

**TERMODINAMICA DE SISTEMAS DE BAJA  
DIMENSIONALIDAD:  
CUMULOS Y PELICULAS DELGADAS**

Tesis que para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias  
(Física)

Presenta:

**Salvador Meza Aguilar**

Posgrado en Física  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Septiembre 1996



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI  
POSGRADO EN FISICA

TESIS DE MAESTRIA

TITULO: *Termodinámica de Sistemas de Baja Dimensionalidad:  
Cúmulos y Películas Delgadas.*

NOMBRE DEL ESTUDIANTE: *Fís. Salvador Meza Aguilar*

JURADO QUE ACEPTA LA TESIS:

N O M B R E

F I R M A

Dr. Juan Faustino Aguilera Granja (Asesor)

*Juan Faustino Aguilera Granja*

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales

*Juan Martín Montejano Carrizales*

Dr. Manuel Mirabal García

*Manuel Mirabal García*

Dr. Jesús G. Dorantes Dávila

*Jesús G. Dorantes Dávila*

Dr. David Armando Contreras Solorio  
(Examinador Externo) de la UAZ.

*David Armando Contreras Solorio*

*Jacinto S. García*  
Coordinador del Posgrado en Física

FECHA: 6 de septiembre de 1996.

## Agradecimientos

Al Dr. Faustino Aguilera Granja por la sugerencia y dirección de esta tesis y por su constante interés en la conclusión de la misma.

A mis profesores y compañeros del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por su gran amistad.

A mis familiares y amigos por su valioso apoyo. A Alejandro Díaz Ortíz por la revisión de este trabajo. Agradezco el apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de la Ciencia y Tecnología, al Fondo de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y al Proyecto CONACyT 1774-E9210

Para:

Mis Padres

## RESUMEN

Se estudian las propiedades magnéticas de pequeños cúmulos de Ising y películas delgadas con diferentes formas geométricas utilizando el Método de Variación de Cúmulos (MVC) dentro de la aproximación de pares. La aproximación aquí usada supone que únicamente las propiedades en la superficie son diferentes de aquellas del interior. Esta aproximación es la más simple que nos permite estudiar los efectos de superficie y la forma en que ésta influye en las propiedades del volumen. Se obtienen formas analíticas que describen el comportamiento magnético del sistema. Se presentan los comportamientos de la magnetización y el orden del sistema a corto y largo alcance, en las partes que constituyen al sistema (superficie, interior y la parte que une la superficie con el interior) efectos de la geometría del cúmulo. Los efectos de la superficie son más notorios en cúmulos pequeños y películas delgadas que en el caso de sistemas con mayor número de átomos y/o espesor. Además se estudia el comportamiento de la temperatura crítica en función de la interacción de la superficie para varios sistemas entre ellos: cúmulos icosaédricos, cubo-octaédricos, cúbicos y varios tipos de películas delgadas con distintas orientaciones de la superficie. Se comenta brevemente sobre resultados experimentales recientes.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Teoría</b>	<b>4</b>
2.1	Modelo . . . . .	5
2.2	Energía libre de Helmholtz . . . . .	8
2.2.1	Cálculo de la temperatura crítica . . . . .	10
2.2.2	Exacerbación en la superficie . . . . .	11
2.3	Método de iteración natural . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>17</b>
3.1	Temperatura crítica . . . . .	21
3.1.1	Exacerbación en superficie . . . . .	24
3.2	Parámetros de corto y largo alcance . . . . .	30
3.3	Capacidad calorífica . . . . .	33
3.4	Susceptibilidad magnética . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>36</b>
<b>A</b>	<b>Entropía</b>	<b>38</b>
A.1	Cálculo del factor de corrección de correlación (FCC) . . . . .	39
<b>B</b>	<b>Simulación con CVM</b>	<b>42</b>

# Capítulo 1

## Introducción

El estudio de las propiedades magnéticas de agregados los nanosistemas ha adquirido un renovado interés debido al impresionante desarrollo de las técnicas experimentales para su elaboración y su estudio, particularmente el caso de cúmulos pequeños y películas delgadas de metales de transición y tierras raras debido a la gran cantidad de posibles aplicaciones en la industria de la grabación y almacenamiento de datos [1-4]. En el caso de los metales de transición y las tierras raras el estudio de las propiedades magnéticas de cúmulos abarca desde unos cuantos átomos hasta miles de átomos, y se ha prestado especial atención en la dependencia de la magnetización con el tamaño del cúmulo y en de las oscilaciones presentadas en el momento magnético como función del tamaño [5-12]. En cuanto a las películas delgadas se han estudiado y caracterizado una gran cantidad de efectos entre ellas: magnetismo, segregación, estados electrónicos de superficie, fenómenos de relajación y reconstrucción, una excelente revisión puede verse en el artículo de L.M. Falicov [13].

Desde el punto de vista académico, el entendimiento de la dependencia de las propiedades magnéticas como función de la geometría del cúmulo y espesor en el caso de películas delgadas, es por sí mismo un problema muy interesante. Existe una motivación adicional en el caso de los sistemas de tamaño pequeño, debido a que en la gran mayoría de los casos los trabajos experimentales se realizan en sistemas de tamaño pequeño y/o espesores finitos y las interpretaciones se hacen en base a teorías que son válidas para sistemas infinitos.

En este trabajo, estamos interesados en las propiedades magnéticas de agregados de Ising y películas en un amplio rango del número de átomos. En

el modelo aquí presentado asumimos un momento magnético en cada uno de los sitios del cúmulo, haciendo distinción entre los sitios de la superficie y aquellos del interior. Las probabilidades de ocupación que describen los sitios del cúmulo son diferentes para la superficie y el interior, estas probabilidades son calculadas en base a una versión simplificada del método de variación de cúmulos dentro de la aproximación de pares [16]. Esta aproximación considera que todos los sitios del interior, independientemente de su posición, están descritos por una distribución promedio de las probabilidades de pares y que los sitios de la superficie, debido a su diferente entorno, requieren de una distribución diferente que toma en cuenta los efectos del entorno.

El modelo trabajado aquí es similar al usado por W. Hellenthal en los años sesenta [17]. Sin embargo en esta tesis se ha introducido dos correcciones importantes originalmente ignoradas por Hellenthal en su trabajo: *i*) se han introducido correlaciones entre pares primeros vecinos, *ii*) se ha considerado dependencia en la posición, al menos en el caso de la superficie. Estas dos correcciones nos permiten estudiar fenómenos que podrían estudiar en la formulación de Hellenthal.

El propósito principal de este trabajo es entender cómo dependen algunas propiedades magnéticas con el tamaño, geometría y entorno de la superficie. Estamos conscientes de las limitaciones del modelo presentado en este trabajo en cuanto al caso de cúmulos pequeños en el hecho de que desde el punto de vista estricto, las transiciones sólo están presentes para sistemas infinitos (como películas delgadas), y en sistemas finitos desaparecen debido a las fluctuaciones que producen una magnetización remanente que sólo se desvanece cuando el sistema es infinito [7,16–18]. Debido a lo anterior, en el caso de las simulaciones de Monte Carlo la temperatura crítica se identifica con el máximo del calor específico [16–18].

Esta tesis está organizada de la siguiente forma, en el capítulo 2 se presenta el modelo, en el capítulo 3 se presentan los resultados y en el capítulo 4 las conclusiones.

# Capítulo 2

## Teoría

Uno de los modelos más utilizados en la física en los últimos 70 años es el modelo de Ising [21]. Este modelo se ha utilizado no sólo para el estudio de gases, líquidos, sistemas magnéticos y transiciones de fase, sino también como referencia para probar nuevos métodos y aproximaciones. El modelo de Ising puede ser considerado como una de las piedras fundamentales de la física contemporánea y aún con vigencia, pues dicho trabajo genera entre 2 y 2.5 citas al día [14].

En el modelo de Ising usado aquí, el sistema se considera un arreglo de  $N$  puntos fijos en dimensión  $d$  ( $d = 1, 2, 3 \dots$ ). La estructura geométrica de los puntos puede ser por ejemplo, una red cúbica o hexagonal, etc. Asociado a cada sitio  $i$  de la red hay una variable de espín,  $S_i$ , la cual puede tomar únicamente los valores  $\pm 1$  en el caso de espín  $\frac{1}{2}$ . Si  $S_i = 1(-1)$  en el caso del  $i$ -ésimo sitio de la red, se dice que tiene espín hacia arriba (abajo). Un conjunto determinado de valores  $\{S_i\}$  especifica la configuración del sistema.

Ya teniendo el conjunto de parámetros que nos describen al sistema, una técnica muy útil en mecánica estadística para estudiar este tipo de sistemas en equilibrio, consiste en escribir la energía libre en términos de un conjunto de parámetros, los cuales especifican su estado. Para derivar el estado de equilibrio del sistema se minimiza la energía libre respecto a estos parámetros.

En fenómenos cooperativos en cristales [15], cuyas configuraciones dependen del sistema en consideración, el estado del sistema se especifica mediante la frecuencia con que dichas configuraciones aparecen en éste. En los casos de interés, la energía libre que se utiliza para describir estos sistemas mecánico-estadísticos sólo se puede escribir de forma aproximada (en esencia debido a la entropía), debido a que en el caso exacto deberíamos considerar a todos

los sitios del sistema y tratarlos como sitios diferentes (cosa en este modelo no usaremos por lo complicado de la formulación), así se requiere para tener una descripción de la entropía del sistema, sin embargo el número de variables es prácticamente infinito. El problema central reside en calcular una “buena” forma para la entropía del sistema usando un número finito de variables. Por simplicidad la entropía aquí considerada se asume puramente configuracional.

En 1951 Ryoichi Kikuchi [15] propuso una jerarquía en las aproximaciones para formular la entropía mediante la cual se obtienen mejores resultados que los predichos por las teorías de Bragg–Williams y Bethe. En general, en esta jerarquía la aproximación se mejora incrementando el número de puntos que conforman el cúmulo básico. Las variables para dicho cúmulo juegan un papel clave: la energía libre se expresa en términos de estas variables básicas y se minimiza con respecto a ellas. A este procedimiento se le ha llamado Método de Variación de Cúmulos (MVC).

Las aproximaciones de Bragg–Williams [22] y de Bethe [16] se encuentran incluidas en esta jerarquía y son llamadas aproximación de sitios y aproximación de pares, respectivamente. La aproximación de sitios utiliza como cúmulo básico un punto de la red y la aproximación de pares un par de puntos de la red. Aunque se espera que incrementando el número de puntos del cúmulo básico se mejore la aproximación sólo que el número de variables aumenta enormemente [15] y el tratamiento matemático como numérico se torna más complicado estableciéndose así un compromiso entre el grado de aproximación y el tamaño del cúmulo básico.

## 2.1 Modelo

El siguiente corresponde a un modelo para estudiar agregados de tamaño finito en el cual considera la dependencia en la posición, esta formulación toma en cuenta las correlaciones entre pares ignoradas en los modelos anteriores [17]. En este modelo consideramos que los agregados están descritos por tres diferentes tipos de probabilidades:

- i)* Probabilidades internas para aquellos sitios que no pertenecen a la superficie.
- ii)* Probabilidades de superficie para estos sitios en la superficie y
- iii)* Probabilidades en la parte intermedia, para aquellos pares con una parte en la superficie y otra en la parte interna.

El sistema está descrito dentro de la aproximación de pares, y solamente las correlaciones entre los primeros vecinos más cercanos son consideradas. Las probabilidades de sitio son denotadas como  $x_i$  con  $i = 1 (=2)$  para espín hacia arriba (abajo). Las probabilidades de encontrar un par de primeros vecinos  $i-j$  es denotados por  $y_{ij}$ .

Debido a que estamos considerando la dependencia en la posición en el agregado, las probabilidades están denotadas por  $x_i^{(n)}$  y  $y_{ij}^{(n)}$  para sitios y pares, respectivamente, el super-índice ( $n$ ) denota la posición de la probabilidad respectiva. Los valores del super-índice que usamos son ( $s$ ) para la superficie, ( $m$ ) para las probabilidades que conectan la superficie y el interior del agregado, y en el caso de las probabilidades internas usamos ( $i$ ).

Las propiedades geométricas que caracterizan al agregado y las películas delgadas en este modelo son el número de puntos y el número de pares en las diferentes posiciones. El número total de puntos y pares es denotado por  $\alpha$  y  $\gamma$ , respectivamente. El número de puntos en la superficie es denotado por  $\alpha_s$  y el número de puntos en el interior por  $\alpha_i$ . El número de pares en la superficie es denotado por  $\gamma_s$ , el número de pares entre la superficie y el interior está denotado por  $\gamma_m$  y finalmente el número de pares internos está denotado por  $\gamma_i$ . Nótese que  $\alpha = \alpha_s + \alpha_i$  y que  $\gamma = \gamma_s + \gamma_m + \gamma_i$ .

El comportamiento magnético del sistema (agregado de Ising) está descrito por las variables de probabilidad básicas (pares). Los parámetros de orden de largo (LRO del inglés long range order) y corto (SRO del inglés short range order) alcance son útiles para el estudio de las transiciones de fase que se presentan en estos sistemas y se pueden escribir en términos de las probabilidades de sitio de la siguiente forma:

$$\eta^{(l)} = x_1^{(l)} - x_2^{(l)} \quad , \quad (2.1)$$

donde

$$l = \begin{cases} s & \rightarrow \text{superficie,} \\ i & \rightarrow \text{interior.} \end{cases} \quad (2.2)$$

Las otras variables independientes que usamos para describir al sistema son  $y_{12}^{(s)}$ ,  $y_{12}^{(i)}$  y  $y_{21}^{(m)}$  que pueden ser interpretadas como parámetros de orden de corto alcance.

El conjunto de probabilidades es un conjunto de variables que satisfacen las relaciones de normalización y de consistencia, hay un subconjunto de variables que son independientes y son usadas como variables de estado. Las

relaciones de consistencia son las condiciones de que los puntos esten unidos por pares.

