



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Estudio de las propiedades magnéticas de ftalocianinas y sistemas ferromagnéticos diluidos

Amílcar Labarta Rodríguez

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

2-1 000 LAB

UNIVERSIDAD DE BARCELONA  
FACULTAD DE FISICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS DE FTALOCIANINAS  
Y SISTEMAS FERROMAGNETICOS DILUIDOS



Memoria presentada por  
Amílcar Labarta Rodrí-  
guez para aspirar al  
grado de Doctor en Fí-  
sicas.

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700448359

Barcelona, octubre de 1985

Grupo	Sección
21417	

Javier Tejada Palacios, Profesor Titular de Materia Condensada y Joaquín Marro Borau Profesor Titular de Física Teórica, ambos de la Facultad de Física de la Universidad de Barcelona.

C E R T I F I C A N : que el trabajo "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS DE FTALOCIANINAS Y SISTEMAS FERROMAGNETICOS DILUIDOS" que presenta Amílcar Labarta Rodríguez para aspirar al grado de Doctor en Física, ha estado realizado bajo nuestra dirección , en el Departamento de Optica de esta Facultad.

Barcelona, octubre de 1985

De manera especial, quiero expresar mi agradecimiento a los dos codirectores de este trabajo, Javier Tejada y Joaquín Marro por el interés demostrado en este trabajo y las múltiples ayudas que he recibido de ellos.

También quisiera agradecer a Amparo Caubet y Elies Molins su colaboración en los trabajos relacionados con ftalocianinas, y a Lorenzo Vallés y Raul Toral las discusiones y ayudas durante la realización de los cálculos Monte Carlo.

Agradezco a los componentes del grupo de Mössbauer la amistad y colaboración que he recibido de ellos, y a todos los miembros del departamento os agradezco sinceramente vuestra compañía. Gracias, a mis compañeros de despacho por la paciencia que han demostrado durante el mecanografiado de esta memoria.

para Marisa.

## INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
<u>SUSCEPTIBILIDAD PARAMAGNETICA (MODELO ATOMICO)</u>	
1.1 Introducci3n.	3
1.2 Susceptibilidad de un ion $3d^n$ en un campo cristalino.	5
1.3 Hamiltoniano de repulsi3n electr3n-electr3n.	10
1.4 Hamiltoniano de campo cristalino.	11
1.5 Hamiltoniano de acoplamiento esp3n-3rbita.	16
1.6 Hamiltoniano de interacci3n con el campo magn3tico.	18
1.7 Momento magn3tico asociado a un nivel electr3nico.	20
1.8 Comparaci3n con el experimento.	22
APENDICE 1.I	28
<u>ELEMENTOS DE MATRIZ DEL HAMILTONIANO DE CAMPO CRISTALINO</u>	
CAPITULO 2	
<u>FTALOCIANINAS</u>	
2.1 Ftalocianinas de metales de transici3n.	34
2.2 Ftalocianina de hierro (PcFe).	38
2.2.1 Introducci3n.	38
2.2.2 Resultados experimentales.	39

2.2.3 Susceptibilidad magnética del Fe(II) en la PcFe.	41
2.2.4 Discusión de los resultados.	44
2.3 Ftalocianina de manganeso (PcMn).	57
2.3.1 Introducción	57
2.3.2 Análisis de los resultados experimen- tales.	58
APENDICE 2.I	78

SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DE UN ION  $3d^5$  EN COMPLEJOS DE  
ELEVADO CARACTER TETRAGONAL

REFERENCIAS; CAPITULOS 1 Y 2	- 91
------------------------------	------

CAPITULO 3

MODELOS DE CAMPO MEDIO PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
MAGNETICAS Y TERMICAS DE SISTEMAS DILUIDOS (ESPIN-ENLACE)

3.1 Introducción.	94
3.2 Modelo de Bethe-Peierls.	98
3.3 Modelo de enlaces rotos.	109
3.4 Promedio de entornos.	112
3.5 Discusión.	121

CAPITULO 4

ESTUDIO MONTE CARLO DE UN SISTEMA ISING TRIDIMENSIONAL  
DILUIDO

4.1 Introducción.	131
-------------------	-----

4.2 Modelo de Ising diluido.	134
4.3 Dinámica del modelo de Ising.	136
4.4 Detalles de la simulación numérica.	138
4.5 Criterios para establecer el equilibrio de un observable del sistema.	143
4.6 Energía configuracional, magnetización y parámetro de orden.	161
4.7 Funciones respuesta del sistema. Calor específico y susceptibilidad magnética.	184
4.8 Temperatura crítica.	192
4.9 Comportamiento crítico.	204
REFERENCIAS, CAPITULOS 3 y 4	213
APENDICE 4.I	217
<u>DESCRIPCION DEL ALGORITMO PRINCIPAL DEL PROGRAMA DE CALCULO</u>	
APENDICE 4.II	225
<u>NUMEROS PSEUDO-ALEATORIOS</u>	
CONCLUSIONES	230

## INTRODUCCION

Los trabajos de esta memoria persiguen un doble objetivo. Por un lado se ha pretendido ahondar en modelos de campo cristalino para cationes  $3d^n$  y su correlación con los datos experimentales, de sustancias de interés catalítico y básico. En segundo lugar, se trataba de iniciar un estudio amplio y ambicioso sobre sistemas desordenados. Nosotros en esta Tesis, hemos estudiado sistemas ferromagnéticos diluidos y se han utilizado modelos de campo medio y de simulación Monte Carlo para determinar diferentes magnitudes macroscópicas, a la vez que contestar a ciertas preguntas fundamentales, referidas al comportamiento crítico de estos sistemas.

En el capítulo primero de este trabajo se desarrolla un formalismo matemático general que permite determinar la estructura electrónica de cationes  $3d^n$  situados en el seno de un campo cristalino, a partir de las propiedades magnéticas de la molécula considerada. En el caso particular de iones  $3d^5$  sometidos a un campo cristalino de elevado carácter tetragonal, hemos obtenido expresiones analíticas que describen la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad y los momentos eficaces según las direcciones principales de la molécula.

En el capítulo 2, se aplican los modelos citados al estudio de las propiedades magnéticas, y en consecuencia, de la

estructura electrónica, de algunos compuestos sintéticos análogos a las porfirinas naturales (ftalocianinas). En el Apéndice 2.I se comprueba la validez del modelo particular para cationes  $3d^5$ , comparando las predicciones teóricas con los resultados experimentales para algunas mioglobinas férricas.

El capítulo 3 está dedicado al estudio de tres teorías de campo medio de tipo Bethe-Peierls que describen dos situaciones particulares que se dan con frecuencia en sistemas magnéticos "desordenados" : i) sistema ferromagnético Ising con dilución de impurezas no-magnéticas, ii) sistema ferromagnético Ising con dilución de enlace. La validez de estas teorías se pone de manifiesto comparando con algunos resultados experimentales y de simulación Monte Carlo, así como con las predicciones de teorías más sofisticadas.

Por último, en el capítulo 4 presentamos un estudio Monte Carlo de un sistema Ising tridimensional diluido con impurezas no-magnéticas. De la simulación Monte Carlo se obtienen las dependencias con la temperatura de las principales magnitudes termodinámicas que caracterizan el sistema magnético. El estudio se restringe a concentraciones de impurezas relativamente pequeñas ( $x \leq 0.2$ ). Un análisis detallado de los resultados nos ha permitido deducir importantes consecuencias sobre el comportamiento crítico de este sistema.

## CAPITULO 1

SUSCEPTIBILIDAD PARAMAGNETICA. (MODELO ATOMICO)1.1- Introducción

Existe una gran variedad de compuestos organometálicos de gran relevancia en procesos biológicos (nucleótidos, hemo proteínas...) cuyas propiedades físicas están fuertemente relacionadas con la estructura electrónica del metal de transición contenido en la molécula. También, algunas porfirinas sintéticas, de interés industrial, presentan dependencias parecidas en sus propiedades físicas (ftalocianinas de metales de transición). Buenos ejemplos de este tipo de problemática son los trabajos de Eicher et al (1969, 1975 y 1976), Bader et al (1976) y Thomanek (1977), en que a partir de medidas de la susceptibilidad magnética y del desdoblamiento cuadrupolar en función de la temperatura determinan la estructura electrónica del ion hierro, contenido en algunas hemo proteínas, correlacionándola con la afinidad por oxígeno de la molécula. Rispin et al (1978) relacionan los parámetros de anisotropía magnética a campo cero de un grupo de compuestos orgánicos con la estructura electrónica del catión central. En un trabajo previo a los anteriores Harris (1968) propone un modelo para calcular la susceptibilidad magnética de metales de transición sometidos a campos cristalinos intensos, que posteriormente fue aplicado al estudio de diver-

sas biomoléculas y compuestos afines, con notable éxito.

En este trabajo describimos un modelo para calcular la susceptibilidad magnética de un ion de metal de transición, situado en el seno de un campo cristalino, a partir de su estructura electrónica. El método se desarrolló siguiendo las líneas básicas del modelo de Eicher et al (1975), introduciendo algunas mejoras que lo hacen más general. Por ejemplo, en nuestro modelo no es necesario realizar ninguna hipótesis acerca de la intensidad del campo cristalino respecto al hamiltoniano de repulsión de Coulomb, y la interacción con el campo magnético se trata de una forma más simple y a la vez más exacta. En la práctica, el cálculo debería realizarse en sentido inverso al propuesto, ya que normalmente se dispone de los datos de susceptibilidad magnética y se pretende calcular la estructura electrónica del metal de transición estudiado. Por desgracia, el cálculo planteado en estos términos es inviable, dado que en la mayoría de los casos las ecuaciones implicadas no son analíticas. Para solventar este inconveniente aplicaremos un método de ensayo y error : a partir de una estructura electrónica determinada se calcula la susceptibilidad magnética asociada y se compara con los datos experimentales, hasta encontrar una configuración electrónica que reproduzca bien los resultados experimentales. En los apartados que siguen a continuación se tratan estas cuestiones con más detalle.

## 1.2- Susceptibilidad de un ión $3d^n$ en un campo cristalino

La estructura electrónica de los electrones de las capas incompletas de un ion determina las propiedades magnéticas de éste. La dependencia con la temperatura de la susceptibilidad y el diamagnetismo atómico se explican a través del diagrama de niveles de las capas externas del ion considerado. De ahí que podamos utilizar las propiedades magnéticas macroscópicas de un sistema para deducir importantes consecuencias sobre los estados electrónicos de los iones que lo componen.

En este capítulo vamos a establecer el formalismo matemático que relaciona los niveles electrónicos de un ion con la susceptibilidad magnética de éste. Estudiaremos, en primer lugar, los términos que constituyen el hamiltoniano de un ion en el seno de un campo cristalino.

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{cf} + H_{so} \quad (1.2.1)$$

$H_0$  contiene la energía cinética y potencial de los electrones que forman el sistema atómico y, en realidad, no tiene ninguna influencia sobre las energías relativas de los diferentes niveles electrónicos que aparecen al considerar otros términos del hamiltoniano. Por este motivo, vamos a desprestigiar su efecto en los cálculos que siguen a continuación. Los tres términos restantes son respectivamente: la repulsión electrón-elec

trón (energía de Coulomb), el potencial de campo cristalino y el hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita. Para conocer el diagrama de niveles electrónicos de un ion deberemos diagonalizar el hamiltoniano (1.2.1) en la base de los N multipletes electrostáticos de la capa incompleta. En la mayoría de los casos, la complejidad del problema hace imposible encontrar soluciones analíticas, y ni siquiera es posible aplicar un tratamiento numérico exacto, debido a la enorme cantidad de memoria de ordenador y tiempo de cálculo que sería necesario. Por todo ello, proponemos un método pseudo-perturbativo para determinar con suficiente exactitud las funciones propias del hamiltoniano (1.2.1).

Para los iones de metales de transición  $3d^n$ , que es el caso particular al que vamos a aplicar nuestro formalismo, la parte más importante del hamiltoniano (1.2.1), que llamaremos  $H'$ , está constituida por los términos de repulsión de Coulomb y de campo cristalino (en los complejos organometálicos son del mismo orden de magnitud), mientras que la energía asociada al acoplamiento espín-órbita es dos o tres órdenes de magnitud más pequeña. Por lo tanto, la representación matricial de  $H$  en la base de funciones propias de  $H'$  es "cuasi-diagonal" (los elementos fuera de la diagonal son dos o tres órdenes de magnitud más pequeños).

La diagonalización de  $H'$  en la base  $|LM_1SM_S\rangle$  es bastante más simple que la de  $H$ , ya que  $H'$  no actúa sobre la

parte del multiplete electrostático dependiente del espín, siendo su representación matricial diagonal a cajas en cualquier base que incluya explícitamente el espín. La matriz  $H'$  de dimensión  $[\sum (2L+1)(2S+1)]^2$  se puede descomponer en  $n$  submatrices de espín definido, cada una de ellas de dimensión  $[\sum (2L+1)]^2$  (donde el sumatorio se extiende a los valores de  $L$  compatibles con cada  $S$ ).

De las funciones propias así obtenidas, se seleccionan aquellas que corresponden a un rango de energías más bajas, y que presumiblemente no van a ser afectadas de forma significativa por el resto de niveles excitados a través del hamiltoniano  $H-H'$ . En esta base reducida se rediagonaliza el hamiltoniano completo  $H$ , incluyendo el término de acoplamiento espín-órbita. Mediante este proceso se obtiene una buena aproximación a la estructura de niveles más baja del hamiltoniano (1.2.1), evitando los problemas de una diagonalización directa.

El siguiente paso consiste en determinar el momento magnético  $\mu$ , en presencia de un campo magnético  $\vec{B}$ , asociado a cada uno de los niveles  $|n\rangle$ , obtenidos de la diagonalización del hamiltoniano total  $H$ . El momento magnético de un nivel electrónico en la dirección del campo magnético  $\vec{B}$ , se define como:

$$\mu_i(B) = - \frac{\partial E_i}{\partial |\vec{B}|} \quad (1.2.2)$$

donde  $E_i$  es el  $i$ ésimo valor propio del hamiltoniano

$$H = H' + H_{SO} + H_m \quad (1.2.3)$$

siendo  $H_m$  el hamiltoniano que describe la interacción con el campo magnético externo  $\bar{B}$ . Para determinar los valores propios del hamiltoniano (1.2.3) debemos rediagonalizar el nuevo hamiltoniano total  $H$  en la base reducida de funciones propias de  $H'$ . Este método es válido para los órdenes de magnitud de los campos magnéticos que normalmente se manejan en el laboratorio ( $\sim 1$  tesla), ya que  $H_m$  es cinco órdenes de magnitud menor que  $H'$  y puede considerarse como una perturbación a éste. Es importante hacer notar que nos hemos decidido a utilizar una diagonalización "cuasi-exacta" del hamiltoniano (1.2.3), en lugar de la clásica ecuación de Van Vleck (segundo orden de teoría de perturbaciones). La razón de esta elección estriba en la inexactitud de la ecuación de Van Vleck cuando la diferencia de energías entre estados propios de (1.2.1) es comparable a la energía de interacción con el campo magnético.

El valor medio de la magnetización de un ion, en la dirección del campo magnético  $\bar{B}$ , a una temperatura  $T$ , puede calcularse a través de la función de distribución de estados Boltzman.

$$\langle M(\bar{B}) \rangle_T = \frac{\sum \mu_i(\bar{B}) \exp(-E_i/kT)}{\sum \exp(-E_i/kT)} \quad ; \quad (1.2.4)$$

para poder comparar con datos experimentales procedentes de muestras policristalinas, en que los microcristales están orientados al azar respecto a la dirección del campo magnético, debemos realizar un promedio espacial de los diferentes valores de  $\langle M(B) \rangle_T$ . En la práctica, basta calcular los valores medios de la magnetización según los tres ejes principales de la molécula y promediar.

$$\langle M \rangle_T = \frac{1}{3} [\langle M_x \rangle_T + \langle M_y \rangle_T + \langle M_z \rangle_T] \quad (1.2.5)$$

Por último, la susceptibilidad magnética media a una temperatura  $T$ , se calcula como el cociente entre la magnetización  $\langle M \rangle_T$  y el módulo del campo magnético.

$$\chi_M(T) = \frac{\langle M \rangle_T}{|B|} N_a \quad (1.2.6)$$

donde  $N_a$  es el número de Avogadro. En la mayoría de los casos, la ejecución de todo el proceso hasta llegar a la expresión (1.2.6) es lo suficiente compleja como para no permitir una resolución analítica del problema. Por este motivo, hemos construido un programa de cálculo general, que partiendo de la base de multipletes electrostáticos de la configuración deseada, determina el diagrama de niveles correspondiente a un conjunto de valores de los parámetros que intervienen en el hamiltoniano (1.2.3), y simula la susceptibilidad magnética macroscópica del sistema. En apartados posteriores trataremos con más detalle los métodos numéricos empleados para

deducir la estructura de niveles electrónicos de un ion, a partir de medidas experimentales de la susceptibilidad magnética.

### 1.3- Hamiltoniano de repulsión electrón-electrón

El hamiltoniano de Coulomb expresa la energía de repulsión electrostática entre parejas de electrones. El operador que describe esta interacción es  $\sum_{i < j} e^2/r_{ij}$ . El elemento de matriz de este operador en la base de los multipletes electrostáticos adopta la forma siguiente (Weissbluth 1978):

$$\langle 1^n \alpha L S | \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} | 1^n \alpha' L' S' \rangle = \sum_K f_K F^K \quad (1.3.1)$$

donde  $F^K$  son las llamadas integrales de Slater, que representan la parte radial del elemento de matriz.  $f_K$  es la parte angular del elemento de matriz (1.3.1) y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$f_K = \frac{1}{2} (2l+1)^2 \begin{pmatrix} 1 & k & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left[ \frac{1}{2L+1} \sum_{\alpha' L'} | \langle 1^n \alpha L S || U^{(K)} || 1^n \alpha' L' S' \rangle |^2 - \frac{n}{2l+1} \right] \quad (1.3.2)$$

siendo  $U^{(K)}$  el K-ésimo operador unitario multieletrónico. Los elementos de matriz (1.3.2) para los metales de transición  $3d^n$  han sido tabulados por Nielson y Kolster (1964). El operador repulsión de Coulomb es independiente del espín y

da idénticos resultados para cualquiera de las componentes del término Russell-Saunders  $^2S + ^1L$ .

Normalmente, para los metales de transición  $3d^n$  se utilizan las integrales de Slater renormalizadas  $F_K$  (Mizushima 1970) , que se relacionan con las  $F^K$  por:

$$F_2 = \frac{1}{49} F^2 \quad ; \quad F_4 = \frac{1}{441} F^4 \quad (1.3.3)$$

Abragam y Bleaney (1970) recopilan un gran número de valores de las integrales de Slater en diversos compuestos de metales de transición  $3d^n$ .

#### 1.4- Hamiltoniano de campo cristalino

El hamiltoniano de campo cristalino representa la acción del conjunto de ligandos, que unen un ion a una molécula, sobre los electrones de la capa de valencia de éste. Su efecto se describe mediante una distribución efectiva de cargas que crean el potencial eléctrico  $V_{LF}$ . En general, el potencial de campo cristalino en una posición determinada de una molécula es una función compleja de las coordenadas espaciales y las distribuciones de carga efectivas de los ligandos. Existen diversos tratamientos matemáticos que implican diferentes desarrollos del potencial  $V_{LF}$ . Algunos simplifican el cálculo de los vectores y funciones propias, mientras que otros son más fáciles de relacionar con propiedades físicas

de la molécula. En este trabajo utilizaremos el desarrollo multipolar en armónicos esféricos del potencial  $V_{LF}$ , por ser uno de los métodos más eficaces cuando se quiere obtener resultados cuantitativos y fácilmente comparables con datos experimentales.

El potencial de campo cristalino  $V_{LF}$  a una distancia  $r$  del origen de coordenadas, se escribe en función de los armónicos esféricos mediante el desarrollo:

$$V_{LF}(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k a_{kq} \rho_k(r) Y_q^k(\theta, \varphi) \quad (1.4.1)$$

Los elementos de matriz correspondientes a la representación matricial de  $V_{LF}$  son de la forma:

$$\langle \Psi | V_{LF}(r) | \Psi' \rangle = \sum_k \sum_{q=-k}^k a_{kq} \langle \Psi | \rho_k(r) Y_q^k(\theta, \varphi) | \Psi' \rangle \quad (1.4.2)$$

factorizando las partes radial y angular de las funciones de onda:

$$\begin{aligned} \langle 1R(r) A(\hat{r}) | V_{LF}(r) | 1R'(r) A'(\hat{r}) \rangle &= \sum_{k=0}^{2l} \sum_{q=-k}^k a_{kq} \langle R(r) | \rho_k(r) | R'(r) \rangle \\ &\quad \cdot \langle A(\hat{r}) | Y_q^k(\theta, \varphi) | A'(\hat{r}) \rangle \end{aligned} \quad (1.4.3)$$

donde  $a_{kq} \langle R(r) | \rho_k(r) | R'(r) \rangle = c_{kq}(r)$  representan las integrales de la parte radial y tienen unidades de energía. Estos coeficientes son difíciles de calcular de forma analítica, ya

que normalmente no se conocen las funciones de onda radiales  $R(r)$  de un ion en una molécula, ni los coeficientes del potencial efectivo  $a_{kq}$ . Por este motivo, parametrizaremos los elementos de matriz (1.4.3) en función de los coeficientes efectivos  $c_{kq}$  que recogen todos los efectos radiales del potencial  $V_{LF}$ .

El primer sumatorio de (1.4.3) se extiende sólo a los valores de  $k$  compatibles con la desigualdad triangular :  $2l \geq k \geq 0$ . En particular, para los metales de transición  $3d^n$  el término mayor que puede aparecer en la serie es  $k = 4$ . Por otro lado, los términos que intervienen en el desarrollo (1.4.3) están condicionados por los elementos de simetría del potencial efectivo  $V_{LF}$ . Además, la forma del elemento de matriz (1.4.3), cuando se aplica a electrones de una capa  $3d^n$  con igual momento angular, implica que el potencial  $V_{LF}$  debe ser una función par; este hecho añade un centro de inversión a cualquier geometría molecular y descarta los armónicos esféricos de  $k$  impar en el desarrollo (1.4.3). Combinando todos estos condicionamientos podemos escribir la expresión más general del potencial  $V_{LF}$  (que no tiene ningún elemento de simetría) (Paul Caro 1976) para un ion  $3d^n$  :

$$V_{LF} = c_{20} Y_0^2 + c_{21} Y_{\pm 1}^2 + c_{22} Y_{\pm 2}^2 + c_{41} Y_{\pm 1}^4 + c_{42} Y_{\pm 2}^4 + c_{43} Y_{\pm 3}^4 + c_{44} Y_{\pm 4}^4 + c_{40} Y_0^4 \quad (1.4.4)$$

donde  $Y_{\pm q}^k$  es una combinación lineal de los armónicos esféricos  $Y_q^k$  y  $Y_{-q}^k$ . La simetría local de las moléculas que estudiaremos en apartados posteriores de este trabajo se aproxima con bastante precisión a una simetría cúbica con distorsión axial (simetría tetragonal,  $D_{4h}$ ); en consecuencia el potencial efectivo (1.4.4) debe restringirse a los términos compatibles con los elementos de simetría del grupo puntual  $D_{4h}$ . En el sistema de coordenadas en que  $z$  coincide con el eje cuaternario, el potencial efectivo  $V_{LF}$  para una simetría  $D_{4h}$  se escribe como:

$$V_{D_{4h}} = c_{20} Y_0^2 + c_{40} Y_0^4 + c_{44} (Y_4^4 + Y_{-4}^4) \quad (1.4.5)$$

Para dar mayor sentido físico a los coeficientes  $c_{kq}$  del potencial, vamos a referirlos a los desdoblamientos energéticos ( $\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3$ ) producidos por el potencial (1.4.5) sobre los orbitales monoparticulares  $3d^1$  (Figura 1.1). Diagonalizando el hamiltoniano (1.4.5) en la base de estados monoparticulares  $3d^1$  se puede hallar la relación existente entre  $\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3$  y  $c_{20}$ ,  $c_{40}$  y  $c_{44}$ . Reescribiendo el potencial (1.4.5) en función de  $\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3$  se obtiene la siguiente expresión final para el hamiltoniano de campo cristalino de simetría  $D_{4h}$ :

$$H_{D_{4h}} = \frac{1}{\sqrt{70}} (\epsilon_3 + 6\epsilon_2 - 8\epsilon_1) V_0^4 + \frac{1}{2} \epsilon_3 (V_4^4 + V_{-4}^4) + \sqrt{\frac{2}{7}} (\epsilon_3 - \epsilon_2 - \epsilon_1) V_0^2 \quad (1.4.6)$$

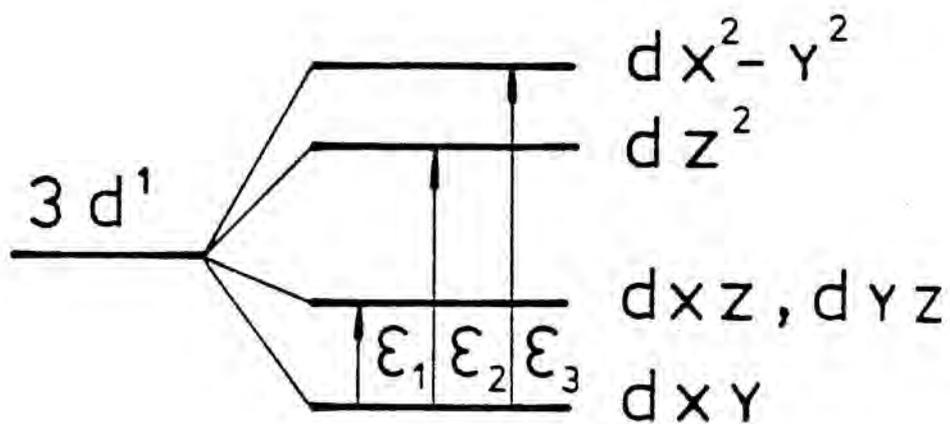


Figura 1.1- Desdoblamiento de los estados monoparticulares  $3d^1$  sometidos a un campo cristalino de simetría tetragonal.

donde los operadores  $V_q^k$  son proporcionales a los armónicos esféricos. Este es el hamiltoniano de campo cristalino que utilizaremos en los cálculos posteriores.

### 1.5- Hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita.

El hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita para  $N$  electrones está descrito por la siguiente expresión:

$$H_{so} = \sum_i \zeta(r_i) l_i s_i \quad (1.5.1)$$

donde  $l_i$  y  $s_i$  son los operadores monoparticulares de momento angular y espín.  $\zeta(r_i)$  representa la parte radial de la energía y se conoce como constante de acoplamiento espín-órbita. Como ya hemos discutido en el primer apartado de este capítulo, el hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita  $H_{so}$  debe diagonalizarse en la base de funciones propias de  $H_{ee} + H_{cf}$ , que está formada por combinaciones lineales de múltiples electrostáticos. En consecuencia, la representación matricial de  $H_{so}$  en dicha base se reduce al cálculo de elementos de matriz de la forma:  $\langle \alpha L M_L S M_S | H_{so} | \alpha' L' M_L' S' M_S' \rangle$ . Desarrollando (1.5.1) en función del producto tensorial de dos operadores irreducibles:

$$H_{so} = \sum_{i q} (-1)^q \zeta (s_q^{(1)} l_{-q}^{(1)})_i \quad (1.5.2)$$

$s_i$  y  $l_i$  son operadores tensoriales de orden uno, por lo tan-

to,  $q$  sólo puede tomar valores enteros comprendidos entre 1 y -1. El elemento de matriz del hamiltoniano (1.5.2) sólo es distinto de cero cuando se acoplan estados con tercera componente de espín o (y) momento angular que difieran como máximo en una unidad. Aplicando el teorema de Wigner-Eckart al elemento de matriz del hamiltoniano (1.5.2) se obtiene la siguiente expresión:

$$\langle \alpha L M_1 S M_S | H_{so} | \alpha' L' M_1' S' M_S' \rangle = (-1)^{q+S+L-M_1-M_S} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & q & M_S' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M_1 & -q & M_1' \end{pmatrix} \langle \alpha L S || H_{so} || \alpha' L' S' \rangle \quad (1.5.3)$$

Para calcular el elemento de matriz reducido que interviene en (1.5.3) utilizaremos el operador monoparticular  $v^{(11)}$  que se define como:  $v^{(11)} = u^{(1)} s^{(1)}$ , donde  $u^{(1)}$  es el operador unitario monoparticular de orden uno, el cual se relaciona fácilmente con el operador 1 a través de la expresión:

$$\frac{\langle 1 || 1 || 1 \rangle}{\sqrt{(21+1)(1+1)1}} = \int_{11} = \langle 1 || u^{(1)} || 1 \rangle \quad (1.5.4)$$

Sustituyendo (1.5.4) en (1.5.3) y definiendo el operador  $v^{(11)}$  multielectrónico como suma de operadores  $v^{(11)}$  monoparticulares, se obtiene la expresión final del elemento de matriz (1.5.3):

$$\langle \alpha L M_1 S M_S | H_{SO} | \alpha' L' M_1' S' M_S' \rangle = (-1)^{q+L+S-M_1-M_S} \begin{pmatrix} S & 1 & S' \\ -M_S & q & M_S' \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -M_1 & -q & M_1' \end{pmatrix} \langle \{r\} \rangle_{1^n} (2L+1)(2L'+1) \langle \alpha L S || V^{(11)} || \alpha' L' S' \rangle \quad (1.5.5)$$

donde  $\langle \{r\} \rangle_{1^n}$  es la integral radial del potencial de acoplamiento espín-órbita para la configuración  $1^n$ . Normalmente se conoce como constante de acoplamiento espín-órbita y su valor depende de la capa electrónica considerada. Los valores de la constante de acoplamiento espín-órbita para los iones de metales de transición ( $3d^n$ ) están tabulados en la bibliografía (ver por ejemplo: Abragam 1970).

La reducción del momento angular de un ion debido a efectos de covalencia se puede tener en cuenta introduciendo un parámetro semiempírico  $\alpha$ , menor que la unidad, que disminuye de forma multiplicativa la constante de acoplamiento espín-órbita del ion libre:  $\{r\}'_c = \alpha \{r\}_{ion}$ . Normalmente esta aproximación se considera como válida cuando  $\alpha \gtrsim 0.75$ .

#### 1.6- Hamiltoniano de interacción con el campo magnético

El efecto producido por un campo magnético externo sobre los niveles electrónicos de un ion se puede estudiar en términos del hamiltoniano:

$$H_m = \beta \bar{B} (\bar{L} + g_S \bar{S}) \quad (1.6.1)$$

donde  $\beta$  es el magnetón de Bohr y  $g_s$  la constante giromagnética del espín electrónico. Desarrollando los productos escalares que aparecen en (1.6.1) se obtiene:

$$H_m = \beta B_x (L_x + g_s S_x) + \beta B_y (L_y + g_s S_y) + \beta B_z (L_z + g_s S_z) \quad (1.6.2)$$

y utilizando los siguientes cambios:

$$\begin{aligned} B_z &= B \cos \theta & L_{\pm} &= L_x \pm iL_y \\ B_{\pm} &= B \sin \theta e^{\pm i\psi} & S_{\pm} &= S_x \pm iS_y \end{aligned} \quad (1.6.3)$$

llegamos finalmente a la expresión:

$$H_m = \beta \left[ B_z (L_z + g_s S_z) + \frac{1}{2} B_+ (L_- + g_s S_-) + \frac{1}{2} B_- (L_+ + g_s S_+) \right] \quad (1.6.4)$$

Sustituyendo (1.6.4) en (1.6.1) y haciendo uso de propiedades elementales de los operadores  $L_{\pm}$  y  $S_{\pm}$  se obtiene la expresión final del elemento de matriz del hamiltoniano  $H_m$  en la base de los multipletes electrostáticos:

$$\begin{aligned} \langle \alpha LM_1 SM_S | H_m | \alpha' L' M'_1 S' M'_S \rangle &= \beta \left[ B \cos \theta (M_1 + g_s M_S) \delta_{M_1 M'_1} \delta_{M_S M'_S} \right. \\ &+ \frac{1}{2} B \sin \theta (\cos \psi + i \sin \psi) \left[ \sqrt{L(L+1) - M'_1(M'_1 - 1)} \delta_{M'_1 M_1 + 1} \delta_{M_S M'_S} \right. \\ &+ g_s \sqrt{S(S+1) - M'_S(M'_S - 1)} \delta_{M_1 M'_1} \delta_{M'_S M_S + 1} \left. \right] + \frac{1}{2} B \sin \theta (\cos \psi - \\ &i \sin \psi) \left[ \sqrt{L(L+1) - M'_1(M'_1 + 1)} \delta_{M'_1 M_1 - 1} \delta_{M_S M'_S} + g_s \sqrt{S(S+1) - M'_S(M'_S + 1)} \right. \\ &\left. \delta_{M_1 M'_1} \delta_{M'_S M_S - 1} \right] \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{\alpha\alpha'} \end{aligned} \quad (1.6.5)$$

### 1.7- Momento magnético asociado a un nivel electrónico

Como ya hemos discutido en un apartado precedente, el momento magnético de un nivel electrónico se define como la derivada parcial de la energía del estado respecto al módulo del campo magnético (1.2.2). Sin embargo, este método tiene el inconveniente de que en el caso que no se disponga de expresiones analíticas para los valores propios  $E_i$ , donde la dependencia en el campo magnético esté de forma explícita, se debe calcular la derivada utilizando métodos numéricos. Por desgracia el cálculo de una derivada numérica es una cuestión delicada, ya que la precisión del resultado depende sensiblemente del paso de derivación y del número de puntos empleados. Estos inconvenientes desaconsejan la utilización directa de (1.2.2) cuando exista otro método alternativo. A continuación proponemos un formalismo que permite determinar el momento magnético asociado a un nivel electrónico evitando los problemas anteriores.

Supongamos que  $\psi_1 \dots \psi_n$  es la base de funciones propias del hamiltoniano total  $H$  y  $E_1 \dots E_n$  los valores propios correspondientes; de forma que entre ellos se cumple la relación:

$$H \psi_i = E_i \psi_i \quad (1.7.1)$$

aplicando el operador derivada respecto al módulo del campo magnético a cada lado de la expresión (1.7.1):

$$\frac{\int}{\int |\bar{B}|} H \varphi_i = \frac{\int}{\int |\bar{B}|} E_i \varphi_i = \frac{\int E_i}{\int |\bar{B}|} \varphi_i = -\mu_i \varphi_i \quad (1.7.2)$$

multiplicando a ambos lados de (1.7.2) por la función de onda compleja conjugada iésima:

$$\langle \varphi_i | \frac{\int H}{\int |\bar{B}|} | \varphi_i \rangle = \varphi_i^* (-\mu_i) \varphi_i = -\mu_i ; \quad (1.7.3)$$

Las funciones propias  $\varphi_i$  son combinaciones lineales de las funciones de onda  $\psi_i$  en las que se diagonalizó el hamiltoniano H. Por lo tanto, si escribimos (1.7.3) en función de la base  $\psi_i$  se obtiene:

$$-\mu_i = \left\langle \sum_{j=1}^n \alpha_{ji} \psi_j \middle| \frac{\int H}{\int |\bar{B}|} \middle| \sum_{l=1}^n \alpha_{li} \psi_l \right\rangle = \sum_{j,l} \alpha_{ji}^* \alpha_{li} \langle \psi_j | \frac{\int H}{\int |\bar{B}|} | \psi_l \rangle \quad (1.7.4)$$

esta expresión equivale en notación matricial a:

$$\mu_i = -(\alpha_{1i}^*, \dots, \alpha_{ni}^*) \left( \langle \psi_j | \frac{\int H}{\int |\bar{B}|} | \psi_l \rangle \right) \begin{bmatrix} \alpha_{1i} \\ \vdots \\ \alpha_{ni} \end{bmatrix} ; \quad (1.7.5)$$

donde la expresión central es la representación matricial del operador derivada del hamiltoniano respecto al módulo del campo magnético, en la base antigua  $\psi_i$ . Este operador se calcula fácilmente, ya que H depende explícitamente de  $\bar{B}$  y por lo tanto H se puede derivar analíticamente. La expresión (1.7.5) nos permite determinar el momento magnético asociado

a la función de onda  $\psi_i$  a través de un simple producto de matrices, eludiendo los problemas que conlleva el manejo de derivadas numéricas.

### 1.8- Comparación con el experimento

En los apartados precedentes hemos descrito el formalismo que nos permite calcular la susceptibilidad magnética de un ion en función de una serie de parámetros que dependen del tipo de ion, y de la naturaleza y simetría del entorno en que se encuentra. Estos parámetros son: las integrales de Slater  $F_2$   $F_4$ , las diferencias energéticas  $\epsilon_1$   $\epsilon_2$   $\epsilon_3$  entre los niveles monoparticulares  $3d^1$  (correspondientes a un campo cristalino  $D_{4h}$ ), el parámetro de covalencia  $\alpha$  que afecta a la constante de acoplamiento espín-órbita y por último el módulo y la dirección del campo magnético aplicado para medir la susceptibilidad.

Nuestro objetivo estriba en la determinación de la estructura electrónica de un ion mediante la comparación de la dependencia teórica y experimental de la susceptibilidad magnética con la temperatura. En estas circunstancias, debemos realizar los cálculos descritos para una gran variedad de valores de los parámetros anteriormente citados y finalmente seleccionar el mejor ajuste. Como estamos obligados a proceder en una única dirección, del modelo hacia el experimento, el proceso inevitablemente adopta la forma de prueba y error.

Para simplificar la búsqueda del conjunto de parámetros óptimo, hemos utilizado un algoritmo de mínimos cuadrados de tipo Flechel-Powell. El procedimiento de ajuste necesita como entradas una función teórica  $Y^t(p_1 \dots p_n; x)$  que depende de  $n$  parámetros ajustables y la variable independiente  $x$ , el conjunto de parejas de puntos experimentales  $(Y_i^{\text{exp}}, x_i)$  con su error experimental  $\Delta Y_i$  y las derivadas de la función teórica  $Y^t$  con respecto a los parámetros  $p_k$ . En nuestro caso, la función teórica corresponde al cálculo de la susceptibilidad magnética  $\chi(T)$ , que depende de los parámetros:  $F_2 F_4 \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 \propto \bar{B}$  y de la temperatura como variable independiente. Las derivadas de la función  $\chi(T)$  con respecto a los distintos parámetros  $p_k$  se reemplazan por expresiones incrementales  $(\partial \chi / \partial p_k \rightarrow \Delta \chi / \Delta p_k)$ . Esto es necesario ya que no es posible calcular las derivadas de  $\chi(T)$  de forma analítica. En el ejemplo concreto que tratamos la función a minimizar es:

$$Z = \sum_i \frac{1}{(\Delta \chi_i^{\text{exp}})^2} \left[ \chi(F_2 F_4 \epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 \propto B; T_i) - \chi_i^{\text{exp}}(T_i) \right]^2 \quad (1.8.1)$$

el sumatorio recorre el conjunto de temperaturas a las que ha sido medida la susceptibilidad. Debido a que los errores en la medida de la temperatura no están incluidos en el procedimiento de ajuste, aumentamos el margen de error  $\Delta \chi_i^{\text{exp}}$  para compensar este hecho.

En la práctica, el conjunto de parámetros ajustables se reduce notablemente respecto a los enunciados, ya que algu -

nos se pueden fijar a valores "razonables" , mientras que otros están impuestos por el propio experimento. Por ejemplo, el módulo y la dirección del campo magnético no pueden considerarse parámetros ajustables y son datos que normalmente se conocen a priori. Para las integrales de Slater  $F_2$  y  $F_4$  se pueden tomar valores correspondientes a compuestos afines , sin que esto suponga una variación apreciable en la naturaleza y calidad del ajuste. En muchas ocasiones, incluso los parámetros de campo cristalino  $\epsilon_i$  no son independientes entre sí y diferentes ternas de valores conducen a una estructura de niveles parecida. En estos casos, hay que fijar los parámetros menos significativos a valores compatibles con la simetría puntual y ajustar los restantes. Otra solución alternativa consiste en evaluar los dominios de cada uno de los parámetros para los que se consigue un acuerdo aceptable con el conjunto de medidas experimentales.

Es recomendable realizar un mapa por el método de prueba y error, de los valores de los diversos parámetros que conducen a ajustes aceptables. De esta forma pondremos claramente de manifiesto las posibles dependencias entre ellos y podremos eliminar los que no sean significativos. Hay que tener en cuenta, que un método numérico de mínimos cuadrados sólo puede localizar un mínimo discreto; por lo tanto, para la realización de los mapas citados deberemos inicializar el proceso de búsqueda en puntos distintos del espacio de parámetros. El proceso de construcción del mapa de mínimos loca-

les de la función (1.8.1) nos conduce, en muchos casos, a situaciones similares a la descrita en la Figura 1.2, en la que las dependencias con la temperatura de la susceptibilidad teórica y experimental se cruzan en un punto intermedio. En estas circunstancias, es conveniente definir una función de mérito que sea más sensible que la dada en la ecuación (1.8.1) a pequeños distanciamientos del ajuste ideal. Una posible elección es la función de mérito dada por Gerloch (1983), que tiene la forma siguiente:

$$R = 100 - \left[ \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i^2}{\chi_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{|\delta_i|}{|\chi_i|}} \right]^{1.7} ; \quad (1.8.2)$$

donde  $\delta_i$  son las diferencias entre los valores experimentales y los del modelo teórico, y  $\chi_i$  son los datos experimentales de la susceptibilidad magnética. La función de mérito de la ecuación (1.8.2) está construida de tal manera que un acuerdo perfecto entre el modelo y el experimento corresponde a un valor de R igual a 100, y una discrepancia media del 10% ( $\delta_i / \chi_i \approx 10\%$ ) da aproximadamente  $R \approx 90$ . Por lo tanto, la función de mérito R responde casi linealmente con el error en una región de valores de los parámetros cercana al ajuste ideal.

Utilizando la función dada en la ecuación (1.8.2) podemos construir mapas de nivel para las diferentes parejas de parámetros, que nos permitan identificar las zonas donde exis

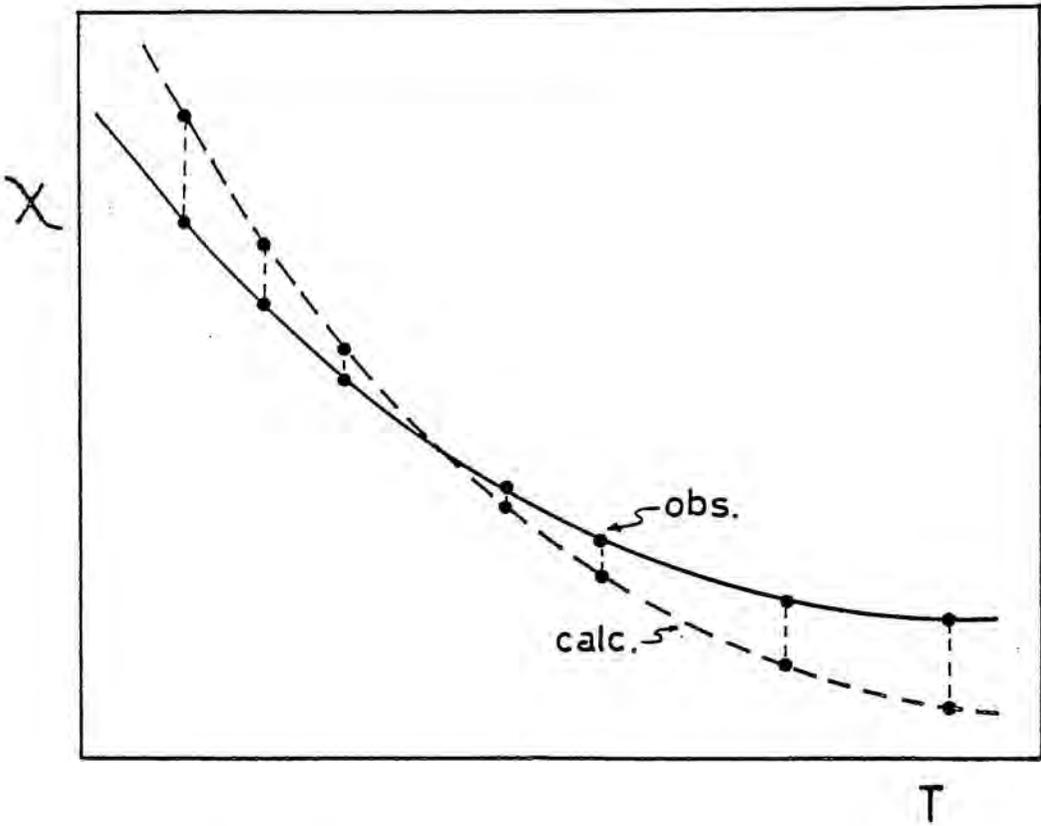


Figura 1.2- Situación en la que es aplicable la función de mérito (1.8.2).

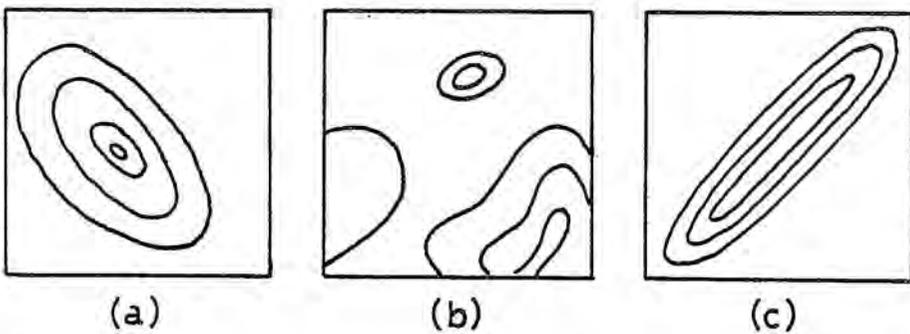


Figura 1.3- Mapas de la función  $R$  definida en (1.8.2). (a) Mínimo bien definido. (b) Existencia de varios mínimos locales. (c) Fuerte correlación entre los dos parámetros.

existen buenos ajustes, y al mismo tiempo, determinar cualquier correlación que pueda haber entre los parámetros. La Figura 1.3 ilustra algunas de las situaciones más frecuentes.

Es obvio, que la elección entre dos ajustes que den funciones de mérito parecidas es arbitraria, y por lo tanto, el empleo de valores de  $R$  o de mapas de nivel debe entenderse como una ayuda y no como un criterio último de selección del mejor ajuste. A menudo, las ambigüedades o correlaciones entre parámetros pueden resolverse utilizando simultáneamente experimentos diferentes.

## APENDICE 1.I

ELEMENTOS DE MATRIZ DEL HAMILTONIANO DE CAMPO CRISTALINO

Los elementos de matriz que hay que calcular para diagonalizar el hamiltoniano de campo cristalino (1.4.6) son de la forma:

$$\langle 1^n \alpha \text{LSM}_1 \text{M}_s \mid V_q^k \mid 1^n \alpha' \text{L}' \text{S}' \text{M}'_1 \text{M}'_s \rangle \quad (1.I.1)$$

donde el operador  $V_q^k$  se puede expresar en función del operador unitario  $U_q^k$  multielectrónico, haciendo uso de una relación de proporcionalidad. El operador unitario multielectrónico  $U_q^k$  de rango  $k$  se define como el sumatorio:

$$U_q^k = \sum_i u_q^k(i) \quad (1.I.2)$$

siendo  $u_q^k(i)$  es el  $i$ ésimo operador unitario monoparticular, definido por la relación:

$$\langle \alpha 1 \parallel u^k \parallel \alpha' 1' \rangle = \delta_{11'} \delta_{\alpha\alpha'} \quad (1.I.3)$$

Para calcular los elementos de matriz (1.I.1) se desacopla la función de onda de un electrón de la configuración  $1^n$ , mediante los coeficientes de parentesco fraccionado, y se hace actuar el operador monoparticular  $u_q^k$  sobre el electrón desacoplado. Debido a que los electrones que forman una

configuración son indistinguibles, el efecto del operador  $U_q^k$  sobre la función de onda  $|1^n \alpha LSM_1 M_S\rangle$  es  $n$  veces el correspondiente al operador  $u_q^k$ . Por lo tanto, el elemento de matriz reducido buscado tiene la siguiente forma:

$$\langle 1^n \alpha LS || U^k || 1^n \alpha' L' S' \rangle = n \sum_{\alpha_1 L_1 S_1} G_{\alpha_1 L_1 S_1}^{\alpha LS} G_{\alpha_1 L_1 S_1}^{\alpha' L' S'}$$

$$\langle 1^{n-1}(\alpha_1 L_1 S_1) 1_n LS || u^k(n) || 1^{n-1}(\alpha_1 L_1 S_1) 1_n L' S' \rangle ; \quad (1.I.4)$$

donde el elemento de matriz reducido puede calcularse según la expresión:

$$\langle 1^{n-1}(\alpha_1 L_1 S_1) 1_n || u^k(n) || 1^{n-1}(\alpha_1 L_1 S_1) 1_n L' S' \rangle =$$

$$(-1)^{L_1+L+1+k} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \begin{Bmatrix} L & K & L' \\ 1 & L' & 1 \end{Bmatrix} \quad (1.I.5)$$

Sustituyendo (1.I.5) en (1.I.4) obtenemos la expresión final para el elemento de matriz reducido:

$$\langle 1^n \alpha LS || U^k || 1^n \alpha' L' S' \rangle = n \sum_{\alpha_1 L_1 S_1} G_{\alpha_1 L_1 S_1}^{\alpha LS} G_{\alpha_1 L_1 S_1}^{\alpha' L' S'}$$

$$(-1)^{L_1+1+L+k} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \begin{Bmatrix} L & K & L' \\ 1 & L' & 1 \end{Bmatrix} \quad (1.I.6)$$

A partir de la expresión (1.I.6) se pueden calcular los elementos de matriz reducidos de los operadores  $V_q^k$  que intervienen en el potencial de campo cristalino (1.4.6).

Para evaluar la expresión (1.1.6) hemos construido un programa de ordenador en lenguaje Fortran. Este programa maneja únicamente variables enteras, y en consecuencia, produce resultados analíticos en su forma más simplificada. El método para realizar este tipo de cálculos consiste en escribir un número entero como un producto de factores primos. En nuestro programa, un número entero se representa mediante un vector de 32 componentes, donde cada una de ellas indica el exponente de uno de los 32 primeros números primos. Además, se utilizan otras dos variables enteras auxiliares; una indica el signo y la otra el producto de los posibles factores primos restantes no incluidos entre los 32 primeros. De esta forma, las operaciones de simplificación entre los términos que constituyen una expresión algebraica se reducen a sumas o restas de los exponentes que representan los números enteros implicados.

La principal ventaja del método radica en que cualquier cálculo parcial se realiza con expresiones simplificadas, evitando las operaciones entre números muy grandes que podrían introducir errores importantes en el resultado final, e incluso producir problemas de "overflow". Por otro lado, nuestro método permite calcular números factoriales hasta  $(131)!$ , hecho que no sería posible en una representación en coma flotante.

El programa necesita las siguientes entradas: los números cuánticos de los multipletes electrostáticos correspondientes a la configuración electrónica estudiada, los coeficientes de parentesco fraccionado y el valor de  $k$  del operador  $U_q^k$  unitario.

Como ejemplo, incluimos a continuación los elementos de matriz reducidos del operador  $V^4$  (1.4.6) para las configuraciones  $d^4$  y  $d^5$ , calculados mediante el programa anterior.

	$^3P_2$	$^3P_4$	$^3D_4$	$^3F_2$	$^3F_4$	$^3G_4$	$^3H_4$
$^3P_2$	0	0	0	-2/5	10	-6/5	-44/5
$^3P_4$	0	0	0	20/7	-1/140	867/140	22/35
$^3D_4$	0	0	-121/49	-40/7	-45/14	297/198	-22/7
$^3F_2$	-2/5	20/7	40/7	-11/5	0	528/35	572/35
$^3F_4$	10	-1/140	45/14	0	99/20	-33/140	-1287/140
$^3G_4$	6/5	-867/140	297/198	-528/35	33/140	-11583/980	429/140
$^3H_4$	-44/5	22/35	22/7	572/35	-1287/140	-429/140	572/35

	$^1S_0$	$^1S_4$	$^1D_2$	$^1D_4$	$^1F_4$	$^1G_2$	$^1G_4$	$^1I_4$
$^1S_0$	0	0	0	0	0	54/5	0	0
$^1S_4$	0	0	0	0	0	-10/7	88/35	0
$^1D_2$	0	0	16/49	200/49	-14	110/49	10/49	-52/7
$^1D_4$	0	0	200/49	-256/49	-1/28	-220/49	-845/196	26/7
$^1F_4$	0	0	14	1/28	-11/20	0	405/28	91/20
$^1G_2$	54/5	-10/7	110/49	-220/49	0	143/245	-1040/49	260/7
$^1G_4$	0	88/35	10/49	-845/196	-405/28	-1040/49	3757/10780	-1625/308
$^1I_4$	0	0	-52/7	26/7	-91/20	260/7	-1625/308	-1768/55

Elementos de matriz del operador  $V^4$  para la configuración  $d^4$ .  
 Todos los elementos de matriz están afectados por una raíz cuadrada no incluida en la Tabla. Por ejemplo, -14 debe leerse  $-(14)^{1/2}$ . El elemento de matriz que afecta al multiplete  $^5D_4$  es:  $\langle ^5D_4 || V^4 || ^5D_4 \rangle = -9$ .

$4P_3$	$4D_5$	$4F_3$	$4G_5$
0	3	0	0
$4D_5$	0	64/7	0
$4F_3$	0	-64/7	90/7
$4G_5$	0	-90/7	0

$2S_5$	$2P_3$	$2D_1$	$2D_3$	$2D_5$	$2F_3$	$2F_5$	$2G_3$	$2G_5$	$2H_3$	$2I_5$
0	0	0	0	0	0	0	24/7	0	0	0
$2P_3$	0	0	0	0	0	81/28	0	99/28	0	0
$2D_1$	0	0	-25/7	0	-10	0	66/7	0	22	0
$2D_3$	0	-25/7	0	200/49	0	-121/14	0	405/98	0	52/7
$2D_5$	0	0	200/49	0	-35/4	0	-33/196	0	44/7	0
$2F_3$	0	10	0	35/4	0	-11/4	0	63/4	0	-91/4
$2F_5$	0	81/28	121/14	0	-11/4	0	297/28	0	-143/28	0
$2G_3$	24/7	66/7	0	-33/196	0	-297/28	0	-3159/196	0	-39/28
$2G_5$	0	-99/28	405/98	0	-63/4	0	-3159/196	0	-117/28	0
$2H_3$	0	-22	0	-44/7	0	-143/28	0	117/28	0	-52
$2I_5$	0	0	52/7	0	91/4	0	-39/28	0	52	0

Elementos de matriz del operador  $V^4$  para la configuración  $d^5$ .

