (\text{III-19})$$

donde

$$\mathcal{L}(x) = \frac{L(x)}{x} \quad (\text{III-20})$$

$$L(x) = \operatorname{cotgh} x - \frac{1}{x} \quad (\text{III-21})$$

$L(x)$ es la función de Langevin y ^{en} la fig. III.1 se grafican $\mathcal{L}(x)$ y $L(x)$.

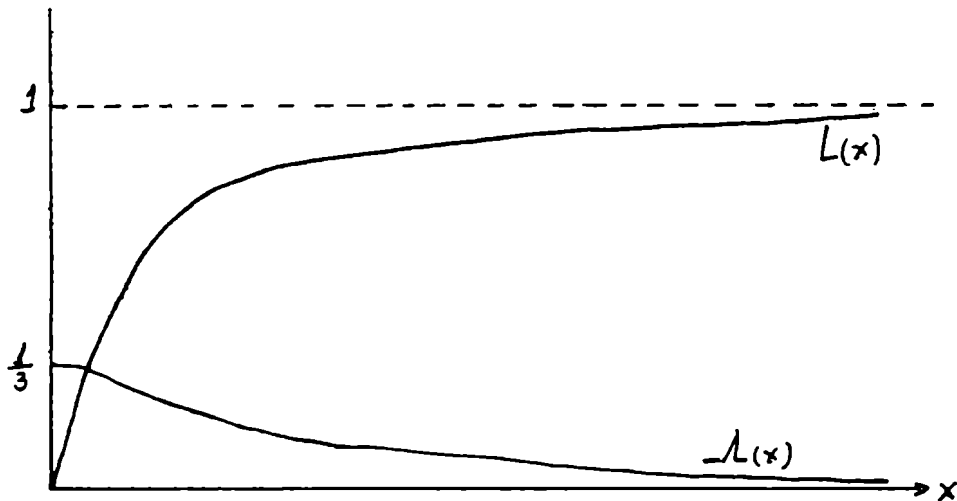


fig. III.1 Función de Langevin y función asociada $\mathcal{L}(x)$

En particular, $\mathcal{L}(x)$ se comporta para $x \gg 1$ como

$$\mathcal{L}(x) \approx \begin{cases} \frac{1}{3} - \frac{x^2}{45} + \dots & x \ll 1 \\ \frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} + \dots & x \gg 1 \end{cases} \quad (\text{III-22})$$

El sistema (III-14) queda

$$\begin{aligned}
 & - G_{i;\alpha} P_i C_\alpha(\omega) - \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{j=1}^N P_i P_j \sigma_{ij;\alpha\beta} U_{j;\beta} - \lambda_j C_\alpha(\omega) + \\
 & + \frac{KT}{\sigma} \left[1 + U_{i;\alpha} C_\alpha(\omega) - \ln A_i \right] + \lambda_i = 0
 \end{aligned} \tag{III-23}$$

o sea

$$\lambda_i = \ln A_i - \frac{KT}{\sigma} \tag{III-24}$$

$$U_{i;\alpha} = e_{i;\alpha} + \sum_{j=1}^N s_{ij} \sigma_{ij;\alpha\beta} U_{j;\beta} - \lambda_j \tag{III-25}$$

$$e_{i;\alpha} = \frac{\mu_i}{KT} G_{i;\alpha} \tag{III-26}$$

$$s_{ij} = \frac{\mu_i \mu_j}{\epsilon_0 KT \sigma} \tag{III-27}$$

Se ve claramente que e_i es el cociente entre la energía de un dipolo μ_i ($P_i = \mu_i/\sigma$) en un campo externo G_i y la energía térmica; s_{ij} es el cociente entre la energía electrostática de un dipolo μ_i en un campo $\mu_j/\epsilon_0 \sigma$ provocado por una polarización uniforme μ_j/σ y la energía térmica.

Los momentos dipolares permanentes se calculan como

$$P_{i;\alpha}^{perm} = P_i U_{i;\alpha} - \lambda_i \tag{III-28}$$

y sustituyendo en la ec.(III-10) se calcula el momento dipolar total. Por lo tanto, una vez resuelto el sistema de ecs. (III-25) se tiene toda la información básica necesaria.

Otro resultado interesante se obtiene escribiendo

$$\vec{U} = U(\sin \theta_0 \cos \varphi_0, \sin \theta_0 \sin \varphi_0, \cos \theta_0) \quad (\text{III-29})$$

y se obtiene que en el límite de $u \rightarrow \infty$ es

$$\lim_{u \rightarrow \infty} n_i(\omega) = \delta^2(\omega - \omega_0) \quad (\text{III-30})$$

La demostración es sencilla. Como cuando $\omega \neq \omega_0$ el exponente en la ecuación de $n_i(\omega)$ es menor que u y $A \underset{u \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^u}{u}$, entonces $n_i(\omega)$ se anula para $u \rightarrow \infty$, $\omega \neq \omega_0$. Pero la normalización de $n_i(\omega)$ se mantiene y, de ahí resulta la ec. (III-30). Del sistema de ecs. (III-25) se ve que $u \rightarrow \infty$ en el caso $T \rightarrow 0$ por lo que la ec. (III-30) corresponde al caso físicamente razonable que los dipolos quedan fijos en una dirección determinada al bajar la temperatura hasta 0K.

La sección finaliza con un análisis cualitativo de la relación entre las soluciones del sistema (III-25) y las propiedades ferroeléctricas del cristal

a) En el caso que el campo local se deba exclusivamente a las interacciones dipolo-dipolo ($G_{i;\alpha} = 0$) siempre existe la solución trivial $U_{i;\alpha} = 0$ ($n_i(\omega) = 1$) que corresponde a tener los dipolos totalmente desordenados, es decir, en promedio tanto los dipolos permanentes como los inducidos (en este caso) se anulan. Es la fase paraeléctrica (PE). Pero también puede ser que existan soluciones con al menos un $U_{i;\alpha}$ distinto de cero. Como si $U_{i;\alpha}$ es solución, también lo es $-U_{i;\alpha}$, estas soluciones corresponderán a algún tipo de ordenamiento ferroeléctrico (FE) que dependerá de los signos y valores relativos de los $U_{i;\alpha}$. Cual de las dos soluciones resulta físicamente admisible se decide en base a cual tiene menor energía libre y la temperatura de transición T_c entre dos fases 1 y 2 se obtiene de la condición

$$F_1(T_t) = F_2(T_t) \quad (\text{III-31})$$

b) En el caso que exista un campo eléctrico de origen iónico siempre va a ser posible elegir los ejes de coordenadas de tal modo que para algunos valores de i sea $G_{i;\alpha} = 0$. Nuevamente hay una solución paraeléctrica ($U_{i;\alpha} \neq 0$ si $G_{i;\alpha} \neq 0$ y $U_{i;\alpha} = 0$ si $G_{i;\alpha} = 0$) y quizás también una solución no paraeléctrica ($U_{i;\alpha} \neq 0$ para algún $G_{i;\alpha} = 0$).

En la fase paraeléctrica puede existir un momento total permanente por celda que no cambie con respecto a la fase no paraeléctrica. Nuevamente, la fase con menor energía libre es la fase estable.

4. Cálculo de algunas cantidades de interés

En la sección anterior se vio la importancia fundamental de la energía libre. El primer paso para expresarla en términos de las soluciones al sistema (III-25) es calcular la entropía

$$\begin{aligned} S &= -\frac{K}{V} \int_{j=1}^N \left(\eta_j(\omega) \ln \eta_j(\omega) d\omega = \right. \\ &= \left. -\frac{K}{V} \int_{j=1}^N \left\{ \ln \left(\frac{v_j}{4\pi \sinh v_j} \right) + v_j L(v_j) \right\} \right. \end{aligned} \quad (\text{III-32})$$

donde se han usado las ecs. (III-15-21). La energía electrostática puede escribirse inmediatamente en términos de los u_i sustituyendo (III-28) en (III-11). Sin embargo, una forma más sencilla se obtiene reescribiendo el término de interacción dipolo-dipolo:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N \sigma_{ij;\alpha\beta} P_{i;\alpha} P_{j;\beta} = \\
 & = \frac{KT}{2\sigma} \sum_{i,j=1}^N s_{ij} \sigma_{ij;\alpha\beta} u_{i;\alpha} u_{j;\beta} \mathcal{L}_i \mathcal{L}_j = \\
 & = \frac{KT}{2\sigma} \sum_{i=1}^N u_{i;\alpha} \mathcal{L}_i (u_{i;\alpha} - e_{i;\alpha})
 \end{aligned}
 \tag{III-33}$$

y, por lo tanto

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N G_{i;\alpha} P_{i;\alpha} - \frac{KT}{2\sigma} \sum_{i=1}^N u_i L(u_i)
 \tag{III-34}$$

y

$$\begin{aligned}
 F = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N G_{i;\alpha} P_{i;\alpha} u_{i;\alpha} \mathcal{L}_i + \\
 & + \frac{KT}{\sigma} \sum_{i=1}^N \left\{ \ln \left(\frac{u_i}{4\pi \sinh u_i} \right) + \frac{1}{2} u_i L(u_i) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{III-35}$$

Un punto no mencionado hasta ahora es si el extremo hallado en la energía libre es un máximo o un mínimo. Para analizarlo se puede proceder de dos maneras distintas; la más inmediata es calculando la segunda derivada funcional de F

$$\begin{aligned}
 \delta^2 \mathcal{F} = & -\frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N P_{i;\alpha} P_{j;\beta} \sigma_{ij;\alpha\beta} \left(d\omega d\omega' c_\alpha(\omega) c_\beta(\omega') \delta n_i(\omega) \delta n_j(\omega') + \right. \\
 & \left. + \frac{KT}{\sigma} \sum_{i=1}^N \int d\omega \frac{\delta n_i^2(\omega)}{n_i(\omega)} \right)
 \end{aligned}
 \tag{III-36}$$

No parece existir una manera clara y sencilla de probar que esta forma cuadrática funcional sea definida positiva. La otra manera de proceder para verificar que la energía libre tiene un mínimo posee la doble ventaja de provenir de la física y de dar más información: es calcular la susceptibilidad y el calor específico. La susceptibilidad se define como

$$\chi_{\alpha\beta} = \lim_{E_{\beta}^{\text{ext}} \rightarrow 0} \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial (E_{\beta}^{\text{ext}})} \Big|_T \quad (\text{con } E_{\gamma}^{\text{ext}} = 0 \text{ si } \gamma \neq \beta) \quad (\text{III-37})$$

ó como

$$(E_{\beta} \chi_{\alpha\beta})^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2 \partial \beta^2} \Big|_T \quad (\text{III-38})$$

y el calor específico (a campo constante) como

$$C_E = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_E = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Big|_E \quad (\text{III-39})$$

Si ambos son positivos, puede verse que el sistema es estable (Landau, Lifshitz y Pitaevskii (1980), Stanley (1971)) con lo que queda resuelto el interrogante sobre qué tipo de extremo tiene la energía libre.

Para calcular las derivadas necesarias, sea π un parámetro regulado externamente (p.ej. campo externo, T) del que van a depender las soluciones del sistema (III-25) de manera tanto implícita como explícita. Un camino posible es efectuar tanto la derivación (ecs. (III-37, III-39)) como el paso al límite (ec.(III-37)) de manera numérica. Un procedimiento menos incierto se obtiene calculando las derivadas de $U_{i;\alpha}$ respecto de π . Esas derivadas van a contener un término "local" y un término "convectivo"

$$\frac{dU_{i;\alpha}}{d\pi} = \frac{\partial U_{i;\alpha}}{\partial \pi} + \sum_{j=1}^N s_{ij} \sigma_{ij;\alpha\beta} \left\{ -\Lambda_j \delta_{\beta\gamma} + \frac{U_{i;\beta} U_{j;\gamma}}{U_j^2} \Lambda_j' \right\} \frac{dU_{j;\gamma}}{d\pi} \quad (\text{III-40})$$

con

$$-L'(x) = \frac{dL(x)}{dx} = \frac{1}{x} [L'(x) - L(x)] \quad (\text{III-41})$$

y definiendo

$$L'(x) = 1 - L^2(x) - 2L(x) \quad (\text{III-42})$$

$$H_{j;\beta\gamma} = -L_j \delta_{\beta\gamma} + \frac{u_{j;\beta} u_{j;\gamma}}{u^2} [L'_j - L_j] \quad (\text{III-43})$$

queda

$$\sum_{j=1}^N \left\{ \delta_{ij} \delta_{\alpha\gamma} - s_{ij} \sigma_{ij;\alpha\beta} H_{j;\beta\gamma} \right\} \frac{du_{j;\gamma}}{d\pi} = \frac{\partial u_{i;\alpha}}{\partial \pi} \quad (\text{III-44})$$

De esta manera el cálculo de las derivadas de $u_{j;\gamma}$ implica resolver un sistema lineal de ecuaciones. Para el caso de la susceptibilidad, el parámetro π es el campo externo y para calcular la derivada "local" se usa la ec. (III-12) junto con (III-25)

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_{i;\alpha}}{\partial E_{\beta}^{\text{ext}}} &= \frac{\mu_i}{kT} \frac{\partial G_{i;\alpha}}{\partial E_{\beta}^{\text{ext}}} = \\ &= \frac{\mu_i}{kT} \sum_{k=1}^N Q_{ki;\beta\alpha} + \frac{\mu_i}{kT} \sum_{j,k,l=1}^N \frac{\alpha_l}{u_l} Q_{ki;\gamma\alpha} f_{ke;\gamma\delta} Q_{lj;\delta\beta} \end{aligned} \quad (\text{III-45})$$

y escribiendo la polarización como

$$P_{\alpha} = \sum_{ij=1}^N Q_{ij;\alpha\beta} \left[\frac{\epsilon_0 \alpha_j}{\sigma} (E_{\beta}^{\text{ext}} + E_{j;\beta}) + P_{0j} u_{j;\beta} L_j \right] \quad (\text{III-46})$$

la susceptibilidad es

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\beta} &= \lim_{E_{\beta}^{\text{ext}} \rightarrow 0} \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial (\epsilon_0 E_{\beta}^{\text{ext}})} = \\ &= \sum_{i,j=1}^N Q_{ij;\alpha\beta} \frac{\alpha_j}{\sigma} + \sum_{i,j=1}^N Q_{ij;\alpha\tau} P_{0j} H_{j;\tau\lambda} \left. \frac{dU_{i;\lambda}}{d(\epsilon_0 E_{\beta}^{\text{ext}})} \right|_{E_{\beta}^{\text{ext}}=0} \end{aligned} \quad (\text{III-47})$$

Cuando el parámetro T es la temperatura, es inmediato que

$$\frac{\partial U_{i;\alpha}}{\partial T} = - \frac{U_{i;\alpha}}{T}$$

El calor específico a campo constante es

$$\begin{aligned} C_E &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_E = \\ &= - \sum_{i=1}^N P_{0i} G_{i;\alpha} \frac{d(U_{i;\alpha} - \mathcal{L}_i)}{dT} - \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N P_{0i} P_{0j} \sigma_{ij;\alpha\beta} U_{j;\beta} \mathcal{L}_j \frac{d(U_{i;\alpha} - \mathcal{L}_i)}{dT} \\ &= - \frac{KT}{\sigma} \sum_{i=1}^N \left\{ e_{i;\alpha} + \sum_{j=1}^N s_{ij} \sigma_{ij;\alpha\beta} U_{j;\beta} \mathcal{L}_j \right\} \frac{d(U_{i;\alpha} - \mathcal{L}_i)}{dT} = \\ &= - \frac{KT}{\sigma} \sum_{i=1}^N U_{i;\beta} L'(U_i) \frac{dU_{i;\beta}}{dT} \end{aligned} \quad (\text{III-48})$$

donde se usó (III-25,41,42,43). El coeficiente piroeléctrico se obtiene inmediatamente, es:

$$\psi_{\alpha} = \left. \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial T} \right|_E = \sum_{i,j=1}^N Q_{ij;\alpha\beta} P_{0j} H_{j;\beta\tau} \frac{dU_{j;\tau}}{dT} \quad (\text{III-49})$$

5. Ejemplos ilustrativos

En esta sección se presentan algunos ejemplos que, a pesar de su sencillez, contienen los aspectos físicos esenciales del modelo.

a) Cristal tetragonal ($a = b = c$), una subred dipolar sin polarizabilidad ni campo eléctrico local.

En este caso el tensor de factores de Lorentz es diagonal (como puede verse usando p.ej. las fórmulas de Massidda y Hernando (1980)) y escribiendo

$$f_{xx} = f_{yy} \equiv f_x \quad ; \quad f_{zz} \equiv f_z \quad \text{(III-50)}$$

el sistema de ecuaciones a resolver es

$$u_x = s f_x u_x - \Lambda(u)$$

$$u_y = s f_y u_y - \Lambda(u)$$

$$u_z = s f_z u_z - \Lambda(u)$$

Si existe solución no trivial ($u \neq 0$) debe cumplir con algunos de los siguientes dos sistemas de ecuaciones

$$\begin{cases} 1 = s f_x - \Lambda(u) \\ 0 = u_z \end{cases} \quad \text{(III-51)}$$

$$\begin{cases} 0 = u_x = u_y \\ 1 = s f_z - \Lambda(u) \end{cases} \quad \text{(III-52)}$$

en ambos casos si \vec{u} es solución, $-\vec{u}$ también lo es y ambas soluciones corresponden a las orientaciones opuestas de un ordenamiento FE.

a₁) vale la ec.(III-51)

$$U^2 = U_x^2 + U_y^2 \quad (\text{III-53})$$

y, como la energía libre depende solo de u (ec.III-35), todas las orientaciones en el plano x - y son físicamente equivalentes y, por lo tanto se puede suponer, sin pérdida de generalidad, que $u = \begin{cases} u_x \\ u_y \end{cases}$, $u_y = 0$. El sistema puede entonces escribirse como

$$L(u) = \frac{U}{5f_x} \quad (\text{III-54})$$

y va a tener tantas soluciones como intersecciones tenga la curva $L(u)$ con la recta de pendiente $\frac{1}{5f_x} \propto T$ (fig.III.2)

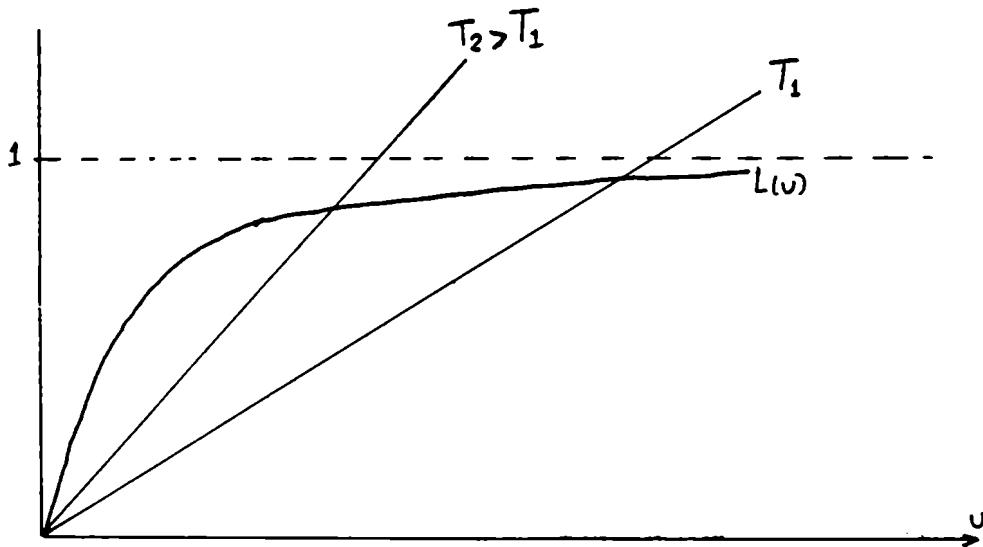


fig.III.2 Corrimiento de las soluciones de la ec.(III.54)
con la temperatura

Se ve que cuando la pendiente de la recta supera a la pendiente en el origen de $L(u)$ ($= 1/3$, ver ec.(III-22)) la única solución que queda es la trivial. La temperatura crítica del sistema es, por lo tanto, aquella que

cumple con

$$S_{c,x} f_x = 3 \quad (\text{III-55})$$

o sea

$$T_{c,x} = \frac{\mu^2 f_x}{3 \epsilon_0 \sigma k} \quad (\text{III-56})$$

a₂) Ec. (III-52)

Esta solución describe una red polarizada en la dirección z y se obtiene usando los mismos argumentos de a₁) que

$$T_{c,z} = \frac{\mu^2 f_z}{3 \epsilon_0 \sigma k} \quad (\text{III-57})$$

Estas dos fórmulas se resumen en

$$T_c \approx 7 \cdot 10^5 \frac{\mu^2 f}{\sigma} \text{ (}^\circ\text{K)} \quad (\text{III-58})$$

donde μ y σ deben darse en e-A y A³ respectivamente. Si $\mu = 0.5$ e-A y $\sigma = 500$ A³ (valores típicos estimados por molécula de agua en el KFCT) se obtiene $T_c \approx 350 f$ °K, un valor completamente razonable puesto que f no es un número muy diferente de 1 (ver tabla III.1).