Usando los parámetros de orden, las condiciones de normalización y las relaciones de consistencia están dadas por

$$\sum_{ij} y_{ij}^{(n)} = 1, \quad (2.3)$$

$$x_i^{(s)} = \sum_j y_{ij}^{(s)} = \sum_j y_{ij}^{(m)}, \quad (2.4)$$

$$x_i^{(i)} = \sum_j y_{ij}^{(i)} = \sum_j y_{ji}^{(m)}. \quad (2.5)$$

De las ecuaciones de consistencia (2.4 y 2.5) podemos eliminar las variables dependientes en términos de las variables independientes como se ve en la Tabla I. Por ejemplo podemos escribir  $y_{12}^{(m)}$  como:

$$y_{12}^{(m)} = \frac{1}{2}(\eta^{(s)} - \eta^{(i)}) + y_{21}^{(m)}. \quad (2.6)$$

**Tabla I:** Variables dependientes como función de las variables independientes.

	1	$\eta^{(s)}$	$\eta^{(i)}$	$y_{12}^{(s)}$	$y_{21}^{(m)}$	$y_{12}^{(i)}$
$x_1^{(s)}$	1/2	1/2				
$x_2^{(s)}$	1/2	-1/2				
$y_{11}^{(s)}$	1/2	1/2		-1		
$y_{22}^{(s)}$	1/2	-1/2		-1		
$y_{11}^{(m)}$	1/2		1/2		-1	
$y_{12}^{(m)}$		1/2	-1/2		1	
$y_{22}^{(m)}$	1/2	-1/2			-1	
$x_1^{(i)}$	1/2		1/2			
$x_2^{(i)}$	1/2		-1/2			
$y_{11}^{(i)}$	1/2		1/2			-1
$y_{22}^{(i)}$	1/2		-1/2			-1

Notése que en el caso de las probabilidades intermedias  $y_{12}^{(m)}$  y  $y_{21}^{(m)}$  son solamente iguales por encima de la temperatura crítica o en la fase de desordenada, puesto que en  $y_{12}^{(m)}$  el espín arriba está en la superficie y el espín abajo en el interior mientras en  $y_{21}^{(m)}$  está en forma inversa. En la superficie y en el interior, las probabilidades de pares  $y_{ij}$  son simétricas ante el intercambio de las posiciones. Ya teniendo definidos los parámetros que nos ayudan a describir al sistema, podemos calcular la energía libre de Helmholtz para después minimizarla respecto a las variables independientes.

## 2.2 Energía libre de Helmholtz

La energía interna del sistema considerando sólo interacción a primeros vecinos requiere de los parámetros de energía  $\epsilon_{ij}^{(n)}$ , los cuales se definen como sigue:

$$\epsilon_{ij}^{(n)} = \begin{cases} -J_n & \text{para pares paralelos de espines,} \\ +J_n & \text{para pares anti-paralelos de espines,} \end{cases} \quad (2.7)$$

donde  $J_n > 0$  para un sistema ferromagnético y los sub-índices  $(ij)$  indican la posición del par. Los  $\epsilon_{ij}^{(n)}$  son los únicos parámetros que necesitamos para describir al sistema ferromagnético.

La energía del sistema se escribe como la suma de las energías de los vecinos más cercanos de la superficie, pares del intermedio e interior como sigue:

$$E = -\gamma_s J_s (y_{11}^{(s)} + y_{22}^{(s)} - 2y_{12}^{(s)}) - \gamma_i J_i (y_{11}^{(i)} + y_{22}^{(i)} - 2y_{12}^{(i)}) - \gamma_m J_m (y_{11}^{(m)} + y_{22}^{(m)} - y_{12}^{(m)} - y_{21}^{(m)}). \quad (2.8)$$

Considerando primero por simplicidad que  $J_m = J_i = J$  (un caso más general será tratado más adelante), usando la Tabla I y sustituyendo los valores de las variables dependientes tenemos que la energía se simplifica de la siguiente forma

$$E = \gamma_s J_s (4y_{12}^{(s)} - 1) + \gamma_m J (4y_{21}^{(m)} - 1) + \eta^{(s)} - \eta^{(i)} + \gamma_i J (4y_{12}^{(i)} - 1), \quad (2.9)$$

donde  $\gamma_n$  es el número de pares del tipo  $n$  y hemos considerado por simplicidad que solamente la interacción de la superficie puede ser diferente del valor interno y del intermedio.

La entropía dentro de la aproximación de pares en este modelo es escrita como (vease el apéndice A):

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} = & (2\gamma_s + \gamma_m - \alpha_s) \sum_{\mathbf{i}} \mathcal{L}(x_{\mathbf{i}}^{(s)}) + (2\gamma_i + \gamma_m - \alpha_i) \sum_{\mathbf{i}} \mathcal{L}(x_{\mathbf{i}}^{(i)}) \\ & - \gamma_s \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(s)}) - \gamma_m \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(m)}) - \gamma_i \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(i)}), \end{aligned} \quad (2.10)$$

donde  $\mathcal{L}(v) = v \ln v - v$ . Esta expresión de la entropía es equivalente a la aproximación de Bethe [16], sin embargo desde el punto de vista operacional nuestra expresión tiene más ventajas en cuanto a la programación numérica. Para encontrar las condiciones de equilibrio, necesitamos minimizar la energía libre  $\mathcal{F} (= E - TS)$  con respecto a las variables independientes, esta minimización nos conduce al siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \eta^{(s)}} = 0 ; \quad \gamma_s \ln \left( \frac{y_{11}^{(s)}}{y_{22}^{(s)}} \right) + \gamma_m \ln \left( \frac{y_{12}^{(m)}}{y_{22}^{(m)}} \right) - p \ln \left( \frac{x_1^{(s)}}{x_2^{(s)}} \right) + 2\gamma_m J\beta = 0 , \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \eta^{(i)}} = 0 ; \quad \gamma_i \ln \left( \frac{y_{11}^{(i)}}{y_{22}^{(i)}} \right) + \gamma_m \ln \left( \frac{y_{11}^{(m)}}{y_{12}^{(m)}} \right) - q \ln \left( \frac{x_1^{(i)}}{x_2^{(i)}} \right) - 2\gamma_m J\beta = 0 , \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_{12}^{(s)}} = 0 ; \quad y_{11}^{(s)} y_{22}^{(s)} - (y_{12}^{(s)})^2 \exp(4J_s\beta) = 0 , \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_{12}^{(m)}} = 0 ; \quad y_{11}^{(m)} y_{22}^{(m)} - (y_{12}^{(m)} y_{21}^{(m)}) \exp(4J\beta) = 0 , \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_{12}^{(i)}} = 0 ; \quad y_{11}^{(i)} y_{22}^{(i)} - (y_{12}^{(i)})^2 \exp(4J\beta) = 0 , \quad (2.15)$$

donde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $p = 2\gamma_s + \gamma_m - \alpha_s$  y  $q = 2\gamma_i + \gamma_m - \alpha_i$ , respectivamente. Para encontrar la dependencia como una función de la temperatura del conjunto de variables independientes  $\{\eta^{(s)}, \eta^{(i)}, y_{12}^{(s)}, y_{21}^{(m)}, y_{12}^{(i)}\}$  (parámetros de orden) necesitamos resolver numéricamente el conjunto de ecuaciones anteriores.

### 2.2.1 Cálculo de la temperatura crítica

Aunque como mencionamos anteriormente podemos resolver numéricamente las ecuaciones (2.11) a (2.15), estamos particularmente interesados en la temperatura crítica del sistema ( $T_C$ ) y para calcular esto necesitamos evaluar el Hessiano.

El Hessiano se forma de derivadas de segundo orden de  $\mathcal{F}$  con respecto a los parámetros LRO en el estado paramétrico, que es cuando los LRO desaparecen. En este caso el Hessiano está dado por

$$\left( \mathcal{F}_{\eta^{(s)}\eta^{(s)}} \mathcal{F}_{\eta^{(i)}\eta^{(i)}} - \mathcal{F}_{\eta^{(s)}\eta^{(i)}} \mathcal{F}_{\eta^{(i)}\eta^{(s)}} \right) |_{T_C} = 0 \quad (2.16)$$

donde  $\mathcal{F}_{vu}$  significa la derivada de segundo orden de la energía libre respecto a  $v$  y  $u$ , respectivamente. De la evaluación del Hessiano obtenemos la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\gamma_i}{\frac{1}{2} - Y_{12}^{(i)}} + \frac{\gamma_m}{4 \left( \frac{1}{2} - Y_{12}^{(m)} \right) Y_{12}^{(m)}} - 2q \right) \\ & \times \left( \frac{\gamma_s}{\frac{1}{2} - Y_{12}^{(s)}} + \frac{\gamma_m}{4 \left( \frac{1}{2} - Y_{12}^{(m)} \right) Y_{12}^{(m)}} - 2p \right) - \frac{\gamma_m^2}{4 \left( Y_{12}^{(m)} \right)^2} = 0, \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde la mayúscula  $Y_{ij}^{(n)}$  significa  $y_{ij}^{(n)}|_{T=T_C}$  que es el valor de las probabilidades de pares en la temperatura crítica o simplemente el valor crítico de las probabilidades de pares. El Hessiano junto con las ecuaciones (de la minimización) nos permite calcular la temperatura crítica sin necesidad de resolver las Ecs. (2.10) a (2.16) para todos los valores de la temperatura.

Cuando la energía de interacción en la superficie ( $J_s$ ) es igual a la energía de interacción interna ( $J$  independiente de la posición) la condición del Hessiano se simplifica debido al hecho que  $Y_{ij}^{(s)} = Y_{ij}^{(m)} = Y_{ij}^{(i)}$  (la cual sólo se cumple en la temperatura crítica). Llamando por simplicidad  $Y$  a  $Y_{12}$ , tenemos que la condición del Hessiano la podemos escribir de la forma siguiente:

$$AY^3 + BY^2 + CY + D = 0, \quad (2.18)$$

donde los coeficientes están dados por

$$A = 16pq, \quad (2.19)$$

$$B = 8(\gamma_i p + \gamma_s q - 2pq), \quad (2.20)$$

$$C = 2\gamma_m(p + q) + 4(\gamma_s - p)(\gamma_i - q) - \gamma_m^2, \quad (2.21)$$

$$D = \gamma_m(\alpha - \gamma). \quad (2.22)$$

La Ec. (2.17) nos da la solución general de  $y_{12}|_{T=T_C}$  para un agregado de tamaño finito y/o película delgada con cierta geometría. Note que  $Y$  es una función de la dimensionalidad, del tamaño y forma del agregado.

Como están definidos los coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  en términos de los parámetros geométricos del sistema, éstos son polinomios de un número  $n$ , siendo  $n$  un parámetro geométrico que describe el tamaño y forma del sistema. Mediante esto nosotros podemos resolver el polinomio de varias formas, una sería usando el método de Newton–Raphson, otra un poco más elaborada sería usar el método de Cardano, en el cual se hace una transformación a la ecuación de tercer grado, convirtiéndola en una de tercer grado sin término de segundo grado, este método nos dá las tres soluciones, aún las complejas. En nuestro problema sabemos que la temperatura debe ser real positiva, así las soluciones para  $Y$  están restringidas a solo valores positivos. Para ahorrarnos complicaciones con el álgebra de Cardano usamos el Método numerico de Newton–Raphson, y de esta forma ajustamos el rango de la solución.

Una vez obtenida  $Y$  usamos la ecuación (2.15) para calcular la temperatura crítica

$$k_B T_C = \frac{2J}{\ln\left(\frac{1-2Y}{2Y}\right)} . \quad (2.23)$$

### 2.2.2 Exacerbación en la superficie

Ahora consideremos un caso más general que el anterior, esto es permitir que las interacciones en la superficie puedan ser diferentes a las del interior

$$J_s \neq J , \quad (2.24)$$

usando las ecuaciones de la minimización de la energía libre de Helmholtz evaluadas en la temperatura crítica ( $T = T_c$ ), se cumple que los parámetros de largo alcance son cero ( $\eta^{(i)} = \eta^{(s)} = 0$ ); además usando la tabla I, se llega a las siguientes relaciones

$$y_{12}^{(s)} = \frac{1}{2(1 + e^{2J_s\beta})} , \quad (2.25)$$

$$y_{12}^{(i)} = \frac{1}{2(1 + e^{2J\beta})} , \quad (2.26)$$

$$y_{12}^{(m)} = y_{12}^{(i)} , \quad (2.27)$$

de las cuales desarrollando el Hessiano obtenemos la siguiente ecuación

$$A'Y^3 + B'Y^2 + C'Y + D' = 0 , \quad (2.28)$$

donde  $Y^s = y_{12}^{(s)}$  y  $Y = y_{12}^{(i)}$ , y los coeficientes están dados por

$$A' = 2q \left( 2p - \frac{\gamma_s}{\frac{1}{2} - Y^s} \right) , \quad (2.29)$$

$$B' = (\gamma_i - 2q) \left( 2p - \frac{\gamma_s}{\frac{1}{2} - Y^s} \right) , \quad (2.30)$$

$$C' = \left( p + q - \frac{\gamma_m}{2} \right) \frac{\gamma_m}{2} + p(q - \gamma_i) + \frac{\gamma_s}{\frac{1}{2} - Y^s} \left( \frac{\gamma_i - q}{2} - \frac{\gamma_m}{4} \right) , \quad (2.31)$$

$$D' = \frac{\gamma_m}{4} \left( \gamma_i + \gamma_m - p - q + \frac{\gamma_s}{2(\frac{1}{2} - Y^s)} \right) . \quad (2.32)$$

Partiendo de las ecuaciones (2.11) a (2.15) podemos despejar  $Y^s$  en términos de  $Y$  y de las interacciones interna y superficial, la cual al sustituir en la ecuación (2.28) nos permite determinar en forma numérica  $Y$  como función de las propiedades geométricas del sistema, la dependencia de  $Y^s$  en términos de  $Y$  queda como sigue

$$Y^s = \frac{1}{2 \left( 1 + \left( \frac{1 - 2Y}{2Y} \right)^{\frac{J_s}{J}} \right)} , \quad (2.33)$$

o bien

$$\frac{1}{\frac{1}{2} - Y^s} = 2 \left[ 1 + \left( \frac{2Y}{1 - 2Y} \right)^{\frac{J_s}{J}} \right] , \quad (2.34)$$

la cual aparece en forma más natural en el problema. Después de resolver en forma numérica (2.28) se sustituye  $Y$  en la ecuación (2.23), para obtener la temperatura crítica, y así de esta forma está completo el problema.