## CAPITULO 2

FTALOCIANINAS2.1- Ftalocianinas de metales de transición

Las ftalocianinas de metales transición constituyen una familia de sustancias muy interesante debido a sus analogías estructurales con las porfirinas naturales (hemoproteínas, clorofila etc...) y sus importantes aplicaciones industriales. Esta afinidad estructural convierte a los derivados de las ftalocianinas en buenos modelos moleculares en los que se pueden simular procesos biológicos más complejos (Berezin 1981). Como ejemplo, citaremos la simulación del comportamiento de la clorofila durante el proceso de fotosíntesis, propuesto por Terenin (1951). Las ftalocianinas y compuestos relacionados tienen muchas aplicaciones en la industria. Su extrema estabilidad térmica, resistencia a la luz, insolubilidad en muchos solventes, resistencia a muchos ácidos y bases, y su intensidad de color las convierten en sustancias ideales para el empleo como colorantes industriales. Otros factores que hacen interesante el estudio de las ftalocianinas, además de sus propiedades como colorantes, son: la capacidad de comportarse como buenos catalizadores (Darwent et al 1982, Hanke 1969) y la elevada conductividad eléctrica que presentan algunos de sus derivados (Haak et al 1963, Wolf 1963, Mitulla et al 1980). Todas estas propiedades es -

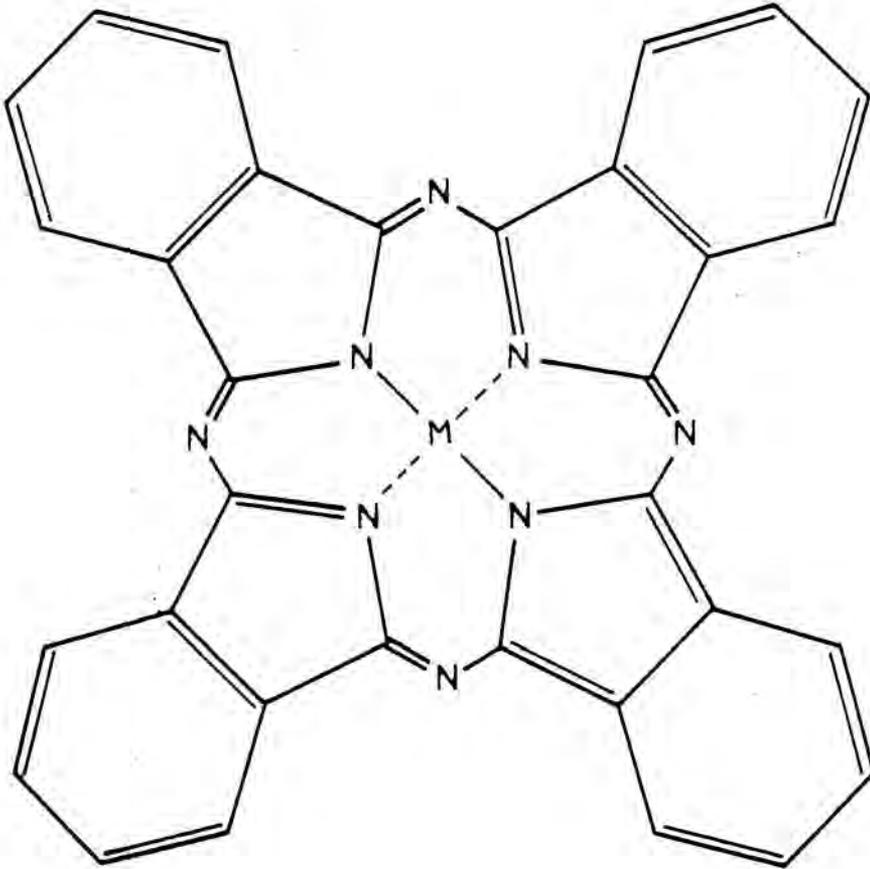


Figura 2.1- Estructura molecular de la ftalocianina.

tan fuertemente relacionadas con el cation que ocupa la posición central de la molécula y su estructura electrónica (ver por ejemplo: Blomquist et al 1981).

En las metaloporfirinas en general y en las ftalocianinas en particular, el átomo central desplaza dos iones de hidrógeno del plano de la porfirina, y se coordina a los cuatro nitrógenos centrales. De esta forma, el átomo central se encuentra en una geometría local plano-cuadrada ( $D_{4h}$ ) y sometido a un campo eléctrico simétrico, generado por los cuatro nitrógenos del plano pirrólico con los que forma enlaces donador aceptor casi equivalentes. Es por ello, que las ftalocianinas ofrecen una oportunidad casi única para estudiar diversas propiedades físicas de un considerable número de metales de transición en una coordinación plano-cuadrada.

Una característica común a todas las metaloporfirinas es la elevada rigidez de la molécula. Este hecho está motivado por la estructura planar del gran anillo pirrólico, que condiciona al catión central a ligarse al resto de la molécula a través de orbitales  $\pi$  que interaccionan fuertemente con la totalidad del anillo. Esta rigidez del macrociclo junto al sólido anclaje del metal en la molécula dan lugar a una estructura muy estable.

Otra propiedad común al grupo de las metaloporfirinas es su elevada capacidad para enlazarse con distintos ligan -

dos según la dirección z perpendicular al plano de la molécula, que pasa a través del átomo central. Esta importante propiedad es la responsable del transporte de oxígeno en la hemoglobina de la sangre, de los fenómenos de catálisis en las ftalocianinas y de la función clorofílica en las plantas. La afinidad de enlace de las metaloporfirinas con otros ligandos depende de la estructura electrónica del catión central. De ahí la importancia que tiene relacionar ésta con las diversas funciones catalizadoras de las metaloporfirinas naturales (clorofila, hemoproteínas...) o sintéticas (ftalocianinas). La comprensión de estos fenómenos puede contribuir a la obtención de nuevas metaloporfirinas que sean comparables a los biocatalizadores naturales e incluso los superen. Por ejemplo, sustituyentes de la sangre, fotoestabilizadores, nuevos catalizadores más efectivos, semiconductores orgánicos, pigmentos etc...

El problema principal a resolver, para una mejor comprensión de los fenómenos de catálisis que tienen relación con las metaloporfirinas, radica en explicar el papel que juega el átomo central en las propiedades de la molécula, y en particular, como se relaciona la estructura electrónica de éste con la capacidad catalizadora.

En este trabajo vamos a determinar la estructura electrónica de algunas ftalocianinas de metales de transición a través de sus propiedades magnéticas.

## 2.2- Ftalocianina de hierro (PcFe)

### 2.2.1- Introducción

La ftalocianina de hierro es un derivado de la ftalo - cianina libre, en la que los dos hidrógenos centrales han si - do sustituidos por un ion de Fe(II). Presenta una elevada es - tabilidad térmica y tradicionalmente ha sido empleada como pigmento en fotografía. La determinación de la estructura electrónica del catión Fe(II) en la PcFe es de considerable interés ya que algunas propiedades físicas importantes del compuesto, tal como la eficiencia de catálisis, dependen de ella (Blomquist et al 1981). A pesar de que en la actualidad se dispone de un gran número de resultados experimentales obtenidos a partir de diversas técnicas (espectroscopia Mós - sbauer, absorción óptica, ESR, susceptibilidad magnética, den - sidades electrónicas obtenidas por difracción de rayos X...) (Klemm et al 1935, Orgel 1956, Lever 1965, Dale et al 1968, Dézsi et al 1969, Barraclough et al 1970, Dale 1974, Greno - ble et al 1971, Stillman et al 1974, Berkovitch-Yellin 1981 y Coppens et al 1983) muchas cuestiones importantes referi - das a la estructura electrónica del catión central están to - davía por resolver. El problema principal consiste en encon - trar una estructura electrónica para el Fe(II) que sea compa - tible con el máximo de resultados experimentales. El poco frecuente entorno plano-cuadrado en el que se encuentra el Fe(II) en la PcFe , y el acoplamiento espín-órbita,

pueden causar la aparición de niveles excitados a sólo algunos centenares de  $\text{cm}^{-1}$  del fundamental, dificultando con ello la interpretación de los resultados experimentales.

En este trabajo, presentamos nuevas medidas de la susceptibilidad magnética, que junto a medidas de la dependencia del desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura (Molins 1985 y Labarta et al 1984) han sido utilizadas simultáneamente para determinar los parámetros de campo cristalino y los niveles electrónicos inferiores del catión  $\text{Fe(II)}$  central. El empleo conjunto de las dos técnicas conduce a una más única determinación de la estructura electrónica que en el caso de utilizar una de ellas por separado.

### 2.2.2- Resultados experimentales

La  $\text{PcFe}$  usada en este trabajo se obtuvo de Eastman Kodak Co., y no se realizaron purificaciones posteriores.

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza de tipo Faraday con campos de hasta 8000 Oe y en un rango de temperaturas comprendido entre 78K y 300K. Las muestras se colocaron en pequeños recipientes de plástico bien cerrados, para evitar la posible absorción de humedad, dado el elevado carácter higroscópico de la  $\text{PcFe}$ . La estabilidad en temperatura de nuestro montaje experimental es de aproximadamente +1K. En la Tabla 2.1 se recogen los resulta-

T(K)	$\chi_M + 290$ ( $10^{-6}$ cm <sup>3</sup> /mol)
272.5	6536
258.	6877
243.	7274
232.	7558
221.5	7956
213.	8240
206.	8467
197.5	8751
190.	9148
185.	9376
179.5	9659
170.	10170
163.	10625
160.	10909
154.	11136
149.	11363
142.	12044
137.	12385
125.	13521
114.	14600
107.	15451
103.	16190
89.	18461

Tabla 2.1- Resultados experimentales de  $\chi'_M(T)$  para la PcFe.

dos de las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. La corrección diamagnética, debida al efecto de los iones no magnéticos de la molécula, ha sido estimada en  $2.90 \cdot 10^{-4}$  emu/mol, en buen acuerdo con Lever (1965). Nuestros resultados experimentales están afectados de un 5% de error como mucho. El resto de medidas magnéticas utilizadas en este trabajo se obtuvieron de la bibliografía (Dale et al 1968).

El espectro Mössbauer de la PcFe consiste en un desdoblamiento cuadrupolar simple, con un  $\Delta EQ$  que varía con la temperatura (Figura 2.2). Las medidas de desdoblamiento cuadrupolar en función de la temperatura, en el rango comprendido entre 80K y 300K, fueron realizadas en nuestro laboratorio por Molins (1985). El resto de medidas de  $\Delta EQ(T)$  que hemos utilizado, conjuntamente con los datos de susceptibilidad magnética, para obtener la estructura electrónica del Fe(II), provienen de la bibliografía (Dale et al 1968, Dézsi et al 1969, Fluck y Taube 1970).

### 2.2.3- Susceptibilidad magnética del Fe(II) en la PcFe

El hamiltoniano  $H' = H_{ee} + H_{cf}$ , descrito en el capítulo 1, se diagonaliza en la base formada por los 16 multipletes electrostáticos correspondientes a la capa incompleta  $3d^6$ . Como resultado de dicha diagonalización se obtienen las siguientes funciones de onda correspondientes a las energías

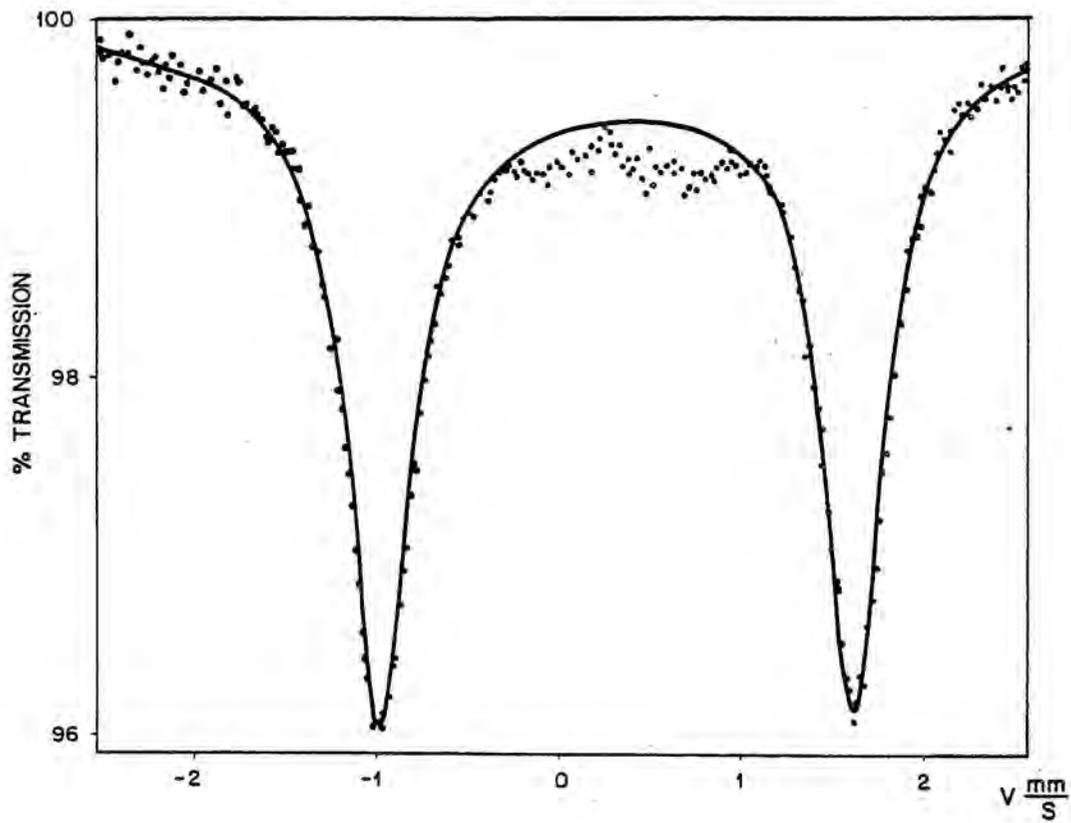


Figura 2.2- Espectro Mössbauer de la PcFe a 250K.

más bajas:

$${}^3E_g, {}^3A_{2g}, {}^5A_{1g}, {}^5E_g, {}^3B_{2g}, {}^5B_{2g} \text{ y } {}^1A_{1g} \quad (2.2.3.1)$$

donde el superíndice denota la multiplicidad de espín y las letras mayúsculas la simetría de la parte angular de las funciones de onda. Este es el conjunto de niveles más bajos que aparecen para valores razonables de los parámetros de campo cristalino  $\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3$ , compatibles con los esperados en este tipo de compuestos (Zerner et al 1966).

En la base reducida (2.2.3.1) se rediagonaliza el hamiltoniano completo  $H$ , que incluye los términos de acoplamiento espín-órbita e interacción con el campo magnético externo  $\bar{B}$ . La constante de acoplamiento  $\zeta$  para el ion Fe(II) en la PcFe se puede escribir en función de la del ion libre ( $\zeta_0 = 411 \text{ cm}^{-1}$ ), multiplicando por un parámetro  $\alpha$  que da cuenta de la reducción del momento angular, debida al grado de covalencia de los enlaces del ion con el resto de la molécula. Nosotros hemos tomado  $\alpha = 0.75$ , de acuerdo con las estimaciones de Dale et al (1968). En sustancias afines a la PcFe, como por ejemplo las hemoproteínas de Fe(II) se han encontrado valores de  $\alpha$  entre 0.75 y 0.85 (Eicher et al 1969, Bade et al 1976). Hay que tener en cuenta, que el modelo que estamos utilizando para calcular los estados electrónicos del Fe(II), incluye únicamente orbitales atómicos, y en consecuencia sólo es aplicable cuando el carácter de los enlaces del Fe(II) con el resto de la molécula es mayoritariamente

te iónico. Los efectos de covalencia se incluyen en el parámetro empírico  $\alpha$ . Por último, mediante las ecuaciones (1.2.6) y (1.7.5) se calcula la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura.

Paralelamente al cálculo descrito se desarrolló un formalismo teórico que permite calcular la dependencia con la temperatura del desdoblamiento cuadrupolar, correspondiente a una configuración electrónica determinada (Molins 1985).

#### 2.2.4- Discusión de los resultados

La función teórica que hemos utilizado en el proceso de ajuste es una combinación de las funciones para la susceptibilidad  $\chi$  y el desdoblamiento cuadrupolar  $\Delta EQ$ , descritas en el apartado anterior. De forma análoga a (1.8.1) hemos definido una función error que viene dada por la siguiente expresión:

$$Z = W_{\chi} \sum_i \left[ \chi_i(\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 \alpha \bar{B} T_i) - \chi_i^{\text{exp}}(T_i) \right]^2 / (\Delta \chi_i)^2 + W_{\Delta EQ} \sum_i \left[ \Delta EQ_i(\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3 \alpha q_{lat} \chi_{\infty} T_i) - \Delta EQ_i^{\text{exp}} \right]^2 / (\Delta \Delta EQ_i)^2 \quad (2.2.4.1)$$

donde  $W_{\chi}$  y  $W_{\Delta EQ}$  son los pesos que fijan la importancia relativa de los datos de susceptibilidad respecto a los de  $\Delta EQ$ , y hacen posible su ajuste simultáneo. Los valores de  $W_{\chi}$  y  $W_{\Delta EQ}$  se eligen en función del número de puntos que contienen

los dos conjuntos de datos experimentales y de sus valores relativos.

Los parámetros ajustables utilizados en el afinamiento de la susceptibilidad son las diferencias energéticas  $\xi_i$  ( $i=1,2,3$ ) entre los estados monoparticulares  $3d^1$ . El resto de parámetros se fijaron a valores razonables para este tipo de compuestos, y han sido ampliamente discutidos en la bibliografía (Zerner et al 1966, Dale et al 1968, Eicher et al 1969). En las Figuras 2.3 , 2.4 y la Tabla 2.2 se recogen los resultados correspondientes al mejor ajuste, con una estimación del margen de fiabilidad de los parámetros encontrados. Las relaciones existentes entre los parámetros  $\xi_i$  ( $i=1,2,3$ ) , obtenidos del ajuste simultáneo de  $\chi(T)$  y  $\Delta EQ(T)$ , y los valores propios del hamiltoniano total, nos permite obtener el esquema de niveles del ion central Fe(II). En nuestros cálculos hemos determinado las energías de los niveles electrónicos resultantes de las funciones de onda  $^5A_{1g}$ ,  $^3A_{2g}$ ,  $^3E_g$ ,  $^5B_{2g}$  y  $^1A_{1g}$  , después de aplicar el hamiltoniano completo (1.2.1). El caracter del nuevo conjunto de niveles inferiores está casi completamente determinado por las funciones  $^5A_{1g}$ ,  $^3A_{2g}$  y  $^3E_g$ , las cuales, prácticamente no se mezclan con los niveles superiores  $^5B_{2g}$ ,  $^1A_{1g}$ ,  $^5E_g$  y  $^3B_{2g}$ , debido en parte a la diferencia energética entre los dos grupos de niveles. En consecuencia, en el rango de temperaturas entre 0K y 300K las propiedades magnéticas de la PcFe dependen esencialmente de las funciones de onda  $^3E_g$ ,  $^3A_{2g}$  y  $^5A_{1g}$ . En la Figura 2.5 se mues

$\xi_1 = - 2279 \pm 2000$	$E(^3E_g) = 0^*$
$\xi_2 = - 2776 \pm 2000$	$E(^3A_{2g}) = 169 \pm 10$
$\xi_3 = 18173 \pm 50$	$E(^5A_{1g}) = 204 \pm 10$
	$E(^5E_g) = 751 \pm 100$
	$E(^3B_{2g}) = 2807$
	$E(^5B_{2g}) = 2980$
	$E(^1A_{1g}) = 7150$

(\*) Fijado arbitrariamente.

Tabla 2.2- Parámetros de campo cristalino y energías de los niveles multielectrónicos deducidos del ajuste simultáneo de  $\chi'_M(T)$  y  $\Delta EQ(T)$ . Todas las magnitudes se indican en  $\text{cm}^{-1}$ .

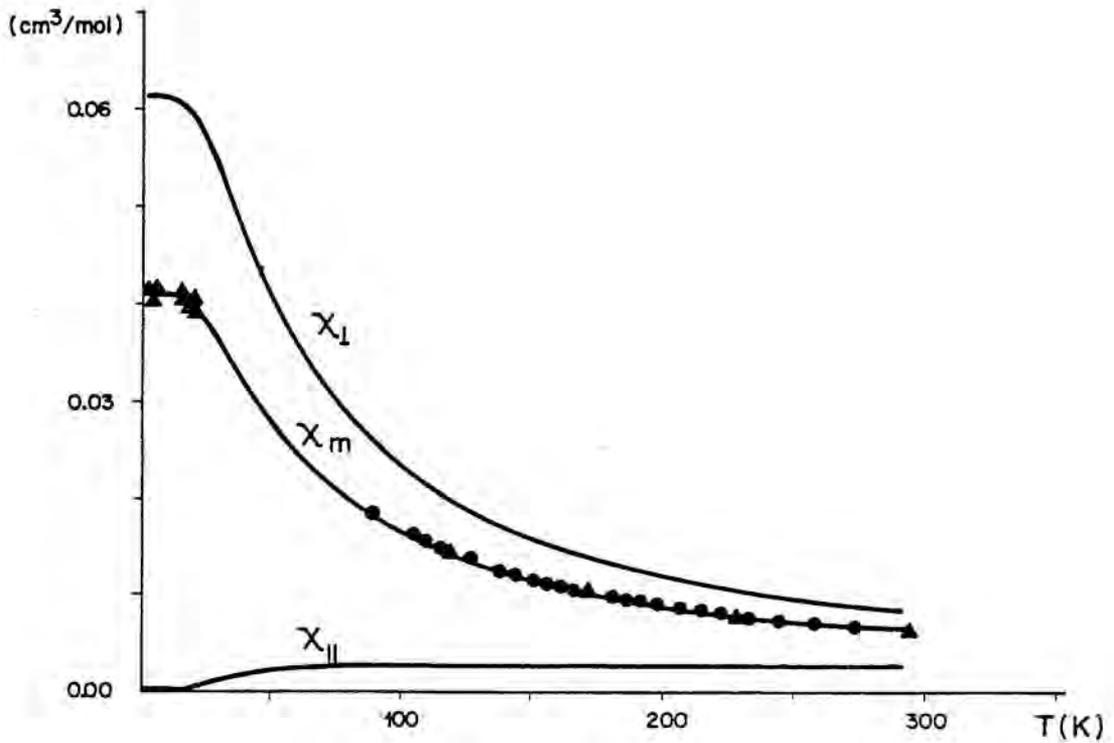


Figura 2.3- Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para la PcFe. (▲) Dale et al 1968, (●) Labarta et al 1984. Las líneas continuas corresponden a la simulación teórica.

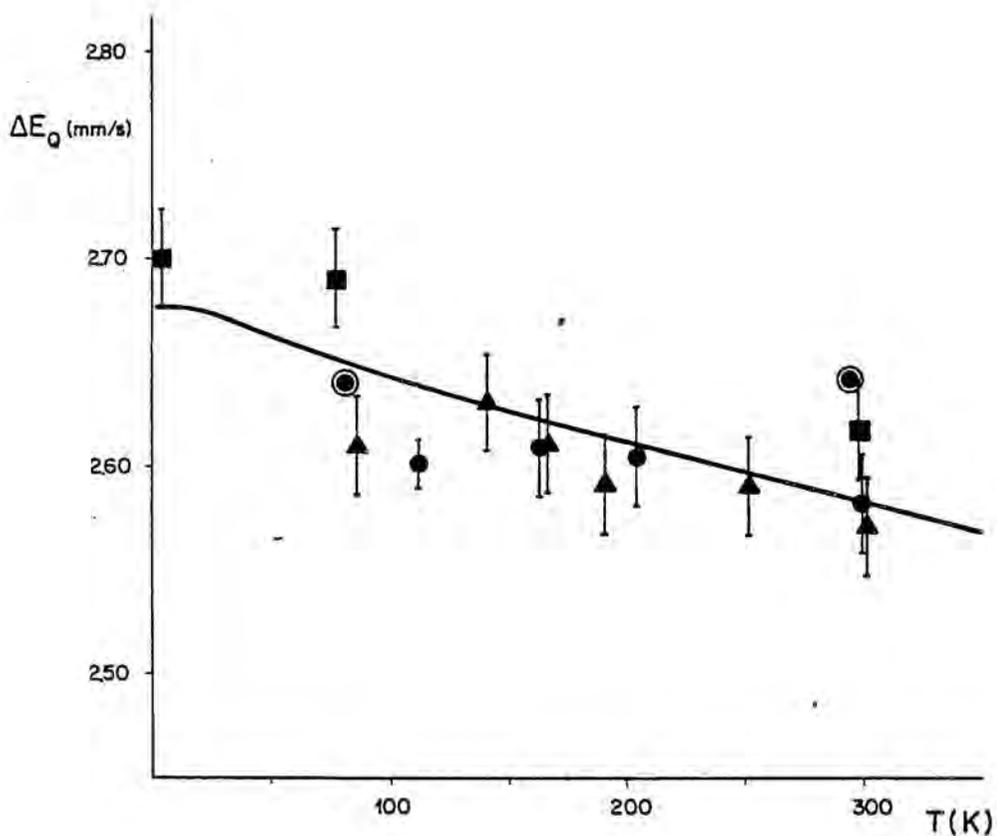


Figura 2.4- Dependencia del desdoblamiento cuadrupolar con la temperatura. (■) Dale et al 1968, (●) Dezsi et al 1969, (●) Fluck et al 1970 y (▲) Molins 1985. La línea continua representa el cálculo teórico.

tra la disposición final de estos tres niveles. Estos niveles de energía más baja, se desdoblan por efecto del acoplamiento espín-órbita en los diez términos que aparecen en la Figura 2.5; donde los números entre paréntesis indican la multiplicidad de cada nivel. Las líneas continuas que unen niveles de cada grupo, indican una fuerte componente del nivel correspondiente a la izquierda del gráfico; las discontinuas una contribución más débil.

En la Tabla 2.3 se recogen los valores de la magnetización del nivel fundamental y de los dos primeros niveles excitados obtenidos de nuestros cálculos, y se comparan con los mismos parámetros deducidos a partir de un modelo de espín efectivo  $s = 1$  propuesto por Dale et al (1968). La similitud entre los parámetros magnéticos, la separación energética e incluso la multiplicidad de los niveles, para los dos modelos, parece indicar que la estructura electrónica que hemos obtenido se comporta, a bajas temperaturas, como si se tratase de un nivel de espín igual a uno. En efecto, como se puede ver en la Figura 2.5 las contribuciones más importantes al singlete fundamental provienen del estado  ${}^3A_{2g}$ , mientras que para el primer nivel excitado corresponden a los niveles  ${}^3E_g$  y  ${}^3A_{2g}$ . Por lo tanto, si despreciamos efectos de segundo orden el espín del singlete fundamental y del primer doblete excitado es igual a uno. Suponiendo que el momento angular está "quenched", el conjunto de los tres primeros niveles del Fe(II) en la PcFe se comporta, en primera aproxima

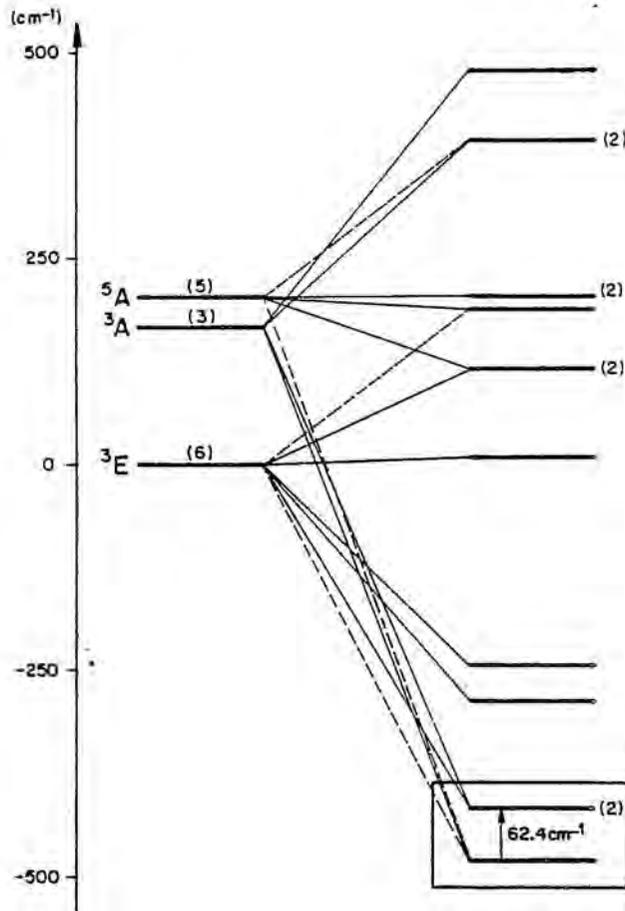


Figura 2.5- Disposición final de los tres niveles más bajos en energía de la PcFe (ver texto).

(BM)		(cm <sup>-1</sup> )
$\mu_{1\parallel} = 0.166 \times 10^{-3}$	$\mu_{1\perp} = 0.0878$	E = 0
$\mu_{2\parallel} = 1.07$	$\mu_{2\perp} = 0.01$	E = 62.4
$\mu_{3\parallel} = -1.07$	$\mu_{3\perp} = -0.0675$	E = 62.4

Tabla 2.3a- Parámetros magnéticos de los tres primeros niveles de la Figura 2.5.

(BM)		(cm <sup>-1</sup> )
$\mu_{1\parallel} = 0$	$\mu_{1\perp} = 0.0874$	E = 0
$\mu_{2\parallel} = 1.93$	$\mu_{2\perp} = 0$	E = 69.9
$\mu_{3\parallel} = -1.93$	$\mu_{3\perp} = -0.0874$	E = 69.9

Tabla 2.3b- Parámetros magnéticos deducidos del modelo de espín efectivo (S = 1), propuesto por Dale et al (1968).

ción, como si proviniesen del desdoblamiento por efecto del acoplamiento espín-órbita de un nivel de espín igual a uno. Esto explica la similitud entre los parámetros encontrados por Dale a través de un modelo simplificado de espín efectivo y nuestros resultados obtenidos a partir de un cálculo donde se utilizaron estados multielectrónicos para el Fe(II).

A muy baja temperatura las propiedades magnéticas de la  $\text{PcFe}$  están casi totalmente caracterizadas por el estado singlete fundamental. De hecho, la no degeneración del estado fundamental y la separación de  $62.4 \text{ cm}^{-1}$  con el primer doblete excitado explican el "plateau" observado, por debajo de 20K, en las dependencias de la susceptibilidad y del  $\Delta E_Q$  con la temperatura. En este rango de temperaturas solamente el primer nivel contribuye a la magnetización del ion, siendo ésta constante con la temperatura hasta que no se empiezan a poblar los primeros estados excitados. La existencia de un singlete como nivel fundamental, también, explica que no se haya observado señal en experimentos de ESR (Guzy et al 1969). La gran diferencia de energía con el primer estado excitado hace que sea muy difícil producir y detectar señales de ESR en la  $\text{PcFe}$ .

Como consecuencia de esta estructura electrónica particular, la extrapolación de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura  $\chi^{-1}(T)$  hacia temperatura cero da una temperatura de Curie-Weiss alrededor de +7K. En este

caso, el valor de  $\theta$  no se relaciona con la existencia de una interacción magnética débil entre los cationes ferrosos, sino que es producto de la existencia de un singlete como nivel fundamental.

Es interesante comparar los resultados de campo cristalino presentados aquí con las descripciones semiempíricas de la estructura electrónica de la PcFe, basadas en orbitales moleculares. El ordenamiento de los orbitales d propuesto por Tatsumi y Hoffman (1981) para el grupo  $\text{FeN}_4$  con sólo interacciones  $\sigma$ , produce la configuración fundamental  $(b_{2g})^2 (a_{1g})^2 (e_g)^2$ , la cual conduce a un nivel fundamental  ${}^3A_{2g}$ . Cuando se consideran las interacciones de los orbitales 3d con el sistema  $\pi$  del macrociclo (Schaffer et al 1973), se estabiliza el orbital  $e_g$ , mientras que sucede lo contrario con el orbital  $b_{2g}$ . Nuestros resultados para el hamiltoniano  $H' = H_{ee} + H_{cf}$  presentan un estado fundamental  ${}^3E_g$  correspondiente a la configuración  $(a_{1g})^2 (e_g)^3 (b_{2g})^1$ , la cual es claramente intermedia entre los cálculos realizados con orbitales  $\sigma$  y  $\sigma + \pi$ . Este resultado significa, probablemente, que los cálculos con orbitales moleculares para el sistema extendido sobreestiman las interacciones  $\pi$  entre el metal y los ligandos.

Por otro lado, no fue posible encontrar ningún conjunto de parámetros  $\epsilon_i$  que reprodujeran simultáneamente las dependencias con la temperatura de las susceptibilidades según

las direcciones paralela y perpendicular  $\chi_{\parallel}$   $\chi_{\perp}$  de la molé - cula, medidas por Barraclough et al (1970). Este hecho, posi - blemente sea una consecuencia de la disposición particular de las moléculas en el sólido (Dale et al 1974), la cual pue - de introducir dificultades importantes en la determinación experimental de las susceptibilidades  $\chi_{\parallel}$  y  $\chi_{\perp}$ . En la Figu - ra 2.6 se comparan las dependencias con la temperatura de las susceptibilidades  $\chi_{\parallel}$  y  $\chi_{\perp}$  correspondientes a los parámetros de la Tabla 2.2 y a los resultados de Barraclough et al(1970). Es posible que el desacuerdo observado en la Figura 2.6 sea debido a que los datos experimentales de  $\chi_{\parallel}$  y  $\chi_{\perp}$  no son in - dependientes entre si, dado que las moléculas se empaquetan formando un ángulo de casi 90°. Esta mezcla de las componen - tes principales del tensor susceptibilidad da como resultado que las susceptibilidades experimentales  $\chi_{\parallel}$  y  $\chi_{\perp}$  sean más parecidas al valor de la susceptibilidad promedio  $\chi'_{M}$ , tal como se puede ver en la Figura 2.6.

Los errores relativamente grandes de los parámetros de campo cristalino  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  (Tabla 2.2) no afectan a la dis - posición final de los estados más bajos en energía, y única - mente reflejan la fuerte dependencia que existe entre ambos. Teniendo en cuenta, que el parámetro  $\epsilon_2$  (diferencia energé - tica entre los estados  $d_{xy}$  y  $d_z^2$ , Figura 1.1) es indicativo del grado de interacción del ion central con los ligandos si - tuados según el eje z de la molécula, podemos comparar cuali - tativamente los valores de  $\epsilon_2$  obtenidos por Eicher et al

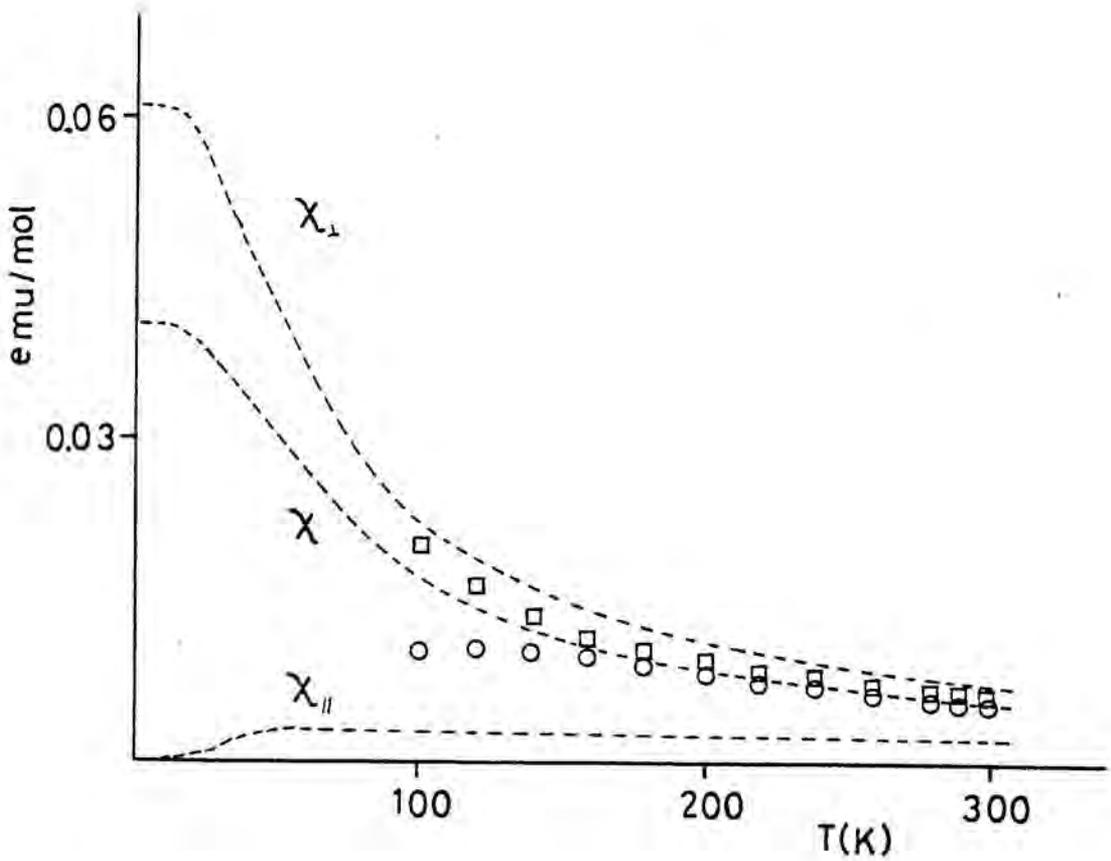


Figura 2.6- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad paralela y perpendicular de la PcFe (Barraclough et al 1970). La notación es como sigue: (○) susceptibilidad paralela, (◻) susceptibilidad perpendicular. Las líneas discontinuas representan la simulación teórica con los parámetros de la Tabla 2.2.

(1976) para algunas hemoproteínas de Fe(II), con los valores correspondientes a la PcFe. En las hemoproteínas estudiadas por Eicher et al los valores de  $\epsilon_2$  están comprendidos entre 8000 y 9000  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en la PcFe es sensiblemente menor, como cabría esperar de la ausencia de ligandos según la dirección z de la molécula. Por el contrario, el parámetro  $\epsilon_3$  es similar en ambos tipos de compuestos, lo cual está relacionado con las analogías existentes entre los entornos en el plano XY del ion Fe(II) para los dos tipos de moléculas. Siguiendo la comparación con las hemoproteínas, observamos que los parámetros  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  son negativos en la PcFe. Si recordamos que la componente tetragonal del hamiltoniano (1.4.6) es proporcional a  $\epsilon_3 - \epsilon_2 - \epsilon_1$ , podemos deducir que la componente tetragonal es más grande en la PcFe que en las hemoproteínas, lo que es consistente con la mayor distorsión tetragonal de la PcFe, en la que no hay ligandos según el eje z.

En un trabajo reciente Coppens et al (1983) determinan el nivel fundamental del Fe(II) en la PcFe a partir de medidas precisas de la densidad electrónica alrededor del ion Fe(II), obtenidas a partir de medidas de difracción de rayos X en monocristales a baja temperatura. En este trabajo, se concluye que el nivel fundamental debe ser una mezcla de los estados  ${}^3E_g$  y  ${}^3A_{2g}$ , en buen acuerdo con nuestros resultados.

## 2.3- Ftalocianina de manganeso (PcMn)

### 2.3.1- Introducción

La interpretación de las propiedades magnéticas y la determinación de la estructura electrónica de la ftalocianina de manganeso (abreviada PcMn) es muy interesante dada la similitud de esta molécula con algunas hemoproteínas de  $\text{Fe}^{3+}$ . El catión central de la PcMn es un ion  $\text{Mn(II)}$  con una capa incompleta  $3d^5$ . El  $\text{Mn(II)}$  normalmente se encuentra en estados de alto espín ( $S = 5/2$ ), y en algunos casos en estados de espín intermedio ( $S = 3/2$ ), dependiendo de la intensidad del campo cristalino que rodea al catión.

Se han realizado muchos intentos, a partir de diferentes técnicas, con el fin de deducir la estructura electrónica del catión  $\text{Mn(II)}$  en la PcMn (Ingram et al 1963, Engelsma et al 1962, Barraclough et al 1970 y 1974, Lever 1965). Probablemente, los trabajos más significativos en este sentido son los de Barraclough et al (1970 y 1974), en los que a partir de medidas de la dependencia con la temperatura de las susceptibilidades paralela, perpendicular y promedio, proponen un nivel de espín  $3/2$  como estado fundamental del ion  $\text{Mn(II)}$ . El comportamiento magnético a baja temperatura se interpreta en términos de un modelo de Ising unidimensional que reproduce bastante bien los datos de susceptibilidad magnética en la dirección perpendicular.

En este trabajo, se analizan los datos publicados por Lever (1965) y Barraclough et al (1970) de forma diferente a como se había hecho anteriormente. De las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura deducimos simultáneamente la existencia de interacción magnética entre los iones Mn(II) y la estructura electrónica de éstos. Para ello, hemos ajustado los datos experimentales de  $\chi(T)$  para  $T > 100K$  por medio de una expresión analítica que permite calcular la susceptibilidad magnética (Labarta et al 1983, Apendice 2.I) de compuestos que contengan iones  $3d^5$  situados en simetrías de elevado carácter tetragonal. En una segunda etapa, se reproduce el comportamiento con la temperatura del momento magnético eficaz  $\mu_{\text{eff}}$ , introduciendo en el hamiltoniano (1.2.1) un término de tipo Heisenberg, que da cuenta de la interacción existente entre los cationes Mn(II) a baja temperatura. Nuestros cálculos reproducen globalmente el comportamiento con la temperatura de  $\mu_{\text{eff}}$  promedio, paralela y perpendicular. Por último, hemos deducido la dirección del eje de fácil imanación de la molécula y damos una estimación del campo de anisotropía asociado a la interacción magnética.

### 2.3.2- Análisis de los resultados experimentales

La dependencia en la temperatura de la inversa de la susceptibilidad magnética corregida  $\chi_M'^{-1}$  se muestra en la Figura 2.7. Por debajo de 100K la curva  $\chi_M'^{-1}(T)$  no sigue

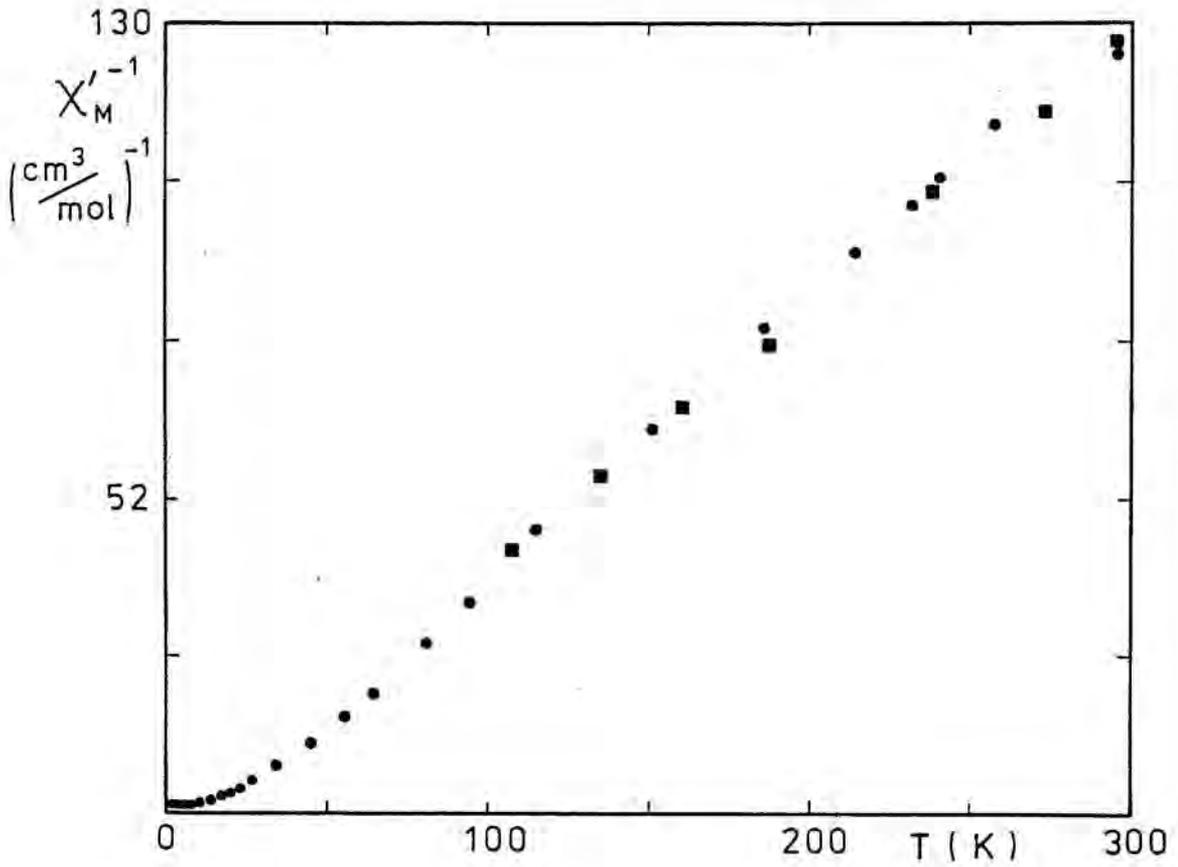


Figura 2.7- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética de la PcMn. (●) Barraclough et al 1970. (■) Lever 1965.

una ley de Curie-Weiss. A temperaturas inferiores a 14K la susceptibilidad magnética depende del campo magnético aplicado (Barraclough et al 1970), indicando que existe algún tipo de interacción magnética entre los cationes Mn(II). Por encima de 100K, la curva de  $\chi_M^{-1}(T)$  se ajusta bien a una línea recta. Los datos magnéticos correspondientes, suponiendo un comportamiento tipo Curie-Weiss, son:  $C = (2.27 \pm 0.04)$  emu K/mol,  $\theta = (-8 \pm 9)$  K y  $\mu = (4.26 \pm 0.09)$  (BM), donde  $C$ ,  $\theta$  y  $\mu$  son la constante de Curie-Weiss, la temperatura de Curie y el momento magnético dipolar.

Con el propósito de obtener una primera aproximación de la estructura electrónica de los iones Mn(II) en la PcMn, decidimos ajustar los datos de  $\chi_M^{-1}(T)$  por encima de 100K suponiendo que no hay interacción magnética entre los iones Mn(II). En estas condiciones, el hamiltoniano  $H$  para los cationes Mn(II) contiene cuatro términos:  $H_{cb}$  hamiltoniano de repulsión de Coulomb,  $H_{cf}$  campo cristalino,  $H_{so}$  espín-órbita y  $H_m$  interacción con el campo magnético externo. Para un gran rango de valores de los parámetros de campo cristalino  $\epsilon_i$   $i = 1, 2, 3$  los dos únicos niveles que juegan un papel importante en las propiedades magnéticas del catión  $3d^5$  son los términos  ${}^6A_1$  y  ${}^4A_2$  (ver Apéndice 2.I). En particular, diagonalizamos el hamiltoniano anterior usando únicamente las dos funciones de onda mencionadas. De hecho, esto supone una enorme ventaja, ya que en este caso se puede usar una expresión analítica para obtener la susceptibilidad magnética (Apéndice

---



---


$$\begin{aligned} \mathcal{E}_3 &= 29350 \pm 50 \text{ cm}^{-1} \\ E(^4A_2) &= -363 \pm 20 \text{ cm}^{-1} \\ C &= 2.73 \text{ emu K / mol} \\ \theta &= 26.3 \text{ K} \\ \mu &= 4.68 \text{ (BM)} \end{aligned}$$


---



---

Tabla 2.4- Valores de los parámetros magnéticos de la PcMn obtenidos del ajuste de  $\chi_M'^{-1}(T)$ ,  $T > 100\text{K}$ , a partir del modelo de los dos niveles.

---



---


$$\begin{aligned} \mathcal{E}_1 &= -2334 \pm 50 \text{ cm}^{-1} & C &= 2.63 \text{ emu K / mol} \\ \mathcal{E}_2 &= 9647 \pm 200 \text{ cm}^{-1} & \theta &= 20.4 \text{ K} \\ \mathcal{E}_3 &= 29451 \pm 500 \text{ cm}^{-1} & \mu &= 4.58 \text{ (BM)} \\ E(^4A_2) &= -442 \pm 20 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$


---



---

Tabla 2.6- Valores de los parámetros magnéticos obtenidos a partir del ajuste de  $\chi_M'^{-1}(T)$ , usando las funciones de onda  $^4E$ ,  $^2B_2$ ,  $^2E$ ,  $^4A_2$  y  $^6A_1$ .

ce 2.I). Las funciones teóricas usadas en nuestro procedimiento de ajuste están descritas en el Apéndice 2.I y en Labarta et al. 1985. En estas expresiones sólo interviene un único parámetro ajustable, que corresponde a la diferencia energética entre los dos estados más bajos  $E(^4A_2) - E(^6A_1)$ . En la Figura 2.8 se muestra el resultado de nuestro ajuste y en la Tabla 2.4 se resumen los valores de los parámetros magnéticos ajustados. El valor de la constante de acoplamiento espín-órbita empleada fue de  $240 \text{ cm}^{-1}$ , que representa una reducción de aproximadamente el 80% de la que corresponde al ion libre, de acuerdo con las estimaciones de Barraclough et al (1974).

Siguiendo con el modelo de los dos niveles, hemos obtenido expresiones analíticas que describen el comportamiento con la temperatura de los momentos magnéticos eficaces  $(\mu_{\text{eff}})_{\parallel}$  y  $(\mu_{\text{eff}})_{\perp}$ , usando el formalismo general propuesto por Van Vleck (Boudreaux et al 1976). La derivación de estas expresiones se encuentra en el Apéndice 2.I. Usando las expresiones de  $(\mu_{\text{eff}})_{\parallel}$  y  $(\mu_{\text{eff}})_{\perp}$  hemos intentado reproducir los datos publicados por Barraclough et al (1970), con los parámetros de la Tabla 2.4. En la Tabla 2.5 se comparan los resultados obtenidos con los datos experimentales. Como se puede comprobar tanto en la Figura 2.8 como en la Tabla 2.5 el acuerdo con los resultados experimentales no es muy bueno, posiblemente porque en el modelo aplicado no se ha tenido en cuenta la contribución de alguno de los siguientes

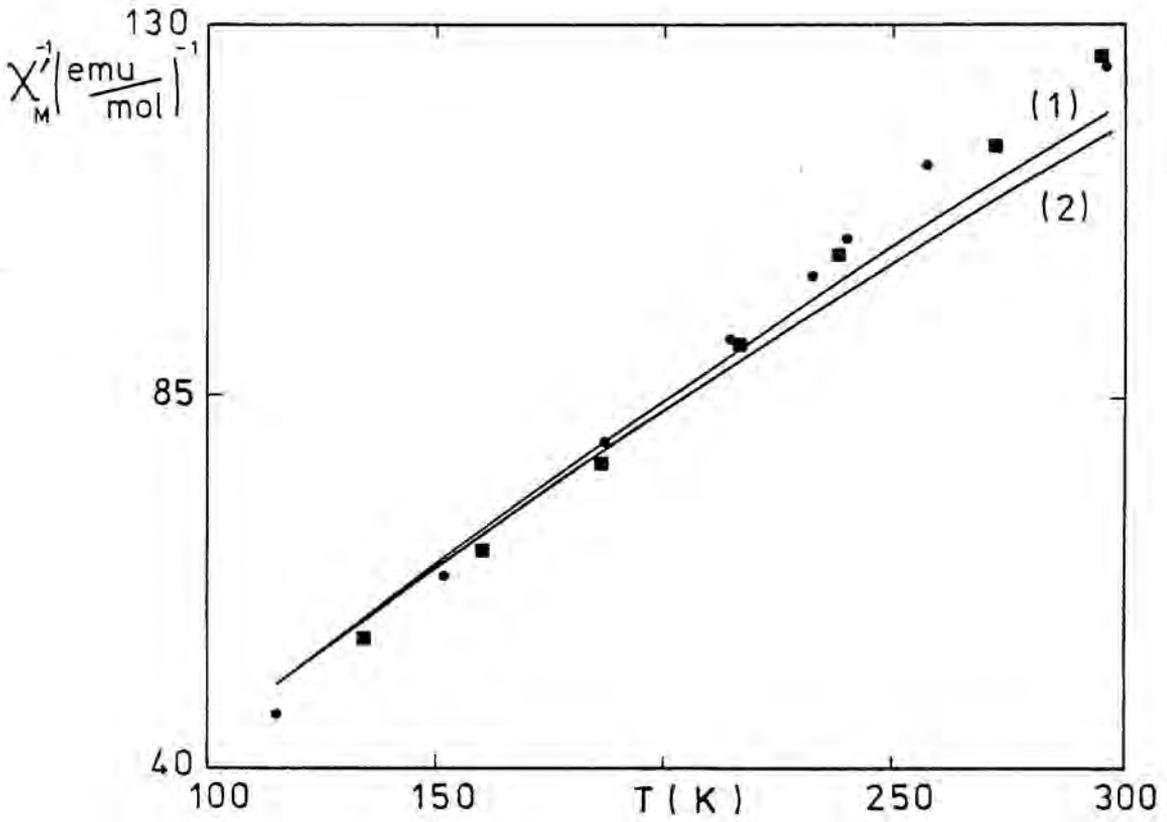


Figura 2.8- Ajustes de la susceptibilidad magnética de la  $\text{PcMn}$  para  $T > 100\text{K}$ . La curva (1) corresponde al modelo descrito en el capítulo 1. La curva (2) representa los resultados del modelo de los dos niveles.

T(K)	$\mu_{\text{eff} \parallel}$		$\mu_{\text{eff} \perp}$	
	exp.	teo.	exp.	teo.
100	4.14	3.41	4.22	4.64
120	3.99	3.51	4.15	4.63
140	3.99	3.58	4.15	4.62
160	4.01	3.66	4.17	4.62
180	4.04	3.73	4.19	4.63
200	4.01	3.80	4.18	4.63
220	4.03	3.87	4.21	4.64
240	4.04	3.94	4.20	4.65
260	3.94	4.00	4.09	4.66
280	4.07	4.07	4.22	4.67
300	4.12	4.13	4.25	4.69

Tabla 2.5- Valores de la magnetización eficaz paralela y perpendicular obtenidos de Barraclough et al 1970, comparados con las predicciones del modelo de los dos niveles.

tes factores: susceptibilidad magnética independiente de la temperatura (para ó diamagnética) o existencia de interacciones magnéticas entre los cationes Mn(II).