Tabla III.1: Factores de Lorentz para distintos valores de c/a .

c/a	f_x	f_z
0.6	-0.03066	1.06132
1	1/3	1/3
1.5	0.53759	-0.07518
2	0.71878	-0.43757

Por supuesto, de estas dos soluciones la solución físicamente significativa es la de menor energía libre. Como en este caso es (ver. ec.III-35)

$$F = \frac{KT}{\sigma} \left[\ln \left(\frac{\nu}{4\pi \sinh \nu} \right) + \frac{1}{2} \nu L(\nu) \right] =$$

$$= -\frac{KT}{2\sigma} \ln (16\pi^2 f(\nu)) \quad (\text{III-59})$$

y la función $f(\nu) = \sinh^2 \nu e^{-\nu L(\nu)} / \nu^2$ es creciente en ν (o sea esta energía libre es menor que la energía libre de la solución trivial) pues su derivada resulta ser

$$f'(\nu) = -\sinh^2 \nu e^{-\nu L(\nu)} - L'(\nu)$$

(la función L es monotonamente decreciente). Por lo tanto, la energía libre es menor cuanto mayor es el ν (para temperatura fija) y de la solución gráfica se ve que eso corresponde a la dirección con el mayor factor de Lorentz. Por lo tanto, una red tetragonal se tiende a polarizar en la dirección del mayor factor de Lorentz ($f_z \lesseqgtr f_x$ si $c \lesseqgtr a$, ver Massidda y Hernando (1980)).

El paso siguiente es ver que resultados se obtienen para las magnitudes características del sistema $(\epsilon, \psi_\alpha, \chi_{\alpha\beta}, P_\alpha)$. Para ello se

indicará con f el factor de Lorentz correspondiente a la solución físicamente estable y, como en este caso el vector \vec{u} tiene una sola componente es

$$H_{\beta\gamma} = L'(u) \delta_{\beta\gamma} \quad (\text{III-60})$$

Como la matriz $Q_{ij;\alpha\beta}$ (ec.(III-9)) es, en este caso, la matriz identidad, se tiene que las derivadas de u respecto de la temperatura y campo externo, se obtienen de

$$\frac{du}{dT} (1 - sf L'(u)) = -\frac{u}{T} \quad (\text{III-61})$$

$$\frac{d u_{\alpha}}{d(\epsilon_0 E_{\beta}^{\text{ext}})} \left[1 - sf L'(u) \right] = \frac{\mu}{\epsilon_0 kT} \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{III-62})$$

y considerando que (ec.III-55,56)

$$sf = \frac{3 T_c}{T} \quad (\text{III-63})$$

se concluye que

$$C_{\epsilon} = \frac{k}{\sigma} \frac{u^2 L'(u)}{1 - \frac{3 T_c}{T} L'(u)} \quad (\text{III-64})$$

$$\varphi_{\alpha} = -\frac{\mu}{\sigma} \frac{u_{\alpha} L'(u)}{T(1 - \frac{3 T_c}{T} L'(u))} \quad (\text{III-65})$$

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{3T_c}{T} \frac{\Delta_{\alpha\beta} L'(u)}{f\left(1 - \frac{3T_c}{T} L'(u)\right)} \quad (\text{III-66})$$

Obviamente, la dirección α debe ser (para $\psi_\alpha, \chi_{\alpha\beta}$) aquella en la cual hay polarización neta.

Ahora hay que ver como se comportan estas cantidades (y la polarización tambien) en los casos límites $\frac{T}{T_c} \ll 1$.

En uno y otro caso la ecuación que da u se puede poner como

$$u = \frac{3T_c}{T} L(u) \quad (\text{III-67})$$

1) $T \ll T_c$

En este caso es $u \gg 1$ y

$$-L(u) \approx \frac{1}{u} - \frac{1}{u^2} = \frac{T}{3T_c} = \frac{t}{3}, \quad t \ll 1 \quad (\text{III-68})$$

y la solución de esta ecuación de segundo grado es

$$u \approx \frac{3}{t} \left(1 - \frac{t}{3}\right) \quad (\text{III-69})$$

Por lo tanto, con $L'(u) = 1/u^2$ se obtiene

$$\frac{P}{P_0} = L(u) \approx 1 - \frac{t}{3} \quad (\text{III-70})$$

$$C_E \approx 1 + \frac{t}{3} \quad (\text{III-71})$$

$$\varphi \approx -\frac{k}{3\sigma T_c} \left(1 + \frac{t}{3}\right) \quad (\text{III-72})$$

$$\chi_{\alpha\beta} \approx \frac{t}{3f} \left(1 + \frac{t}{3}\right) \quad (\text{III-73})$$

ii) $T \approx T_c$

Si

$$\frac{T_c - T}{T} = \varepsilon, \quad \varepsilon \ll 1$$

es $\varepsilon > 0$. Se tiene que u sale de resolver la ecuación

$$\frac{T}{T_c} = 1 - \varepsilon \approx 1 - \frac{u^2}{15} \quad (\text{III-74})$$

o sea

$$u^2 \approx 15\varepsilon \quad (\text{III-75})$$

y si $\varepsilon < 0$ es $u = 0$. Por lo tanto

$$L'(v) = \begin{cases} \approx \frac{1}{3} (1 - 3\varepsilon) & \varepsilon > 0 \\ \approx 1/3 & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (\text{III-76})$$

Se obtiene

$$\frac{P}{P_0} = \begin{cases} \approx \frac{v}{3} \left(1 - \frac{v^2}{15}\right) \approx \frac{\sqrt{15}}{3} \sqrt{\varepsilon} & \varepsilon > 0 \\ = 0 & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (\text{III-77})$$

$$C_E = \begin{cases} \approx \frac{5}{2} \frac{K}{v} (1 - 4\varepsilon) & \varepsilon > 0 \\ = 0 & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (\text{III-78})$$

$$\varphi = \begin{cases} \approx \frac{\sqrt{15}}{6T_c} \frac{1 - 3\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}} & \varepsilon > 0 \\ = 0 & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (\text{III-79})$$

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{cases} \approx \frac{\delta_{\alpha\beta}}{2f\varepsilon} \frac{1 - 3f\varepsilon}{f\varepsilon} \approx \frac{C_2}{T_c - T} \delta_{\alpha\beta} & \varepsilon > 0 \\ = -\frac{\delta_{\alpha\beta}}{f\varepsilon(1 - \varepsilon)} \approx \frac{C_1}{T - T_c} \delta_{\alpha\beta} & \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (\text{III-80})$$

Estos resultados concuerdan con los resultados generales de la teoría de campo promedio (Stanley (1971)), en particular, se obtiene el resultado $C_2/C_1 = 2$ (Blinc y Zeks (1974)).

b) Cristal tetragonal, una subred dipolar, polarizabilidad nula, campo iónico no nulo.

De todas las posibilidades que surgen de combinar E_x ó E_z ó ambos

distintos de cero con $f_x \geq f_z$ considero el caso $f_x > f_z$, $e_z \neq 0$, $e_x = e_y = 0$
 (campo perpendicular al plano de polarización) El sistema de ecuaciones
 es

$$\begin{aligned} u_x &= s f_x u_x \mathcal{L}(u) \\ u_z &= e_z + s f_z u_z \mathcal{L}(u) \end{aligned} \tag{III-81}$$

En este caso es u_z diferente de cero y vale

$$u_z = e_z \frac{f_x}{f_x - f_z} \tag{III-82}$$

Como $\text{sgn}(u_z) = \text{sgn}(e_z)$, este ordenamiento en z no tiene características
 de fenómeno colectivo, o sea no es ferroeléctrico; a su vez, u_x satisface

$$\begin{aligned} s f_x \mathcal{L}(u) &= 1 \\ u &= \sqrt{u_x^2 + u_z^2} \end{aligned} \tag{III-83}$$

Es fácil darse cuenta que el valor de u_x solución del sistema es
 menor en este caso que en el anterior y que por lo tanto la temperatura
 crítica también lo es (ver fig.III.3)

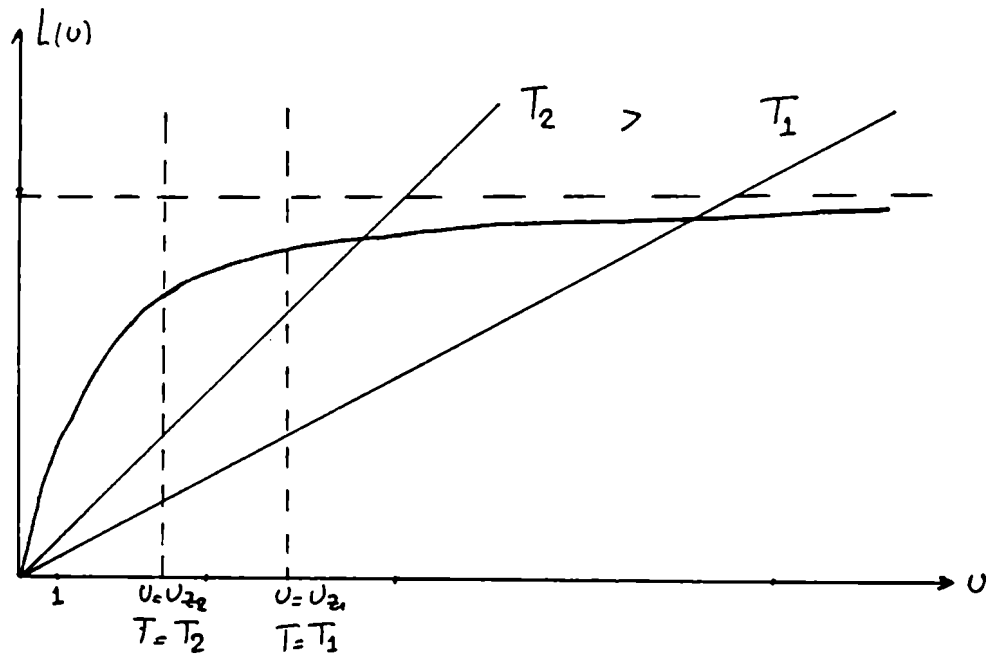


Fig. III.3 Determinación gráfica de las soluciones del sistema (III-81) como función de la temperatura

Cuando la intersección de la recta con la curva $L(u)$ está a la izquierda de la abscisa punteada correspondiente a la temperatura de la recta diagonal, no hay solución no trivial (en u_x) del sistema; por lo tanto, la T_c es, en este caso

$$T_{c,x} = \frac{\mu^2 f_x}{\epsilon_0 \nu K} \mathcal{L} \left(\frac{e_2 f_x}{f_x - f_2} \right) \quad (\text{III-84})$$

Como $\mathcal{L}(u) < 1/3$, $T_{c,x}$ disminuye con respecto al caso $e_2 = 0$. En resumen, la aparición de un campo eléctrico externo o de origen iónico perpendicular al eje ferroeléctrico introduce una componente de momento dipolar en esa dirección disminuyendo en consecuencia la polarización espontánea y facilitando su desordenamiento. Este comportamiento ha sido observado en arseniato de uranilo hidratado $((\text{H}_2(\text{UO}_2)_2 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$, Benyacar y Dussel (1975), como no hay estudios específicos realizados en este material, no

se pretende afirmar que esta sea la explicación de la disminución en T_c). Sin embargo, no es la conducta que en general se prevé. Esquemáticamente, el argumento es el siguiente: el agregado de un campo eléctrico puede modificar (o no) la simetría del sistema físico. Si la modifica es para bajar dicha simetría, no para subirla (p.ej. la simetría cúbica puede pasar a tetragonal, pero no es posible que la tetragonal pase a cúbica). Dicho de otro modo, estabiliza la fase de baja simetría o, lo que es lo mismo, sube la temperatura crítica. El inconveniente de estos razonamientos generales, independientes de los mecanismos físicos, es que cuando fallan por un contraejemplo experimental, no resulta clara la causa de esta falla. En mi opinión, la falla de este razonamiento probablemente está en la identificación de fase de alta simetría con altas temperaturas. El ejemplo quizás más contundente es el de los materiales con un diagrama de fases reentrante como el malononitrilo ($\text{CH}_2(\text{CN})_2$, Krauzmann et al. (1983)) que, a presión atmosférica y por debajo de $T_1 = 141$ K se presenta en una fase convencionalmente indicada como fase IV, en T_1 tiene una transición de fase de segundo orden a una fase II y en $T_2 = 295$ K tiene una transición de segundo orden a una fase I idéntica a IV (la fase III es metaestable en un rango de temperaturas comprendido en la fase II). Más aún, hay un rango de valores de la presión ($1.2 \text{ kbar} \lesssim p \lesssim 1.8 \text{ kbar}$) para los cuales el diagrama de fases es doblemente reentrante; enfriando pasa por las siguientes fases: I, II, V, II, IV (=I). En otras palabras, no hay una identificación de fase de alta simetría con altas temperaturas. En este caso, se propone un mecanismo físico concreto para explicar la disminución de la temperatura crítica pero eso de ninguna manera quiere decir que la controversia esté terminada.

c) Una red tetragonal dividida en dos subredes tetragonales interpenetrantes (fig.III.4),

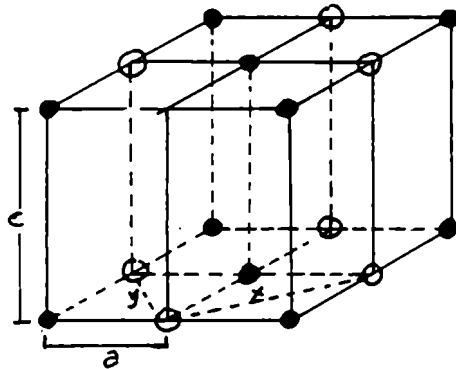


Fig. III.4 Red tetragonal dividida en dos subredes tetragonales interpenetrantes. Obsérvese que el volumen de la celda unidad es $2v$, con v el volumen de la celda original.

Los únicos factores de Lorentz no nulos son

$$f_{11;xx} = f_{11;yy} = f_{22;xx} = f_{22;yy} \equiv f_{1x}$$

$$f_{11;zz} = f_{22;zz} \equiv f_{1z}$$

$$f_{12;xx} = f_{12;yy} \equiv f_{2x}$$

$$f_{12;zz} \equiv f_{2z}$$

(III-85)

El sistema de ecuaciones es

$$u_{1;x} = S [f_{1x} u_{1;x} \mathcal{L}_1 + f_{2x} u_{2;x} \mathcal{L}_2]$$

$$u_{2;x} = S [f_{2x} u_{1;x} \mathcal{L}_1 + f_{1x} u_{2;x} \mathcal{L}_2]$$

$$u_{1;y} = S [f_{1y} u_{1;y} \mathcal{L}_1 + f_{2y} u_{2;y} \mathcal{L}_2]$$

$$u_{2;y} = S [f_{2y} u_{1;y} \mathcal{L}_1 + f_{1y} u_{2;y} \mathcal{L}_2]$$

(III-86)

$$u_{1;z} = S [f_{1z} u_{1;z} \mathcal{L}_1 + f_{2z} u_{2;z} \mathcal{L}_2]$$

$$u_{2;z} = S [f_{2z} u_{1;z} \mathcal{L}_1 + f_{1z} u_{2;z} \mathcal{L}_2]$$

Como la energía libre depende de u_1 y u_2 separadamente

$$F = \frac{kT}{V} \sum_{i=1}^2 \left\{ \ln \left[\frac{u_i}{4\pi \sinh u_i} \right] + \frac{1}{2} u_i L(u_i) \right\} \quad \text{(III-87)}$$

y ambas subredes son idénticas, debe ser $u_1 = u_2$. De la forma de las ecuaciones (III-86) se ve entonces que es $u_{1;\beta} = \pm u_{2;\beta} \equiv u_{\beta}$. Por lo tanto, se presentan cuatro posibilidades distintas con u satisfaciendo en cada caso una ec. de la forma

$$S f L(u) = U \quad \text{(III-88)}$$

Los cuatro casos son:

- $C_1) \quad u_{1;z} = u_{2;z} \neq 0, \quad u_{1;x} = u_{2;x} = 0, \quad f = f_{1z} + f_{2z} \equiv f_{+z} \quad FE, \vec{P} = P \hat{z}$
 $C_2) \quad u_{1;z} = -u_{2;z} \neq 0, \quad u_{1;x} = u_{2;x} = 0, \quad f = f_{1z} - f_{2z} \equiv f_{-z} \quad AFE, \vec{P} = \pm P \hat{z}$
 $C_3) \quad u_{1;x} = u_{2;x} \neq 0, \quad u_{1;z} = u_{2;z} = 0, \quad f = f_{1x} + f_{2x} \equiv f_{+x} \quad FE, \vec{P} \text{ en } xy$
 $C_4) \quad u_{1;x} = -u_{2;x} \neq 0, \quad u_{1;z} = u_{2;z} = 0, \quad f = f_{1x} - f_{2x} \equiv f_{-x} \quad AFE \text{ en plano } xy$

(III-89)

Se supone que los cuatro valores de f son diferentes. La posibilidad de que dos de ellos sean iguales (lo que implicaría u_x y $u_z \neq 0$) solo puede suceder accidentalmente para valores muy particulares de c/a (ver Tabla III-2). La temperatura crítica de cada caso resulta

$$T_{c,\pm\beta} = \frac{\mu^2}{6\epsilon k v} f_{\pm\beta} \quad (\text{III-90})$$

donde v es el volúmen de la celda unitaria original ($v=abc$) y el número 6 es una consecuencia de que al dividir la red original en dos subredes se duplica el volúmen de la celda (comparar con las ecs. (III-56,57)). Como la energía libre es formalmente la misma que en la ec.(III-59), sigue siendo válida la conclusión de que la fase más estable es la de mayor f .

