

T.S-148



UNIVERSIDAD DE SEVILLA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA
CONDENSADA

*Estudio termodinámico de la
transición de fase inconmensurable-
conmensurable en los cristales
 Rb_2ZnCl_4 y Rb_2CoCl_4*

Memoria presentada por JOSÉ MARÍA MARTÍN OLALLA
para optar al grado de DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS

TS-148

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
FACULTAD DE FÍSICA
BIBLIOTECA
Apdo. 1065
Avda. Reina Mercedes, s/n.
41012 - SEVILLA

Sevilla a 28 de noviembre de 1997

Para cualquier consulta relacionada
con mi tesis doctoral, diríjase a la
Administración de Biblioteca de la Facultad
de Física que se ponga en contacto
conmigo antes de prestar cualquier
ejemplar de tesis aquí
depositado.

~~José M^o Martín Olalla~~

José M^o Martín Olalla
Ext. 194
olalla@cica.es

T.S-148

Queda registrada esta Tesis Doc
al folio 64 número 95 del
correspondiente.

Sevilla, 24 SET. 1997

El Jefe del Negociado de Tesis,

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

*Estudio termodinámico de la transición de
fase inconmensurable-commensurable en
los cristales Rb_2ZnCl_4 y Rb_2CoCl_4*

JOSÉ MARÍA MARTÍN OLALLA



SEVILLA * MCMXCVII

LBS
980585

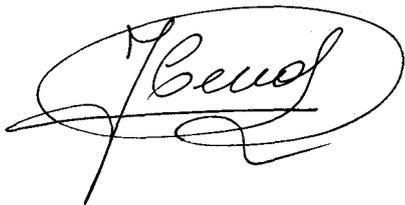
Don Saturio Ramos Vicente, profesor titular del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla,

y

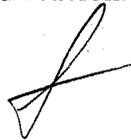
Don Jaime del Cerro González, catedrático del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICAN QUE: el trabajo de investigación que se adjunta y titula *Estudio Termodinámico de la Transición de Fase Inconmensurable-Commensurable en los Cristales Rb_2ZnCl_4 y Rb_2CoCl_4* , constituye la Memoria presentada por **don José María Martín Olalla** para aspirar al grado de *doctor en Ciencias Físicas*, y ha sido realizado bajo nuestra dirección en el *Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla*.

Para que conste, expedimos y firmamos esta certificación.



Dr. D. Jaime del Cerro González



Dr. D. Saturio Ramos Vicente

En Sevilla, a veintitrés de septiembre de mil novecientos noventa y siete

... a mis padres, hermanos y familia

Agradecimientos

Son muchas personas las que, de una u otra forma, han colaborado en la conclusión de este proyecto. Los agradecimientos expresan, con sinceridad, que la investigación es una empresa imposible si se aborda individualmente. Y, en este mundo individualista, no poco egoísta, unas líneas sirven para alabar el trabajo en equipo y la colaboración desinteresada. Quizá, estos días de vorágine -los agradecimientos siempre se dejan para el final- favorezcan el olvido o la concisión pero el sentimiento de gratitud permanece.

A Saturio, quien siempre ha sabido estimularme y cuyo esfuerzo y dedicación valoro de forma especial

A Jaime, por la oportunidad que me dio de trabajar en este grupo de investigación y la ayuda que ha supuesto estos años

A Carmen, por las muchas discusiones y el apoyo que me ha expresado en este tiempo

A Justo, por sus consejos siempre agudos

A Javier, que en el último año ha colaborado eficazmente

A Meli por su trabajo siempre puntual y, especialmente, a Monte

A Adela y a Fátima que gestionan y resuelven, siempre, cualquier problema

A Arkadii por las múltiples ideas que nos aportó

A Ekhard por las acertadas discusiones que mantuvimos

Al resto de los miembros del departamento y de la facultad cuya convivencia hace más agradable la investigación

A Pilar, por buscar y encontrar los artículos, alguno sin siquiera pedirlo

A Pablo, José Luis y Enrique cuyo trabajo en el taller es siempre fundamental para terminar un trabajo experimental

A Manolo, por su ayuda con los ordenadores

A Vladimir Dvorak y a Premysl Vanek, por las muestras que nos suministraron

A David, por su ayuda para preparar las muestras

A Pablo, porque, sin duda, fotocopiará estas líneas en tiempo récord

A Marta, quien supo dar consejos en momentos difíciles

a mis amigos todos,

y a mi familia, porque la tesis no sólo se gana en el departamento.

ÍNDICE

CAPÍTULO I *Introducción* 19

§*Las fases estructuralmente inconmensurables* 23

§*La teoría fenomenológica de la familia de cristales*

A₂BX₄ 31

- *El potencial termodinámico* 33
- *La aproximación PMA* 38
- *Propiedades físicas de la solución* 43
- *La susceptibilidad y el calor específico* 50
- *Propiedades de un sistema de paredes de dominio interaccionantes* 54

§*Estudios experimentales en la familia de cristales*

A₂BX₄ 62

- *Medidas calorimétricas* 62
- *Medidas dieléctricas. Histéresis global* 65
- *Medidas de la birrefringencia* 78
- *Estudios microscópicos* 82

§Conclusiones 88

CAPÍTULO II *Dispositivo experimental* 91

§La célula calorimétrica 91

- Medida del calor específico 99
- Medida del flujo de calor 104
- Experiencias de relajación 110

§La célula dieléctrica 112

CAPÍTULO III *Estudio del cristal Rb_2ZnCl_4* 117

§Estudio simultáneo del calor específico y la susceptibilidad 122

- Análisis de la curva de susceptibilidad 125
- Análisis del calor específico 127
- Análisis teórico de las anomalías de susceptibilidad y calor específico 129
- Estudio simultáneo de la susceptibilidad y el calor específico 150

§Estudio simultáneo del calor latente y la susceptibilidad 155

- *Análisis de la susceptibilidad 156*
- *Estudio del calor latente 158*
- *Interpretación teórica de los resultados 166*
- *Análisis comparativo del calor latente y la susceptibilidad 180*

§Estudio de la influencia del campo eléctrico 184

CAPÍTULO IV *Estudio del cristal Rb₂CoCl₄* 195

§Medida simultánea del calor específico y la susceptibilidad 197

- *Análisis de la susceptibilidad 197*
- *Análisis del calor específico 201*
- *Comparación de los datos de susceptibilidad y de calor específico 205*

§Medida simultánea del calor latente y susceptibilidad 207

CAPÍTULO V *Análisis comparativo de nuestras experiencias* 211

§Envejecimiento dieléctrico del cristal Rb_2ZnCl_4 purificado 212

§Influencia de defectos puntuales 224

- *Susceptibilidad* 224
- *Calor específico* 229
- *Calor latente* 230

CAPÍTULO VI *Estudio de la estabilidad en la fase conmensurable* 235

§Estudio dinámico: influencia dT/dt en la medida de la susceptibilidad en la fase conmensurable 236

§Estudio estático: relajación isoterma en la fase conmensurable 247

Conclusiones 261

APÉNDICE A *Relación entre el modelo de paredes de dominio y el potencial de Landau* 265

APÉNDICE B *Influencia de la temperatura en los coeficientes del potencial* 269

APÉNDICE C *Índice de Referencias* 273

APÉNDICE D *Índice de figuras* 279

APÉNDICE E *Índice de tablas* 293

CAPÍTULO I *Introducción*

La palabra *incommensurable* significa que *no puede ser medido o no tiene medida*. Este significado se contradice con la esencia misma de la Física que pretende no sólo *medir*, sino interpretar correctamente lo medido. El uso de la palabra *incommensurable* en la Física moderna tiene que ver con el significado que se le dio en la Matemática.

Los matemáticos utilizaron este concepto para referirse a un par de magnitudes que no podían *medirse* a la vez. Consideremos como ejemplo, el primer par *incommensurable* conocido: el *lado de un cuadrado* (L) y su *diagonal* (d). Fue la escuela de Pitágoras la que descubrió que era imposible encontrar dos números naturales cuyo cociente fuese la razón entre estas magnitudes, es decir:

$$\frac{d}{L} = \sqrt{2} \neq \frac{M}{C} \quad (1.1)$$

Así, $\sqrt{2}$ fue el primer número *irracional* de la historia y se diferenciaba mucho de los números comunes en la época pitagórica, naturales o racionales. En aquel tiempo podía deducirse, fácilmente,† que un segmento de

longitud $\sqrt{2}$ era mayor que un segmento de longitud unidad. Por ejemplo, se construye un cuadrado cuyo lado sea la unidad y se traza un arco de circunferencia de radio igual a la diagonal; basta con poner la punta del compás en un vértice del cuadrado y la otra punta en su opuesto. La intersección del arco con cualquiera de las prolongaciones de los lados del cuadrado demuestran claramente que $\sqrt{2}$ es mayor que la unidad. Poco más puede hacerse; *no puede medirse*, con regla y compás, la longitud de la diagonal del cuadrado en unidades del lado ya que ello requiere un número infinito de operaciones. El motivo es que $\sqrt{2}$ tiene un número infinito de decimales cuyas cifras se distribuyen aleatoriamente y que no pueden determinarse, completamente, mediante operaciones geométricas.† Es en este sentido que se dice que el lado de un cuadrado y su diagonal son (mutuamente) *incommensurables*: si se sabe la longitud del lado no se conoce el de la diagonal, o si se sabe la longitud de la diagonal no se sabe la longitud del lado.

De esta forma el concepto *incommensurable*, resumido en la fórmula (1.1), se trasladó a la Física aunque con un matiz importante: en la Matemática es imposible medir $\sqrt{2}$ *exactamente*; en la Física puede determinarse su valor aproximado. Es por esto, que una magnitud *incommensurable*, a pesar del significado de la palabra, tiene sentido en la Física y sobre ella se puede experimentar y especular.

†. En la Geometría Clásica sólo puede usarse un compás, para transportar ángulos y distancias y trazar curvas, y una regla, trazar rectas.

†. Por supuesto, un número racional tiene un número finito de decimales o, de lo contrario, repite un patrón fijo a partir de una cifra decimal.

La palabra *incommensurable* apareció en la Física del Estado Sólido cuando se demostró que existían sólidos cristalinos, es decir con una red periódica perfecta, en los que algunas de sus propiedades estaban moduladas en una o varias direcciones de tal forma que su periodo era *incommensurable* con el periodo de la red del cristal. Es decir:

$$\frac{q_{red}}{q} \neq \frac{M}{C} \quad (1.2)$$

El cristal que posee una propiedad de estas características se dice que presenta una *fase incommensurable* o, simplemente, es *incommensurable*. Conviene aclarar que, en (1.2), q_{red} se refiere a una componente del vector de ondas de la red cristalina; esta ecuación se verifica usualmente en una componente (*incommensurabilidad unidimensional*) pero nada impide que se verifique en dos o en las tres componentes del vector de ondas de la red.