Para calcular las posibles contribuciones de segundo orden a la susceptibilidad de la PcMn (paramagnetismo independiente de la temperatura) hemos utilizado el modelo descrito en el capítulo 1, que de hecho, incluye un mayor número de estados excitados. En este caso, la diagonalización del hamiltoniano (1.2.1) debe hacerse por medio de métodos numéricos, debido a la complejidad suplementaria introducida al aumentar la base de estados. Las funciones de onda empleadas son:  $^4E$ ,  $^2B_2$ ,  $^2E$ ,  $^4A_2$  y  $^6A_1$ , las cuales se puede asegurar que constituyen el conjunto de niveles inferiores del catión  $3d^5$  para un rango de valores realistas de los parámetros  $\epsilon_i$   $i = 1, 2, 3$  (Harris 1968). Para calcular la dependencia en la temperatura de la susceptibilidad magnética hemos aplicado el formalismo general descrito en el primer capítulo de este trabajo. Los resultados de los ajustes de  $\chi_M'^{-1}(T)$  ( $T > 100$  K) se muestran en la Tabla 2.6 y en la Figura 2.8 (curva 1). El poco acuerdo del ajuste con los datos experimentales, parece indicar que no son las contribuciones Van Vleck de segundo orden a la susceptibilidad las responsables de las discrepancias existentes.

Con el fin de estudiar el efecto de una corrección diamagnética sobre la curva  $\chi_M'^{-1}(T)$ , hemos realizado diversas

representaciones gráficas (Figura 2.9) de la función:

$$\Delta \chi_M'^{-1} = -\frac{K}{C} T^2 - \frac{2\theta K}{C} T \quad (2.3.2.1)$$

donde  $\Delta \chi_M'^{-1}$  representa el incremento en  $\chi_M'^{-1}$  dado por la existencia de una corrección diamagnética caracterizada por la constante  $K$ .  $\theta$  es la temperatura de Curie y  $C$  es la constante de Curie-Weiss. La función  $\Delta \chi_M'^{-1}$  tiene una dependencia cuadrática en  $T$ , donde el signo de la constante  $K$  determina el signo de la concavidad de la curva. Como se puede comprobar directamente comparando las Figuras 2.8 y 2.9, las correcciones introducidas por  $K$  en la curva  $\chi_M'^{-1}(T)$  no conducen a mejoras significativas de los ajustes de la Figura 2.8; y en cualquier caso, no fue posible reproducir la curva experimental  $\chi_M'^{-1}(T)$  ( $T > 100K$ ) sumando un término constante a la expresión de la susceptibilidad magnética dada por el modelo de los dos niveles (Apendice 2.I) o por el modelo descrito en el capítulo 1.

Los estudios de magnetización y susceptibilidad a baja temperatura (Barraclough et al 1970) sugieren la existencia de algún tipo de interacción magnética entre los cationes centrales de la molécula, como en el caso de algunas hemoproteínas férricas. Recordemos que en la introducción de este apartado se menciona el hecho de que por debajo de aproximadamente 14K la susceptibilidad depende del campo aplicado. Los datos estructurales de la PcMn parecen indicar que la in

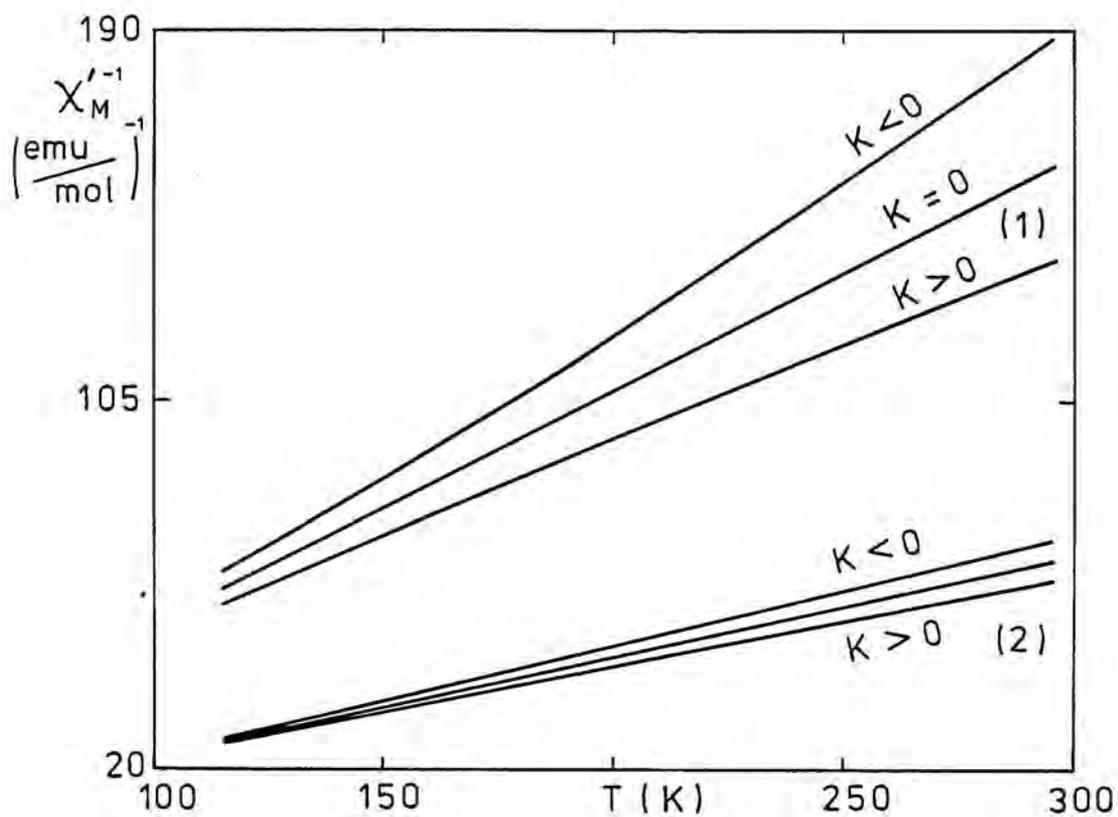


Figura 2.9- Efecto de un término independiente de la temperatura en las leyes de Curie correspondientes a espín 3/2 y 5/2, curvas (1) y (2) respectivamente.  $K = 10^{-3}$  emu/mol.

teracción magnética debe ser de superintercambio, a través de los orbitales deslocalizados  $\pi$  de la molécula de ftalocianina, y de carácter débil. La geometría impuesta por el apilamiento de las moléculas de PcMn a lo largo del eje b (Figura 2.10) parece más consistente con una interacción de tipo Heisenberg que con el modelo unidimensional Ising propuesto por Barraclough et al (1974). Basandonos en estas consideraciones, proponemos la existencia de una interacción de tipo Heisenberg entre los cationes Mn(II):

La introducción de la interacción magnética Heisenberg se hizo siguiendo el formalismo general de la teoría de campo molecular en aproximación cero. Al hamiltoniano total (1.2.3) de los cationes Mn(II) se le suma el término de interacción magnética  $H_{JJ}$ , donde  $H_{JJ}$  se escribe de la forma:

$$H_{JJ} = -2zJ\langle S \rangle S = -2zJ \left[ \langle S_x \rangle S_x + \langle S_y \rangle S_y + \langle S_z \rangle S_z \right] \quad (2.3.2.2)$$

siendo  $z$  el número de vecinos equivalentes que interaccionan con un catión central Mn(II) via la integral de intercambio isótropa  $J$ , y  $\langle S \rangle$  es el valor medio de la componente de espín de los cationes Mn(II).  $\langle S \rangle$  viene dado por la siguiente expresión (Marathe et al 1983):

$$\langle S \rangle = \frac{\sum_i \exp(-E_i/kT) \langle \psi_i | S | \psi_i \rangle}{\sum_i \exp(-E_i/kT)} \quad (2.3.2.3)$$

donde  $E_i$  y  $\psi_i$  son los valores y funciones propias del hamil

toniano total  $H_T = H + H_{JJ}$ .

En primer lugar, hemos ajustado los valores experimentales del momento paramagnético  $\mu$  (2.3.2.4) para  $T > 100K$ , mediante el modelo de los dos niveles propuesto en el Apéndice 2.I.

$$\mu \text{ (BM)} = 2.828 \left[ \chi'_M(T + \theta) \right]^{1/2} ; \quad (2.3.2.4)$$

De esta forma, hemos deducido la estructura electrónica de los cationes Mn(II) sin necesidad de considerar el término de interacción magnética  $H_{JJ}$ . Recordemos, que en primera aproximación, el momento paramagnético de un ión sólo depende de su estructura electrónica. El ajuste se ha realizado variando los valores de la energía del nivel  ${}^4A_2$ . De hecho esto es equivalente a usar  $\mathcal{E}_3$  como único parámetro libre, ya que  $E({}^4A_2)$  depende linealmente en  $\mathcal{E}_3$ . Con el valor de  $\mathcal{E}_3$  obtenido ( $\mathcal{E}_3 = 29758 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ) se intentó reproducir los datos experimentales de  $\chi'_M{}^{-1}(T)$ . El resultado de nuestra simulación se muestra en la Figura 2.11. El desplazamiento según un valor constante positivo entre los valores experimentales de  $\chi'_M{}^{-1}$  y la simulación teórica indican la existencia de algún tipo de interacción ferromagnética entre los cationes Mn(II), en buen acuerdo con nuestras hipótesis previas. En una segunda etapa, hemos ajustado los datos de  $\chi'_M{}^{-1}$  a partir del hamiltoniano total, incluyendo el término de intercambio  $H_{JJ}$ . En este ajuste, se utilizó  $zJ$  como único pará

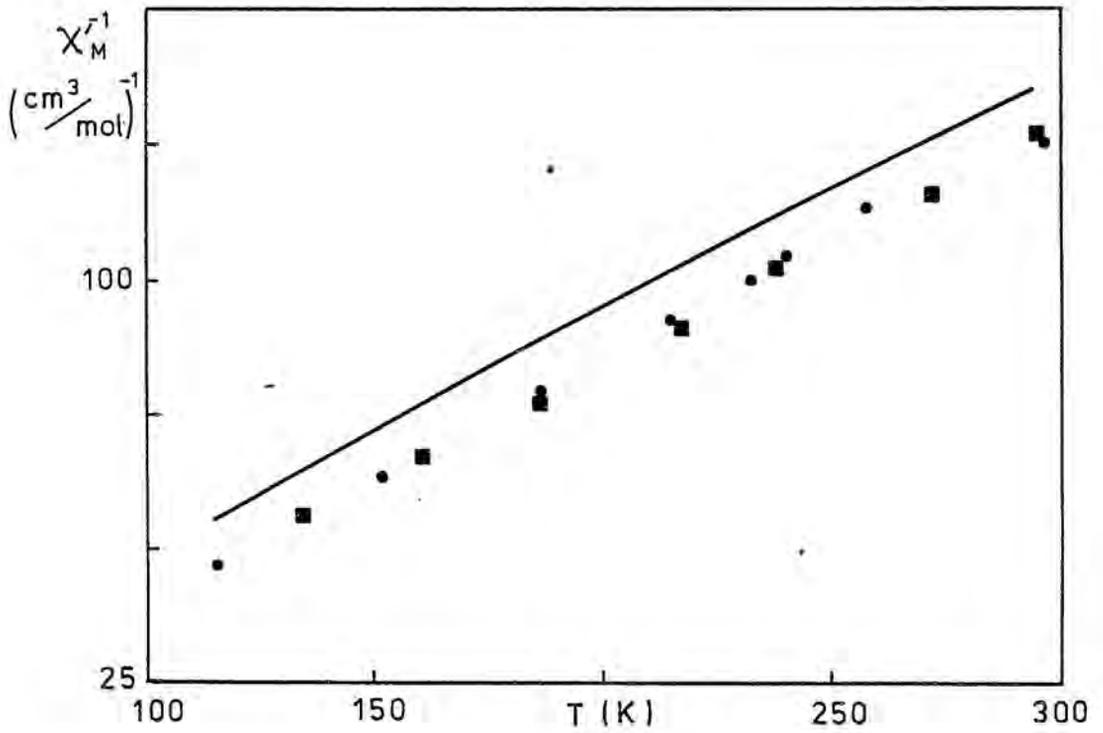


Figura 2.11- Inversa de la susceptibilidad magnética de la PcMn para  $T > 100\text{K}$ , comparada con la curva teórica obtenida a partir del modelo de los dos niveles con  $\xi_3 = 29758 \text{ cm}^{-1}$ .

metro libre, fijando el valor de  $\epsilon_3$  al obtenido previamente a partir del modelo de los dos niveles. Hay que tener en cuenta, que al intervenir el valor esperado del espín  $\langle S \rangle$  en el hamiltoniano total, las funciones y valores propios no se pueden calcular directamente, y hay que utilizar la expresión (2.3.2.3) en combinación con el hamiltoniano total  $H_T$  para conseguir la autoconsistencia entre ambos. Los resultados del ajuste se recogen en la Figura 2.12 y la Tabla 2.7. El signo positivo del producto  $zJ$  refleja la naturaleza ferromagnética de la interacción existente entre los cationes Mn. La buena calidad del ajuste parece corroborar la hipótesis sobre el tipo de hamiltoniano de interacción.

Para comprobar la validez de los parámetros obtenidos, hemos simulado la variación con la temperatura de  $\mu_{\text{eff} //}$ ,  $\mu_{\text{eff} \perp}$  y  $\mu_{\text{eff}}$  promedio, comparandolas con los datos experimentales procedentes de la bibliografía (Barraclough et al 1974). Los resultados se presentan en la Figura 2.13. Como se puede ver en dicha figura, el acuerdo cualitativo global de las tres curvas es bastante bueno, incluso se reproduce el punto singular de la curva  $\mu_{\text{eff}}$  promedio asociado con la interacción magnética.

A partir de la estructura electrónica deducida y del valor del parámetro  $zJ$  hemos calculado el campo de anisotropía en la PcMn para  $T < 14\text{K}$ . El resultado para  $4.2\text{K}$  es  $H_a = 350 \text{ KOe}$ . Este valor permanece prácticamente constante en el

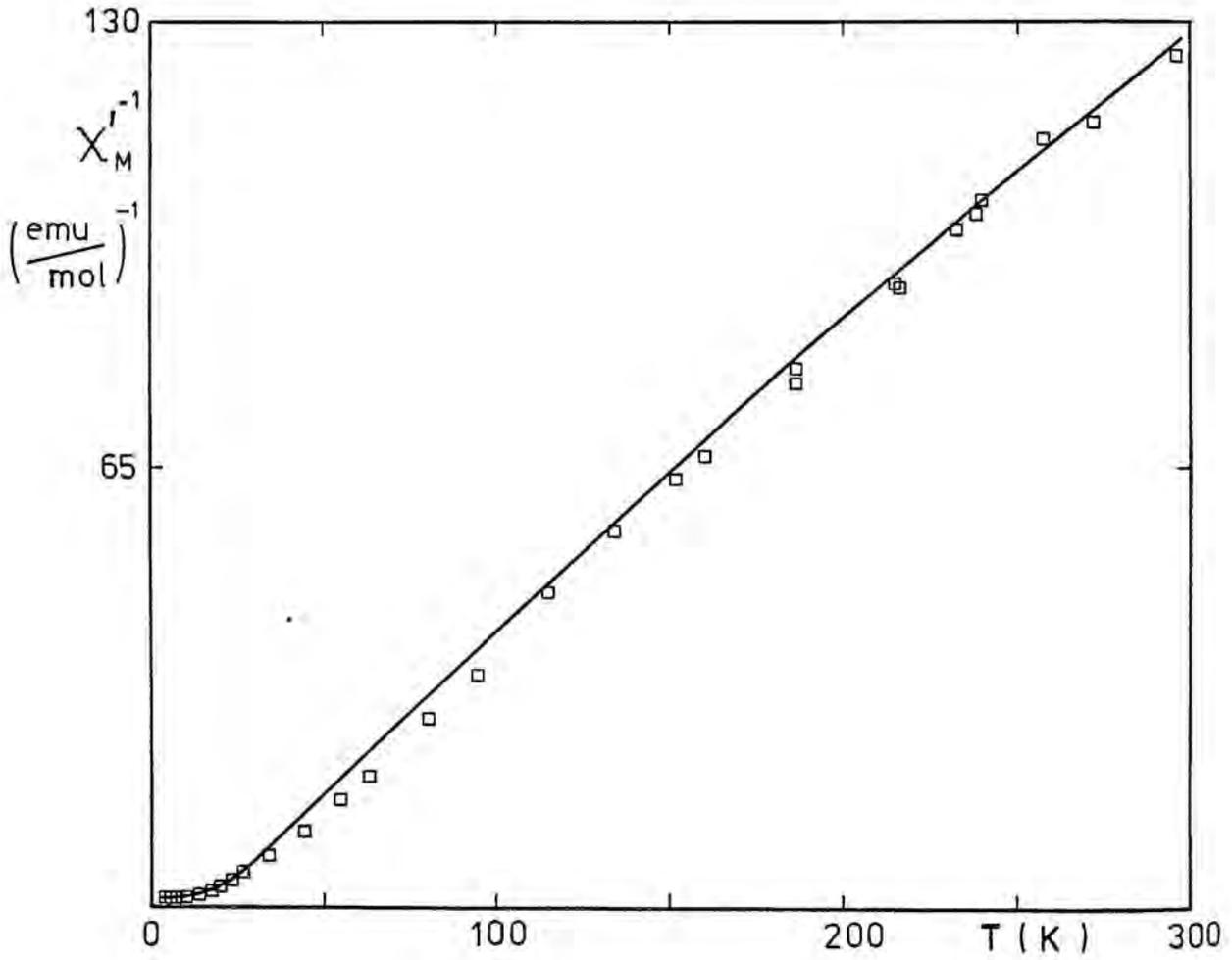


Figura 2.12- Inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura para la PcMn, comparada con la curva teórica obtenida a partir de del hamiltoniano total  $H_T$  y la ecuación (2.3.2.3), con los parámetros de la Tabla 2.7.

$$zJ = 5 \pm 1 \text{ k}$$

$$\mathcal{E}_3 = 29758 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$$

$$E(^4A_2) = -567 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$$

Tabla 2.7- Parámetros del ajuste de  $\chi_M'^{-1}(T)$  a partir del hamiltoniano total  $H_T$ .

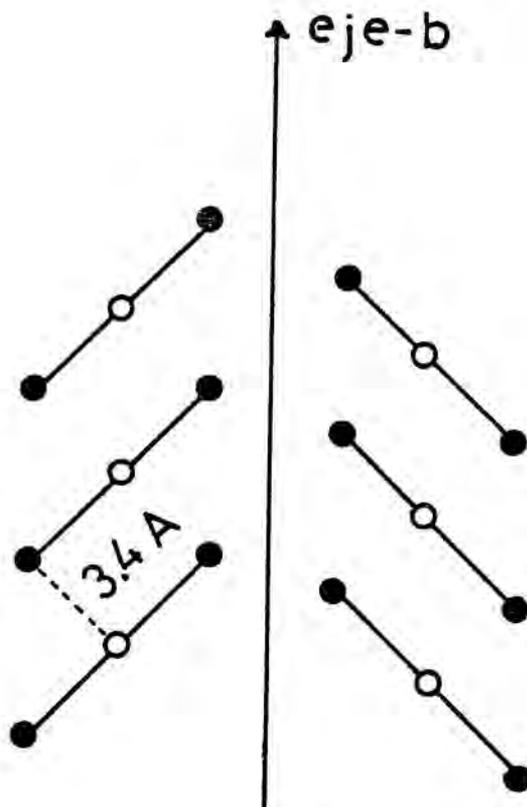


Figura 2.10- Empaquetamiento de las moléculas de PcMn.

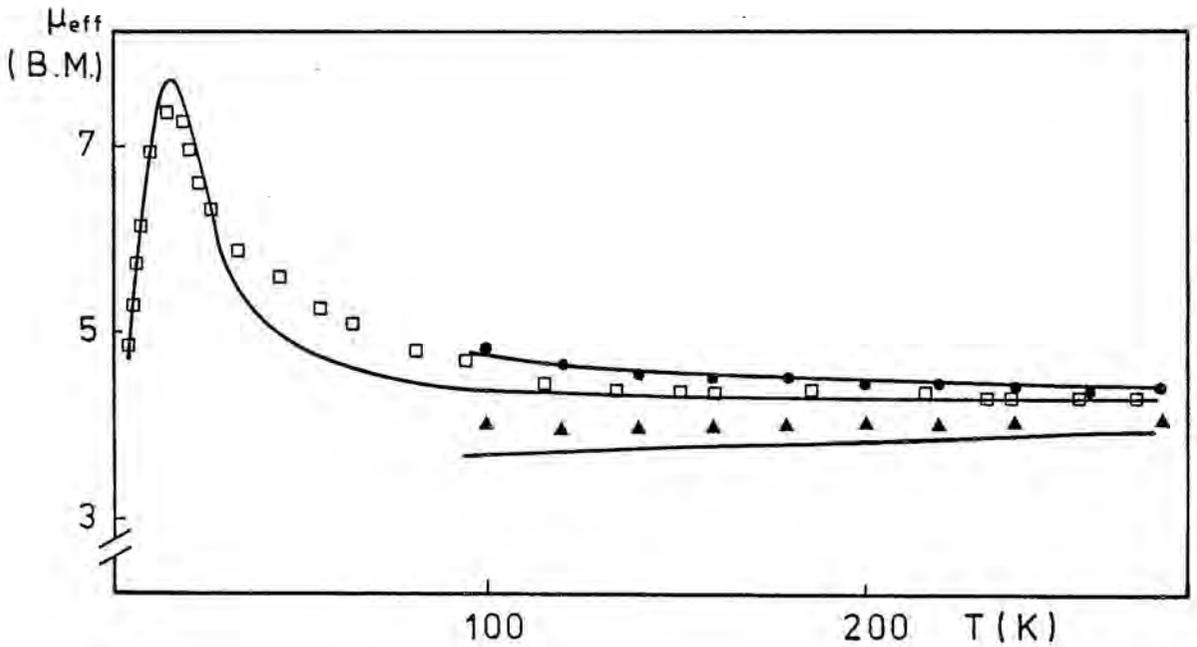


Figura 2.13- Simulación teórica de las magnetizaciones eficaces de la PcMn con los parámetros de la Tabla 2.7 (líneas continuas). Los símbolos corresponden a las medidas experimentales. La notación es como sigue: ( $\square$ ) magnetización eficaz promedio, ( $\bullet$ ) magnetización eficaz perpendicular, ( $\blacktriangle$ ) magnetización eficaz paralela.

rango de temperaturas comprendido entre 0K y 14K. En las proximidades de 14K comienza a decrecer rápidamente hasta anularse. La causa de este campo de anisotropía relativamente elevado es la estructura electrónica particular de los cationes Mn(II) en la PcMn. Los niveles  ${}^6A_1$  y  ${}^4A_2$ , que por separado no darían ninguna contribución a la anisotropía, se mezclan, debido a su proximidad energética, via el segundo orden del acoplamiento espín-órbita, para producir una estructura fina de estados fuertemente anisótropa. En consecuencia, el modelo de los dos niveles es suficiente para describir situaciones de fuerte anisotropía, como es al caso de la PcMn, y no es necesario considerar más estados excitados como se ha hecho en algunos trabajos previos (Rispien et al 1978, Birdy et al 1983). Es evidente, que para confirmar el valor relativamente elevado del campo de anisotropía predicho por nuestro modelo es necesario disponer de medidas de la magnetización a campos intensos.

La estructura electrónica de la PcMn corresponde a la mezcla de los estados monoparticulares  $(d_{xy})^1(d_{yz})^1(d_{xz})^1(d_z^2)^1(d_{x^2-y^2})^1$  ( ${}^6A_1$ ) y  $(d_{xy})^2(d_{yz})^1(d_{xz})^1(d_z^2)^1$  ( ${}^4A_2$ ). Los estados resultantes tienen una densidad electrónica mayor en el plano (xy), dado que el nivel  ${}^4A_2$  es el fundamental; por lo tanto, los valores de  $\mu_{\perp}$  son mayores que los de  $\mu_{\parallel}$ . Al disminuir la temperatura se incrementa la población del estado  ${}^4A_2$ , aumentando, en consecuencia, la anisotropía magnética del compuesto. Como hemos aplicado un modelo de inte-

racción magnética isotrópico ( $J_x = J_y = J_z$ ) y no hemos tenido en cuenta la interacción dipolar entre momentos magnéticos, el único factor que determina la dirección de fácil imanación de la molécula es la anisotropía de niveles electrónicos. Dado que el momento es mayor en el plano (xy) que en la dirección z, el momento magnético de la PcMn está contenido en el plano (xy), formando una red ferromagnética con sus vecinos más próximos. Este resultado no es compatible con el modelo de Ising según la dirección perpendicular al plano de la molécula propuesto por Barraclough et al (1974).

La existencia de un "plateau" en la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura por debajo de 14K, está relacionada con la interacción magnética presente entre los cationes Mn(II), ya que por ser el Mn(II) un ion Kramer, el estado fundamental es un doblete de componentes  $\pm M_s$ , y por lo tanto, sino existiera interacción magnética la susceptibilidad aumentaría monotonamente siguiendo una ley de Curie-Weiss, al tender a cero la temperatura.

El valor relativamente grande del parámetro de campo cristalino  $E_3$  es consistente con la situación del Mn(II) en el centro del plano de la molécula, e indica una fuerte interacción del catión con los nitrógenos del anillo pirrólico.

La situación, en esta ftalocianina, es muy similar a la que corresponde a ciertas moléculas de tipo hemoglobina.

En muchas hemoglobinas férricas los dos niveles  ${}^6A_1$  y  ${}^4A_2$  explican casi totalmente las propiedades eléctricas y magnéticas. Por lo tanto, se puede concluir que para cationes  $3d^5$  sometidos a un campo cristalino de elevado carácter tetragonal es suficiente considerar la base formada por los niveles  ${}^6A_1$  y  ${}^4A_2$ . Ello es debido a dos razones básicas: i) estos dos niveles están débilmente perturbados por otros niveles excitados vía el segundo orden de acoplamiento espín-órbita, ii) reducciones más importantes de la simetría local alrededor del catión central sólo modifican ligeramente el carácter de estos niveles, a través del acoplamiento con otros niveles excitados.

APENDICE 2.I

SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DE UN ION  $3d^5$  EN COMPLEJOS DE ELE-  
VADO CARACTER TETRAGONAL

Un ion  $3d^5$  situado en una simetría local cúbica distorsionada puede encontrarse en estados de alto o bajo espin, dependiendo de la intensidad del campo cristalino. Para el caso de campos cristalinos intermedios, Eicher (1975) desarrolló una teoría que permite determinar las energías de los estados más bajos en complejos de tipo porfirina de hierro con una débil distorsión rómbica. La evaluación de estas energías se hizo mediante un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados, usando simultaneamente datos de susceptibilidad magnética y desdoblamiento cuadrupolar (Thomanek et al 1977). Rispin et al. (1978) realizaron un cálculo de campo cristalino para iones férricos en simetrías locales de carácter rómbico, del que dedujeron las constantes giromagnéticas  $g$  a campo cero de una larga serie de compuestos. En un trabajo previo a los anteriores, Harris (1968) estudió las propiedades magnéticas de algunas porfirinas férricas con campos cristalinos intensos y caracter tetragonal.

En este trabajo vamos a demostrar que en muchos complejos de iones  $3d^5$  de simetría local tetragonal y con campos cristalinos fuertes, es suficiente tomar una base de funciones formada por los niveles  ${}^6A_1$  y  ${}^4A_2$  para describir el ca -

racter mayoritario de las propiedades magnéticas del compuesto. Debido a la simplicidad de la base de estados hemos obtenido expresiones analíticas para la susceptibilidad magnética y los momentos eficaces en las direcciones principales de la molécula.

La diagonalización del hamiltoniano de orden cero  $H_0 = H_{ee} + H_{cf}$  en la base de funciones propias correspondiente a la configuración  $3d^5$ , da lugar a una distribución de niveles multielectrónicos con las siguientes funciones de onda de energía más baja:  ${}^4E$ ,  ${}^2B_2$ ,  ${}^2E$ ,  ${}^4A_2$  y  ${}^6A_1$  (Eicher 1975). Para un rango de valores muy amplio de los parámetros  $\epsilon_i$  ( $i=1,2,3$ ) éste es el conjunto de niveles que juega un papel determinante de las propiedades físicas del catión  $3d^5$  estudiado (Harris 1968). La configuración  ${}^6A_1$  corresponde al multiplete electrostático  ${}^6S_{5/2}$  que es el estado fundamental en el caso de complejos de alto espín. La energía del nivel  ${}^4A_2$  muestra una dependencia casi lineal en el parámetro  $\epsilon_3$  y prácticamente no se ve perturbada por variaciones de  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ . En campos cristalinos de elevado carácter tetragonal ( $\epsilon_2 \ll \epsilon_3$ ) los niveles  ${}^2B_2$ ,  ${}^2E$  y  ${}^4E$  están situados por encima del grupo  ${}^6A_1$  y  ${}^4A_2$  con energías relativamente mayores. Si además tenemos en cuenta que el nivel  ${}^6A_1$  sólo se ve afectado por el acoplamiento espín-órbita via segundo orden de teoría de perturbaciones con configuraciones que contengan el multiplete electrostático  ${}^4P$  ( ${}^4A_2$  y  ${}^4E$ ), parece razonable desprestigiar los efectos de los tres niveles excitados sobre el grupo funda -

mental  ${}^4A_2$   ${}^6A_1$ . En nuestros cálculos vamos a considerar únicamente el caso en que los niveles  ${}^6A_1$  y  ${}^4A_2$  formen el conjunto de niveles fundamentales del catión  $3d^5$ . En la Figura 2.I.1 se muestra el conjunto de valores de los parámetros de campo cristalino  $\mathcal{E}_2$  y  $\mathcal{E}_3$ , para algunos valores seleccionados de  $\mathcal{E}_1$ , que cumplen la condición anterior. Para cada valor de  $\mathcal{E}_1$ , nuestras hipótesis sobre los niveles  ${}^6A_1$  y  ${}^4A_2$  son válidas para aquellos puntos  $(\mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3)$  que queden situados entre la curva  $\mathcal{E}_2=f(\mathcal{E}_3)$  y el eje de abscisas  $\mathcal{E}_3$ . En la Figura,  $\mathcal{E}_2$  está normalizado al valor de la integral de Slater  $F_1$ , con la hipótesis  $F_2/F_4 = 14.7$ , lo cual, de hecho, corresponde al ion libre  $Fe^{3+}$ . La línea recta representa el caso cúbico ( $\mathcal{E}_1 = 0, \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_3$ ).

Para determinar las funciones de onda correspondientes a los niveles  ${}^6A_1$   ${}^4A_2$  debemos diagonalizar el hamiltoniano  $H_0$  en la base de multipletes electrostáticos  $|{}^{2s+1}LM_1\rangle$  de la configuración  $3d^5$ . Para calcular la función de onda del nivel  ${}^4A_2$  tenemos que diagonalizar la siguiente submatriz de  $H_0$  :

$$\begin{array}{c}
 |{}^4P_0\rangle \quad |{}^4F_0\rangle \quad |{}^4G_4\rangle \quad |{}^4G_{-4}\rangle \\
 \langle {}^4P_0| \left[ \begin{array}{cccc}
 E_1 & 0 & \sqrt{2/5} \mathcal{E}_3 & -\sqrt{2/5} \mathcal{E}_3 \\
 0 & E_2 & \sqrt{1/10} \mathcal{E}_3 & -\sqrt{1/10} \mathcal{E}_3 \\
 \sqrt{2/5} \mathcal{E}_3 & \sqrt{1/10} \mathcal{E}_3 & E_3 & 0 \\
 -\sqrt{2/5} \mathcal{E}_3 & -\sqrt{1/10} \mathcal{E}_3 & 0 & E_3
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

donde  $E_i$  son las energías de repulsión de Coulomb (Weissbluth

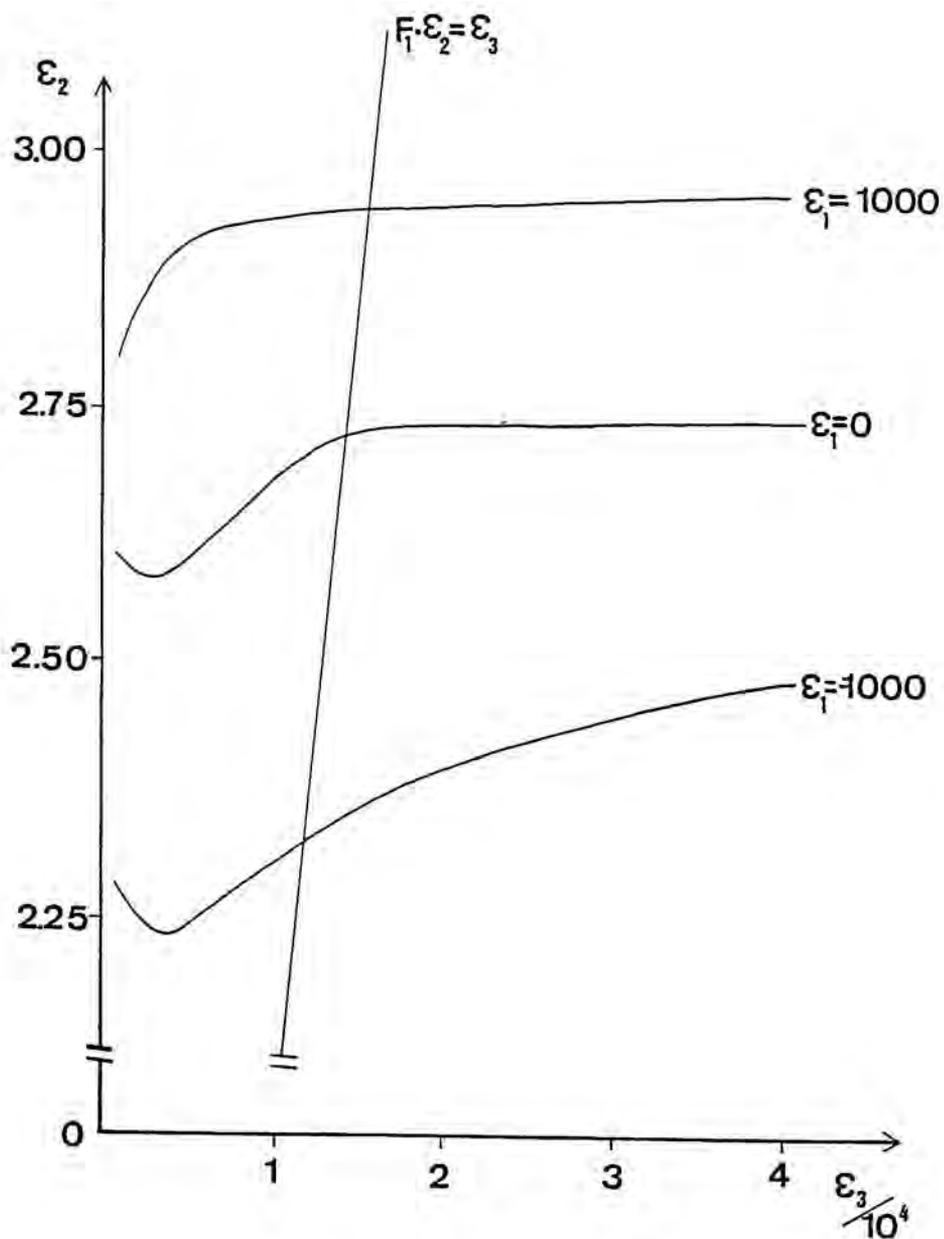


Figura 2.I.1- Zonas de validez del modelo de los dos niveles para algunos valores de los parámetros de campo cristalino para el ion libre  $\text{Fe}^{3+}$ . Para más detalles ver texto.

1978) para cada multiplete electrostático  $|^{2s+1}L\rangle$ . El nivel  ${}^6A_1$  es directamente el multiplete  ${}^6S_{5/2}$ , ya que el campo cristalino no ejerce ningún efecto sobre él.

En la base de funciones propias resultantes se rediagonaliza el hamiltoniano completo  $H = H_0 + H_{SO}$ . Los valores y vectores propios obtenidos son los siguientes:

$$\begin{aligned}
 e_{\pm 1} &= \frac{\rho + \sqrt{\rho^2 + 12\lambda^2 x^2}}{2} ; \alpha_1 |{}^4A_2 \frac{+1}{2}\rangle + \beta_1 |{}^6A_1 \frac{+1}{2}\rangle \\
 e_{\pm 2} &= \frac{\rho + \sqrt{\rho^2 + 8\lambda^2 x^2}}{2} ; \alpha_2 |{}^4A_2 \frac{+3}{2}\rangle + \beta_2 |{}^6A_1 \frac{+3}{2}\rangle \\
 e_{\pm 3} &= 0 ; |{}^6A_1 \frac{+5}{2}\rangle ; (2.I.2) \\
 e_{\pm 4} &= \frac{\rho - \sqrt{\rho^2 + 8\lambda^2 x^2}}{2} ; \alpha_3 |{}^4A_2 \frac{+3}{2}\rangle + \beta_3 |{}^6A_1 \frac{+3}{2}\rangle \\
 e_{\pm 5} &= \frac{\rho - \sqrt{\rho^2 + 12\lambda^2 x^2}}{2} ; \alpha_4 |{}^4A_2 \frac{+1}{2}\rangle + \beta_4 |{}^6A_1 \frac{+1}{2}\rangle
 \end{aligned}$$

donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita,  $x$  es la raíz cuadrada del tanto por uno de ocupación del multiplete  ${}^4P$  es el estado  ${}^4A_2$ , y  $\rho \equiv E({}^4A_2)$ . Las constantes  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  vienen dadas por :

$$\begin{aligned}
 \alpha_i \left(\frac{+3}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{\frac{2\lambda^2 x^2}{e_{\pm j}^2} + 1}} ; \beta_i \left(\frac{+3}{2}\right) = \frac{-\sqrt{2}\lambda x}{e_{\pm j} \sqrt{\frac{2\lambda^2 x^2}{e_{\pm j}^2} + 1}} \quad \begin{array}{l} i = 2,3 \\ j = 2,4 \end{array} \\
 \alpha_i \left(\frac{+1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{\frac{3\lambda^2 x^2}{e_{\pm j}^2} + 1}} ; \beta_i \left(\frac{+1}{2}\right) = \frac{-\sqrt{3}\lambda x}{e_{\pm j} \sqrt{\frac{3\lambda^2 x^2}{e_{\pm j}^2} + 1}} \quad \begin{array}{l} i = 1,4 \\ j = 1,5 \end{array}
 \end{aligned}$$

(2.I.3)

El esquema de niveles resultante se muestra en la Figura 2.I.2. La disposición final de los dobletes de Kramer  $^+M_S$  depende fuertemente de la diferencia energética  $\delta$  entre los niveles  $^6A_1$  y  $^4A_2$ .

Para tener en cuenta el efecto de un campo magnético sobre el esquema de niveles de la Figura 2.I.2, debemos añadir al hamiltoniano  $H$  el término Zeeman  $H_m$  que describe la interacción con el campo magnético. Los campos magnéticos usados normalmente en el laboratorio para la determinación de la susceptibilidad paramagnética de un compuesto son como mucho del orden de 2 teslas. Estos campos producen mezclas pequeñas entre los distintos dobletes de Kramer que forman el esquema de niveles, y en consecuencia, podemos calcular el efecto de  $H_m$  aplicando teoría de perturbaciones hasta segundo orden. Las correcciones a la energía en primer orden se calculan diagonalizando  $H_m$  en la base formada por cada doblete de Kramer. Los desplazamientos energéticos de segundo orden vienen dados por:

$$\delta_{\pm}^{(2)} = \sum_{t \neq v}^5 \frac{|\langle t+ | H_m | v_{\pm} \rangle|^2 + |\langle t- | H_m | v_{\pm} \rangle|^2}{E_v^{(0)} - E_t^{(0)}} \quad (2.I.4)$$

donde  $|v_{\pm}\rangle$  son los dobletes de Kramer definidos en (2.I.2) y  $E_v^{(0)}$  las energías correspondientes. Las energías hasta segundo orden cuando el campo magnético se aplica paralelo al eje de cuantización del ion  $3d^5$  son las siguientes:

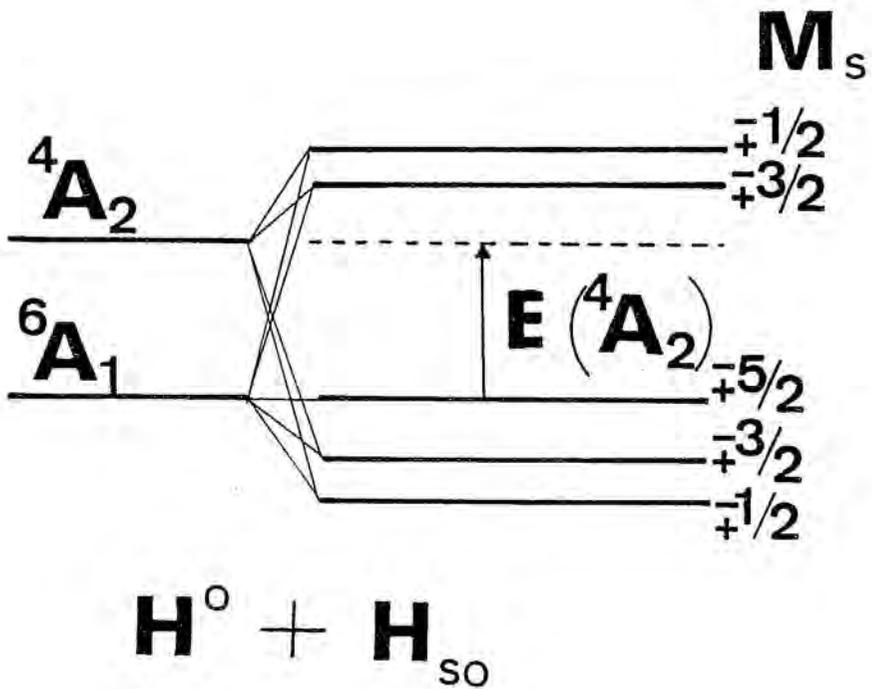


Figura 2.I.2- Diagrama de niveles resultante de la diagonalización de  $H_0 + H_{so}$ . Cada uno de los niveles finales tiene de generación dos.

$$\begin{aligned}
 W_{\pm 1} &= e_{\pm 1} \pm \frac{1}{2} g_s \beta |H| \\
 W_{\pm 2} &= e_{\pm 2} \pm \frac{3}{2} g_s \beta |H| \\
 W_{\pm 3} &= e_{\pm 3} \pm \frac{5}{2} g_s \beta |H| \\
 W_{\pm 4} &= e_{\pm 4} \pm \frac{3}{2} g_s \beta |H| \\
 W_{\pm 5} &= e_{\pm 5} \pm \frac{5}{2} g_s \beta |H|
 \end{aligned} \tag{2.I.5}$$

donde  $g_s$  es la constante giromagnética y  $\beta$  el magnetón de Bohr. Las energías cuando el campo magnético se aplica perpendicularmente son:

$$\begin{aligned}
 W_{\pm 1} &= e_{\pm 1} \pm \frac{1}{2} g_s \beta |H| (2\alpha_{1+3}^2 + 3\beta_1^2) + \frac{1}{4} g_s^2 \beta^2 |H|^2 \frac{(\sqrt{3}\alpha_{1+2}\alpha_2 + 2\sqrt{2}\beta_1\beta_2)^2}{e_{\pm 1} - e_{\pm 2}} \\
 W_{\pm 2} &= e_{\pm 2} + \frac{1}{4} g_s^2 \beta^2 |H|^2 \frac{(\sqrt{3}\alpha_{1+2}\alpha_2 + 2\sqrt{2}\beta_1\beta_2)^2}{e_{\pm 2} - e_{\pm 1}} + \frac{1}{4} g_s^2 \beta^2 |H|^2 \frac{5\beta_2^2}{e_{\pm 2} - e_{\pm 3}} \\
 W_{\pm 3} &= e_{\pm 3} + \frac{5}{4} g_s^2 \beta^2 |H|^2 \left( \frac{\beta_2^2}{e_{\pm 3} - e_{\pm 2}} + \frac{\beta_3^2}{e_{\pm 3} - e_{\pm 4}} \right) \\
 W_{\pm 4} &= e_{\pm 4} + \frac{1}{4} g_s^2 \beta^2 |H|^2 \frac{(\sqrt{3}\alpha_{3+4}\alpha_4 + 2\sqrt{2}\beta_3\beta_4)^2}{e_{\pm 4} - e_{\pm 5}} + \frac{1}{4} g_s^2 \beta^2 |H|^2 \frac{5\beta_3^2}{e_{\pm 4} - e_{\pm 3}} \\
 W_{\pm 5} &= e_{\pm 5} \pm \frac{1}{2} g_s \beta |H| (2\alpha_{4+3}^2 + 3\beta_4^2) + \frac{1}{4} g_s^2 \beta^2 |H|^2 \frac{(\sqrt{3}\alpha_{4+3}\alpha_3 + 2\sqrt{2}\beta_3\beta_4)^2}{e_{\pm 5} - e_{\pm 4}}
 \end{aligned} \tag{2.I.6}$$

En (2.I.6) sólo se incluyen términos que hacen referencia a niveles adyacentes. La contribución de los términos restantes es mucho menor ya que está dividida por un factor del orden de  $\beta$ . La susceptibilidad paramagnética para  $N$  átomos

viene dada por la ecuación de Van Vleck (Boudreaux et al 1976)

$$\chi = \frac{N}{H} \frac{\sum_i (-W_i^{(1)} - 2W_i^{(2)}H) \exp(-W_i/kT)}{\sum_i \exp(-W_i^{(0)}/kT)} \quad (2.I.7)$$

siendo  $W_i = W_i^{(0)} + HW_i^{(1)} + H^2 W_i^{(2)} + \dots$ . Para un rango de temperaturas en que se verifique  $W_i^{(1)} \ll kT$ , la ecuación (2.I.7) puede escribirse como:

$$\chi = \frac{N \sum_i (W_i^{(1)2}/kT - 2W_i^{(2)}) \exp(-W_i^{(0)}/kT)}{\sum_i \exp(-W_i^{(0)}/kT)} \quad (2.I.8)$$

Definiendo la magnetización eficaz como  $\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{3k}{N\beta} \chi T$  y sustituyendo (2.I.5) y (2.I.6) en (2.I.8) se obtienen las siguientes expresiones finales:

$$\mu_{\parallel \text{eff}}^2 = \frac{6 \cosh(Q+N) + 54 \cosh(Q-N) + 75 \exp(A)}{4 \cosh(Q) \cosh(N) + \exp(A)}$$

$$\mu_{\perp \text{eff}}^2 = \frac{3 \left[ E \exp(-Q-N) + M \exp(Q+N) + 10\beta^2/(N-Q-A) \exp(N-Q) \right]}{4 \cosh(Q) \cosh(N) + \exp(A)} +$$

$$\frac{10\beta^2/(Q-N-A) \exp(Q-N) - (15/B) \exp(A) + (2G/N) \exp(-Q) \sinh(N)}{4 \cosh(Q) \cosh(N) + \exp(A)} +$$

$$\frac{(2L/N) \exp(Q) \sinh(N)}{4 \cosh(Q) \cosh(N) + \exp(A)}$$

(2.I.9)

donde N, Q, E, M, G, L, A y B se definen como:

$$N = \frac{\sqrt{\rho^2 + 12\lambda^2 x^2} - \sqrt{\rho^2 + 8\lambda^2 x^2}}{4 k T} ; \quad A = \frac{\lambda^2 x^2}{\rho k T}$$

$$Q = \frac{\sqrt{\rho^2 + 12\lambda^2 x^2} + \sqrt{\rho^2 + 8\lambda^2 x^2}}{4 k T} ; \quad B = \frac{\rho}{2kT}$$

$$E = (2\alpha_1^2 + 3\beta_1^2)^2$$

$$M = (2\alpha_4^2 + 3\beta_4^2)^2 \quad (2.I.10)$$

$$G = (\sqrt{3}\alpha_1\alpha_2 + 2\sqrt{2}\beta_1\beta_2)^2$$

$$L = (\sqrt{3}\alpha_3\alpha_4 + 2\sqrt{2}\beta_3\beta_4)^2$$

En la Figura 2.I.3 se representan las dependencias con la temperatura de la susceptibilidad paramagnética de algunos compuestos férricos derivados de la myoglobina (Thomanek et al 1977), comparandolas con las obtenidas a partir de la ecuación (2.I.7). El buen acuerdo observado entre la teoría y los resultados experimentales indica la validez de nuestra hipótesis previa referida a la base de funciones de onda. En muchos compuestos en que el ión  $3d^5$  se encuentra sometido a un campo cristalino de elevado carácter tetragonal, son suficientes las funciones de onda  ${}^4A_2$   ${}^6A_1$  para describir el carácter mayoritario de las propiedades magnéticas del compuesto.

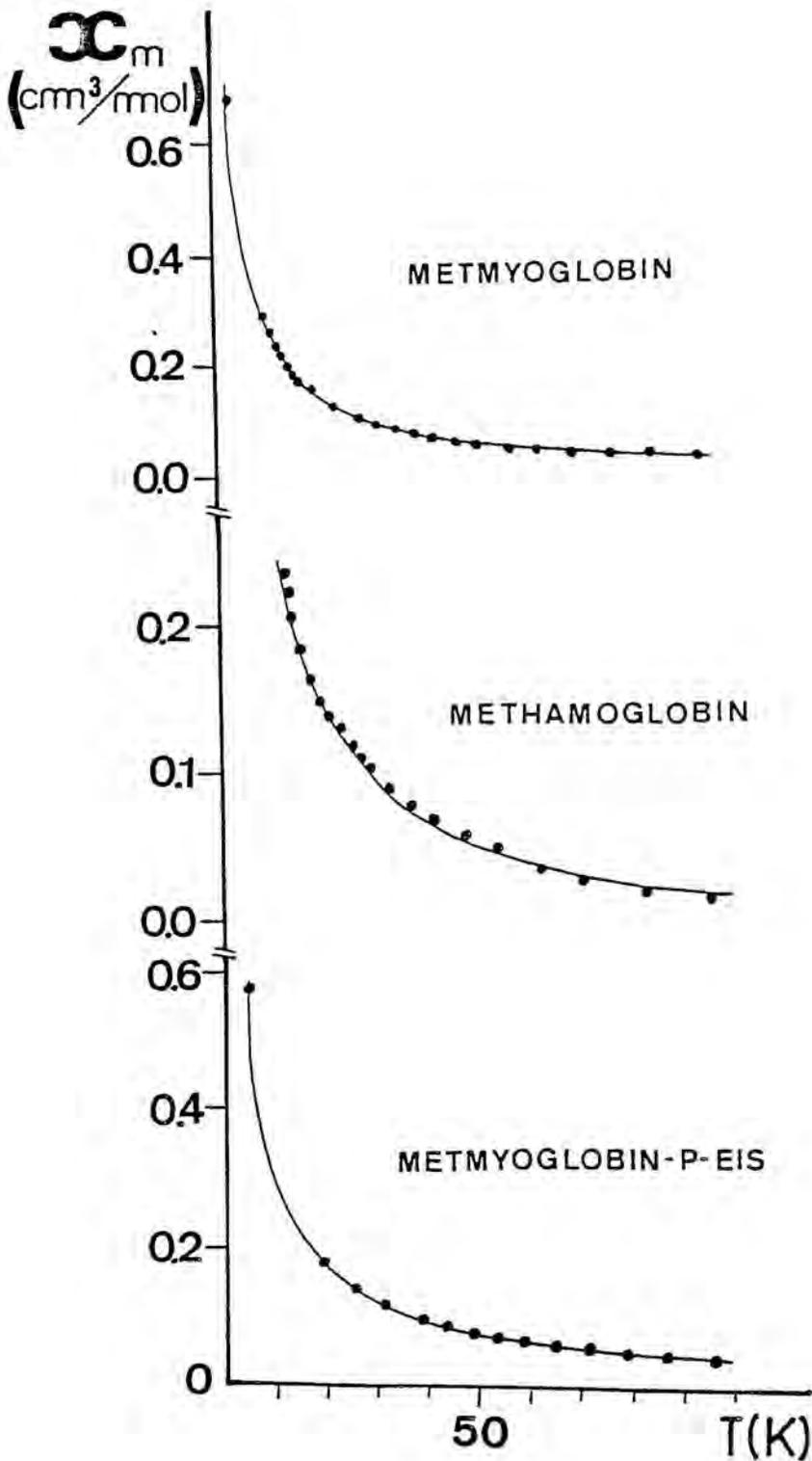


Figura 2.I.3- Ajustes para la susceptibilidad de algunos compuestos férricos derivados de la myoglobina (Thomanek 1977) a partir de la ecuación (2.I.7). (Labarta et al 1983).

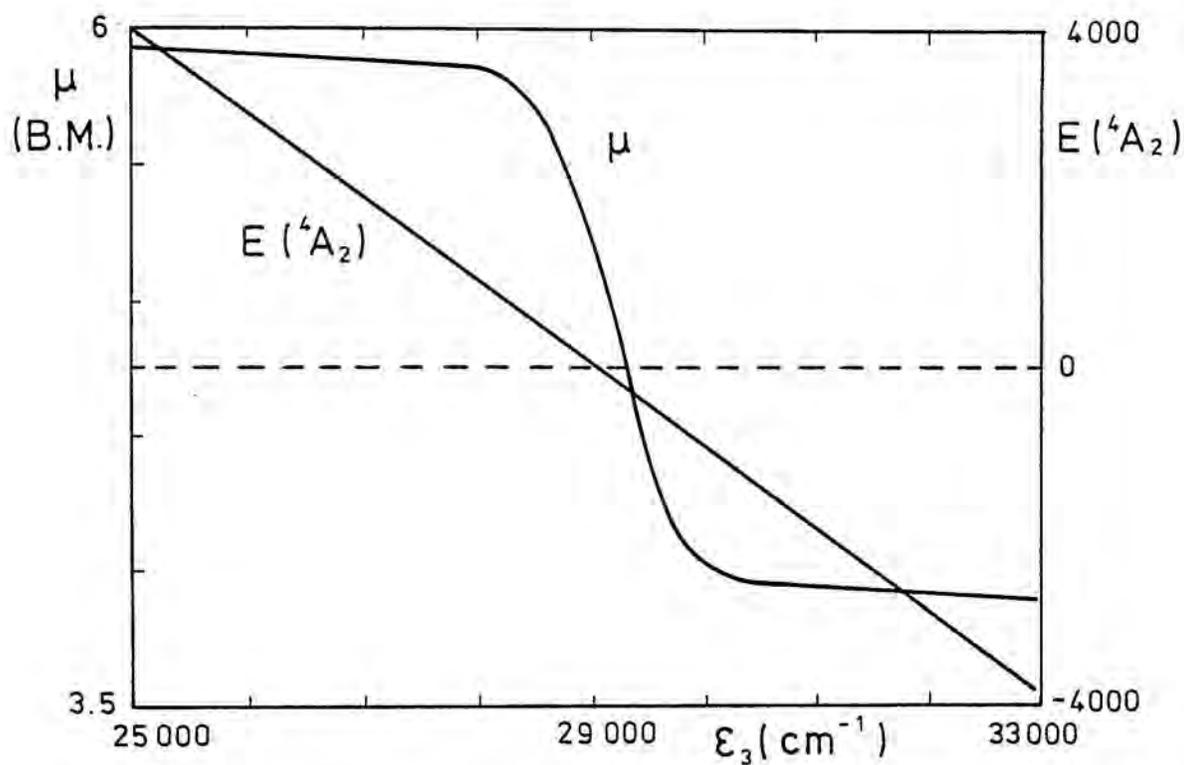


Figura 2.I.4- Momento paramagnético  $\mu$  en función del parámetro de campo cristalino  $\epsilon_3$ . Los datos han sido obtenidos para el ion libre  $\text{Mn}^{2+}$ .