Los factores de Lorentz se calcularon empleando el programa de cálculo descrito en Hernando y Massidda (1981,1983) y se dan en la Tabla III.2

Tabla III.2

Combinación de factores de Lorentz para las subredes tetragonales de la Fig. III.4

c/a	f_{+x}	f_{-x}	f_{+z}	f_{-z}
0.6	-0.061	-1.064	2.129	2.123
0.8	0.416	-0.611	1.168	1.222
1.0	0.667	-0.426	0.667	0.852
1.1	0.761	-0.382	0.478	0.764
1.2	0.846	-0.357	0.309	0.714
1.5	1.075	-0.350	-0.150	0.700
2.0	1.438	-0.426	-0.875	0.852

Se ve que para $c/a \lesssim 0.6$ el sistema es FE en la dirección z. para $0.6 \lesssim c/a \lesssim 1.1$ es AFE en z y para $c/a \gtrsim 1.1$ FE con el momento dipolar en el plano x-y.

d) Idem que en c) pero con $\alpha_1 = \alpha_2 \equiv \alpha \neq 0$

Desarrollando en la ec. (III-13) los $\sigma_{ij; \alpha \beta}$ resultan ser

$$\sigma_{11; \beta \beta} = \frac{f_{1\beta} [1 + \alpha^2 f_{+\beta} f_{-\beta}] - 2\alpha f_{+\beta} f_{-\beta}}{(1 - \alpha f_{+\beta})^2 (1 - \alpha f_{-\beta})^2} \equiv \sigma_{1\beta} \quad (\text{III-91})$$

$$\sigma_{12; \beta \beta} = \frac{f_{2\beta} (1 - \alpha^2 f_{+\beta} f_{-\beta})}{(1 - \alpha f_{+\beta})^2 (1 - \alpha f_{-\beta})^2} \equiv \sigma_{2\beta}$$

$$\sigma_{ij; \beta \gamma} \equiv 0 \quad \text{si } \beta \neq \gamma$$

El análisis es idéntico al realizado en el punto c) con $\sigma_{ij; \beta \gamma}$ reemplazando a $f_{ij; \beta \gamma}$ en (III-89) y se obtiene que

$$\sigma_{\pm \beta} = \frac{f_{\pm \beta}}{(1 - \frac{\alpha}{2\nu} f_{\pm \beta})^2} \quad (\text{III-92})$$

y

$$T_{c, \pm \beta} = \frac{\mu^2}{6\epsilon_0 k\nu} \sigma_{\pm \beta} \quad (\text{III-93})$$

la solución más estable es la de mayor σ . Suponiendo que por ej. $f_{+z} > f_{-z}$ $f_{+x} > f_{-x}$ si $\frac{\alpha}{2\nu} < (f_{+z} f_{-z})^{-1/2}$ entonces es σ_{+z} el máximo σ y es $\sigma_{+z} > f_{+z}$:

por consiguiente, se obtiene la misma fase que con $\alpha = 0$ pero con un u mayor y con mayor T_c ; ha aumentado la estabilidad del sistema. Para $(f_{+z} f_{-z})^{-1/2} < \frac{\alpha}{2\sigma} < (f_{+x} f_{-x})^{-1/2}$ es $\sigma_{-z} > \sigma_{+z}$ y el ordenamiento resultante es AFE en vez de FE. Se ve entonces que una polarizabilidad no nula daría lugar a una configuración cualitativamente diferente de la obtenida con $\alpha = 0$. No es probable que este efecto se realice en algún material real pues requeriría un valor inusualmente grande de α .

6. Problemas de la aproximación de dipolo puntual

Las limitaciones que se van a discutir en esta sección son tres

a) problemas en la entropía, b) problemas relacionados con la teoría de campo promedio todavía no mencionados y c) problemas resultantes de considerar sólo las interacciones q-p y p-p.

a) La dificultad está en que para una temperatura suficientemente baja, la entropía se vuelve negativa. El razonamiento para llegar a esta conclusión es muy claro: para temperaturas bajas la función de distribución $n(\omega)$ tiene un pico que se va haciendo cada vez más agudo y, por lo tanto, (fig.III-5) se tiene

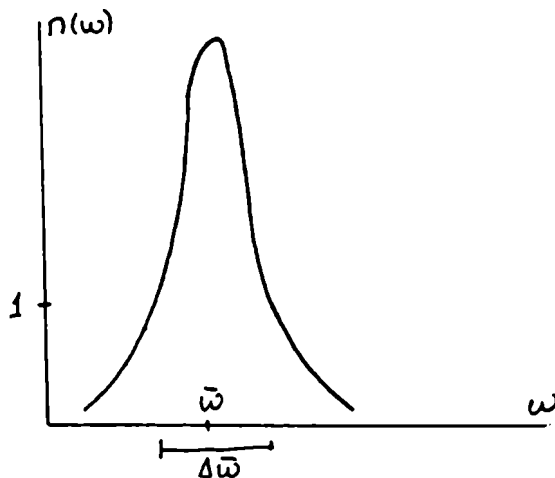


Fig. III.5 Representación de la función de distribución $n(\omega)$ para temperaturas relativamente bajas

$$S = -\frac{k}{v} \int n(\omega) \ln n(\omega) d\omega \rightarrow$$

$$\rightarrow -\frac{k}{v} n(\bar{\omega}) \ln n(\bar{\omega}) \Delta\bar{\omega} < 0$$

(III-94)

Físicamente, este resultado podría explicarse por la ruptura de la mecánica estadística clásica y que por lo tanto debe tenerse en cuenta la naturaleza discreta de los estados accesibles, vale decir que la función de distribución debe ser una distribución discreta, no continua. Sin embargo, este problema con la entropía también está fuera de la región interesante a los fines de este trabajo.

b) Otra limitación no discutida en el análisis hecho en el primer capítulo sobre las teorías de campo promedio es que dichas teorías tienden a dar más transiciones de fase que las que realmente existen. Un ejemplo impactante es el del agua líquida. Si se hace una teoría de campo promedio del agua líquida, dado el fuerte momento dipolar que tiene, se obtiene que el líquido es ferroeléctrico a temperatura ambiente. La solución a esta paradoja se debe a Onsager (Fuller Brown (1956)). El origen físico de la falla de campo promedio es el siguiente: cuando se quiere conocer el campo que actúa sobre un dipolo determinado, lo que se hace es eliminar ese dipolo y calcular el campo debido a todas las otras distribuciones de carga que pueda haber; por lo tanto ese campo es independiente de la orientación que pueda tener el dipolo que se está observando. Cuando la temperatura es distinta de cero, los dipolos fluctúan y el campo que los orienta es el campo externo más el campo local promedio debido a los otros dipolos. Este último campo tiene una componente del tipo de una "autointeracción". La nube de polarización que el dipolo genera polarizando a su entorno y que a su vez actúa sobre el

dipolo, apunta en la dirección instantánea del dipolo y, por lo tanto, no ejerce ningún torque sobre el dipolo, es el denominado "campo de reacción". Sin embargo, en campo promedio hay una contribución no nula de este campo a la energía, y esa contribución debe ser restada. En otras palabras, hay que incluir en el campo local sólo los términos que son independientes de la orientación instantánea del dipolo; es el "campo de la cavidad", y representa la componente no correlacionada de los otros dipolos. Con este tratamiento, Onsager demostró que la fase ferroeléctrica del agua desaparecía. Barker y Watts (1973) usaron estas ideas en un cálculo de Monte Carlo en donde trataron la región externa a una esfera de truncado de radio a como un dieléctrico continuo de constante dieléctrica ϵ_c y demostraron que el campo de reacción \vec{R}_i debido a la polarización del medio exterior a la esfera vale, en el centro de la esfera que rodea al dipolo i

$$\vec{R}_i = \frac{2}{a^3} \frac{\epsilon_c - 1}{2\epsilon_c + 1} \vec{P}_i \tag{III-95}$$

donde \vec{P}_i es el momento dipolar total de la esfera. Entonces la pregunta es: si se aplica el método de Onsager, ¿desaparecerá la transición de fase obtenida en campo promedio? La respuesta es no, pues la estructura obtenida a $T = 0^\circ\text{K}$ coincide (en el caso de una estructura con dipolos puntuales exclusivamente) con la estructura conocida y toda estructura ordenada se puede desordenar elevando la temperatura. Por lo tanto, campo promedio no está dando, en este caso, transiciones de fase inexistentes. Por otro lado, incluir campo de reacción no necesariamente aniquila la transición de fase, pues, por ej. fue aplicado al modelo de Ising (Brout y Thomas (1967)) y su efecto es mejorar el valor de la temperatura crítica a costa de complicar la matemática. En este marco, otra posible solución es recurrir a las ecuaciones integrales de la teoría estadística

de fluidos (ver por. ej. Balescu (1975)) para incluir correlaciones. Sin embargo, se ha estudiado recientemente la conducta en el punto crítico de las ecuaciones integrales existentes más importantes y la conclusión es que no describen una conducta crítica adecuada, inclusive hay casos en los que o no tienen punto crítico o su conducta es mucho peor que la aproximación de campo promedio (Jones et.al. (1981,1982), Green et al. (1982), Fishman (1981), Fishman y Fisher (1981), Cummings y Stell (1983)). Dado que estas teorías no son una buena aproximación en la región de interés (para este trabajo) no se las intenta aplicar.

c) Para ilustrar este punto lo mejor es tomar un ejemplo concreto al que se podría aplicar este modelo: el KFCT que tiene una transición de fase FE-PE a $T_c \sim 249^\circ\text{K}$ y su estructura cristalina es pseudotetragonal (Kiryama et al. (1964)). La estructura de baja temperatura es monocíclica con $a=9.35\text{Å}$, $b=9.37\text{Å}$, $c=16.7\text{Å}$, $\gamma=90^\circ 6'$ por lo que es claro que ninguna característica importante se pierde si se considera una estructura tetragonal con $c/a=1.784$. A altas temperaturas (fase PE) es $a=9.40\text{Å}$, $b=9.41\text{Å}$, $c=16.8\text{Å}$, $\gamma=90^\circ 8'$, $c/a=1.786$ y las posiciones de los iones y grupos moleculares dentro de la celda no sufren prácticamente variación alguna respecto a la fase de baja temperatura. Esta característica prácticamente excluye una transición de fase en la cual se ablanda un modo normal del cristal ($\omega_{T \rightarrow T_c}^0$) y el cristal se estabiliza con otra distribución interna de los átomos que lo constituyen. Como la celda no cambia ni en tamaño ni en la posición de los iones y/o moléculas, esta explicación la excluimos. El prototipo de estas transiciones de fase es el TiBaO_3 (Blinc y Zeks (1974), Lines y Glass (1977)).

La otra teoría ampliamente difundida se aplica a compuestos con puentes hidrógeno y el material prototípico es el KH_2PO_4 (KDP) (Lines y Glass (1979), Blinc y Zeks (1974)). La idea básica es que las posiciones

de equilibrio de los protones son los mínimos de un potencial doble pozo y que el paso de uno a otro mínimo se produce por efecto túnel. Es claro que en materiales con moléculas de agua que pasan de una a otra orientación ésta puede ser una teoría perfectamente verosímil. Sin embargo, también acá hay una característica clave que si no se cumple sirve para desechar la aplicación de este modelo. Debido a la fuerte dependencia isotópica de la probabilidad de realizar efecto túnel, es claro que la variación en la temperatura crítica por deuteración debe ser en un factor cercano a 2 y ese efecto se observa en el KDP (su $T_c = 120^\circ\text{K}$ pasa a ser 210°K por deuteración) y en toda la familia de compuestos asociados. En cambio hay una gran cantidad de compuestos como la familia de los ferrocianuros, de los alumbres y de los asociados a la sal de Rochelle donde el cambio en la T_c por deuteración es insignificante (en KFCT, la $T_c = 249^\circ\text{K}$ pasa a valer 255°K por deuteración). Eso basta para no aplicar este modelo. Todos estos materiales y en particular el KFCT, que es el prototipo elegido, tienen una estructura en capas bastante compleja (100 ó más átomos por celda unidad) en donde una capa de moléculas de H_2O es seguida por una capa de material y así sucesivamente. Por otro lado, los puentes hidrógeno en KFCT son débiles, el puente hidrógeno más corto tiene 2.83\AA y los otros superan los 3\AA , lo que da una energía de ligadura para el puente hidrógeno de aproximadamente 0.1 eV ó menos (Megaw (1973), Coulson (1960)), mientras que la interacción electrostática para valores típicos del KFCT es aproximadamente 0.6 eV (Massidda (1978)). Como además el KFCT muestra una fuerte tendencia a la deshidratación, se concluye que las aguas están débilmente ligadas. Finalmente, un puente hidrógeno tiene características parcialmente electrostáticas y la importancia de éstas crece con la longitud del enlace (Coulson (1960)). Estas consideraciones llevan a concluir que es razonable tratar de explicar la conducta del KFCT por medio de fuerzas electrostáticas. El primer paso fue dado por Massidda (1978) quién supuso $T=0^\circ\text{K}$, la molécula de agua compuesta por 3

cargas puntuales: $q_H=0.5e$, $q_O=-e$, distancia O-H=0.97Å y el ángulo H-O-H=109.5° (Baur (1965) (lo cual da un momento dipolar $p=2.69D=0.56e\text{-Å}$). La carga en el K es $q_K=e$, en el Fe $q_{Fe}=0.42e$ y en los C y N $q_C=q_N=-.37 e$. Se escribió la energía electrostática de esta distribución y, tomando como variables la orientación de las moléculas de agua se minimizó numéricamente la energía. El resultado es que la energía tiene un mínimo para dos configuraciones equivalentes (por simetría) de las moléculas de agua y el acuerdo con un modelo propuesto experimentalmente es excelente (ver tabla 2 de Massidda (1978) y el texto inmediatamente siguiente para discutir otros modelos experimentales en desacuerdo con el mencionado). Por lo tanto, hay una fuerte sugerencia de que a baja temperatura las moléculas de agua se ordenan en una de dos posiciones equivalentes y a altas temperaturas están desordenadas poblando ambos mínimos. La polarización espontánea que se obtiene está aproximadamente en la dirección $[1\bar{1}0]$ (ó $[\bar{1}10]$) y la concordancia con los datos experimentales, tanto en intensidad como en dirección, es excelente. Por otro lado, el campo local actuando sobre las aguas apunta en la dirección z, y, si se simula al KFCT por una red tetragonal ($c/a=1.78$) de dipolos inmersos en un campo que apunta según el eje tetragonal, de acuerdo con lo discutido en la sección anterior se obtiene o FE en el plano xy con una componente no ferroeléctrica según z y con una $T_c \sim 190^\circ K$ (el volúmen de la celda debe ser $U_{KFCT}/3$ pues hay 3 moléculas de H_2O por celda unitaria en el KFCT) o (si el campo local es suficientemente alto) el dipolo estará apuntando según el eje z sin ninguna componente ferroeléctrica. El resultado incorrecto (fundamental) es la ausencia de componente ferroeléctrica en el plano xy. Para analizar porqué sucede esto conviene detenerse un poco a analizar las interacciones tomadas en cuenta y las despreciadas. El modelo de 3 cargas puntuales considerado para la molécula de agua es en realidad mucho más que una aproximación de dipolo puntual, es una aproximación a toda la distribución de cargas en la

molécula de agua. Mientras la aproximación de dipolo puntual no detecta si la molécula rota alrededor del dipolo como eje ni a los gradientes de campo existentes (es decir, no sensa a las simetrías de la distribución de cargas en el cristal), una aproximación a toda la distribución de carga detecta todos estos factores. Es por lo tanto importante ver si la inclusión de cuadrupolos en la energía electrostática es necesaria no sólo desde el punto de vista de la coherencia formal sino también para que los efectos de forma y tamaño de la molécula incorporen la componente ferroeléctrica necesaria en la orientación de la molécula de agua. Con ese fin, a $T=0^{\circ}\text{K}$ minimizamos la energía electrostática de un cristal tetragonal con los valores de dipolo y cuadrupolo correspondientes a la molécula de agua colocada en los vértices de la red y con iones en posiciones internas de la celda. Los iones se colocaron en dos posiciones bien diferentes: una de alta simetría (el conjunto de sus coordenadas relativas $\{\vec{J}\} = \{(0.,0.,0.22), (0.5,0.5,0.22), (0.5,0.,0.5), (0.,0.5,0.5)\}$ y el segundo conjunto en una ubicación de baja simetría $\{\vec{J}\} = \{(2.710^{-2}, 973,.22), (.527,.473,.22), (.324,.176,.982), (.824,.676,.982)\}$ y con $c/a=1.5$. El campo por unidad de carga para el 1er caso es $E=(0.,0.,-1.31573)10^{10}$ V/m mientras que para el 2do caso es $E=(10^4, 10^4,-1.3157410^{10})$ V/m. Es claro que mientras el campo es prácticamente el mismo, el gradiente de campo va a ser muy diferente. Se escribió la energía electrostática en función de los ángulos de Euler que dan la orientación de la molécula y usando el programa MINUIT (James y Roos (1975)) de minimización de funciones de varias variables, se minimizó la energía electrostática para valores de $q/\tilde{q} = \pm 3, \pm 1, \pm 0.5$, donde \tilde{q} indica la carga sobre el protón del agua. El resumen de todas estas corridas es: 1) la energía de interacción $q-Q$ es del mismo orden que la energía $p-p$; 2) incluir el cuadrupolo en la energía electrostática tiene como consecuencia que los casos de alta y baja simetría dan resultados diferentes y el resultado final depende fuertemente de si q/\tilde{q} es positivo

(repulsión de la molécula de agua por el ion más cercano) o negativo (atracción) y no tan fuertemente del módulo de q/\tilde{q} ; 3) la componente ferroeléctrica en el plano xy del momento dipolar es no nula debido a la acción del cuadrupolo. La moraleja es igualmente clara: para tener una descripción cualitativamente correcta es fundamental incluir el momento cuadrupolar, los otros momentos multipolares juegan un papel más pasivo; dan correcciones pequeñas a un comportamiento cualitativamente correcto. Por otra parte, la inclusión de una molécula en el cristal seguramente cambia la distribución de cargas molecular y hace que sus momentos multipolares no coincidan con los de la molécula libre. El caso del momento dipolar del agua es muy claro: Crowe y Santry (1973) dan para el hielo el mismo momento dipolar que para el vapor de agua $p=.387 e-\text{Å}$, Coulson y Eisenberg (1966) dan $p=.541 e-\text{Å}$, Onsager y Dupuis (1962) $p=.791 e-\text{Å}$ mientras que el usado por Massidda (1978) es $p=.56 e-\text{Å}$. Y los momentos multipolares superiores son mucho más inciertos. Por consiguiente, los resultados físicamente significativos deben obtenerse con la inclusión de dipolo y cuadrupolo.