Como veremos a continuación, las propiedades macroscópicas de una magnitud incommensurable presentan las características propias de un parámetro de orden aunque su origen local puede ser diferente. Así, se conoce cristales que poseen polarización, magnetización, densidad de carga, densidad de masa, posiciones de átomos etc., localmente moduladas en una dirección y que son incommensurables respecto de la red del cristal. La modulación de estas propiedades aparece por debajo de una temperatura de forma que existe una transición desde una fase, que podemos llamar normal, a la fase incommensurable. Como veremos, esta transición de fase tiene una propiedades muy particulares que son objeto de estudio en este trabajo.

Sin ningún género de duda, la consecuencia más importante de la existencia de una propiedad inconmensurable es que la propiedad fundamental de la materia cristalina, esto es la simetría traslacional, se destruye. Sin embargo esta destrucción no es severa y se mantiene una estructura con orden de largo alcance. Así, las fases inconmensurables se presentan como estructuras intermedias entre las fases cristalinas y la materia amorfa.

La primera evidencia de la existencia de fase inconmensurables se tiene cuando se estudió el patrón de difracción de algunos cristales. El patrón de difracción es una de las propiedades físicas más sensibles a la simetría traslacional de una sustancia. En la materia cristalina, se obtiene puntos perfectamente definidos y conocidos; por contra, la materia amorfa no interacciona con el haz incidente ya que no tiene ningún tipo de periodicidad de largo alcance. Los patrones de difracción de los 32 grupos cristalográficos son bien conocidos y se caracterizan por una serie de tres índices enteros $\{hkl\}$ que señalan las propiedades espaciales de cada una de las direcciones del cristal y que se denominan índices de difracción.

En 1931, se observó que el patrón de difracción de un mineral, conocido como *calaverita*, AuTe_2 , no podía clasificarse dentro de los conocidos, debido a la existencia de unos picos de intensidad pequeña, *picos satélites*, que diferenciaban el patrón de estos materiales de los convencionalmente conocidos. La explicación de este fenómeno necesitó de varios años para ser completada y sólo pudo hacerse con la hipótesis, antes expresada, de que el cristal pierde su periodicidad espacial debido a la aparición de una propiedad *inconmensurable* con la red.

Esta prueba experimental es la que mejor indica el carácter inconmensurable de una fase cristalina. Sin embargo, estas fases tienen muchas otras propiedades singulares que han sido objeto de estudio en la última mitad de siglo y que aún hoy, necesitan de una explicación correcta.

§ Las fases estructuralmente inconmensurables

La existencia de fases inconmensurables que provengán de desplazamiento atómicos es fácil de entender con razonamientos de dinámica reticular. Consideremos inicialmente^[1] el caso simple de la figura 1 en la que se observa una estructura muy simétrica, compuesta de dos subredes entrelazadas. La simetría de la estructura incluye un eje de rotación 4 perpendicular al plano dibujado y cuatro planos de reflexión que coinciden con los dos lados perpendiculares de los rectángulos y sus dos diagonales; la base de la estructura es un átomo blanco, en la posición (0,0) y un átomo negro en la posición (1/2,1/2).

Es bien conocido que la simetría de esta estructura puede romperse por la variación de la temperatura. Esta ruptura puede hacerse de diferentes formas e implica, esencialmente, un desplazamiento relativo de los átomos de una subred respecto de los otros.

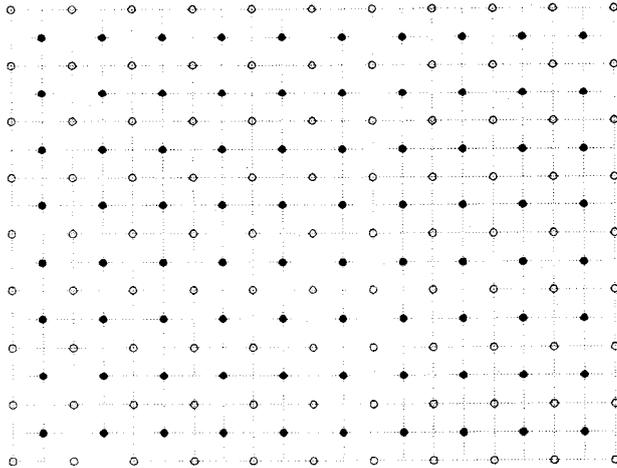


FIGURA 1 Modelo de dos redes cuadradas entrelazadas. Los elementos de simetría del sistema son un eje de rotación 4 vertical y cuatro planos de reflexión correspondientes a los lados y diagonales de los rectángulos.

Una de las formas de realizar esta ruptura es el desplazamiento como un todo de la subred blanca respecto de la subred negra formando la estructura de la figura 2. Sin entrar en el origen de este desplazamiento, lo único importante es la pérdida de algunos elementos de simetría y la invarianza del volumen de la celda unidad y el número de átomos por

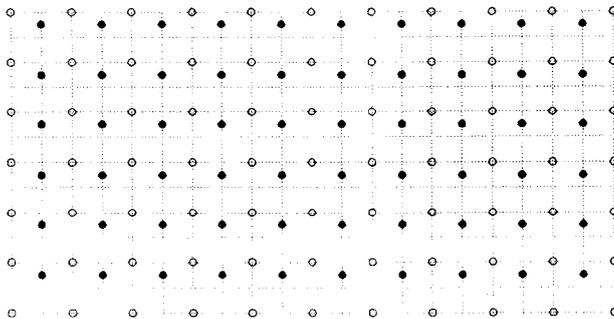


FIGURA 2 Modelo de la figura 1 después de un desplazamiento vertical de todos los átomos de la subred blanca respecto de los de la negra.

celda unidad. Los elementos que se pierden son el eje de rotación 4 y tres de los planos de reflexión; únicamente permanece el plano de reflexión que es paralelo al desplazamiento: el volumen de la celda unidad se mantiene y su base sigue siendo un átomo blanco, en la posición (0,0) y otro negro, ahora en la posición $(1/2, 1/2+p)$, siendo p el desplazamiento producido.

En el esquema de la teoría de transiciones de fase de Landau el parámetro de orden que determina el cambio de una estructura a otra es el vector desplazamiento o cualquier propiedad física que se relacione con él como pudiera ser la polarización.

Otra posibilidad es que la estructura de la figura 1 se rompa por la formación de lo que se conoce como *onda de desplazamiento*; en este caso la subred blanca no se desplaza como un todo respecto de la negra sino que su desplazamiento está modulado de acuerdo con la posición del átomo en la red; así, puede ocurrir que unos átomos se desplacen verticalmente hacia arriba y otros hacia abajo alternativamente. En la figura 3 se observa un desplazamiento de este tipo que provoca la pérdida de más elementos de simetría; en este caso, el eje de rotación 4 de la estruc-

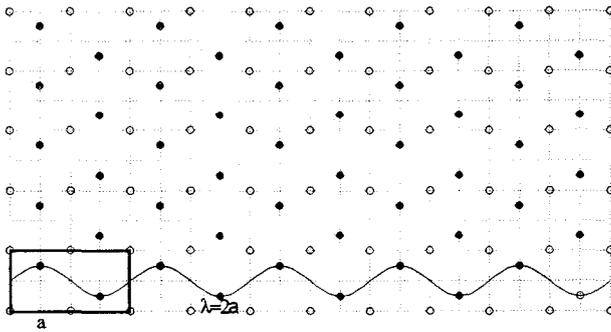


FIGURA 3 *Distorsión de una estructura simétrica por la aparición de una onda de desplazamiento de longitud de onda igual a dos veces el periodo de la red. Aunque la subred negra se modula en la dirección horizontal la estructura es periódica: la celda sombreada se repite indefinidamente en las dos direcciones del plano.*

tura de la figura 1 se convierte en un eje 2. El desplazamiento discreto de los átomos de la subred negra puede representarse, hipotéticamente, por una función continua de la posición:

$$a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + p \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right)\right) \quad (1.3)$$

Por tanto, la onda de desplazamiento que se ha producido en este ejemplo tiene una longitud de onda que es el doble del tamaño de la celda unidad, lo que provoca que se repita la celda destacada en la figura 3, que pasa a ser la celda unidad de la estructura. Hablando en términos de la red recíproca, el vector de ondas de la distorsión ($q=2\pi/\lambda=\pi/a$) se sitúa justamente en el límite de la primera zona de Brillouin. La amplitud (p) y la fase (cero en la figura) de la coordenada normal correspondiente al vector de ondas $q=\pi/a$ pueden tomarse como el parámetro de orden en la teoría de Landau de las transiciones de fase.

Desde el punto de vista de la dinámica reticular la posibilidad de este cambio de estructura se relaciona directamente con la relación de dispersión, $\omega(\mathbf{k})$, de los modos normales de vibración de la red. Las transiciones de fase estructurales pueden interpretarse como la anulación, a una temperatura dada, de la frecuencia de un modo normal, que recibe el nombre de *soft-mode* o modo suave. En el modelo estudiado el *soft-mode* se encuentra en el extremo de la primera zona de Brillouin lo cual provoca una serie de propiedades singulares en esta distorsión. La más importante de ellas es que tanto el volumen de la celda unidad como el número de constituyentes por celda unidad varía; en el caso de la figura 3 el volumen de la celda unidad y el número de constituyentes se duplican como se observa fácilmente. Sin embargo, a pesar de la formación de la onda de distorsión la periodicidad de la red no se pierde, precisamente porque la longitud de onda de la distorsión es un múltiplo del tamaño de la red. Generalmente, esta estructura permanece inalterada con la variación de la temperatura y se dice que la distorsión está *congelada*. En general, para temperaturas mayores que una determinada la fase estable es la de la figura 1 y para temperaturas menores que esa, la fase estable es la de la figura 3.

Surge la posibilidad de extender el razonamiento anterior al caso en que el *soft-mode* se produzca en un valor de k arbitrario no coincidente con ningún punto especial de la red recíproca. La longitud de onda de la distorsión será arbitraria y no tiene porqué ser un múltiplo del parámetro de la red; la estructura está tan distorsionada que no es posible encontrar una celda que se repita periódicamente en todas las direcciones y se dice que es *inconmensurable*.

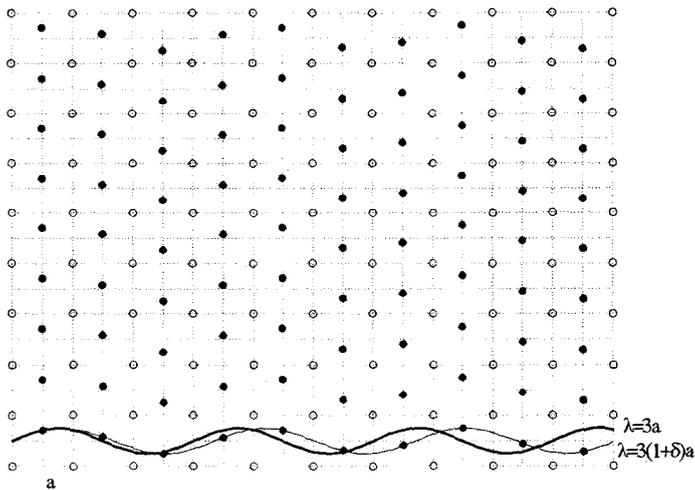


FIGURA 4 Distorsión de una estructura simétrica por la aparición de una onda incommensurable con el parámetro de la red: la periodicidad de la subred negra (λ) es distinta de la de la subred blanca (a) y no existe ningún elemento de la estructura que se repita indefinidamente en las dos direcciones del plano. La línea fina representa la distorsión incommensurable mientras que la línea gruesa representará una onda con una longitud de onda commensurable ($\lambda=3a$) y próxima a la de la línea continua.