## 2.3 Método de iteración natural

El método de iteración natural (MIN) es una forma alternativa de resolver el conjunto de ecuaciones que resultan de la minimización de la energía libre en términos de las variables de probabilidad [23]. El método empieza

con un conjunto arbitrario de valores para las probabilidades de sitio y los multiplicadores de Lagrange (ML), y consiste de dos ciclos iterativos uno llamado ciclo menor y el otro ciclo mayor. El ciclo menor consiste en iterar las relaciones de consistencia manteniendo fijo el valor de las probabilidades, el proceso de iteración se detiene cuando la diferencia entre los valores de los ML en dos iteraciones sucesivas satisfacen un criterio de convergencia. El ciclo mayor consiste en calcular las probabilidades de pares, las cuales sirven para calcular las probabilidades de sitio a través de las relaciones de consistencia. Hasta aquí ya se tienen variables de probabilidad y ML nuevos, éstos entran otra vez al ciclo menor; el proceso se repite hasta que las variables de probabilidad y los ML no varien más allá de un cierto criterio en cada ciclo mayor.

Para usar el MIN necesitamos escribir los términos de la energía libre en forma simétrica, y usamos la ecuación (2.5) para la energía, y la entropía dada en el apéndice A, tenemos entonces:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F} &= E - TS \\
 \mathcal{F} &= -\gamma_s J_s \sum_{ij} (-1)^{i+j} y_{ij}^{(s)} - \gamma_m J \sum_{ij} (-1)^{i+j} y_{ij}^{(m)} - \gamma_i J \sum_{ij} (-1)^{i+j} y_{ij}^{(i)} \\
 &\quad - k_B T p \sum_i \mathcal{L}(x_i^{(s)}) + k_B T \gamma_s \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(s)}) - k_B T q \sum_i \mathcal{L}(x_i^{(i)}) \\
 &\quad + k_B T \gamma_i \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(i)}) + k_B T \gamma_m \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(m)}) ; \tag{2.35}
 \end{aligned}$$

usando las relaciones de normalización y de consistencia, las probabilidades de sitios en la superficie se pueden escribir en términos de las probabilidades de pares de la superficie ( $s$ ) y de pares intermedios ( $m$ ) y están dadas por:

$$x_i^{(s)} = \sum_j y_{ij}^{(s)} = \sum_j y_{ij}^{(m)}, \tag{2.36}$$

y para el interior

$$x_i^{(i)} = \sum_j y_{ij}^{(i)} = \sum_j y_{ji}^{(m)}, \tag{2.37}$$

donde no hay que olvidarse que en el caso de las probabilidades intermedias el primer índice indica un sitio en la superficie y el segundo un sitio está en el interior. Las relaciones de normalización se expresan a continuación

$$\sum_{ij} y_{ij}^{(n)} = 1. \tag{2.38}$$

Esta condición implica una relación de normalización para los sitios,

$$\sum_j x_j^{(n)} = 1, \quad (2.39)$$

nótese que la  $n$  es  $i, m, s$  en el caso de los pares y  $s, i$ , en el caso de los sitios. Al minimizar la energía libre respecto a las probabilidades de pares, se suman las dos condiciones con los multiplicadores de Lagrange de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & E - TS + \lambda^{(i)} \sum_i (1 - x_i^{(i)}) + \lambda^{(s)} \sum_i (1 - x_i^{(s)}) \\ & + \sum_{ij} t_{ij}^{(s)} (y_{ij}^{(s)} - y_{ij}^{(m)}) + \sum_{ij} t_{ij}^{(i)} (y_{ij}^{(i)} - y_{ji}^{(m)}), \end{aligned} \quad (2.40)$$

el papel de  $\lambda$  y  $t$  es el que se cumplan las condiciones respectivas y hacer que la minimización se simplifique haciendo irrelevante el grado de dependencia de las variables, otorgando a todas la misma jerarquía [24], la ecuación anterior se puede arreglar de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = & E - TS + \lambda^{(i)} \sum_i (1 - x_i^{(i)}) + \lambda^{(s)} \sum_i (1 - x_i^{(s)}) \\ & + \sum_{ij} \left( \frac{1}{2} (t_{ij}^{(s)} + t_{ji}^{(s)}) y_{ij}^{(s)} - t_{ij}^{(s)} y_{ij}^{(m)} \right) \\ & + \sum_{ij} \left( \frac{1}{2} (t_{ij}^{(i)} + t_{ji}^{(i)}) y_{ij}^{(i)} - t_{ij}^{(i)} y_{ij}^{(m)} \right), \end{aligned} \quad (2.41)$$

donde hemos usado la relación

$$x_i^{(n)} = \sum_j y_{ij}^{(n)} = \sum_j y_{ji}^{(n)},$$

debido a la simetría en el interior y la superficie. De aquí se deriva con respecto a las probabilidades de pares y se hacen cero las derivadas, con ésto se obtiene:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_{kl}^{(l)}} = 0 \quad (2.42)$$

donde  $l$  es el interior, la superficie o el medio, y éstas dan

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_{kl}^{(s)}} = & \gamma_s J_s (-1)^{k+l} - k_B T p \ln(x_k^{(s)} x_l^{(s)})^{\frac{1}{3}} + k_B T \gamma_s \ln(y_{kl}^{(s)}) \\ & - \lambda^{(s)} + \frac{1}{2} (t_k^{(s)} + t_l^{(s)}), \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_{kl}^{(i)}} &= \gamma_i J(-1)^{k+l} - k_B T q \ln(x_k^{(i)} x_l^{(i)})^{\frac{1}{3}} + k_B T \gamma_i \ln(y_{kl}^{(i)}) \\ &\quad - \lambda^{(i)} + \frac{1}{2}(t_k^{(i)} + t_l^{(i)}), \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial y_{kl}^{(m)}} &= \gamma_m J(-1)^{k+l} - \frac{1}{3} k_B T p \ln(x_k^{(s)}) - \frac{1}{3} k_B T q \ln(x_l^{(i)}) \\ &\quad + k_B T \gamma_m \ln(y_{kl}^{(m)}) - \lambda^{(s)} - \lambda^{(i)} + \frac{1}{2}(t_k^{(i)} + t_l^{(i)}), \end{aligned} \quad (2.45)$$

despejando las probabilidades de pares nos queda

$$\begin{aligned} y_{kl}^{(s)} &= (x_k^{(s)} x_l^{(s)})^{\frac{p}{3\gamma_s}} \exp\left(\frac{J_s(-1)^{k+l}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\lambda^{(s)}}{k_B T \gamma_s}\right) \times \\ &\quad \exp\left(-\frac{t_k^{(s)} + t_l^{(s)}}{2k_B T \gamma_s}\right), \end{aligned} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} y_{kl}^{(i)} &= (x_k^{(i)} x_l^{(i)})^{\frac{q}{3\gamma_i}} \exp\left(\frac{J(-1)^{k+l}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\lambda^{(i)}}{k_B T \gamma_i}\right) \times \\ &\quad \exp\left(-\frac{t_k^{(i)} + t_l^{(i)}}{2k_B T \gamma_i}\right), \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$\begin{aligned} y_{kl}^{(i)} &= (x_k^{(s)})^{\frac{p}{3\gamma_m}} (x_l^{(i)})^{\frac{q}{3\gamma_m}} \exp\left(\frac{J(-1)^{k+l}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\lambda^{(s)} + \lambda^{(i)}}{k_B T \gamma_m}\right) \times \\ &\quad \exp\left(-\frac{t_k^{(s)} + t_l^{(i)}}{2k_B T \gamma_m}\right), \end{aligned} \quad (2.48)$$

estas ecuaciones permiten resolver las probabilidades en términos de ellas mismas mediante dos ciclos iterativos anidados como explicamos anteriormente: uno que calcula consistencia y otro que normaliza [24]. El ciclo para la consistencia es deducido de la relación que une las probabilidades de la superficie con el interior

$$x_1^{(s)} = \sum_j y_{1j}^{(s)} = \sum_j y_{1j}^{(m)}, \quad (2.49)$$

$$x_1^{(i)} = \sum_j y_{1j}^{(i)} = \sum_j y_{j1}^{(m)}, \quad (2.50)$$

donde tomamos  $t_2^{(s)} = 0$  y  $t_2^{(i)} = 0$ , ésto debido a la condición de normalización que cumplen los pares en la superficie y en el interior

$$\frac{\sum_j y_{1j}^{(s)}}{\sum_j y_{2j}^{(s)}} = \frac{\sum_j y_{1j}^{(m)}}{\sum_j y_{2j}^{(m)}}, \quad (2.51)$$

$$\frac{\sum_j y_{1j}^{(i)}}{\sum_j y_{2j}^{(i)}} = \frac{\sum_j y_{j1}^{(m)}}{\sum_j y_{j2}^{(m)}}, \quad (2.52)$$

de aquí las relaciones para los multiplicadores son

$$\Delta t_1^{(s)} = \frac{2\gamma_s \gamma_m}{(2\gamma_s + \gamma_m)\beta} \ln \left( \frac{\sum_j y_{1j}^{(s)} \sum_j y_{2j}^{(m)}}{\sum_j y_{2j}^{(s)} \sum_j y_{1j}^{(m)}} \right), \quad (2.53)$$

$$\Delta t_1^{(i)} = \frac{2\gamma_i \gamma_m}{(2\gamma_i + \gamma_m)\beta} \ln \left( \frac{\sum_j y_{1j}^{(i)} \sum_j y_{j2}^{(m)}}{\sum_j y_{2j}^{(i)} \sum_j y_{j1}^{(m)}} \right), \quad (2.54)$$

donde

$$t_{1 \text{ out}}^{(s)} = t_{1 \text{ inp}}^{(s)} + \Delta t_1^{(s)}, \quad (2.55)$$

$$t_{1 \text{ out}}^{(i)} = t_{1 \text{ inp}}^{(i)} + \Delta t_1^{(i)}, \quad (2.56)$$

con ésto ya se realiza un programa en fortran que dé cuenta de los dos ciclos iterativos descritos anteriormente [24].

# Capítulo 3

## Resultados

En este capítulo se hace énfasis de la aplicación del modelo en particular sólo dos tipos de agregados, cubo-octaedro e icosaedro. Esto debido fundamentalmente a que son estructuras de alto empaquetamiento las que se presentan experimentalmente en el caso de cúmulos pequeños. La Tabla II muestra la nomenclatura para cada variable geométrica del agregado. Los datos geométricos son obtenidos de la referencia [25].

El motivo principal del estudio de estas estructuras, como lo mencionamos anteriormente, es que los cúmulos de ciertos materiales presentan estas estructuras y hay resultados experimentales y teóricos utilizando distintos métodos experimentales y modelos teóricos para afrontar el problema. Existen resultados experimentales para níquel y hierro por ejemplo. El primero de ellos presentando una estructura icosaédrica y el segundo según los experimentos de Billas *et al* posiblemente una coexistencia de BCC y una estructura icosaédrica [11, 24].

La manera en que se forma cada cúmulo se discute a continuación. Los cúmulos de más bajo orden se muestran en las figuras 3.1 a) y 3.1 b). El cubo-octaedro (CO) puede ser obtenido truncando una red cúbica centrada en las caras. Este está formado por ocho caras triangulares y seis caras cuadradas unidas por veinticuatro aristas y doce vértices. Consecuentemente, los sitios en la superficie están localizados en las caras cuadradas (C), caras triangulares (T), aristas (A) y vértices (V).

El CO de orden 1 consiste de un sitio central y una primer corteza con sólo una capa de doce sitios V. El CO de orden 2 es formado adicionando una corteza de cuarenta y dos sitios distribuidos en tres capas [26]: una capa de seis sitios C, una de veinticuatro sitios A y una capa de doce sitios V.

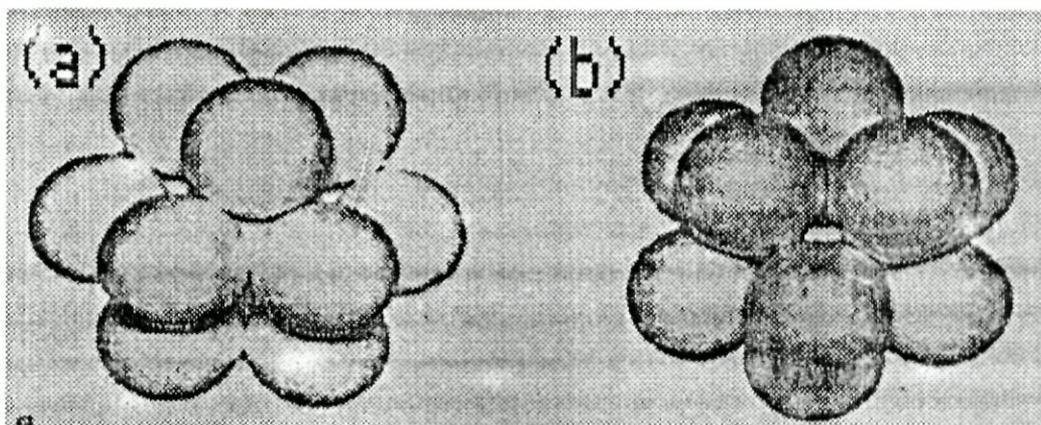


Figura 3.1: a) Cubo-octaedro e b) icosaedro de primer orden.

Tabla II: Nomenclatura de las variables usadas.

Parámetro	Nombre de la característica geométrica
$\gamma$	Número de pares totales
$\gamma_i$	Número de pares en el interior
$\gamma_m$	Número de pares entre la superficie y el interior
$\gamma_s$	Número de pares en la superficie
$\alpha$	Número de sitios totales
$\alpha_s$	Número de sitios en la superficie
$\alpha_i$	Número de sitios en el interior
$z_s$	Número de coordinación promedio de la superficie
$z_i$	Número de coordinación promedio del interior
$z$	Número de coordinación promedio total
$T_{CB}$	Temperatura crítica de bulto

Una corteza de noventa y dos sitios, es adicionada al cúmulo de orden 2 para completar el CO de tercer orden con ciento cuarenta y siete sitios. La corteza adicionada es formada por cuatro capas, una de veinticuatro sitios C, otra de ocho sitios T, otra de cuarenta y ocho sitios A, y la última formada de doce sitios C.