De todo lo mencionado, se concluye que el único punto verdaderamente importante es la inclusión de los momentos cuadrupolares y a ese aspecto se dedicará, de una manera cualitativa la próxima sección. El caso bidimensional se analiza en el próximo capítulo.

7. Extensión del modelo de dipolo puntual

La idea general es sencilla: el modelo de dipolos puntuales no tiene en cuenta efectos de forma y tamaño de la molécula. Esos efectos aparecen al incluir multipolos de orden superior al dipolar. Como el modelo de dipolos puntuales es soluble y cuando se le agregan multipolos (o sea los ángulos de Euler) no, un posible camino es asimilar lo más

posible (en el sentido formal) los multipolos a los dipolos para que el problema formal no sea insoluble. Lo que se va a hacer es expresar multipolos de orden superior al dipolar en términos de un conjunto de dipolos elementales. El costo de este procedimiento será correr las dificultades a la parte numérica y agregar una aproximación más a las ya hechas.

La distribución de cargas de cada grupo molecular se aproxima por un "ramillete" de dipolos. Específicamente, la distribución de cargas molecular es modelada por la siguiente distribución de cargas: para cada subred i ($i=1,2,\dots,N$) se coloca una carga puntual q_i y una distribución de cargas $\tilde{q}_{(s),i}$, $s=0,1,2,\dots,t_i$ (observar que el primer valor de s es cero) a distancias $d_{(s),i}$ respecto del origen de la subred i y ángulos $\theta_{(s),i}, \phi_{(s),i}$ medidos respecto de un sistema de coordenadas cartesiano que es el mismo para todas las subredes. Estas cargas verifican que

$$\sum_{s=0}^{t_i} \tilde{q}_{(s),i} = 0 \quad (\text{III-96})$$

(la carga neta es q_i) y se debe imponer la condición de vínculo que la estructura se mantenga rígida (fig.(III.6))

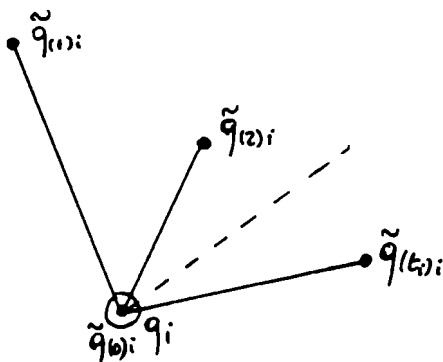


Fig.III.6 Vinculación de la distribución de cargas molecular a los efectos de ampliar el modelo de dipolos puntuales.

Los momentos multipolares se escriben como

$$\begin{aligned}
 T_{i;\alpha_1 \dots \alpha_k} &= \frac{1}{\sigma} \int_{s=0}^{t_i} \tilde{q}_{(s)i} X_{(s)i;\alpha_1} \dots X_{(s)i;\alpha_k} \\
 &= \sigma \int_{s=1}^{k-1} \frac{P_{(s)i;\alpha_1} \dots P_{(s)i;\alpha_k}}{\tilde{q}_{(s)i}^{k-1}} \quad \text{(III-97)}
 \end{aligned}$$

y la densidad de energía electrostática queda escrita en la forma

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{i,j=1}^N \frac{(-)^p \sigma^{p-2}}{p!} S_{ij;\beta_1 \dots \beta_p} \int_{r=1}^{t_j} \frac{q_i}{\tilde{q}_{(r)j}^{p-1}} P_{(r)j;\beta_1} \dots P_{(r)j;\beta_p} + \\
 &+ \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N \frac{S_{ij;\alpha_1 \dots \alpha_k} \sigma^{k-2}}{k!} \int_{s=1}^{k-1} \frac{q_i}{\tilde{q}_{(s)i}^{k-1}} P_{(s)i;\alpha_1} \dots P_{(s)i;\alpha_k} + \\
 &+ \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{k,p=1}^{\infty} \sum_{i,j=1}^N \frac{(-)^p \sigma^{k+p-2}}{p! k!} S_{ij;\alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} \int_{s=1}^{k-1} \int_{r=1}^{t_j} \frac{P_{(s)i;\alpha_1} \dots P_{(s)i;\alpha_k} P_{(r)j;\beta_1} \dots P_{(r)j;\beta_p}}{\tilde{q}_{(s)i}^{k-1} \tilde{q}_{(r)j}^{p-1}} = \\
 &= \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{i,j=1}^N \frac{S_{ij;\alpha_1 \dots \alpha_k} \sigma^{k-2}}{k!} \int_{s=1}^{k-1} \frac{q_i}{\tilde{q}_{(s)i}^{k-1}} P_{(s)i;\alpha_1} \dots P_{(s)i;\alpha_k} + \\
 &+ \frac{1}{2\epsilon_0} \sum_{k,p=1}^{\infty} \sum_{i,j=1}^N \frac{(-)^p \sigma^{k+p-2}}{p! k!} S_{ij;\alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} \int_{s=1}^{k-1} \int_{r=1}^{t_j} \frac{P_{(s)i;\alpha_1} \dots P_{(s)i;\alpha_k} P_{(r)j;\beta_1} \dots P_{(r)j;\beta_p}}{\tilde{q}_{(s)i}^{k-1} \tilde{q}_{(r)j}^{p-1}} \quad \text{(III-98)}
 \end{aligned}$$

Para llegar a esta ecuación, se usaron las ecs. (II-9,12,13) y de esta manera queda aislado el efecto de las cargas q sobre los multipolos. Que ese efecto sea atractivo o repulsivo va a depender del cociente q/\tilde{q} , como se discutió en la sección anterior. En resumen, se ha aproximado la distribución molecular de carga por un conjunto de cargas puntuales y los momentos multipolares de esa distribución se expresan en términos de los momentos dipolares de esas cargas con respecto a una de ellas como centro. Luego, cuando se escribe la energía electrostática, se supone que

estos multipolos son puntuales.

La entropía es

$$S = -k \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^{t_i} \int n_{(s)i}(\omega) \ln n_{(s)i}(\omega) d\omega \quad (\text{III-99})$$

Finalmente, antes de escribir la funcional a minimizar hay que considerar las condiciones de vínculo que deben verificarse y que son de dos clases bien diferenciadas:

a) Normalización

$$\int n_{(s)i}(\omega) d\omega = 1 \quad \begin{cases} s=1, \dots, t_i \\ i=1, \dots, N \end{cases} \quad (\text{III-100})$$

con multiplicador de Lagrange $\lambda_{(s)i}$

b) Rigidez de la estructura

Se pide que la estructura molecular sea rígida en promedio. Cada molécula de la subred i está formada por t_i vectores de módulo constante y la posición de cada vector se determina (una vez definido el origen) con 2 ángulos. Por consiguiente, se deben fijar $2t_i - 3$ ángulos independientes por subred para que solo queden libres los tres grados de libertad rotacionales. Una posible elección de estos ángulos es

$$\hat{i}_2, \hat{i}_3, \hat{z}_3, \hat{z}_4, \dots, \hat{p}_{p+1}, \hat{p}_{p+2}, \dots, \hat{t}_{i-1} \hat{t}_i \quad (\text{III-101})$$

es decir, hasta el vector \vec{t}_{i-2} se fija el ángulo que forma cada vector con los dos vectores que le siguen y para el vector \vec{t}_{i-1} se fija solo el ángulo que forma con el vector \vec{t}_i , o sea, se fijan $2(t_i - 2) + 1 = 2t_i - 3$ ángulos diferentes. Por lo tanto, en principio hay que pedir que se cumpla

$$\langle \vec{e}_{(s)i} \cdot \vec{e}_{(s+a)i} \rangle = cte \quad \begin{cases} s=1, \dots, t_i - 2 ; a=1, 2 \\ s=t_i - 1 ; a=1 \end{cases} \quad (\text{III-102})$$

donde los \vec{e} son vectores unitarios que apuntan en la dirección de los momentos dipolares. Esta condición se expresa, en la aproximación de campo promedio como

$$\langle \vec{e}_{(s)i} \rangle \cdot \langle \vec{e}_{(s+a)i} \rangle = \cos \varphi_{(s,s+a)i} \quad (\text{III-103})$$

que, escrita en términos de funciones de distribución es

$$\begin{aligned} \cos \varphi_{(s,s+a)i} &= \frac{\langle \vec{P}_{(s)i} \rangle \cdot \langle \vec{P}_{(s+a)i} \rangle}{|\langle \vec{P}_{(s)i} \rangle| |\langle \vec{P}_{(s+a)i} \rangle|} = \\ &= \frac{\iint C_\alpha(\omega) C_\alpha(\omega') n_{(s)i}(\omega) n_{(s+a)i}(\omega') d\omega d\omega'}{\left\{ \iint C_\alpha(\omega) C_\alpha(\omega') n_{(s)i}(\omega) n_{(s)i}(\omega') d\omega d\omega' \right\}^{1/2} \left\{ \iint C_\alpha(\omega) C_\alpha(\omega') n_{(s+a)i}(\omega) n_{(s+a)i}(\omega') d\omega d\omega' \right\}^{1/2}} \quad (\text{III-104}) \\ &= \frac{\iint C_\alpha(\omega) C_\alpha(\omega') n_{(s)i}(\omega) n_{(s+a)i}(\omega') d\omega d\omega'}{\{s\}_i^{1/2} \{s+a\}_i^{1/2}} \quad \left. \begin{array}{l} s=1, \dots, t_i-2; a=1,2 \\ s=t_i-1; a=1 \end{array} \right\} = \{s,a\} \end{aligned}$$

donde la última igualdad define a los corchetes $\{s\}$, $\{s+a\}$ y se ha señalado de manera explícita el rango de valores que recorren los índices s, a . El multiplicador asociado a esta condición de vínculo se indica por $R_{(s,s+a)i}$. La funcional a minimizar es entonces

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[\{n_{(s)i}(\omega)\}] &= U - TS + \\ &+ \sum_{i=1}^N \sum_{s=1}^{t_i} \lambda_{(s)i} \int n_{(s)i}(\omega) d\omega + \sum_{i=1}^N \sum_{\{s,a\}} R_{(s,s+a)i} \cos \varphi_{(s,s+a)i} \quad (\text{III-105}) \end{aligned}$$

La derivada funcional de la energía electrostática se puede escribir como

$$\begin{aligned} \delta U &= \prod_{i=1}^N \prod_{s=1}^{t_i} \int d\omega \delta n_{(s)i}(\omega) \left\{ \frac{1}{\epsilon_0} \prod_{k=1}^{\infty} \prod_{j=1}^N \frac{v^{k-2}}{(k-1)!} \rho_{(s)i}^k S_{ij; \alpha_1 \dots \alpha_k} \right. \\ &\quad * \frac{q_i}{\tilde{q}_{(s)i}^{k-1}} c_{\alpha}(\omega) \prod_{h=2}^k I_{(s)i; \alpha_h} + \frac{1}{2\epsilon_0} \prod_{k,p=1}^{\infty} \prod_{j=1}^N \frac{(-)^p v^{k+p-2}}{p! k!} S_{ij; \alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} * \\ &\quad \left. * \prod_{r=1}^{t_j} \frac{\rho_{(s)i}^k \rho_{(r)j}^p}{\tilde{q}_{(s)i}^{k-1} \tilde{q}_{(r)j}^{p-1}} [k+p(-)^{p+k}] \prod_{h=2}^k I_{(s)i; \alpha_h} \prod_{\ell=1}^p I_{(r)j; \beta_{\ell}} \right\} \quad (\text{III-106}) \end{aligned}$$

donde

$$I_{(s)i; \alpha} = \int c_{\alpha}(\omega) n_{(s)i}(\omega) d\omega \quad (\text{III-107})$$

y se usaron las propiedades de simetría (II-12,13) de los tensores S_{ij} . La derivada funcional de la condición de vínculo en los ángulos, ec.(III-104), se escribe como

$$\begin{aligned} &\sum_{i=1}^N \prod_{\{s, s+a\}} R_{(s, s+a)i} \delta \omega \psi_{(s, s+a)i} = \\ &= \prod_{i=1}^N \prod_{s=1}^{t_i} \int \delta n_{(s)i}(\omega) d\omega \left\{ c_{\alpha}(\omega) \left[\prod_{a=1}^2 \frac{R_{(s, s+a)i} I_{(s+a)i; \alpha}}{\{s\}_i^{1/2} \{s+a\}_i^{1/2}} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \prod_{a=1}^2 \frac{R_{(s-a, s)i} I_{(s-a)i; \alpha}}{\{s-a\}_i^{1/2} \{s\}_i^{1/2}} - \frac{I_{(s)i; \alpha}}{\{s\}_i} \prod_{a=1}^2 \left(R_{(s, s+a)i} \omega \psi_{(s, s+a)i} + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + R_{(s-a, s)i} \omega \psi_{(s-a, s)i} \right) \right] \right\} \quad (\text{III-108}) \end{aligned}$$

La suma $\prod_{\{s, s+a\}} f_{(s, s+a)i}$ fue reescrita como $\prod_{s=1}^{t_i} \prod_{a=1}^2 f_{(s, s+a)i}$ para poder hacer el cambio $(s, s+a)$ por $(s-a, s)$ cuando fuere necesario, sobreentendiéndose para una función cualquiera $f_{(s, s+a)i}$ que es

$$f_{(s, s+a)i} = \begin{cases} f_{(s, s+a)i} & 1 \leq s \leq t_i \text{ y } 1 \leq s+a \leq t_i \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (\text{III-109})$$

El objeto de este cambio es poder separar las sumas sobre los índices s y a (ec. III-110). La derivada funcional de \mathcal{F} es inmediata

$$\begin{aligned}
\int \mathcal{F} = & \int_{i=1}^N \int_{s=1}^{t_i} \left(d\omega \delta n_{(s)i}(\omega) \left\{ C_{\alpha}(\omega) \left[\frac{1}{\epsilon_0} \int_{k=1}^{\infty} \int_{j=1}^N \frac{\rho_{(s)i}^k \nu^{k-2}}{(k-1)!} \right. \right. \right. \\
& * \frac{q_i}{q_{(s)i}} S_{ij; \alpha_1 \dots \alpha_k} \prod_{h=2}^k I_{(s)i; \alpha_h} + \frac{1}{2\epsilon_0} \int_{k,p=1}^{\infty} \int_{j=1}^N \frac{k(-)^p + p(-)^k}{k! p!} \nu^{k+p-2} * \\
& * S_{ij; \alpha_1 \dots \alpha_k \beta_1 \dots \beta_p} \prod_{\pi=1}^{t_j} \frac{\rho_{(s)i}^k \rho_{(\pi)j}^p}{q_{(s)i}^{k-1} q_{(\pi)j}^{p-1}} \prod_{h=2}^k I_{(s)i; \alpha_h} \prod_{l=1}^p I_{(\pi)j; \beta_l} + \\
& + \int_{a=1}^2 \left(\frac{R_{(s,s+a)i} I_{(s+a)i; \alpha_1}}{\{s\}_i^{1/2} \{s+a\}_i^{1/2}} + \frac{R_{(s-a,s)i} I_{(s-a)i; \alpha_1}}{\{s\}_i^{1/2} \{s-a\}_i^{1/2}} \right) - \\
& - \frac{I_{(s)i; \alpha_1}}{\{s\}_i} \int_{a=1}^2 \left(R_{(s,s+a)i} \omega \Psi_{(s,s+a)i} + R_{(s,s-a)i} \omega \Psi_{(s-a,s)i} \right) + \text{(III-110)} \\
& + \frac{KT}{\nu} \left[1 + \ln n_{(s)i}(\omega) + \lambda_{(s)i} \right] \left. \right\}
\end{aligned}$$

Si se escribe

$$n_{(s)i}(\omega) = A_{(s)i}^{-1} \exp \left\{ U_{(s)i; \alpha} C_{\alpha}(\omega) \right\}$$

(III-111)

se obtiene, como antes

$$A_{(s)i} = \frac{4\pi \alpha \omega h U_{(s)i}}{U_{(s)i}}$$

(III-112)

$$I_{(s)i; \alpha} = U_{(s)i; \alpha} \mathcal{L}_{(s)i}$$

(III-113)

$$\{s\}_i = I_{(s)i; \alpha} I_{(s)i; \alpha} = \mathcal{L}_{(s)i}^2 U_{(s)i}^2 = L_{(s)i}^2$$

(III-114)

y se llega al siguiente sistema de ecuaciones para resolver

$$\begin{aligned}
 U(s)_i; \alpha_1 = & -\frac{\sigma}{\epsilon_0 KT} \sum_{j=1}^N \left\{ \sum_{K=1}^{\infty} \frac{\rho_{0(s)_i}^K \sigma^{K-2}}{(K-1)!} \frac{q_j}{q_{(s)_i}} S_{ij}; \alpha_1 \dots \alpha_K \mathcal{L}_{(s)_i}^{K-1} \prod_{h=2}^K U(s)_i; \alpha_h + \right. \\
 & \left. + \sum_{K,P=1}^{\infty} \frac{K(-)^P + P(-)^K}{K! P!} \sigma^{K+P-2} S_{ij}; \alpha_1 \dots \alpha_K \beta_1 \dots \beta_P \sum_{n=1}^{t_j} \frac{\rho_{0(s)_i}^K \rho_{0(n)_j}^P}{q_{(s)_i}^{K-1} q_{(n)_j}^{P-1}} \mathcal{L}_{(s)_i}^{K-1} \mathcal{L}_{(n)_j}^P \prod_{h=2}^K U(s)_i; \alpha_h \prod_{l=1}^P U(n)_j; \beta_l \right\} \\
 - \frac{\sigma}{KT} \sum_{a=1}^2 & \left(\frac{R(s, s+a)_i U(s+a)_i; \alpha_1}{L(s)_i U(s+a)_i} + \frac{R(s-a, s)_i U(s-a)_i; \alpha_1}{L(s)_i U(s-a)_i} \right) + \text{(III-115a)} \\
 + \frac{\sigma}{KT} \frac{U(s)_i; \alpha_1}{U(s)_i L(s)_i} & \sum_{a=1}^2 \left(R(s, s+a)_i \omega \Psi_{(s, s+a)_i} + R(s, s-a)_i \omega \Psi_{(s-a, s)_i} \right)
 \end{aligned}$$

$$\omega \Psi_{(s, s+a)_i} = \frac{U(s)_i; \alpha U(s+a)_i; \alpha}{U(s)_i U(s+a)_i} \quad \text{(III-115b)}$$

O sea, se tienen $3 \sum_{i=1}^N t_i + 2 \sum_{i=1}^N (t_i - 2) + N$ ecuaciones (que salen de las t_i ecuaciones (para cada i) en los $U(s)_i; \alpha$ más las condiciones de vínculo) y hay el mismo número de incógnitas, por lo que, salvo que haya ecuaciones redundantes, el problema numérico está bien definido. Por ejemplo, una molécula triangular ($t_i=2$) colocada en una red dividida en 1 subred da lugar a 7 ecuaciones y con 2 subredes son 14 ecuaciones. Este aumento en la complejidad numérica del sistema de ecuaciones a resolver es el precio a pagar por las aproximaciones formales hechas hasta el momento. Es ilustrativo considerar un ejemplo muy sencillo.