El significado de la palabra incommensurable ha de tomarse en su acepción matemática: *existen dos magnitudes, el periodo de la red blanca y el de la onda de modulación de la subred negra, que son mutuamente incommensurables porque no existe otra magnitud que sea, al mismo tiempo, divisor exacto, de cada una de ellas*. Es decir no pueden encontrarse dos números naturales m y n tales que $\lambda = a \cdot m/n$. Esta propiedad implica la pérdida de la periodicidad espacial como se observa en la figura 4, en la que la longitud de la onda de distorsión es próxima a $3a$. El desplazamiento de los átomos de la subred negra puede representarse por la función:

$$a\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + p \sin\left(\frac{2\pi x}{3a(1+\delta)}\right)\right) \quad (1.4)$$

El aspecto más importante de las fases inconmensurables es, sin duda, la pérdida de la periodicidad espacial.^[2] Este hecho ocurre a lo largo de una dirección (como en el ejemplo de la figura 4) o en varias direcciones simultáneamente, y representa un cambio radical respecto de las propiedades fundamentales de la materia cristalina ordenada. No puede decirse que la estructura inconmensurable sea desordenada puesto que los átomos de la subred negra no se disponen de forma aleatoria sino atendiendo a una distribución concreta que, además, es periódica; pero tampoco puede considerarse ordenada debido a la pérdida de un elemento unidad que se repita en todas las direcciones; es una estructura híbrida en la que de alguna forma se mantiene el carácter ordenado del sólido cristalino. Esto provoca que algunas propiedades físicas de las estructuras inconmensurables no se correspondan ni con las de la materia cristalina ni con las de la materia amorfa; en particular, el diagrama de difracción de una fase inconmensurable es muy parecido al de la materia cristalina y se diferencia sólo en la existencia de *picos satélites* correspondientes a la interacción de la partícula incidente con la longitud de onda de la distorsión; † por supuesto el patrón de difracción de una estructura inconmensurable es muy diferente del correspondiente a la materia amorfa.

Que el vector de ondas de la distorsión tenga un valor arbitrario dentro de la primera zona de Brillouin implica otra propiedad importante:^[3] puede esperarse su deriva de un valor arbitrario a otro puesto que la estructura de la red no varía cualitativamente. Entonces, la onda no tiene porqué estar congelada sino que su longitud de onda varía con la temperatura. Al moverse q por el espacio de la primera zona de Brillouin ocurre

†. Estos picos satélites son la prueba experimental más evidente de la existencia de fases inconmensurables.

que, en un momento dado, es posible encontrar dos números naturales m, n tales que $q = m/n \pi/a$; es decir que la longitud de la onda de distorsión se vuelve conmensurable con el período de la red. Al llegar a este valor, sí se produce una diferencia cualitativa en la red del cristal: pasa de ser un cristal inconmensurable a uno conmensurable y tener una periodicidad espacial fija, como la de la figura 3. Una vez que q ha alcanzado este valor conmensurable permanece en él, congelado, conforme se disminuye la temperatura. Esta transición se denomina *inconmensurable-conmensurable* y presenta unas características muy particulares dadas las propiedades de las dos fases implicadas.

Las transiciones anteriormente explicadas se deben a fenómenos relacionados con la dinámica reticular; los sistemas que presentan una fase inconmensurable de estas características se denominan *fases cristalinas estructuralmente inconmensurables (structurally incommensurate crystal phases)*.^[2] Esta no es la única forma de aparición de una fase inconmensurable en un sistema físico, pero sin duda es la más estudiada.

Antes de introducirnos en el formalismo teórico conviene recordar la secuencia térmica en que se suceden este tipo de estructuras inconmensurables.^[4] La mayoría de estos materiales presenta una fase de mayor simetría a temperaturas suficientemente altas. A una temperatura dada la fase simétrica se rompe por la aparición de una distorsión inconmensurable parecida a la de la figura 4. En esta distorsión está claramente presente su carácter periódico y senoidal y por ello se suele denominar esta zona como de *régimen senoidal*. Conforme se baja la temperatura la onda de distorsión se ve afectada por la contribución de más armónicos (modos normales) que dan lugar a la formación de una estructura cuasi-periódica de zonas conmensurables (en el sentido que se expresa en la figura 3) separadas por paredes finas inconmensurables. Conforme se

disminuye la temperatura el tamaño de las regiones conmensurables aumenta hasta que, idealmente, una zona conmensurable ocupa todo el tamaño del cristal que, por tanto, vuelve a una fase conmensurable. En esta fase conmensurable, un volumen de celda unidad es un múltiplo entero de la celda unidad de la fase más simétrica.

Como es habitual en las transiciones de fase estructurales, la pérdida de elementos de simetría que dan lugar a la fase no simétrica implica la posibilidad de la formación de dominios diferentes en esta fase. Además, puede suponer la aparición de propiedades físicas como la ferroelectricidad o la ferroelasticidad.

§ La teoría fenomenológica de la familia de cristales A_2BX_4

De toda la variedad de materiales que exhiben transiciones de fases estructuralmente inconmensurables, el grupo más importante lo forma la familia de cristales A_2BX_4 ; cerca del 40% del total de materiales conocidos que exhiben fases inconmensurables corresponden a un compuesto de este tipo.^[2] En estos compuestos A es un metal monovalente (usualmente rubidio, cesio o potasio) o bien algún radical complejo monovalente como por ejemplo el radical amonio (NH_4^+); BX_4 puede ser un complejo de coordinación formado por metales como el cinc, cobalto, mercurio etc. y un halógeno; o bien puede ser un compuesto de oxígeno

como wolfratos (WO_4^-), selenatos (SeO_4^-) o similares. El material prototipo de esta familia es el *selenato de potasio*, K_2SeO_4 , mientras que el más estudiado en la literatura científica es el *tetraclorocincato de rubidio*, Rb_2ZnCl_4 . En el estudio siguiente nos referiremos a las propiedades de los cristales de la familia del K_2SeO_4 .

La estructura de estos materiales, a una temperatura suficientemente alta, es ortorrómbica con un eje pseudo-hexagonal, el grupo espacial es el Pnam ($c > a > b$; $c/b \approx \sqrt{3}$). Esta estructura es paraeléctrica y paraelástica y se corresponde al tipo de estructura $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$.

A una cierta temperatura (T_1) se produce una transición de fase continua que crea una modulación incommensurable de la estructura a lo largo del eje pseudo-hexagonal (a). El vector de onda de la modulación se representa por:

$$q = (1 - \varphi) \frac{a^*}{3} \quad (1.5)$$

a^* es el vector fundamental de la red recíproca y φ es una función suave de la temperatura denominada *misfit parameter* y que determina el carácter incommensurable de la nueva fase.

Conforme se disminuye la temperatura el valor de φ se hace cada vez menor hasta que a una temperatura determinada la fase se vuelve commensurable al anularse el valor de φ . Esta transición no está suficientemente explicada en la actualidad y ciertas discrepancias pueden encontrarse entre los modelos teóricos y los resultados experimentales como veremos en este trabajo.

La distorsión de la fase conmensurable tiene un vector de ondas igual a $q_c = a^*/3$ de forma que el volumen de la celda unidad se triplica. La fase conmensurable es ortorrómbica con un grupo espacial $Pna2_1$ y presenta ferroelectricidad a lo largo del eje c . Si se sigue disminuyendo la temperatura, se observan, en algunos materiales, nuevas transiciones de fases hacia grupos de más simetría menor como el monoclinico o triclinico.

El potencial termodinámico

Una de las formas de abordar, teóricamente, el problema de la formación de fases inconmensurable es la aplicación de teorías fenomenológicas como la de Landau. Para estudiar este problema dentro de la teoría de Landau se hace necesario construir el potencial termodinámico que dependerá, microscópicamente, de la posición a lo largo del eje de modulación. Se define entonces un potencial termodinámico F y una densidad de potencial termodinámico, f tal que:^{[4][5][6]}

$$F = \int f dx \quad (1.6)$$

La densidad de potencial f^\dagger se construye de forma que sea invariante respecto de las operaciones de simetrías del grupo de la fase simétrica^[5] y de forma que contenga toda información termodinámica del sistema, por lo que debe incluir los términos que provoquen la transición inconmensurable y la conmensurable.^[4] Como parámetro de orden se escoge la coordenada normal (Q) del vector de ondas correspondiente a la fase con-

†. En adelante usaremos indistintamente el término *densidad de potencial* o, simplemente, *potencial* para referirnos a f .

medible ya que cumple las características propias de un parámetro de orden en la teoría de Landau: es cero en la fase de mayor simetría, y distinto de cero para la fase de menor simetría. Como toda coordenada normal, Q es un número complejo que puede escribirse como:

$$Q = \rho(x) e^{i\phi(x)} \quad (1.7)$$

donde ρ es la amplitud de la distorsión y ϕ es su fase, siempre referidos a la coordenada normal de la fase conmensurable. A pesar de que Q sea una magnitud compleja no hay que olvidar que el potencial ha de construirse de forma que sea una magnitud real.

El primer término del potencial que debemos considerar es el desarrollo en serie de potencias del parámetro de orden, como es habitual en la teoría de Landau. Dado el carácter complejo del parámetro de orden el desarrollo es en serie de potencias de su módulo:

$$f_1 = \alpha Q Q^* + \beta (Q Q^*)^2 + \lambda' (Q Q^*)^3 \quad (1.8)$$

Evidentemente, este potencial no explica por sí sólo, la sucesión de transiciones de fase y es necesario introducir el carácter inhomogéneo de la fase inconmensurable a través de términos proporcionales al gradiente de Q . El término más sencillo permitido por la simetría de la fase normal de esta familia de cristales, es del tipo *gradiente cuadrado*.

$$f_2 = \delta (\nabla Q) (\nabla Q^*) = \delta \frac{dQ}{dx} \frac{dQ^*}{dx} \quad (1.9)$$

La formación de la fase inconmensurable no se explica con la adición de un término de gradiente cuadrado puesto que este término sólo permite estudiar las fluctuaciones del parámetro de orden en las cercanías de la transición. Para explicar la formación de una distorsión con un número de ondas irracional se hace necesario introducir un nuevo término de gradiente conocido con el nombre de *invariante de Lifshits*, que es el que explica la formación de la fase inconmensurable. Obviamente para que este término aparezca en la densidad de potencial, y por tanto para que el sistema exhiba una fase inconmensurable, ha de ser compatible con las operaciones de simetría del grupo de la fase normal. Por tanto, la aparición de una fase inconmensurable está directamente ligada con la estructura de la fase normal. La forma de este término, lineal en el gradiente, es:

$$f_3 = -i\sigma \left(Q \frac{d}{dx} Q^* - Q^* \frac{dQ}{dx} \right) \quad (1.10)$$

Las ecuaciones (1.9) y (1.10) son los invariantes de orden más bajo que pueden formarse con el gradiente del parámetro de orden y no es necesario introducir términos de orden mayor ya que la diferencia entre el vector de ondas de la fase conmensurable y de la inconmensurable (lo que hemos definido como *misfit parameter* en la ecuación (1.5)) es siempre pequeña en comparación con el tamaño de la primera zona de Brillouin.