**Tabla III:** Características geométricas de los cúmulos.

	Cubo-octaedro	Icosaedro
$\gamma$	$4v(5v^2+3v+1)$	$20v^3+15v^2+7v$
$\gamma_i$	$4(5v^3 - 12v^2 + 10v - 3)$	$20v^3 - 45v^2 + 37v - 12$
$\gamma_m$	$12(3v^2 - 3v + 1)$	$6(5v^2 - 5v + 2)$
$\gamma_s$	$24v^2$	$30v^2$
$\alpha$	$\frac{10}{3}v^3 + 5v^2 + \frac{11}{3}v + 1$	
$\alpha_s$	$10v^2 + 2$	
$T_{CB}$	$10.9698 \frac{J}{k_B}$	

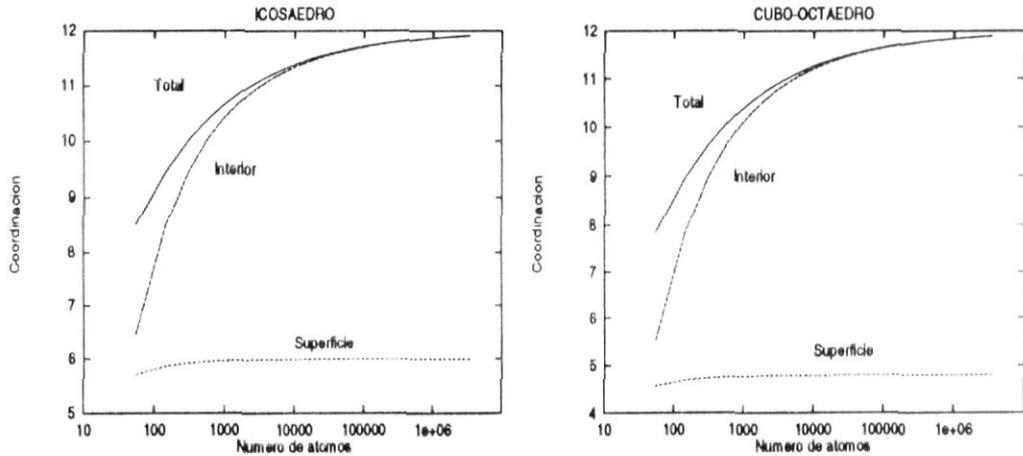
El icosaedro (ICO) está formado por veinte caras triangulares unidas por treinta aristas y doce vértices. Este puede ser obtenido por una distorsión apropiada del cubo-octaedro [25]. Los sitios de la superficie están localizados en las caras triangulares (T), en las aristas (A), y en los vértices (V). El ICO está formado por puntos que no pertenecen a una red cristalina tridimensional, éste no tiene bien definida (única) la distancia al vecino más próximo. El más pequeño (orden 1) está formado por trece sitios. Similar al CO, éste consiste de un sitio central y una primera corteza con sólo una capa de doce sitios. El ICO de orden 2 se forma adicionando una corteza de cuarenta y dos sitios distribuidos en doce capas, al ICO de primer orden. Hay treinta sitios T en una de las capas y doce sitios V en la otra. Una corteza de noventa y dos sitios distribuidos en tres capas es adicionada al previo ICO para formar un ICO de 3<sup>er</sup> orden de ciento cuarenta y siete sitios. Este consiste de veinte sitios T, sesenta sitios A y doce sitios V, respectivamente.

Los datos geométricos aparecen en la Tabla III. El parámetro  $v$  es el número de corteza o también llamado el orden del agregado.

Una característica geométrica importante (que no aparece en forma explícita) es el número de coordinación promedio que está dado por

$$z = \frac{2\gamma}{\alpha}, \quad (3.1)$$

donde  $\alpha$  es el número de puntos (sitios) y  $\gamma$  es el número de pares. Este número dá la información acerca del número promedio de vecinos más



**Figura 3.2:** Número de coordinación promedio como función del número de átomos del cúmulo. La línea sólida es el promedio total, la línea punteada es número de coordinación promedio en la superficie y la línea a trazos que es el número de coordinación promedio del interior.

próximos. Podemos calcular el número de coordinación promedio en la superficie y en el interior para cada cúmulo

$$z_s = \frac{2\gamma_s}{\alpha_s}, \quad (3.2)$$

$$z_i = \frac{2\gamma_i}{\alpha_i}. \quad (3.3)$$

El comportamiento de los números medios de coordinación se muestra en la figura 3.2 que da la función de  $z$  como función del número total de puntos del cúmulo. Esta figura muestra que cuando  $n \rightarrow \infty$  el número de coordinación tienden a 12 y que  $z_s$  también tiende a 6 en el caso del icosaedro debido a que corresponde a la dirección (111) de fcc y aproximadamente 5 para la octaédrica que corresponde a un promedio de las direcciones (100) y (111) de fcc cuando el número de átomos es muy grande.

Además, en cualquier cúmulo  $z_s < z_i$ , que es como se debería esperar ya que en un punto en la superficie existe cuando menos una dirección en la cual no poseé vecinos, en cambio el del interior en cualquier dirección poseé vecinos.

### 3.1 Temperatura crítica

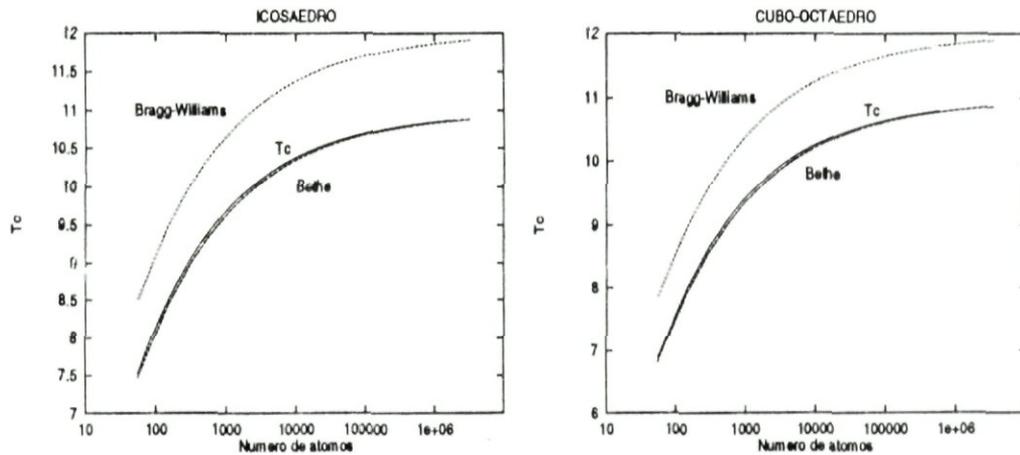
Los resultados de Bethe y Bragg–Williams para la temperatura de Curie ( $T_c$ ), para un sistema ferromagnético infinito, está dada por las ecuaciones

$$\frac{k_B T_c}{J} = \begin{cases} \frac{2}{\ln\left(\frac{z}{z-2}\right)} & \text{Bethe,} \\ z & \text{Bragg–Williams,} \end{cases} \quad (3.4)$$

donde  $z$  es el número de coordinación. Para nuestro sistema tenemos dos formas de calcular la temperatura crítica; una resolviendo el polinomio obtenido del Hessiano y la otra por el método de iteración natural. Las cuales salvo por el error numérico deben ser iguales.

Ha sido sugerido por Sato y colaboradores [28] que una aproximación razonable para la temperatura crítica de sistemas no homogéneos y finitos se obtiene usando las ecuaciones (3.4) en donde  $z$  se reemplaza por el número de coordinación promedio del sistema finito. Sin embargo cabe mencionar que esta forma empírica no tiene ningún sustento sólido: funciona si las interacciones son independientes de la posición (cosa que resulta muy improbable en sistemas pequeños debido a los fuertes efectos de superficie, los cuales indican una fuerte exacerbación de las interacciones en la superficie según los experimentos en Ni y Fe). En la figura 3.3 de la evaluación del Hessiano y la aproximación basada en la ecuación (3.4), se puede considerar igual la evaluación del Hessiano a la aproximación de Bethe, sin embargo como se menciona anteriormente no hay soporte teórico del por qué esto funciona también, esto es tal vez regalo de la providencia! Por otra parte existen en la literatura experimentos realizados para partículas de níquel [27] los cuales obtienen la temperatura crítica como una función del tamaño de las partículas, éstos se presentan en la Fig. 3.4.

En este trabajo se estudia la temperatura de Curie en función del tamaño de las partículas y la distancia de separación de los átomos de la partícula de níquel usando microscopía electrónica. Los resultados muestran experimentalmente cómo la temperatura de Curie de las partículas ferromagnéticas disminuye si el tamaño de las partículas disminuye y por incremento de la distancia de separación entre ellas. En el trabajo de Nepijko y colaboradores [27] se observa la curvatura de las franjas de interferencia en la vecindad cerrada de una partícula de tamaño seleccionado. Al incrementar la tempe-



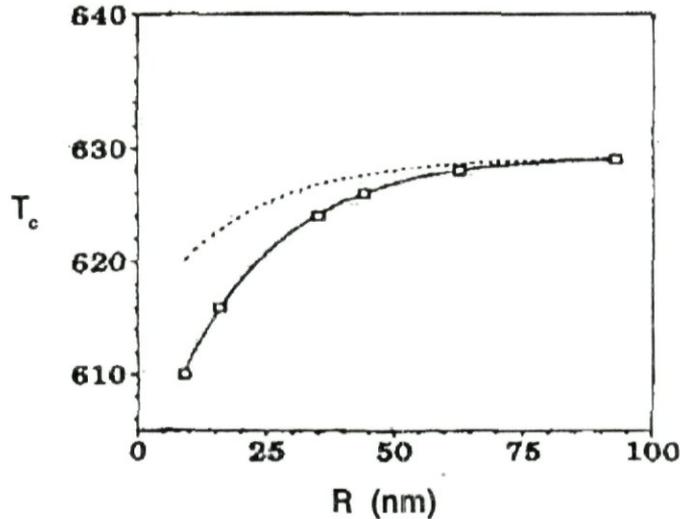
**Figura 3.3:** Temperatura crítica del icosaedro (izquierda) y cubo-octaedro (derecha) como función del número de puntos totales usando la aproximación de Bragg-Williams, Bethe y el resultado del polinomio.

ratura y acercarse al punto de Curie, la partícula ferromagnética se convierte en paramagnética. Al mismo tiempo la permeabilidad magnética, el campo dipolar magnético y la fuerza del campo magnético no uniforme en la vecindad de la partícula cambia abruptamente. Como resultado la curvatura de las franjas de interferencia sufren un cambio. En esta temperatura (en la vecindad de  $T_C$ ) un abrupto cambio del patrón de interferencia fue observado. Así tomando tales mediciones para partículas seleccionadas se obtuvo la temperatura de Curie en función del tamaño de las partículas  $T_c(R)$ .

Como vemos en las gráficas (de  $T_c$  vs. Número de átomos), existe una temperatura a la que el sistema tiende cuando el número de átomos  $\rightarrow \infty$ , esta temperatura corresponde a la temperatura del bulk.

Los resultados en la Fig. 3.3 muestran cualitativamente el mismo comportamiento que en el caso de los experimentos; éste es, un comportamiento monótono creciente como función del tamaño. Sin embargo es importante notar que debido a que se trata de partículas soportadas por un sustrato y que por consiguiente pueden interaccionar entre ellas y con el sustrato, es de esperarse que la comparación es sólo cualitativa. Experimentos más limpios se pueden hacer si las partículas se generan en fase gaseosa y se miden sus propiedades magnéticas en sistemas altamente diluidos.

Hay otros tipos de experimentos [11] en los cuales se obtiene el momento magnético como función de la temperatura, los resultados para estos



**Figura 3.4:** Gráfica de resultados de Nepijko [27], la temperatura está dada en  $^{\circ}K$ . Aquí se comparan los resultados experimentales con una aproximación de campo medio. La línea a trazos son los resultados de campo medio y  $R$  es el radio en nanómetros de la partícula de níquel.

están completamente en desacuerdo con los de Nepijko ya que los momentos magnéticos de partículas de un número menor de átomos decae a más alta temperatura que para partículas con un número mayor de átomos.

Aunque nuestro modelo no esperamos que se cumpla para todos los materiales a estudiar, debido a que el Hamiltoniano de Ising sólo considera dos tipos de orientaciones en los espines y para hacerlo más proximo a la situación real debemos considerar más interacciones entre los átomos, así como todas las posibles orientaciones. Con esto nuestro modelo se puede considerar bueno para sistemas en los cuales las orientaciones posibles sean solamente dos (hacia arriba o hacia abajo), pero para sistemas en los cuales las orientaciones posibles sean más de dos este modelo fallara.

Una diferencia importante entre evaluar el Hessiano y usar el MIN es que el Hessiano es en el punto de  $T = T_c$  exactamente y el error está en calcular la solución para el polinomio y el error en el MIN es que la temperatura crítica es cuando los parámetros de largo alcance son menores que un cierto criterio debido al decaimiento tan abrupto del parámetro de orden, esta localización de la temperatura crítica ocasiona errores.

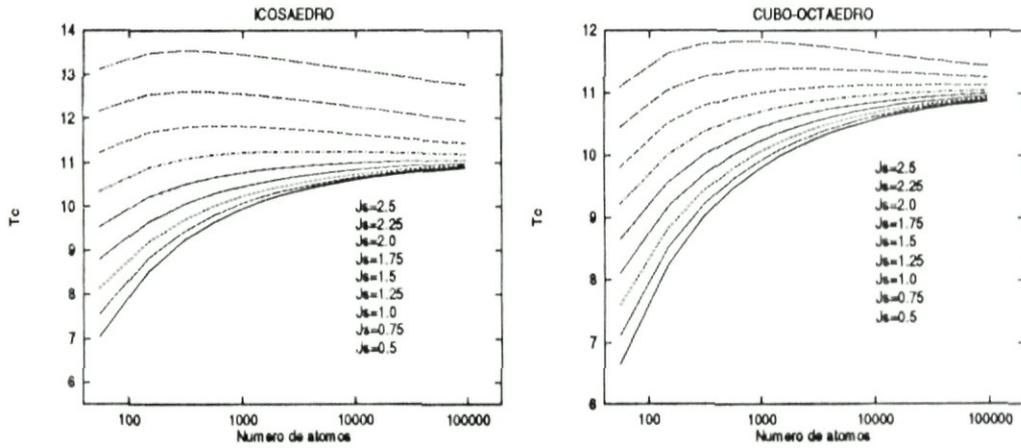


Figura 3.5: Temperatura crítica para distintos valores de  $J_s$  ( $J = 1.0$ ). Las curvas también son de arriba hacia abajo.