Ejemplo: cristal tetragonal dividido en una subred, un grupo molecular triangular y 2 iones (fig.III.7)

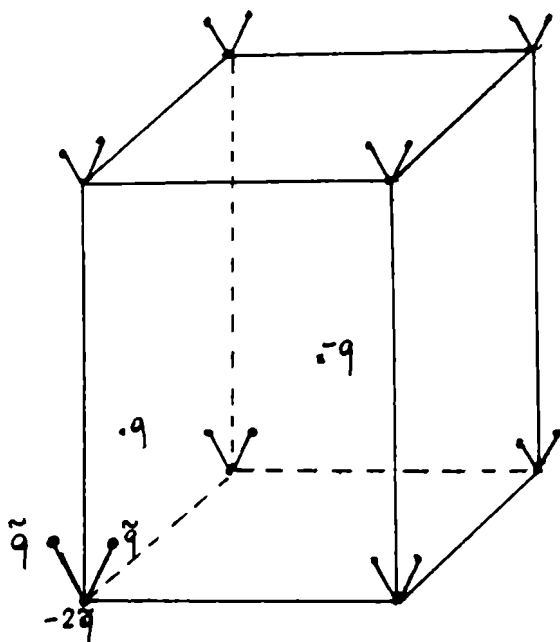


Fig.III.7 Red tetragonal con iones y moléculas triangulares con momento dipolar neto. Se escriben explícitamente las ecuaciones (III-115a,b).

En el sistema de ecuaciones, el subíndice $i=1$ indica a la molécula triangular definida por distancias $d_1=d_2=d$, ángulo entre brazos ϕ , $\tilde{q}_1=\tilde{q}_2=\tilde{q}$, $\tilde{q}_0=-2\tilde{q}$, momento dipolar de cada uno de los brazos $P_{o(s)1}=\tilde{q}d=P_o$ ($s=1,2$) y momento dipolar total $P=2P_o \cos \phi / 2$. Los subíndices $i=2,3$ indican a los iones con carga $q, -q$ respectivamente y la condición de vínculo $U R_{(1,2)1} / kT$ se indicará por R . Finalmente, $U_{(s)1;\alpha} \equiv U_{s;\alpha}$ ($s=1,2$) y, para aislar la importancia del momento cuadrupolar, las únicas interacciones que se consideran son q-p, p-p, q-Q (2° orden en la energía). Por lo tanto, definiendo

$$e_{i;\alpha} = \frac{P_o}{\epsilon kT} E_{i;\alpha} = -\frac{P_o}{\epsilon kT} q (S_{12;\alpha} - S_{13;\alpha}) \equiv e_{\alpha}$$

(III-116)

$$S_{ij;\alpha\beta} = f_{ij;\alpha\beta}$$

$$s = \frac{P_o^2}{\epsilon kT}$$

se tiene

$$U_{1;\alpha} = e_{\alpha} + 5 f_{11;\alpha\beta} (-L_1 U_{1;\beta} + L_2 U_{2;\beta}) - \frac{3}{2} 5 \frac{q}{q} (f_{12;\alpha\beta} - f_{13;\alpha\beta}) L_1 U_{1;\beta} - \frac{R}{L_1} \left(\frac{U_{2;\alpha}}{U_2} - \frac{U_{1;\alpha}}{U_1} \omega \phi \right)$$

$$U_{2;\alpha} = e_{\alpha} + 5 f_{11;\alpha\beta} (-L_1 U_{1;\beta} + L_2 U_{2;\beta}) - \frac{3}{2} 5 \frac{q}{q} (f_{12;\alpha\beta} - f_{13;\alpha\beta}) L_2 U_{2;\beta} - \frac{R}{L_2} \left(\frac{U_{1;\alpha}}{U_1} - \frac{U_{2;\alpha}}{U_2} \omega \phi \right) \quad (\text{III-117})$$

$$\omega \phi = \frac{U_{1;\alpha}}{U_1} \frac{U_{2;\alpha}}{U_2}$$

Para simplificar lo más posible las ecuaciones sin perder sus características esenciales se puede anular el campo total de origen iónico. Una manera de lograr esto es ubicando las cargas en posiciones de elevada simetría dentro de la celda unidad, por ejemplo $\{q \text{ en } (0.5, 0.5, 0.), -q \text{ en } (0.5, 0.5, 0.5)\}$; $\{q \text{ en } (0., 0., 0.), -q \text{ en } (0.5, 0.5, 0.)\}$, ... Las posiciones de estas cargas entran a través de los factores de Lorentz $f_{12;\alpha\beta}$, $f_{13;\alpha\beta}$ que (para estas posiciones) son diagonales así como el $f_{11;\alpha\beta}$. Indicando con

$$f_{12;\alpha\beta} - f_{13;\alpha\beta} = \Delta f_{\alpha\beta}$$

$$f_{11;\alpha\beta} = f_{\alpha\beta} \quad (\text{III.118})$$

y escribiendo $f_{xx} = f_{yy} = f_x$, $f_{zz} = f_z$, $\Delta f_{xx} = \Delta f_{yy} = \Delta f_x$, $\Delta f_{zz} = \Delta f_z$ se llega al siguiente sistema

$$\begin{aligned} U_{1x} &= 5 f_x (-L_1 U_{1x} + L_2 U_{2x}) - \frac{3}{2} 5 \frac{q}{q} \Delta f_x L_1 U_{1x} - \frac{R}{L_1} \left(\frac{U_{2x}}{U_2} - \frac{U_{1x}}{U_1} \omega \phi \right) \\ U_{1y} &= 5 f_x (-L_1 U_{1y} + L_2 U_{2y}) - \frac{3}{2} 5 \frac{q}{q} \Delta f_x L_1 U_{1y} - \frac{R}{L_1} \left(\frac{U_{2y}}{U_2} - \frac{U_{1y}}{U_1} \omega \phi \right) \\ U_{1z} &= 5 f_z (-L_1 U_{1z} + L_2 U_{2z}) - \frac{3}{2} 5 \frac{q}{q} \Delta f_z L_1 U_{1z} - \frac{R}{L_1} \left(\frac{U_{2z}}{U_2} - \frac{U_{1z}}{U_1} \omega \phi \right) \end{aligned}$$

$\{U_{2x}, U_{2y}, U_{2z}\}$ satisfacen ecs. idénticas con $1 \leftrightarrow 2$ (III.119)

$$\omega \phi = \frac{U_{1x} U_{2x} + U_{1y} U_{2y} + U_{1z} U_{2z}}{U_1 U_2}$$

La simetría del sistema física y de las ecuaciones es tal que resulta lógico suponer $u_1=u_2=u$: por lo tanto, $L_1=L_2=L$ y $\mathcal{L}_1 = -\mathcal{L}_2 = -\mathcal{L}$. Para intentar resolver analíticamente el sistema de ecuaciones (III.119) se hace el producto escalar indicado en la ecuación para $\cos\phi$ y queda una ecuación cuadrática en R

$$aR^2 + bR + c = 0 \tag{III.120}$$

donde a, b, c son funciones muy complicadas en las variables $u_{i\alpha}$, $\cos\phi$. Si la temperatura es cercana a la temperatura crítica, los coeficientes en este caso valen

$$a = \frac{\alpha(\phi)}{v^4} \tag{III.121}$$

$$b = \frac{\beta(v_{\pm z}, \cos\phi)}{v^2} \tag{III.122}$$

$$c = \gamma(v_{\pm z}, \cos\phi) \tag{III.123}$$

con

$$v_{\pm z} = v_{1z} \pm v_{2z} \tag{III.124}$$

donde α , β , γ son funciones complicadas de las variables indicadas. En ese caso, R resulta ser

$$R = v^2 \rho(v_{\pm z}, \cos\phi) \tag{III.125}$$

por lo que el cociente R/Lu es una función finita de u y de ϕ y el término con la condición de vínculo es del mismo orden que los otros dos términos en las ecuaciones (III.119). Aquí se ve claramente lo que quizás es el principal inconveniente de este método: el vínculo R tiende a 0 en la temperatura crítica y, por lo tanto, también la estructura molecular

se vuelve lábil en ese punto. Además no hay manera de distinguir entre dos hipotéticas moléculas que tuvieran la misma distribución de carga pero una fuera más rígida que la otra; para ello habría que agregar un potencial de tipo elástico. Esta crítica no quiere decir que este formalismo no sirva sino que hay que realizar un exhaustivo análisis numérico para discutir sus ventajas e inconvenientes. Haciendo la hipótesis adicional $\rho = \text{cte}$ se desacoplan las ecuaciones en las componentes z y xy y por lo tanto se obtiene un ordenamiento según z o en el plano xy (no necesariamente idéntico al obtenido en el caso de dipolo puntual) pero no se obtiene mezcla de componentes. Es evidente entonces que ρ debe mantenerse sin simplificaciones adicionales que eliminen la mezcla de componentes y que la resolución final, aún en este caso tan sencillo, debe ser numérica. Debido a la complejidad de las ecuaciones no se realiza su solución numérica. En el capítulo IV veremos otra aplicación de las ideas básicas consideradas en el capítulo II y en ese caso los resultados obtenidos se compararán con datos experimentales.

Capítulo IV

APLICACION A REDES BIDIMENSIONALES

En este capítulo se considera el problema de la inclusión de momentos multipolares de orden superior al dipolar desde un punto de vista complementario al realizado en el capítulo III; se baja la dimensionalidad del sistema sin aproximar el momento multipolar. Es conveniente enfatizar que los sistemas bidimensionales (tales como monocapas de átomos o moléculas en un sustrato) han sido objeto en los últimos tiempos de exhaustivas investigaciones experimentales (difracción de neutrones, LEED, etc) (ver p.ej. Sinha (1980). Por otro lado, varias investigaciones recientes han considerado la conducta de cristales moleculares constituídos por cuadrupolos (Klenin y Pate (1982), Klenin (1983) y referencias ahí mencionadas). En este capítulo se trata el caso de cuadrupolos reorientables en: a) una red cuadrada, b) red rectangular, c) red triangular. Se encuentra una transición orden desorden que es de segundo orden en los casos a) y c) mientras que en el caso b) puede ser de primero ó segundo orden según el tipo de cuadrupolos involucrados. Un caso particular de c) es el de una capa de moléculas de N_2 adsorbidas en grafito donde el modelo predice correctamente la estructura de baja temperatura y da una temperatura crítica en acuerdo razonable con la experimental. Los resultados de este capítulo fueron publicados en Massidda y Hernando (1984).

1. El formalismo

El sistema en consideración es una red bidimensional de cuadrupolos puntuales reorientables que interactúan electrostáticamente. La estructura está formada por N redes planas interpenetrantes y las moléculas están constreñidas a rotar alrededor de un eje perpendicular al plano de la red. Su orientación se caracteriza por el ángulo entre un eje principal de la molécula y el eje x. A pesar de que las moléculas reales son tridimensionales, el problema puede reducirse a un problema bidimensional, esto es, como si las moléculas fuesen planas y se dispusieran sobre el plano de la red cristalina. Esta reducción es posible porque la energía electrostática de interacción cuadrupolo-cuadrupolo es invariante frente a la adición al tensor cuadrupolar de una constante por el tensor identidad. Si \vec{Q}^0 es el tensor cuadrupolar en la orientación de referencia (donde es diagonal), se tiene, por definición, que

$$Q_{\alpha\beta}^0 = \int \rho(\vec{r}) x_\alpha x_\beta d\vec{r} \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad (\text{IV-1})$$

Definiendo un nuevo tensor \vec{Q}^{0*} por

$$\vec{Q}^{0*} = \vec{Q}^0 - Q_{33} \vec{I} \quad (\text{IV-2})$$

es obvio que

$$Q_{\alpha\beta}^{0*} = 0 \quad \text{si } \alpha \text{ y } \beta = 3 \quad (\text{IV-3})$$

Para una orientación general en el plano, $Q_{\alpha\beta}^*$ se obtiene de

$$Q_{\alpha\beta}^* = \sum_{\gamma, \delta=1}^3 Q_{\gamma\delta}^{0*} a_{\alpha\gamma}(\psi) a_{\beta\delta}(\psi) \quad (\text{IV-4})$$

donde

$$\{a_{\alpha\beta}\} = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\text{sen}\psi & 0 \\ \text{sen}\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV-5})$$

Es evidente que la condición (IV-3) sigue siendo válida para $\vec{Q}^{\circ*}$ frente a rotaciones que no saquen a la molécula del plano. Por lo tanto, en este capítulo se mantendrá la convención de suma sobre índices griegos repetidos, pero esta vez de 1 a 2. Se indicará, de ahora en adelante, $Q_{11}^{\circ*} \equiv Q_1$, $Q_{22}^{\circ*} \equiv Q_2$ y se supondrá $Q_1 \geq Q_2$.

El paso siguiente es escribir la energía libre en términos de las funciones de distribución $n_\ell(\psi)$.

La densidad de energía electrostática se obtiene de la ecuación (II-9) con $p=k=2$

$$U = \frac{1}{8\epsilon_0} \sum_{i,j=1}^N Q_{i;\alpha_1\alpha_2}^{\circ*} Q_{j;\lambda_1\lambda_2}^{\circ*} S_{ij;\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2} + \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} a_{\alpha_1\alpha_2}(\psi) a_{\alpha_2\alpha_2}(\psi) a_{\beta_1\lambda_1}(\psi') a_{\beta_2\lambda_2}(\psi') n_i(\psi) n_j(\psi') d\psi d\psi' \quad (\text{IV-6})$$

Los coeficientes S_{ij} se obtienen de la ecuación (II-10) con la salvedad que en el caso bidimensional el volumen v se reemplaza por ω para indicar el área de la celda unidad y la suma debe realizarse en dos dimensiones. La entropía es (ec. (II.20))

$$S = -\frac{K}{\omega} \sum_{i=1}^N \int_0^{2\pi} n_i(\psi) \ln n_i(\psi) d\psi \quad (\text{IV-7})$$

y el resultado final del procedimiento variacional es

$$\frac{1}{4\epsilon_0} \sum_{j=1}^N Q_{i;\alpha_1\alpha_2}^{\circ*} Q_{j;\sigma_1\sigma_2}^{\circ*} S_{ij;\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2} a_{\alpha_1\alpha_1}(\psi) a_{\alpha_2\alpha_2}(\psi) + \int_0^{2\pi} a_{\beta_1\sigma_1}(\psi') a_{\beta_2\sigma_2}(\psi') n_j(\psi') d\psi' + \frac{KT}{\omega} \left[1 + \ln n_i(\psi) \right] + \lambda_i = 0 \quad (\text{IV-8})$$

Como la energía de un cuadrupolo en un gradiente de campo eléctrico externo es cuadrática en $\cos \varphi$ y $\sin \varphi$, se ensaya la forma funcional

$$\eta_i(\varphi) = A_i^{-1} \exp[2v_i \cos^2(\varphi - \beta_i)] \quad (\text{IV-9})$$

la constante de normalización A_i se calcula en el apéndice B en base al método explicado en Massidda (1983). El resultado es

$$A_i = 2\pi e^{v_i} I_0(v_i) \quad (\text{IV-10})$$

$I_0(x)$ es la función de Bessel modificada de primera especie. Las otras integrales necesarias en la ec. (IV-8) son (ver apéndice B)

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi \eta_i(\varphi) d\varphi = \frac{1}{2} [1 + R(v_i) \cos 2\beta_i] \quad (\text{IV-11})$$

$$\int_0^{2\pi} \sin \varphi \cos \varphi \eta_i(\varphi) d\varphi = \frac{1}{2} R(v_i) \sin 2\beta_i \quad (\text{IV-12})$$

la función auxiliar $R(v)$ es

$$R(v_i) = \frac{I_2(v_i)}{I_0(v_i)} \equiv R_i \quad (\text{IV-13})$$

su comportamiento se muestra en la figura (IV-1) y su conducta en los límites $v \gg 1$ es

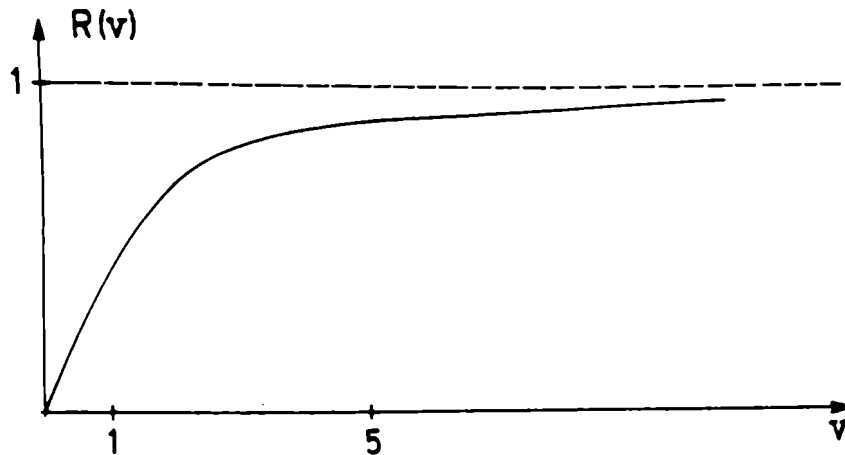


Fig.IV.1 Función auxiliar $R(v)$ necesaria en el modelo bidimensional

$$R(v) \sim \begin{cases} \frac{v}{2} \left(1 - \frac{v^2}{8}\right) & v \ll 1 \\ 1 - \frac{1}{2v} & v \gg 1 \end{cases} \quad (\text{IV-14})$$

O sea, $R(v)$ es cualitativamente análoga a la función de Langevin $L(v)$ del capítulo anterior (ec.(III-21)). Por otro lado, es inmediato ver que si en la ecuación (IV-9) se cambia v por $-v$ y β por $\beta + \frac{\pi}{2}$ se mantiene inalterada la forma funcional de la función de distribución (cambia A_i). Por lo tanto, se va a suponer que es $v \gg 0$.