Por último, hay que introducir un término cuyo efecto es *contrario* al invariante de Lifshits y que favorezca y establezca la homogeneización de la estructura. Este término está relacionado con las propiedades del vector de ondas de la modulación conmensurable,^[5] que en el caso de la

familia del K_2SeO_4 es $q_c = a^*/3$ (véase la ecuación (1.5)), dentro de la primera zona de Brillouin, y se construye a partir de él. Para esta familia la forma es:

$$f_4 = \alpha' (Q^6 + Q^{*6}) \quad (1.11)$$

El término se denomina, normalmente, *anisotrópico* porque si realizamos el cambio de variables (1.7), la ecuación (1.11) queda cómo:

$$f_4 \propto \rho^6 \cos(6\phi) \quad (1.12)$$

que depende de la fase y se diferencia de los términos definidos en (1.8) que no lo hacen y por tanto son *isótropos*. Si suponemos que el coeficiente α' es positivo, el estado de mínima energía se corresponde con las soluciones de la ecuación:

$$\cos(6\phi) = -1 \quad (1.13)$$

con lo que este término favorece que la fase escoja como valores de equilibrio:

$$\phi_m = (2m + 1) \frac{\pi}{6}, \quad m \in \mathbb{Z}^+ \quad (1.14)$$

y por debajo de una cierta temperatura los haga estable. La formación y rango de estabilidad de la fase incommensurable depende de la presencia del invariante de Lifshits y de su importancia relativa respecto del término anisotrópico; en general cuanto más fuerte es éste (es decir cuanto mayor es α') menor es el rango de estabilidad de la fase incommensurable y antes se *cierra* el sistema en una fase commensurable.^[5]

Si consideramos la ecuación (1.7) y todas las contribuciones al potencial termodinámico, se obtiene la siguiente expresión para la densidad de potencial:

$$f = \alpha \rho^2 + \beta \rho^4 + \lambda' \rho^6 + \alpha' \rho^6 \cos(6\phi) - \sigma (\dot{\rho}^2 + \rho^2 \dot{\phi}^2) + \frac{1}{2} \delta \rho^2 \dot{\phi}^2 \quad (1.15)$$

donde el punto se refiere a la derivada respecto de la posición (x).

Cómo es habitual en la teoría de Landau, en la expresión (1.15) la temperatura se introduce a través del coeficiente del término cuadrático:

$$\alpha = \alpha_0 (T - T_L) \quad (1.16)$$

mientras que el resto de coeficientes son constantes y positivos dado que los datos experimentales aseguran que la transición de fase normal-inconmensurable es continua. En este contexto conviene destacar que si bien desde un punto de vista formal es necesario introducir el $\lambda' \rho^6$ debido a la forma del término anisotrópico (cuarto sumando), desde un punto de vista operacional este término no introduce nada nuevo en el cálculo, pues la transición se describe igualmente bien con un potencial isotrópico 2-4 que con un potencial 2-4-6 al ser β positivo. En otras palabras, no se produce ninguna merma de generalidad si imponemos $\lambda' = 0$; en la literatura científica se encuentran las dos formas de resolver el problema que dan lugar a comportamientos similares.

La aproximación PMA

A partir de la expresión de la densidad de potencial termodinámico (1.15) se deducen las propiedades fundamentales de los sistemas A_2BX_4 . Para ello es necesario minimizar el potencial completo (1.6) respecto de las variables ρ , ϕ tomando como parámetro independiente la temperatura que se incluye en la expresión (1.15) únicamente a través del término cuadrático en el parámetro de orden. La manera de proceder es deducir y resolver las ecuaciones de Euler-Lagrange. Desgraciadamente, esto sólo es posible mediante métodos numéricos^[5] no habiéndose encontrado aún una solución general del problema, es decir las funciones $\rho(x, T)$ y $\phi(x, T)$. No obstante puede avanzarse en el problema si se hace la aproximación de que la amplitud de la onda sea función únicamente de la temperatura lo cual equivale a tratarla como un parámetro más a la hora de determinar la función ϕ . A continuación, la minimización del potencial completo F , permite obtener el valor de ρ y de las constantes de integración; esta aproximación se denomina PMA (*phase modulation only approximation*). Si se supone válida, el problema de la minimización del potencial completo (1.6) es isomorfo al problema fundamental de la Mecánica Analítica de minimización de la integral de acción. En efecto, si le asignamos a la variable x el papel del tiempo, y a ϕ el papel de la posición, la expresión de la densidad de potencial (1.15) representa la lagrangiana:

$$L(q, \dot{q}, t) = a + b\dot{q}(t)^2 + c\dot{q}(t) + d\cos 6q(t) \quad (1.17)$$

donde a^\dagger, b, c , y d son constantes, q es la coordenada generalizada y t el tiempo. De la misma forma, el potencial completo (1.6) expresa su integral de acción.

Para calcular la forma de $\phi(x)$ en la aproximación PMA, se recurre a la minimización del potencial (1.6), resolviendo la ecuación Euler-Lagrange asociada a este problema variacional:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial \dot{\phi}} \right) - \frac{\partial f}{\partial \phi} = 0 \quad (1.18)$$

introduciendo la expresión de f (1.15) en esta ecuación se obtiene:

$$\delta\rho^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + 3\alpha'\rho^6 \sin 6\phi = 0 \quad (1.19)$$

Esta ecuación se conoce con el nombre de *ecuación de Gordon* y aparece cuando se estudia el movimiento de péndulos matemáticos. La ecuación (1.19) es la del movimiento de una partícula de masa $\delta\rho^2$ sometida a una fuerza modulada en la posición, que sólo para valores pequeños de la posición es armónica.

†. En esta constante se incluyen todos los términos *isotrópicos* de (1.15), siendo indiferente que se incluya el término $\lambda'\rho^6$ o no.

La solución de la ecuación (1.19) se hace de forma parecida a como se razona en un problema mecánico. Lo primero es encontrar una integral de movimiento que, en este caso, se corresponde con:

$$\delta\rho^2\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)^2 + \alpha'\rho^6 \cos 6\phi = c \quad (1.20)$$

el primer término de esta ecuación representa la *energía cinética* y el segundo la *energía potencial*; por tanto, la ecuación (1.20) representa la conservación de la *energía* en este problema. Conviene redefinir las constantes de la ecuación (1.20) de la siguiente forma:

$$k^2 = 1 - k'^2 = \frac{2\alpha'\rho^6}{\alpha'\rho^6 + c} \quad (1.21)$$

y

$$\zeta = \sqrt{\frac{2\alpha'}{\delta k^2}}\rho^4 \quad (1.22)$$

Aplicando (1.22) y (1.21) y la fórmula del ángulo mitad, la ecuación (1.20) se convierte en:

$$\frac{1}{\zeta^2}\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)^2 + k^2 \sin(3\phi) = 1 \quad (1.23)$$

Si volvemos a hacer la analogía mecánica, esta ecuación representa el movimiento de una partícula de masa $2/\zeta$ (proporcional a k , véase la ecuación (1.22)) sometida a un potencial senoidal cuya amplitud es pro-

porcional a k^2 y cuya energía total es la unidad. En el problema termodinámico no hay que olvidar que tanto la *masa* de la partícula como la *amplitud* de la *energía potencial* dependen de la temperatura.

La ventaja de la expresión (1.23) es que, de ella se obtiene el valor de x como una integral elíptica incompleta de primera especie $F(k, \theta)$:

$$x = \frac{1}{\zeta} \int_0^\phi \frac{1}{\sqrt{(1 - k^2 (\text{sen} 3\phi)^2)}} d\phi = \frac{1}{3\zeta} F\left(k, \frac{\phi}{3}\right) \quad (1.24)$$

Comoquiera que las funciones elípticas incompletas son habituales en la Física Matemática existe una función, que no es expresable como combinación de funciones elementales, que da el valor de ϕ en función de x . Esta función se denomina amplitud o función elíptica de Jacobi y se representa por *am*, de forma que:

$$\phi(x) = \frac{1}{3} \text{am}(3\zeta x, k) \quad (1.25)$$

El período de la estructura se deduce de las propiedades fundamentales de esta función ya que el parámetro de orden será proporcional a:

$$e^{-i\phi} = e^{-\frac{1}{3} i \text{am}\left(\frac{1}{3}\zeta x, k\right)} \quad (1.26)$$

cuyo período es:

$$l = \frac{2\pi}{q} = \frac{4K(k)}{\zeta} \quad (1.27)$$

donde K es la integral elíptica completa de primera especie. La ecuación (1.27) permite calcular como varía con la temperatura el valor del *misfit parameter*:

$$\phi = \frac{q}{q_c} = \frac{3\pi}{2} \frac{\zeta}{K(k)} \quad (1.28)$$

La sustitución de la solución de $\phi(x)$ (1.25) en la expresión de la densidad de potencial (1.15) y el cálculo posterior del potencial completo por la integración de (1.6) permite obtener el valor del potencial termodinámico del sistema como función de ρ y k :

$$F = \alpha\rho^2 + \beta\rho^4 - \alpha'\rho^6 + \frac{k^2 K(k) - 2E(k)}{K(k)k^2} 2\alpha'\rho^6 + \quad (1.29)$$

$$+ \frac{4}{kK(k)} \sqrt{\frac{(\pi\sigma)^2 \rho^8 \alpha'}{32\delta}}$$

donde $E(k)$ y $K(k)$ son las integrales elípticas completas de primera y segunda especie, respectivamente. La minimización de (1.29) respecto de k permite determinar una ecuación implícita para ρ en función de la temperatura que se introduce a través de k :

$$\frac{k^2}{E(k)} = \frac{32\delta\alpha'}{(\pi\sigma)^2} \rho^4 \quad (1.30)$$

Introduciendo esta expresión en la definición de ζ (1.22) y en (1.29) se obtienen las expresiones:

$$\zeta = \frac{\pi q_0}{2E(k)} \quad (1.31)$$

y:

$$F = F_{com} - 2\alpha' \rho \frac{6k'^2}{k} \quad (1.32)$$

donde:

$$q_0 = q(k=0) = \frac{\sigma}{2\delta} \quad (1.33)$$

y:

$$F_{com} = \alpha \rho^2 + \beta \rho^4 - \alpha' \rho^6 \quad (1.34)$$

Propiedades físicas de la solución

El tratamiento matemático de las soluciones de la minimización del potencial de Landau es, en general, complicado al involucrar funciones no elementales como integrales elípticas incompletas. Sin embargo, el estudio de algunas propiedades de la transición como $\phi(x)$ (1.25) puede realizarse mediante métodos numéricos o analizando las expresiones obtenidas.