Finalmente, en la Figura 2.I.4 se muestra la dependencia del momento paramagnético  $\mu$  para el catión  $\text{Mn}^{2+}$ , definido a través de la pendiente de la inversa de la susceptibilidad magnética, en función del parámetro de campo cristalino  $\mathcal{E}_3$ . La Figura 2.I.4 es muy útil, ya que permite determinar directamente el parámetro de campo cristalino  $\mathcal{E}_3$  y la energía  $\rho$ , correspondientes a una situación particular del catión  $\text{Mn}^{2+}$ , con sólo conocer el momento paramagnético experimental (siempre que sean aplicables las hipótesis de esta sección). Es sencillo obtener gráficas equivalentes a 2.I.4 para cualquier otro catión  $3d^5$ .

REFERENCIAS, -CAPITULOS 1 y 2

- Abragam, A. y B.Bleaney 1970, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, London: Oxford University Press.
- Bade, D. y F.Parak 1976, *Biophys. Struct. Mech.* 2, 219.
- Barraclough, C.G., R.L.Martin, S.Mitra y R.C.Sherwood 1970, *J. Chem. Phys.* 53, 1643.
- Barraclough, C.G., R.L.Martin, S.Mitra, R.C.Sherwood 1970, *J. Chem. Phys.* 53, 1638.
- Barraclough, C.G., A.K.Gragson, S.Mitra 1974, *J. Chem. Phys.* 60, 962.
- Berezin, B.D. 1981, Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, Ed. Wiley and Sons.
- Berkovitch-Yellin y D.E.Ellis 1981, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6066.
- Birdy, R., D.V.Behere y S.Mitra 1983, *J. Chem. Phys.* 78, 1453.
- Blomquist, J., L.C.Moberg, L.Y.Johanssen y R.Larsson 1981, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 2287.
- Boudreax, E.A., L.N.Mulay 1976, Theory and Applications of Molecular Paramagnetism, New York, John Wiley.
- Caro, P. 1976, Structure électronique des éléments de transition, Press Universitaires de France.
- Coppens, P., L.Li y N.J.Zhu 1983, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6173.
- Dale, B.W., J.P.Williams, P.R.Edwards y C.E.Johnson 1968, *J. Chem. Phys.* 49, 3445.
- Dale, B.W., R.J.P.Williams, C.E.Johnson y T.L.Thorp 1968, *J. Chem. Phys.* 49, 3441.
- Dale, B.W. 1974, *Mol. Phys.* 28, 503.
- Darwent, J.R., P.Douglas, A.Harriman, G.Porter y M.C.Richoux 1982, *Coord. Chem. Rev.* 44, 83.

- Dezsi, I., A.Balazs, B.Molnar, V.D.Gorobchenko y I.J.Lukashevich 1969, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1661.
- Eicher, H. y A.Trautwein 1969, J. Chem. Phys. 50, 2540.
- Eicher, H. 1975, Z.Naturforsch. Teil. C30, 701.
- Eicher, H., D.Bade y F.Parak 1976, J. Chem. Phys. 64, 1446.
- Engelsma, G., A.Yamamoto, E.Markham, M.Calvin 1962, J. Phys. Chem. 66, 2517.
- Fluck, F. y R.Taube 1970, Develop. Appl. Spectrosc. 8, 224.
- Gerloch, M. 1983, Magnetism and Ligand Field Analysis, Cambridge University Press.
- Grenoble, D.C. y H.G. Drickamer 1971, J. Chem. Phys. 55, 1624.
- Guzy, C.M., J.B.Raynor, L.P.Stodulski y M.C.R.Symons 1969, J. Chem. Soc. A, 997.
- Haak, F. y J.Nolta 1963, J. Chem. Phys. 38, 2648.
- Hanke, W. 1969, Z. Chem. 9, 1.
- Harris, G. 1968, J. Chem. Phys. 48, 2191.
- Ingram, D.J.E., J.E.Bennet 1963, J. Chem. Phys. 38, 2778.
- Klemm y Klemm 1935, J. Prakt. Chem. 143, 82.
- Labarta, A., X.Viñas y J.Tejada 1983, J. Chem. Phys. 78, 5816.
- Labarta, A., E.Molins, A.Caubet, S.Alvarez, X.Viñas y J.Tejada 1984, J. Chem. Phys. 80, 444.
- Labarta, A., E.Molins y J.Tejada 1985, Z. Phys. B 58, 299.
- Lever, A.B.P. 1965, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 27.
- Marathe, V.R. y S.Mitra 1983, J. Chem. Phys. 78, 915.
- Molins, E. 1985, Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona.
- Mitulla, K. y M.Hanak 1980, Z. Naturforsch B35, 1111.
- Mizushima 1970, Quantum Mechanics of Atomic Spectra and Structure, ed. A.Benjamin INC.

- Nielson, C.W. y G.F. Koster 1964, Spectroscopic Coefficients for  $p^n$ ,  $d^n$  y  $f^n$  Configurations, Cambridge (Mass.), MIT Press.
- Orgel, L.E. 1956, 10<sup>o</sup> Conseil de L'Institut International de Chimie, Solvay Stoops, Brussels.
- Rispin, A.S., M.Sato y H.Kon 1978, Theor. Chim. Acta 50, 95.
- Schaffer, A.M., M.Gouterman y E.R.Davidson 1973, Theor. Chim. Acta 30, 9.
- Stillman, M.J. y A.J.Thomson 1974, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 70, 790.
- Tatsumi, K. y R.Hoffman 1981, J. Am. Chem. Soc. 103, 3328.
- Terenin, A.N. 1951, Photochemistry of Chlorophyll and Photosynthesis, USSR Academy of Sciences, Moscu.
- Thomanek, U.F., F.Parak, S.Formanek y G.M.Kalvius 1977, Biophys. Struct. Mechanism 3, 207.
- Thomanek, U.F. 1975, Tesis Doctoral, Technischen Universität München.
- Weissbluth, M. 1978, Atoms and Molecules, Academic Press, New York.
- Wolf, M. 1963, Electronics 36, 35.
- Zerner, M., M.Gouterman y Hiroshi Kobayashi 1966, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 6, 363.

## CAPITULO 3

MODELOS DE CAMPO MEDIO PARA EL ESTUDIO DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y TÉRMICAS EN SISTEMAS DILUIDOS (ESPIN Y ENLACE)3.1- Introducción

En muchas sustancias se ha observado la existencia de una fuerte dependencia entre algunas de sus propiedades físicas y pequeñas desviaciones estequiométricas del compuesto. El análisis detallado de estas observaciones tiene un gran interés práctico, ya que la no estequiometría es una situación común en la práctica, debido a que frecuentemente afecta a materiales con un amplio espectro de aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, algunos óxidos de metales de transición, o de tierras raras, que usualmente se encuentran en la naturaleza en la forma  $Mn_{1-x}O$ ,  $Co_{1-x}O$ ,  $Eu_{1-x}O$ , etc., donde  $x$  toma valores pequeños, presentan propiedades electrónicas y magnéticas muy distintas para diferentes muestras, hecho que presumiblemente se asocia a la variación del parámetro de estequiometría  $x$  (McGuire et al 1972, de Jongh y Miedema 1974, Seehra y Silinsky 1979, Seehra y Groves 1983, Dominguez et al 1984, Hauser y Waszczak 1984). También muchos materiales sintetizados en el laboratorio presentan una composición de tipo  $A_{1-x}B_xC$ , donde una fracción  $x$  de los átomos magnéticos  $A$  del sistema puro  $AC$  se han reemplazado por impurezas no magnéticas  $B$ , y sus propiedades magnéticas y térmicas varían de forma similar con  $x$ . Buenos ejemplos son los compuestos:

$\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$  (Birgeneau et al 1983),  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  y otras soluciones sólidas Eu-calcónidos (Westerholt y Sobotta 1983, Westerholt et al 1984). A pesar de que algunas veces se ha dado una interpretación a la dependencia en  $x$ , como por ejemplo en el  $\text{MnO}$  (Hauser y Waszczak 1984) en que la aparición de interacciones competitivas da lugar a un comportamiento vidrio de espín, estos efectos son calificados a menudo de "anómalos", indicando que todavía faltan explicaciones teóricas más adecuadas (Seehra y Silinsky 1979). El propósito de este trabajo es el desarrollar tratamientos de campo medio, que describan de forma simplificada algunas de las situaciones físicas enumeradas anteriormente. Estos modelos nos pueden proporcionar una buena referencia para analizar algunos de los datos disponibles actualmente, e incluso incitar a la realización de nuevos experimentos en materiales simples.

Las situaciones descritas anteriormente sugieren de forma inmediata que las propiedades térmicas y magnéticas "anómalas" cuando  $X \neq 0$  pueden, en principio, analizarse considerando modelos simples para una red con defectos, por ejemplo impurezas no-magnéticas. El modelo básico que vamos a considerar es el modelo magnético Ising para espín  $\frac{1}{2}$ , con pares de interacciones a próximos vecinos, el cual está definido por el Hamiltoniano:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j \quad , \quad J_{ij} = J \quad (3.1.1.)$$

donde la suma se extiende a todas las parejas de próximos ve  
cinos en una red dada de tamaño  $V$  y  $s_i = \pm 1$ . Las impurezas pue  
den ser incluidas de diferentes formas. Una red diluida con  
impurezas no-magnéticas se simula reemplazando en (3.1.1)  $xV$   
variables de espín fijas distribuidas al azar por  $s_i = 0$ . En  
este caso las impurezas no-magnéticas están congeladas en po  
siciones de la red elegidas al azar, y se consideran como im  
purezas estáticas ("quenched"), las cuales no interaccionan  
con el resto de espines de la red. También hemos estudiado  
la situación en la que se sustituyen enlaces; en este caso,  
se rompe una fracción  $x$  de las interacciones en el modelo bá  
sico.

Desde luego, los materiales reales presentan muchas com  
plicaciones extra que no están incluidas en estos modelos, co  
mo por ejemplo: interacciones a segundos vecinos, componentes  
de espín mayores, isotropía, competición de interacciones fe  
rro y antiferromagnéticas, redes más complejas y defectos,  
etc. Sin embargo, nuestros resultados dan una explicación ra  
zonable a muchos fenómenos de interés, y existen muchos mate  
riales que en principio, pueden aproximarse a nuestros mode  
los. A continuación vamos a presentar evidencias de que nues  
tros resultados teóricos provén buenas descripciones qualita  
tivas y semi-cuantitativas de los datos experimentales y Mon  
te Carlo disponibles. El acuerdo entre la teoría y algunos  
experimentos (tanto reales como numéricos) es incluso más  
apreciable dada la simplicidad de los modelos considerados

aquí; esta simplicidad viene dictada por la intención de que nuestros resultados describan el comportamiento de varias magnitudes, cubriendo un amplio rango de valores de la temperatura y de  $x$ .

Un punto importante a resaltar es el hecho de que la distribución al azar de defectos congelados o impurezas considerada en este trabajo puede representar una situación bastante general en la práctica. A temperaturas suficientemente bajas, por ejemplo, muy por debajo del punto de fusión de la red, las impurezas destruyen la regularidad de las interacciones en el sistema, y por lo tanto, podemos esperar, en principio, interesantes cambios si se compara con el caso "puro" ( $x=0$ ). Como demostración de la validez de estos modelos, hemos de decir, que tratamientos matemáticos similares han sido aplicados con anterioridad en la literatura para explicar las propiedades físicas de muchos materiales incluyendo desorden, como por ejemplo: sistemas impurificados y amorfos, vidrios de espín, magnetos diluidos, superficies, etc. (ver por ejemplo: Mills et al 1971, McCoy y Wu 1973, Burkhardt y van Leeuwen 1982, Binder 1979 y 1984, Mouritsen 1984). Sin embargo, ni las interpretaciones teóricas del comportamiento de sistemas diluidos o desordenados (Behringer 1957, Grinstein y Luther 1976, Stoll y Schneider 1976, Landau 1980, Newman y Rieder 1982, Dotsenko y Dotsenko 1983, Jug 1983) ni los correspondientes resultados experimentales (Seehra y Silinsky 1979, Cowley y Carneiro 1980, Westerholt et al 1983 y 1984,

Birgeneau et al 1983 y 1984) son del todo concluyentes en la situación actual; nos vamos a referir a los resultados anteriores, mientras discutimos nuestros propios resultados en los apartados que siguen.

### 3.2- Modelo de Bethe-Peierls

Las aproximaciones de campo medio para explicar propiedades magnéticas (Smart 1966, Pathria 1977) dan, en general, una pobre descripción cuantitativa de los datos experimentales. Estas teorías fallan en la predicción de los exponentes críticos correctos, que describen el comportamiento asintótico cuando  $T \rightarrow T_c$ , o el comportamiento a bajas temperaturas tipo ondas de espín, y consiguen, como mucho, acuerdos semi-cuantitativos en otras situaciones. Esto es consecuencia del tratamiento defectuoso de las correlaciones de corto alcance, de las simetrías y de la dimensionalidad del sistema.

En la práctica, hay muchas formas de tener en cuenta estos efectos en el contexto de modelos Ising con impurezas. Por ejemplo, se pueden considerar diversas disposiciones microscópicas de los iones magnéticos y de las impurezas alrededor de una posición dada de la red, o diferentes relaciones entre un grupo de espines y sus vecinos, o se puede aplicar modelos con enlaces rotos en lugar del modelo magnético diluido. Como consecuencia, los resultados finales son variados y

su validez es "a priori" incierta ( ver por ejemplo: Behring 1957, Sato et al 1959, McCoy y Wu 1973, Dotsenko y Dotsenko 1983, Katsura y Matsubara 1974, Stinchcombe 1983). Nosotros presentamos en ésta y en las dos secciones siguientes, diferentes tratamientos de campo medio que proporcionan descripciones cualitativas muy útiles de diversos fenómenos de interés. Comparando con aproximaciones más sofisticadas, lo expuesto en este trabajo es más general en el sentido de que, en principio, permite un cálculo más simple de cualquier magnitud física implicada en un rango de temperaturas y concentraciones  $x$  más grande. También se consigue un acuerdo semicuantitativo con los resultados experimentales, sin un aumento considerable de la complejidad del problema como sucede con otros desarrollos (ver por ejemplo: Grinstein y Luther 1976, Dotsenko y Dotsenko 1983).

Vamos a empezar considerando un espín "central"  $s_0$  rodeado por  $q' \leq q$  primeros vecinos;  $q$  (6 para la red cúbica simple) es el número de coordinación de la red y  $q' = (1-x)q$ , siendo  $x$  la concentración de vacantes. Esta situación puede estudiarse usando el primer orden del tratamiento de campo medio introducido por Bethe (1935) y Peierls (1936) para el caso puro con  $x = 0$ . De forma más específica, consideramos el hamiltoniano  $H$ :

$$-H/k_B T = h s_0 + (h+h') \sum_{j=1}^{q'} s_j + k \sum_{j=1}^{q'} s_0 s_j \quad (3.2.1)$$

donde  $k = J/k_B T$ ,  $h$  es proporcional al campo magnético externo y  $h'$  representa un campo magnético "molecular" interno causado por el resto de los espines del sistema no incluidos explícitamente en (3.2.1). De (3.2.1) se deduce inmediatamente la función de partición del sistema:

$$Z = Z_+ + Z_- , \quad Z_{\pm} = e^{\pm h} \left[ 2 \cosh (h+h' \pm k) \right]^{q'} \quad (3.2.2)$$

Vamos a asumir la condición de autoconsistencia  $\langle s_0 \rangle = \langle s_j \rangle$ , donde para  $j \neq 0$  se representa cualquier espín de la red y  $\langle \cdot \rangle$  denota el promedio extendido a la colectividad; esta condición implica que el agrupamiento de  $q'+1$  espines considerado está en equilibrio termodinámico con el resto del sistema. De (3.2.2) y la condición de autoconsistencia enunciada se sigue:

$$\left[ \cosh(a_+) / \cosh(a_-) \right]^{q'-1} = e^{2h'} \quad (3.2.3)$$

donde  $a_+ = h+h'+k$ ,  $a_- = h+h'-k$ . La expresión (3.2.3) se utiliza para calcular  $h'$ . De la función de partición del sistema (3.2.2) se puede deducir la magnetización media por espín:

$$m(T, h; x) = \langle s_0 \rangle = \frac{\tanh(a_+) + \tanh(a_-)}{2 + \tanh(a_-) - \tanh(a_+)} \quad (3.2.4)$$

El procedimiento anterior es una generalización sencilla del método de Bethe-Peierls para el caso  $x \neq 0$  y fue con



siderado previamente por Sato et al (1959). Sin embargo, nosotros lo vamos incluir aquí para llevar a cabo un estudio más completo del modelo, comparando con otros resultados, y a la vez nos servirá para fijar la notación en los otros dos tratamientos que se desarrollan en este trabajo. Incluso, demostraremos que un modelo tan simple como el recogido en (3.2.1)-(3.2.3) proporciona una descripción razonable de los datos, y puede usarse, con ciertas precauciones, en el análisis de resultados experimentales.

El uso de la ecuación (3.2.3) para  $h = 0$  (campo magnético externo cero) en la ecuación (3.2.4) produce las curvas de coexistencia mostradas en la Figura 3.1, para diferentes valores de la concentración de iones no-magnéticos  $x$ . De la ecuación (3.2.3) también se deduce la curva crítica para  $h=0$  que da la dependencia de la temperatura crítica con  $x$ .

$$T_c(x) = 2J/k_B \ln \left( \frac{q'}{q'-2} \right) \quad (3.2.5)$$

Como ya fue expuesto previamente por Sato et al (1959), esta ecuación se anula cuando  $q' = (1-x)q = 2$ ; esto quiere decir, que en esta teoría para obtener un valor distinto de cero de la temperatura crítica  $T_c$  se necesitan suficientes espines para formar, en promedio, una cadena lineal a través del sistema. Para la red cúbica simple ( $q = 6$ ) la expresión (3.2.5) predice que  $T_c(x)$  se anula para  $x = 2/3$ ; este valor es muy próximo al límite de percolación correspondiente  $x_c \simeq 0.689$  (Sur et al 1976, Stauffer 1979). Nótese que no existen co-

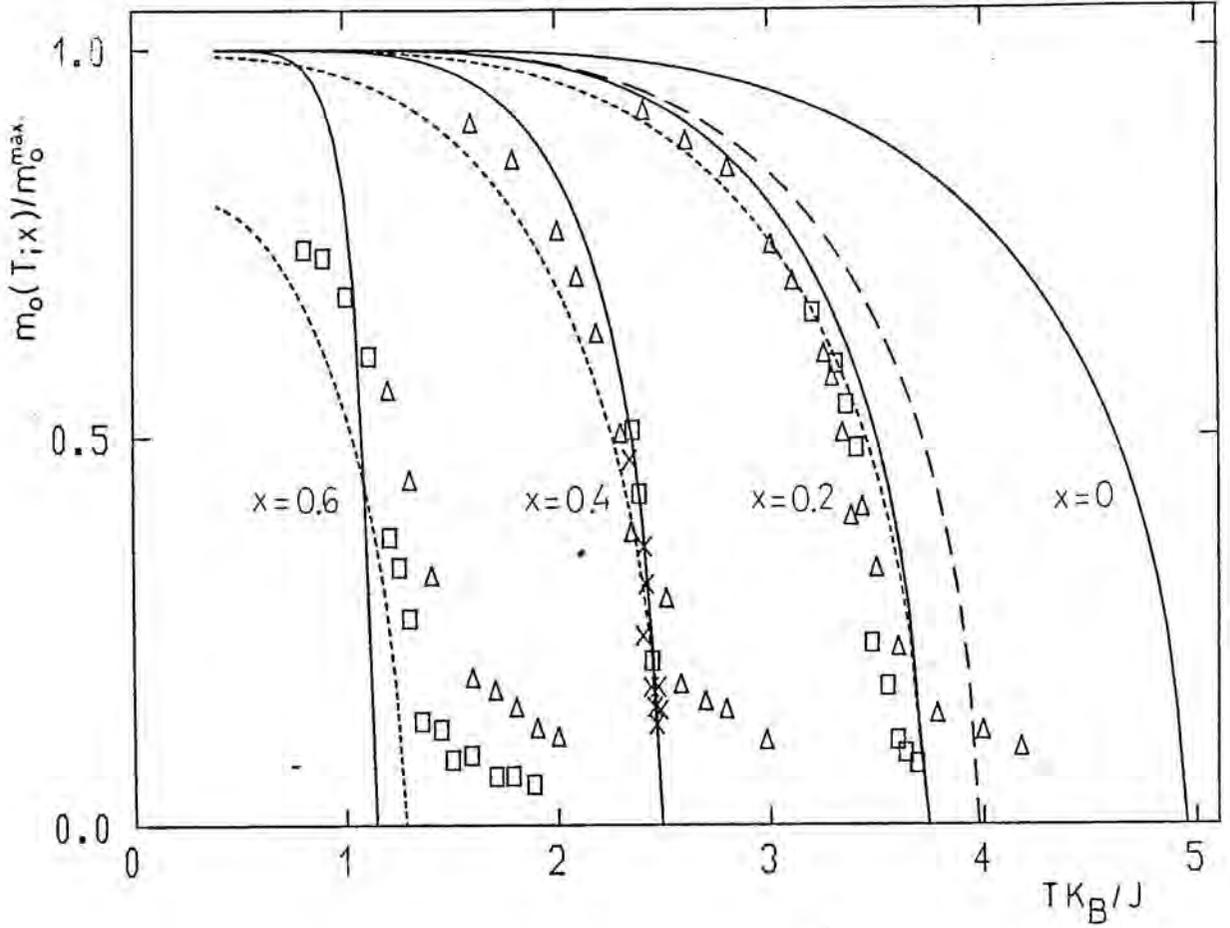


Figura 3.1 Valor medio de la magnetización espontanea por ion magnético, normalizado a la unidad, en función de la temperatura y de la concentración de vacantes, deducido, respectivamente, del modelo de la sección 3.2 (línea continua), 3.3 (línea discontinua) y de la sección 3.4 (línea punteada), en el caso de una red cúbica simple. Los símbolos corresponden a los resultados Monte Carlo de Landau (1980) :  $\Delta$  ( $10 \times 10 \times 10$  s.c.l.),  $\square$  ( $20 \times 20 \times 20$ ) y  $\times$  ( $30 \times 30 \times 30$ ).

rrelaciones entre los espines a través de la totalidad de la red cuando  $x = x_c$  ; por lo tanto, se puede esperar que no exista transición de fase para concentraciones tan grandes de impurezas no-magnéticas, en acuerdo aproximado con el primer orden de campo medio (3.2.5). Por el contrario, la aproximación de orden cero Bragg-Williams (Pathria 1977) predice un comportamiento lineal en  $(1-x)$ :  $T_c(x) = 4/3 s(s+1)q(1-x) J/k_B$ , donde  $s$  es el valor del espín. Esta expresión sólo se anula cuando  $x = 1$ . El comportamiento de la función (3.2.5) se muestra en la Figura 3.2 , junto a la  $T_c(x)$  obtenida bajo otras hipótesis, y se comparan con algunos datos experimentales.

Cerca de  $T_c$  y para  $h = 0$ , la ecuación (3.2.3) sigue el comportamiento asintótico:  $h' \simeq [3(q'-1)(k_c - k)]^{1/2}$ , donde  $k_c$  es el valor crítico de  $k$ ,  $k_c = J/k_B T_c$ . En estas condiciones la magnetización espontánea por espín es:

$$m_0(T; x) \simeq \left[ \frac{3}{2} \frac{q'^2}{q'-1} \ln \left( \frac{q'}{q'-2} \right) \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right]^{1/2}, \quad T \rightarrow T_c; (3.2.6)$$

La expresión (3.2.6) implica que la amplitud crítica que caracteriza la curva de coexistencia cerca de  $T_c$  depende de  $x$ , mientras que el correspondiente exponente crítico  $\beta$  adopta el valor "clásico", independientemente del valor de  $x$ . Esta cuestión será discutida con más detalle en otro apartado de este trabajo.

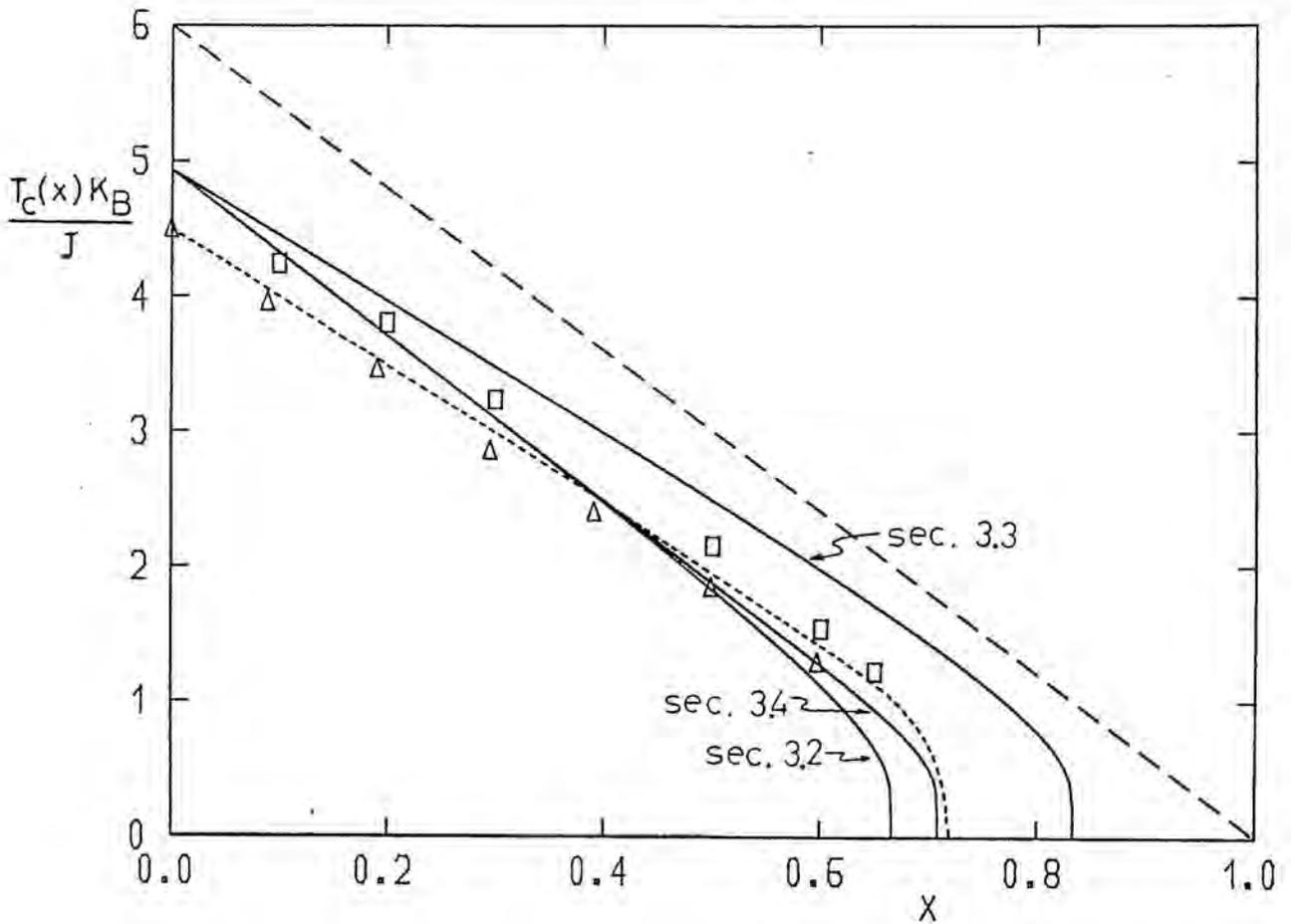


Figura 3.2- Dependencia de la temperatura crítica  $T_c(x)$  con la concentración de impurezas  $x$ , para una red cúbica simple, según los tres modelos estudiados en este trabajo (líneas continuas). La línea discontinua corresponde a la predicción de orden cero Bragg-Williams. La línea punteada corresponde a un cálculo utilizando el grupo de renormalización, debido a Stinchcombe (1979). Los triángulos son los resultados Monte Carlo obtenidos por Landau (1980). Los cuadrados representan los datos experimentales de Legendijk y Huiskamp (1972).

La función de partición (3.2.2) también puede escribirse en la forma:

$$Z = Z_{++} + Z_{--} + Z_{+-} \quad (3.2.7a)$$

donde

$$Z_{++} = \exp(2h+h'+k) [2 \cosh(a_+)]^{q'-1} \quad (3.2.7b)$$

$$Z_{--} = \exp(-2h-3h'+k) [2 \cosh(a_+)]^{q'-1} \quad (3.2.7c)$$

$$Z_{+-} = 2\exp(-h'-k) [2 \cosh(a_+)]^{q'-1} \quad (3.2.7d)$$

después de hacer uso de la condición de autoconsistencia (3.2.3). El parámetro de orden de corto alcance, definido como :  $\mathcal{G} = N_{++}N_{--}/(N_{+-})^2$ , donde  $N_{++}$ ,  $N_{--}$  y  $N_{+-}$  representan respectivamente el número de parejas "up-up", "down-down" y "up-down" promediadas sobre el estado de equilibrio definido por  $Z$ , se puede calcular a partir de las expresiones (3.2.7). La expresión final viene dada por:

$$\mathcal{G} = (1/4) \exp(4k) \quad (3.2.8)$$

La energía configuracional del sistema se escribe como:

$$E = -\frac{1}{2} J(1-x)q N' \langle s_0 s_1 \rangle \quad (3.2.9)$$

donde  $\langle s_0 s_1 \rangle$  es la función de correlación espín-espín a primeros vecinos, que está definida por:

$$\langle s_0 s_1 \rangle = \frac{\cosh(2h') - \exp(-2k)}{\cosh(2h') + \exp(-2k)} \quad (3.2.10)$$

y  $N' = (1-x)N$  el número de espines magnéticos que hay en el sistema. En la Figura 3.3 se muestra el comportamiento explícito de la energía en función de la temperatura y de algunos valores seleccionados de  $x$ . La expresión correspondiente al calor específico a campo cero se halla derivando (3.2.9) respecto a la temperatura, en consecuencia, el calor específico es proporcional a la derivada de la función de correlación espín-espín (3.2.10) respecto a la temperatura. El resultado final es el siguiente:

$$\frac{\partial \langle s_0 s_1 \rangle}{\partial T} = \frac{4c \sinh(2h') \exp(-2k) + 4d \cosh(2h') \exp(-2k)}{[\cosh(2h') + \exp(-2k)]^2}; \quad (3.2.11)$$

donde  $c = \partial h' / \partial T$  y se calcula a través de la función de autoconsistencia (3.2.3), siendo su expresión:

$$\frac{\partial h'}{\partial T} = \frac{(q'-1)(k/T) \cosh(h') \sinh(h')}{(q'-1) \sinh(k) \cosh(k) - \cosh(h'+k) \cosh(h'-k)}; \quad (3.2.12)$$

y  $d$  es la derivada de  $k$  respecto de  $T$ . En la Figura 3.4 se representa el comportamiento del calor específico en función de la temperatura para diferentes valores de la concentración

de impurezas  $x$ . Es interesante hacer notar que la discontinuidad del calor específico en  $T_c$  (Figura 3.4) depende de  $q'$  según:

$$\frac{\Delta C(T_c)}{(1-x)N k_B} = \frac{3}{8} \frac{q'^2(q'-2)}{q'-1} \left[ \ln \frac{q'}{q'-2} \right]^2 ; \quad (3.2.13)$$

y la altura como:

$$\frac{C(T_c^-)}{(1-x)N k_B} = \frac{1}{8} \frac{q'^2(q'-2)(3q'-2)}{(q'-1)^2} \left[ \ln \frac{q'}{q'-2} \right]^2 ; \quad (3.2.14)$$

estas funciones están representadas en las Figuras 3.5 y 3.6 en función de  $x$ , para el caso de una red cúbica simple. Finalmente, la susceptibilidad magnética reducida viene dada por:

$$\chi' = \left. \frac{J_{m_0}}{J_h} \right|_{h=0} = (1-m_0^2) \frac{e^{2k} + \cosh(2h')}{e^{2k} + \cosh(2h') - q' \sinh(2k)} ; \quad (3.2.15a)$$

$$\chi\left(\frac{\beta}{J}\right) = \left. \frac{J_{m_0}}{J_H} \right|_{H=0} = \frac{J}{K_B T} \chi' \quad (3.2.15b)$$

La función (3.2.15b) se representa en la Figura 3.7, junto con las obtenidas para otras hipótesis. La sección 3.5 contiene una discusión más detallada de los comportamientos mostrados en las Figuras 3.1 - 3.7.

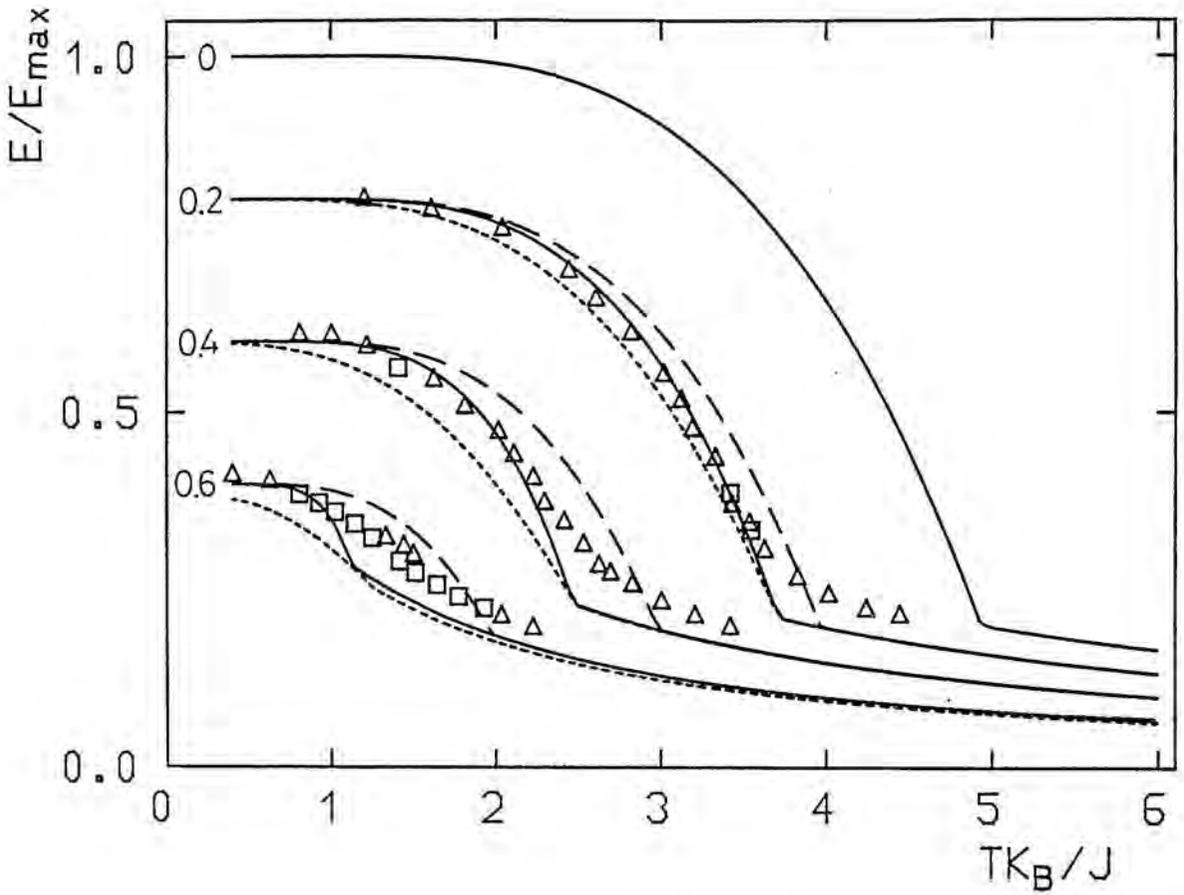


Figura 3.3- Energía configuracional del sistema (red cúbica simple), normalizada a su valor máximo para  $x=0$ , en función de la temperatura, para algunos valores seleccionados de  $x$ . La notación es la misma que en la Figura 3.1.

### 3.3- Modelo de enlaces rotos

Los sistemas magnéticos reales impurificados normalmente responden al modelo descrito en la sección precedente, para el que algunos espines de la red se sustituyen por impurezas no-magnéticas. Sin embargo, es interesante extender el método anterior al estudio del caso en el que la dilución se produce sobre los enlaces, y en consecuencia se rompen algunas interacciones entre los espines. Es evidente esperar que cualquier teoría razonable distinga entre los dos casos; por ejemplo, es conocido que el límite de percolación  $x_c$  varía de un caso al otro (Stauffer 1979).

Consideremos un espín central  $s_0$  con  $q$  primeros vecinos, y asumamos que  $qx$  enlaces (interacciones) están rotos. Por lo tanto, el hamiltoniano  $H$  será:

$$-H/k_B T = h s_0 + (h+h') \sum_{j=1}^q s_j + k \sum_{j=1}^{q'} s_0 s_j \quad ; \quad (3.3.1)$$

donde  $q' = (1-x)q$  es el número de enlaces restantes. La función de partición viene dada por  $Z = Z_+ + Z_-$  con

$$Z_{\pm} = e^{\pm h} \left[ 2 \cosh(h+h' \pm k) \right]^{q'} \left[ 2 \cosh(a) \right]^{qx} \quad (3.3.2)$$

donde  $a = h + h'$ . Introduciendo autoconsistencia entre  $\langle s_0 \rangle$  y  $\langle s_1 \rangle$ , tal y como se ha hecho en el apartado anterior,

se obtiene la siguiente expresión:

$$e^{-2h'} \left[ \frac{\cosh(a_+)}{\cosh(a_-)} \right]^{q'-1} = \frac{q'e^{-k_+qx} \cosh(a_-)/\cosh(a)}{q'e^{-k_+qx} \cosh(a_+)/\cosh(a)} ; \quad (3.3.3)$$

donde  $a_+$  tiene la misma definición que en 3.2. De la ecuación (3.3.3) para  $h = 0$  y  $h' \rightarrow 0$  se deduce la expresión (3.3.4) que define la temperatura crítica en función de  $q'$  y  $q$ .

$$1 = \frac{qx \sinh(k_c)}{q'e^{-k_c} + qx \cosh(k_c)} + (q'-1) \tanh(k_c) ; \quad (3.3.4)$$

La función  $T_c(x)$  se obtiene de la ecuación implícita (3.3.4), y su dependencia en  $x$  se muestra en la Figura 3.2. En el caso de una red cúbica simple  $T_c(x)$  se anula para  $x = 0.833$ , mientras que el límite de percolación obtenido por series es  $x_c \cong 0.751$  (Stauffer 1979).

De la función de partición (3.3.2) se obtiene la siguiente expresión:

$$m(T, h; x) = \frac{2qx \tanh(a) + q' [\tanh(a_-) + \tanh(a_+)]}{2q + q' [\tanh(a_-) - \tanh(a_+)]} ; \quad (3.3.5)$$

que junto a la condición de autoconsistencia (3.3.3) definen la magnetización media por espín. Los casos correspondientes a  $h = 0$  y  $x = 0, 0.2$  se representan en la Figura 3.1. Nótese

que haciendo  $qx = 0$  y  $q = q'$ , la expresión (3.3.5) se reduce formalmente a (3.2.4) como cabría esperar. Con la definición del parámetro de orden de corto alcance dada en el apartado anterior se deduce la siguiente expresión para el presente modelo:

$$\Delta = \frac{1}{4} e^{4k} \frac{q' e^{-k} \cosh(a) + qx \cosh(a_+)}{q' e^{-k} \cosh(a) + qx \cosh(a_-)} \quad ; \quad (3.3.6)$$

que se puede comparar con la ecuación correspondiente al modelo Bethe-Peierls (3.2.8). Para la energía a campo cero se obtiene el mismo resultado que en (3.2.9) con la correlación a primeros vecinos dada por:

$$\langle s_0 s_1 \rangle = \frac{q' [\cosh(2h') - e^{-2k}] + qx [\sinh(2k) + \tanh(h') \sinh(2h')]}{q' [\cosh(2h') + e^{-2k}] + qx [\cosh(2h') + \cosh(2k)]} \quad (3.3.7)$$

en la Figura 3.3 se muestra su comportamiento en función de la temperatura.

El calor específico a campo cero es proporcional a la derivada de la correlación a primeros vecinos (3.3.7) respecto a la temperatura, y viene dada por:

$$\frac{\partial \langle s_0 s_1 \rangle}{\partial T} = \sum_{+-} \left( \left[ [q' (1 \pm q') b_{\pm} \tanh^2(h' \pm k) \pm q' b_{\pm}] \frac{z_{\pm}}{z} + [q'^2 b_{\pm} \tanh^2(h' + k)] \frac{z_{\pm}^2}{z} \right] + \right.$$

$$\left[ q'^2 (b_+ - b_-) \tanh(h' - k) \tanh(h' + k) \right] \frac{z_+ z_-}{z^2} \quad ; \quad (3.3.8)$$

donde el sumatorio se extiende a los dos valores +, -, y  $b_{\pm}$  es la derivada  $b_{\pm} = \Delta(h' \pm k) / \Delta T$ , la cual hemos calculado numéricamente, a través de la condición de autoconsistencia (3.3.3), debido a la complejidad del desarrollo analítico. En la Figura 3.4 se muestra la dependencia del calor específico con la temperatura y la concentración de enlaces rotos. La discontinuidad del calor específico  $\Delta C(x)$  y la altura  $C(T_c^-, x)$  en  $T_c$  se han obtenido numéricamente de (3.3.8). El comportamiento de estas dos magnitudes con la concentración de enlaces rotos se representa en las Figuras 3.5 y 3.6.

La susceptibilidad magnética a campo cero se obtiene de la siguiente expresión:

$$\chi' = \frac{\Delta m_0}{\Delta h} \Big|_{h=0} = \frac{1}{2}(1 - m_0^2) \left[ 2 + q' \left[ \tanh(h' + k) - \tanh(h' - k) \right] \left[ 1 + \frac{\Delta h'}{\Delta h} \right] \right] \quad (3.3.9)$$

donde  $\Delta h' / \Delta h$  se calcula numéricamente de la condición de autoconsistencia (3.3.3). La susceptibilidad magnética reducida se muestra en la Figura 3.7 para una concentración de enlaces rotos  $x = 0.2$ .

### 3.4-Promedio de entornos

El tratamiento analítico desarrollado en la sección 3.2 puede generalizarse siguiendo las líneas del método de Kiku-

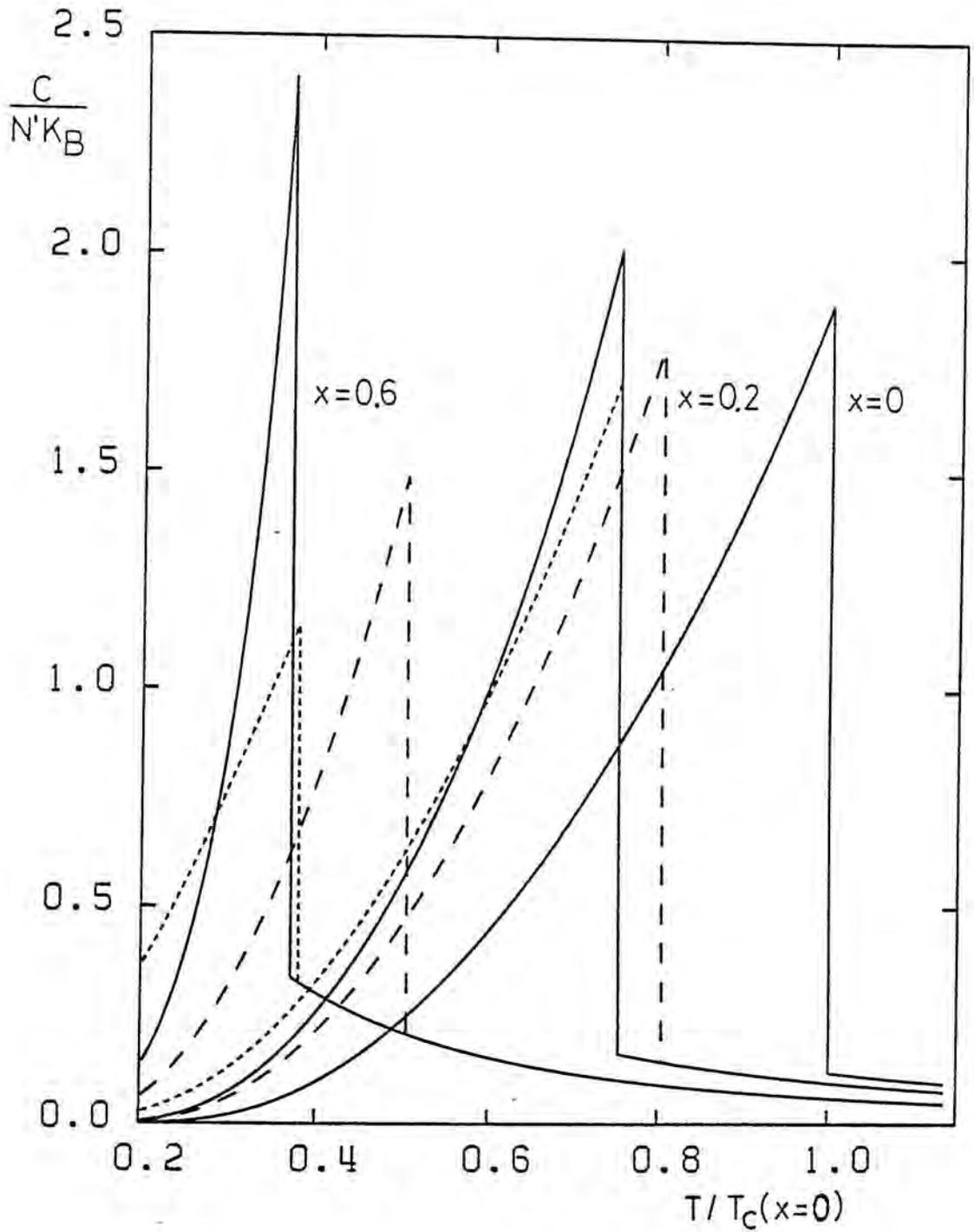


Figura 3.4- Calor específico por ion magnético en función de la temperatura para una red cúbica simple. La notación es igual a la de la Figura 3.1.  $N' = N(1-x)$  representa el número de iones magnéticos en el sistema.

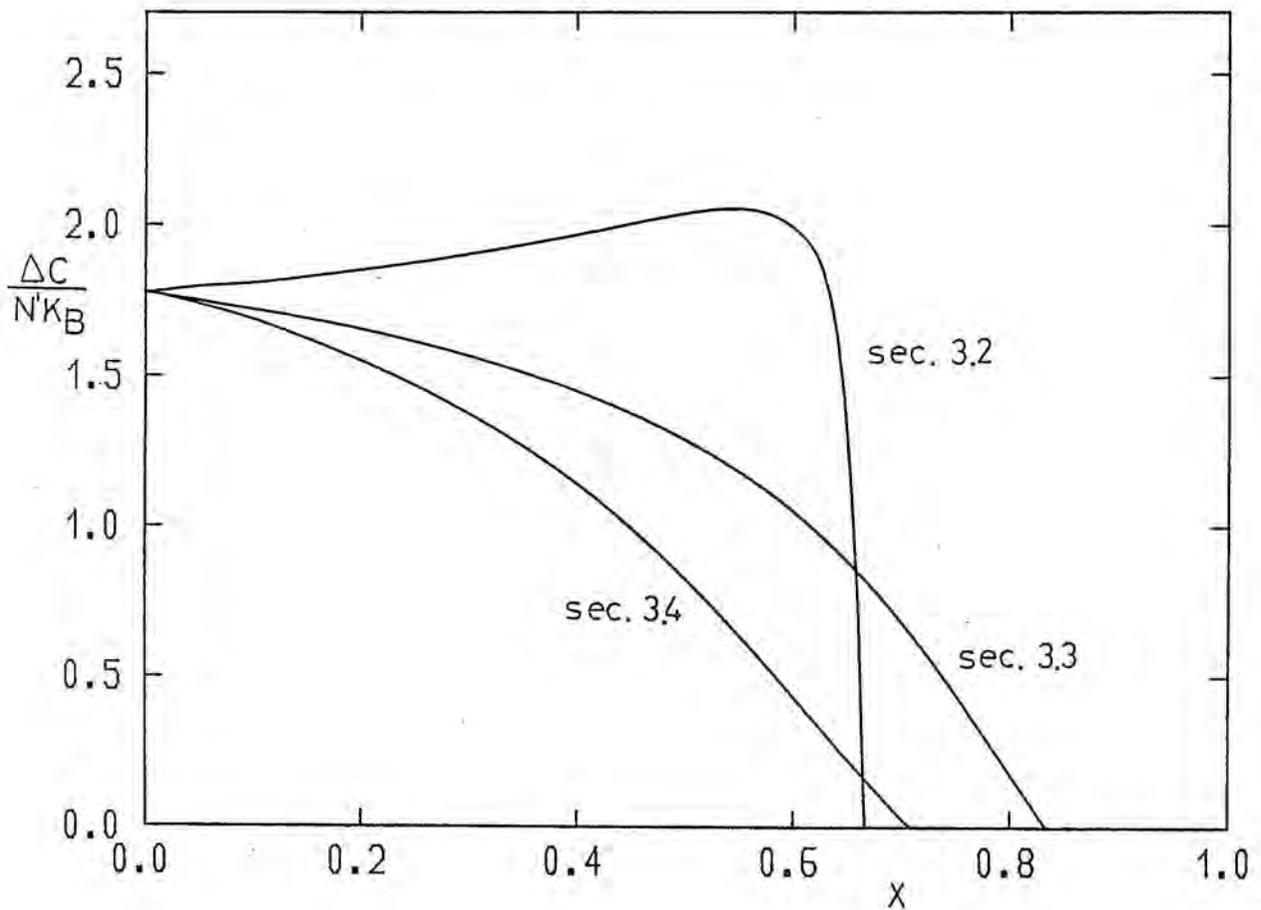


Figura 3.5- Discontinuidad del calor específico (por ion magnético) en  $T_c(x)$ , en función de  $x$ , para los tres modelos considerados y una red cúbica simple.