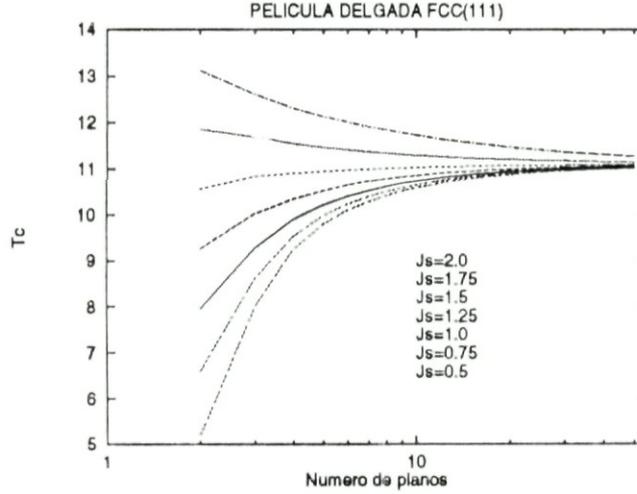
### 3.1.1 Exacerbación en superficie

En el caso más general tenemos que las interacciones en cada parte del sistema son diferentes,

$$J_s \neq J . \tag{3.5}$$

Hemos calculado para distintas  $J_s$  la temperatura crítica, esto se muestra en la figura 3.5 para cúmulos icosaédricos y cubo-octaédricos. Observamos en estas gráficas que la temperatura crítica sigue un comportamiento asintótico para  $n$  (número de átomos) grande y se aproxima al valor de un sistema volumétrico, en este caso corresponde al de una estructura FCC. También vemos que  $T_c(J_s > J) > T_c(J_s = J)$  y que  $T_c(J_s < J) < T_c(J_s = J)$ , para ambas estructuras. En general la temperatura crítica de los cúmulos icosaédricos es mayor que la de los cubo-octaédricos para un número fijo de átomos. El motivo es debido a que el número de coordinación promedio de la superficie para los icosaédricos es siempre mayor que el de los cubo-octaédricos. Nótese que en ambos casos hay un valor de interacción superficial para el cual la temperatura crítica de los cúmulos supera a la del volumen, esto lo discutiremos más adelante.

Para poder aplicar este modelo al caso de una película delgada tenemos que calcular las propiedades geométricas en función del número de planos,



**Figura 3.6:** Temperatura crítica para una película delgada FCC(111) como función del número de planos, para distintos valores de  $J_s$  ( $J = 1.0$ ).

estas están dadas a continuación; para  $N \geq 3$  tenemos que

$$\alpha_s = 2, \quad \alpha_i = N - 2, \quad \alpha = N, \quad \gamma_s = z_0, \quad \gamma_m = 2z_1, \quad (3.6)$$

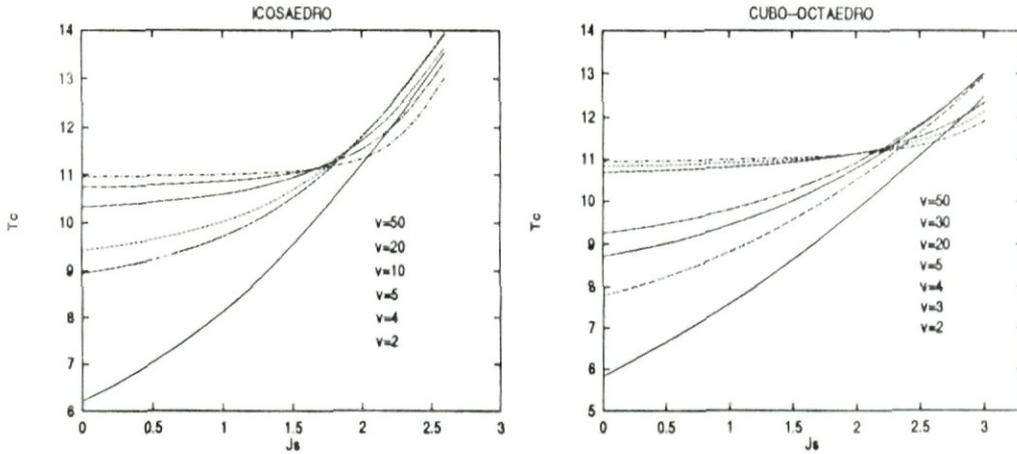
$$\gamma_i = \frac{1}{2}z_0(N - 2) + z_1(N - 3), \quad \gamma = \frac{1}{2}[z_0N + 2z_1(N - 1)],$$

y para  $N = 2$  tenemos que las relaciones cambian por las siguientes

$$\alpha_s = 2, \quad \alpha_i = 0, \quad \alpha = 2, \quad \gamma_s = z_0, \quad (3.7)$$

$$\gamma_m = z_1, \quad \gamma = z_0 + z_1, \quad \gamma_i = 0,$$

es importante decir que las variables antes mencionadas corresponden a sitios y pares por punto en un plano. Los resultados para el caso de una película delgada se presentan en la figura 3.6. Aunque cualitativamente tienen el mismo comportamiento que las de los cúmulos que se presentaron en la figura 3.5, es importante notar que hay varias diferencias, la de la película delgada convergen más rápido que las de los cúmulos, esto debido a que en el caso de películas delgadas el sistema es infinito en las direcciones

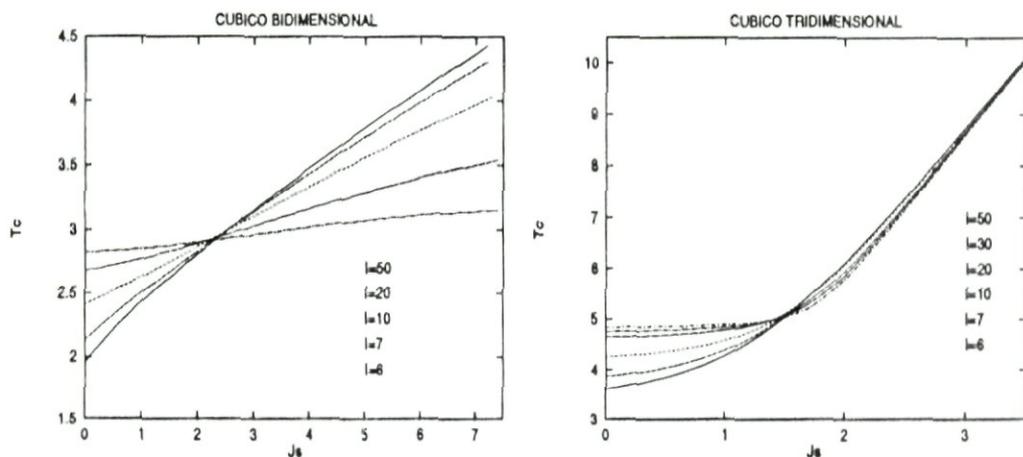


**Figura 3.7:** Temperatura crítica para el icosaedro y cubo-octaedro en función de  $J_s$ , para cúmulos de distintos tamaños, 2 (55 átomos), 4 (309 átomos), 5 (560 átomos), 10 (3871 átomos), 20 (28741 átomos), 30 (94611 átomos) y 50 (429351 átomos).

transversales a la dirección del espesor de la película. En el caso cuando la interacción de la superficie es mayor que la del interior se alcanza más pronto un comportamiento monótono decreciente que en el caso de los cúmulos. El comportamiento exacerbado en superficie ha sido reportado en películas delgadas de Gd (0001) [32], este comportamiento es similar al presentado por valores de la interacción superficial mayores a los del volumen, cómo son los correspondientes a  $J_s \geq 1.75J$ .

La dependencia de la temperatura crítica como función de la interacción superficial para cúmulos de varios tamaños y formas se presentan en las figuras 3.7 y 3.8, las propiedades geométricas de los cúmulos se resumen en las tabla III y tabla IV (datos de los cúmulos cúbicos). El comportamiento de la temperatura para cúmulos pequeños es aproximadamente una línea recta con pendiente  $z_0 J_s$ , para algunas películas, como se puede observar para el icosaedro y cubo-octaedro de 55 átomos.

El comportamiento de la temperatura en el caso de cúmulos mayores presenta esencialmente dos regiones, una región en la cual la temperatura sigue un comportamiento casi horizontal y otra en la cual la temperatura en una se comporta de manera aproximada a una función lineal de la interacción superficial. Lo anterior nos indica que existe un valor crítico ( $J_{sc}$ ) por encima

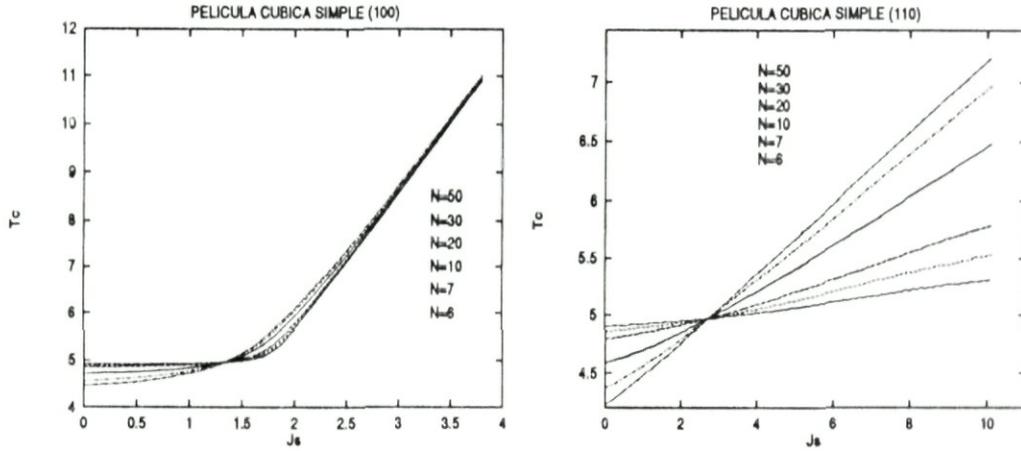


**Figura 3.8:** Temperatura crítica como función de  $J_s$  para el agregado cúbico bidimensional y tridimensional. Los números de átomos para el bidimensional, para  $l = 6$  son 49 átomos,  $l = 7$  son 64 átomos,  $l = 10$  son 121 átomos,  $l = 20$  son 441 átomos y  $l = 50$  son 2601 átomos. Los números de átomos para el tridimensional, para  $l = 6$  son 343 átomos,  $l = 10$  son 1331 átomos,  $l = 20$  son 9261 átomos,  $l = 30$  son 29791 átomos y para  $l = 50$  son 132651 átomos.

del cual los efectos que dominan al sistema son los de la superficie. Para los cúmulos icosaédricos y cubo-octaédricos resulta difícil estimar dicho valor en forma única, no así en el caso de estructura cúbica simple en dos y tres dimensiones como se muestra en la figura 3.8.

**Tabla IV:** Características geométricas de los agregados cúbicos bidimensional y tridimensional, donde  $l$  corresponde al número de celdas por arista.

	Bidimensional	Tridimensional
$\gamma$	$2l(l + 1)$	$3l(l + 1)^2$
$\gamma_i$	$2(l - 2)(l - 1)$	$3(l - 2)(l - 1)^2$
$\gamma_m$	$4(l - 1)$	$6(l - 1)^2$
$\gamma_s$	$\gamma - \gamma_m - \gamma_i$	$\gamma - \gamma_m - \gamma_i$
$\alpha$	$(l + 1)^2$	$(l + 1)^3$
$\alpha_s$	$(l - 1)^2$	$(l - 1)^3$
$\frac{T_{CB}k_B}{J}$	2.88539	4.93261



**Figura 3.9:** Temperatura crítica para una película delgada en dos diferentes direcciones (100) y (110),  $N$  es el número de planos de la película.

**Tabla V:** Nomenclatura de las variables usadas.

Variable	Significado
$N$	Número de planos de una película delgada.
$l$	Número de celdas por arista para un agregado cúbico.
$(J_{sc}, y_0)$	Intercepción de la dos más grandes.
$(x_0, T_B)$	Intercepción de la recta asintótica con la horizontal.
$z_1$	Número de coordinación entre cada plano.
$z_0$	Número de coordinación en un mismo plano.
$z = z_0 + 2z_1$	Número de coordinación promedio total.
$T_B$	Temperatura para un número de planos grande.
$MJ_s + T'_c$	Ecuación de la recta asintótica.

Sin embargo es importante notar que en el caso de la estructura cúbica bidimensional, el comportamiento de la temperatura como función de  $J_s$  aunque tiene las características descritas arriba presenta una concavidad diferente. La dependencia de la temperatura crítica como función de  $J_s$  para películas delgadas, de varias estructuras y de diversas orientaciones se presentan en las figuras 3.9, 3.10 y 3.11. En estas al igual que en el caso de cúmulos hay un valor crítico apartir del cual la superficie domina al sistema,

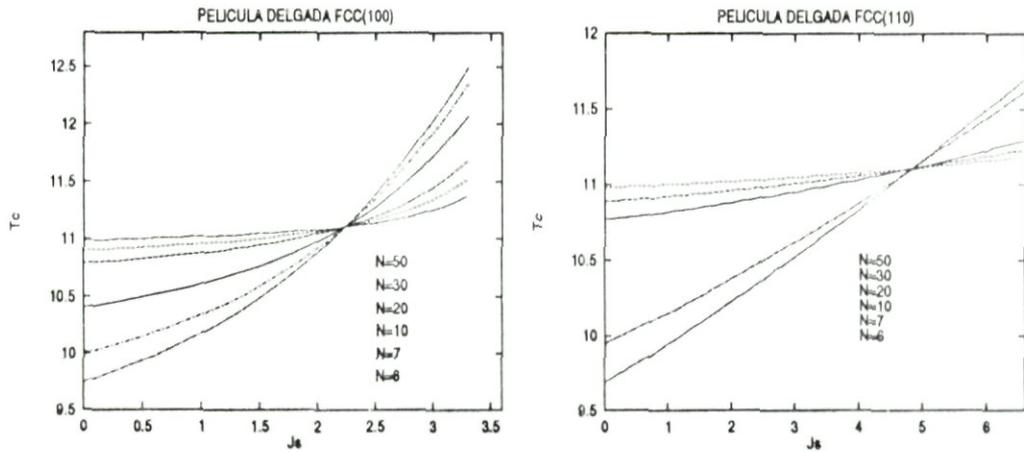


Figura 3.10: Temperatura crítica para una película delgada FCC (100) y FCC (110),  $N$  es el número de planos de la película.