Centrémonos en la expresión de $x(\phi)$ (1.24). En ella, la temperatura se introduce, principalmente, a través del factor k^2 . Es evidente a la vista de esta expresión que sólo tiene sentido estudiar los valores de k positivos

puesto que su signo se perdería al elevar la magnitud al cuadrado. Por tanto, el valor mínimo de k que se debe considerar es $k=0$; en tal caso, se tendría que:

$$\phi(k=0) = \zeta x \quad (1.35)$$

El valor máximo de k tiene que ser 1 ya que de lo contrario, el integrando de (1.25) podría tomar valores imaginarios.

Se razona, fácilmente, que $k=0$ implica la formación de la fase inconmensurable a partir de la fase de mayor simetría. En efecto, si se observa la ecuación (1.35) y se tiene en cuenta que ϕ y ρ se corresponden con la coordenada normal de la distorsión cuyo vector de ondas es q_c , se tendrá que la distorsión que se produce en $k=0$ es de la forma:

$$\rho e^{i\phi} e^{iq_c x} = \rho e^{ix(\zeta + q_c)} \quad (1.36)$$

Como ζ es una función de la temperatura (véase la ecuación (1.22)), el vector de ondas de la distorsión difiere de un valor conmensurable (q_c) y por tanto la fase que se forma es inconmensurable. De todo esto se deduce que $k=0$ implica $T=T_L$.

Conforme se disminuye la temperatura, k aumenta hasta que toma el valor $k=1$ en la transición inconmensurable-conmensurable, es decir para $T=T_c$. En la figura 5, se observa el comportamiento de $\phi(x)$ para diferentes valores de k . Al aumentar k (disminuir T), ϕ deja de ser una función lineal de x y comienza a modularse en la posición.

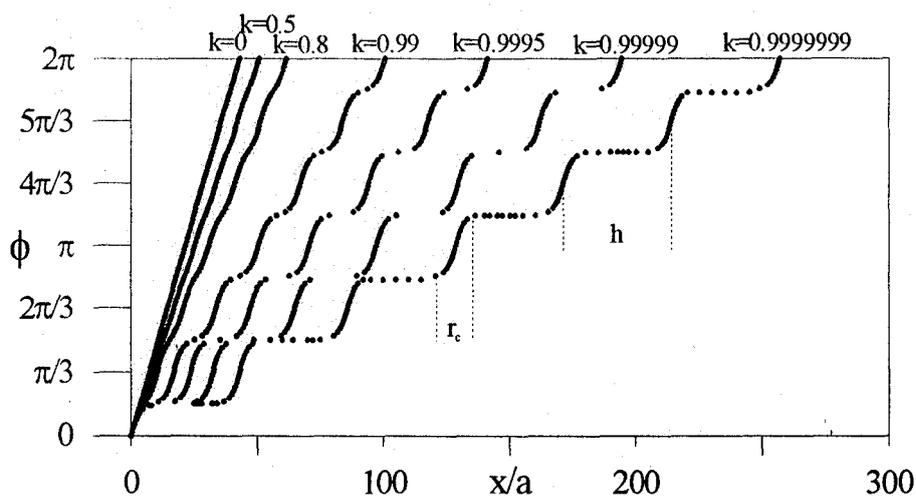


FIGURA 5 La función $\phi(x)$ de la ecuación (1.25) para diferentes valores de k . El parámetro ζ se ha tomado como 0.022 que es el valor aproximado de este parámetro para el K_2SeO_4 . Arbitrariamente, se ha impuesto una fase nula para $x=0$. Para k próximo a 1, las zonas en las que varía ϕ representan paredes de dominio de espesor r_c separadas por una distancia h .

Si el valor de k aumenta aún más y se acerca a su límite superior, se observa que la distribución de ϕ a lo largo de x toma un carácter muy peculiar: existen zonas donde el valor de ϕ es prácticamente constante y zonas donde ϕ cambia bruscamente entre un valor y otro (siempre aumentando una cantidad $\pi/3$). Esto es fácil de entender si se observa detenidamente la forma de la integral (1.24); para $k \approx 1$ el integrando es una función fuertemente variable con ϕ y diverge para los valores de ϕ que sean soluciones de la ecuación:

$$\left(\text{sen}3\phi_m\right)^2 = 1 \quad (1.37)$$

Aplicando fórmulas elementales de trigonometría se comprueba que los valores de ϕ soluciones de esta ecuación se corresponden exactamente con los que minimizan el término anisotrópico (véase las ecuaciones (1.13) y (1.14)).

En las cercanías de los valores de ϕ_m , la integral varía bruscamente, por lo que para un valor de fase prácticamente constante e igual a ϕ_m el valor de x aumenta significativamente, mientras que fuera de este rango para una variación grande de ϕ implica una variación menor de la integral, y por tanto de x . En la figura 5 las soluciones de la ecuación (1.37) se corresponden con los tramos horizontales y representan zonas del cristal (los valores de x) en que ϕ es constante y por tanto la estructura conmensurable con un vector de ondas igual a q_c (véase la ecuación (1.36)). Por contra, los puntos verticales representan las zonas del cristal donde la fase varía de un valor a otro (siempre a saltos de valor $\pi/3$) y en ellas la estructura no es conmensurable.

Conforme disminuye la temperatura (es decir, conforme $k \rightarrow 1$), la estructura evoluciona de forma que el volumen ocupado por las zonas conmensurables aumenta progresivamente mientras que la fracción de volumen ocupada por las *paredes de dominio* que las separan, va disminuyendo progresivamente. Estas paredes se denominan, en este contexto, *solitones* o *disconmensuraciones*, y al rango en que las paredes de dominio aparecen, claramente, diferenciadas de las regiones conmensurables se le denomina *régimen multisolítico* o *régimen de solitones finos* (*narrow soliton regime*).

Puede demostrarse que cuando k tiende a 1 la distancia entre paredes diverge y por tanto también lo hace el tamaño de las zonas commensurables; evidentemente esto ha de entenderse como que en esta condición la fase commensurable ocupa todo el volumen de la muestra. En el momento en que k se hace uno, las soluciones son:

$$\phi = \frac{1}{3} \text{arc sin tanh} \left(3\zeta_c x \right) \quad (1.38)$$

$$\rho_c^2 = -\frac{\alpha}{2\beta} \quad (1.39)$$

$$\zeta_c = \frac{\pi}{2} q_0 \quad (1.40)$$

Siguiendo todo este razonamiento la transición de fase incommensurable-commensurable sería continua.

En las cercanías de esta transición se obtiene, desarrollando en serie las funciones elípticas, las soluciones siguientes:

$$F - F_c = -2\alpha' \rho_c^6 k'^2 \quad (1.41)$$

$$\alpha - \alpha_c = -\frac{1}{2} \alpha_c k'^2 \log \frac{4}{k'} \quad (1.42)$$

esta última expresión es la que da la variación con la temperatura del parámetro k' ya que α es el parámetro del potencial de Landau que es dependiente y α_c es el valor de este parámetro en la transición incommensurable-commensurable, de forma que (1.42) quiere decir:

$$k^2 \log \frac{4}{k} \propto T - T_c \quad (1.43)$$

relación que como veremos pronto es de gran importancia para explicar el comportamiento crítico de la susceptibilidad y del calor específico.

La gráfica obtenida en la figura 5 puede explicarse, también, en términos mecánicos. Para k tendiendo a cero (véase la ecuación (1.23)), la amplitud de la energía potencial (proporcional a k^2) decae más rápidamente que la masa de la partícula (proporcional a k) de forma que lo que se obtiene es una partícula libre de masa pequeña que se mueve, por tanto, con velocidad constante de ahí la recta que aparece en la figura 5 para valores pequeños de k . Cuando k tiende a uno se obtiene de (1.23) la ecuación:

$$\frac{1}{2} m \dot{q}^2 + \sin(3q)^2 = 1 \quad (1.44)$$

que se corresponde con el movimiento de una partícula de energía unidad en un potencial senoidal. En las soluciones de la ecuación

$$(\sin(3q))^2 = 1 \quad (1.45)$$

la *velocidad* de la partícula es cero y por tanto permanece fija en esta posición. Si el valor es cercano a la unidad, la velocidad no es estrictamente cero sino muy pequeña, con lo que la partícula *tarda* mucho tiempo en pasar por esas posiciones. De ahí que en la figura 5 haya valores de la fase que ocupan mucho espacio en el cristal.

La distribución de paredes de dominios se caracteriza por una distancia de separación entre paredes, que se calcula como la distancia necesaria para que la fase cambie en un valor de $\pi/3$:

$$h = \frac{1}{\zeta} \int_0^{\pi/3} \frac{1}{\sqrt{(1 - k^2 (\text{sen}3\phi)^2)}} d\phi \quad (1.46)$$

cuyo valor diverge conforme $k \rightarrow 1$.

La anchura de la pared de dominio se calcula, igualmente, con ayuda de la integral elíptica incompleta:

$$r_c = \frac{1}{\zeta} \int_{\pi/6}^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{(1 - k^2 (\text{sen}3\phi)^2)}} d\phi \quad (1.47)$$

Sin embargo, esta integral no diverge en ningún caso y su valor se estima directamente.^[2] En efecto, consideremos la ecuación de *conservación de la energía* (1.23); tanto el valor de k como el de $\text{sen}(3\phi)$ están acotados por la unidad y se deduce, entonces, que el valor máximo de la derivada de ϕ es:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{\max} = \zeta \quad (1.48)$$

si aproximamos la derivada por la pendiente media se tiene que:

$$r_c = \frac{\pi}{3\zeta} \quad (1.49)$$

que es una función débil de la temperatura. En la figura 5, se ha considerado que ζ es constante.

Comparando las ecuaciones (1.13) y (1.37) se entiende la importancia del término anisotrópico en la formación de la fase conmensurable: conforme disminuye la temperatura, la mayor parte del cristal *elige* valores de la fase tales que minimizan el término anisotrópico hasta que, por de debajo de una cierta temperatura, todo el cristal se encuentra en una situación tal que el término anisotrópico es mínimo.