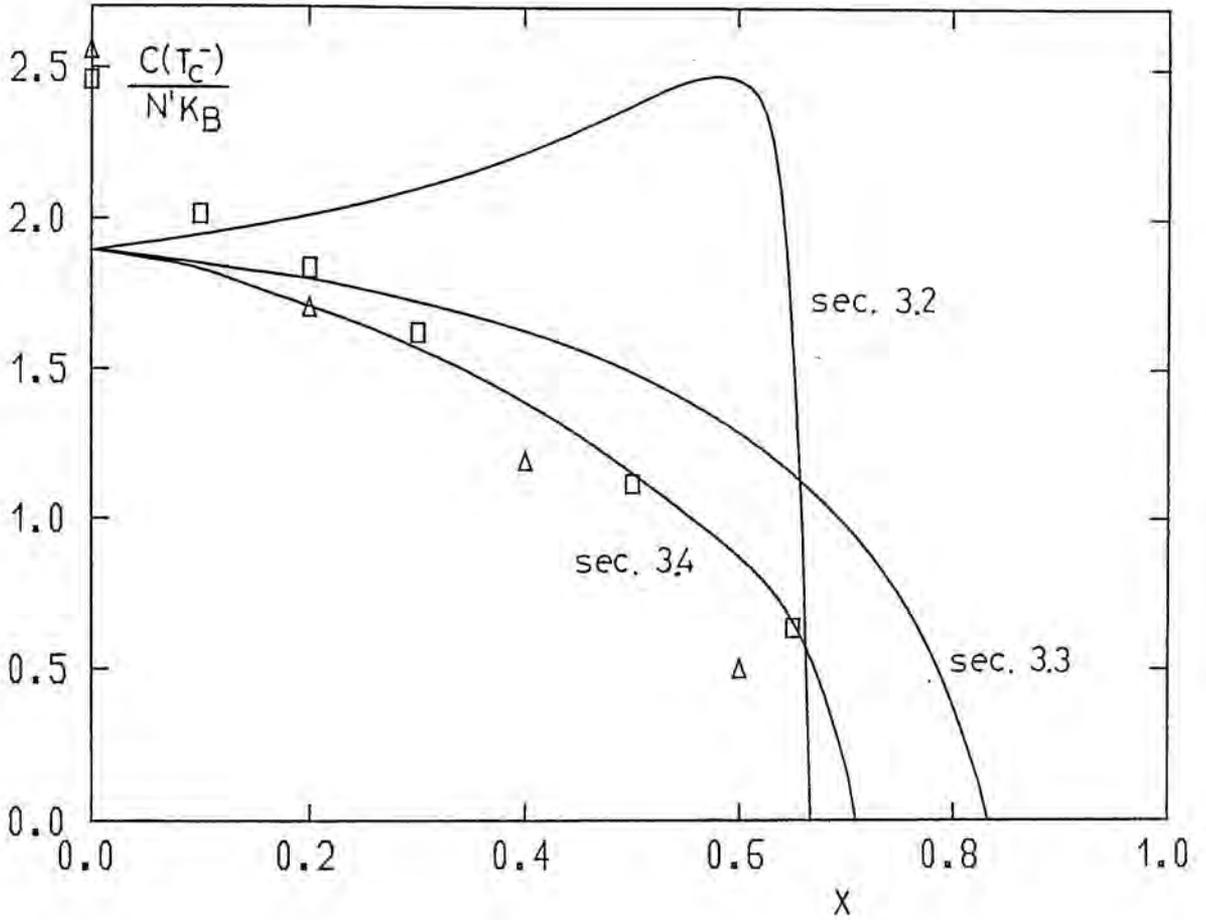


Figura 3.6- Altura del calor específico en  $T_c(x)^-$  como función de  $x$  para los tres modelos indicados. En la Figura se recogen también algunos resultados experimentales:  $\Delta$  (Landau 1980).  $\square$  (Legendijk y Huiskamp 1972).

chi (1951) de variación de "clusters". Vamos a considerar un espín central dado, rodeado por 0,1,2...q impurezas no-magnéticas, con cada situación particular pesada con la probabilidad binomial correspondiente. La función de partición se obtiene suponiendo que estos grupos de espines son independientes unos de otros, pero están afectados por el mismo campo magnético interno medio producido por el resto de espines del sistema:

$$Z = \sum_{\{s_{oi}, s_j = \pm 1\}} \exp \left[ \sum_{i=1}^n \left[ h s_{oi} + (h+h') \sum_{j=1}^{q'_i} s_{ji} + k \sum_{j=1}^{q'_i} s_{oi} s_{ji} \right] \right]; \quad (3.4.1.)$$

donde el sumatorio en  $i$  se refiere a cada una de las  $m_0, m_1, \dots, m_q$  disposiciones posibles, pesadas con la probabilidad adecuada, que dan lugar a las configuraciones correspondientes con 0,1,...q impurezas no-magnéticas. Nótese que  $\sum_{i=0}^q m_i = n$ . Desarrollando (3.4.1) para todas las configuraciones posibles de valores de los espines  $s_j$  y agrupando términos se obtiene:

$$Z = \sum_{\{s_{oi} = \pm 1\}} \exp \left[ h \sum_{i=1}^n s_{oi} \right] \prod_{j=1}^n \left[ 2 \cosh(h+h'+k s_{oi}) \right]^{q'_i}; \quad (3.4.2)$$

El valor medio de uno cualquiera de los espines centrales se calcula según la expresión

$$\langle s_{oj} \rangle = \left[ \sum_{\{s_{oi} = \pm 1\}} s_{oj} Z_i \right] / Z \quad ; \quad (3.4.3)$$

siendo  $Z_i$  uno de los términos de la función  $Z$  correspondien-

te a una configuración particular de los espines  $s_{oi}$ . Sustituyendo (3.4.2) en (3.4.3) y sacando factor común los términos que hacen referencia a  $s_{oj}$  se llega a que

$$\langle s_{oj} \rangle = z^{-1} \left[ e^h [2 \cosh(a_+)]^{q'_j} - e^{-h} [2 \cosh(a_-)]^{q'_j} \right] \sum_{\{s_{oi}=\pm 1\}} e^{h \sum_{i \neq j}^n s_{oi}} \prod_{i \neq j}^n [2 \cosh(h+h'+ks_{oi})]^{q'_i} \quad (3.4.4)$$

eliminando términos comunes entre numerador y denominador que da

$$\langle s_{oj} \rangle = \frac{\left[ e^h [2 \cosh(a_+)]^{q'_j} - e^{-h} [2 \cosh(a_-)]^{q'_j} \right]}{\left[ e^h [2 \cosh(a_+)]^{q'_j} + e^{-h} [2 \cosh(a_-)]^{q'_j} \right]} \quad (3.4.5)$$

que es equivalente a la expresión que hemos obtenido en el modelo 3.2 para  $\langle s_o \rangle$ . Si ahora realizamos el promedio sobre los  $n$  espines centrales

$$\langle s_o \rangle = \sum_{j=0}^q m_j \langle s_{oj} \rangle / \sum_{j=0}^q m_j = \sum_{j=0}^q p_j \langle s_{oj} \rangle \quad (3.4.6)$$

donde  $\langle s_{oj} \rangle$  se calcula mediante expresiones del tipo (3.4.5) y  $p_j$  es la probabilidad binomial de que se de el jotésimo en torno ( $j=0,1,\dots,q$ )

$$p_j = \binom{q}{j} x^{q-j} (1-x)^j \quad (3.4.7)$$

Imponiendo la condición de autoconsistencia  $\langle s_0 \rangle = \langle s_j \rangle$

donde

$$\langle s_j \rangle = \sum_{i=1}^q p_i \langle s_{ji} \rangle \quad (3.4.8)$$

se llega después de algunas reducciones algebraicas a la expresión siguiente:

$$e^{2h'} \frac{\sum_{j=1}^q p_j \frac{2^{q'_j} [\cosh(a_-)]^{q'_j-1}}{z_j^+ + z_j^-}}{\sum_{j=1}^q p_j \frac{2^{q'_j} [\cosh(a_+)]^{q'_j-1}}{z_j^+ + z_j^-}} = 1 \quad (3.4.9)$$

siendo

$$z_j^{\pm} = e^{\pm h} \left[ 2 \cosh(a_{\pm}) \right]^{q'_j} \quad (3.4.10)$$

(3.4.9) es la ecuación que define  $h'$  para cada valor de  $k$ , a campo cero. El desarrollo asintótico de esta ecuación cuando  $h' \rightarrow 0$  es el siguiente:

$$\frac{\sum_{j=1}^q p_j \left[ 1 - (q'_j - 1) h' \tanh(k) \right]}{\sum_{j=1}^q p_j \left[ 1 + (q'_j - 1) h' \tanh(k) \right]} = e^{-2h'} \quad (3.4.11)$$

La temperatura crítica deducida de (3.4.11) es:

$$T_c(x) = 2J/k_B \ln \left( \frac{\bar{q}'}{\bar{q}' - 2p} \right) \quad ; \quad (3.4.12)$$

donde

$$\bar{q}' = \sum_{j=0}^q p_j q_j' = q(1-x) \quad ; \quad (3.4.13)$$

y  $p = 1-x^q$ . Para una red cúbica simple se obtiene

$$T_c(x)/T_c(0) = \ln(3/2)/\ln \left( \frac{3-3x}{2-3x+x^6} \right) \quad ; \quad (3.4.14)$$

cuyo comportamiento para valores de  $x$  cercanos a cero (hasta términos en  $x^2$ ) es el mismo que el de la ecuación (3.2.5). Para valores grandes de  $x$  ( $x > 0.4$ ), (3.4.14) difiere de (3.2.5), como se muestra en la Figura 3.2; por ejemplo,  $T_c(x)$  se anula a  $x = 0.709$  para la red cúbica simple, que es un valor más próximo al obtenido por series ( $x_c \cong 0.689$ ).

El resto de magnitudes se calculan mediante promedios análogos a (3.4.6) :

$$Q = \sum_{j=0}^q p_j Q_j \quad (3.4.15)$$

donde  $Q_j$  es la expresión correspondiente a la magnitud considerada, obtenida en la sección 3.2 de la función de partición (3.2.2). Hay que hacer notar, que en la deducción de las expresiones de  $Q_j$  no puede utilizarse la condición de autocon-

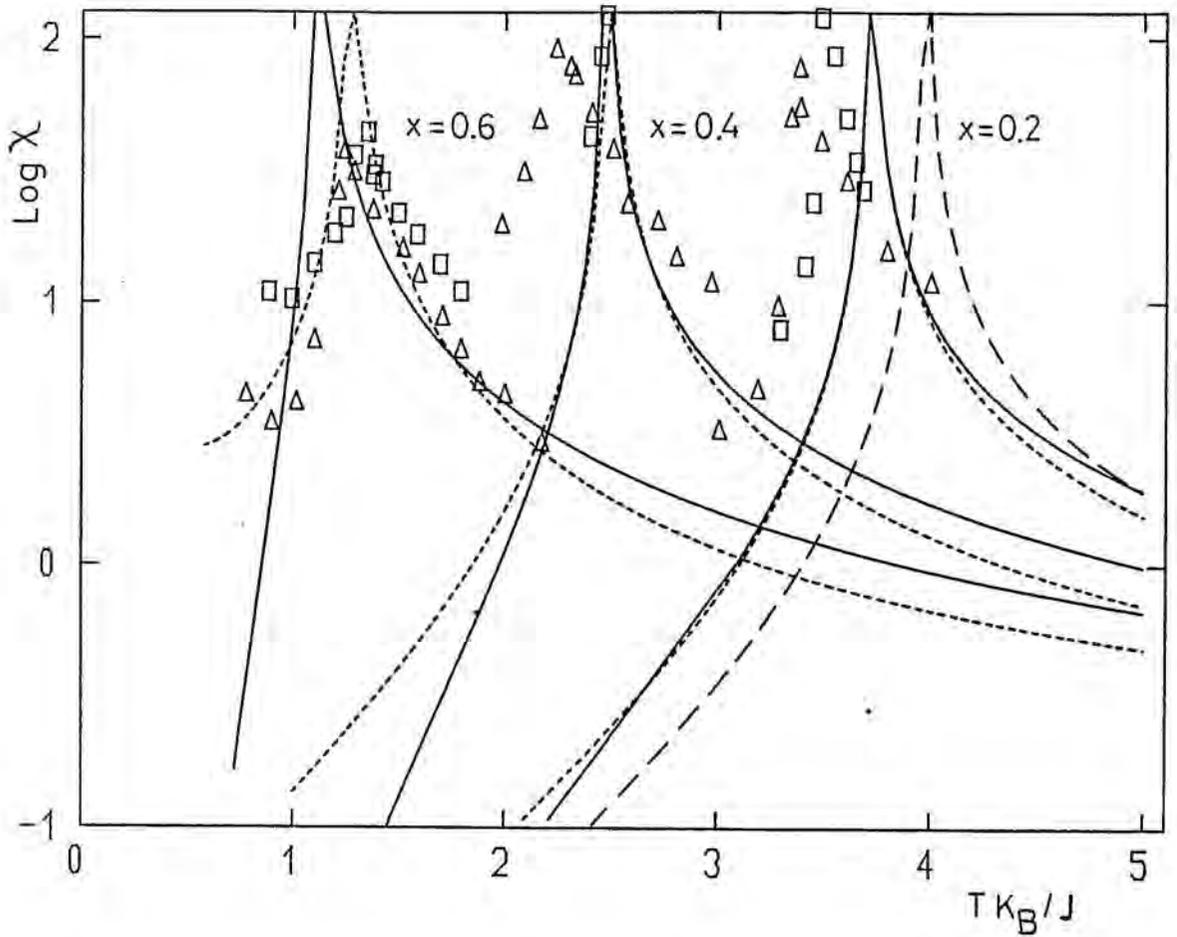


Figura 3.7- Representación semilogarítmica de la susceptibilidad magnética normalizada al número de iones magnéticos, en función de la temperatura, para los tres modelos considerados y diferentes valores de  $x$ . La notación es la misma que en la Figura 3.1.

sistencia (3.2.3) , ya que no es válida en este modelo. En las Figuras 3.1 a 3.7 se muestra el comportamiento de las magnitudes más relevantes. La siguiente sección contiene una discusión más detallada de los resultados precedentes.

### 3.5- Discusión

En la Figura 3.1 se puede ver el grado de acuerdo entre las tres teorías y los datos experimentales. En esta Figura se comparan las predicciones para la magnetización de los distintos modelos, con los resultados Monte Carlo de Landau (1980) para algunos valores representativos de  $x$ , y una red cúbica simple ( $q = 6$ ). Hay que resaltar, que muchos de los datos de Landau se refieren a redes relativamente pequeñas , por lo tanto, las discrepancias observadas, al menos parcialmente, pueden reflejar efectos de tamaño finito y fluctuaciones anómalas. El acuerdo es excelente para  $x = 0.4$  , donde los datos se refieren a una red  $30 \times 30 \times 30$ ; nótese que debido a los efectos de tamaño finito se deberían despreciar los datos correspondientes a redes pequeñas cuando  $m_0(T;x) < 0.2$ , o  $x \gtrsim 0.6$  . Otro hecho destacable es el comportamiento del modelo 3.4 que claramente se separa de los otros dos; por ejemplo, predice valores más pequeños de la saturación y de la curvatura de  $m_0(T)$  para  $x \gtrsim 0.6$ , en acuerdo cualitativo con los datos experimentales. La Figura 3.3, en la que se compara la energía configuracional de los tres modelos con los resultados Monte Carlo, confirma la situación mostrada en la Figura 3.1.

Comparando las predicciones de los tres modelos para  $T_c(x)$  con las que se siguen de teorías más sofisticadas, se puede poner de manifiesto la buena relación entre la relevancia física y la simplicidad matemática de estos modelos. Behringer (1957) analiza una red f.c.c. diluida mediante desarrollos en serie de alta temperatura, intentando reproducir la forma en que se distribuyen entre sí los  $(1-x)$  iones paramagnéticos y las  $x$  impurezas no-magnéticas. Estos cálculos se siguieron hasta cuarto orden para obtener una descripción cualitativa de los datos experimentales en el rango  $0.2 \gtrsim x \gtrsim 0$  (Figura 3.8). Incluso este rango de validez es problemático dada la lenta convergencia que presenta el desarrollo en serie de Behringer. Por lo tanto, el examen de desarrollos en serie de alta temperatura no es un procedimiento, en principio válido, para determinar la temperatura de transición de sistemas magnéticos diluidos con impurezas no-magnéticas (Griffiths 1969, Rushbrooke et al 1972). La aproximación de campo medio propuesta por Oguchi y Obokata (1969) parece menos realista que las dadas en (3.2.5), (3.3.4), o en (3.4.12); por ejemplo, sobrestima los resultados experimentales para el sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cs}_3\text{Cl}_5$  (Lagendijk y Huiskamp 1972) correspondientes a  $x_c$  y  $T_c(x)$ , en un 10% o más.

Volviendo al comportamiento cerca de  $x = 0$ , donde las pruebas de validez del modelo son más restrictivas, vamos a estudiar el comportamiento asintótico de (3.2.5) a partir del desarrollo en serie de potencias de  $x$ . Para una red cúbica

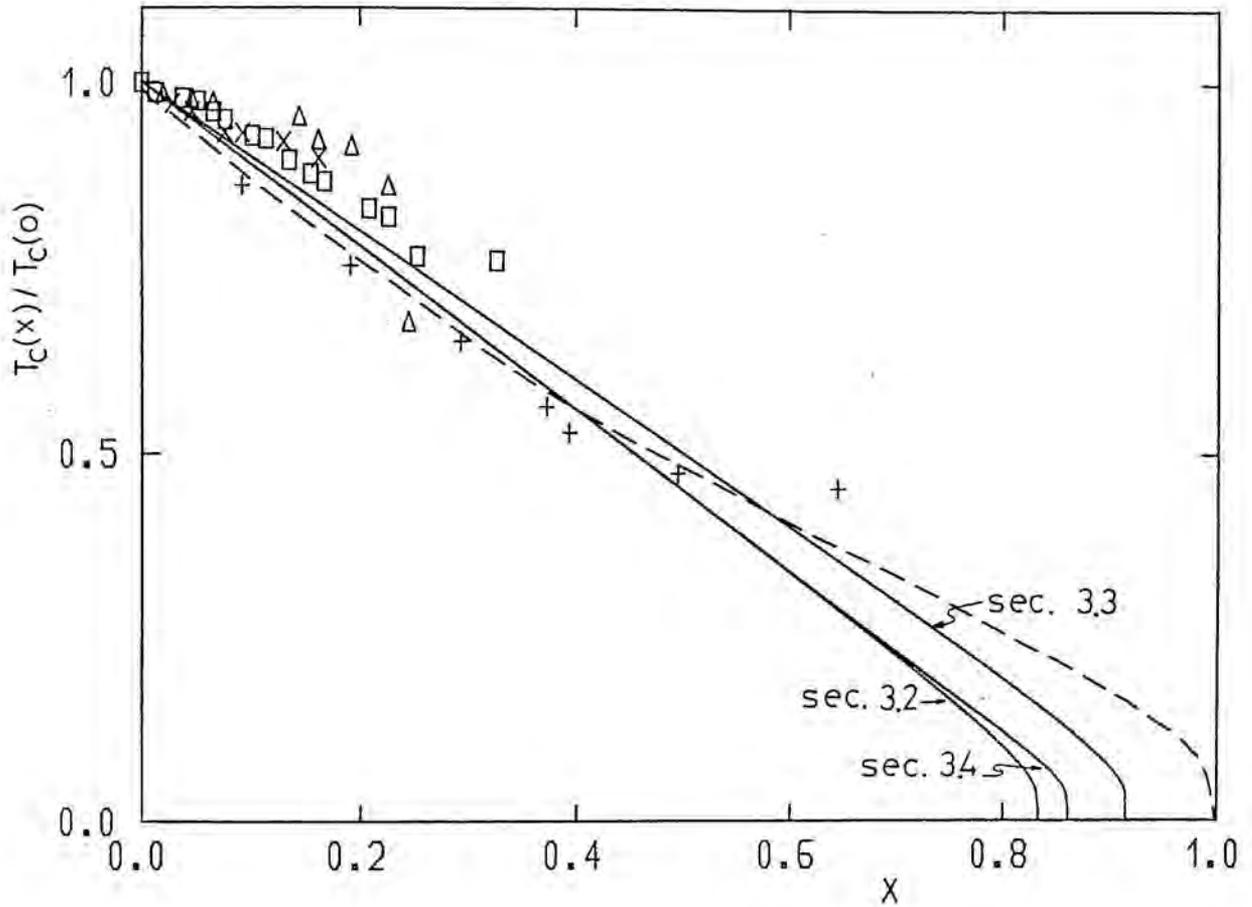


Figura 3.8-  $T_c(x)/T_c(0)$  en función de  $x$  para los tres modelos estudiados, en el caso de una red f.c.c.. La línea discontinua representa el cálculo debido a Behringer (1957). Los símbolos corresponden a los datos experimentales citados por Behringer, y la notación es como sigue: Fe-Si( $\square$ ), Fe-Al( $\Delta$ ) Fe-Zn( $\times$ ) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ( $+$ ).

simple , con  $x \rightarrow 0$ , la ecuación (3.2.5) implica:

$$T_c(x)/T_c(0) = 1 - 1.233 x - 0.021 x^2 + \dots ; \quad (3.5.1)$$

Harris (1974), a partir de una teoría de perturbaciones, cuya validez está todavía en discusión, obtiene una serie similar a la dada en (3.5.1) con coeficientes  $-1.060$  y  $-0.085$  respectivamente. Una teoría basada en el grupo de renormalización en el espacio real, propuesta por Stinchcombe (1979) y restringida a agrupamientos de tamaño pequeño, conduce a un valor de  $-1.06$  para el primer coeficiente. Este último resulta probablemente esté afectado de un error importante. Por ejemplo, la teoría de Stinchcombe predice, a nuestro entender de forma incorrecta, el mismo valor para ferromagnetos diluidos que para sistemas con enlaces rotos. Las predicciones de la ecuación (3.2.5) parecen consistentes con algunos resultados experimentales; por ejemplo, Lagendijk y Huiskamp concluyen, de sus medidas experimentales para el sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cs}_3\text{Cl}_5$ , un valor de  $x_c \simeq 0.65$  y el primer coeficiente del desarrollo (3.5.1) alrededor de  $-1.1$ .

Otra evidencia en favor de (3.2.5) es su comportamiento crítico en las proximidades de la percolación, donde se cumple

$$\exp(-2J/k_B T_c) \simeq (x_c - x)^\phi, \quad x \rightarrow x_c ; \quad (3.5.2)$$

siendo  $\phi$  el llamado exponente de "crossover". Wallace y Young (1978) y Stinchcombe (1979) concluyen que  $\phi$  debe tener un valor cercano a la unidad. De la ecuación (3.2.5) se sigue fácilmente que el primer término de la (3.5.2) es proporcional a  $(x_c - x)$  para cualquier valor de  $x$ , en buen acuerdo con las previsiones anteriores. La ecuación (3.3.4) no se puede resolver análiticamente en el límite propuesto en (3.5.2), pero el análisis numérico demuestra que  $\phi$  está alrededor de la unidad. Por otro lado, el modelo de la sección 3.4 predice  $\phi = 1$ , independientemente de  $q$ , como se puede comprobar en (3.4.12), calculando el cociente  $(-2J/k_B T_c) / \ln(x_c - x)$  cuando  $x \rightarrow x_c$ .

También es interesante resaltar el hecho, mencionado anteriormente, de que los tres modelos hacen predicciones razonables del límite de percolación  $x_c$

$$x_c = 1 - 2/q \quad (3.5.3a)$$

$$x_c = (q-1)/q \quad (3.5.3b)$$

$$q(1-x_c) = 2(1-x_c^q) \quad (3.5.3c)$$

para los modelos descritos en las secciones 3.2, 3.3 y 3.4, respectivamente. Las dependencias de  $x_c$  con el número de coordinación  $q$  se muestran en la Figura 3.9, junto a los resultados recopilados por Stauffer (1979). En esta Figura se puede comprobar que los modelos para sistemas ferromagnéticos dilu

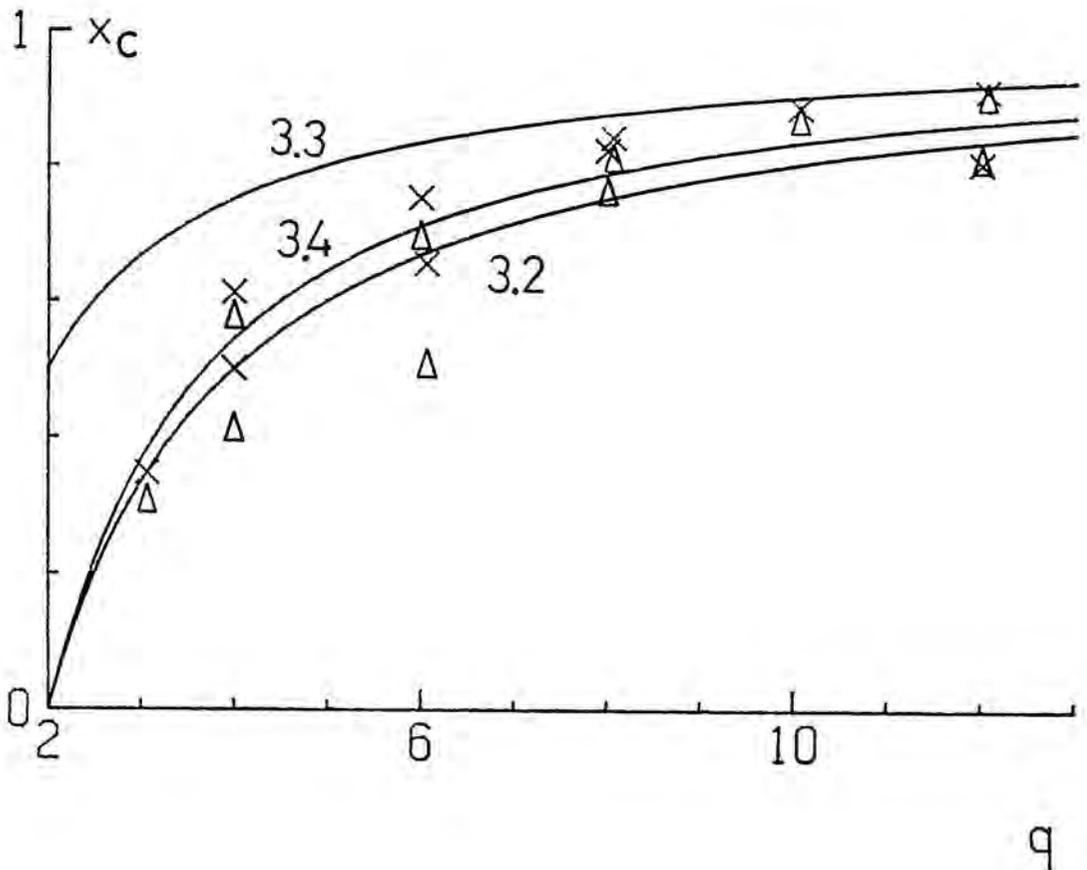


Figura 3.9- Límite de percolación predicho por los tres modelos estudiados. Los símbolos corresponden a los valores recogidos por Stauffer (1979) para dilución de enlace (X) y de impureza no-magnética (Δ).

dos , en particular (3.5.3c), dan una descripción general bastante válida, pero son incapaces de predecir correctamente los cambios de  $x_c$  con la simetría. Por ejemplo, los valores predichos para la red cúbica simple y cuadrada son bastante buenos, mientras que ninguno de los tres modelos es capaz de distinguir entre la red cuadrada y la estructura tipo diamante ( $q = 4$ ).

Las Figuras 3.4 a 3.6 comparan el comportamiento del calor específico deducido de nuestros modelos. En este caso, el acuerdo con los resultados experimentales es bastante bueno (ver, por ejemplo, Figura 3.6). Sin embargo, hay que hacer notar que las teorías de campo medio no son capaces de reproducir las divergencias en  $T_c$  que se obtienen en análisis más detallados del modelo de Ising. Usualmente, estas divergencias tampoco se observan en sistemas reales ni en cálculos Monte Carlo con redes pequeñas, apareciendo en su lugar una transición de fase redondeada debido a efectos superficiales y de tamaño finito (Figura 3.6).

Nuestros modelos también dan una descripción razonable de la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura y la concentración de impurezas  $x$ . En la Figura 3.7 se muestran nuestras predicciones teóricas, junto a algunos resultados Monte Carlo (Landau 1980). El modelo de la sección 3.4 se ajusta bastante bien a los resultados Monte Carlo para las redes mayores; el desacuerdo aparente, mostrado en la

Figura 3.7 para  $x = 0.2$ , es solamente debido a las diferentes predicciones de  $T_c(x)$  cuando  $x$  es pequeño. Para comparar nuestras ecuaciones con resultados experimentales, éstas deberían normalizarse al valor correcto de  $T_c(x)$ .

Resumiendo las conclusiones generales, nuestros modelos proporcionan una descripción útil de las propiedades térmicas y magnéticas de algunos sistemas impurificados; en particular, el modelo de la sección 3.4 provee de un formalismo matemático bastante simple para analizar resultados experimentales, en un rango muy amplio de valores de la temperatura y de la concentración de impurezas  $x$ . La descripción resultante es general y globalmente correcta, si se compara con aproximaciones más sofisticadas que reproducen parcialmente los resultados experimentales y cuya validez es, a menudo, una cuesción abierta.

Finalmente, vamos a hacer algunos comentarios acerca del comportamiento crítico, una de las cuestiones más interesantes y difíciles concernientes a los sistemas impurificados. Los modelos de campo medio expuestos en las secciones anteriores muestran amplitudes críticas que varían con  $x$ , mientras que los exponentes críticos son independientes de  $x$ . Estos resultados se pueden comprobar directamente en las ecuaciones (3.2.6) y (3.4.15) o se pueden deducir numéricamente. Mientras que el primer resultado está de acuerdo con muchas observaciones, el segundo es contrario a algunos trabajos teó

ricos (por ejemplo, Harris 1974, Grinstein y Luther 1976, Newman y Riedel 1982, Jug 1983, Dotsenko y Dotsenko 1983) y con experimentos recientes (Birgeneau et al 1984, Westerholt y Sobotta 1983, Westerholt et al 1984). Sin embargo, es interesante plantearse si existe una zona cerca de  $T_c$  (pero no tan cerca como para que sea válido el límite (3.2.6)) en que el exponente crítico  $\beta$  que caracteriza la curva de coexistencia en las proximidades de  $T_c$ , pueda adoptar valores efectivos distintos de  $\frac{1}{2}$ , que muestren alguna forma de dependencia en  $x$ . Para comprobar la validez de esta hipótesis hemos analizado el ancho de la región crítica al variar  $x$ , en los distintos modelos expuestos en este trabajo:

$$\xi(x) = 1 - T_x/T_c(x) \quad (3.5.4)$$

donde  $T_x - T_c(x)$  es el mayor intervalo de temperaturas que producen el exponente  $\beta = \frac{1}{2}$  (en la práctica exigiremos  $0.495 < \beta \leq \frac{1}{2}$ ), cuando se realiza una representación gráfica de  $\ln(m_0)$  en función de  $\ln(\xi(x))$ . El resultado para el modelo de la sección 3.2 es bastante definitivo:  $T_x - T_c(x)$  decrece rápidamente al aumentar  $x$ . En consecuencia, este modelo es consistente con la posibilidad de medir, en la práctica, (para un intervalo dado  $T_x - T_c(x)$ ) exponentes críticos que varían continuamente con  $x$ . En el caso del modelo 3.3 este efecto está menos acentuado:  $T_x - T_c(x)$  permanece casi constante hasta un valor aproximado de  $x \simeq 0.78$  y a partir de ahí decrece muy rápidamente. Por el contrario, para el modelo de la

sección 3.4,  $T_x - T_c(x)$  aumenta hasta llegar a  $x \simeq 0.6$ , y para valores mayores decrece hacia cero. En secciones posteriores de este trabajo volveremos a analizar estas cuestiones realizando un estudio Monte Carlo detallado, con redes relativamente grandes.

## CAPITULO 4

ESTUDIO MONTE CARLO DE UN SISTEMA ISING TRIDIMENSIONAL  
DILUIDO4.1- Introducción

Como ya hemos discutido en el capítulo anterior existe un creciente interés en el estudio de sistemas magnéticos de sordenados y en particular en los llamados sistemas magnéticos diluidos. Hasta ahora, diversas propiedades físicas de muchos materiales habían sido calificadas de "anómalas" debido a que no existían explicaciones apropiadas de la variación de dichas propiedades con la estequiometría del compuesto o la concentración de impurezas. Un ejemplo significativo de esta situación lo constituyen los sistemas magnéticos diluidos, en que una fracción de los iones del sistema se sustituyen por impurezas no-magnéticas. Varias simplificaciones matemáticas del problema, como por ejemplo el modelo de Ising diluido, han sido estudiadas en los últimos años con bastante éxito. McCoy y Wu (1973) trataron analíticamente un modelo de Ising en dos dimensiones y concluyeron que la inclusión de impurezas no-magnéticas al azar conduce a desviaciones importantes del comportamiento crítico de la solución de Onsager, debido a la total destrucción de la simetría traslacional de la red. En este caso, las impurezas se simularon permitiendo que el alcance de la interacción vertical variara al azar de una co

lumna a otra. Este modelo reproduce cualitativamente los resultados experimentales de algunos materiales, como por ejemplo :  $\text{NiRbMnF}_3$  y granate de dysprosio-aluminio (McCoy y Wu 1973).

Parece demostrado (Blume et al 1971), que el comportamiento crítico de un sistema Ising diluido con impurezas móviles, las cuales se caracterizan por haber alcanzado el equilibrio térmico con el resto del sistema, puede describirse introduciendo un conjunto de exponentes críticos renormalizados. Sin embargo, no existe una explicación definitiva en el caso de defectos estáticos ("quenched"). Por ejemplo, en el modelo propuesto por McCoy y Wu (1973) la forma particular en que introducen el desorden produce un redondeamiento de las divergencias críticas del modelo de Onsager (el calor específico es diferenciable en  $T_c$ ), pero parece dudoso que este hecho pueda ser una situación general en los sistemas diluidos. Por otro lado, el tipo de interacciones propuestas por McCoy y Wu reproducen una situación casi mono-dimensional (Dotsenko y Dotsenko 1983). Estudios aproximados basados en desarrollos en serie y en métodos del grupo de renormalización pueden, en principio, aplicarse a situaciones más generales, pero es difícil evaluar su grado de validez, sobre todo en las proximidades de la zona crítica (Griffiths 1969, Lubensky 1975, Harris 1974, Stinchcombe 1979).

Diferentes modelos con impurezas o vacantes han sido analizados previamente mediante simulación por ordenador. Flinn y McManus (1961), Beeler (1965) y Racz y Collins (1975) simularon explícitamente el hecho de que los átomos en las aleaciones se intercambian a través de vacantes y no de forma directa, Binder et al (1975) usaron vacantes para simular irregularidades superficiales, mientras que Harris (1964) y Altman et al (1973) realizaron simulaciones por ordenador de los sistemas antiferromagnéticos de estructura fcc ( $s = 5/2$ ) MnO y FeCO<sub>3</sub>, para los cuales es bien conocida la existencia de impurezas. Müller Krumbhar y Binder (1973) compararon los resultados de un modelo de Heisemberg con campo autoconsistente y condiciones periódicas de contorno, con el comportamiento crítico de los sistemas EuO (ferromagnético) y RbMnF<sub>3</sub> (antiferromagnético).

Mucho más relevantes para el estudio de los sistemas magnéticos diluidos son los trabajos de : Ching y Huber (1975) que tratan por métodos Monte Carlo un sistema bidimensional cuadrado de 40x40 espines con dilución de impurezas no-magnéticas, obteniendo las dependencias en la temperatura y en la concentración de impurezas de la energía configuracional magnetización, calor específico, susceptibilidad y temperatura de transición; Stoll y Schneider (1976) estudiaron un sistema análogo al anterior y concluyeron que existe una transición de fase de segundo orden bien definida, con los exponentes críticos  $\beta$  y  $\gamma$  correspondientes al modelo de Ising

puro, para  $x \leq 0.1$ . Landau (1977,1980) estudia un sistema tri dimensional Ising s.c. , con dilución no-magnética,  $x \leq 0.8$  y tamaños hasta  $30 \times 30 \times 30$ , encontrando una transición de fase bien definida hasta el límite de percolación, con una temperatura de transición que decrece monótonamente hacia cero al aumentar la concentración de impurezas, sin evidencias claras de cambio en los exponentes críticos respecto al caso puro con  $x=0$ . Consecuentemente, parece necesario un cuidadoso aná lisis Monte Carlo con redes más grandes, que podría ser de gran ayuda en la comprensión de los fenómenos críticos en los sistemas diluidos.

En este capítulo presentamos un estudio Monte Carlo de un sistema Ising en tres dimensiones con concentración de im purezas no-magnéticas en el rango  $0 \leq x \leq 0.2$  y redes de tamaños  $L = 30, 40$ . En nuestro trabajo hemos obtenido evidencias claras de la existencia de una transición de fase de segundo orden con un comportamiento crítico no-universal, en el sen tido de que los exponentes críticos varían continuamente con la concentración de vacantes o impurezas no-magnéticas.

#### 4.2- Modelo de Ising diluido

En las últimas décadas se han aplicado, con gran éxito, diversos modelos reticulares al estudio de las transiciones de fase. Aunque en principio, estos modelos constituyen abs tracciones matemáticas simples de una realidad física más com

pleja , en muchos casos, contienen los elementos más importantes que intervienen en la transición de fase, y de ellos se han podido deducir consecuencias teóricas fundamentales, como por ejemplo, las llamadas leyes de escala. En particular, los modelos de Ising han resultado de gran interés en el estudio de la segregación de fases en las aleaciones binarias (Marro 1975), los cambios de estado líquido vapor y los compuestos ferromagnéticos (Stanley 1971).

En este capítulo vamos a estudiar un modelo de Ising diluido, que se puede formular a partir del hamiltoniano básico

$$H = - J \sum_{\langle i \neq j \rangle}^N s_i s_j \quad ; \quad J > 0 \quad (4.2.1)$$

donde los índices  $i, j$  recorren las  $N$  posiciones de la red,  $\langle . \rangle$  indica que la suma sólo se realiza sobre parejas de próximos vecinos,  $s_i$  es la variable de espín que puede tomar los valores  $\pm 1$  y  $J$  representa el potencial de interacción entre los espines. Vamos a suponer que en la red de  $N$  posiciones existen  $xN$  vacantes o impurezas no-magnéticas fijas que se pueden definir con  $s_i = 0$ . Así pues, las impurezas no-magnéticas se simulan reemplazando los espines de un conjunto  $xN$  de posiciones de la red elegidas al azar por vacantes estáticas que no interaccionan con los espines vecinos. El hamiltoniano (4.2.1) junto a las hipótesis anteriores constituye una buena representación matemática de un sistema ferromagnético Ising a campo nulo, con un cierto grado  $x$  de dilución de impu

rezas no-magnéticas.

#### 4.3- Dinámica del Modelo de Ising

El hamiltoniano (4.2.1) no presenta una evolución dinámica propia, debido a que no contiene términos cinéticos que permitan variaciones con el tiempo de las variables de espín  $s_i$ . Por lo tanto, si queremos estudiar la evolución dinámica de un sistema como el descrito por el hamiltoniano (4.2.1) debemos definir unas probabilidades de transición entre diferentes estados  $\Omega_i$  del sistema que se adapten a la realidad física del problema, junto con alguna hipótesis probabilística que permita cambios en el estado  $\Omega_i$  del sistema.

En la dinámica propuesta por Glauber (1963) se supone que las variables de espín  $s_i$  están acopladas a un baño térmico que les confiere la energía suficiente para cambiar su valor de forma totalmente aleatoria. Definiendo  $W(\Omega, t)$  como la probabilidad de que en el tiempo  $t$  el sistema se encuentre en el estado  $\Omega$ , podemos escribir la siguiente ecuación para la variación temporal de  $W$ , conocida como ecuación maestra:

$$\frac{dW(\Omega, t)}{dt} = - \sum_i W(\Omega) p(\Omega, \Omega_i) + \sum_i W(\Omega_i) p(\Omega_i, \Omega) \quad (4.3.1)$$

donde  $p(\Omega, \Omega_i)$  es la probabilidad de transición, por unidad de tiempo, del estado  $\Omega$  al  $\Omega_i$ , y  $p(\Omega_i, \Omega)$  la probabilidad

del suceso contrario. El primer término del segundo miembro de (4.3.1) representa la variación de  $W(\Omega, t)$  cuando el sistema pasa del estado  $\Omega$  a cualquier estado  $\Omega_i$ , y el segundo la variación debida a todas las transiciones desde estados  $\Omega_i$  que conducen al estado final  $\Omega$ . Cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio,  $W(\Omega, t)$  se hace constante para todo estado  $\Omega$ , y en consecuencia el primer miembro de la ecuación (4.3.1) es cero. Teniendo en cuenta además, que las probabilidades  $W(\Omega_i)$  en el equilibrio son proporcionales a  $\exp(-\beta E_j)$  podemos escribir la siguiente expresión, conocida como ecuación de balance detallado, que es una condición suficiente que deben cumplir las probabilidades de transición  $p(\Omega_i, \Omega_j)$  para conducir el sistema al equilibrio:

$$p(\Omega_i, \Omega_j) \exp(-\beta E_i) = p(\Omega_j, \Omega_i) \exp(-\beta E_j) ; \quad (4.3.2)$$

donde  $E_i$  es la energía del estado  $\Omega_i$  y  $\beta = 1/k_B T$ . Si suponemos que la probabilidad de transición  $p(\Omega_i, \Omega_j)$  sólo depende del incremento de energía  $\Delta E = E_j - E_i$  una de las soluciones posibles de la ecuación de balance detallado (4.3.2) propuesta por Glauber es:

$$p(\Omega_i, \Omega_j) = p(\Delta E) \propto \frac{e^{-\beta \Delta E}}{1 + e^{-\beta \Delta E}} \quad (4.3.3)$$

Otra posible elección para la probabilidad de transición  $p(\Delta E)$  es la siguiente:

$$p(\Delta E) \propto \exp(-\beta \Delta E) \quad (4.3.4)$$

que parece probado que lleva al sistema a la misma situación final de equilibrio que (4.3.3). Es evidente que la forma de la evolución hacia el equilibrio depende de la probabilidad de transición seleccionada, pero no así la situación final de equilibrio, que sólo es función del conjunto de variables termodinámicas independientes que caracterizan el sistema. Por lo tanto, si sólo estamos interesados en obtener los valores medios de determinadas magnitudes en situación de equilibrio, es conveniente elegir una probabilidad de transición que conduzca al sistema lo más rápidamente posible hacia el equilibrio, aunque la forma de la evolución no sea tan realista como fuera deseable.

#### 4.4- Detalles de la simulación numérica

El hamiltoniano (4.2.1) define la energía configuracional de un sistema Ising diluido, que a efectos prácticos de simulación numérica está formado por una red cúbica simple de  $L \times L \times L$  posiciones,  $N = L^3$ , con condiciones periódicas de contorno en la superficie. Las  $N$  posiciones de la red están ocupadas por variables de espín  $s_i$ , que pueden tomar los siguientes valores: +1 ("spin up"), -1 ("spin down") y 0 (impureza no-magnética). La configuración de partida para cada evolución se consigue haciendo  $s_i = 0$  en  $xN$  posiciones de la red elegidas al azar. El resto de posiciones se inicializan aleatoriamente a los valores  $\pm 1$ , simulando un estado a temperatura infinita en el que no existen correlaciones de corto o de

largo alcance entre los espines. En algunos casos, en que el estado de equilibrio que se pretende estudiar tiene un elevado grado de orden (temperaturas bajas) es más conveniente partir de un estado inicial a temperatura cero, en que todas las variables de espín  $s_i$  se inicializan al mismo valor +1 o -1, excepto como en el caso anterior, que una fracción  $xN$  de posiciones elegidas al azar se inicializan a cero. El procedimiento que ha demostrado ser más efectivo, en la mayoría de los casos, consiste en partir de una configuración inicial arbitraria a temperatura infinita o cero y enfriarla o calentarla respectivamente, haciendo que el sistema pase por una sucesión de valores discretos de la temperatura, a cada uno de los cuales se deja evolucionar un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio con el baño térmico. De esta forma un estado cualquiera arbitrario correspondiente a una situación de equilibrio a la temperatura  $T$  se utiliza como configuración inicial para simular la nueva evolución hacia el equilibrio a la siguiente temperatura, en lugar de partir cada vez de un estado totalmente ordenado ( $T=0$ ) o totalmente desordenado ( $T=\infty$ ), con el consiguiente ahorro de tiempo de cálculo. Se ha comprobado empíricamente que cualquiera de los procedimientos descritos conducen a la misma situación de equilibrio final, y por lo tanto, la elección de uno u otro está condicionada únicamente a que la evolución hacia el equilibrio sea lo más corta posible.

Las dimensiones de las redes utilizadas en nuestro trabajo son  $N = 27000, 64000$ , con concentraciones de impurezas no-magnéticas comprendidas en el rango  $0 \leq x \leq 0.2$ . El tamaño relativamente grande de las redes utilizadas, unido al hecho de que el estudio se ha restringido a concentraciones de vacantes pequeñas, nos permite afirmar que nuestros resultados básicos no están prácticamente perturbados por efectos de tamaño finito. Este es un hecho muy importante, ya que los efectos de tamaño finito habían impedido obtener conclusiones definitivas en los trabajos realizados previamente (Landau 1977 y 1980), que básicamente se refieren a  $N = 216, 1000$  y  $8000$ , y concentraciones de impurezas no-magnéticas mayores que  $0.2$ . Nuestra experiencia previa en trabajos Monte Carlo similares nos indica que los tamaños de red empleados aquí deberían ser suficientes para producir, en la mayoría de los casos, valores asintóticos,  $N \rightarrow \infty$ . Además, para los tamaños y valores de  $x$  estudiados, no es necesario considerar diferentes distribuciones de vacantes, ya que, en la práctica, se obtienen resultados indistinguibles.

Hemos introducido una dinámica de evolución en el sistema de acuerdo a lo expuesto en la sección 4.3, suponiendo que los espines están acoplados a un baño térmico que les confiere la energía necesaria para variar su signo de forma aleatoria, mientras que las vacantes permanecen estáticas en su situación inicial. Este acoplamiento se implementa en el programa de simulación por el método de Metropolis (1953),

el cual asegura que una configuración inicial arbitraria se relaja en un tiempo relativamente corto hacia el estado canónico de equilibrio a una temperatura determinada  $T$ . Para llevar acabo este proceso se selecciona un espín de la red, nunca una vacante, y se calcula el incremento en la energía configuracional que causaría el "flip" de este espín, por ejemplo, el cambio de  $s_i = +1$  por  $s_i = -1$  o viceversa. Cuando el incremento de energía es negativo o cero ( $\Delta E \leq 0$ ) el cambio se realiza siempre; en caso contrario ( $\Delta E > 0$ ) sólo se realiza con probabilidad  $W = \exp(-\Delta E/k_B T)$ . Para ello, se compara la probabilidad  $W(\Delta E)$  con una variable aleatoria  $\alpha$  seleccionada en el intervalo  $[0,1]$  con distribución uniforme. Si  $\alpha \leq W(\Delta E)$  se realiza el cambio y si  $\alpha > W(\Delta E)$  se retiene la configuración anterior. Este proceso se repite un gran número de veces simulando una evolución estocástica del sistema. La elección de la variable de espín  $s_i$  sobre la que se va a intentar el cambio puede realizarse mediante dos procedimientos distintos, que en la práctica han demostrado ser equivalentes: i) visitar secuencialmente todas las posiciones de la red y ii) seleccionar aleatoriamente las coordenadas de un punto de la red. El primer método es más efectivo ya que para el mismo intervalo de tiempo los intentos de cambio se reparten de forma más uniforme sobre todos los nudos de la red, por el contrario, su empleo puede ocasionar problemas si estamos interesados en el estudio de la dinámica de evolución hacia el equilibrio, sobre todo si son posibles estados metaestables que podrían ser destruidos de forma artificialmen

te rápida. En el trabajo que nos ocupa no se presentan estos problemas ya que sólo vamos a calcular valores medios de magnitudes en el equilibrio y tampoco se ha observado la existencia de estados metaestables. Así pues, no hay inconveniente en utilizar el primer método, que permite alcanzar de forma más rápida la situación de equilibrio. La unidad de tiempo natural de la evolución es el paso Monte Carlo que está constituido por un número de intentos de cambio igual a los nudos de la red  $N$ . En lo sucesivo nos referiremos a ella simplemente como paso Monte Carlo.

El procedimiento descrito en el párrafo anterior recibe frecuentemente el nombre de dinámica de Glauber (1963). Este tipo particular de dinámica conserva el número total de partículas del sistema  $N$ , así como el número de nodos ocupados por impurezas no-magnéticas  $xN$ , pero permite cambios sin restricciones en la energía configuracional  $E$ ,  $N^+$  y  $N^-$ , donde  $N^{+(-)}$  representa el número de espines "up" o "down" respectivamente ( $N^+ + N^- = (1-x)N$ ). Es de esperar que  $E$ ,  $N^+$  y  $N^-$  fluctuen alrededor de su valor medio después de un intervalo de evolución variable según las condiciones del sistema.

Una vez el sistema está en equilibrio se le deja evolucionar durante un cierto periodo de tiempo, a lo largo del cual se calculan las magnitudes de interés de vez en cuando, poniendo especial cuidado en que no se produzcan correlaciones entre las sucesivas medidas. De hecho el promedio tempo-

ral de las medidas obtenidas mediante el procedimiento anterior es equivalente a un promedio sobre muchas configuraciones independientes. En lo sucesivo indicaremos que sobre una determinada magnitud se ha realizado el promedio antes citado utilizando el símbolo  $\langle . \rangle$ . En algunos casos hemos promediado diferentes historias obtenidas a partir de configuraciones iniciales independientes, con el fin de suavizar evoluciones atípicas debidas a efectos de tamaño finito; sin embargo esta precaución ha resultado bastante irrelevante para los tamaños y magnitudes consideradas en este trabajo.

#### 4.5- Criterios para establecer el equilibrio de un observable del sistema

En cualquier estudio Monte Carlo de características similares al que hemos desarrollado, es de capital importancia disponer de criterios objetivos que permitan decidir en que momento de la evolución un observable del sistema ha alcanzado el estado de equilibrio. En la práctica, existen algunos métodos que aunque no son totalmente definitorios, usados conjuntamente pueden ser de bastante ayuda. A continuación vamos a detallar los procedimientos que hemos utilizado en este trabajo para optimizar el cálculo de los valores medios de las diversas magnitudes en el equilibrio.

El método más simple para determinar si una magnitud está en equilibrio, y a la vez el que tiene más posibilidades

de interpretaciones erróneas, consiste en la observación directa de la evolución temporal de la magnitud en estudio. Cuando dicha magnitud deja de evolucionar monótonamente creciendo o decreciendo y pasa a fluctuar alrededor de un valor medio, se puede afirmar que presumiblemente ha alcanzado la situación de equilibrio. En la Figura 4.1 mostramos dos evoluciones distintas de la energía configuracional definida en el apartado 4.6. En la primera de ellas se observa una variación monótona con el tiempo Monte Carlo que indica claramente que la magnitud no está en equilibrio. Por el contrario, en el segundo ejemplo se muestra como a partir de aproximadamente 400 pasos Monte Carlo nos aparece una típica situación de equilibrio, con la energía oscilando alrededor de un valor fijo. En la parte de la evolución correspondientes a tiempos inferiores a 400MS no se ha alcanzado todavía el equilibrio, aunque de hecho también se observan algunas fluctuaciones; los puntos comprendidos dentro de ese intervalo deben despreciarse a la hora de calcular el valor medio de la energía. En general, cualquier magnitud que constituya un observable del sistema, presenta un tiempo de relajación hacia el equilibrio canónico que depende del punto del diagrama de fases estudiado y de la propia naturaleza de la magnitud. El tiempo de relajación de cualquier magnitud aumenta al acercarnos al punto de transición, lo que hace que los puntos cercanos a la transición de fase sean difíciles de estudiar y requieran evoluciones muy largas. Por otro lado, no todas las magnitudes presentan el mismo tiempo de relajación; por ejemplo, aque -

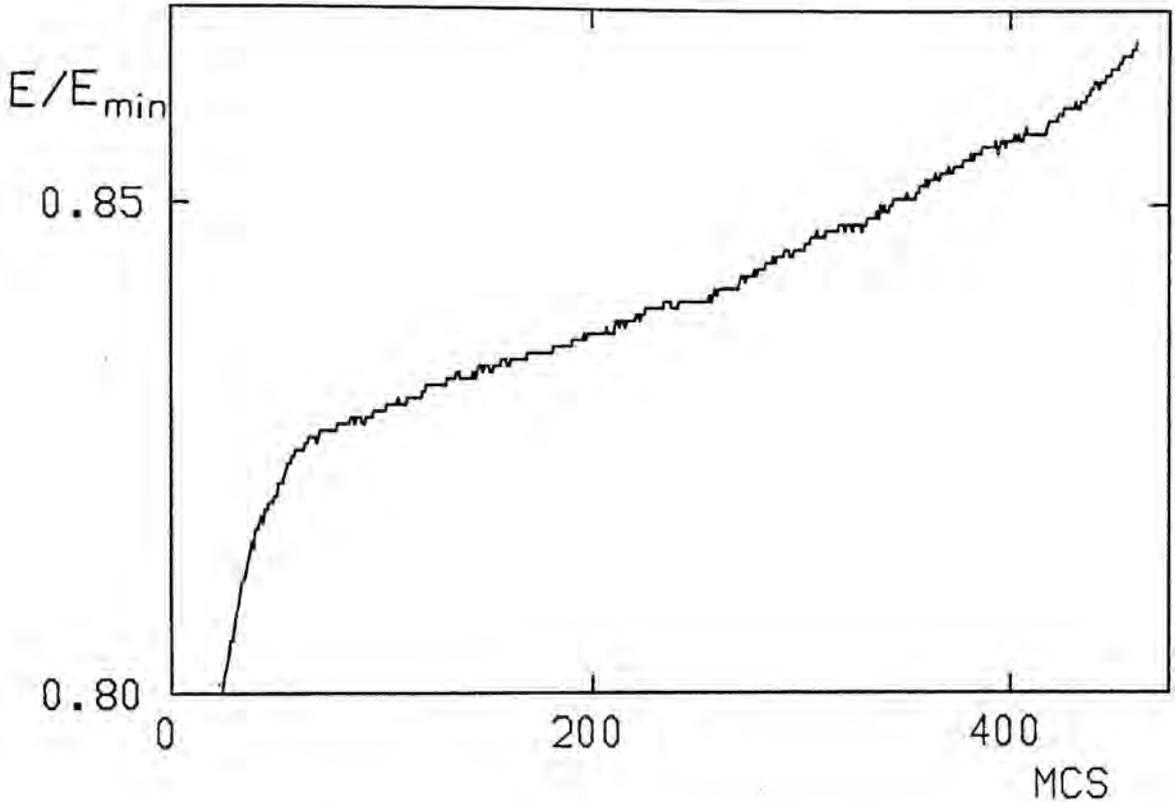


Figura 4.1a- Evolución de la energía configuracional fuera del equilibrio termodinámico. La evolución corresponde al reajuste del sistema provocado por un enfriamiento brusco desde temperatura infinita hasta una temperatura muy cercana a cero, para la cual el sistema está casi totalmente ordenado. La primera parte de la evolución, de pendiente muy grande, corresponde a la rápida formación de "clusters" de espines paralelos entre sí, mientras la magnetización total del sistema permanece cercana a cero. A partir de ese momento, una de las especies desaparece lentamente frente a la otra hasta alcanzar el estado de equilibrio.

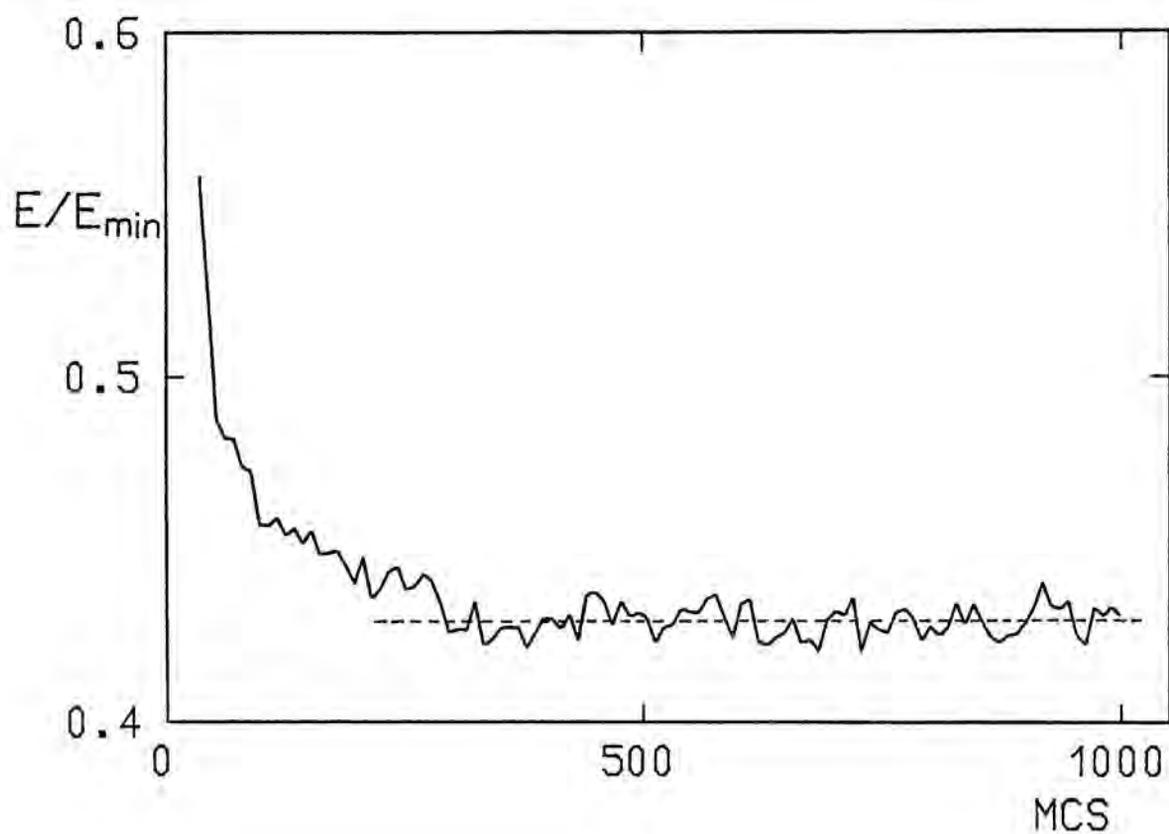


Figura 4.1b- Típica evolución de la energía configuracional hacia un estado de equilibrio final. La evolución corresponde al calentamiento rápido del sistema, desde una temperatura inicial baja, correspondiente a un estado totalmente ordenado, hasta una temperatura final por encima de  $T_c$ .

llas que están relacionadas con varianzas alrededor de un valor medio (susceptibilidad o calor específico) normalmente tienen tiempos de relajación más grandes, e incluso es frecuente que el valor medio de una magnitud se estabilice, mientras que su varianza siga evolucionando lentamente.