Tabla VI: Resumen de datos obtenidos para los cúmulos y para películas delgadas.

	$T_{cb}$	$M$	$J_{sc}$	$z$	$z_1$	$z_0$
Cúmulos						
Icosaedro	10.9696	3.42	1.621	12.0		
CO	10.9696	2.75909	1.951	12.0		
Cúbico $2d$	2.88539	0.304762	2.132	4.0		
Cúbico $3d$	4.93261	2.87746	1.368	6.0		
Películas						
FCC (100)	10.9696	1.54286	2.223	12.0	4.0	4.0
FCC (110)	10.9696	0.307463	4.882	12.0	5.0	2.0
FCC (111)	10.9696	3.525	1.585	12.0	3.0	6.0
BCC (110)	6.95212	2.18889	1.63811	8.0	2.0	4.0
SC (100)	4.93261	2.78125	1.321	6.0	4.0	1.0
SC (110)	4.93261	0.302469	2.711	6.0	2.0	2.0

sin embargo a diferencia que en el caso anterior aquí sí se puede determinar sin problema alguno este punto, el cual es un valor fijo para todos los espesores

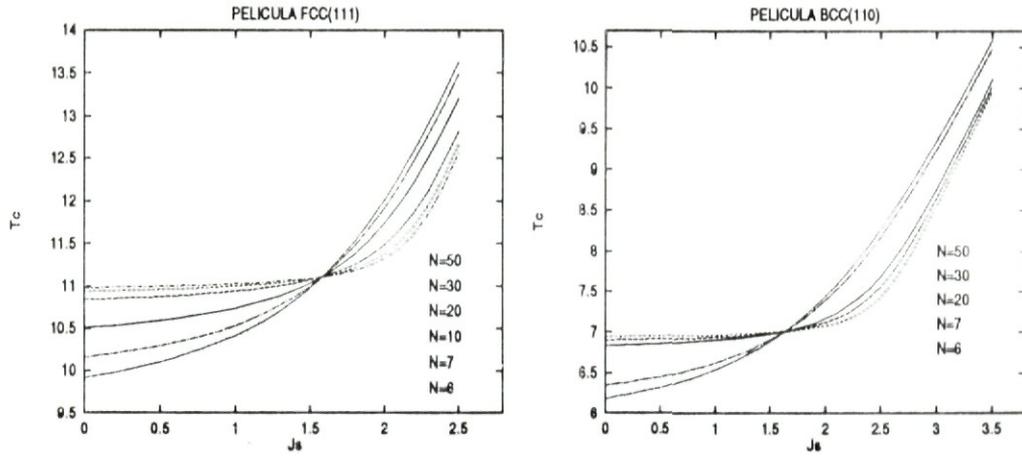


Figura 3.11: Temperatura crítica para una película delgada FCC (111) y una BCC (110).  $N$  es el número de planos de la película.

de las películas. En la tabla VI se presentan los valores críticos de diversos cúmulos y películas delgadas, así como temperaturas críticas y orientaciones.

Existe un punto al cual todas las curvas para distinto valor de  $n$  se interceptan en un punto, esto es algo característico del sistema, este punto no depende del tamaño del agregado. Algunos autores le han llamado punto extraordinario [25]. Algunos de los valores han sido calculados en formas muy variadas, como Monte Carlo, CVM, etc.

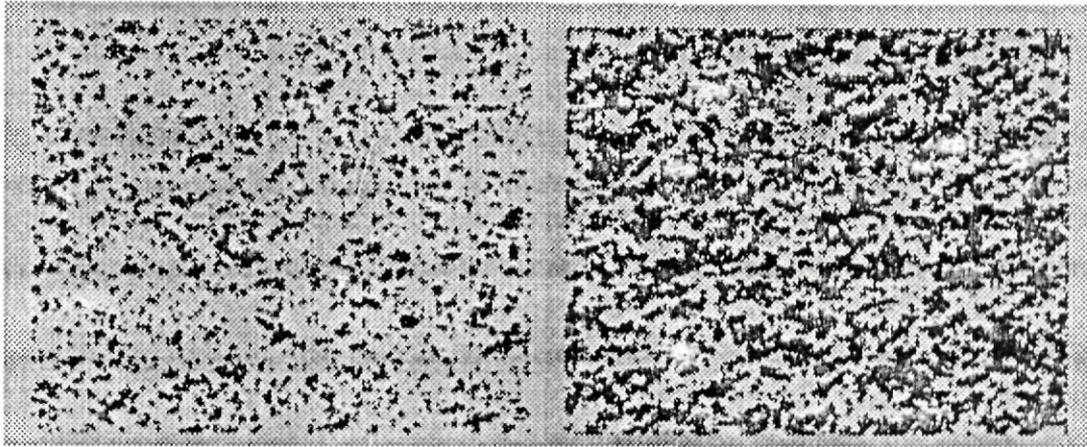
### 3.2 Parámetros de corto y largo alcance

Los parámetros de corto y largo alcance están definidos por las ecuaciones

$$\sigma = y_{11} + y_{22} - y_{12} - y_{21}, \quad (3.8)$$

$$\eta = x_1 - x_2, \quad (3.9)$$

donde  $\sigma$  es el parámetro de corto alcance y  $\eta$  es el parámetro de largo alcance, y éstos dan información acerca del comportamiento del sistema en promedio, tanto localmente como globalmente, respectivamente. En este modelo hay tres tipos de parámetros de corto alcance; en la superficie ( $s$ ), interior ( $i$ ) y la parte intermedia ( $m$ ); y dos parámetros de largo alcance uno en la superficie y otro en el interior.

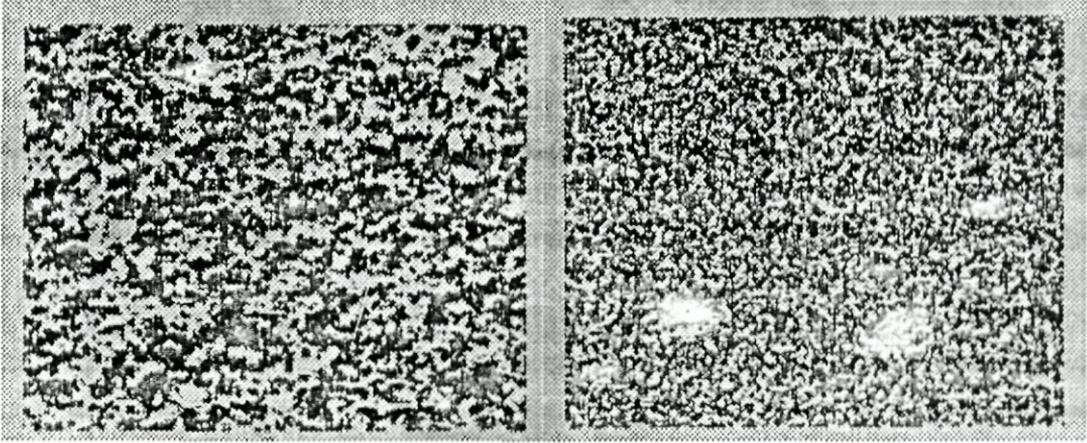


**Figura 3.12:** Red cuadrada de espines con áreas blancas para espines hacia arriba y oscuras para espines hacia abajo, izquierda  $T = 0.95T_c$ , derecha  $T = T_c$ .

Para ilustrar esto, presentamos los resultados de la simulación basada en el método de Variación de Cúmulos en la aproximación de Kramers-Wannier [29] para una red cuadrada  $200 \times 200$  espines con sólo interacciones ferromagnéticas en donde se puede ver el orden tanto local como global. Estas figuras son para distintos valores de temperatura.

El área blanca de las figuras es el espín hacia arriba (1) y la parte oscura (2) es espín hacia abajo. En la figura 3.12 a) es para  $T = 0.95T_c$  (antes de la temperatura crítica) por lo tanto el sistema posee cierto orden, y es más blanco en promedio, esto dice que el promedio de espín apunta hacia arriba. En la figura 3.12 b) (3.13 a)) es para  $T = T_c$  ( $T = 1.05T_c$ ) sistema posee aún regiones blancas y por lo que el promedio local de espín posee una dirección. La figura 3.13 b) es para  $T = 2T_c$  en donde el desorden del sistema es mayor que en las figuras anteriores, aquí en esta temperatura el promedio local de espín ya está más cercano a cero que en las figuras anteriores.

Lo dicho anteriormente tiene su explicación en términos de los parámetros de corto y largo alcance. En la figura 3.14 se muestra los parámetros de corto y largo alcance para un icosaedro de orden 3 (de 147 átomos), la cual muestra que los parámetros de largo alcance son cero después de la temperatura crítica, esto se debe principalmente a que los parámetros de largo alcance dan información acerca del promedio total de espín del sistema; pero antes de  $T_c$  el



**Figura 3.13:** Red cuadrada de espines con áreas blancas para espines hacia arriba y oscuras para espines hacia abajo, izquierda  $T = 1.05T_c$ , derecha  $T = 2T_c$ .

sistema poseé una dirección promedio total de espín por lo que los parámetros de largo alcance no son cero. Sin embargo tienden rápidamente a cero conforme la temperatura se acerca a la temperatura crítica. Los parámetros de corto alcance nunca son cero y decaen de la siguiente forma por encima de la temperatura crítica

$$\sigma = \tanh\left(\frac{k_B T}{J}\right), \quad (3.10)$$

$$y = \frac{1}{4} \left(1 - \tanh\left(\frac{k_B T}{J}\right)\right), \quad (3.11)$$

este resultado se obtiene haciendo los parámetros de largo alcance igual a cero. Es decir que corresponde cuando la temperatura es mayor que la temperatura crítica. Este resultado puede ser también deducido de la aproximación de pares o de Bethe [16]. Note que los parámetros de corto alcance dan el promedio local de espín del sistema.

Como se muestra en las figuras 3.12 y 3.13 aún a temperatura mayor que  $T_c$  este tipo de sistemas sigue conservando orden local. Este comportamiento prevalece aún en sistemas con geometrías bastante diferentes, por ejemplo ver referencias 7 y 27. En estos trabajos los resultados son obtenidos por simulación y comparados con resultados experimentales en el caso de la

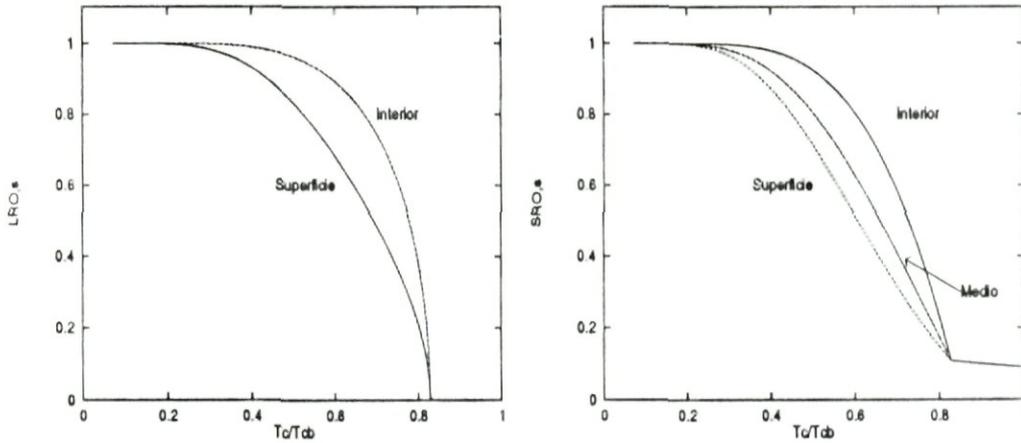


Figura 3.14: Parámetros de largo y corto alcance para el icosaedro de orden 3.

referencia 7.

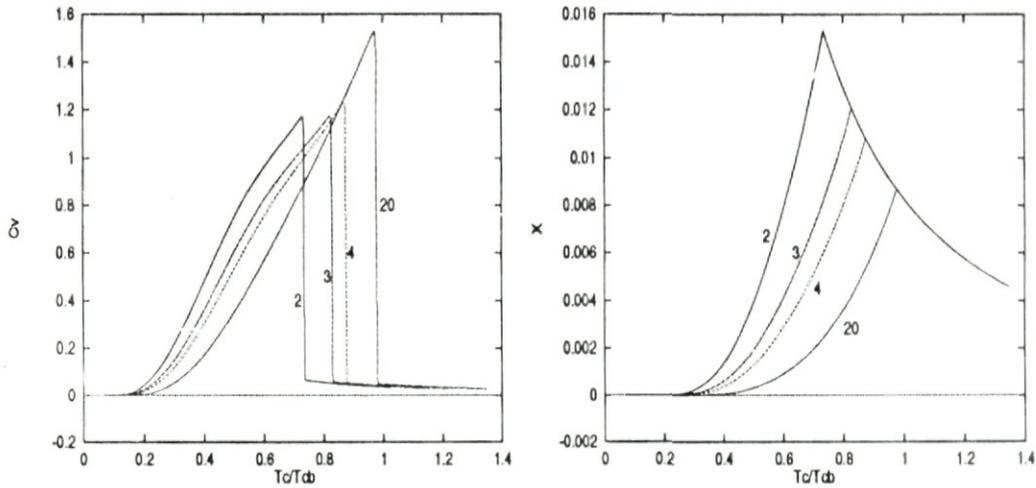
El campo magnético total producido por cada espín interactúa con cada espín del sistema, mediante este tipo de interacción los espines están enterados de su entorno. Así el campo magnético en cada sitio del sistema depende de su entorno, por lo que el número de coordinación da una medida de qué tan fuerte es la interacción de un espín con su entorno. Como el número de vecinos más próximos de un sitio de la superficie es siempre menor que en el interior, debe esperarse que las interacciones entre el campo y los espines en la superficie sea menor que la del interior como se muestra en la figura 3.2.