La susceptibilidad y el calor específico

Para explicar correctamente el comportamiento de los cristales incommensurables hay que añadir a la densidad de potencial (1.15) los términos de acoplo con los campos externos. En particular el término de acoplo con el campo eléctrico, E ,[†] es de la forma:^{[4][6]}

$$f_6 = \frac{1}{2\chi_0}P^2 + \xi_1P(Q^3 - Q^{*3}) - PE = \frac{1}{2\chi_0}P^2 + \xi_1P\rho^3 \sin 3\phi - PE \quad (1.50)$$

siendo χ_0 una constante que se corresponde con la susceptibilidad de la fase conmensurable, P la polarización, y ξ_1 el acoplo entre la polarización y el parámetro de orden. Esta expresión lleva a que la polarización

†. No confundir con $E(k)$, integral elíptica completa de primera especie.

está débilmente moduladas en las cercanías de T_L debido a la modulación de la red; en la fase conmensurable aparece generalmente una polarización espontánea siendo el material un ferroeléctrico impropio. Es interesante considerar las propiedades de la polarización en el régimen multisolitónico definido para $k \approx 1$ (véase la figura 5); puede demostrarse que las regiones conmensuradas separadas por un solitón tienen polarización distinta de cero por lo que deben entenderse como *protodominios ferroeléctricos* de polarización opuesta; mientras, los solitones que las separan deben entenderse como *protoparedes de dominio* que separan zonas de polarización opuesta. De nuevo puede considerarse que, idealmente, la muestra al enfriarse pasará a un estado de polarización uniforme en la fase conmensurable. Evidentemente en una muestra real este estado nunca se alcanza sino que la fase conmensurable estará compuesta por diferentes dominios de polarización opuesta separadas por paredes de dominio. La única diferencia entre esta situación y la que se produce en el régimen multisolitónico es el tamaño de las paredes y de los dominios pues, mientras en la fase conmensurable el tamaño del dominio es del orden de $1 \mu\text{m}$ en el régimen multisolitónico las zonas conmensurables tienen un tamaño cien veces menor.^[7]

Utilizando las expresiones (1.30), (1.32) y (1.50) se obtienen las siguientes expresiones para el calor específico y la susceptibilidad en las cercanías de la transición inconmensurable-conmensurable:

$$c = -T \frac{d^2 F}{dT^2} \approx \frac{T \alpha_T^2}{2\beta} \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\epsilon}{k'^2 \left(\log \left(\frac{4}{k'} \right) \right)^3} \right) \quad (1.51)$$

$$\chi = \frac{dP}{dE} \approx \chi_0 + \frac{\chi_0^2 \xi_1^2}{4\alpha'} \frac{1}{k'^2 \log \frac{4}{k'}} \quad (1.52)$$

Donde:

$$\alpha_T = \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.53)$$

y:

$$\varepsilon = \frac{3\pi}{8} \sqrt{\frac{\sigma^2 \alpha'}{2\delta\beta^2}} \quad (1.54)$$

En estas expresiones la temperatura se introduce a través del término k' y son sólo válidas en las cercanías de la transición incommensurable-conmensurable, donde k' es cercano a cero. En tanto que el factor definido en (1.54) sea mucho menor que uno mejor será la fiabilidad de las expresiones obtenidos. Esta condición implica que el término anisotrópico es débil y por tanto la fase incommensurable estable durante un amplio rango de temperaturas, lo cual es cierto para los cristales de la familia A_2BX_4 que vamos a estudiar en este trabajo.

Usando la expresión de la susceptibilidad (1.52) se observa que el exceso de susceptibilidad diverge de acuerdo como:

$$\chi - \chi_0 \propto (T - T_C)^{-1} \quad (1.55)$$

en este contexto, exceso de susceptibilidad se refiere a la diferencia entre la susceptibilidad de la fase inconmensurable y el valor de la susceptibilidad en la fase conmensurable que es, esencialmente, el mismo que en la fase normal y, aproximadamente, constante.

Para el calor específico la situación es bastante parecida pues puede comprobarse que el calor específico en la fase conmensurable es de la forma:

$$c_{base} = \frac{T\alpha_T^2}{2\beta} (1 - 2\varepsilon) \approx \frac{T\alpha_T^2}{2\beta} \quad (1.56)$$

por lo que de (1.51) se deduce que:

$$\frac{c - c_{base}}{c_{base}} \propto \left(k^2 \left(\log \frac{4}{k} \right)^3 \right)^{-1} \quad (1.57)$$

La divergencia de esta ecuación es la misma que la expresada en (1.55) como demostraremos en el capítulo III; la única diferencia estriba en el valor de la constante de proporcionalidad que en el caso de (1.55) es un número del orden de 1 mientras que en (1.57) es un número mucho menor que 1.

Propiedades de un sistema de paredes de dominio interaccionantes

Uno de los aspectos más discutidos en relación con las fases inconmensurables es el orden de la transición inconmensurable-conmensurable. Como hemos visto anteriormente en la aproximación PMA la transición es continua; sin embargo las evidencias experimentales sugieren, más bien, lo contrario. En general la teoría expuesta anteriormente, aunque explica de forma cualitativa la topología de las fases y su cambio con la temperatura, peca de una complejidad excesiva a la hora de analizar la transición inconmensurable-conmensurable ya que pretende explicar esta transición en términos de un potencial construido para otra transición, la normal-inconmensurable.

En lugar de utilizar este esquema teórico, que podríamos llamar tradicional, algunos autores^[3] construyen un modelo válido en las cercanías de la transición inconmensurable-conmensurable. Este modelo se basa en que, experimentalmente, se observa una gran cantidad de paredes de dominio en la fase inconmensurable, en contraposición, con el estado natural de una fase conmensurable que es el de monodominio, y pretende definir las propiedades de la fase inconmensurable en las cercanías de la transición inconmensurable-conmensurable estudiando el comportamiento de la red de paredes de dominio. Esto es posible porque en las cercanías de esta transición, las paredes de domino han llegado a diferenciarse claramente del domino en sí. En la figura 5 se observa este hecho con claridad: para $k \approx 1$, las paredes de dominio son las zonas en las que ϕ varía bruscamente y los dominios conmensurables son las zonas en las que ϕ es aproximadamente constante; y ambas están claramente diferenciadas entre sí (es decir $h \gg r_c$).

Desde un punto de vista fenomenológico puede considerarse, entonces, que en la fase inconmensurable, la creación de paredes de dominio es energéticamente favorable^[8] mientras que en la fase conmensurable es desfavorable ya que el estado de equilibrio es monodominio. Evidentemente, en esta zona de la fase inconmensurable, el número de paredes de dominio es finito; la forma más sencilla de limitar este número es proponer una interacción repulsiva entre vecinos próximos que las *aleje hacia fuera del cristal*; puede asumirse que esta interacción repulsiva decae exponencialmente conforme aumenta la distancia que separa dos paredes de dominio. † La energía libre por unidad de superficie de una pared de dominio en un conjunto de paredes interaccionantes se escribe, entonces, como:

$$f = E_1 + \frac{\Gamma}{2} e^{-\frac{h}{r_c}} \quad (1.58)$$

En esta ecuación, h es la distancia que separa dos paredes de dominio, E_1 es la energía de creación de la pared de dominio, r_c es la longitud de correlación entre dos paredes vecinas y viene a significar el tamaño de la pared; Γ es el valor de la interacción entre dos paredes vecinas. Por hipótesis de trabajo, estos tres últimos factores no dependen de la distancia entre dominios aunque sí lo pueden hacer de la temperatura. Dividiendo la ecuación (1.58) por la unidad de longitud (h) obtendremos la energía libre del sistema de paredes de dominio por unidad de volumen:

†. Nótese que esta interacción repulsiva es sólo válida en el régimen multisolitónico. Como se observa en la figura 5, para $k=0$ puede considerarse que una pared de dominio ocupa todo el volumen del cristal. No obstante, en esta zona no es posible hablar, con propiedad, de pared de dominio y dominio conmensurable ya que la distorsión es puramente senoidal. Por tanto los resultados de este modelo son válidos, únicamente, para el régimen multisolitónico

$$f = \frac{1}{h} \left(E_1 + \frac{\Gamma}{2} e^{-\frac{h}{r_c}} \right) \quad (1.59)$$

Para unos valores dados del E_1 , Γ y r_c en la ecuación (1.59); el valor de equilibrio de h , es decir la distancia de equilibrio entre dos paredes de dominio vendrá dada por la solución de la ecuación:

$$\frac{\partial f}{\partial h} = 0 \quad (1.60)$$

es decir:

$$\frac{1}{h^2} \left(E_1 + \frac{\Gamma}{2} e^{-\frac{h}{r_c}} \left(1 + \frac{h}{r_c} \right) \right) = 0 \quad (1.61)$$

La ecuación (1.61) tiene dos tipos de soluciones; la primera de ellas trivial:

$$h_1 = \infty \quad (1.62)$$

y la segunda solución es la que sale de igualar el término entre paréntesis en (1.61) a cero. Al hacer esto surge una ecuación trascendente que no tiene solución analítica exacta salvo si se hace la aproximación de que la distancia entre paredes de dominio es mucho mayor que la longitud de correlación:

$$r_c \ll h \quad (1.63)$$

Esto equivale a suponer que el número de paredes de domino por unidad de longitud es pequeño. Al hacer esta aproximación se obtiene como solución:

$$h_2 = r_c \left| \log \left(-\frac{\Gamma}{2E_1} \right) \right| \quad (1.64)$$

Para completar el estudio del problema de minimización de la ecuación (1.59) debemos estudiar el valor de la segunda derivada y ver su signo para las dos soluciones de (1.60); sin embargo no es necesario estudiar esta segunda derivada porque puede razonarse el carácter extremal de las soluciones (1.62) y (1.64). El razonamiento se basa únicamente en el signo de E_1 : si E_1 es positivo entonces la energía libre (1.59) siempre es positiva y además es una función monótona decreciente con h ; por tanto, la solución (1.62) es un mínimo puesto que corresponde al valor asintótico $f(h \rightarrow \infty) = 0^+$.

Por contra si E_1 es negativo la función definida en (1.59) es positiva o negativa dependiendo de los valores de E_1 y Γ . Ahora bien, el término exponencial decae rápidamente por lo que para valores suficientemente grandes de h la función (1.59) es negativa al ser E_1 el término dominante. De esto se deduce que el valor asintótico $f(h \rightarrow \infty) = 0^-$ es ahora máximo. Si suponemos que para distancia cortas el término exponencial es dominante y, consecuentemente, el valor de (1.59) es positivo se deduce que en un punto intermedio debe existir un mínimo cuya posición ha de corresponderse con el valor deducido en (1.64).

Por tanto el problema de minimización de (1.59) tiene como solución:

$$h_{eq} = \begin{cases} \infty & E_1 > 0 \\ r_c \left| \log \frac{\Gamma}{2E_1} \right| & E_1 < 0, h \gg r_c \end{cases} \quad (1.65)$$

Viendo la solución obtenida se deduce el papel fundamental que E_1 juega en este problema. Esto no es sorprendente si recordamos que habíamos definido E_1 como la energía de formación de una pared de dominios de forma que la interpretación de (1.65) es que si la energía de formación de paredes de dominios es positiva, el sistema no crea paredes de dominio y el equilibrio se caracteriza porque la distancia entre paredes de dominio es infinita (es decir que no hay paredes de domino en el cristal). Por contra, si la energía de formación de paredes de dominio es negativa el sistema las crea y con ello reduce su energía interna; pero debido al término repulsivo, debido a que Γ es distinto de cero, no crea infinitas paredes de dominios (es decir, reduce la distancia a cero) si no un número finito separadas por la distancia expresada en (1.65).