Por lo expuesto hasta ahora, podríamos pensar, que un criterio para obtener buenos valores medios en el equilibrio consiste en despreciar una parte lo más grande posible de la zona inicial de la evolución, y quedarnos sólo con los puntos más avanzados de ésta, para poder asegurar que todos los puntos utilizados están realmente en situación de equilibrio. Esto sin embargo no es del todo cierto, ya que al disminuir el número de medidas en el equilibrio aumenta considerablemente el error estadístico. Por lo tanto, lo más apropiado es llegar a un compromiso entre empezar a medir a partir de un tiempo Monte Carlo grande para asegurar que el sistema está en situación de equilibrio y tomar un número de puntos suficiente para que la estadística sea aceptable.

En algunos casos la magnitud considerada varía tan lentamente hacia su valor de equilibrio que si sólo se estudia la forma de su evolución temporal se puede concluir erróneamente que ya se ha alcanzado la situación de equilibrio. Por otro lado, falsos estados de equilibrio de naturaleza metaestable, que sólo se deshacen después de evoluciones muy largas, pueden conducirnos a valores medios erróneos, difícilment

te detectables con las técnicas descritas. Todo ello nos indica, que es necesario poner un gran cuidado en el análisis de los resultados de una simulación Monte Carlo, y que por lo tanto, es imprescindible disponer del máximo número de técnicas complementarias que permitan minimizar los errores.

Un segundo método de análisis de los resultados se basa en la hipótesis de que cualquier observable del sistema que haya alcanzado la situación de equilibrio debe fluctuar alrededor de un valor medio, siguiendo una distribución de probabilidad gaussiana. Los análisis de "gaussianidad" de la distribución de medidas ayudan a decidir cuando una magnitud ha alcanzado el equilibrio y permiten determinar, con bastante objetividad, el número de puntos que en cada caso son necesarios para conseguir un error estadístico aceptable.

En las Figuras 4.2 a 4.5 se representan diversas distribuciones de probabilidad obtenidas a partir de medidas de la magnetización definida en el apartado 4.6, que corresponden a diferentes situaciones. En la Figura 4.2 se puede ver un ejemplo de distribución perfectamente gaussiana alrededor de un valor medio, que indica un estado típico de equilibrio. La línea discontinua corresponde a la gaussiana que tiene como parámetros (valor medio, desviación típica, normalización) los obtenidos de los promedios estadísticos realizados sobre el conjunto de medidas. Como se puede comprobar en la Figura 4.2 el acuerdo entre la distribución de medidas y la gaussiana

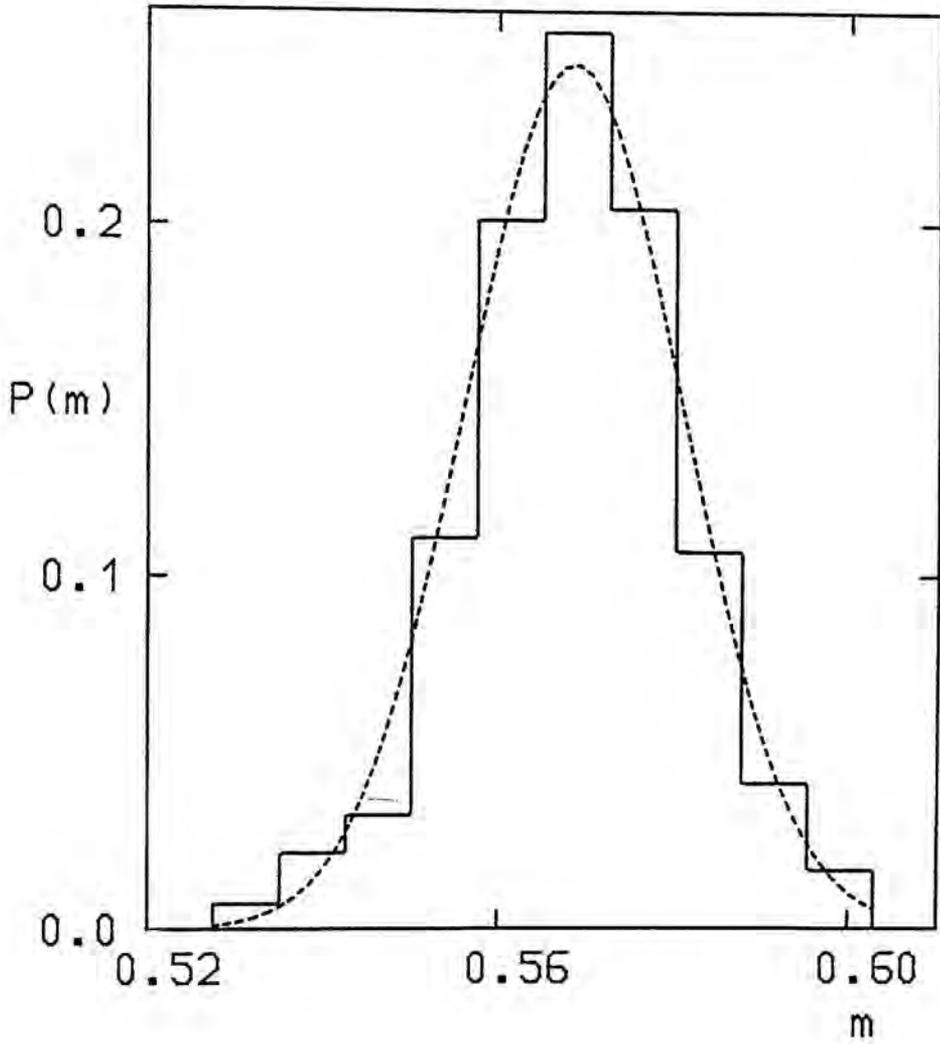


Figura 4.2- Distribución de medidas de la magnetización en situación de equilibrio, para una temperatura inferior a  $T_c$ .

na correspondiente a los parámetros estadísticos es muy bueno.

En la Figura 4.3 se muestra una distribución de medidas totalmente asimétrica que comprende un intervalo de variación mucho mayor que en el caso anterior y que no se adapta en absoluto a la gaussiana obtenida a partir de los parámetros estadísticos. En este caso, podemos afirmar categóricamente que la magnetización no ha alcanzado el equilibrio, ya que la distribución de medidas no se corresponde con la existencia de fluctuaciones alrededor de un valor medio. Presumiblemente, el gran intervalo de variación de la magnitud indica que todavía está evolucionando monótonamente hacia su valor de equilibrio.

En la Figura 4.4 se representa la distribución de medidas de la magnetización para una temperatura cercana al punto crítico. En esta situación es posible que aunque el valor medio de la magnitud considerada haya alcanzado el equilibrio y fluctúe alrededor de un valor constante, el sistema en su conjunto no esté en equilibrio termodinámico; por ejemplo las fluctuaciones alrededor del valor medio, que divergen al acercarse al punto crítico, presentan un tiempo de relajación muy grande (retardamiento crítico) y puede que todavía no estén en equilibrio. Esto explicaría el pobre acuerdo que se da en la Figura 4.4, entre la distribución de medidas  $P(m)$  y la gaussiana estadística. En este caso, se ha comprobado que el va

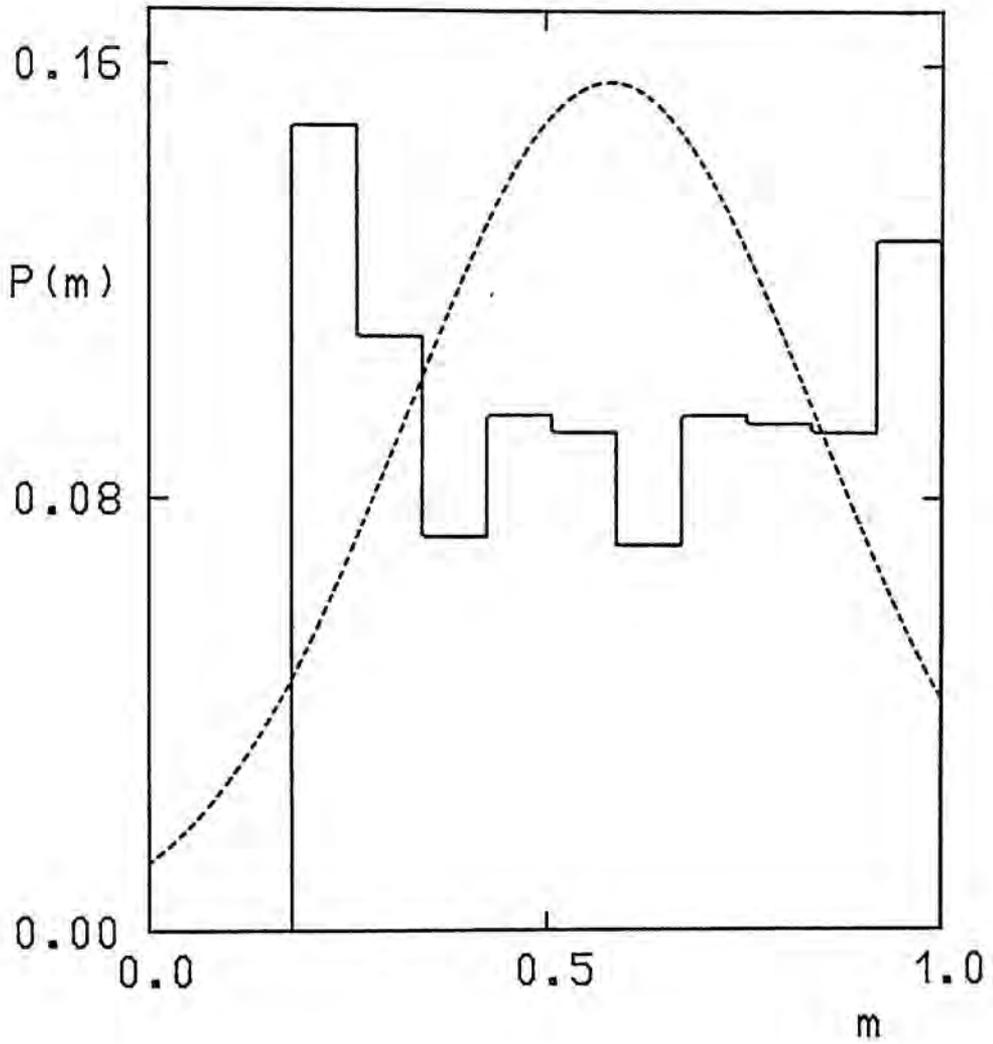


Figura 4.3- Distribución de medidas de la magnetización correspondiente a la evolución de la Figura 4.1a.

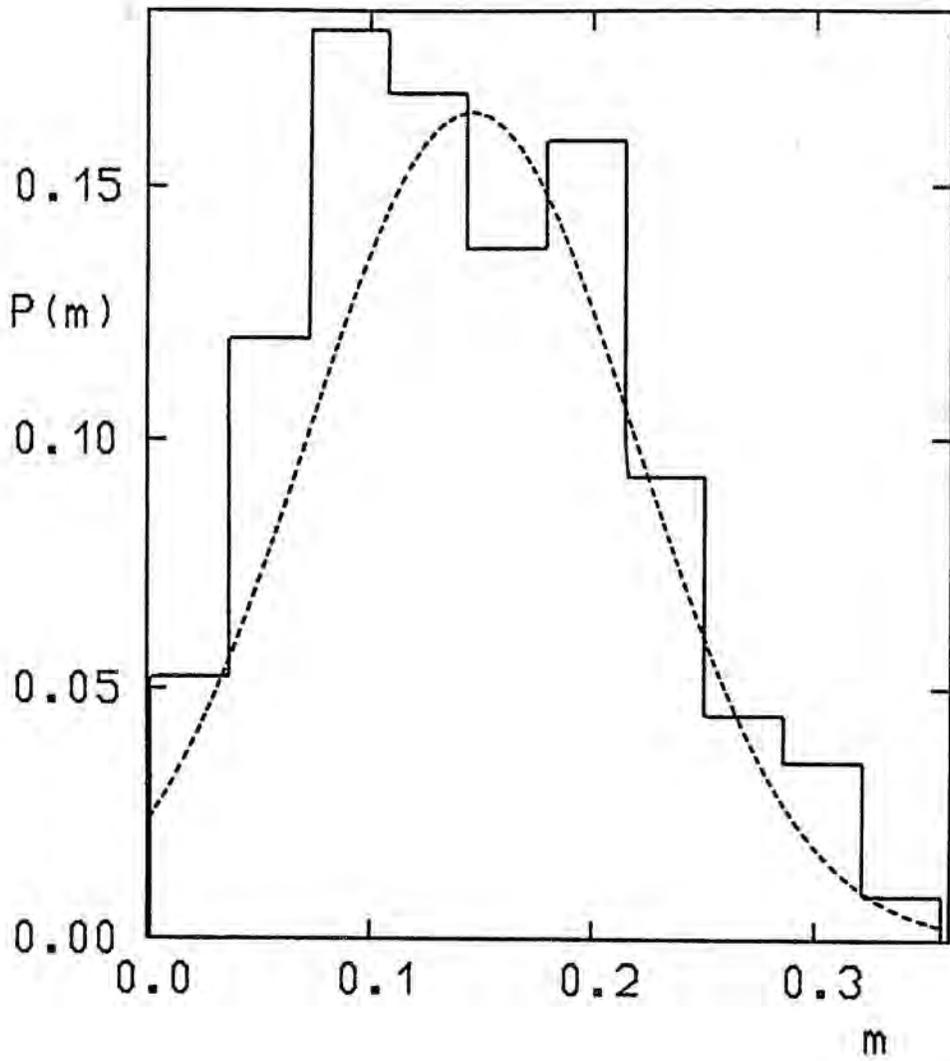


Figura 4.4- Distribución de medidas para la magnetización a una temperatura muy cercana a  $T_c$ .

lor medio de la magnetización calculado a partir de diferentes periodos de la evolución es prácticamente invariante, indicando que se encuentra en situación de equilibrio, mientras que la desviación típica varía ostensiblemente según el periodo de tiempo utilizado, corroborando así la hipótesis anterior. En la práctica, es muy difícil obtener distribuciones de medidas con forma gaussiana muy cerca del punto crítico, siendo en consecuencia necesarias evoluciones extremadamente largas; sobre todo para la magnetización, ya que la divergencia de la susceptibilidad en el punto crítico es más abrupta que la de otras magnitudes.

En la Figura 4.5 se recoge la distribución de probabilidad de la magnetización para una situación muy peculiar que sólo se da para magnitudes que se miden en valor absoluto, como es el caso de la magnetización. La distribución de medidas de la Figura 4.5 ha sido obtenida a una temperatura superior a la crítica pero bastante cercana como para que las fluctuaciones sean todavía grandes. Consecuentemente, la distribución adopta una forma gaussiana cortada por el eje de ordenadas, con un valor medio que no es exactamente igual a cero debido a efectos de tamaño finito. La parte correspondiente a valores negativos de la magnetización no aparece en la gráfica, ya que ésta normalmente se define en valor absoluto para evitar que las fluctuaciones entre los dos estados degenerados con número mayoritario de espines "up" o "down", que siempre se producen en puntos cercanos a la transición de fa

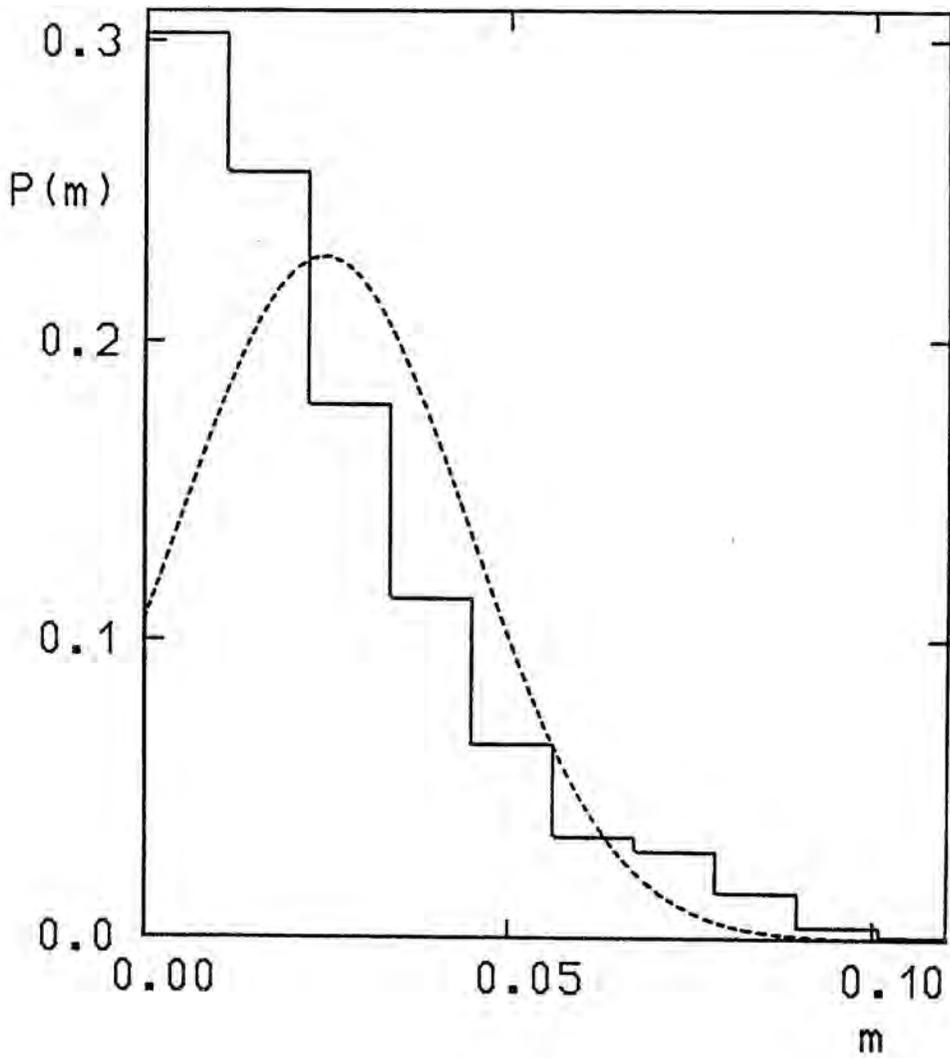


Figura 4.5- Distribución de medidas para la magnetización a una temperatura por encima de  $T_c$ .

se, den lugar a un valor de la magnetización artificialmente pequeño. En estos casos los parámetros gaussianos determinados a partir de promedios estadísticos no reproducen la forma de la distribución de medidas; en particular, siempre se obtiene un valor medio mayor y una desviación típica más pequeña (Figura 4.5). Un método que ofrece mejores resultados consiste en ajustar los puntos del histograma de medidas a la parte positiva de una gaussiana, mediante un procedimiento de mínimos cuadrados. Aplicando este método hemos conseguido minimizar los errores en el cálculo de la magnetización en las proximidades de la transición de fase, lo que nos ha permitido obtener mejores estimaciones de  $T_c$ .

En los ejemplos citados hasta ahora nos hemos limitado a discutir cualitativamente la forma de la distribución de medidas en función de una serie de situaciones concretas, pero no hemos establecido ningún criterio matemático que permita obtener una estimación numérica de la "gaussianidad" de la distribución. Es bien conocido que todos los momentos centrales de una distribución simétrica son cero; en particular el de orden tres. Basándonos en este hecho podemos definir un parámetro conocido como "skewness" (Abramowitz, pag 928) que da idea de la simetría de la distribución alrededor del valor medio y que se escribe como:

$$\gamma_1 = \frac{\mu_3}{\sigma^3} \quad (4.5.1)$$

donde  $\mu_3$  es el momento central de orden tres y  $\sigma^2$  es la varianza. Si  $\gamma_1$  es mayor que cero la distribución es más asimétrica por la derecha, y sucede lo contrario cuando  $\gamma_1 < 0$ . Otro parámetro interesante es la "Kurtosis" o parámetro de ex-ceso (Abramowitz, pag. 928) que se define como:

$$\gamma_2 = \frac{\mu_4}{\sigma^4} - 3 \quad (4.5.2)$$

y que da idea de la "esbeltez" de la distribución. Cuando  $\gamma_2 > 0$  la distribución es más picada que una gaussiana; por el contrario, si  $\gamma_2 < 0$  la distribución estudiada está más aplanada que una gaussiana. Si la distribución es perfecta -mente gaussiana  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son cero.

Ambos parámetros presentan problemas cuando se preten-de comparar la calidad de dos distribuciones discretas obte-nidas a partir de diferente número de medidas. Este hecho nos indujo a buscar un nuevo parámetro que fuera más insensible a las características particulares de la distribución , y que a la vez indicara de forma global el grado de "gaussianidad" de la distribución. El parámetro que resultó ser más adecuado es simplemente el factor de correlación de la regresión li-neal que relaciona las nuevas abscisas definidas como:

$$x_i = \exp \left[ - \frac{1}{2} \left( \frac{x_i - m}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (4.5.3)$$

donde  $m$  y  $\sigma$  son los parámetros estadísticos de la distribu-

ción, con los puntos correspondientes al histograma de medidas. Cuando la distribución es perfectamente gaussiana el factor de correlación es igual a la unidad, la pendiente de la recta representa el valor máximo de la gaussiana y la ordenada en el origen es cero. Es evidente que este parámetro de "gaussianidad" no constituye un buen criterio de calidad en casos similares al expuesto en la Figura 4.5, para los cuales la distribución de medidas está incompleta, y en consecuencia, los parámetros hallados mediante promedios estadísticos no se corresponden con los de la propia distribución de medidas (ver Figura 4.5). En lo sucesivo denominaremos a este parámetro como factor de correlación de la distribución.

La determinación del valor medio y la varianza de una distribución mediante promedios estadísticos de un conjunto discreto de medidas, lleva asociada unos errores de naturaleza puramente estadística que dependen del número de puntos utilizados. Desde luego, ésta no es la única fuente de error que afecta a los resultados de una simulación Monte Carlo; por ejemplo, la existencia de falsos estados de equilibrio o de tiempos de relajación muy grandes, pueden introducir errores de naturaleza muy distinta. En la práctica, los errores que no provienen de promedios estadísticos son difíciles de calcular y vamos a suponer que en la mayoría de los casos son despreciables frente a éstos. En consecuencia, calculare mos la incertidumbre en el valor medio de una distribución de medidas según la conocida expresión:

$$\Delta m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (4.5.4)$$

donde  $\sigma^2$  es la varianza de la distribución. Del mismo modo el error asociado a la desviación típica se puede calcular mediante la expresión (Whitaker y Robinson 1965):

$$\Delta \sigma = \frac{\sigma}{\sqrt{2N}} \quad (4.5.5)$$

En las Tablas de las secciones siguientes sólo se cosignan errores de tipo estadístico como los citados.

Los criterios para optimizar el cálculo de los diversos observables del sistema en el equilibrio termodinámico, expuestos en este apartado, se han comprobado en los casos en que existían soluciones analíticas. Para poder realizar esta comprobación hemos simulado la variación con la temperatura de las magnitudes de interés para un sistema Ising tridimensional puro ( $x=0$ ), comparándolos con los resultados obtenidos mediante desarrollos en serie. El tamaño de la red utilizada fue de  $N=27000$ , y las evoluciones se siguieron hasta tiempos que oscilaban entre 1000 y 10000 pasos Monte Carlo, dependiendo del punto estudiado. En la Figura 4.6 y 4.7 se presentan respectivamente las dependencias con la temperatura de la energía configuracional y la magnetización, definidas en el apartado 4.6, comparadas con los resultados obtenidos a partir de desarrollos en serie ( Binder 1972, Essam y Fisher 1963 ).

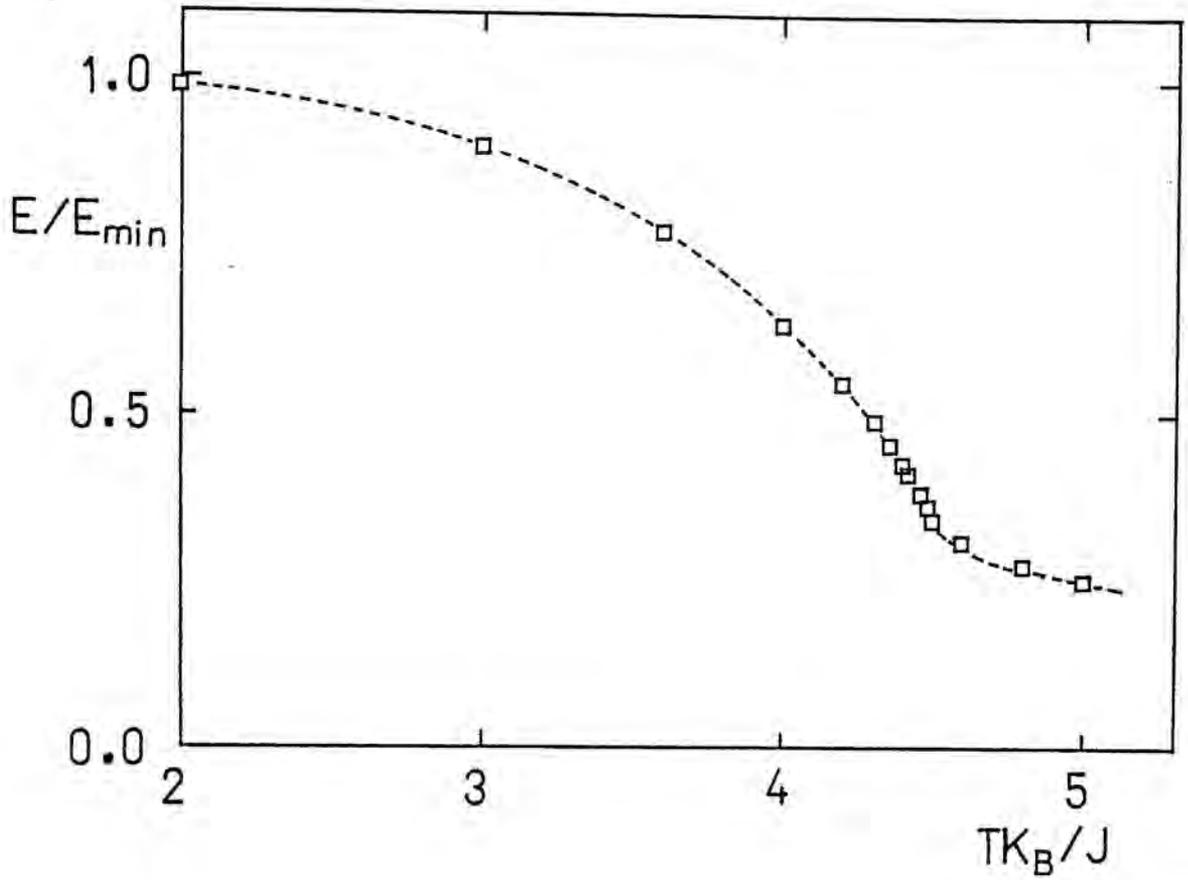


Figura 4.6- Energía configuracional para un sistema Ising tridimensional puro. La línea discontinua corresponde a los resultados obtenidos por series. El símbolo (  $\square$  ) representa los resultados Monte Carlo.

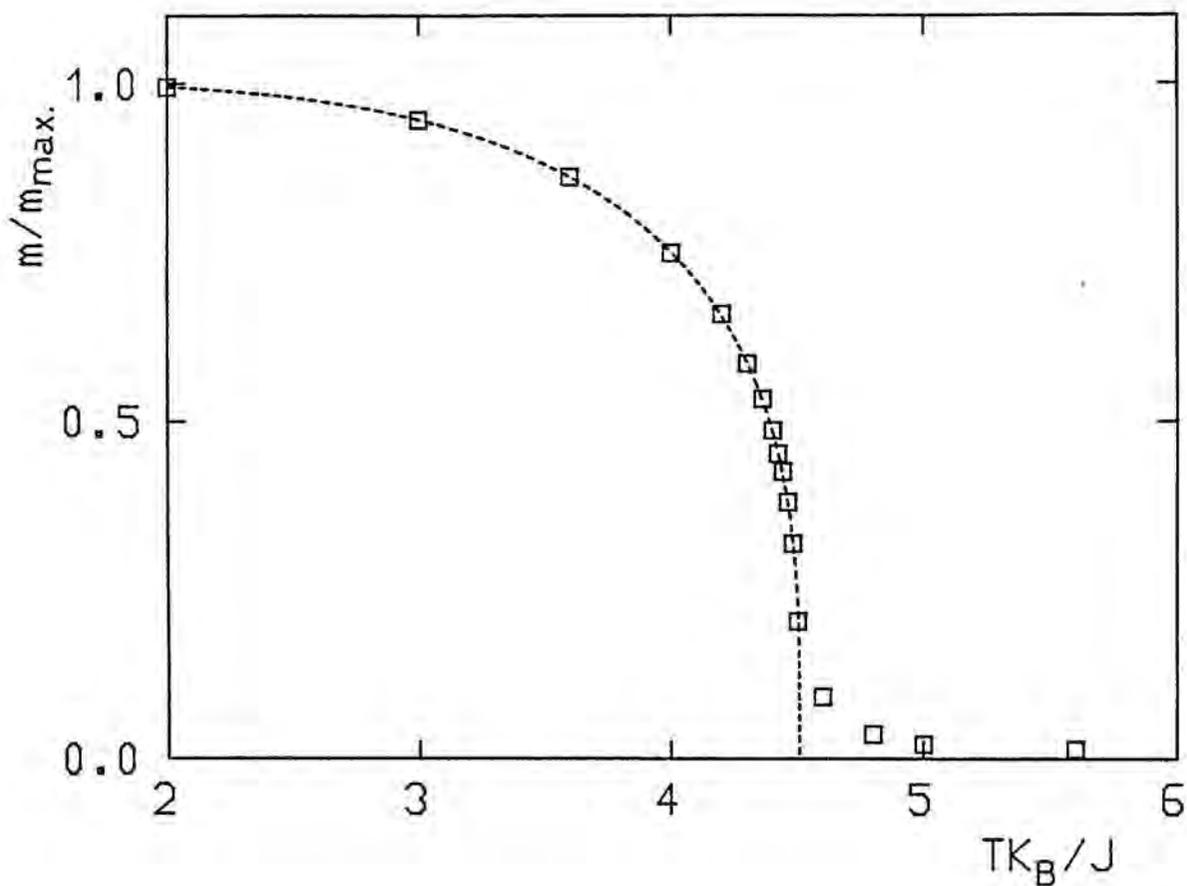


Figura 4.7- Resultados Monte Carlo para la magnetización en el caso  $x = 0$  ( $\square$ ), comparados con los valores obtenidos mediante desarrollos en serie (línea punteada).

mo se puede ver (Figura 4.6) el acuerdo para la energía es muy bueno, mientras que para la magnetización existen algunas discrepancias en las proximidades de  $T_c$ , debidas a efectos de tamaño finito y probablemente al aumento del tiempo de relajación del sistema. Estas pequeñas discrepancias en la zona crítica nos decidieron a utilizar redes mayores ( $N=64000$ ) que condujeran a resultados prácticamente asintóticos, sobre todo para concentraciones de vacantes grandes,  $x > 0.1$ , para las que los efectos de tamaño finito podían ser importantes. De esta forma, hemos mejorado la calidad de todas las magnitudes, y hemos logrado buenas estimaciones de la magnetización en la zona crítica, lo que nos ha permitido poner de manifiesto la variación del exponente crítico  $\beta$  con la concentración de impurezas. Este resultado será discutido con más detalle en apartados posteriores de este capítulo.

#### 4.6- Energía configuracional, magnetización y parámetro de orden de corto alcance

La energía configuracional del sistema puede calcularse de acuerdo al Hamiltoniano (4.2.1) según la expresión:

$$E = - J \left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \right\rangle / N(1-x) \quad (4.6.1)$$

donde  $\langle . \rangle$  denota que se ha realizado el promedio descrito en el apartado 4.4. La energía (4.6.1) está normalizada al número total de espines excluyendo las vacantes. Las variables

$s_i$  adoptan los valores  $\pm 1$  ó 0, según que la posición de la red considerada esté ocupada por un ión magnético o por una vacante. Por lo tanto, el producto  $s_i s_j$  es +1 si los nudos próximos  $i, j$  están ocupados por variables de espín del mismo signo, -1 si los signos son opuestos y 0 en el caso de que cualquiera de los dos nudos esté ocupado por una impureza no magnética. En consecuencia, el sumatorio anterior equivale al cómputo sobre todo el sistema de las parejas de espines paralelos menos el número de parejas de espines antiparalelas (Pathria 1977) :

$$E = - J \langle N^{++} + N^{--} - N^{+-} \rangle / N(1-x) \quad ; \quad (4.6.2)$$

donde  $N^{++}$ ,  $N^{--}$  y  $N^{+-}$  son respectivamente el número de parejas "up-up", "down-down" y "up-down". Si  $q'$  es el número promedio de coordinación de la red, definido por  $q' = q(1-x)$  ( $q \cong 6$  red cúbica simple) el número total de parejas de espines es:

$$N(1-x) \frac{q'}{2} = N' \frac{q'}{2} \quad (4.6.3)$$

Combinado (4.6.3) con (4.6.2) se llega fácilmente a la expresión:

$$E = \frac{2J}{N'} \langle N^{+-} \rangle - \frac{Jq'}{2} \quad (4.6.4)$$

A temperatura cero el sistema está totalmente ordenado (to-

dos los espines paralelos), siendo  $N^{+-} = 0$ , por lo tanto la energía mínima configuracional del sistema es  $E'_{\min} = -Jq'/2$ . En la Tabla 4.1 se recogen los valores de la energía obtenidos a partir de (4.6.4) para distintas concentraciones de vacantes, normalizados al valor mínimo de la energía para  $x=0$  ( $E'_{\min} = -Jq/2$ ). Los errores se calcularon mediante (4.5.4), e incluyen únicamente contribuciones de tipo estadístico. En la Figura 4.8 se representan los resultados Monte Carlo en función de la temperatura y de la concentración de vacantes, comparándolos con las predicciones de campo medio del modelo de la sección 3.4, para algunas concentraciones de vacantes determinadas ( $x=0,0.1,0.2$ ). El acuerdo cualitativo entre ambos es bastante bueno, e incluso se puede afirmar que el acuerdo cuantitativo mejora al aumentar la concentración de vacantes, hecho que podría ser un resultado puramente casual o tal vez nos indique una cierta tendencia del sistema hacia un comportamiento tipo campo medio. Los cambios introducidos por la adición de impurezas no-magnéticas se manifiestan en la energía configuracional de dos formas distintas: al aumentar la concentración de impurezas el punto de inflexión que señala la transición de fase se desplaza hacia temperaturas más bajas y la energía correspondiente al estado fundamental tiende a disminuir en valor absoluto. Este segundo hecho sólo es debido a la disminución del parámetro de coordinación efectivo  $q' = q(1-x)$  y no a la variación del número de iones magnéticos en la red; recordemos que  $E$  está normalizada a  $N'$ .

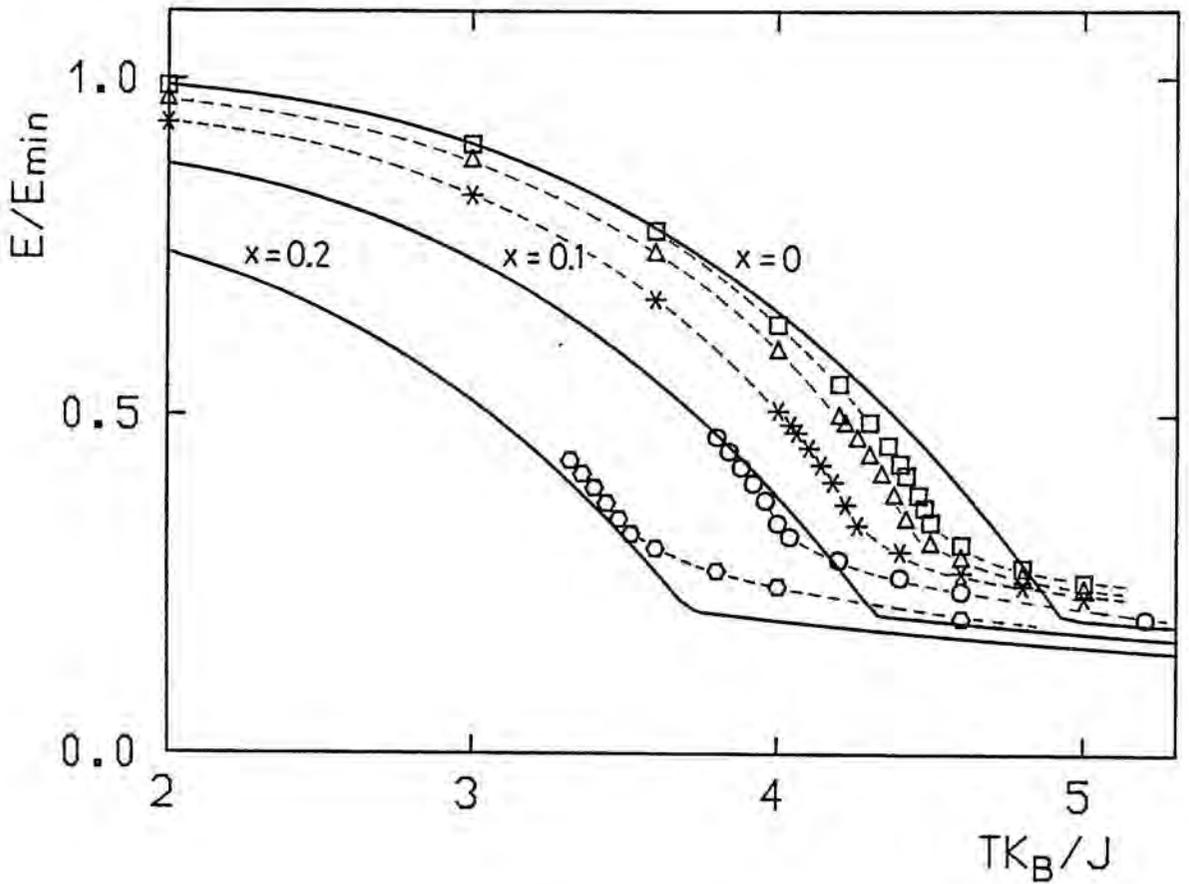


Figura 4.8- Resultados Monte Carlo para la energía configuracional en función de la temperatura: ( $\square$ )  $x = 0$ , ( $\Delta$ )  $x = 0.015$ , ( $*$ )  $x = 0.05$ , ( $\circ$ )  $x = 0.1$ , ( $\circ$ )  $x = 0.2$ . Las líneas continuas corresponden a la predicción de campo medio de la sección 3.4.

$Tk_B/J$	$E/E_{\min}$	$m(T)/m_{\max}$
1.00	0.9847 $\pm$ 0.0001	1.0000 $\pm$ 0.0001
2.00	0.9727 $\pm$ 0.0008	0.9935 $\pm$ 0.0008
3.00	0.8813 $\pm$ 0.0013	0.9409 $\pm$ 0.0001
3.60	0.7433 $\pm$ 0.0012	0.8465 $\pm$ 0.0010
4.00	0.5989 $\pm$ 0.0013	0.7209 $\pm$ 0.0015
4.20	0.5005 $\pm$ 0.0011	0.6061 $\pm$ 0.0016
4.22	0.4897 $\pm$ 0.0007	0.5918 $\pm$ 0.0011
4.24	0.4785 $\pm$ 0.0007	0.5755 $\pm$ 0.0011
4.26	0.4673 $\pm$ 0.0007	0.5586 $\pm$ 0.0012
4.28	0.4551 $\pm$ 0.0011	0.5382 $\pm$ 0.0021
4.30	0.4424 $\pm$ 0.0009	0.5175 $\pm$ 0.0017
4.32	0.4281 $\pm$ 0.0011	0.4912 $\pm$ 0.0023
4.34	0.4143 $\pm$ 0.0009	0.4639 $\pm$ 0.0020
4.36	0.3998 $\pm$ 0.0007	0.4313 $\pm$ 0.0016
4.38	0.3833 $\pm$ 0.0009	0.3880 $\pm$ 0.0028
4.40	0.3673 $\pm$ 0.0010	0.3347 $\pm$ 0.0042
4.42	0.3479 $\pm$ 0.0014	0.2451 $\pm$ 0.0082
4.50	0.3122 $\pm$ 0.0007	0.0852 $\pm$ 0.0052
4.60	0.2909 $\pm$ 0.0007	0.0278 $\pm$ 0.0025
4.80	0.2649 $\pm$ 0.0007	0.0215 $\pm$ 0.0019
5.00	0.2449 $\pm$ 0.0008	0.0218 $\pm$ 0.0027
5.60	0.2057 $\pm$ 0.0007	0.0143 $\pm$ 0.0018

Tabla 4.1a- Resultados de la simulación Monte Carlo para la magnetización y la energía configuracional, para la concentración  $x = 0.015$ .

$Tk_B/J$	$E/E_{\min}$	$m(T)/m_{\max}$
1.00	0.9500 $\pm$ 0.0001	0.9999 $\pm$ 0.0001
2.00	0.9347 $\pm$ 0.0007	0.9909 $\pm$ 0.0004
3.00	0.8267 $\pm$ 0.0014	0.9220 $\pm$ 0.0010
3.60	0.6720 $\pm$ 0.0014	0.8093 $\pm$ 0.0016
4.00	0.5063 $\pm$ 0.0007	0.6258 $\pm$ 0.0010
4.04	0.4855 $\pm$ 0.0007	0.5972 $\pm$ 0.0010
4.06	0.4736 $\pm$ 0.0008	0.5790 $\pm$ 0.0014
4.10	0.4509 $\pm$ 0.0008	0.5418 $\pm$ 0.0015
4.12	0.4393 $\pm$ 0.0011	0.5207 $\pm$ 0.0020
4.14	0.4258 $\pm$ 0.0008	0.4963 $\pm$ 0.0017
4.16	0.4140 $\pm$ 0.0007	0.4718 $\pm$ 0.0017
4.18	0.4006 $\pm$ 0.0010	0.4432 $\pm$ 0.0020
4.20	0.3865 $\pm$ 0.0008	0.4067 $\pm$ 0.0024
4.22	0.3673 $\pm$ 0.0008	0.3406 $\pm$ 0.0070
4.24	0.3527 $\pm$ 0.0009	0.2772 $\pm$ 0.0051
4.26	0.3367 $\pm$ 0.0009	0.2036 $\pm$ 0.0055
4.40	0.2978 $\pm$ 0.0009	0.0578 $\pm$ 0.0055
4.60	0.2665 $\pm$ 0.0010	0.0210 $\pm$ 0.0030
4.80	0.2474 $\pm$ 0.0009	0.0200 $\pm$ 0.0030
5.00	0.2302 $\pm$ 0.0008	0.0200 $\pm$ 0.0025
5.60	0.1998 $\pm$ 0.0008	0.0140 $\pm$ 0.0020

Tabla 4.1b- Resultados de la simulación Monte Carlo para la magnetización y la energía, correspondientes a  $x = 0.05$ .

$Tk_B/J$	$E/E_{\min}$	$m(T)/m_{\max}$
3.80	$0.4671 \pm 0.0006$	$0.5850 \pm 0.0010$
3.82	$0.4568 \pm 0.0005$	$0.5686 \pm 0.0010$
3.84	$0.4461 \pm 0.0005$	$0.5494 \pm 0.0010$
3.86	$0.4353 \pm 0.0005$	$0.5295 \pm 0.0010$
3.88	$0.4226 \pm 0.0006$	$0.5039 \pm 0.0012$
3.90	$0.4114 \pm 0.0005$	$0.4798 \pm 0.0012$
3.92	$0.3989 \pm 0.0005$	$0.4508 \pm 0.0012$
3.94	$0.3855 \pm 0.0005$	$0.4150 \pm 0.0015$
3.96	$0.3733 \pm 0.0005$	$0.3808 \pm 0.0018$
3.98	$0.3546 \pm 0.0007$	$0.2980 \pm 0.0040$
4.00	$0.3401 \pm 0.0007$	$0.2003 \pm 0.0060$
4.02	$0.3277 \pm 0.0007$	$0.1331 \pm 0.0060$
4.04	$0.3201 \pm 0.0004$	$0.0883 \pm 0.0050$
4.20	$0.2861 \pm 0.0004$	$0.0245 \pm 0.0015$
4.40	$0.2601 \pm 0.0003$	$0.0157 \pm 0.0009$
4.60	$0.2403 \pm 0.0003$	$0.0128 \pm 0.0007$
5.20	$0.1999 \pm 0.0002$	$0.0085 \pm 0.0005$

Tabla 4.1c- Resultados de la simulación Monte Carlo para la magnetización y la energía, correspondientes a  $x = 0.1$ .

$Tk_B/J$	$E/E_{\min}$	$m(T)/m_{\max}$
3.32	$0.4324 \pm 0.0004$	$0.5603 \pm 0.0010$
3.34	$0.4225 \pm 0.0005$	$0.5391 \pm 0.0009$
3.36	$0.4129 \pm 0.0007$	$0.5175 \pm 0.0010$
3.38	$0.4032 \pm 0.0005$	$0.4939 \pm 0.0010$
3.40	$0.3911 \pm 0.0005$	$0.4635 \pm 0.0012$
3.42	$0.3799 \pm 0.0005$	$0.4254 \pm 0.0020$
3.44	$0.3690 \pm 0.0005$	$0.3893 \pm 0.0020$
3.46	$0.3573 \pm 0.0005$	$0.3400 \pm 0.0022$
3.48	$0.3459 \pm 0.0006$	$0.2800 \pm 0.0040$
3.50	$0.3307 \pm 0.0006$	$0.1455 \pm 0.0050$
3.52	$0.3237 \pm 0.0005$	$0.1116 \pm 0.0040$
3.60	$0.3027 \pm 0.0004$	$0.0360 \pm 0.0020$
3.80	$0.2693 \pm 0.0004$	$0.0190 \pm 0.0010$
4.00	$0.2461 \pm 0.0003$	$0.0130 \pm 0.0007$
4.60	$0.1996 \pm 0.0003$	$0.0090 \pm 0.0005$

Tabla 4.1d- Resultados de la simulación Monte Carlo para la magnetización y la energía, correspondientes a  $x = 0.2$ .

En la Figura 4.9 se representa el cociente entre la energía en el punto crítico y la energía del estado fundamental  $E_{\min}$  en función de la concentración de vacantes, obtenida mediante el modelo de la sección 3.4 y por interpolación de los datos Monte Carlo, junto con los resultados experimentales correspondientes al sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cs}_3\text{Cl}_5$  (Lagendijk y Huiskamp 1972) que es un buen ejemplo de un sistema Ising tridimensional con dilución de impurezas no-magnéticas (Zn) estáticas. La determinación experimental de  $E_c/E'_{\min}$  se realizó indirectamente, por integración numérica de las curvas del calor específico, realizando extrapolaciones adecuadas en las zonas de alta y baja temperatura. Teniendo en cuenta la definición de  $E'_{\min}$  y la expresión (4.6.1) se puede demostrar trivialmente que el cociente  $E_c/E'_{\min}$  representa el grado de correlación existente entre espines vecinos  $\langle s_i s_j \rangle_c$  a la temperatura crítica  $T_c$ , normalizado al número de espines magnéticos, e indica el valor mínimo de  $\langle s_i s_j \rangle_c$  por espín necesario para que aparezca la fase magnéticamente ordenada. La variación de  $u_c = \langle s_i s_j \rangle_c$  con  $x$ , obtenida por simulación Monte Carlo en el rango  $0 \leq x \leq 0.2$  se aproxima muy bien a la ley :

$$u_c(x) = \frac{u_c(0)}{1-x} = \frac{0.328}{1-x} \quad (4.6.5)$$

incluso (4.6.5) reproduce cualitativamente el comportamiento de los resultados experimentales; el desplazamiento observado puede ser debido a errores experimentales o simplemente al

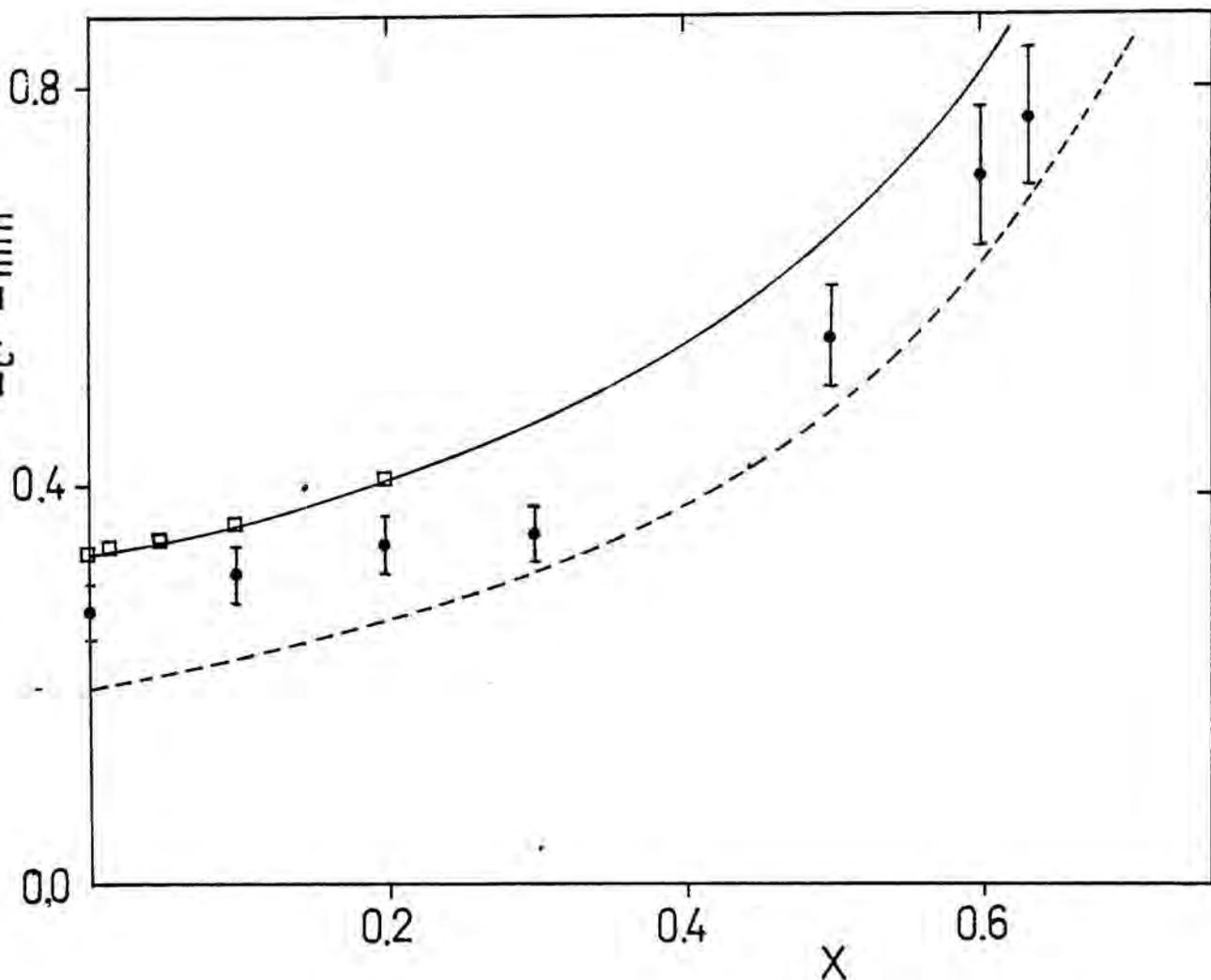


Figura 4.9-  $E_c/E'_{min}$  en función de la concentración de impurezas no-magnéticas. La línea continua corresponde a la ecuación (4.6.5). La línea discontinua es la predicción de campo medio de la sección 3.4. El símbolo  $\square$  representa los resultados de la simulación Monte Carlo. El símbolo  $\bullet$  corresponde a los resultados experimentales de Lagendijk y Huiskamp (1972).

propio método utilizado por Lagendijk y Huiskamp para extrapolar los datos de calor específico a alta y baja temperatura. Por otro lado, la existencia de microdominios en la muestra, combinada con efectos de superficie tienden a redondear la divergencia del calor específico, infravalorando el área encerrada por la curva. La expresión (4.6.5) implica que la energía en el punto crítico por espín magnético es independiente de  $x$  e igual a la del caso puro. El acuerdo global existente entre los resultados experimentales, la simulación Monte Carlo y la expresión (4.6.5) parece indicar que la consecuencia anterior es extrapolable a concentraciones mayores de las estudiadas en este trabajo ( $x < 0.2$ ), y por lo tanto, la energía mínima por espín a la que puede existir la fase ordenada sólo depende de la dimensionalidad y posiblemente de la coordinación de la red. Los resultados de Landau (1980) para  $x=0.4$ ,  $0.6$  (Figura 3.3) parecen confirmar esta hipótesis, pero en cualquier caso, sería necesario realizar un estudio más cuidadoso con redes mayores de las utilizadas por Landau para comprobar si la relación (4.6.5) se cumple exactamente en todo el rango de valores de  $x$  hasta la percolación.

Una consecuencia curiosa de (4.6.5) que bien podría ser casual, es que de ella se puede deducir el límite de percolación de la red. En efecto, teniendo en cuenta que el valor máximo de  $u$  es uno, de (4.6.5) se puede deducir que el valor máximo de  $x$  para el que aparece fase ordenada es  $0.672$ ; en buen acuerdo con las estimaciones existentes que cifran

el límite de percolación para la red cúbica simple en aproximadamente 0.689.

La curva discontinua de la Figura 4.9 es la predicción de campo medio correspondiente a la sección 3.4. Como se puede comprobar el acuerdo cualitativo es aceptable, pero se ha demostrado numéricamente que la funcionalidad en  $x$  no es exactamente equivalente a (4.6.5).