Sustituyendo en la ecuación (IV-8) las ecuaciones (IV-9-13) se llega a un sistema de la forma

$$\begin{aligned} \chi_{i,1}(\{v\}, \{\beta\}) \omega^2 \psi + \chi_{i,2}(\{v\}, \{\beta\}) \operatorname{sen} \psi \omega \psi + \\ + \chi_{i,3}(\{v\}, \{\beta\}) = 0 \quad i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (\text{IV-15})$$

donde

$$\begin{aligned}
 X_{i,1}(\{\sigma\}, \{\beta\}) = & 2 \varepsilon \omega K T \sigma_i \cos 2\beta_i + \frac{1}{8} (Q_{i,1} - Q_{i,2}) \sum_{j=1}^N \left\{ (Q_{j,1} - Q_{j,2}) \right. \\
 & * \left[(S_{ij;1111} - 2 S_{ij;1122} + S_{ij;2222}) \cos 2\beta_j + (S_{ij;1112} - S_{ij;1222}) \operatorname{sen} 2\beta_j \right] R_j + \\
 & \left. + (Q_{j,1} + Q_{j,2}) (S_{ij;1111} - S_{ij;2222}) \right\} \quad (\text{IV-16a})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_{i,2}(\{\sigma\}, \{\beta\}) = & 2 \varepsilon \omega K T \sigma_i \operatorname{sen} 2\beta_i + \frac{1}{4} (Q_{i,1} - Q_{i,2}) \sum_{j=1}^N \left\{ (Q_{j,1} - Q_{j,2}) \right. \\
 & * \left[2 S_{ij;1122} \operatorname{sen} 2\beta_j + (S_{ij;1112} - S_{ij;1222}) \cos 2\beta_j \right] R_j + \\
 & \left. + (Q_{j,1} + Q_{j,2}) (S_{ij;1112} + S_{ij;1222}) \right\} \quad (\text{IV-16b})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_{i,3}(\{\sigma\}, \{\beta\}) = & \varepsilon \omega \left[K T (2 \sigma_i \operatorname{sen}^2 \beta_i + 1 + \ln A_i) + \lambda_i \right] + \\
 & + \frac{1}{8} \sum_{j=1}^N \left\{ (Q_{j,1} - Q_{j,2}) \left[(Q_{i,1} (S_{ij;1122} - S_{ij;2222}) + Q_{i,2} (S_{ij;1111} - S_{ij;1122})) \right. \right. \\
 & * \cos 2\beta_j + 2 (Q_{i,1} S_{ij;1222} + Q_{i,2} S_{ij;1112}) \operatorname{sen} 2\beta_j \left. \right] R_j + \\
 & \left. + (Q_{j,1} + Q_{j,2}) \left[Q_{i,1} (S_{ij;1122} + S_{ij;2222}) + Q_{i,2} (S_{ij;1111} - S_{ij;1122}) \right] \right\} \quad (\text{IV-16c})
 \end{aligned}$$

Como las ecuaciones (IV-15) valen para todos los valores de β_j , resulta evidente que debe ser

$$X_{i,1} = X_{i,2} = X_{i,3} = 0 \quad i=1, \dots, N \quad (\text{IV-17})$$

Las ecuaciones $X_{i,3} = 0$ determinan los multiplicadores de Lagrange λ_i que no son relevantes para nuestro problema. Las otras dos ecuaciones definen un sistema de $2N$ ecuaciones trascendentes que puede resolverse numéricamente para determinar los parámetros σ_i, β_i . De este modo se verifica que la función de distribución dada por la ecuación (IV-9) es solución de la ecuación (IV-8).

El significado físico de los parámetros ν_i, β_i es inmediato. Por un lado, la orientación más probable de las moléculas de la subred i es el ángulo β_i . Por otro lado, ν_i está relacionado con el ancho de la función de distribución por lo que da una idea del grado de orden. Nótese que las orientaciones ψ y $\psi + \pi$ son equivalentes.

2. Aplicaciones a redes cuadradas, rectangulares y triangulares

En el resto del capítulo se considerará una sola clase de moléculas (por lo que se elimina el subíndice i en $Q_{i;\alpha}$) pero la red cristalina se sigue considerando dividida en un número N de subredes. En principio hay que resolver las ecuaciones (IV-16) para $N=1,2,\dots$ y retener la solución de menor energía libre. En la práctica se trata de razonar físicamente, suponer que no se forman grandes superredes, buscar las configuraciones de menor energía electrostática y calcular F para esas configuraciones.

Para las redes que se considerarán las sumas reticulares con un número impar de subíndices cartesianos iguales ($S_{ij;1112}$, $S_{ij;1222}$) se anulan.

En tal caso, las ecuaciones (IV-16a,b) junto con (IV-17) tienen la forma

$$\nu_i \cos 2\beta_i + \frac{1}{T} (Q_1 - Q_2)^2 \sum_{j=1}^N B_{ij} R_j \cos 2\beta_j + \frac{1}{T} (Q_1^2 - Q_2^2) D_i = 0 \quad (\text{IV-18a})$$

$$\nu_i \sin 2\beta_i + \frac{1}{T} (Q_1 - Q_2)^2 \sum_{j=1}^N C_{ij} R_j \sin 2\beta_j = 0 \quad (\text{IV-18b})$$

Los coeficientes B_{ij} , C_{ij} , D_i son combinaciones lineales de las sumas sobre la red S_{ij} . Las sumas S_{ij} se calcularon utilizando las fórmulas dadas en Brown y Lo (1971). Las sumas que se precisarán en este

capítulo se dan en la tabla IV-1. En realidad, como el factor $\omega/4\pi$ se simplifica en las ecuaciones, en la tabla se da los S_{ij} sin dicho factor para, en este caso, concordar con la notación más usual y poderlos tabular con el factor de escala a_1^5 .

Tabla IV.1

Sumas reticulares no nulas necesarias en la sección 2.

N	$\ell-m$	a_1	a_2	b/a	γ	$a_1^5 S_{\ell m;1111}$	$a_1^5 S_{\ell m;1122}$	$a_1^5 S_{\ell m;2222}$
1	1-1	a	a		90°	61.46	-38.56	61.46
4	$\ell=m$	2a	2b	1	90°	61.46	-38.56	61.46
				1.2		52.77	-28.31	35.23
				1.8		49.83	-24.95	21.21
	1-2,3-4	1	1531.75	-758.33	588.34			
	1.2	1539.99	-768.09	587.13				
	1.8	1542.89	-771.41	581.01				
1-3,2-4	1	588.34	-758.33	1531.75				
	1.2	232.70	-293.65	606.58				
	1.8	23.45	-27.86	72.34				
1-4,2-3	1	-214.78	321.45	-214.78				
	1.2	-136.83	184.28	-101.47				
	1.8	-21.65	25.89	40.82				
* 1	1-1	a	a		60°	22.82	7.61	22.82
* 2	$\ell=m$ 1-2	a	$\sqrt{3}a$		90°	49.86 -27.04	-24.98 32.59	21.66 1.16
* 3	$\ell=m$ 1-2,1-3 2-3	$\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a$		60°	22.82 166.47	7.61 55.49	22.82 166.47

* Indica que es una red triangular.

A) Red cuadrada

El sistema es una red cuadrada (constante de red=a) con cuadrupolos en sus vértices. Se consideran dos posibilidades: A1) estructura con una subred, A2) estructura con dos subredes.

A1) ($a_1 = a_2 = a$)

Como $N=1$ se eliminan los subíndices latinos. Para la discusión del sistema de ecuaciones (IV-16a,b) hay que tener presente que en una red cuadrada $S_{1111} = S_{2222} > 0$ (por lo que el coeficiente D en la ecuación (IV-18a) es cero) y $S_{1122} < 0$ (por lo que B en (IV-18a) es mayor que cero).

Como $R(0)=0$ el sistema siempre admite la solución final $v=0$. La solución no trivial se encuentra observando que, si en (IV-18a) es $v \neq 0$, la única posibilidad de satisfacer esta ecuación es que β satisfaga.

$$\cos 2\beta = 0 \quad (\text{IV-19})$$

es decir $\beta_n = \frac{\pi}{4} \pm n\frac{\pi}{2}$ donde todos estos valores de β son físicamente equivalentes. La ecuación (IV-16b) suministra el valor de v

$$16\pi\epsilon K T v = (Q_1 - Q_2)^2 (-S_{1122}) R(v) \quad (\text{IV-20})$$

y, en base al desarrollo (IV-14), se ve que hay solución trivial si T es menor que una cierta temperatura crítica.

$$T_c = \frac{(Q_1 - Q_2)^2 (-S_{1122})}{32\pi\epsilon K} = 8.0536 \cdot 10^5 \frac{(Q_1 - Q_2)^2}{a^5} \quad (\text{IV-21})$$

De ahora en adelante se supondrá que la temperatura, constante de red y momento cuadrupolar se dan en $^\circ\text{K}$, \AA , $e\text{-\AA}^2$ respectivamente. Esto da, para $Q_1 - Q_2 = 1e\text{\AA}^2$ y $a = 5\text{\AA}$, $T_c = 257.7 \text{ }^\circ\text{K}$.

En resumen, la solución no trivial vale para $T < T_c$ con $v \rightarrow 0$ para $T \rightarrow T_c$ (desorden total) y $v \rightarrow \infty$ para $T \rightarrow 0$ (orden total) y $\beta = \frac{\pi}{4} \pm n\frac{\pi}{2}$ siempre. En el rango de existencia de la solución no trivial se verificó numéricamente que su energía libre es menor que la de la solución trivial y que, por lo tanto, si la estructura en una subred fuese la más estable,

habría una transición de fase orden-desorden (ver caso A2).

A2) ($a_1=a_2=2a$, ver fig. IV-.2)

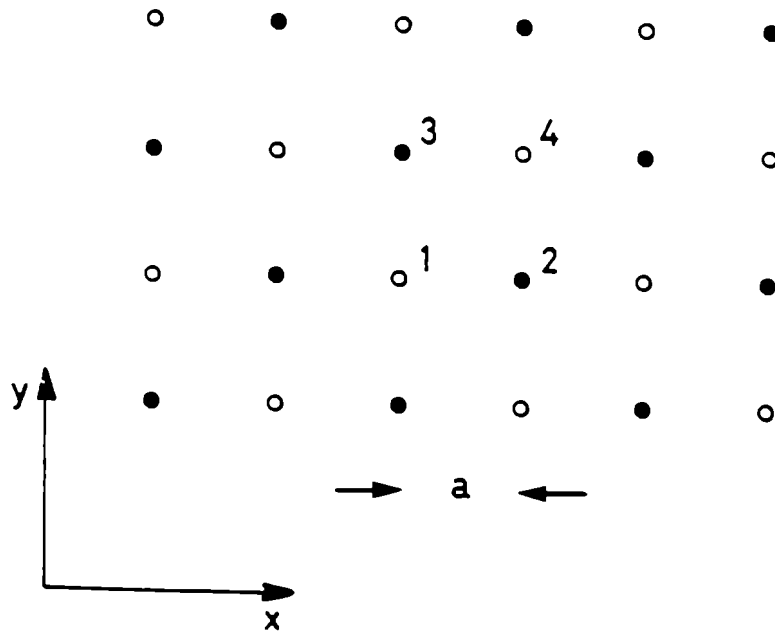


Fig.IV.2 Dos subredes cuadradas interpenetrantes (círculos blancos y negros) que formalmente se tratan como cuatro subredes cuadradas con vectores primitivos paralelos a los ejes x e y.

En la fig.IV.2 se divide a la red en dos subredes pero, para evitar la introducción de vectores base de la red no ortogonales o de un nuevo conjunto de ejes cartesianos, se consideran (sólo para el cálculo de las sumas reticulares) cuatro subredes. Para resolver las ecuaciones (IV-18) en el marco de dos subredes, se hace $U_1 = U_4 \equiv U_1$, $U_2 = U_3 \equiv U_2$ y analogamente para los β . Se encuentran las siguientes soluciones

i) La trivial

ii) $\cos 2\beta_1 = \cos 2\beta_2 = 0$, $\sin 2\beta_1 = \sin 2\beta_2 = \pm 1$. Por simetría se supone $v_1 = v_2$ y ésta es la solución discutida en A1.

iii) $\sin 2\beta_1 = \sin 2\beta_2 = 0$; $\cos 2\beta_1 = -\cos 2\beta_2 = \pm 1$. En este caso es $\beta_1 = 0$, $\beta_2 = \frac{\pi}{2}$ o viceversa. Esta configuración se muestra en la figura IV-3 y le asignamos el nombre de configuración en molinete.

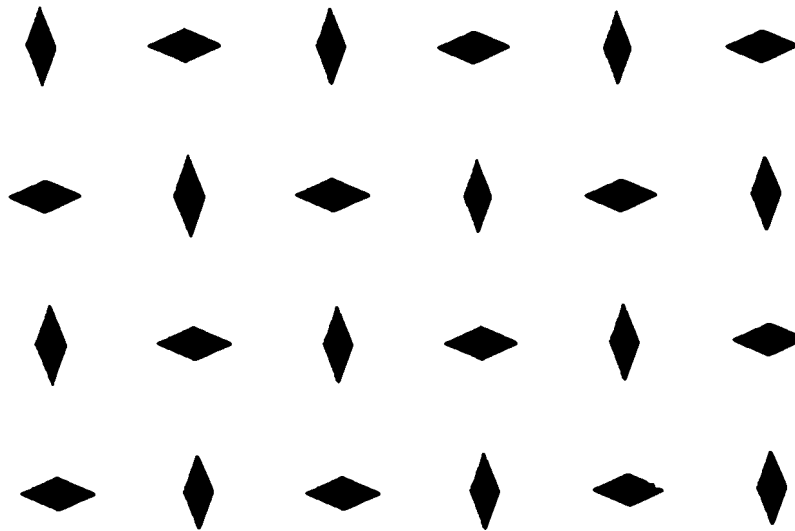


Fig.IV.3 Fase ordenada de la red cuadrada de cuadrupolos (solución iii) del caso A2). Los cuadrupolos se dibujan como rombos.

Si se supone $\sigma_1 = \sigma_2$, la temperatura crítica que se obtiene es

$$T_c = 1.3292 \cdot 10^6 \frac{(Q_1 - Q_2)^2}{e^5} \quad (IV-22)$$

y es mayor que la obtenida en (IV-21). Esta diferencia en temperatura crítica hace suponer que esta configuración es más estable que la del caso A1. Esta suposición es corroborada por cálculos numéricos de la energía libre para ambas configuraciones. En consecuencia, se puede concluir que una red cuadrada de cuadrupolos tiene una transición de fase de segundo orden entre una estructura ordenada en dos subredes (configuración en molinete) y una estructura totalmente desordenada. El tensor cuadrupolar solo afecta a las propiedades físicas del sistema a través de la diferencia $Q_1 - Q_2$ y la red interviene con el factor de

escala (el a^{-5}) en la temperatura crítica.

B) Red rectangular (se supone $a_1 < a_2$)

Hemos considerado dos casos: B1) estructura en una subred, B2) estructura en dos subredes

B1) ($a_1 = a$, $a_2 = b$)

Como esta solución tiene una energía libre mayor que la solución a discutirse en B2) sólo se mencionarán sus características fundamentales.

i) No existe solución trivial, el término independiente en la ecuación (IV-18a) es distinto de cero (excepto si los cuadrupolos son cuadrados, ver B2).

ii) Para temperaturas inferiores a un cierto valor T'_c existe una solución con β variando entre un cierto β_0 (a 0K) y $\frac{\pi}{2}$ (T'_c) y ν varía entre ∞ y un cierto ν'_c . Por supuesto que T'_c , ν'_c y β_0 dependen de a y b .

iii) Una solución diferente de la anterior con $\nu \neq 0$, $\beta = \frac{\pi}{2}$ con $\nu \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$. Para $T < T'_c$ esta solución es menos estable que la anterior, con la que coincide a $T = T'_c$.

B2) ($a_1 = 2a$, $a_2 = 2b$)

Se trata la estructura en dos subredes del mismo modo que en el caso A2 (ver fig. IV-2). Las sumas reticulares se evaluaron explícitamente para $b/a = 1.2, 1.8, 2.5, 4.0$ y sus valores se dan en la tabla IV-1. La conducta cualitativa de las soluciones depende de los signos y magnitudes relativas de los coeficientes B, C, D. Aunque estos valores cambian con b/a , la conducta cualitativa de los cuadrupolos no cambia. Es de esperar que no haya cambios cualitativos para $b/a > 4$ pero no se ha explorado esa posibilidad pues con $b/a \leq 4$ se cubren prácticamente todos los casos de interés práctico.

Por otro lado, el término independiente en la ecuación (IV-18a) se anula ó para una red cuadrada ($D_i=0$) ó si $Q_1^2 = Q_2^2$; es decir si a) $Q_1=Q_2$ ó b) $Q_1=-Q_2$. Si se da el caso a), el tensor cuadrupolar resulta ser independiente de φ (ecuaciones (IV-4,5)) y por lo tanto la energía electrostática también lo es. Eso equivale a que el momento cuadrupolar sea cero (por la invariancia de la energía frente a constantes aditivas en el momento cuadrupolar), por lo que no es interesante para este trabajo. Para discutir el caso b) es preciso considerar antes la naturaleza de lo que se podría llamar "cuadrupolos elementales". Cualquier tensor cuadrupolar plano ($Q_{zz}=0$) puede pensarse como debido a una combinación lineal de dos "cuadrupolos elementales":

1) el cuadrupolo "cuadrado"

$$\begin{pmatrix} Q & 0 \\ 0 & -Q \end{pmatrix} \tag{IV-23}$$

que surge de tener cargas $+q$ en $(\pm d, 0)$ y $-q$ en $(0, \pm d)$;

2) el cuadrupolo "lineal"

$$\begin{pmatrix} 2Q & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{IV-24}$$

debido a cargas $-2q$ en $(0,0)$ y $+q$ en $(\pm d, 0)$. Por supuesto, se debe considerar siempre $d \rightarrow 0$ de tal modo que $\lim qd^2 = \text{cte}$. Por lo tanto, retornando al caso b) se ve que este corresponde a tener cuadrupolos cuadrados en los vértices y, como conclusión, la conducta de la red rectangular con cuadrupolos cuadrados es semejante a la de la red cuadrada con cuadrupolos arbitrarios.

El caso que falta discutir es el de $Q_1^2 \neq Q_2^2$. En este caso las ecuaciones (IV-18 a,b) no admiten la solución trivial. Las soluciones del sistema son:

1) $\sin 2\beta_1 = \sin 2\beta_2 = 0$, $\cos 2\beta_1 = \cos 2\beta_2 = -1$, $\nu_1 = \nu_2$. En este caso $\beta_1 = \beta_2 = \frac{\pi}{2}$. Esta solución existe a toda temperatura y coincide con la discutida en Bl iii).

ii) $\sin 2\beta_1 = \sin 2\beta_2 = 0$, $\cos 2\beta_1 = -\cos 2\beta_2 = \pm 1$. Sea $\cos 2\beta_1 = -1$. Los siguientes hechos se deducen inmediatamente del sistema (IV-18).

1) $v_1 \neq v_2$ pues el término independiente es no nulo.

2) para $T \rightarrow \theta$ $v_2 < v_1$ (por los valores de los coeficientes) y ambos v divergen como cte/T

3) v_1 no puede anularse mientras que hay una temperatura T_c para la cual v_2 se anula. El valor de T_c se obtiene haciendo $v_2=0$ en las ecuaciones (IV-18), encontrando el valor de v_1 (que se indicará con v_{1c}) que satisface la ecuación (IV-18a) para $i=2$ y sustituyendolo en (IV-18a) para $i=1$. Se llega a (en el caso $b/a=1.2$)

$$R(v_{1c}) = 0.11025 \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (\text{IV-25})$$

$$T_c = 6.3993 \cdot 10^6 \frac{Q_1^2 - Q_2^2}{v_{1c} (2a)^5} \quad (\text{IV-26})$$

Cuando se calcula numéricamente se encuentra que para $T < T_c$ la solución con la menor energía libre es la ii). Como encima de T_c la única solución existente es la i), el sistema tiene una transición de fase entre una estructura en dos subredes del tipo molinete (a baja temperatura) y una estructura en una subred. En T_c ambas energías libres son iguales. Como el cambio en los parámetros v es discontinuo (ver esquema de la fig.IV-4) la transición es de primer orden.