El término E_1 desempeña aquí un papel muy parecido al coeficiente del término cuadrático en la teoría de Landau, marca el principio de la ruptura de la simetría del sistema: un cambio de signo en E_1 implica un cambio en el cristal que pasa de ser monodominio a ser polidominio. Si suponemos que E_1 es función de la temperatura y que a una temperatura dada (T_c) E_1 toma el valor cero, podemos proponer que, en los alrededores de T_c , E_1 es de la forma:

$$E_1 = A(T_c - T) \quad (1.66)$$

con $A > 0$, de forma que para $T_c > T$ la fase estable es la de monodominio (conmensurable) y para $T > T_c$ la fase estable es inconmensurable.

De la misma forma que hemos llegado a que el término E_1 en (1.59) depende de la temperatura puede suponerse que el resto de los términos también dependan de T , salvo h que es la variable independiente. Ahora bien, esta hipotética dependencia con la temperatura nunca es tan importante como la del término E_1 en el sentido de que no es razonable pensar que Γ o r_c cambien de signo en las cercanías de T_c o simplemente se anulen. Dicho de otra forma, como mucho serán funciones suaves de la temperatura y puede suponerse a efectos prácticos que sus valores son constantes y cercanos a los que se obtendrían para T_c . Este problema se analiza con más detalle en los apéndices A y B.

El resultado de este modelo es que la transición inconmensurable-conmensurable sigue siendo continua al igual que se obtenía con la teoría de Landau en la hipótesis PMA. Cabe preguntarse entonces qué es lo que se gana con la aplicación de este modelo de interacción. La respuesta es la sencillez a la hora de describir la transición inconmensurable-conmensurable.

El estudio de esta transición dentro de los parámetros propios de la teoría de Landau (construcción de un parámetro de orden y de un potencial termodinámico) adolece de un problema: no podemos hablar de una transición desde una fase de mayor simetría a una de menor simetría en la que se pierden algunos elementos de simetría porque la fase de partida no es, propiamente, una fase cristalina y no pertenece a ningún grupo puntual; es por esto que esta transición, en el esquema de la teoría de Lan-

dau, no se entiende sin la transición que ha tenido lugar previamente, la normal-inconmensurable. De esta forma, el potencial termodinámico que se estudia en el problema (1.15) se construye, en su mayor parte, de acuerdo con los elementos de simetría de la fase normal que ya no son de interés directo cuando se estudia la transición inconmensurable-conmensurable y provoca la gran complejidad de los cálculos en este modelo. Esta complejidad se salva si se construye un modelo fenomenológico *específico* para la transición inconmensurable-conmensurable en el que se tienen en cuenta *sólo* las características básicas de esta transición.

Además, otro aspecto preocupante de la aplicación de la teoría de Landau en la transición inconmensurable-conmensurable es el de su consistencia: la teoría de Landau se construye sobre la hipótesis arbitraria de que el único factor que depende de la temperatura es el coeficiente del término cuadrático en el parámetro de orden; el resto de coeficientes, por construcción, se suponen constantes para así simplificar el tratamiento matemático. Esta hipótesis es perfectamente asumible en las cercanías de la temperatura que hace cero el coeficiente del término cuadrático en el parámetro de orden y usualmente este es el rango de aplicación de la teoría de Landau. En este problema, la temperatura que hace cero a este coeficiente se corresponde con la temperatura de transición normal-inconmensurable por lo que en sus cercanías es perfectamente posible asumir que el resto de coeficientes son constantes. Pero cuando se estudia la transición inconmensurable-conmensurable esta hipótesis puede fallar ya que, dependiendo del valor de α' la estabilidad de la fase inconmensurable puede llegar a ser de varios centenares de kélvines con lo que la hipótesis de que los coeficientes son constantes en un rango tan amplio puede ser falsa. De todas formas, desde un punto de vista operacional esta aproximación es absolutamente necesaria para llegar a alguna conclusión.

El modelo de paredes interaccionantes no es del todo ajeno a la teoría de Landau. Si, en el esquema tradicional de la teoría de Landau, se calcula la energía libre de la fase inconmensurable y la energía libre de la fase commensurable, se observa que la diferencia energética tiene la forma de la ecuación (1.59) donde las constantes Γ , r_c y E_1 viene expresadas en función de los coeficientes del potencial de Landau (1.15) (véase el apéndice A). Como es natural el modelo que se obtiene a partir del potencial de Landau es un modelo de paredes de dominio repulsivo que da lugar a una transición continua.

Sin duda, la ventaja más importante del modelo de paredes de dominio interaccionantes es que, aunque originariamente conduce a una transición de fase continua, pueden introducirse modificaciones en el potencial (1.59) que den lugar a una transición discontinua. Esto se consigue introduciendo un término que sea atractivo^[9] a largas distancias. Si se trabaja en el modelo estándar de la teoría de Landau introducir términos que provoquen que una transición discontinua^[5] es muy complicado por lo que el modelo de paredes interaccionantes se vuelve a revelar como de gran utilidad en el estudio de esta transición. Estudiaremos el problema de un sistema de paredes interaccionantes con potencial atractivo, con cierto detenimiento, más adelante.

§ *Estudios experimentales en la familia de cristales A_2BX_4*

Medidas calorimétricas

La medida del calor específico de un material proporciona información básica acerca de la existencia de transiciones de fase y su carácter. La información es cuantitativa: medida directa de la temperatura de transición, valores de los excesos de calor específico, entalpía o entropía; y cualitativa ya que el análisis de la anomalía puede compararse con la anomalía prevista por un modelo teórico.

La transición normal-inconmensurable presenta una anomalía cercana al 10% con una forma λ ^[10] característica de la transición de segundo orden. Sin embargo la singularidad de la fase inconmensurable hace que la cola de la transición se extienda durante varias decenas de kelvines, abarcando en general a casi toda la fase. No obstante el comportamiento crítico del exceso de calor específico concuerda con la teoría fenomenológica de Landau.^{[10][11]} Podemos decir sin ningún género de dudas que el acuerdo entre la previsión teórica y los datos experimentales es aceptable para esta transición.

Las medidas en la transición inconmensurable-commensurable son, por contra, más limitadas y algunos puntos oscuros se mantienen hoy en día. Las medidas de calor específico por calorimetría adiabática muestran la existencia de una anomalía aguda (véase la figura 6) que se interpreta

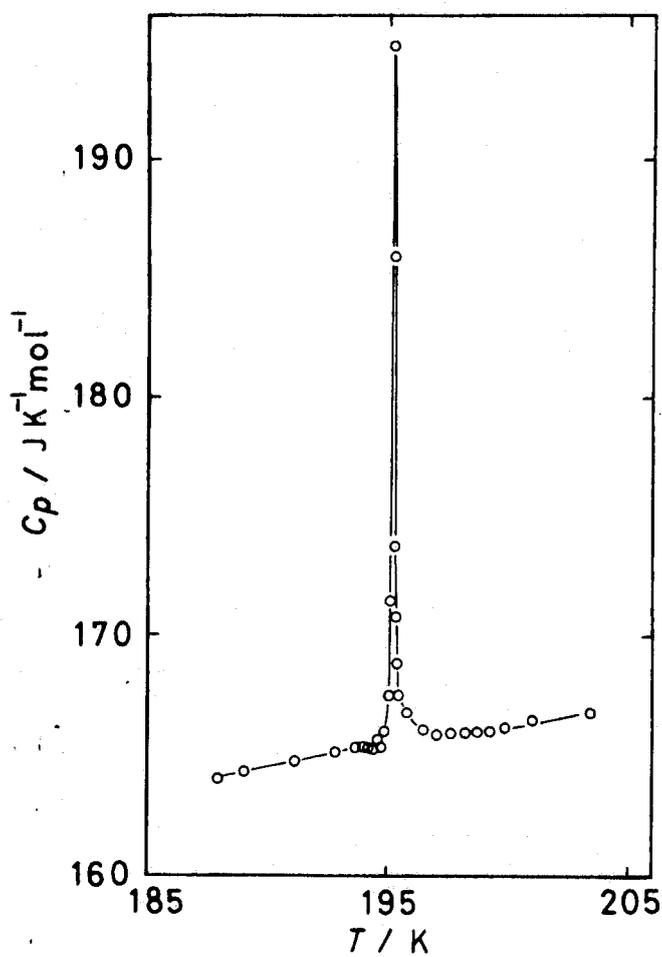


FIGURA 6 Comportamiento del calor específico en las cercanías de la transición incommensurable-commensurable para un cristal purificado de Rb_2ZnCl_4 . La experiencia se realizó en un calorímetro adiabático, en régimen de calentamiento. Tomado de Chaudhri et al.^[12]

como una prueba de que la transición es discontinua,^[12] sin comparar los datos experimentales con ningún modelo teórico. En todo caso, la anomalía detectada no se corresponde únicamente al calor específico sino que además incorporaría el calor latente de la transición que es de esperar que exista dado que, como ya hemos señalado, diversas magnitudes físicas hacen pensar que la transición es discontinua. En todo caso, la idea de que lo agudo de la anomalía determina el carácter de la transición por sí mismo, aunque posible, es débil y debe completarse con la medida de otros fenómenos típicos de este tipo de transiciones como, la histéresis térmica o medidas de calor latente por otras técnicas calorimétricas como DTA o DSC. Que nosotros sepamos en ningún caso se ha medido el calor latente de este tipo de transiciones. Sin embargo, las únicas experiencias realizadas con una técnica diferente a la adiabática se realizaron con calorimetría AC^[10] y en ellas no se observa ninguna anomalía en el calor específico, quizá debido a que efectivamente es, en gran medida, una manifestación del calor latente de la muestra, algo a lo que es insensible la técnica AC.

De la misma forma apenas si se conocen medidas en las que se estudie la histéresis térmica en el calor específico de esta sustancia. Únicamente hemos encontrado una medida^[13] sobre el *tetrafluoroberilato de amonio*, $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, (véase la figura 7) en la cual se observa una gran histéresis térmica tanto en la forma de la curva de calor específico como en el valor de la anomalía; así se observa que la anomalía de calor específico es mucho más importante al calentar que al enfriar sugiriendo un cambio en el orden de la transición.