La magnetización espontanea ferromagnética,  $m(T)$ , es el parámetro de orden natural del hamiltoniano (4.2.1). Sin embargo, para el sistema considerado aquí,  $m$  presenta una degeneración trivial,  $\pm m$ . Cerca de la temperatura crítica pueden aparecer transiciones indeseables entre el estado  $+m$  y  $-m$  que se pueden obviar considerando uno de los subespacios del diagrama de fases. Para ello escribimos  $m(T)$  en la siguiente forma:

$$m(T) = \frac{1}{(1-x)N} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N s_i \right| \right\rangle \quad ; \quad (4.6.6)$$

que se escribe en función de  $N^+$  y  $N^-$  como:

$$m(T) = \frac{1}{(1-x)N} \langle |N^+ - N^-| \rangle \quad ; \quad (4.6.7)$$

donde  $N^+$  y  $N^-$  es el número total de espines "up" y "down" respectivamente.

Es frecuente, que muy cerca del punto crítico se rompa parcialmente la ergodicidad del modelo y el sistema invierta una gran parte del tiempo en pasos entre los estados  $+m$  y  $-m$ . En este caso (4.6.6) infravalora el valor de  $m(T)$ , que debe calcularse, de forma más correcta, como la posición del máximo de la distribución de medidas en el subespacio  $+m$ , tal como hemos explicado en la sección 4.5. Las distribuciones de medidas de la magnetización muy cerca de  $T_c$  no son perfectamente gaussianas debido a este efecto y posiblemente al retardo crítico.

El comportamiento de la magnetización para las concentraciones estudiadas se muestra en la Figura 4.10 y en la Tabla 4.1. Como en el caso de la energía comparamos los resultados de la simulación con las predicciones del modelo de la sección 3.4 para algunas concentraciones de vacantes (0,0.1, 0.2), llegando a conclusiones análogas. En todos los casos estudiados se observa un decrecimiento rápido de la magnetización en las proximidades de la temperatura de transición y pequeños efectos de tamaño finito por encima de ésta, que son mayores para las redes más pequeñas (0,0.015,0.05). Para el rango de concentraciones que hemos estudiado parece claro que todas las curvas tienden a un valor de saturación igual a la unidad ( $1-x$  si se normaliza a  $N$ ). Este resultado no es extrapolable al caso de concentraciones de impurezas mucho mayores, para las que la probabilidad de que aparezcan espines rodeados en su totalidad de vacantes puede llegar a ser

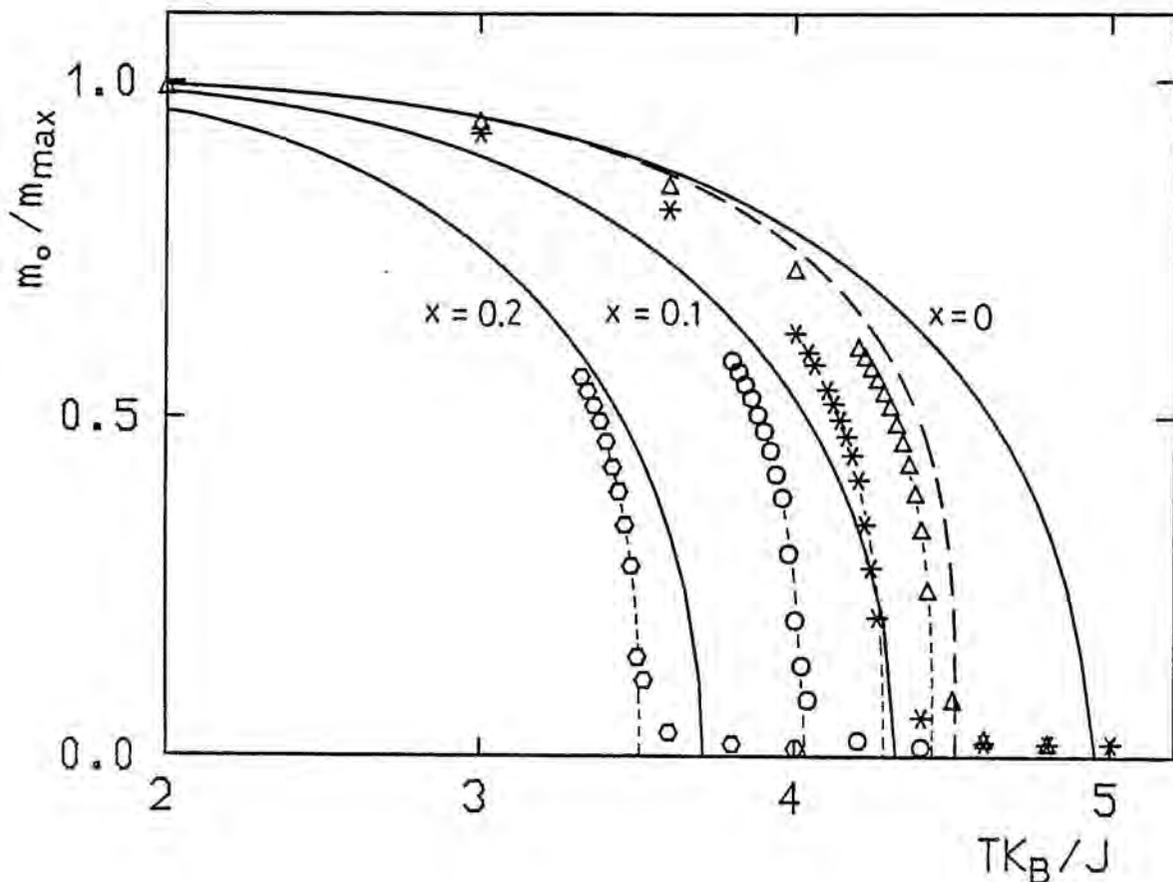


Figura 4.10- Resultados de la simulación Monte Carlo para la magnetización. La notación es la misma que en la Figura 4.8. La línea discontinua representa los valores de la magnetización obtenidos por series en el caso "puro". Las líneas continuas corresponden a la predicción de campo medio de la sección 3.4.

importante. Estos espines están desconectados del resto del sistema a través de interacciones a primeros vecinos, por lo que a cualquier temperatura están totalmente desordenados y no contribuyen a la magnetización del sistema. Los resultados de Landau (1980) para la concentración  $x=0.6$  y las predicciones de campo medio de la sección 3.4 confirman esta hipótesis (Figura 3.1). Es probable que la dependencia del valor de saturación de la magnetización con la concentración de vacantes para una red cúbica simple siga una ley del tipo:

$$m_{\max} = 1 - \frac{x^6}{1-x} \quad (4.6.8)$$

El parámetro de orden de corto alcance se define en función de  $N^{++}$ ,  $N^{--}$  y  $N^{+-}$  como el cociente (Pathria 1977):

$$\nabla = \frac{N^{++} N^{--}}{(N^{+-})^2} \quad (4.6.9)$$

y da idea del grado de orden ferromagnético local que existe en el sistema respecto al desorden antiferromagnético presente.  $\nabla$  diverge a temperatura cero, cuando el sistema está totalmente ordenado y no existen pares de espines antiparalelos. A temperatura infinita adopta el valor 0.25 que corresponde a una situación de desorden total, en la que el número de parejas  $N^{+-}$  es máximo e igual a  $N^{+-} = q'N'/4$ .

La expresión de  $\nabla$  (4.6.9) se puede escribir en función de la energía configuracional  $E$  y la magnetización  $m$ ,

combinando las siguientes relaciones triviales:

$$N^{++} = \frac{q'N^+ - N^{+-}}{2} \quad ; \quad N^{--} = \frac{q'N^- - N^{+-}}{2} \quad ; \quad (4.6.10)$$

con las ecuaciones (4.6.4) y (4.6.7). La expresión resultante se escribe en la forma:

$$\nabla = \frac{1}{4} \frac{(q'/4 - E/2J)^2 - m^2 q'^2/4}{(q'/4 + E/2J)^2} \quad (4.6.11)$$

Teniendo en cuenta que  $E = -Jq'u/2$ , donde  $u = \langle s_i s_j \rangle$  por es pín magnético, la expresión (4.6.11) se escribe de la forma:

$$\nabla = \frac{(u + 1)^2/4 - m^2}{(1 - u)^2} \quad (4.6.12)$$

En la aproximación de Bragg-Williams que corresponde a una teoría de campo medio de orden cero, en que se supone que no existen correlaciones estadísticas entre los espines, el parámetro de orden toma el valor 1/4 independiente de la temperatura. En aproximaciones más sofisticadas, en que ya se incluyen correlaciones a primeros vecinos, se obtienen descripciones más realistas del parámetro de orden  $\nabla$  (ver secciones 3.2 a 3.4) y de su dependencia con la temperatura (3.2.8). Por el contrario, el comportamiento de  $\nabla$  para la red cuadrada, obtenido de la solución exacta de Onsager (Pathria 1977) muestra una funcionalidad con la temperatura mucho más com -

pleja (Figura 4.11). en particular  $\nabla$  presenta una singularidad muy abrupta en  $T_c$  que permite una fácil localización de ésta. Aunque la derivada de  $\nabla$  a derecha e izquierda de  $T_c$  se hace infinito y menos infinito respectivamente, el valor de  $\nabla$  crítico permanece finito y se puede calcular fácilmente a partir de (4.6.12):

$$\nabla (sq) = \frac{(u_c(sq) + 1)^2}{(1 - u_c(sq))^2} = 8.49264 \quad (4.6.13)$$

El comportamiento anómalo de  $\nabla$  en las proximidades de  $T_c$  se puede justificar cualitativamente analizando la derivada de  $\nabla$  con la temperatura. Derivando (4.6.12) respecto a la temperatura se obtiene:

$$\frac{d\nabla}{dT} = \frac{1}{(1-u)^3} \left[ (1+u - 2m^2) \frac{du}{dT} - 2m(1-u) \frac{dm}{dT} \right] \quad (4.6.14)$$

Los términos entre corchetes en (4.6.14) cumplen trivialmente las siguientes desigualdades para cualquier valor de la temperatura:

$$(1+u - 2m^2) \frac{du}{dT} \leq 0 \quad (4.6.15a)$$

$$2m(1-u) \frac{dm}{dT} \leq 0 \quad (4.6.15b)$$

por lo tanto, el signo de la derivada  $d\nabla/dT$ , y en consecuencia el carácter creciente o decreciente de  $\nabla$  viene da

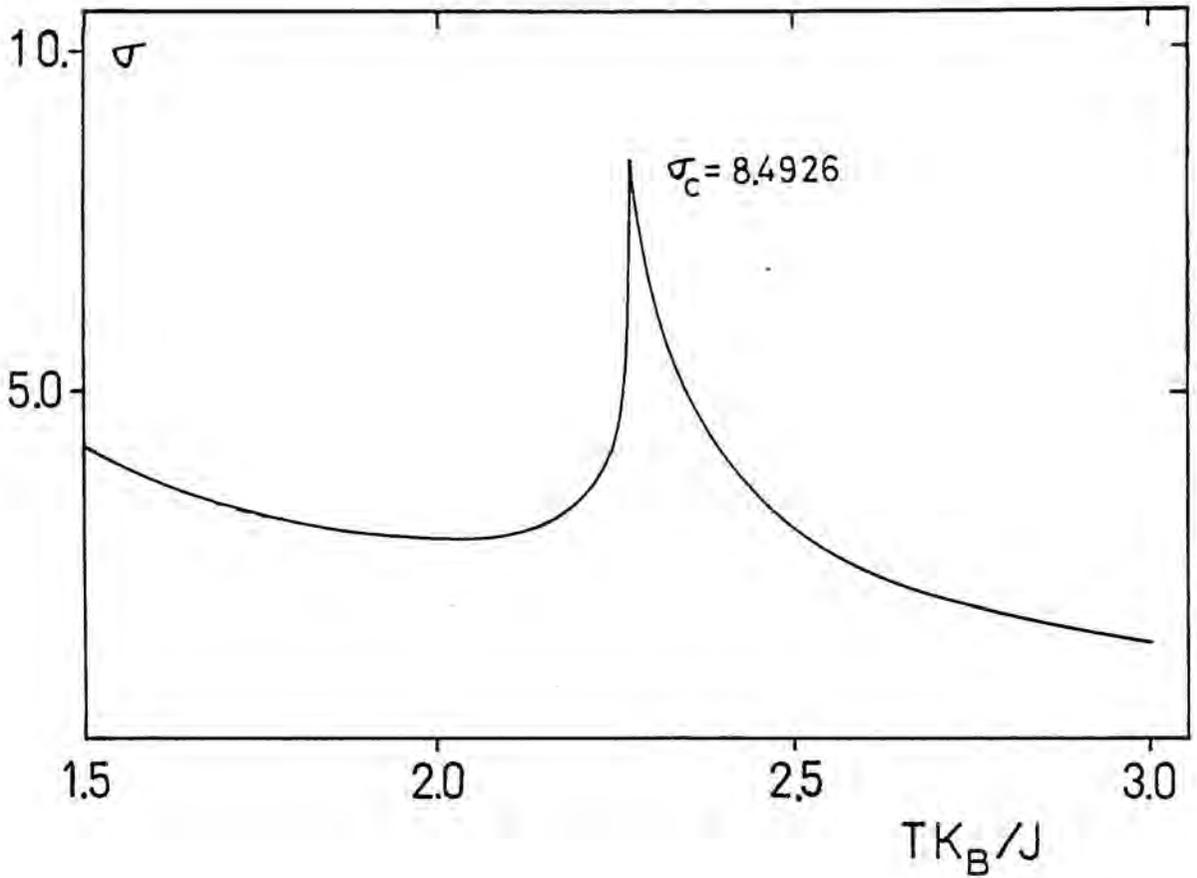


Figura 4.11- Parámetro de orden  $\sigma$  definido en (4.6.12), en función de la temperatura, para una red cuadrada en dos dimensiones.

do por el término de (4.6.14) que domine en cada caso. A temperaturas bajas  $dm/dT$  es mucho más pequeño que  $du/dT$ , por lo que  $d\mathcal{V}/dT < 0$  y la función  $\mathcal{V}$  es decreciente. Sin embargo, si la magnetización  $m$  decrece muy rápidamente al tender a  $T_c$  por la izquierda, puede existir un valor de  $T < T_c$  para el que  $dm/dT$  sea suficientemente grande para hacer la suma (4.6.14) positiva y  $\mathcal{V}$  pase a ser creciente. Por encima de  $T_c$ ,  $m$  y  $dm/dT$  son cero simultáneamente para cualquier valor de la temperatura y la función  $\mathcal{V}$  es decreciente. Así pues, podemos afirmar, que de existir la anomalía en  $\mathcal{V}$ , ésta se localiza en  $T_c$  y está asociada a un cambio de signo en la primera derivada (4.6.14).

A partir de la definición (4.6.9) podemos dar una aproximación de la imagen microscópica que genera el comportamiento de  $\mathcal{V}$  con la temperatura. Supongamos, por ejemplo, que a baja temperatura hay un número mayoritario de partículas "up" y el número de parejas  $N^{+-}$  es muy pequeño. Al aumentar la temperatura gradualmente van apareciendo partículas (-), que debido a su reducido número total tienen una probabilidad muy pequeña de formar grandes agrupamientos, por lo tanto, el número de pares  $N^{--}$  prácticamente no se altera,  $N^{++}$  disminuye y  $N^{+-}$  aumenta; en consecuencia  $\mathcal{V}$  disminuye. Por el contrario, cerca de la zona crítica existe una mayor tendencia a que se formen agrupamientos de partículas minoritarias (-) que minimicen el número de enlaces  $N^{+-}$ , ya que el número total de éstas y la velocidad a la que se crean es mayor. Como resul-

tado  $N^{++}$  y  $N^{--}$  tienden a igualarse, haciendo que el producto  $N^{++}N^{--}$  crezca más rápidamente que  $(N^{+-})^2$  y  $\nabla$  sea creciente. Por encima de  $T_c$ ,  $N^{++}$  y  $N^{--}$  son iguales y disminuyen al mismo ritmo al aumentar la temperatura, conforme se destruyen las correlaciones de corto alcance y va creciendo el número de parejas antiparalelas  $N^{+-}$ . En esta situación  $\nabla$  decrece monótonamente.

Los resultados de la simulación Monte Carlo para  $x=0$  muestran, en líneas generales, el mismo tipo de dependencia con la temperatura (Figura 4.12) que la observada en la red cuadrada bidimensional (Figura 4.11). Sin embargo, un análisis más detallado revela algunas diferencias importantes; tanto la zona en que  $\nabla$  es creciente como la altura del pico respecto al mínimo local son menores en tres dimensiones. Atendiendo a (4.6.14) estas diferencias deben tener su origen en la forma particular de la derivada  $du/dT$  y  $dm/dT$  para la red cuadrada en dos y tres dimensiones. En efecto, si tenemos en cuenta que  $du/dT$  es proporcional al calor específico, y suponemos que en la zona en que  $\nabla$  es creciente son válidos los comportamientos críticos de las magnitudes implicadas, a partir de (4.6.14) obtenemos la siguiente expresión:

$$-(1+u - 2(A\varepsilon^\beta)^2)B C(\varepsilon) + \frac{2A^2\beta}{T_c} \varepsilon^{2\beta-1} = \frac{d\nabla}{dT} \quad (4.6.16)$$

siendo  $\varepsilon = (1 - T/T_c)$ ,  $\beta$  el exponente crítico de la magnetización A y B constantes y C el calor específico. El primer

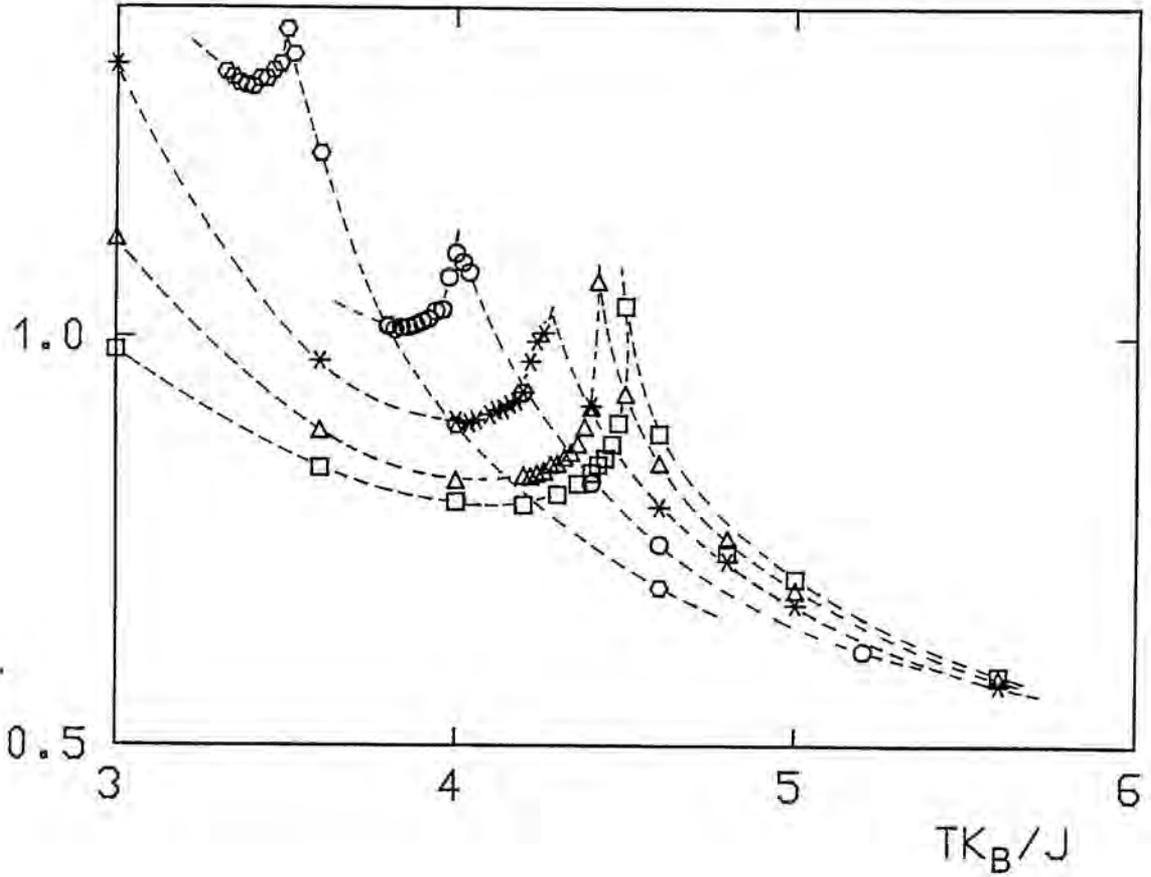


Figura 4.12- Parámetro de orden  $\sigma$  en función de la temperatura, obtenido de la simulación Monte Carlo, para algunas concentraciones de impurezas no-magnéticas. Los cuadrados corresponden al caso con  $x = 0$ . El resto de la notación es la misma que la de la Figura 4.8.

término de (4.6.16) es más negativo en tres dimensiones que en dos, ya que el calor específico diverge con un exponente crítico  $-1/8$  mientras que en el plano lo hace de forma logarítmica, a la vez que el término negativo  $-2(A\varepsilon^\beta)^2$  es menor en tres dimensiones debido a que  $\beta$  es mayor. Por el contrario, el segundo término de (4.6.16) es más pequeño en la red cúbica simple debido precisamente a que  $\beta$  es mayor ( $2\beta - 1 < 0$ ). Estos dos hechos combinados disminuyen la derivada (4.6.14), haciendo que el intervalo de valores de  $\varepsilon$  en que  $\nabla$  es creciente y la altura del pico respecto al mínimo local sean más pequeñas.

Por desgracia, el análisis anterior es sólo una justificación cualitativa de la que no se pueden extraer conclusiones generalizables, ya que no se han tenido en cuenta las variaciones del resto de constantes que integran (4.6.16), por haber supuesto, que en este caso, sus efectos son menos importantes dado el gran cambio que experimentan los exponentes críticos al pasar de dos a tres dimensiones. Comprobaciones numéricas realizadas utilizando (4.6.16) han corroborado esta hipótesis.

Los resultados Monte Carlo para  $\nabla$  muestran un comportamiento en función de la concentración de vacantes muy peculiar. Al aumentar  $x$  el pico de  $\nabla$  se desplaza hacia temperaturas más bajas (Figura 4.12), coincidiendo con los corrimientos observados en  $E$  y  $m$  (Figuras 4.8 y 4.10), a la vez que

el valor de  $T_c$  crece de acuerdo con la ley:

$$\nabla(T_c) = \frac{1}{4} \frac{(1-x + u_c(0))^2}{(1-x - u_c(0))^2} \quad ; \quad (4.6.17)$$

que es fácilmente deducible a partir de (4.6.5) y (4.6.12). La anchura de la zona en que  $\nabla$  es creciente y la altura de  $\nabla(T_c)$  relativa al mínimo decrecen muy rápidamente con la concentración de vacantes, hecho que podría estar relacionado con un cambio en los exponentes críticos. No podemos decir nada definitivo en este sentido ya que en (4.6.16) intervienen otras constantes de las que no conocemos su dependencia en  $x$ .

El examen de la Figura 4.12 revela la gran utilidad del parámetro de orden  $\nabla$  como indicador preciso de la temperatura de transición. Hay que hacer notar que los efectos de tamaño finito cerca de  $T_c$ , observados en las curvas de magnetización (Figura 4.10), son mucho menos importantes en  $\nabla$ , dando lugar, en consecuencia, a cambios más abruptos que determinan mejor  $T_c$ .

Por último, hay que resaltar una consecuencia curiosa de (4.6.16). En las teorías de campo medio para las que  $\beta$  toma el valor 1/2, el segundo término de (4.6.16) es constante y pequeño, por lo tanto  $\nabla$  no presenta ninguna anomalía en  $T_c$  dado que siempre domina el primer término de (4.6.16) que

que confiere a  $\chi$  un caracter monótonamente decreciente.

#### 4.7- Funciones respuesta del sistema. Calor específico y susceptibilidad magnética.

El estudio de las fluctuaciones de la magnetización  $m$  y la energía  $E$  en el equilibrio termodinámico es muy interesante ya que de dichas fluctuaciones se deducen propiedades importantes del sistema. Por ejemplo, la función respuesta calor específico que rigurosamente se define como la derivada termodinámica de la energía respecto de la temperatura, en la simulación numérica es más simple y preciso evaluarla a través de las fluctuaciones de la energía, de acuerdo a la expresión:

$$C(T) = \frac{N(1-x)}{T^2 k_B^2} \left[ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right] \quad (4.7.1)$$

donde  $C(T)$  viene dado en unidades de la constante de Boltz - man  $k_B$ , y está normalizado al número de espines magnéticos  $N'$ .  $E$  es la energía configuracional por ion magnético definida en (4.6.4). Como ya vimos en la sección 4.5 la distribución de medidas de la energía en el equilibrio adopta una forma gaussian, cuya varianza de acuerdo a (4.7.1) es proporcional al calor específico. En la práctica, siempre es difícil calcular una magnitud que está relacionada con las fluctuaciones alrededor de un valor medio, dado que el tiempo de relajación de las fluctuaciones hacia el equilibrio suele ser mu

cho mayor que el del propio valor medio. Para solventar este problema se realizaron evoluciones de hasta 10000 pasos Monte Carlo de duración a temperaturas próximas a  $T_c$ , para las que presumiblemente el efecto es más importante. En todos los casos, las evoluciones se siguieron hasta que los diversos test gaussianos de las respectivas distribuciones de medidas dieron resultados aceptables, y se obtuvieron valores de las varianzas estables con el tiempo.

Para calcular correctamente la varianza de una distribución es muy importante que no existan correlaciones entre las sucesivas medidas. Esto nos obliga a elegir un intervalo de medición suficientemente espaciado como para poder asegurar que después de obtener un determinado resultado, la probabilidad de obtener cualquier otro sólo depende de la forma de la distribución y no del suceso anterior, simulando así un proceso markoviano. En cada caso particular, el intervalo de medición óptimo se ha determinado llegando a un compromiso entre conseguir un grado de correlación mínimo y disponer de un número de medidas lo suficientemente grande para que la estadística sea buena. Los periodos de medición utilizados oscilan entre 2 y 4 pasos Monte Carlo, y hemos comprobado que intervalos mayores no conducen a diferencias significativas, empeorando, sin embargo, la calidad de la distribución.

En la Figura 4.13 representamos los resultados Monte Carlo para diversas concentraciones de impurezas no-magnéti-

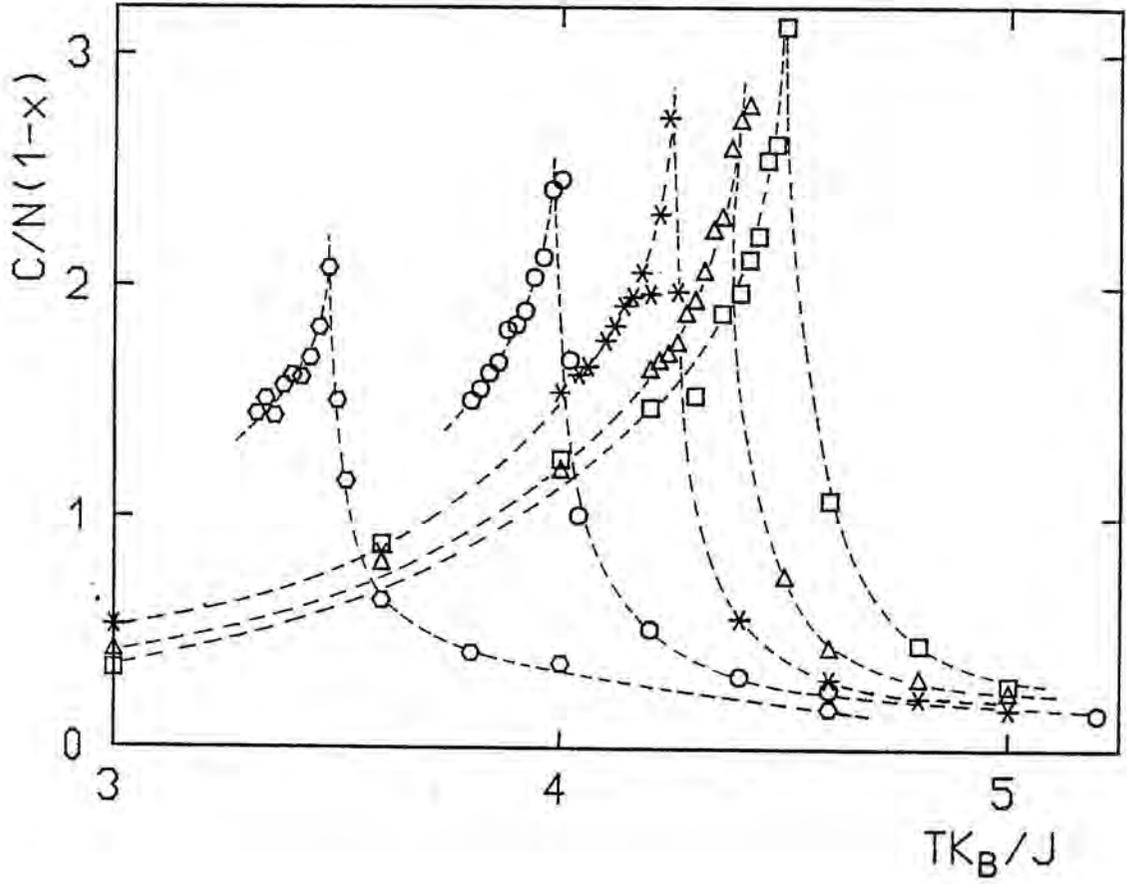


Figura 4.13- Calor específico en función de la temperatura, para las cinco concentraciones estudiadas. La notación es la misma que en la Figura 4.12.

cas ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) obtenidos mediante la expresión (4.7.1) y los criterios anteriores. En el rango de concentraciones estudiado, el calor específico presenta un máximo bien definido que se desplaza hacia valores más pequeños de la temperatura al aumentar  $x$ . Aunque la altura del pico va disminuyendo con  $x$ , no se observan indicios claros de redondeamiento, lo cual es indicativo de que por lo menos hasta  $x=0.2$  sigue habiendo una transición de fase de segundo orden bien definida.

Estudios realizados mediante el grupo de renormalización en algunos sistemas con dilución de enlace (Jayaprakash et al 1978), así como algunos resultados experimentales para un sistema real pseudo XY con dilución de impurezas y red cúbica simple (Algra et al 1977), sugieren que, en estos casos, la anomalía del calor específico asociada con el orden de largo alcance puede llegar a ser muy redondeada, superponiéndose a ésta otro pico ligeramente desplazado hacia temperaturas inferiores y muy ancho, debido al orden de corto alcance. Nuestros resultados no muestran evidencias de este comportamiento anómalo, aunque no podemos descartar totalmente la posibilidad de que existan dos picos y simplemente no tengamos la resolución suficiente para separarlos. tampoco los resultados experimentales para el sistema antiferromagnético  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cs}_3\text{Cl}_5$  (Legendijk et al 1972) parecen indicar la existencia de estos dos picos.

Harris predice que para un sistema Ising diluido (Harris 1974) el máximo del calor específico se hace finito y su valor varía como  $x^{-1}$ . Si suponemos que nuestros resultados para las redes de  $N=27000$ ,  $64000$  son prácticamente indistinguibles y que es irrelevante aplicar correcciones de tamaño finito, y realizamos una estimación razonable de los valores máximos del calor específico (Figura 4.14), se obtiene una dependencia con la concentración de impurezas mucho más lenta que puede aproximarse a una función lineal en  $x$  del tipo  $C_{\max} \simeq A(1-ax)$ , con  $A \simeq 2.890$  y  $a \simeq 1.384$ . El punto correspondiente a  $x=0$  se aparta bastante del valor al que se estrapola la ley anterior, indicando, tal vez, una variación más fuerte para valores pequeños de  $x$ , aunque las grandes barras de error no permiten concluir nada definitivo. Debido a la gran incertidumbre de los resultados, incluso la ley de variación podría ser consistente con la disminución del parámetro de coordinación efectivo  $q' = q(1-x)$  que afecta al calor específico como un factor multiplicativo (4.7.1). Landau (1980) obtiene valores sistemáticamente más pequeños en el rango de concentraciones en que coinciden ambos estudios, lo que indica claramente que sus resultados están afectados por importantes efectos de tamaño finito.

Otra función respuesta interesante del sistema es la susceptibilidad magnética a campo cero, que se define como la derivada  $\chi = -dm/dh$ , donde  $h$  es el campo magnético externo. Al igual que en el caso del calor específico, es más fá-

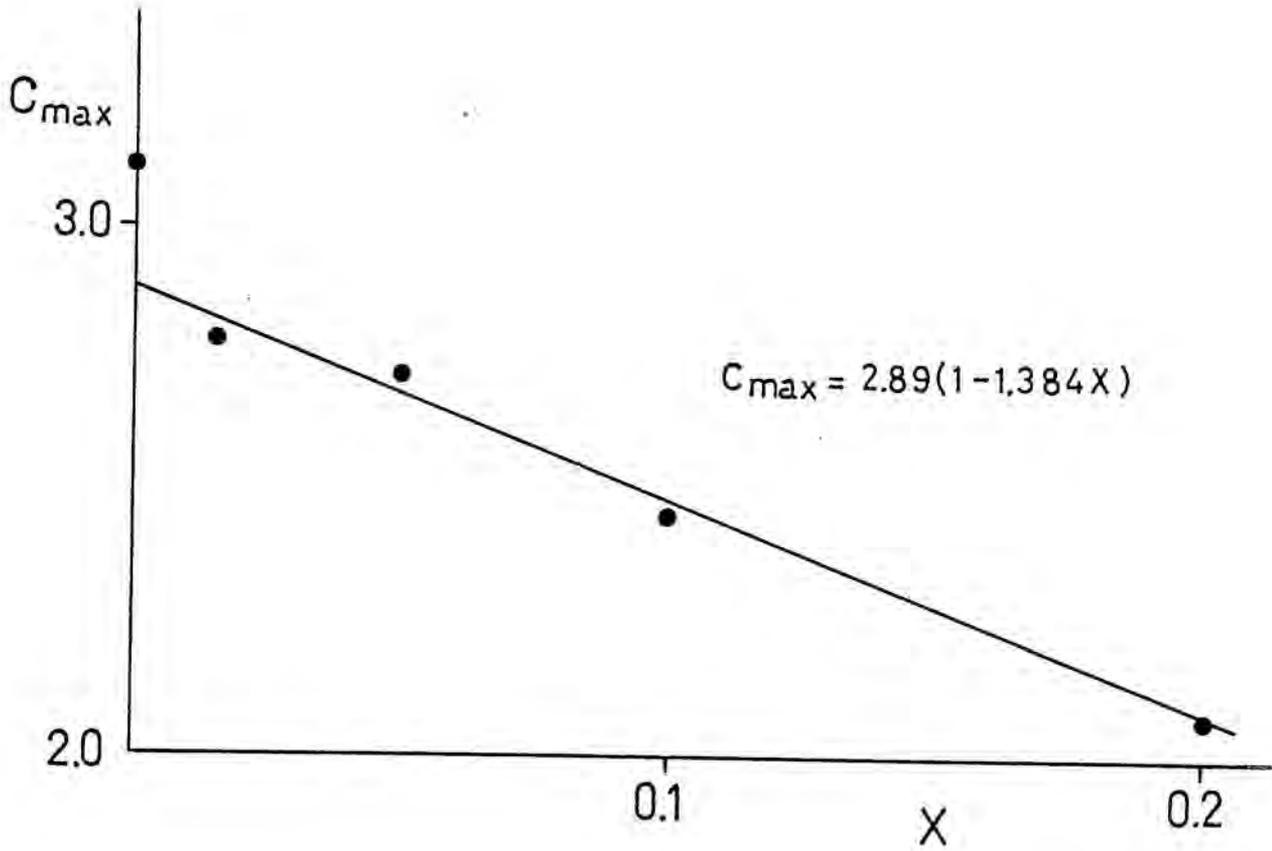


Figura 4.14- Máximo del calor específico en función de la concentración de impurezas no-magnéticas, deducido de la simulación Monte Carlo.

ciil evaluarla a través de las fluctuaciones de la magnetización, según la expresión:

$$\chi = \frac{N(1-x)J}{k_B T} \left[ \frac{1}{N^2(1-x)^2} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N s_i \right)^2 \right\rangle - m^2 \right] ; \quad (4.7.2)$$

La susceptibilidad calculada mediante (4.7.2) es adimensional. En la Figura 4.15 se representan los resultados de la simulación en escala semilogarítmica, para las cuatro concentraciones estudiadas, comparándolos con los correspondientes a  $x = 0$ . En todos los casos, se observa una anomalía en  $T_c$  con un pico muy pronunciado que se desplaza hacia temperaturas más bajas al aumentar la concentración de vacantes. Por otro lado, no hay diferencias significativas entre las alturas de los picos al variar la concentración de impurezas  $x$  y no parece que existan evidencias de redondeamiento de los picos, en contraposición con lo sugerido en algunos trabajos Monte Carlo previos (Landau 1980). Así pues, los efectos de redondeamiento de los picos observados anteriormete, desaparecen al trabajar con redes mayores, y en consecuencia son debidos a efectos de tamaño finito. Nuestros resultados para la susceptibilidad confirman también la existencia de una transición de fase de segundo orden bien definida, al menos en el rango  $x \leq 0.2$ .

La determinación de la susceptibilidad a través de las fluctuaciones de la magnetización (4.7.2) presenta, a priori,

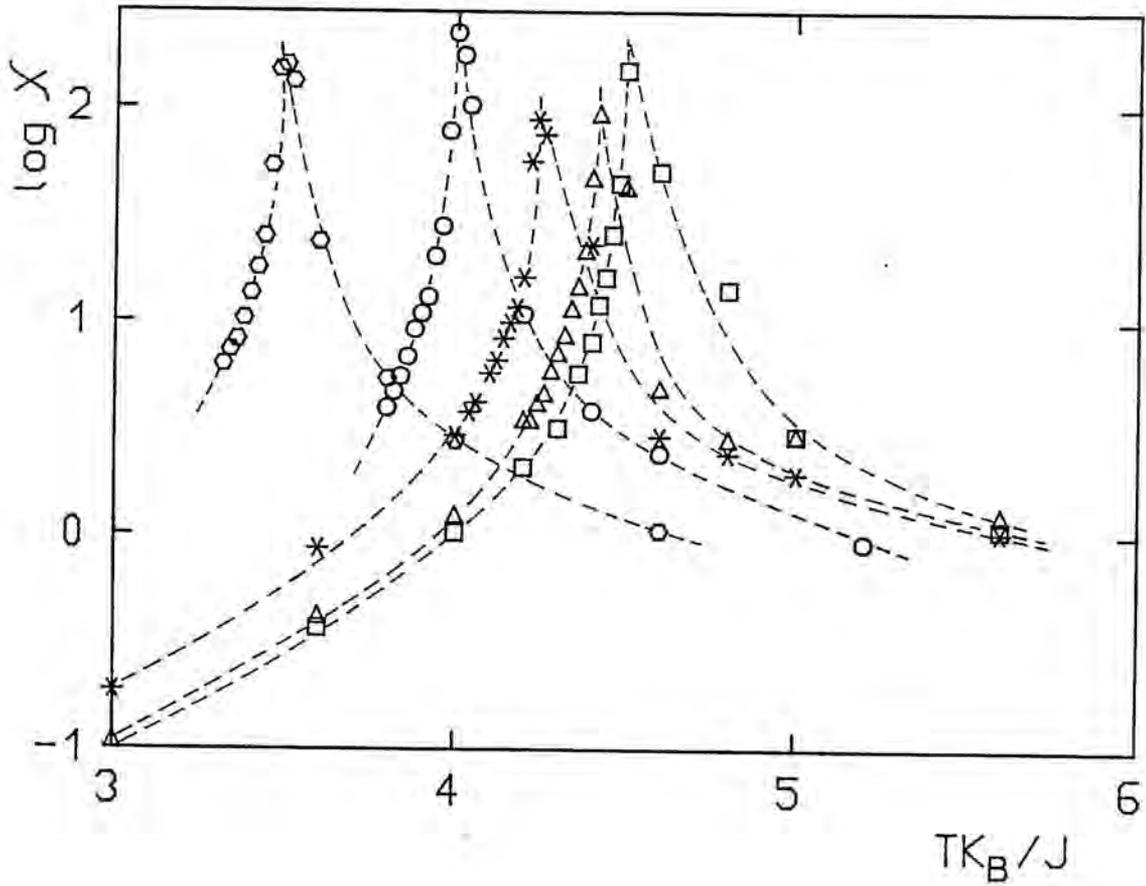


Figura 4.15- Representación semi-logarítmica de los resultados de la simulación Monte Carlo para la susceptibilidad, en función de la temperatura. La notación es análoga a la utilizada en la Figura 4.13.

problemas análogos a los que hemos comentado en el caso del calor específico, pero sorprendentemente hemos observado que el tiempo de relajación hacia el equilibrio de  $\chi$  parece, en general, más pequeño, consiguiéndose por ello valores estables con evoluciones más cortas.

#### 4.8- Temperatura crítica

La determinación precisa de la temperatura crítica de un sistema magnético por simulación numérica no es una cuestión trivial. Diversos factores enmascaran la localización exacta de la transición de fase, suavizando las anomalías críticas de los observables del sistema; por ejemplo: el tamaño finito, el retardamiento crítico etc. Así pues, es esencial disponer de métodos que minimicen los errores y permitan calcular  $T_c$  con una aproximación razonable. En esta sección vamos a describir un conjunto de técnicas que usadas de forma conjunta permiten una mejor determinación de  $T_c$ .

El método más simple, y también el que es más susceptible a errores, consiste en el estudio directo de la dependencia con la temperatura de las diferentes magnitudes del sistema. La posición de la transición de fase se halla interpolando los resultados de la simulación, para la magnitud considerada, alrededor de la anomalía crítica. Es evidente que este método tiene una imprecisión intrínseca debida al espaciado en temperaturas con que se obtuvieron los resultados

Monte Carlo. Además, no todas las magnitudes determinan  $T_c$  con igual grado de precisión. A continuación discutimos brevemente las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas.

La magnetización  $m$  para un sistema infinito se anula exactamente en  $T_c$ . Sin embargo, en cualquier simulación numérica, los efectos de tamaño finito producen una cola que decrece lentamente por encima de  $T_c$ , que incluso invalida los puntos muy cercanos a la transición de fase. El valor de  $T$  a partir del cual dichos efectos son importantes depende fuertemente del tamaño del sistema. Aunque hemos estudiado redes bastante grandes, nuestros resultados para  $m$  no están totalmente libres de estos efectos negativos y en consecuencia la transición de fase aparece difuminada en un intervalo de temperaturas. Si se conoce el exponente  $\beta$  que describe el comportamiento crítico de la magnetización en cada caso, se pueden extrapolar los resultados que presumiblemente no estén afectados por el tamaño finito y así lograr una buena determinación de  $T_c$ . En nuestro caso esto no ha sido posible dado que existían indicios de alguna forma de dependencia de  $\beta$  con la dilución de impurezas no-magnéticas (sección 4.6).

La energía es la magnitud que se determina con más precisión a partir de una simulación numérica. Los efectos de tamaño finito son mucho menos importantes debido a que  $E$  es proporcional al valor medio de la correlación a primeros vecinos (4.6.1) que es una magnitud de corto alcance y en con-

secuencia está menos afectada por el tamaño finito del sistema. La primera derivada de la energía para un sistema infinito diverge a derecha e izquierda de la temperatura crítica, mostrando una discontinuidad muy acentuada. Por el contrario, la energía es continua en  $T_c$  y sólo presenta una inflexión vertical (Figura 4.8). Por desgracia este comportamiento crítico no es lo suficientemente anómalo como para señalar claramente la posición de  $T_c$  en los resultados de la simulación. Para subsanar este inconveniente hemos introducido el siguiente parámetro:

$$e = 2.5 \frac{(1 - u)^2}{(1 + u)^2} \quad (4.8.1)$$

El uso del parámetro  $e$  tiene una gran ventaja sobre la energía, y es que su pendiente varía más lentamente en las vecindades de  $T_c$ , resaltando así mejor el punto de inflexión. A modo de ejemplo, en la Figura 4.16, hemos representado el comportamiento de  $e$  para el caso  $x = 0$ , indicando el margen de fiabilidad alrededor de la  $T_c$  obtenida gráficamente.

El calor específico y la susceptibilidad de un sistema Ising tridimensional infinito divergen en  $T_c$ , y por lo tanto, a priori, parecen buenos indicadores de la posición de  $T_c$ . Sin embargo, en la simulación numérica de un sistema finito las divergencias se convierten en picos, cuya altura y grado de redondeamiento depende del tamaño del sistema, dificultan

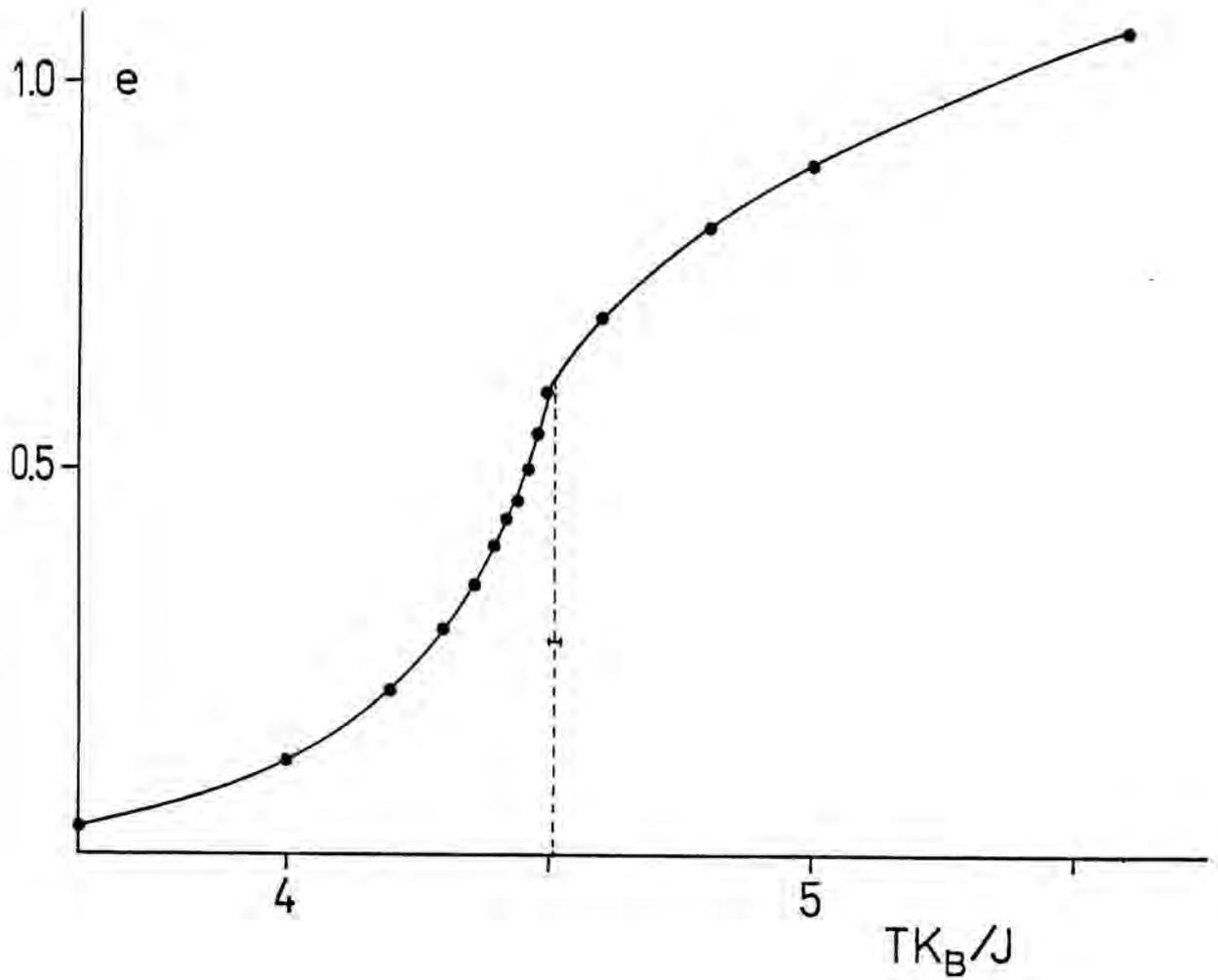


Figura 4.16- Parámetro  $e$  definido en (4.8.1) para el caso pu  
ro ( $x = 0$ ), en función de la temperatura. La línea disconti-  
nua indica la posición estimada de la temperatura crítica.

do la determinación de la posición del máximo. Otro factor negativo, que se suma al anterior, es el llamado retardamiento crítico comentado con anterioridad y que afecta a todos los observables del sistema en las vecindades de  $T_c$  y en particular a todas las magnitudes relacionadas con fluctuaciones. El retardamiento crítico provoca una infravaloración de las fluctuaciones en puntos muy cercanos a  $T_c$ , lo que disminuye la definición del pico en cuestión y lo desplaza ligeramente hacia temperaturas más bajas. Por este motivo, generalmente las temperaturas de transición  $T_c$  que se obtienen del calor específico o de la susceptibilidad son algo más pequeñas que las deducidas de otras magnitudes.

La magnitud que determina  $T_c$  con menos incertidumbre es el parámetro de orden de corto alcance (4.6.12)  $\nabla$ . Los efectos de tamaño finito, que como hemos reseñado, afectan en mayor o menor grado a la magnetización, dificultando la localización precisa de la transición de fase, parece que son mucho menos importantes en  $\nabla$ . Por otro lado, el comportamiento peculiar de  $\nabla$  alrededor de  $T_c$ , unido al hecho de que  $\nabla_c$  es un máximo local finito, cuya altura sólo depende de la energía (4.6.17), que es la magnitud que probablemente se determina con más precisión, facilitan enormemente la estimación precisa de  $T_c$ .

Existe un método indirecto que permite afinar más en la determinación de  $T_c$  y que llamaremos método del "splin" de la

energía. Consiste en buscar el mejor acuerdo entre los datos del calor específico y la derivada numérica de la energía, obtenida mediante un ajuste polinómico de tipo "spline" a los resultados de la simulación para la energía. Para ello se ajustan los resultados correspondientes a la energía, incluyendo el error estadístico asociado a cada punto, a una familia de polinomios de tercer grado, de forma que cada polinomio conecte con el siguiente en un nodo donde se exige que la función y sus dos primeras derivadas sean continuas. El conjunto de nodos se reparten a lo largo del intervalo de temperaturas, de manera que se obtenga simultáneamente un comportamiento lo más monótono posible de la segunda derivada y un buen ajuste de los datos de la energía. En las proximidades del valor esperado de  $T_c(x)$  se debe localizar un nodo triple para reproducir la singularidad del calor específico. Una vez se ha conseguido la distribución y el número óptimo de los nodos simples, se varía ligeramente la posición del nodo triple hasta minimizar las diferencias entre la derivada resultante y los datos del calor específico. En la práctica, la rama del calor específico más sensible a estas pequeñas variaciones es la que corresponde a  $T > T_c(x)$ . Por otro lado, estos datos están afectados de menos error, y además corresponden a la zona donde la energía se determina con más precisión (nuestros datos de la energía para  $x = 0$  son prácticamente indistinguibles de los resultados de series). En la Figura 4.17 representamos el ajuste correspondiente al caso  $x = 0$ , indicando el valor de  $T_c$  estimado por este método y su margen de imprecisión. Como

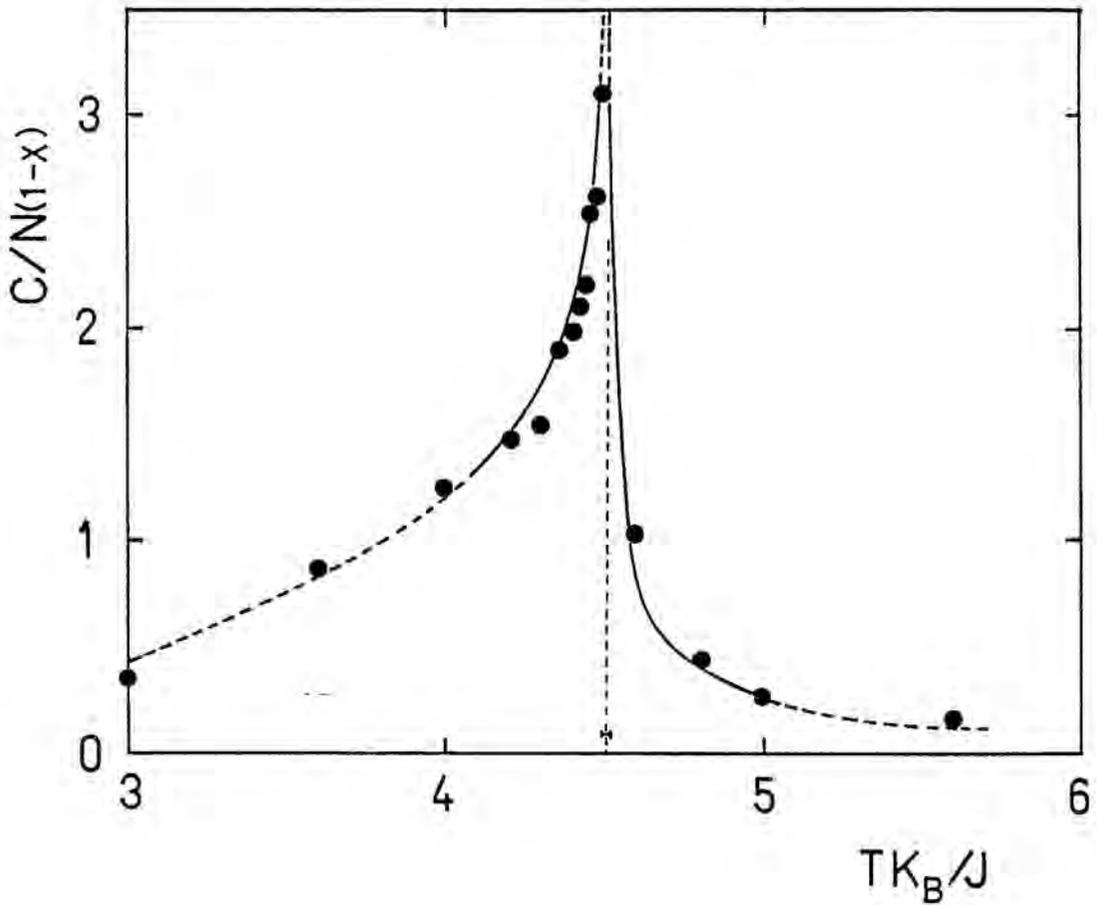


Figura 4.17- Resultados Monte Carlo para el calor específico en el caso  $x = 0$ , comparados con las derivadas numéricas de los datos de la energía configuracional obtenidos por el mismo procedimiento (línea continua). Las líneas discontinuas indican las zonas de la derivada numérica que se estima pueden estar afectadas de errores mayores, debido a que fueron calculadas con pocos puntos.

se puede comprobar nuestro método produce un grado de aproximación bastante razonable. Los valores de  $T_c(x)$  obtenidos por este método son compatibles con los deducidos del parámetro de orden  $\psi$  o de la energía, pero tienen barras de error más pequeñas.