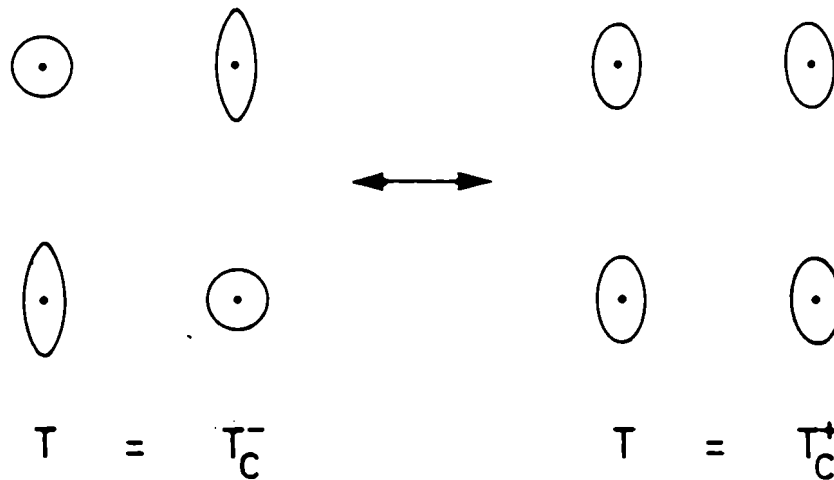


Fig.IV-4 Distribución de probabilidad orientacional para cuadrupolos no cuadrados justo un poco por debajo y por encima de la temperatura crítica. La función n para cada sitio se grafica en coordenadas polares (las excentricidades están exageradas). En esta figura $b/a = 1.2$.

Para verificar que la transición es de primer orden se puede calcular el calor latente de la transición. Para ello se sustituyen las ecuaciones (IV-9 a IV-13) en la ecuación de la entropía (IV-7) e indicando con los símbolos $>$ y $<$ la situación de alta y baja temperatura respectivamente se llega a que el calor latente (por molécula) de la transición es

$$\begin{aligned}
 q_L &= T_C (s^> - s^<) = \\
 &= K \left\{ \ln \frac{I_0(\sigma^>)}{\sqrt{I_0(\sigma^<)}} + \frac{1}{2} \sigma_{ic}^< R(\sigma_{ic}^<) - \sigma^> R(\sigma^>) \right\} \quad (IV-27)
 \end{aligned}$$

En el caso $b/a = 1.2$, $a=5\text{\AA}$, $Q_1=1.2 \text{ e\AA}^2$, $Q_2=0$, se encuentra que $T_c = 415 \text{ K}$ y $q_L = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ eV/mol} = 2.53 \text{ cal/mol}$.

La característica quizá más distintiva de este sistema es que a

altas temperaturas el parámetro de orden ν no se anula nunca, es decir, hay un cierto orden remanente para toda temperatura finita. La explicación es la siguiente: supongamos que a altas temperaturas el desorden fuera total. Si la distribución de probabilidad fuera isótropa, el momento cuadrupolar promedio se anularía sólo en el caso de un cuadrupolo cuadrado. Pero cualquier cuadrupolo es la suma de un cuadrupolo cuadrado y uno lineal. En un cuadrupolo lineal totalmente desordenado la distribución de carga es equivalente a la de una circunferencia uniformemente cargada con una carga puntual en su centro la que crea un gradiente de campo eléctrico no nulo. Por lo tanto, cuadrupolos no cuadrados totalmente desordenados ubicados en una red rectangular crean siempre un gradiente de campo eléctrico neto en sus sitios que debería favorecer alguna orientación. Esto contradice la hipótesis de desorden total. Es conveniente enfatizar que este resultado no es cierto en tres dimensiones donde el campo externo a una distribución isótropa de carga neta nula es cero.

c) Red Triangular

Se consideran tres casos: estructuras en una, dos y tres subredes. Una característica importante de esta red es que en los tres casos los coeficientes D_1 de (IV-18a) se anulan. Por lo tanto el tensor cuadrupolar solo actúa a través del término Q_1-Q_2 . Este hecho es una consecuencia de la simetría de la red.

C1) $a_1=a_2=a, \gamma =60^\circ$

Como los coeficientes en el sistema de ecuaciones (IV-18) son todos positivos, la única solución admisible es la trivial.

C2) $a_1 = a$, $a_2 = \sqrt{3} a$, $\gamma = 90^\circ$

Como los signos y valores relativos de los coeficientes B_{ij} , C_{ij} son distintos de los de la red cuadrada, se obtienen soluciones cualitativamente diferentes. Ahora hay una única solución^{no} trivial:
 $\cos 2\beta_1 = \cos 2\beta_2 = 0$, $\text{sen} 2\beta_1 = -\text{sen} 2\beta_2 = \pm 1$, $v_1 = v_2$. Esta configuración (ver fig.IV-5) recibe el nombre de estructura en espina de pescado.

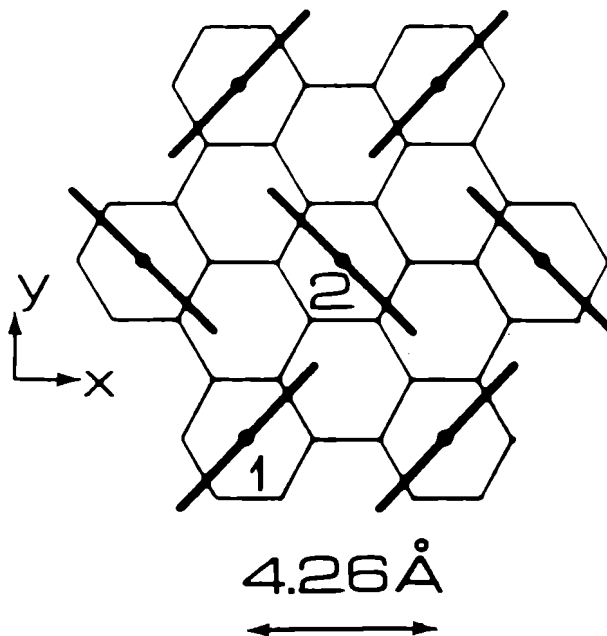


Fig.IV-5 Configuración en espina de pescado característica de una red triangular de cuadrupolos. En la sección IV-3 donde se discuten las configuraciones de una monocapa de moléculas de N_2 adsorbidas en grafito se encuentra que ésta es la configuración de baja temperatura. Las moléculas están en el centro de cada tercer anillo de carbonos.

Esta solución vale para temperaturas inferiores a una cierta T_c , con

$$T_c = 1.2026 \cdot 10^6 \frac{(Q_1 - Q_2)^2}{a^5} \quad (\text{IV.28})$$

C3) $a_1 = a_2 = \sqrt{3} a$, $\gamma = 60^\circ$

Hay una solución no trivial con $\beta_1 = \theta$, $\beta_2 = \theta + \frac{2\pi}{3}$, $\beta_3 = \theta + \frac{4\pi}{3}$ (θ arbitrario) que existe por debajo de una cierta temperatura T'_c . Como esta solución resulta tener una energía libre mayor que la del caso C2), no es de interés físico.

Intuitivamente, no parece lógico esperar que una división en más de tres subredes tenga una energía electrostática menor que la de la estructura C2. En otras palabras, se ha encontrado que una red triangular de cuadrupolos tiene una transición de fase de una estructura en espina de pescado a una estructura totalmente desordenada. Esta transición es de segundo orden pues v_1 y v_2 tienden a 0 cuando $T \rightarrow T_c$.

3. N₂ adsorbido en grafito

Experiencias realizadas con dispersión de neutrones (Kjems et al. (1974,1976)) han permitido determinar (para $T < 47K$) la existencia de una fase de N₂ fisiadsorbido en grafito con las moléculas de N₂ ubicadas en posiciones regulares con respecto al sustrato (ver fig.IV-5). Eckert et al. (1979) detectaron una transición orientacional del tipo orden-desorden y, más recientemente, Diehl et al. (1982) encontraron por medio de difracción de electrones de baja energía (LEED) que la fase de baja temperatura es una estructura en dos subredes con una configuración en espina de pescado y el calor específico fue medido por Migone et al. (1983). En lo que a trabajos teóricos se refiere (Berlinsky y Harris (1978), Harris y Berlinsky (1971), Fuselier et al. (1978), O'Shea y Klein (1979), Mouritsen y Berlinsky (1982) todos suponen una interacción electrostática cuadrupolar entre primeros vecinos solamente, cosa que no sucede con nuestros cálculos. En Berlinsky y Harris (1978), Harris y Berlinsky (1979) se incluye la interacción entre una molécula fisiadsorbida y el sustrato y se la caracteriza por un parámetro V_c .

Haciendo el cálculo en la aproximación de campo promedio se encuentra que para $-\infty < V_c < V_0$ (V_0 es un valor límite) las moléculas permanecen en el plano en la configuración de espina de pescado. Este cálculo es para un sistema cuántico, excepto que la temperatura crítica se encuentra también para un sistema clásico como la monocapa de N_2 . Fuselier et al. (1978) agregan a la interacción cuadrupolar los potenciales tipo Lennard-Jones de las uniones N-N y N-C y calcularon la estructura para $T = 0K$; también encuentran la estructura en espina de pescado. O'Shea y Klein (1979) y Mouritsen y Berlinsky (1982) realizaron estudios con el método de Monte Carlo (suponiendo sólo la interacción cuadrupolar) y también encontraron la existencia de una transición de fase entre una estructura en espina de pescado y otra totalmente desordenada.

Si se aplica el modelo discutido en el caso C2) de la sección anterior, se obtiene la estructura en espina de pescado y la transición a una estructura desordenada con una temperatura crítica que depende del momento cuadrupolar del N_2 . Como el N_2 es una molécula lineal, la cantidad Q_2 que aparecía en la sección anterior se anula (ver ecuación IV-24) y $Q_1 - Q_2$ corresponde al Q utilizado en la literatura.

En cuanto al valor de Q a utilizar en la ecuación (IV-28) hay diferentes posibilidades que varían desde el valor experimental de Buckingham et al. (1968) para el estado gaseoso hasta el correspondiente al modelo II de Kjems y Dolling (1975). Algunos de estos valores se dan en la tabla IV-2 así como las correspondientes temperaturas críticas obtenidas de acuerdo con la ecuación (IV.28).

Tabla IV-2

Momentos cuadrupolares de la molécula N_2 y T_c de N_2 en grafito

$Q(eA^2)$	$T_c(^{\circ}K)$	referencia
- 0.292	73	Buckingham et al. (1968)
- 0.265	60	Cade et al. (1966) (teórico)
- 0.234	47	Kjems y Dolling (1975) (modelo I)
- 0.217	40	Fuselier et al. (1978)
- 0.213	39	Kjems y Dolling (1975) (modelo II)

El valor experimental de la temperatura crítica es 30K (Diehl et al.(1982), Eckert et al. (1979) ó 27K (Migone et al. (1983)) pero hay evidencias de que un cierto grado de orden permanece hasta al menos 40K (Diehl et al. (1982)). Por el lado de los resultados teóricos hay un solo resultado explícito: O'Shea y Klein (1979) dan $T_c = 28 \pm 5^{\circ}K$ y el momento cuadrupolar que emplean es el de Buckingham et al. (1968) para el N_2 gaseoso. Mouritsen y Berlinsky (1982) dan un valor no especificado que en base a los datos y gráficos de su artículo estimamos se encuentrè entre 90K y 50K. Por otro lado, Harris y Berlinsky (1979) encuentran una temperatura crítica fuertemente dependiente del parámetro desconocido V_c que describe la interacción con el sustrato.

Por último, ninguno de los trabajos mencionados discute las hipótesis básicas involucradas en este tipo de trabajo: 1) el reemplazo de la molécula N_2 por un cuadrupolo puntual y 2) la no consideración del potencial de interacción átomo-átomo. Para finalizar con este capítulo discutiremos brevemente ambas hipótesis.

1) Según Kjems y Dolling (1975) si se calcula en N_2 sólido la fuerza electrostática entre un par de moléculas primeras vecinas con cuadrupolos

puntuales, el resultado difiere sólo en un 6% de la fuerza calculada con distribuciones de carga extendidas (ver discusión debajo de la ecuación (4)). Para N_2 adsorbido en grafito la diferencia debería ser aún menor (la separación entre primeros vecinos en N_2 sólido es 3.99 Å (Scott (1976)) y para N_2 adsorbido en grafito es 4.26Å). Además, la disminución del valor de Q con respecto al valor experimental del N_2 gaseoso podría interpretarse como una reducción en el tamaño de la nube electrónica, lo que daría una base aún más firme a la aproximación de cuadrupolo puntual, (ver Ng et al. (1977), tabla 7). Es interesante observar que una disminución similar de las interacciones electrostáticas fue encontrada en acetileno sólido (Gamba y Bonadeo (1982)), en Cl_2 (Burgos et al. (1982)) y Br_2 (Gamba et al. (1984)).

2) En nuestro trabajo, así como en todos los trabajos teóricos previos a $T \neq 0$ K, las moléculas interactúan entre sí a través de la interacción cuadrupolo-cuadrupolo exclusivamente. Sin embargo, el potencial átomo-átomo del tipo de Lennard-Jones da una interacción neta molécula-molécula que, en principio al menos, es anisotrópica. Por lo tanto, se precisa justificar su no inclusión. Como estamos interesados en la parte de la energía que está asociada con las orientaciones moleculares, un criterio posible a utilizar es comparar la variación angular de las energías de interacción cuadrupolo-cuadrupolo y de la energía de interacción molécula-molécula con el potencial de Lennard-Jones. Para el potencial de Lennard-Jones la variación angular depende de los parámetros σ, ϵ del potencial y de la distancia interatómica d . Kjems y Dolling (1975) proponen dos conjuntos diferentes de parámetros. En el primer conjunto (que incluye una "distancia efectiva átomo-átomo" que es un 16% más chica que la experimental) la máxima variación de la energía cuadrupolo-cuadrupolo es más del doble que la correspondiente para el potencial Lennard-Jones. Para el segundo conjunto (que incluye a la distancia d experimental) las dos variaciones son aproximadamente las mismas pero, si dismi-

nuímos el valor de σ en un 10% la variación de la energía electrostática es 8 veces más grande que la variación ^{con} Lennard-Jones. Esta disminución de la fluctuación en la energía de Lennard-Jones es relativamente insensible a ϵ y, por la dispersión que es habitual encontrar en los parámetros de Lennard-Jones, esta disminución de σ no es descabellada. En otras palabras, es posible encontrar un conjunto razonable de parámetros tales que la parte anisotrópica de la energía de Lennard-Jones es mucho menor que la correspondiente en el caso cuadrupolo-cuadrupolo. Esta es una posible justificación para el uso del potencial cuadrupolo-cuadrupolo exclusivamente en la investigación de la conducta orientacional de la monocapa de N_2 sobre grafito. Esta cancelación prácticamente fortuita concuerda con otros hechos experimentales discutidos en la página 134 de Scott (1976).

Capítulo V

CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un modelo que intenta investigar hasta que punto se puede describir, usando exclusivamente interacciones electrostáticas, la conducta de grupos moleculares que, cuando están inmersos en un cristal, pueden rotar (libremente o entre varias posiciones). Se considera que las moléculas están fijas en sus posiciones y, por lo tanto, no se toman en cuenta las vibraciones de la red. Por supuesto que no se pretende que una descripción tan sencilla como ésta, sea aplicable de manera indiscriminada. En el Capítulo III, sección 6 en base a una comparación de los resultados obtenidos en ClH y KFCT usando interacciones electrostáticas se concluyó de manera tentativa y cualitativa que las interacciones electrostáticas pueden describir aceptablemente la realidad si los grupos moleculares están suficientemente alejados entre sí como para que no se noten los efectos del principio de exclusión de Pauli (provocado por una superposición de nubes electrostáticas). No parecería tener la misma importancia cualitativa la estructura en capas del KFCT, pero eso es una conjetura no probada.

Teniendo en cuenta este tipo de materiales es que en el capítulo II se formula el modelo de multipolos puntuales interactuando electrostáticamente. Se avanza en una descripción general en la aproximación de campo promedio hasta el punto en que se observa que las dificultades analíticas son aparentemente insuperables. Por lo tanto, en el Capítulo III se analiza un sistema simple en tres dimensiones: dipolos interactuando entre sí en presencia de iones y de un campo externo. Como este sistema puede ser ferroeléctrico y se sabe que hay cristales ferroeléctricos para los cuales la polarizabilidad es fundamental (ver por ej. Kittel (1971), se

incluye la polarizabilidad escalar y se encuentra que, desde un punto de vista formal, el efecto de la misma en la ecuación para la energía electrostática es redefinir coeficientes pero no alterar la forma de dicha ecuación. En consecuencia, el efecto de la polarizabilidad puede ser incluso cualitativamente importante en el sentido de privilegiar una solución distinta de la existente sin polarizabilidad (sección III-5) pero no puede llegar al extremo de cambiar el conjunto de soluciones posibles.

El comportamiento que se encuentra en el sistema de dipolos en tres dimensiones es en parte cualitativamente correcto. Es decir, se encuentran transiciones de fase entre una fase desordenada (paraeléctrica) y otra ordenada, una temperatura crítica que está cercana al valor esperado, exponentes críticos que son los de campo promedio y que, por el largo alcance de la interacción dipolo-dipolo, se espera que el apartamiento de estos valores con respecto a los correctos se produzca en un entorno muy pequeño del punto crítico (criterio de Ginzburg). En particular se vió que la polarizabilidad aumentaba la estabilidad del sistema (subía su temperatura crítica) y modificaba el valor de los coeficientes de cantidades tales como el calor específico, susceptibilidad, etc. Si la polarizabilidad superaba un cierto valor umbral se estabilizaba un ordenamiento distinto de los dipolos y se observó que el umbral requerido era inusualmente alto. En el caso del KFCT, con una celda elemental muy complicada, es difícil cuantificar la diferencia en temperatura crítica con el ejemplo calculado de red tetragonal. Estas características, cualitativamente correctas, se ven desmejoradas por un serio error cualitativo: el tipo de ordenamiento encontrado no es el correcto. Este resultado lleva a analizar las limitaciones de una aproximación de dipolo puntual y se encuentran tres posibles fuentes de error:

- 1) Como se está trabajando con mecánica estadística clásica la entropía se hace negativa para temperaturas suficientemente bajas y por lo tanto

lejos del rango de interés.

2) La aproximación de campo promedio puede dar transiciones de fase inexistentes. Una posible solución (quizá la más sencilla) es incluir el campo de reacción de Onsager pero, como en otro problema (dipolos en ausencia de cargas y campo externo) se obtenía el ordenamiento correcto y el campo de reacción complicaba mucho la matemática, se decidió no incluirlo.

3) Si el multipolo de mayor grado que se incluye es el dipolo, no se están teniendo en cuenta los efectos de forma y tamaño de la molécula. Es decir, no se detectan ni rotaciones de la molécula como un todo con el momento dipolar como eje de rotación, ni tampoco los gradientes de campo eléctrico existentes. Minimizando la energía electrostática en redes tetragonales con $c/a=1.5$ se encontró que el cuadrupolo es el momento multipolar cualitativamente importante. El resultado obtenido fue que el ordenamiento molecular se corría en la dirección correcta y que el signo de las cargas cercanas a la molécula afectaba a ese ordenamiento, efecto local que describe cualitativamente la influencia del entorno de la molécula sobre ésta.