### 3.3 Capacidad calorífica

La capacidad calorífica está definida como

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v, \tag{3.12}$$

donde la energía está dada por la ecuación (2.9). El comportamiento de la capacidad calorífica para un sistema pequeño muestra una pequeña joroba antes de la temperatura de Curie y a medida que el sistema aumenta en tamaño va desapareciendo haciéndose casi una recta, en  $T_c$  tiene una discontinuidad y después decae monótonamente a cero. Esta joroba es consecuencia



**Figura 3.15:** Capacidad calorífica y la susceptibilidad magnética para un icosaedro de orden 2 (55 átomos), 3 (147 átomos), 4 (309 átomos) y 20 (28741 átomos) .

de la baja dimensionalidad del sistema, esto es, el sistema quisiera portarse en forma unidimensional pero el número de vecinos logran imponerse a los efectos de la entropía.

El sistema estando desordenado a una  $T > T_c$ , necesita para un cambio de energía  $\Delta E$  en un intervalo de temperatura  $T_0$  a  $T_f$

$$\Delta E = \int_{T_0}^{T_f} C_v dt, \quad (3.13)$$

que es muy poco o casi cero cuando el sistema está desordenado, eso es que una vez desordenado el sistema se desordena aún más con poca energía. Para  $T < T_c$  el sistema necesita más energía para desordenarse. Debido a la discontinuidad en la temperatura crítica de la capacidad se necesita una gran cantidad de energía para cambiar la temperatura del sistema, y llevarlo de un estado paramagnético a un estado ferromagnético.

### 3.4 Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética está definida en términos de los parámetros de largo y corto alcance por la ecuación

$$\chi = \frac{1}{k_B T} \sum_{kl} \frac{\gamma^{(kl)}}{\gamma} (\bar{\sigma}^{(kl)} - \eta^{(l)} \eta^{(k)}), \quad (3.14)$$

siendo  $\bar{\sigma}^{kl}$  la función de correlación en los sitios  $k$  y  $l$ ,  $\eta^{(l)}$  la función de correlación del sitio  $l$  (o magnetismo) y la suma se extiende sobre todos los sitios del agregado. En este trabajo debido a la naturaleza de la aproximación usada sólo calculamos el término dominante de la susceptibilidad magnética, esto es la contribución a pares primeros vecinos con lo que la susceptibilidad a pares queda como la ecuación

$$\begin{aligned} \chi = & \frac{\gamma^{(s)}}{k_B T \gamma} (\sigma^{(s)} - \eta^{(s)} \eta^{(s)}) + \frac{\gamma^{(i)}}{k_B T \gamma} (\sigma^{(i)} - \eta^{(i)} \eta^{(i)}) \\ & + \frac{\gamma^{(m)}}{k_B T \gamma} (\sigma^{(m)} - \eta^{(i)} \eta^{(s)}), \end{aligned} \quad (3.15)$$

donde la suma es únicamente sobre los primeros vecinos. De la definición de la susceptibilidad después de  $T_c$  los parámetros de largo alcance  $\eta^{(n)}$  son cero y los de corto alcance ( $\sigma_n$ ) todos son iguales y el comportamiento es el dicho anteriormente. Algo que se observa en la gráficas 3.8 es que después de la temperatura crítica respectiva de  $C_v$  para distintos agregados se superponen formando una sola curva, prevalece el comportamiento de los parámetros de corto alcance, los cuales tienen el mismo comportamiento para distintos órdenes del agregado.

Es importante notar que de tomar en cuenta todos los órdenes de magnitud de la susceptibilidad sólo se incrementará el valor máximo del pico máximo de la susceptibilidad, en este caso el valor máximo es

$$(\chi)_{max} = \frac{1}{k_B T_c} \tanh \left( \frac{J}{k_B T_c} \right) = \frac{\sigma_{T_c}}{k_B T_c} \quad (3.16)$$

Después de este máximo las curvas de la susceptibilidad para cada cúmulo se unen formando sólo una. El por qué sucede esto es debido a que en nuestro modelo el término que depende del tamaño no aparece en la ecuación final.

## Capítulo 4

### Conclusiones

Estudiamos las propiedades magnéticas y termodinámicas de cúmulos pequeños y películas delgadas como función de su tamaño, interacción superficial y orientación de la superficie. Para esto usamos un Hamiltoniano tipo Ising, utilizando el MVC dentro de la aproximación de pares, se consideraron tres tipos de pares en el sistema, los pares de la superficie, los que unen la superficie con el interior y los del interior, tomamos dos tipos de sitios, los de la superficie y los del interior.

En el caso de los cúmulos sabemos que esta aproximación tiene limitaciones y no considera el hecho de que los puntos en la superficie entre sí son distintos, ya que un punto en la superficie puede estar en la arista, en la superficie cuadrada o triangular o en un vértice. Con ésto también los del interior son diferentes uno a uno. En cuanto al caso de las películas delgadas la limitación anterior no existe por ser todos los sitios de la superficie equivalentes, *motivo por el cual esperamos que nuestro modelo resulte mejor en el caso de películas delgadas.*

En este trabajo concluimos que la temperatura crítica de los cúmulos con estructura icosaédrico y cubo-octaédrico aumenta con el tamaño del cúmulo, y para cúmulos grande puede decirse que poseen la misma temperatura crítica, esta temperatura es llamada temperatura crítica del volumen. Estudiamos también el comportamiento de la temperatura crítica en función de la interacción de la superficie para varios sistemas entre ellos: cúmulos icosaedrales, cubo-octaédricos, cúbicos y varios tipos de películas delgadas con distintas orientaciones.

En este modelo la susceptibilidad magnética sólo puede ser calculada en forma aproximada, debido a que no hemos considerado aproximaciones a más

alto orden. En el caso de la capacidad calorífica sucede lo mismo. En este modelo en los resultados para la capacidad calorífica y la susceptibilidad magnética después de la temperatura crítica, siguen el mismo comportamiento sin depender del tamaño del cúmulo y las curvas se unen formando una sola curva, que va como la ecuación (3.10).

Los parámetros de orden dan el estado de ordenamiento del sistema, y su comportamiento dice el promedio de espín tanto global como local del sistema. Estos tienen un comportamiento dado por la ecuación (3.10), después de la temperatura crítica. Esto se debe a que en nuestro modelo las características geométricas pierden su importancia después de la temperatura crítica.

Algo que es interesante sería considerar un campo magnético en este modelo, y resolverlo para ver cómo se comporta el sistema con este campo. Como se dijo anteriormente este modelo también se puede aplicar a otros sistemas finitos.

Se comenta brevemente sobre la comparación de los resultados experimentales en el caso de cúmulos de estructura compacta, en particular encontramos que nuestros resultados son cualitativamente semejantes a los resultados experimentales de Nepijko [27]. En el caso de las películas delgadas se comenta brevemente que el comportamiento de la temperatura crítica es similar reportados en los experimentos de Weller [32] para Gd.

Una mejor aproximación a nuestro modelo sería considerar un mayor número de divisiones en cada parte del sistema. Pero al pedir mayor exactitud al modelo el número de variables aumenta enormemente, haciendo el tratado numérico como algebraico más complicado. Otra sería considerar que los pares dependen de la posición en que se encuentran o de la capa en que se encuentran, una más sería considerar un cúmulo básico más grande, como un triángulo por ejemplo. Al tomar en cuenta estas aproximaciones el modelo se aproxima un poco más al sistema real, desafortunadamente en este caso sería imposible obtener formulas analíticas cerradas como las que se presentaron en este trabajo.

# Apéndice A

## Entropía

La entropía configuracional está dada por la ecuación de Boltzman;

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad , \quad (\text{A.1})$$

donde  $\Omega$  es el número de configuraciones posibles del ensamble y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Las configuraciones posibles disponibles al sistema son algo que no depende del conteo estadístico ya que son una característica intrínseca. Sin embargo la representación que de éstas hagamos sí depende del tipo de aproximación que usemos, en esta tesis se hacen sólo las correcciones en el conteo debido a pares.

El número de configuraciones posibles está dado por las formas de distribuir los espines en cada sitio, por un factor de corrección de correlación (FCC), que es debido a que los puntos forman pares como en este caso. La probabilidad de encontrar un par,  $i$  a la derecha y  $j$  a la izquierda, es escrito como  $y_{ij}$ . La probabilidad es definida introduciendo un ensamble con  $M$  copias del sistema, donde  $M$  es muy grande. De los  $M$  sistemas,  $M y_{ij}$  de ellos contienen la configuración  $i$ - $j$ . El número de formas en las que podemos distribuir los espines en cada sitio es

$$\Omega_{\text{un punto}} = \frac{M!}{\prod_i (M x_i^{(n)})!} \quad , \quad (\text{A.2})$$

donde  $x_i^{(n)}$  es la probabilidad de que un espín esté en el estado  $i$  (1 arriba y 2 abajo). Luego para los puntos totales por el FCC a pares es

$$\Omega = \left[ \frac{M!}{\prod_i (M x_i^{(s)})!} \right]^{\alpha_s} \left[ \frac{M!}{\prod_i (M x_i^{(i)})!} \right]^{\alpha_i} G_{cc} \quad , \quad (\text{A.3})$$

donde  $G_{cc}$  es el FCC, así la entropía está dada por

$$\frac{S}{k\beta} = \ln \left[ \frac{M!}{\prod_i (Mx_i^{(s)})!} \right]^{\alpha_s} \left[ \frac{M!}{\prod_i (Mx_i^{(i)})!} \right]^{\alpha_i} G_{cc} \quad , \quad (\text{A.4})$$

el factor de corrección  $G_{cc}$  corrige todas las probabilidades dentro del sistema, ésto debido a que los pares posibles son eventos en los cuales se ha acomodado previamente un sitio y sólo se dá libertad para uno de los extremos del par.

## A.1 Cálculo del factor de corrección de correlación (FCC)

El número de formas de distribuir los espines sobre el ensamble es escrito como  $P$ . El factor  $P$  para un conjunto dado  $y_{ij}$  es calculado por análisis combinatorio como [31]

$$P_{dep} = \frac{M!}{\prod_{ij} (My_{ij})!} \quad . \quad (\text{A.5})$$

El significado del FCC se obtiene reescribiendo la ecuación anterior. Primero considerando 2 puntos de la red independientes o sin correlación. Con esta condición, el número de formas de localizar  $Mx_i$  espines sobre la derecha y  $Mx_j$  sobre la izquierda es el producto

$$P_{ind} = \left( \frac{M!}{\prod_{ij} (x_i M)!_{izq}} \right) \left( \frac{M!}{\prod_{ij} (x_i M)!_{der}} \right) \quad , \quad (\text{A.6})$$

en este producto los dos puntos son considerados independientes, y es diferente a la ec(A.5). Ahora introducimos el FCC y escribimos

$$P_{ind} = P_{dep} G'_{cc} \quad , \quad (\text{A.7})$$

luego interpretamos  $G'_{cc}$  como representante de la correlación entre los puntos (1) y (2), ahora despejando el FCC de la ecuación anterior

$$G'_{cc} = \frac{P_{ind}}{P_{dep}} \quad , \quad (\text{A.8})$$

pero ésto es para un solo par, así sustituyendo el valor el FCC queda como

$$G'_{cc} = \frac{(\prod_i (x_i M)!)^2}{M! \prod_{ij} (y_{ij} M)!} \quad , \quad (\text{A.9})$$

pero ésto es para un solo par, así para  $\gamma$  ( $= \gamma_s + \gamma_i + \gamma_m$ ) pares, el FCC total es el producto

$$G_{cc} = (G'_{cc})^{\gamma_s + \gamma_i + \gamma_m} \quad , \quad (\text{A.10})$$

luego sustituyendo

$$G_{cc} = \frac{[\prod_i (x_i M)!]^{2(\gamma_s + \gamma_i + \gamma_m)}}{[M! \prod_{ij} (y_{ij} M)!]^{\gamma_s + \gamma_i + \gamma_m}} \quad , \quad (\text{A.11})$$

con ésto la entropía toma la forma

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} = & p \ln \left[ \prod_i (M x_i^{(s)})! \right] + q \ln \left[ \prod_i (M x_i^{(i)})! \right] \\ & - \gamma_s \ln \left[ \prod_{ij} (M y_{ij}^{(s)})! \right] - \gamma_i \ln \left[ \prod_{ij} (M y_{ij}^{(i)})! \right] - \gamma_m \ln \left[ \prod_{ij} (M y_{ij}^{(m)})! \right] \\ & + \ln[(M!)^{\alpha_s + \alpha_i - \gamma_s - \gamma_i - \gamma_m}] \quad , \quad (\text{A.12}) \end{aligned}$$

donde  $p = 2\gamma_s + \gamma_m - \alpha_s$  y  $q = 2\gamma_i + \gamma_m - \alpha_i$ , cada término tiene la siguiente forma, así que lo vamos a simplificar

$$\ln[\prod_i (MA)!] = \sum_i \ln(MA_i)! \quad , \quad (\text{A.13})$$

donde  $A_i$  puede ser un par o un sitio, luego usando la aproximación de Stirling [ $\ln x! = x \ln x - x$ ], que vale para  $x$  grande y la relación de normalización se llega a

$$\sum_i [MA_i \ln(MA_i)! - MA_i] = M \sum A_i \ln(MA_i) - M \quad , \quad (\text{A.14})$$

donde se ha usado la relación de normalización  $\sum_i A_i = 1$

$$\ln[\prod_i (MA_i)!] = M \ln(M) - M + M \sum_i A_i \ln(A_i) \quad , \quad (\text{A.15})$$

con ésto la entropía se simplifica un poco, además  $\ln(M!) = M \ln(M) - M$

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} = & p \sum_{\mathbf{i}} x_{\mathbf{i}}^{(s)} \ln(x_{\mathbf{i}}^{(s)}) + q \sum_{\mathbf{i}} x_{\mathbf{i}}^{(i)} \ln(x_{\mathbf{i}}^{(i)}) \\ & - \gamma_s \sum_{ij} y_{ij}^{(s)} \ln(y_{ij}^{(s)}) - \gamma_m \sum_{ij} y_{ij}^{(m)} \ln(y_{ij}^{(m)}) - \gamma_i \sum_{ij} y_{ij}^{(i)} \ln(y_{ij}^{(i)}) \\ & + (\alpha - \gamma) \ln(M!) + (\ln(M!))(\gamma_s + \gamma_m + \gamma_i - \alpha_s - \alpha_i) \quad , \quad (\text{A.16}) \end{aligned}$$

el último término vale cero, por lo tanto la expresión final para la entropía para un a sola de las copias del ensamble o sistema es

$$\begin{aligned} \frac{S}{Mk_B} = & p \sum_{\mathbf{i}} \mathcal{L}(x_{\mathbf{i}}^{(s)}) + q \sum_{\mathbf{i}} \mathcal{L}(x_{\mathbf{i}}^{(i)}) \\ & - \gamma_s \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(s)}) - \gamma_i \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(i)}) - \gamma_m \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}^{(m)}) \quad , \quad (\text{A.17}) \end{aligned}$$

donde  $\mathcal{L}(v) = v \ln v - v$ . Ésta es la expresión para la entropía en este desarrollo. Una descripción en detalle para los cúmulos de tamaño finito arbitrario se puede ver en la referencia 28.