Otra técnica indirecta que permite determinar  $T_c$  con más precisión que el propio intervalo de medición, se basa en estudiar el comportamiento crítico de alguna magnitud del sistema que se determine con errores pequeños en la zona crítica. La magnitud más apropiada para este tratamiento es la magnetización  $m$ , ya que se conoce bien su comportamiento crítico que es de la forma:

$$m = m_0 \epsilon^\beta \quad (4.8.2)$$

donde  $m_0$  es la amplitud crítica,  $\epsilon = (1-T/T_c)$  y  $\beta$  el exponente crítico. Además, si el sistema es relativamente grande, una buena parte de los puntos comprendidos en la zona crítica no están prácticamente afectados por el tamaño finito y son utilizables en este tipo de análisis. El método consiste en realizar un ajuste lineal de  $\ln(m)$  en función de  $\ln(\epsilon)$ , donde los parámetros a determinar son  $\beta$  y  $m_0$ , variando el valor de  $T_c$  hasta conseguir que el coeficiente de correlación lineal sea lo más parecido a la unidad y la suma de diferencias al cuadrado  $\sum (m - m_0 \epsilon^\beta)^2$  sea mínima. De esta forma se determina simultáneamente el conjunto de valores de  $T_c$ ,  $m_0$  y  $\beta$

que mejor aproximan la ley (4.8.2) al comportamiento crítico de los datos de la simulación para  $m$ . Es evidente, que para obtener buenas estimaciones de  $T_c$  es necesario que todos los puntos utilizados estén en la zona crítica y cumplan razonablemente la ley (4.8.2), y que no se incluya en el tratamiento datos que estén afectados de tamaño finito. En la siguiente sección volveremos sobre este punto y expondremos los criterios que hemos utilizado para seleccionar el intervalo óptimo. Como comprobación del método hemos analizado un conjunto de datos para el caso puro ( $x = 0$ ) calculados mediante desarrollos en serie para las mismas temperaturas estudiadas por simulación numérica, obteniendo los siguientes valores:

$$T_c = 4.510 \pm 0.002$$

$$\beta = 0.300 \pm 0.015$$

$$m_0 = 1.5 \pm 0.1$$

en buen acuerdo con las estimaciones existentes.

Por último, vamos a comentar brevemente un método relacionado con el anterior, que permite determinar directamente  $\beta$  y  $T_c$ . Dividiendo (4.8.2) por su derivada se obtiene la expresión:

$$m / \left( \frac{dm}{dT} \right) = \frac{T - T_c}{\beta} \quad ; \quad (4.8.3)$$

donde los valores de  $dm/dT$  se pueden calcular realizando un ajuste polinómico de los datos de la magnetización ("spline"). Si el intervalo de medidas seleccionado cumple (4.8.3),  $\beta$  y



$T_c$  se pueden determinar por regresión directa de los datos de  $m/(dm/dT)$  en función de  $T$ . Este método, aunque es más directo que el anterior, presenta más problemas dado que se debe calcular una derivada numérica a partir de datos con una cierta barra de error.

Buscando la máxima compatibilidad entre los resultados de los diversos métodos expuestos hemos llegado a una estimación de la temperatura de transición para las diferentes concentraciones de impurezas estudiadas. Los valores obtenidos con su margen de fiabilidad se recogen en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.18. La dependencia en  $x$  de  $\delta T_c = (T_c(0) - T_c(x)) / T_c(0)$  es prácticamente lineal con una pendiente  $a_1 = 1.10 \pm 0.01$ , en buen acuerdo con Landau (1980);  $a_1 = 1.09 \pm 0.02$ .

Algunos argumentos especulativos permiten predecir cual será el comportamiento crítico del sistema impuro,  $x > 0$ , a partir de la forma funcional de  $\delta T_c$  cuando  $x$  tiende a cero. Si el comportamiento crítico no cambia con la inclusión de impurezas deberíamos esperar que se cumpliera la forma generalizada de la hipótesis de escala de Fisher et al (1975):

$$\delta T_c = a_1 x + a_2 x^{2-\alpha} \quad (4.8.4)$$

siendo  $\alpha$  el exponente crítico del calor específico. Sin embargo, si  $x$  es un parámetro relevante, los exponentes críticos deberían tomar un valor constante para  $x \neq 0$  distinto

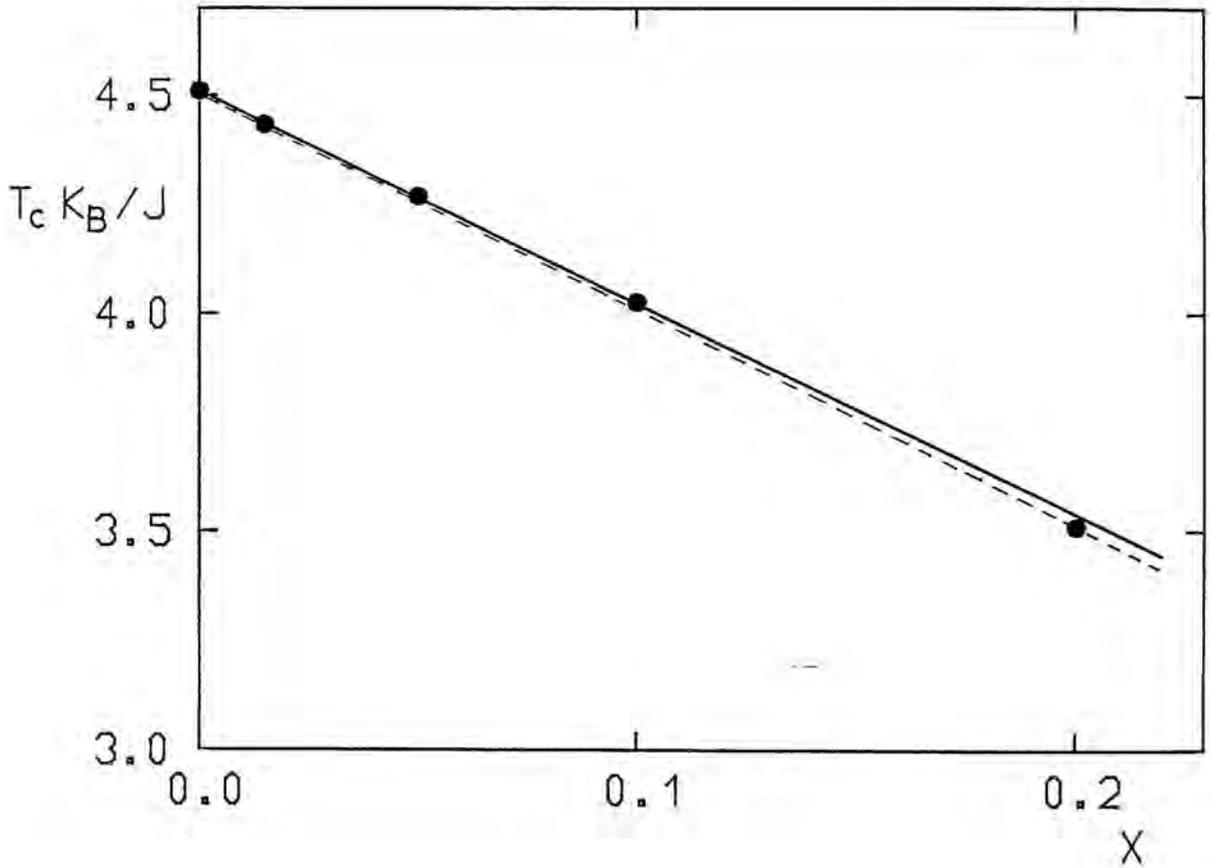


Figura 4.18- Temperatura de transición  $T_c$  en función de la concentración de impurezas no-magnéticas  $x$ , obtenida de la simulación Monte Carlo ( $\bullet$ ). La línea continua representa la ley  $T_c(x) = T_c(0) (1 - Ax^{1/\phi})$ , con los parámetros  $A$  y  $\phi$  citados en el texto. La línea discontinua es la predicción de Stinchcombe (1979).

$x$	$T_c(x)k/J$
0	$4.510 \pm 0.004$
0.015	$4.433 \pm 0.004$
0.05	$4.268 \pm 0.004$
0.1	$4.025 \pm 0.003$
0.2	$3.510 \pm 0.003$
0*	$4.510 \pm 0.002$

Tabla 4.2- Temperatura crítica en función de la concentración de vacantes, obtenida de la simulación Monte Carlo. El caso (0\*) corresponde al valor obtenido a partir de los resultados de series (ver texto).

que para el caso  $x = 0$ , y probablemente  $T_c$  debería seguir una ley del tipo (Riedel et al 1969):

$$\int T_c = A x^{1/\phi} \quad (4.8.5)$$

donde  $\phi$  es el exponente que describe la aproximación hacia el caso puro. De nuestros resultados se deduce un valor de  $a_2$  muy pequeño, del orden de magnitud del error de  $\int T_c$ ; por el contrario, (4.8.5) proporciona una buena descripción de la ley de aproximación al caso puro obtenida por simulación Monte Carlo (Figura 4.18), con los siguientes parámetros:  $A = 1.06 \pm 0.02$  y  $\phi = 1.01 \pm 0.01$ . Nuestros datos parecen favorecer la hipótesis de escala (4.8.5) frente a (4.8.4), lo que indicaría la existencia de un comportamiento crítico "im-puro", distinto del correspondiente al caso  $x = 0$ . Nuestros parámetros  $A$  y  $\phi$  difieren de los reportados por Landau(1977), probablemente porque estos últimos fueron calculados con valores de  $x$  fuera del regimen de escala.

#### 4.9- Comportamiento crítico

Uno de los puntos, relacionados con sistemas desordenados en general, que ha suscitado más interés en los últimos años es el estudio de las variaciones en el comportamiento crítico introducidas por el desorden. En muchos casos, este comportamiento sigue siendo una cuestión abierta; en particular, los trabajos realizados hasta ahora referidos a sistemas

ferromagnéticos diluidos no llegan a conclusiones definitivas y algunos resultados son contradictorios.

Harris (1974) y algunos trabajos posteriores (Grinstein et al 1976, Stinchcombe 1979, Shapir et al 1981) sugieren, basandose en argumentos "heurísticos" plausibles, que la adición de vacantes al sistema puro no debería afectar a la forma de la transición de fase ni los exponentes críticos correspondientes, si el exponente del calor específico  $\alpha$  del sistema puro es negativo; por el contrario, cuando  $\alpha > 0$  (como en el caso del sistema Ising tridimensional) deberían aparecer cambios en el comportámiento crítico. Muchos experimentos en sistemas desordenados muestran transiciones de fase muy re-dondeadas (ver por ejemplo: Cowley et al 1980), aunque más recientemente se han encontrado materiales con transiciones de fase bien definidas y exponentes críticos que se modificacan con la concentración de impurezas  $x$  (Birgeneau et al 1984, Westerholt et al 1984) en buen acuerdo con los últimos análisis teóricos en diferentes sistemas desordenados (Dotsenko et al 1983, Newman et al 1982, Jug 1983). Nuestros resultados muestran evidencias de la existencia de una transición de fase de segundo orden con un comportámiento crítico no-universal, es decir, los exponentes críticos que describen la transición de fase varían continuamente con la concentración de impurezas.

El comportámiento crítico de la magnetización está descrito por la ecuación (4.8.2) a través de un exponente crítico

co  $\beta$  que para el caso puro vale  $\beta = 0.3125$ . El análisis del comportamiento crítico para concentraciones  $x \neq 0$  se ha realizado a partir del ajuste lineal de  $\ln(m_0)$  en función de  $\ln(\epsilon)$ , descrito con anterioridad en la sección 4.8, tomando los valores de la temperatura crítica  $T_c(x)$  que se recogen en la Tabla 4.2. En este tipo de análisis es fundamental que todos los puntos que se incluyen en el cálculo cumplan razonablemente la ecuación (4.8.2), por lo tanto, es necesario definir una región crítica efectiva donde los parámetros críticos medios sean suficientemente parecidos a los asintóticos obtenidos en el límite  $T \rightarrow T_c$ . Para obtener esta zona crítica efectiva, en el caso de  $x = 0$ , hemos representado simultáneamente  $\ln(m_0)$  en función de  $\ln(\epsilon)$  (Figura 4.19) a partir de los resultados de series y la simulación numérica, indicando la recta de pendiente 0.3125 que describe el comportamiento crítico asintótico. Por encima de  $0.97T_c$  los valores deducidos de los desarrollos en serie son prácticamente indistinguibles de la recta asintótica. Por otro lado, el acuerdo con los resultados de la simulación es bastante bueno hasta aproximadamente  $T \simeq 0.99T_c$ . Para valores de la temperatura mayores de  $0.99T_c$  los efectos de tamaño finito se hacen importantes, invalidando los resultados de la simulación. En consecuencia, vamos a definir como zona crítica efectiva útil para el cálculo de los parámetros críticos a partir de datos Monte Carlo, el intervalo comprendido entre  $0.97T_c$  y  $0.99T_c$ , y supondremos que dicho intervalo no sufre modificaciones importantes en el rango de concentraciones estudiadas.

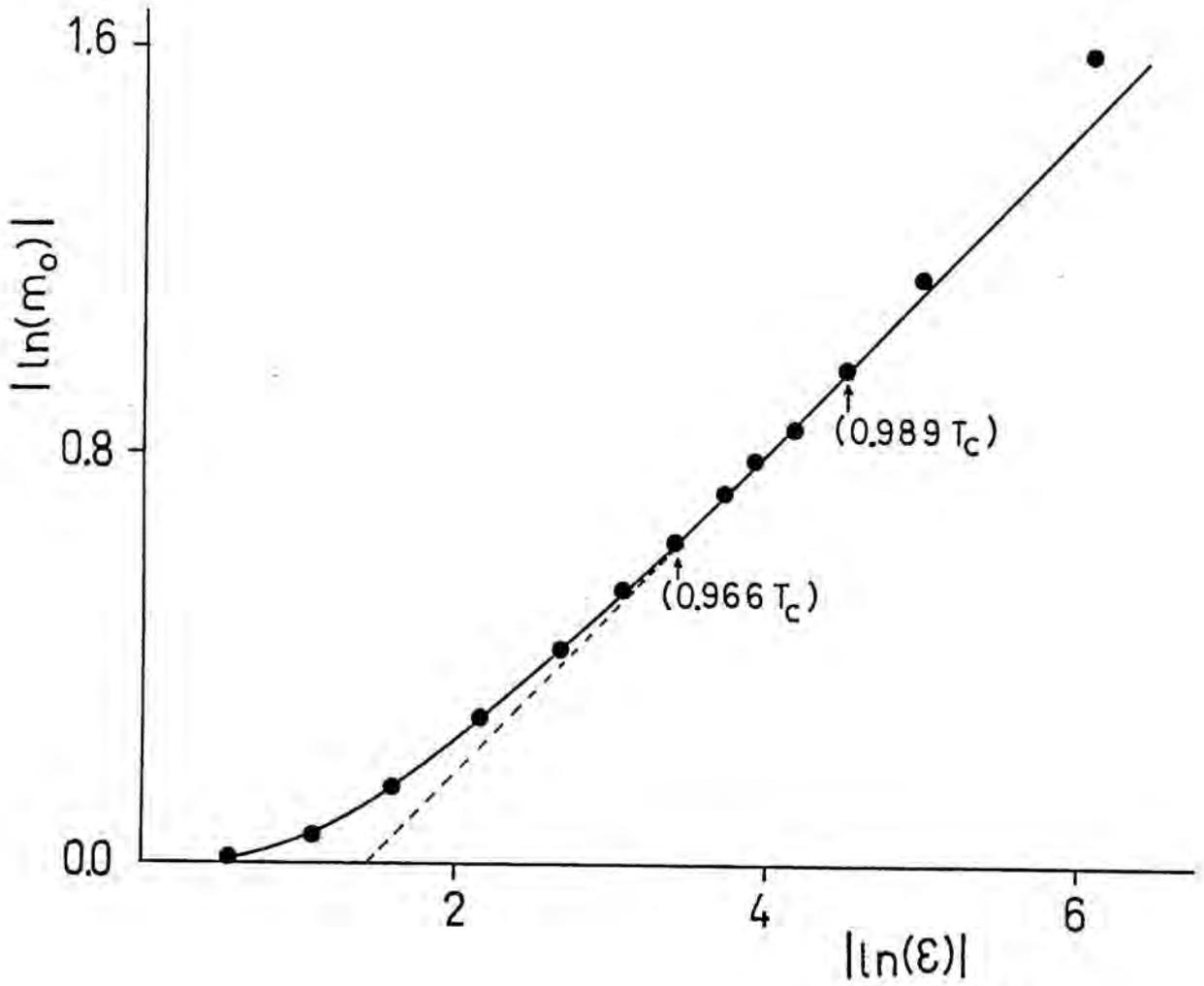


Figura 4.19- Representación log-log de los resultados Monte Carlo para la magnetización con  $x = 0$ . La línea continua representa los valores de la magnetización obtenidos mediante desarrollos en serie para un sistema Ising tridimensional. La línea discontinua indica el comportamiento crítico asintótico.

Para comprobar que en el intervalo anterior se obtienen buenas estimaciones de los parámetros críticos hemos ajustado  $\ln(m_0)$ , calculado de los desarrollos en serie, en función de  $\ln(\mathcal{E})$ , para un conjunto de temperaturas similar al estudiado por simulación Monte Carlo. Los valores obtenidos son:  $\beta = 0.300 \pm 0.015$  y de  $B = 1.5 \pm 0.1$ , ligeramente más pequeños que los asintóticos. Los resultados en función de la concentración se recogen en la Tabla 4.3.

Los exponentes críticos recogidos en la Tabla 4.3 aumentan continuamente con la concentración de impurezas no-magnéticas, mostrando, tal vez, una tendencia progresiva del sistema hacia un comportamiento de tipo campo medio. La amplitud crítica  $B$  también varía con  $x$ ; hecho que había sido predicho con anterioridad a través de diversas teorías, e incluso a partir de modelos de campo medio (sección 3.5). En la Figura 4.20 se hace una representación log-log de los datos de la magnetización en función de  $(1 - T/T_c)$  para las dos redes mayores ( $x = 0.1, 0.2$ ), que demuestra claramente la variación de  $\beta$  con  $x$ . El dibujo interior (Figura 4.20) muestra el comportamiento de  $m(T_c(x) - T)^{-\beta}$ , con  $\beta = 0.3125$ , en función de  $(T_c(x) - T)$  para algunas concentraciones ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ). En el caso de que  $\beta$  no cambiase con  $x$  debería obtenerse un valor constante de  $m(T_c(x) - T)^{-\beta}$  que sólo dependería de la amplitud crítica  $B$ ; sin embargo, sólo los datos correspondientes a  $x = 0$  muestran un comportamiento constante, mientras que para  $x = 0.1, 0.2$  existe una marcada dependencia en  $(T_c - T)$

x	$\beta$	B
0	0.30 $\pm$ 0.02	1.5 $\pm$ 0.2
0.015	0.31 $\pm$ 0.02	1.55 $\pm$ 0.2
0.05	0.32 $\pm$ 0.03	1.5 $\pm$ 0.3
0.1	0.355 $\pm$ 0.010	1.65 $\pm$ 0.10
0.2	0.385 $\pm$ 0.015	1.76 $\pm$ 0.10
0*	0.300 $\pm$ 0.015	1.50 $\pm$ 0.10

Tabla 4.3- Parámetros críticos de la magnetización para las distintas concentraciones estudiadas. (\*) Indica que los datos se obtuvieron a partir de desarrollos en serie.

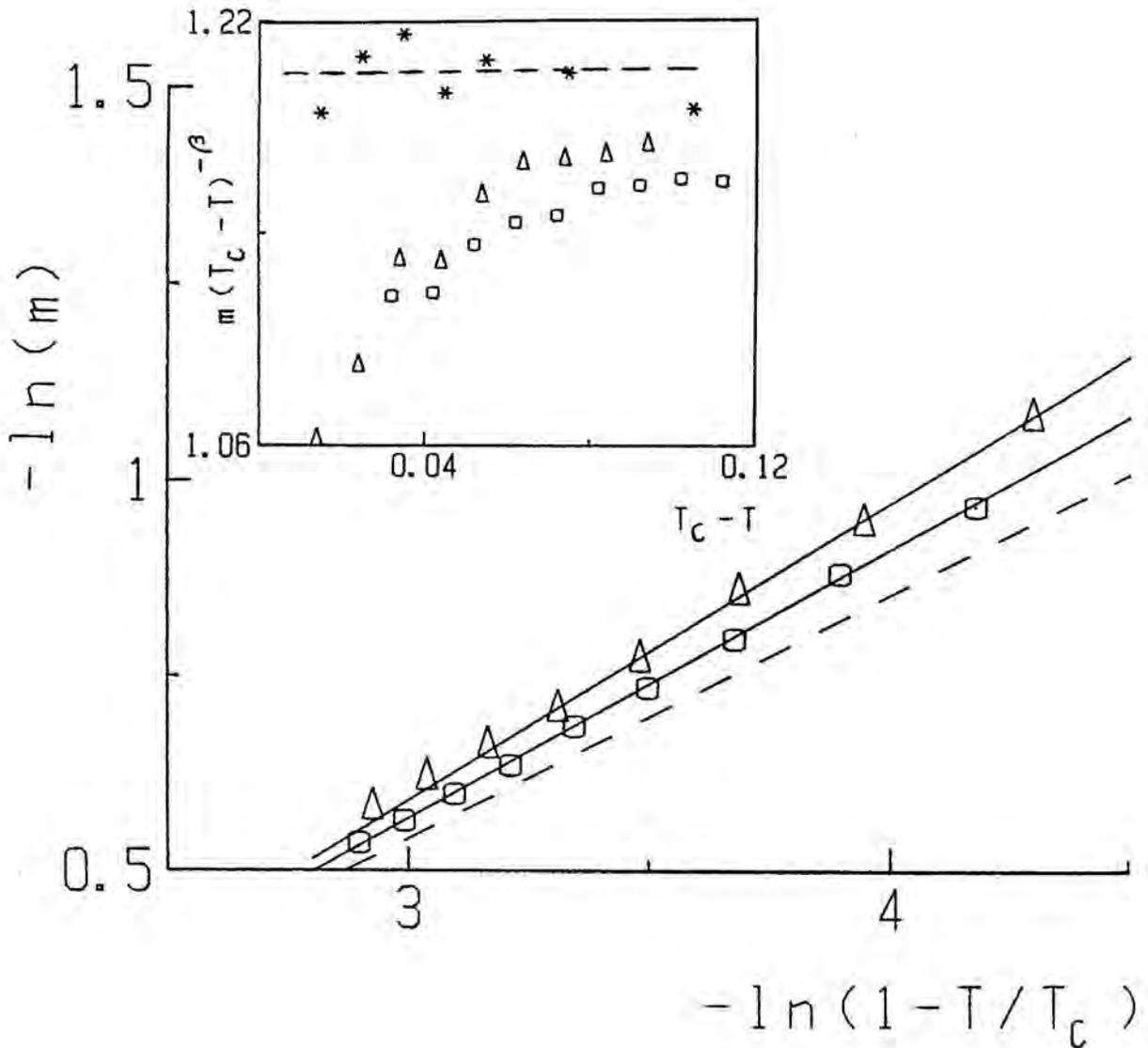


Figura 4.20- Representación log-log de la magnetización espontánea en función de  $1-T/T_c(x)$  para  $x = 0.1$  (círculos) y  $0.2$  (triángulos); la línea discontinua corresponde a  $\beta = 0.3125$ ; las líneas continuas a  $\beta = 0.355$  y  $\beta = 0.385$  respectivamente. La gráfica situada en la parte superior izquierda muestra  $m(T_c-T)^{-\beta}$  con  $\beta = 0.3125$  en función de  $T_c-T$ . Nótese que sólo los datos correspondientes a  $x = 0$  (asteriscos) adoptan un comportamiento constante.

hecho que corrobora la variación de  $\beta$  con  $x$ .

Los resultados representados en la Figura 4.20 no parecen indicar la existencia de una zona crítica "impura" muy cerca de  $T_c$ , con un valor de  $\beta$  constante para  $x \neq 0$ , distinto de los valores efectivos recogidos en la Tabla 4.3. Este resultado, que parece contradictorio con las conclusiones a las que habíamos llegado en 4.8 a partir de la funcionalidad de  $\delta T_c$  con  $x$ , no excluye la posibilidad de que exista una línea de puntos fijos, uno para cada  $x$ , de forma que los exponentes críticos varíen continuamente con  $x$ . Nótese que aunque existiera una zona crítica "impura" muy estrecha, como predice Harris (1974) (Harris especula que el ancho de dicha región debe variar como  $x^{1/\alpha}$ , con  $\alpha$  el exponente del calor específico,  $\simeq x^9$  en este caso), en la práctica, no sería observable en el rango de concentraciones estudiadas, tanto desde el punto de vista experimental como por métodos Monte Carlo, y como mucho determinaríamos exponentes críticos que varían con  $x$ .

En principio, podríamos aplicar el mismo tipo de análisis a nuestros datos para la susceptibilidad magnética. Por desgracia estos datos están afectados por barras de error mucho más importantes, que nos impiden encontrar valores realistas de  $\chi$ . En cualquier caso, nuestros resultados parecen indicar que  $\chi$  aumenta con  $x$ , hecho que unido a la ley de escala  $2 - \alpha = \gamma + 2\beta$  implica que  $\alpha$  tiende a cero e in -

cluso puede llegar a hacerse ligeramente negativo, en acuerdo con algunos experimentos recientes en sistemas desordenados (Birgeneau et al 1984). Sin embargo, este hecho no se puede concluir directamente de nuestros resultados para el calor específico.

Finalmente, nos parece interesante destacar que tal como se desprende del análisis anterior, los tamaños de redes ( $N \lesssim 10^5$ ) y las estadísticas ( $\simeq 10^4$  pasos Monte Carlo) utilizadas en este trabajo, pueden producir distribuciones razonablemente "gaussianas" de los valores de equilibrio de las magnitudes más relevantes en sistemas desordenados, cuando el desorden sólo afecta a una fracción relativamente pequeña de los lugares de la red ( $x \lesssim 0.2$ ). Este hecho puede constituir un estímulo importante para futuros estudios Monte Carlo en otros sistemas desordenados. El trabajo recogido en este capítulo consumió alrededor de 150 horas de CPU en un IBM 3083, lo cual es un tiempo relativamente pequeño si se compara con otros estudios Monte Carlo de características similares.

REFERENCIAS, CAPITULOS 3 y 4

- Abramowitz, M., A.Stegun 1965, Handbook of Mathematical Functions, ed. Dover.
- Algra, M.A., L.J.Jongh y W.J.Huiskamp 1977, *Physica* 86-88B, 737.
- Altman, R.F., S.Spooner y D.P.Landau 1973, *AIP Conf. Proc.* 10 1163.
- Beeler, J.R. 1965, *Phys. Rev.* A138, 1259.
- Behringer, R.E. 1957, *J. Chem. Phys.* 26, 1504.
- Bethe, H.A. 1935, *Proc. Roy. Soc. London* A150, 552.
- Binder, K. y D.Stauffer 1972, *J. of Stat. Phys.* 6, 49.
- Binder, K., D.Stauffer y Wildpaner 1975, *Acta Met.* 23, 1191.
- Binder, K. ed. 1979 y 1984, Monte Carlo Methods in Statistical Physics, vols I (1979) y II (1984), Springer Verlag, Berlin.
- Birgeneau, R.J., R.A.Cowley, G.Shirane y H.Yoshizawa 1984, *J. Stat. Phys.* 34, 817, y referencias citadas.
- Birgeneau, R.J., R.A. Cowley, G.Shirane, H.Yoshizawa, D.P.Belanger, A.R.King y V.Jaccarino 1983, *Phys. Rev.* B27, 6747.
- Blume, M., V.J.Emery y R.B.Griffiths 1971, *Phys. Rev.* A4, 1071.
- Burkhardt, T.W. y J.M.J. van Leeuwen eds. 1982, Real-Space Renormalization, Springer Verlag, Berlin.
- Ching, W.Y. y D.L.Huber 1976, *Phys. Rev.* B13, 2962.
- Cowley, R.A. y K.Carneiro 1980, *J. Phys.* C13, 3281.
- Dominguez, A., J.Castaing y R.Márquez eds. 1984, Basic Properties of Binary Oxides, Universidad de Sevilla Publ. Sevilla, España, y referencias citadas.

- Dotsenko, V.S. y V.S.Dotsenko 1983, Adv. in Phys. 32, 129.
- Fisher, M.E. y Au-Yang 1975, J. Phys C8, L418.
- Flinn, P.A. y G.M. McManus 1961, Phys. Rev. 124, 54.
- Glauber, R.J. 1963, J. of Math. Phys. 4, 294.
- Griffiths, R.B. 1969, Phys. Rev. Lett. 23, 17.
- Grinstein, G. y A.Luther 1976, Phys. Rev. B13, 1329.
- Harris, E.A. 1964, Phys. Rev. Letters 13, 158.
- Harris, A.B. 1974, J. Phys. C7, 1671.
- Hauser, J.J. y J.V. Waszczak 1984, Phys. Rev. B30, 5167.
- Jayaprakash, C., E.K.Riedel y M.Wortis 1978, Phys. Rev. B18, 2244.
- de Jongh, L.J. y A.R. Miedema 1974, Adv. Phys. 23, 1, y referencias citadas.
- Jug, G. 1983, Phys. Rev. B27, 609.
- Katsura, S. y F.Matsubara 1974, Canad. J. Phys. 52, 120, y referencias citadas.
- Kikuchi, R. 1951, Phys. Rev. 81, 988.
- Legendijk, E. y W.J.Huiskamp 1972, Physica 62, 444.
- Landau, D.P. 1977, Physica 86-88B, 731.
- Landau, D.P. 1980, Phys. Rev. B22, 2450.
- Lubensky, T.C. 1975, Phys. Rev. B11, 3573.
- Marro, J. 1975, Tesis Doctoral, Yeshiva University.
- Metropolis, N., A.Rosenbluth, M.Rosenbluth, A.Teller y E.Teller 1953, J. Chem. Phys. 21, 1087.
- McCoy, B.M. y T.T.Wu 1973, The Two-Dimensional Ising Model, Harward Univ. Press, Cambridge, Mass.
- McGuire, T.R., J.B.Torrance y M.W.Shafer 1972, AIP Conf. Proc. 10, 1289.

- Mills, R.E., E.Ascher y R.I.Jaffee eds. 1971, Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors, McGraw-Hill New York.
- Mouritsen, O.G. 1984, Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena, Springer Verlag, Berlin.
- Müller-Krumbhaur, H. y K.Binder 1973, Intern. J. Magnetism 5 115.
- Newman, K.E. y E.K.Riedel 1982, Phys. Rev. B25, 264.
- Oguchi, T. y T.Obokata 1969, J. Phys. Soc. Japan 27, 1111.
- Pathria, R.K. 1977, Statistical Mechanics, Pergamon Press, Oxford.
- Peierls, R.E. 1936, Proc. Camb. Phil. Soc. 32, 471.
- Racz, Z. y M.F.Collins 1975, Phys. Rev. B11, 2564.
- Riedel, E.K. y F.J.Wegner 1969, Z. Phys. 225, 195.
- Rushbrooke, G.S., R.Muse, R.Stephenson y K.Pirnie 1972, J. Phys. C5, 3371.
- Sato, H., A.Arrot y R.Kikuchi 1959, J. Phys. Chem. Solids 10, 19.
- Seehra, M.S. y R.D. Groves 1983, J. Phys. C16, L411.
- Seehra, M.S. y P.Silinsky 1979, Solid State Commun. 31, 183.
- Shapir, Y.S. y A.Aharony 1981, J. Phys. C14, L905.
- Smart, J.S. 1966, Effective Field Theories of Magnetism, W.B. Saunders Co., Philadelphia y London.
- Stauffer, D. 1979, Phys. Rept. 54, 1.
- Stinchcombe, R.B. 1979, J. Phys. C12, 4533.
- Stinchcombe, R.B. 1983, in Phase Transition and Critical Phenomena, vol. 7, C.Domb y J.L. Lebowitz eds., Academic Press, 151.
- Stoll, E. y Schneider 1976, J. Phys. A9, L67.

- Sur, A., J. Lebowitz, J. Marro, M. Kalos y S. Kirkpatrick 1976,  
J. Stat. Phys. 15, 345.
- Wallace, D.J. y A.P. Young 1978, Phys. Rev. B17, 2384.
- Westerholt, K. y G. Sobotta 1983, J. Phys. F13, 2371.
- Westerholt, K., H. Bach y R. Römmer 1984, J. Mag. Mag. Mat.  
45, 252.
- Whitaker y Robinson 1965, The Calculus of Observations, ed.  
Blackie.

## APENDICE 4.I

DESCRIPCION DEL ALGORITMO PRINCIPAL DEL PROGRAMA DE CALCULO

En cualquier estudio Monte Carlo de un modelo de Ising, es fundamental trabajar con redes de tamaño lo más grande posible si se desean obtener resultados comparables con sistemas reales, que sean extrapolables a  $N \rightarrow \infty$ . Desde luego, esta necesidad está limitada por la determinada capacidad de almacenamiento en memoria que tenga el ordenador con el que se va a realizar el estudio. Sin embargo, algunas técnicas desarrolladas recientemente (Zorn et al. 1981, Creutz et al. 1979) permiten mejorar de forma significativa tanto la organización en memoria de la red como el tiempo de cálculo necesario para desarrollar la evolución. Estas técnicas se conocen en la terminología inglesa como : "multi spin-coding techniques" (Binder et al 1984) y han sido aplicadas con gran éxito al estudio de modelos de Ising "puros" con redes relativamente grandes ( $N = 360^3$ ) (Kalle et al. 1982). La técnica del "multi-spin coding" ahorra tiempo y memoria de ordenador mediante una organización más racional de las variables que representan el sistema físico. La idea básica consiste en almacenar un conjunto de variables de espín en una "palabra" del ordenador, en lugar de una variable en cada "palabra", y realizar operaciones lógicas bit a bit entre ellas. Esta técnica aplicada a sistemas Ising "puros" ha sido exhaustivamente descrita en la bibliografía (Kalle et al 1982, Binder et al 1984) inclu-

yendo listados completos de programas en Fortran. En esta sección vamos a explicar brevemente las modificaciones introducidas en el procedimiento general para adaptarlo al estudio de un sistema Ising con dilución de impurezas no-magnéticas.

Nuestro estudio Monte Carlo se ha desarrollado en un IBM 3083 que tiene una longitud de "palabra" de 32 bits. Cada posición de la red se representa mediante cuatro bits, de los cuales el cuarto indica si el nudo considerado está ocupado por un ion magnético o una impureza (1,0), el tercero indica el signo de la variable de espín (0 "up", 1 "down") y los dos bits restantes se utilizan en el cálculo de la energía de interacción local con la primera esfera de coordinación. Por lo tanto, en cada "palabra" del ordenador se pueden almacenar 8 posiciones de la red. Cuando el cuarto bit de un grupo de 4 está a cero y en consecuencia la posición de la red estudiada está ocupada por una impureza, el tercer bit debe estar también a cero para impedir que pueda ser contabilizado en el cálculo de la energía. Así pues, sólo están permitidas tres de las cuatro combinaciones posibles, que son: 00 impureza no-magnética, 01 espín "up" y 11 espín "down". Las variables de ocupación de los nudos de la red se almacenan en la matriz  $IS(I,J,K)$  de dimension  $IS(L,L,L/8)$ , de forma que los primeros vecinos a derecha e izquierda según el índice  $K$ , de cada uno de los 8 espines contenidos en  $IS(I,J,K)$ , se encuentren en las posiciones  $IS(I,J,K+1)$  y  $IS(I,J,K-1)$ . Este mé

todo particular de organización de la memoria nos restringe a utilizar únicamente dimensiones de red que sean múltiplos de ocho, pero en cambio, simplifica enormemente el cálculo de la energía local, como veremos a continuación.

Los dos últimos bits de cada grupo de cuatro bits se inicializan a los valores correspondientes a las variables de ocupación de cada uno de los nudos, mientras que los dos restantes se inicializan a cero y no se modifican durante la evolución. Para leer la información contenida en los tres primeros bits de un grupo determinado, ignorando el último bit, definimos una máscara IEN14, consistente en la cadena de bits 11101110... (ocho repeticiones de la secuencia 1110) y que en notación hexadecimal se escribe como:

DATA IEN14/ZEEEEEEEE/

Realizando la operación lógica:

$$IEN=IAND(IS(I,J,K),IEN14)$$

podemos extraer la información contenida en los tres primeros bits de cada grupo de cuatro de  $IS(I,J,K)$ , y en consecuencia calcular el número de espines antiparalelos alrededor de  $IS(I,J,K)$  mediante la suma:

$$IEN=IAND(IS(I,J,K),IEN14)+IAND(IS(I,J,K-1),IEN14)+IAND(IS(I,J-1,k),IEN14)+IAND(IS(I,J+1,K),IEN14)+ \dots$$

aplicando las condiciones de contorno pertinentes en las di-

recciones I, J y K. El número de espines magnéticos alrededor de cada uno de los ocho espines de  $IS(I, J, K)$  se calcula de forma análoga mediante la máscara:

```
DATA ION1/Z111111111/
```

y la suma:

```
ION=IAND(IS(I, J, K+1), ION1)+IAND(IS(I, J, K-1), ION1)+ ...
```

Como resultado de estas operaciones IEN contiene, en cada grupo de cuatro bits, un número par comprendido entre cero y doce, que corresponde al número de espines antiparalelos alrededor de cada espín de  $IS(I, J, K)$  multiplicado por dos, y ION contiene grupos de números entre 0 y 6 que indican el número de espines magnéticos vecinos de cada uno de los componentes del grupo  $IS(I, J, K)$ . Con el fin de que los números contenidos en IEN y ION sean más adecuados como índices de vectores en Fortran IV les sumamos las máscaras:

```
DATA IEN2/Z22222222/
```

```
DATA IEN1/Z111111111/
```

```
IEN=IEN+IEN2
```

```
ION=ION+IEN1
```

de esta forma IEN y ION contienen grupos de cuatro bits que en notación decimal varían entre 2 - 14 (par) y 1 - 7 respectivamente. El siguiente paso consiste en restar uno de cada número par contenido en IEN si el espín central es antiparalelo ("down"). Esto se consigue mediante la operación lógica

$$IEN=IEN-IAND(IEN1,ISHFT(IS(I,J,K),-1))$$

Ahora, cada grupo de cuatro bits en IEN contiene además la información relativa al signo del espín central : si el número es impar el espín central es antiparalelo y si es par es paralelo.

A continuación, como en el caso puro, debemos analizar cada espín de la "palabra" separadamente, comparando el factor Boltzman correspondiente, que se almacena en el vector PBOLTZ(IEN,ION) cuyos indices son grupos de cuatro bits en notación decimal de las "palabras" IEN y ION respectivamente, con una fracción aleatoria. Si el cambio debe realizarse marcamos el tercer bit del grupo i-ésimo de la "palabra" auxiliar ICH:

$$ICH=IOR(ICH,IM2(I))$$

donde IM2(I) es un vector de máscaras que contiene un 2 en binario en el i-ésimo grupo de cuatro bits. Finalmente, cuando todos los espines de la "palabra" IS(I,J,K) han sido investigados, se ejecuta la conocida sentencia:

$$IS(I,J,K)=IEOR(IS(I,J,K),ICH)$$

que sólo altera los bits de IS(I,J,K) que han sido marcados en ICH.

---

C M : DIMENSION DE LA RED  
 C LL : M/8  
 C (I,J,K) : COORDENADAS DE LA PALABRA A ANALIZAR  
 C IS(I,J,K) : VECTOR QUE CONTIENE LAS VARIABLES DE OCUPACION DE LA RED

---



---

C CONDICIONES PERIODICAS DE CONTORNO EN LA DIRECCION K

---

```

      IF(K.EQ.1) GO TO 30
      IF(K.EQ.LL) GO TO 35
      IEN=IAND(IS(I,J,K+1), IEN14)+IAND(IS(I,J,K-1), IEN14)
      ION=IAND(IS(I,J,K+1), IEN1)+IAND(IS(I,J,K-1), IEN1)
      GO TO 40
30    IEN=IAND(IEN14, ISHFT(IS(I,J,LL), 4))+ISHFT(IAND(IS(I,J,LL), IM14)
      &, -28)+IAND(IEN14, IS(I,J,2))
      ION=IAND(IEN1, ISHFT(IS(I,J,LL), 4))+ISHFT(IAND(IS(I,J,LL), IM1)
      &, -28)+IAND(IEN1, IS(I,J,2))
      GO TO 40
35    IEN=IAND(IEN14, ISHFT(IS(I,J,1), 4))+ISHFT(IAND(IS(I,J,1), IM14)
      &, -28)+IAND(IEN14, IS(I,J,LL-1))
      ION=IAND(IEN1, ISHFT(IS(I,J,1), 4))+ISHFT(IAND(IS(I,J,1), IM1)
      &, -28)+IAND(IEN1, IS(I,J,LL-1))
  
```

---

C IEN1 : Z11111111  
 C IEN14 : ZEEEEEEEE  
 C IM1 : Z10000000  
 C IM14 : ZE0000000

---



---

C HALLA EL NUMERO DE ESPINES ANTIPARALELOS DE CADA POSICION Y LOS ACU-  
 C MULA EN IEN EN GRUPOS DE 4 BITS. TOMADO COMO GRUPOS DE 4 BITS IEN  
 C CONTIENE NUMEROS PARES DE 0 A 12. PARA OPTIMIZAR LOS INDICES SE LE  
 C SUMA IEN2 CON LO QUE LOS VALORES POSIBLES VAN DE 2 A 14.  
 C IEN2 : Z22222222  
 C EN CADA GRUPO DE 4 BITS DE ION SE ACUMULA EL NUMERO DE ESPINES ALRE-  
 C DEDOR DE UNA POSICION. A ION SE LE SUMA IEN1 PARA OPTIMIZAR SU MANE-  
 C JO COMO INDICE.

---

```

40    IEN=IEN+IAND(IS(N1(I), J, K), IEN14)+IAND(IS(N2(I), J, K), IEN14)+
      &IAND(IS(I, N1(J), K), IEN14)+IAND(IS(I, N2(J), K), IEN14)
      ION=ION+IAND(IS(N1(I), J, K), IEN1)+IAND(IS(N2(I), J, K), IEN1)+
      &IAND(IS(I, N1(J), K), IEN1)+IAND(IS(I, N2(J), K), IEN1)
      IEN=IEN+IEN2
      ION=ION+IEN1
  
```

---

C N1, N2 : VECTORES QUE CONTIENEN LA COORDENADA LONGITUDINAL DEL PRI-  
 C MER VECINO DE UNA POSICION DADA; SEGUN LOS EJES I, J DEL CRISTAL.

---

C-----  
 C SI EL ESPIN CENTRAL ES ANTIPARALELO SE RESTA UNO AL GRUPO CORRESPON-  
 C DIENTE DE IEN QUE EN DECIMAL ADOPTA UN VALOR IMPAR COMPRENDIDO ENTRE  
 C 1 Y 13. EN CASO CONTRARIO SE DEJA INALTERADO  
 C-----

IEN=IEN-IAND(IEN1, ISHFT(IS(I,J,K),-1))

C-----  
 C ION1 CONTIENE INFORMACION EN EL 4 BIT DE CADA GRUPO SOBRE LA NATURA-  
 C LEZA DE LA POSICION ANALIZADA (1:ESPIN, 0:IMPUREZA).  
 C-----

ION1=IAND(IS(I,J,K), IEN1)

C-----  
 C ENSAYO DE LOS 8 ESPINES  
 C-----

```

  ICH=0
  DO 60 II=1,8
  IF(IAND(ION1,1).EQ.0) GO TO 61
  IC1=IAND(IEN,15)
  IC2=IAND(ION,7)
  PTR=PBOLTZ(IC1,IC2)
  IF(DABS(PTR-1.ODO).LT.1.OD-12) THEN
  ICH=IOR(ICH,IM2(I))
  NCAMBT=NCAMBT+1
  ET=ET+DE(IC1,IC2)
  MAG=MAG+DM(IC1)
  ELSE
  AL=GO5CAF(0)
  IF(AL.LE.PTR) THEN
  ICH=IOR(ICH,IM2(I))
  NCAMBT=NCAMBT+1
  ET=ET+DE(IC1,IC2)
  MAG=MAG+DM(IC1)
  ENDIF
  ENDIF
61  CONTINUE
  IEN=ISHFT(IEN,-4)
  ION=ISHFT(ION,-4)
  ION1=ISHFT(ION1,-4)
60  CONTINUE

```

C-----  
 C IM2(I) : VECTOR DE MASCARAS. CADA ELEMENTO DEL VECTOR CONTIENE UN 2  
 C EN BINARIO EN EL GRUPO DE 4 BITS I-ESIMO.  
 C DE(I,J): VECTOR QUE CONTIENE LOS INCREMENTOS DE LA ENERGIA TOTAL ASO-  
 C CIADOS A UNA DETERMINADA CONFIGURACION LOCAL.  
 C DM(I) : VECTOR QUE CONTIENE LOS INCREMENTOS EN LA MAGNETIZACION TO-  
 C TAL ASOCIADOS A UNA CONFIGURACION LOCAL DETERMINADA.  
 C PBOLTZ : PROBABILIDADES BOLTZMAN DE CADA CAMBIO LOCAL.  
 C GO5CAF : GENERADOR DE NUMEROS ALEATORIOS CON DISTRIBUCION UNIFORME  
 C ENTRE 0 Y 1.  
 C-----

IS(I,J,K)=IEOR(IS(I,J,K), ICH)

En las primeras simulaciones realizadas en este trabajo se utilizaron redes de  $30^3$  posiciones y un algoritmo de cálculo tradicional en que cada posición de la red se almacena en una "palabra". Con la implementación de las técnicas descritas anteriormente pudimos llevar a cabo simulaciones con una red bastante mayor  $40^3$ , mejorando el tiempo de cálculo en casi un factor cuatro.

### Referencias

- Binder, K. y D.Stauffer 1984, in Monte Carlo Methods in Statistical Physics II, chap. 8, Springer. Berlin. Heidelberg. New York. Tokio.
- Creutz, M., L.Jacobs y C.Rebbi 1979, Phys. Rev. Lett. 42,1390.
- Kalle, C., V.Winkelmann 1982, J. Statisi. Phys. 28,639.
- Zorn, R., H.J.Herrmann y C.Rebbi 1981, Computer Phys. Commun. 23, 337.

## APENDICE 4.II

NUMEROS PSEUDO-ALEATORIOS

En principio, un número aleatorio es cualquier valor particular que adopte una variable aleatoria. Sin embargo, en muchos estudios Monte Carlo se usa la denominación "aleatorio" con significados bastante diferentes del anterior. Frecuentemente se aplica a secuencias de números que no han sido generadas aleatoriamente desde un punto de vista estadístico, pero tienen algunas propiedades comunes a las de una verdadera secuencia aleatoria. Para ser más precisos podemos distinguir dos tipos de secuencias: auténticamente aleatorias y pseudo-aleatorias (James 1980). Una secuencia auténticamente aleatoria es impredecible y en consecuencia es irreproducible. Una secuencia de estas características sólo se puede generar a partir de un proceso físico real, por ejemplo: desintegraciones radioactivas, ruido térmico de instrumentos electrónicos etc... Por desgracia, es muy difícil, en la práctica, construir un generador de números aleatorios basado en un proceso físico que sea rápido y a la vez preciso.

La mayoría de los cálculos Monte Carlo realizados actualmente utilizan el segundo grupo de generadores, llamados pseudo-aleatorios. Estos generadores se basan en la generación de una secuencia de números a partir de una función matemática conocida; por lo tanto, las secuencias generadas

así son reproducibles y desde luego no son aleatorias en el sentido estadístico estricto, pero supondremos que son indistinguibles de una secuencia cualquiera generada al azar. Esto quiere decir que si no se conoce la función generatriz no es posible distinguir una secuencia pseudo-aleatoria de otra auténticamente aleatoria. O lo que es lo mismo, aunque el generador no sea aleatorio la distribución final de números si debe serlo. Desgraciadamente, no existe forma de generar una secuencia numérica que sea totalmente aleatoria y se haya obtenido a partir de una función matemática conocida. Esto no implica necesariamente que las secuencias pseudo-aleatorias reales no puedan ser utilizadas en cálculos Monte Carlo. En la práctica, se ha demostrado que muchos generadores pseudo-aleatorios producen resultados comparables a los obtenidos a partir de series auténticamente aleatorias.

El método de generación de secuencias pseudo-aleatorias más extendido actualmente se basa en el cálculo de residuos, módulo algún número entero  $m$ , de una transformación lineal. A pesar de que este proceso es totalmente determinista se puede demostrar (Knuth 1969) que los números generados de esta forma están distribuidos uniformemente y son estadísticamente independientes. El método de congruencias se basa en la siguiente expresión general (Lehmer 1951):

$$X_{i+1} = (aX_i + c) \pmod{m} ; i=1..n \quad (4.II.1)$$

donde  $a$ ,  $c$  y  $m$  son constantes enteras positivas. Si partimos

de un valor inicial  $X_0$ , llamado "semilla", (4.II.1) genera una secuencia de números pseudo-aleatorios que si se dividen por  $m$  están comprendidos en el intervalo  $[0,1]$ . Es evidente que la secuencia se repite con un periodo máximo de  $m$  pasos, por lo tanto,  $X_i \leq m$  para todo  $i$ .  $m$  debe ser lo más grande posible para asegurar que la secuencia de números distintos que forman un ciclo completo sea máxima. Un caso particular de (4.II.1) es el llamado generador de tipo multiplicativo que corresponde a  $c = 0$ . Para conseguir el periodo máximo compatible con un determinado ordenador, y que generalmente es del orden de  $m/4$  en este tipo de generadores, las constantes  $X_0$ ,  $a$  y  $m$  deben cumplir las siguientes condiciones (Lehmer 1951):

- i)  $m \simeq 2^\beta$  con  $\beta$  igual al número de bits de la "palabra" utilizada por el ordenador.
- ii)  $X_0$  debe ser impar.
- iii)  $a$  debe elegirse de forma que  $a = 8r + 3$ , con  $r$  positivo.
- iv)  $a \simeq 2^{\beta/2}$ .

Un generador de números aleatorios muy utilizado en simulación Monte Carlo, que se adecua a un IBM con longitud de palabra de 32 bits y además es consistente con las condiciones anteriores, es el siguiente:

$$X_{i+1} = 65539 X_i \pmod{2147483647} \quad (4.II.2)$$

donde el módulo se calcula directamente por multiplicación

entera. El periodo de este generador es aproximadamente de 500 millones, por lo que sólo es apropiado en cálculos Monte Carlo relativamente "cortos".

```

SUBROUTINE RAND(IBM)
  IBM = IBM*65539
  IF(IBM.LT.0) IBM = IBM + 2147483647
  RETURN

```

. Para las variables aleatorias que requerían periodos más largos hemos utilizado el generador de números aleatorios contenido en el paquete de aplicaciones científicas NAG de IBM (Neave 1972). La subrutina es la G05CAF y el algoritmo particular se basa en el siguiente método de congruencias:

$$N = 13^{13} * N \pmod{2^{59}}$$

$$G05CAF \simeq N/2^{59}$$

El periodo aproximado de este generador es  $2^{57}$ , que es suficientemente grande comparado con el número medio de llamadas al generador que hemos necesitado en nuestras simulaciones ( $\sim 300$  millones).

Referencias

- James, F. 1980, Rep. Prog. Phys., vol. 43, 1167.
- Knuth, D.E. 1969, The Art of Computer Programming, vol. 2, Addison-Wesley.
- Lehmer, D.H. 1951, Mathematical methods in large-scale computing units, Ann. Comp. Lab., Harvard Univ. 26, 141.
- Neave, H. 1972, A Random Number Package, Computer Applications in the Natural and Social Sciences, n° 14. Department of Geography, University of Nottingham.

## CONCLUSIONES

En lo que respecta a los modelos teóricos de campo cristalino, podemos concluir que el modelo de los niveles reproduce muy bien los resultados experimentales para complejos que contengan cationes  $3d^5$  en simetrías de elevado carácter tetragonal. Este modelo permite obtener la estructura electrónica del catión  $3d^5$  mediante un aparato matemático relativamente simple.

Por otro lado, del modelo general se puede determinar la estructura electrónica de cationes  $3d^n$  a partir de las propiedades magnéticas del compuesto estudiado, y en consecuencia, explicar la dependencia con la temperatura de los datos experimentales de  $\chi(T)$ , en sustancias sin interacción magnética. Nuestros modelos también permiten determinar la naturaleza de la interacción en caso de que exista.

Hemos aplicado los formalismos citados a la interpretación de las propiedades magnéticas de algunas ftalocianinas, que son compuestos sintéticos afines a las porfirinas naturales. Estas semejanzas convierten a las ftalocianinas en compuestos ideales para el estudio de la influencia de la estructura electrónica del catión central en las propiedades de la molécula, y en particular, en los procesos biológicos en que intervienen porfirinas naturales.

Los modelos de campo medio del capítulo 3, que describen algunas situaciones particulares en sistemas ferromagnéticos "desordenados", proporcionan resultados en buen acuerdo con los datos experimentales y de simulación Monte Carlo. Estos modelos conllevan un notable ahorro de bagaje matemático, respecto a otras teorías más sofisticadas. En particular, el acuerdo obtenido entre el modelo de la sección 3.4 y los resultados Monte Carlo con  $x \geq 0.4$  es bastante bueno para la mayoría de las magnitudes termodinámicas. Hay que resaltar, que incluso las predicciones de  $T_c(x)$  y de los límites de percolación correspondientes, que se obtienen a partir de nuestros modelos, son bastante realistas, comparadas con los resultados existentes.

Respecto a los resultados Monte Carlo del capítulo 4 es importante resaltar que los tamaños de red ( $N \leq 10^5$ ) y las estadísticas ( $\simeq 10^4$  pasos Monte Carlo) utilizados son suficientes para producir resultados asintóticos, con buenas distribuciones gaussianas en el equilibrio, cuando el desorden sólo afecta a una fracción pequeña ( $x \leq 0.2$ ) de las posiciones de la red. Por otro lado, un análisis cuidadoso de los resultados Monte Carlo nos ha permitido obtener buenas descripciones de las dependencias con la temperatura de las principales variables termodinámicas que caracterizan el sistema. En particular, hemos obtenido evidencias claras de la existencia de una transición de fase de segundo orden bien definida con un comportamiento crítico no-universal, en el

sentido de que los exponentes críticos cambian con la inclusión de impurezas no-magnéticas.