En resumen, la conclusión importante es que generalmente deben incluirse multipolos superiores al dipolo en cualquier aproximación de un cristal real. Se propone entonces una extensión del modelo de dipolo puntual en donde las moléculas se aproximan por ramilletes de dipolos con la condición de vínculo de que la estructura se mantenga rígida en promedio. Por supuesto que esa es una aproximación a toda la distribución de cargas de la molécula y, en última instancia, el problema principal a resolver (en un sentido formal) no es en que orden del desarrollo multipolar detener la expansión de la energía electrostática sino qué influencia tiene el vínculo introducido en las propiedades del modelo. Se observa que el vínculo es una condición que mezcla todas las componentes del vector de parámetros $u_{(s)i}$ de una manera no lineal y no separable.

Por lo tanto, el sistema de ecuaciones resultante incorpora la característica cualitativamente nueva que ya no va a ser más separable en ecuaciones independientes, es decir, las ecuaciones para u_x , u_y van a depender siempre de u_z . Eso apunta por lo tanto a que a temperaturas no nulas se obtenga el mismo comportamiento que se obtuvo a 0°K al incluir el cuadrúpolo. Lamentablemente, esta característica físicamente deseable (la mezcla de componentes) hace muy complejo el sistema desde un punto de vista numérico. En resumen, este modelo tiene una fase ordenada a $T=0^\circ\text{K}$ con un ordenamiento que, para la simulación del KFCT, tiene una componente z del momento dipolar no nula, que para $T=0^\circ\text{K}$ enlaza inextricablemente la componente z con las otras componentes y que, evidentemente, al incrementar la temperatura se desordena, o sea tiene una transición de fase que, al menos cualitativamente, avanza en el sentido de corregir la característica indeseada antes mencionada.

En el Capítulo IV se discute la aplicación de este modelo a sistemas bidimensionales. El sistema bidimensional que se considera es una red de cuadrupolos puntuales y se analiza en detalle la conducta de redes cuadrada, rectangular y triangular. Para redes cuadrada y triangular se encuentra que el sistema tiene una transición de segundo orden de tipo estructural entre una fase ordenada con los cuadrupolos en una cierta orientación y otra totalmente desordenada. Para la red rectangular se encuentra que, según el tipo de cuadrupolo que se ubique en los sitios de la red, la transición es de primero ó de segundo orden. La transición de segundo orden es totalmente similar a la red de las redes cuadrada y triangular. En el caso de la transición de primer orden la transición es de una estructura ordenada dividida en dos subredes a una estructura también ordenada y en una sola subred. Esta última estructura no se desordena nunca para temperaturas finitas. La razón es que, por la menor simetría de la red rectangular, en los sitios de la red hay un gradiente de campo eléctrico provocado por los mismos cuadrupolos.

Se verificó que esta transición es efectivamente de primer orden calculando el calor latente de la transición. Por último se aplicó este modelo al estudio de una monocapa de N_2 adsorbido en grafito. El ordenamiento calculado coincide con el medido y la temperatura crítica, que depende muy fuertemente del momento cuadrupolar asignado a la molécula N_2 , está en un acuerdo razonable con la experiencia. Para completar esta aplicación a un sistema obtenible en el laboratorio, se discuten brevemente las hipótesis básicas subyacentes en esta aplicación. Estas hipótesis son: 1) considerar a la molécula N_2 como un cuadrupolo puntual y 2) no tener en cuenta el potencial de interacción atomo-atomo en las interacciones intermoleculares. La conclusión a la que se llega es que estas hipótesis son razonables aunque esta concordancia parezca un tanto fortuita.

Apéndice A

CALCULO DE LA CONSTANTE DE NORMALIZACION PARA EL CASO TRIDIMENSIONAL

El problema es calcular la integral (ec. III-16)

$$A_j = \int \exp\{v_{j;3} \alpha C_\alpha(\omega)\} d\omega \quad (A-1)$$

Explícitamente

$$A_j = \int_0^\pi \text{sen } \theta e^{v_{j;3} \omega \cos \theta} d\theta \int_0^{2\pi} \exp\{v_{j;1} \text{sen } \theta \omega \varphi + v_{j;2} \text{sen } \theta \text{sen } \varphi\} d\varphi \quad (A-2)$$

Usando la representación integral (Gradshteyn y Ryzhik (1980) ecs.8.431) para la función de Bessel modificada de primera especie $I_0(z)$

$$I_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi e^{\pm z \cos \theta} d\theta \quad (A-3)$$

queda

$$A_j = 2\pi \int_0^\pi \text{sen } \theta I_0(v_j \text{sen } \theta) e^{v_{j;3} \omega \cos \theta} d\theta \quad (A-4)$$

pues

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \exp\{v_{j;1} \text{sen } \theta \omega \varphi + v_{j;2} \text{sen } \theta \text{sen } \varphi\} d\varphi &= \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi e^{w_j \cos(\varphi + \delta_j)} = 2\pi I_0(w_j) \end{aligned} \quad (A-5)$$

donde

$$\begin{aligned} w_j \cos \varphi \cos \delta_j - w_j \text{sen } \varphi \text{sen } \delta_j &= \\ &= v_{j;1} \text{sen } \theta \omega \varphi + v_{j;2} \text{sen } \theta \text{sen } \varphi \end{aligned} \quad (A-6)$$

o sea

$$[v_{j;1}^2 + v_{j;2}^2]^{1/2} \operatorname{sen} \theta = v_j \operatorname{sen} \theta = \omega_j \quad (\text{A-7})$$

Como $I_0(z) = J_0(iz)$ y usando la integral (Morse y Fishbach (1953), pág.1325)

$$\int_0^\pi e^{iz\omega\theta\cos\theta} J_m(z\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\theta) P_n^m(\omega\theta) \operatorname{sen}\theta d\theta = i^{n-m} \sqrt{\frac{2\pi}{z}} P_n^m(\omega\theta) J_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (\text{A-8})$$

P_n^m es el polinomio asociado de Legendre. Con $n=m=0$. se obtiene

$$A_j = 2\pi \int_0^\pi J_0(iv_j \operatorname{sen}\theta) e^{v_{j;3}\omega\theta} \operatorname{sen}\theta d\theta \quad (\text{A-9})$$

Definiendo

$$\begin{cases} iv_j = z \operatorname{sen} u \\ v_{j;3} = iz \omega u \end{cases} \quad (\text{A-10})$$

o sea,

$$\begin{aligned} v_{j;3}^2 - v_j^2 &= z^2 (\operatorname{sen}^2 u - \omega^2 u) = \\ &= z^2 (1 - 2\omega^2 u) \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

$$\operatorname{tg} u = \frac{\sqrt{1 - \omega^2 u}}{\omega u} = -\frac{v_j}{v_{j;3}} \quad (\text{A-12})$$

se obtiene

$$\omega^2 u = \frac{v_j^2}{v_{j;3}^2 + v_j^2} \quad (\text{A-13})$$

y por lo tanto

$$z = \pm i \sqrt{v_j^2 + u_{j3}^2} = \pm i u_j \quad (\text{A-14})$$

y

$$A_j = 2\pi \sqrt{\frac{2\pi}{z}} J_{1/2}(z) = 4\pi j_0(z) \quad (\text{A-15})$$

con

$$j_0(z) = \frac{\text{sen } z}{z}$$

la función esférica de Bessel de orden cero. Por lo tanto

$$A_j = \frac{4\pi \text{senh } u_j}{u_j} \quad (\text{A-16})$$

Apéndice B

CALCULO DE INTEGRALES EN EL CASO BIDIMENSIONAL

Las integrales que se precisan calcular se dan en las ecuaciones (IV-11,12) y son

$$A_i = \int_0^{2\pi} e^{2\sigma \omega^2 (\psi - \beta)} d\psi \quad (B-1)$$

$$\bar{C}^2 = \int_0^{2\pi} \omega^2 \psi n(\psi) d\psi \quad (B-2)$$

$$\bar{S}C = \int_0^{2\pi} \text{sen } \phi \cos \phi n(\psi) d\psi \quad (B-3)$$

Para ello en la expresión para la función generatriz de las funciones de Bessel modificadas (Abramowitz y Segun (1968)

$$e^{\frac{z}{2}(t + \frac{1}{t})} = \sum_{k=-\infty}^{\infty} t^k I_k(z) \quad (B-4)$$

se hacen las sustituciones

$$z \rightarrow \sigma \cos 2\beta, \quad t \rightarrow t^2 \quad (B-4a)$$

$$z \rightarrow \sigma \text{sen } 2\beta, \quad t \rightarrow -it^2 \quad (B-4b)$$

se multiplican miembro a miembro las dos expresiones resultantes y escribiendo

$$t = e^{i\psi} \quad (B-5)$$

se llega a

$$e^{2\sigma \omega^2 (\psi - \beta)} = e^{\sigma} \sum_{l, m=-\infty}^{\infty} (-i)^m e^{2(m+l)i\psi} I_m(\sigma \text{sen } 2\beta) I_l(\sigma \cos 2\beta) \quad (B-6)$$

Multiplicando por $e^{in\psi}$ y haciendo uso de

$$\int_0^{2\pi} e^{ik\psi} d\psi = 2\pi \delta_{k0} \quad (\text{B-7})$$

se obtiene

$$\int_0^{2\pi} e^{in\psi} e^{2\sigma\omega^2(\psi-\beta)} d\psi = 2\pi e^{\sigma} \int_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^m I_m(\sigma \operatorname{sen} 2\beta) I_{-m-\frac{n}{2}}(\sigma\omega^2\beta) \quad (\text{B-8})$$

En los pasos siguientes se va a usar la relación triangular entre las funciones de Bessel. (Erdélyi (1953), vol.II, ec.36)

$$\int_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n e^{in\psi} I_n(z) I_{n+\lambda}(z) = I_{\lambda}(\omega) e^{i\lambda\psi} \quad (\text{B-9a})$$

donde

$$\omega = (z^2 + z^2 - 2z\bar{z}\omega\psi)^{1/2} \quad (\text{B-9b})$$

$$\bar{z} - z\omega\psi = \omega\omega\psi \quad (\text{B-9c})$$

$$z \operatorname{sen} \psi = \omega \operatorname{sen} \psi \quad (\text{B-9d})$$

Entonces si en la ecuación (B-8) se hace $n=0$, y se usa el hecho que

$I_{-m}(z) = I_m(z)$ se llega a

$$\int_0^{2\pi} e^{2\sigma\omega^2(\psi-\beta)} d\psi = 2\pi e^{\sigma} I_0(\sigma) \quad (\text{B-10})$$

Haciendo $n=2$ y separando parte real e imaginaria, se obtiene

$$\int_0^{2\pi} \cos^2 \psi e^{2\sigma\omega^2(\psi-\beta)} d\psi = \pi e^{\sigma} I_0(\sigma) \left[1 + \frac{I_2(\sigma)}{I_0(\sigma)} \cos 2\beta \right] \quad (\text{B-11})$$

$$\int_0^{2\pi} \operatorname{sen} \psi \cos \psi e^{2\sigma\omega^2(\psi-\beta)} d\psi = \pi e^{\sigma} I_1(\sigma) \operatorname{sen} 2\beta \quad (\text{B-12})$$

y, por lo tanto

$$A_i = 2\pi e^{v_i} I_0(v_i) \tag{B-13}$$

$$\bar{C}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{I_1(v)}{I_0(v)} \cos 2\beta \right] \tag{B-14}$$

$$\bar{SC} = \frac{1}{2} \frac{I_1(v)}{I_0(v)} \operatorname{sen} 2\beta \tag{B-15}$$

Referencias

- Abramowitz, M. y Segun, I.A.(1968) Handbook of mathematical Functions, Dover.
- Balescu, R. (1975) Equilibrium and non equilibrium statistical mechanics, Wiley.
- Barker, J.A. y Watts, R.O. (1973) Mol. Phys. 26, 789
- Benyacar, M.A.R de y Dussel H.L. de (1975). Ferroelectrics 9, 241.
- Berlinsky, A.J. y Harris, A.B. (1978) Phys. Rev.Lett. 40, 1579
- Blinc, R. y Zeks, B. (1974) Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics, North Holland
- Brout, R. y Thomas, H. (1967) Physics 3, 317
- Brown, R.D. y Lo, B.W.N. (1971) J. Phys. C 4, 263
- Buckingham, A.D., Disch, R.L., Dunmur, D.A. (1968) J.Am.Chem. Soc. 90, 3104
- Burgos, E., Murthy, C.S. y Righini, R. (1982) Mol. Phys. 47, 1391
- Cade, P.E., Sales, K.D. y Wahl (1966) J. Chem,Phys. 44, 1973
- Coulson, C.A. (1960) Valence, Clarendon Press
- Cummings, P.T. y Stell, G. (1983) J. Chem. Phys. 78, 1917
- Diehl, R.D., Toney, M.F. y Fain Jr., S.C. (1982) Phys. Rev. Lett. 48, 177
- Domb, C. y Hunter, L.D. (1965) Proc. Phys. Soc. 86, 1147
- Eckert, J., Ellenson, W.D., Hastings, J.B. y Passell, L. (1979) Phys. Rev. Lett. 43, 1329
- Erdélyi, A. (1953) Bateman manuscript project, Higher Trascendental functions, vol.I y II, Mc Graw Hill
- Fishman, S. (1981) Physica A 109, 382
- Fishman, S. y Fisher, M.E. (1981) Physíca A 108, 1
- Fowler, R.H. (1955) Statistical Mechanics, Cambridge University Press
- Fuller Brown Jr., W. (1956) Handbuch der Physik, vol. XVII, Springer Verlag
- Fuselier, C.R., Gillis, N.S. y Raich, J.C. (1978) Solid State Commun. 25, 747

- Gamba, Z. y Bonadeo, H. (1982) J. Chem. Phys. 76, 6215
- Gamba, Z., Halac, E. y Bonadeo, H. (1984) J. Chem. Phys. 80, 2756
- Ginzburg, V.L. (1960) Sov. Phys. Solid State 2, 1824
- Goldstein, H. (1953) Classical Mechanics, Addison-Wesley
- Gradshteyn, I.S. y Ryzhik, I.M. (1980) Table of integrals, series and products, Academic Press
- Green, K.A., Luks, K.D., Jones, G.L., Lee, E. y Kozak, J.J. (1982) Phys. Rev. A 25, 1060
- Harris, A.B. y Berlinsky, A.J. (1979) Can. J. Phys. 57, 1852
- Hemmer, P.C. (1964) J. Math. Phys.
- Hemmer, P.C., Kac, M. y Uhlenbeck, G.E. (1964) J. Math. Phys. 5, 60
- Hemmer, P.C. y Lebowitz, J.L. (1976) en Phase transitions and critical phenomena, vol. 5B, Domb, C. y Green M.S. (eds.) Academic Press.
- Hernando, J.A. y Massidda, V. (1978) Physica A 94, 413
- Hernando, J.A. y Massidda, V. (1981) Comp. Phys. Commun. 22, 13; erratum, ibidem (1982) 25, 111
- Hernando, J.A. y Massidda, V. (1983) Comp. Phys. Commun. 30, 403
- Herzig, P. y Neckel, A. (1979) J. Chem. Phys. 71, 2131
- Huang, K. (1963) Statistical Mechanics, Wiley
- Jackson, J.D. (1962) Classical Electrodynamics, Wiley
- James, F., y Roos, M. (1975) Comp. Phys. Commun. 10, 343
- Jones, G.L., Kozak, J.J., Lee, E., Fishman, S. y Fisher, M.E. (1981) Phys. Rev. Lett. 46, 795
- Jones, G.L., Lee, E. y Kozak, J.J. (1982) Phys. Rev. Lett. 48, 447
- Kac, M. y Uhlenbeck, G.E. y Hemmer, P.C. (1963) J.Math.Phys. 4, 216
- Kadanoff, L.P. (1966) Physics 2, 263
- Kadanoff, L.P., Götze, W., Hamblen, D., Hecht, R., Lewis, E.A.S., Palciauskas, V.V., Rayl, M., Swift, J., Aspnes, D. y Kane, J. (1967) Rev. Mod. Phys. 39, 395.
- Kriyama, R., Kiriyama, H., Wada, T., Niizeki, N. e Hirabayashi, H. (1964) J. Phys. Soc. (Japan), 19,540
- Kittel, C. (1971) Introduction to Solid State Physics, 4ta.ed., John Wiley and Sons

- Kjems, J.K., Passell, L., Taub, H. y Dash, J.G. (1974) Phys. Rev. Lett. 32, 724
- Klenin, M.A. y Pate, S.F. (1982) Phys. Rev. B 26, 3969
- Klenin, M.A. (1983) Phys. Rev. B 28, 5199
- Krauzman, M., Pick, R.M., Le Calvé, N. y Pasquier, B. (1983) J. Physique 44, 849
- Landau, L., Lifshitz, E.M. y Pitaevskii, L.P. (1980) Statistical Physics, 3^oed. Parte 1. Volumen 5 del "Course of Theoretical Physics" Pergamon
- Lines, M.E. y Glass, A.M. (1977) Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Clarendon Press
- Ma, S. (1976) Modern Theory of critical phenomena. Benjamin
- Massidda, V. (1978) J. Phys. C 11, 2865
- Massidda, V. y Hernando, J.A. (1980) Physica 101B, 159
- Massidda, V. (1983) Math. of Computation 41, 555
- Megaw, H. (1973) Crystal structures: a working approach. Saunders
- Migone, A.D., Kim, H.K., Chan, M.H.W., Talbot, J., Tildesley, D.J. y Steele, W.A. (1983) Phys. Rev. Lett. 51, 192
- Morse, P.M. y Feshbach, H. (1953) Methods of Theoretical Physics. vol. 1 y 2. Mc-Graw Hill
- Mouritsen, O.G. y Berlinsky, A.J. (1982) Phys. Rev. Lett. 48, 181
- Ng, K., Meath, W.J. y Allnatt, A.R. (1977) Mol. Phys. 33, 699
- O'Shea, S. y Klein, M.L. (1979) Chem. Phys. Lett. 66, 381
- Patashinskii, A.Z. y Pokrovskii, V.L. (1966) Sov. Phys. JETP 23, 292
- Patashinskii, A.Z. y Pokrovskii, V.L. (1979) Fluctuation theory of phase transitions. Pergamon
- Sándor, E. y Farrow, R.F.C. (1967a) Nature 213, 171
- Sándor, E. y Farrow, R.F.C. (1967b) Nature 215, 1265
- Scott, T.A. (1976) Phys. Rep. 27, 89
- Sinha, S.K.(ed.) (1980) Ordering in two dimensions. Elsevier

- Stanley, H.E. (1971) Introduction to phase transitions and critical phenomena. Clarendon Press
- Uhlenbeck, G.E., Hemmer, P.C. y Kac, M. (1963) J. Math. Phys. 4, 229
- van Hove, L. (1950) Physica 16, 137
- de Wette, F. y Schacher, S. (1965) Phys. Rev. 137, A78
- Widom, B. (1965a) J. Chem. Phys. 43, 3892
- Widom, B. (1965b) J. Chem. Phys. 43, 3898
- Wilson, K.G. (1971a) Phys. Rev. B 4, 3174
- Wilson, K.G. (1971b) Phys. Rev. B 4, 3184
- Wilson, K.G. (1972) Phys. Rev. Lett. 28, 548
- Wilson, K.G. y Fisher, M.E. (1972) Phys. Rev. Lett. 28, 240

W. Fisher