# Apéndice B

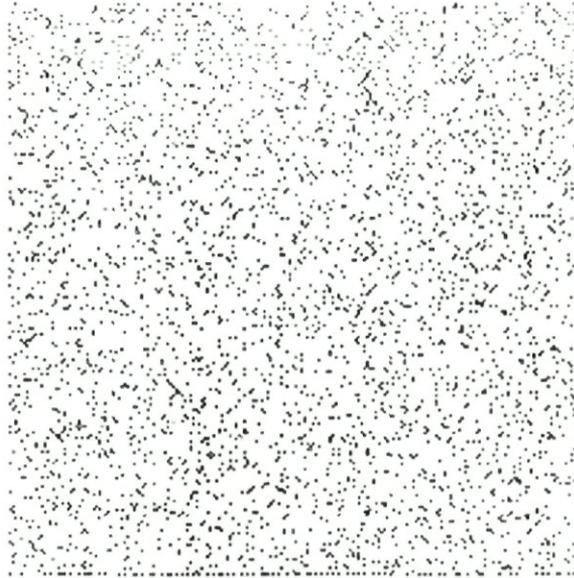
## Simulación con CVM

En este apéndice mostramos como se realiza la simulación en CVM. La simulación es una forma de hacer visible el comportamiento magnético del sistema recurriendo al diseño de gráficas, las cuales indican los estados de espín de cada sitio del sistema. Por mayor facilidad de visualización de trabajo algebraico realizamos la simulación para un red bidimensional de espines y tomamos la convención donde los puntos negros indican que el estado de espín del punto es hacia abajo y el punto blanco el estado de espín es hacia arriba. Así para una temperatura menor a la temperatura de Curie, el sistema aún se conserva ordenado con la mayoría de los espines hacia arriba. Esto significa que los puntos blancos superan a los negros, y a medida que la temperatura aumenta, los puntos negros empiezan a igualar a los puntos blancos del sistema. Esto lo vemos en las graficas para distintas temperaturas; la temperatura crítica de este sistema es 2.75 y la medida es  $200 \times 200$  puntos.

En el modelo usado en esta tesis tenemos 3 tipos de probabilidades de pares. Simularemos el sistema de la siguiente forma: cuando se ha elegido un punto del sistema; el punto vecino se encuentra unido a éste por un par, el estado de espín sólo tiene dos posibilidades, es decir que este hacia arriba o bien hacia abajo. De aquí que probabilidad que este hacia arriba; el punto es

$$P_1 = \frac{y_{i1}}{y_{i1} + y_{i2}} \quad P_2 = \frac{y_{i2}}{y_{i1} + y_{i2}} \quad (\text{B.1})$$

donde  $i$  es el estado de espín del punto vecino unido por el par. El hecho que aparezca el denominador  $y_{i1} + y_{i2}$  es sólo para que las probabilidades se encuentren normalizadas.



**Figura:** Figura que muestra la simulación para  $200 \times 200$  y  $T = 2.5$ .

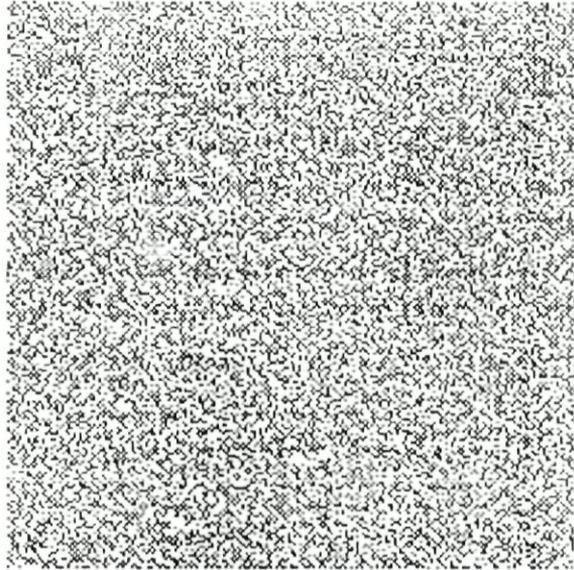
El caso anterior es válido cuando sólo se conoce el estado de espín de un vecino. Cuando ya se conocen dos vecinos la situación cambia ya que se dan dos tipos de combinaciones, *i.e* se debe tener que los pares que unen al punto con sus vecinos indiquen el estado de espín hacia arriba o hacia abajo. La probabilidad de que ocurra este evento es

$$P_1 = \frac{y_{i1}}{P^{total}} \quad P_2 = \frac{y_{i2}}{P^{total}} \quad (B.2)$$

donde  $i$  es el estado de espín de un vecino y  $j$  es el estado de espín del otro vecino.

$P^{total}$  es el factor que normaliza las probabilidades, usando este hecho el factor de normalización es

$$P^{total} = y_{i1}y_{j1} + y_{i2}y_{j2} \quad (B.3)$$



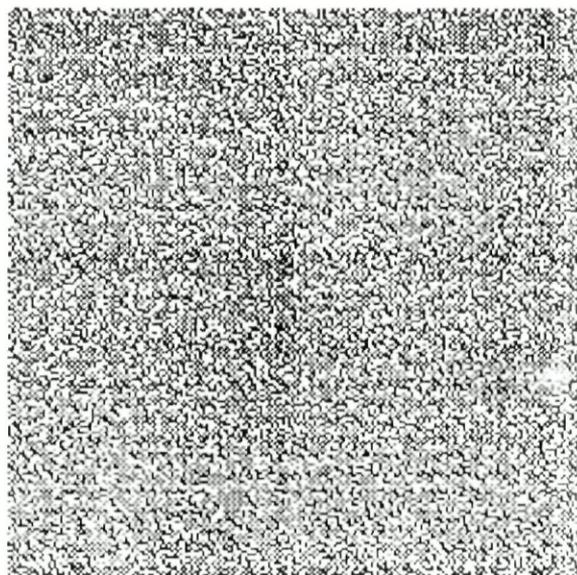
**Figura:** Figura que muestra la simulación para  $200 \times 200$  y  $T = 2.8$ .

Como hemos realizado la simulación hemos tenido el cuidado de que sólo aparecieran probabilidades de estos dos tipos, se podría dar el caso de conocer el estado de espín de 3 vecinos más próximos al sitio y la probabilidad sería dada por la relación

$$P_1 = \frac{y_{i1} y_{j1} y_{l1}}{\sum_{s=1,2} y_{is} y_{js} y_{ls}} \quad (\text{B.4})$$

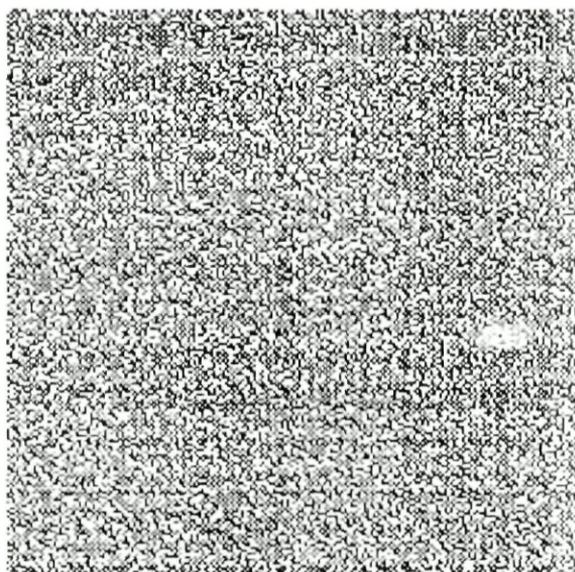
donde los índices  $i$ ,  $j$  y  $l$  indican los estados de espín de los vecinos más próximos al punto.

A la probabilidad que contiene la información acerca del o los vecinos de un punto le llamamos probabilidad reducida y da una correlación entre los vecinos aún sitio, hace que el estado de espín dependa de sus vecinos. En el modelo usado en esta tesis permite interacciones entre los vecinos más cercanos. Sí se tuviera un modelo en el cual se tomaran interacciones a más



**Figura:** Figura que muestra la simulación para  $200 \times 200$  y  $T = 3.0$ .

largo alcance digamos a segundos vecinos la visualización del sistema sería un poco más cercana a la real.



**Figura:** Figura que muestra la simulación para  $200 \times 200$  y  $T = 3.0$ .

largo alcance digamos a segundos vecinos la visualización del sistema sería un poco más cercana a la real.

# Bibliografía

- [1] Proceedings of Seventh International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, (ISSPIC7), Kobe, Japan, September 14–16, (1994), *Surface Review and Letters* **3**, (1996).
- [2] D.M. Cox, D.J. Trevor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing y A. Kaldor, *Phys. Rev. B* **32**, 7290 (1985).
- [3] W.A. de Herr, P. Milani, A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 488 (1990).
- [4] J.P. Bucher, D.C. Douglas, P. Xia, B. Haynes, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3052 (1991); J.P. Bucher, en *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals*, editado por P. Jena, S.N. Khanna, y B.K. Rao (Klewer Academic Publishers, Dodrecht, 1992), p. 799.
- [5] G.M. Pastor, J. Dorantes Dávila, K.H. Bennemann, *Phys. Rev. B* **40**, 7642 (1989).
- [6] P.J. Jensen, K.H. Bennemann, *Z. Phys. D* **21**, 349 (1991).
- [7] J. Merikowski, J. Timonen, M. Manninen, P. Jena, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 938 (1991).
- [8] J.L. Morán López, K.H. Bennemann, J.M. Montejano Carrizales, F. Aguilera Granja, *Solid State Commum* **88**, 101 (1993); *New Trends in Magnetism, Magnetic Materials, and Theirs Applications*, editado por J.L. Morán López, J.M. Sanchez, (Plenum Press, New York, 1994) p. 47.
- [9] F. Aguilera Granja, J.L. Morán López, J.M. Montejano Carrizales, *Surf. Sci.* **326**, 150(1995).

- [10] P. A. Lindgård, P.V. Hendriksen, *New Trends in Magnetism, Magnetic Materials, and Theirs Applications*, editado por J.L. Morán López, J.M. Sánchez, (Plenum Press, New York, 1994), p. 37.
- [11] I.M.L. Billas, J.A. Becker, A. Châtelain, W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4067 (1993); I.M. Billas, Châtelain, Heer, *Science* **256**, 1682 (1994).
- [12] S.E. Aspel, J.W. Emmert, J. Deng, L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* en prensa (1996).
- [13] L. M. Falicov, D. T. Pierce, S. D. Bader, R. Gronsky, K. B. Hathaway, H. J. Hopster, D. N. Lambeth, S. S. P. Parkin, G. Prinz, M. Salamon, I. K. Schuller, R. H. Victoria *J. Mater. Res.*, **5**, 1299, Jun 1990.
- [14] S. Kobe, *Memorias del IX Taller Sur de Física del Estado Sólido* Pag. 1, 1995.
- [15] R. Kikuchi, *Phys. Rev.* **81**, 988 (1951).
- [16] H. A. Bethe, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **150**, 552 (1935).
- [17] W. Hellenthal, *Z. für Physik* **170**, 303 (1962).
- [18] K. Binder, H. Rauch, V. Wildpaner, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 391 (1970).
- [19] A.M. Ferrenberg, D.P. Landau, *J. Appl. Phys.* **70**, 6215 (1991).
- [20] D.P. Landau, *Phys. Rev. B* **14**, 255 (1976; *Finite Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems* ,) editado por V. Privman, (World Scientific, Singapore, 1994) p. 225.
- [21] E. Ising, *Z. phys.* **31**, 253 (1925).
- [22] W.L. Bragg, E.J. Williams, *Proc. R. Soc. A.* **145**, 69 (1934).
- [23] R. Kikuchi, *Acta Metall.* **25**, (1977).
- [24] R. Kikuchi, *Chem. Phys.* **66**, 3352 (1977); *Chem. Phys.* **65**, (1976).
- [25] J.M. Montejano Carrizales, J.L. Morán López, *Nanostructures Materials* **1**, 397 (1992); J.M. Montejano Carrizales, F. Aguilera Granja , J.L. Morán López, enviado a *Z. Physics*

- [26] Mackay, A. L. *Acta Cryst.* **15**, 916 (1962).
- [27] S.A. Nepijko, R. Wiesendanger, *Europhys. Lett.* **31**, 568 (1995).
- [28] H. Sato, A. Arrott, R. Kikuchi, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 19 (1959).
- [29] F. Aguilera Granja, J.L. Morán López, J.M. Sanchez, *CAM-94 Physics Meeting*, editado por A. Zepeda (AIP Conference Proceeding 342, 1995), p. 233.
- [30] H.W.J. Blote, A. Compangner, and Hoogland, *Physica A* **141**, (1987).
- [31] R. Kikuchi, *Prog. Theor. Phys. Supplement* **115**, 1 (1994).
- [32] D. Weller, S.F. Alvarado, W. Gudat, K. Schröder, M. Campagna, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1555 (1985).