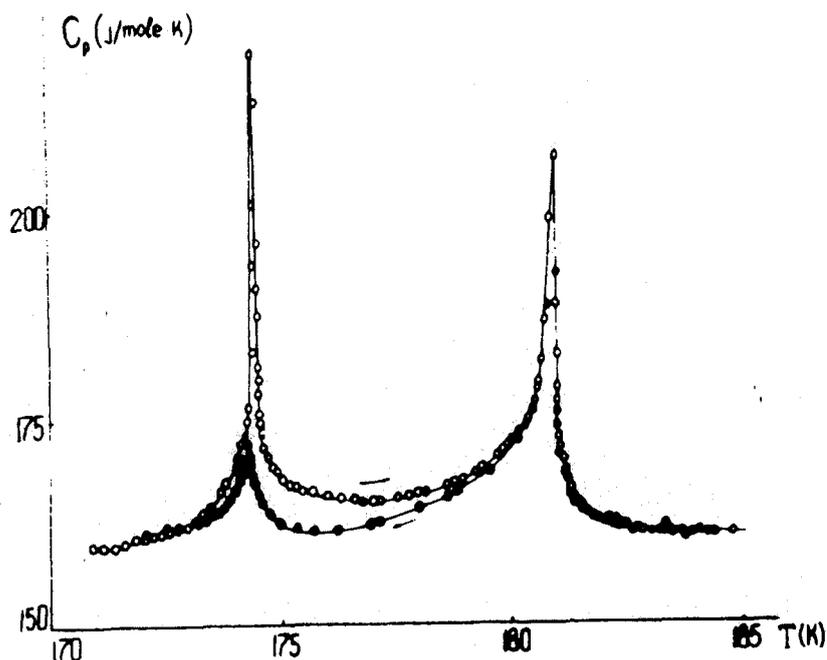


FIGURA 7 Medida del calor específico en el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ en régimen de enfriamiento y calentamiento. Tomada de Strukov et al.^[13]

Medidas dieléctricas. Histéresis global

Las medidas de propiedades dieléctricas constituyen uno de los ejes fundamentales de la investigación experimental de este tipo de materiales y son básicas para analizar el comportamiento de estos cristales en las cercanías de la transición inconmensurable-conmensurable. En 1978, Sawada et al.^[14] informaron del carácter ferroeléctrico de algunas fases de los cristales Rb_2ZnCl_4 , tetraclorocobalato de rubidio Rb_2CoCl_4 , tetrabromocincato de rubidio, Rb_2ZnBr_4 , y tetrabromocobalato de rubi-

dio Rb_2CoBr_4 entre otros. Esta propiedad se determinó por la presencia de una polarización espontánea. En general los cristales de esta familia exhiben ferroelectricidad^{[2][4]} con carácter impropio, dado que el valor de la polarización espontánea es menor que el obtenido para ferroeléctricos propios como el titanato de bario. La medida de la polarización en función de la temperatura informa de la transición de fase inconmensurable-conmensurable y presenta un aspecto discontinuo.^{[15][16]}

Sin embargo, en relación con las propiedades dieléctricas de esta familia, la experiencia más usual es la medida de la susceptibilidad eléctrica a lo largo del eje ferroeléctrico del cristal. El comportamiento de la susceptibilidad muestra una abrupta anomalía en la transición inconmensurable-conmensurable, en tanto que en la transición normal-inconmensurable se observa únicamente un pequeño cambio de pendiente,^[7] esta anomalía es imperceptible en comparación con la anomalía inconmensurable-conmensurable.

El comportamiento del exceso de susceptibilidad en toda la fase inconmensurable fue obtenido por Levstik *et al.*^[17] y es una función de integrales elípticas completas. En las cercanías de T_c , la expresión diverge de acuerdo con la ley de Curie-Weiss tal y como hemos obtenido anteriormente en la ecuación (1.55). Esta ley ha sido observada en otros cristales de la familia como el *tetraclorocincato de potasio*, K_2ZnCl_4 ,^[18] Rb_2CoCl_4 ,^[19] en el Rb_2ZnCl_4 ,^[17] y el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$.^[20]

En contraste con lo que ocurre en la fase inconmensurable, el comportamiento de la susceptibilidad dieléctrica de la fase conmensurable no está suficientemente explicado. Desde un punto de vista teórico cabría esperar que la susceptibilidad dieléctrica, después de haber alcanzado un gran valor en las cercanías de la transición, relajase a un valor de equili-

brio en unos pocos kélvines tal y como se observa comúnmente en los ferroeléctricos. Esto se explica porque el cristal ha de hacerse espacialmente homogéneo y, en tal caso las propiedades dieléctricas deberían ser débilmente dependientes de la temperatura. El valor de la susceptibilidad se debe, entonces, al movimiento de las partículas constituyentes de la red, por la acción del campo eléctrico alterno.

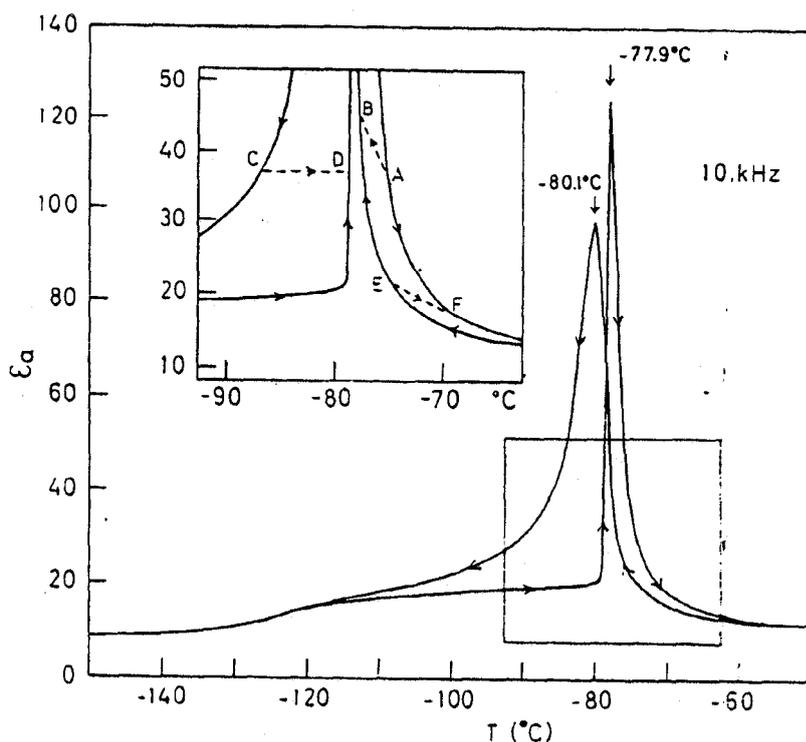


FIGURA 8 Comportamiento de la constante dieléctrica del cristal Rb_2ZnCl_4 sin purificar en la fase commensurable. En el recuadro se observan diferentes fenómenos de histéresis presentes en la transición de fase incommensurable-commensurable. Tomada de Hamano et al.^[7]

Sin embargo las medidas experimentales^{[7][19][21][22]} (véase la figura 8) demuestran que la susceptibilidad dieléctrica necesita de un intervalo de varias decenas de kélvines para relajar hasta el valor de equilibrio de la red. En lenguaje figurado se suele hablar de que la susceptibilidad dieléctrica presenta una *cola* o *tail*. Por contra al calentar desde la fase commensurable y acercarse a la transición commensurable-incommensurable no se observa ninguna cola y el pico de la susceptibilidad tiene una anchura de unas pocas décimas de kélvines; este curioso fenómeno de histéresis térmica constata la diferencia entre el proceso de destrucción

de una estructura de paredes de dominio para formar una fase conmensurable; y la formación de una estructura de paredes de dominio a partir de la fase conmensurable. Además este fenómeno de histéresis térmica no es más que uno de los muchos fenómenos de histéresis que aparecen en los cristales con fases conmensurables.^{[7][23][24]} Entre otros fenómenos, en la figura 8 se observa como varía el comportamiento de la constante dieléctrica cuando se interrumpe un calentamiento en la fase inconmensurable y se vuelve a enfriar (línea A-B); la interrupción de un enfriamiento en la fase conmensurable y posterior calentamiento (línea C-D), y la misma secuencia en la fase inconmensurable (línea E-F).

Hay que señalar que estos fenómenos de histéresis van más allá del hecho de que la temperatura de transición sea distinta calentando o enfriando debido a un sobrecalentamiento o subenfriamiento del cristal como es normal en una transición discontinua; es un fenómeno diferente que implica un cambio global en el comportamiento de ciertas propiedades físicas del cristal y que, a veces, se conoce con el nombre de *histéresis global*. Además de en la susceptibilidad dieléctrica, como veremos, se observan fenómenos de este tipo en el *misfit parameter*, la birrefringencia óptica, y la frecuencia de relajación.^[25] Los fenómenos de histéresis global se desvanecen conforme la temperatura del cristal se acerca a la temperatura de la transición inconmensurable-normal, lo que es una manifestación de que este tipo de fenómenos se relacionan con la transición inconmensurable-conmensurable.

Hoy en día no está completamente explicado porqué aparecen estos fenómenos de histéresis en los cristales inconmensurables aunque, obviamente, las hipótesis más aceptadas y lógicas lo relacionan con las paredes de dominio y su formación. Sin embargo cualquier modelo que

trate de aproximarse al problema, topa con una dificultad intrínseca cual es que el fenómeno que se pretende estudiar es de no equilibrio, por lo que la técnicas usuales en termodinámica no son válidas.

Las hipótesis más aceptadas relacionan el *tail* dieléctrico con la existencia de paredes de dominio en la fase conmensurable. El proceso de destrucción de paredes de dominio que se explica en la página 45 es un proceso ideal en el que, la destrucción de las paredes se debe a su deriva *libre* hacia las afueras del cristal. En la realidad hay que tener en cuenta dos factores:

- El mecanismo de destrucción de dominios en la familia de cristales implica que seis dominios diferentes^[26] (cada uno de ellos correspondientes a uno de los seis valores de la fase que minimiza en el término anisotrópico (véase la ecuación (1.14))) deben encontrarse en el cristal para formar un único dominio conmensurable. El mecanismo de destrucción se explica en la figura 9.
- La deriva de los dominios (o de las paredes, si se prefiere) no es *libre* en un cristal real sino que deben superar barreras de potencial creadas por defectos puntuales o lineales. La existencia de defectos en el cristal implica pérdida de movilidad de las paredes y dificulta su destrucción.

La importancia del primer punto radica en que el *encuentro* de seis dominios diferentes resulta fácil en las primeros momentos de la transición cuando la densidad de dominios es relativamente grande. Conforme se verifica la transición, esta concurrencia es más difícil y pueden quedar dominios *huérfanos*,^[27] que no son destruidos y permanecen en la fase conmensurable dotándola de unas propiedades particulares.

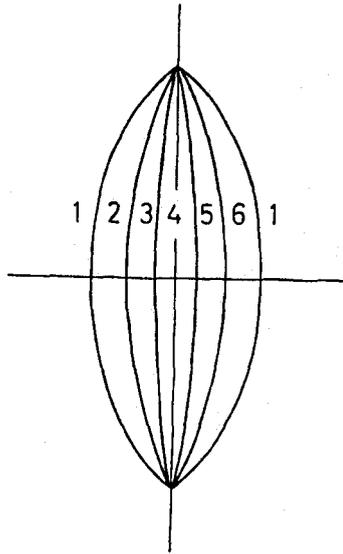


FIGURA 9 Representación esquemática de cómo seis dominios ferroeléctricos se encuentran, formando una dislocación. La dislocación emigra hacia el borde del cristal, dejando a este en una fase conmensurable. Tomado de Janovec et al.^[26]

El segundo punto implicaría que la concentración de defectos es muy importante sobre las propiedades dieléctricas de la familia, tal y como veremos a continuación.

Además, hay que tener en cuenta la dinámica de formación de fases. Consideremos un ferroeléctrico propio, no conmensurable, en la fase paraeléctrica; por definición, esta fase es de monodominio, pero al enfriar la muestra y en las cercanías de la transición ferroeléctrica-paraeléctrica se empiezan a nuclear pequeños dominios ferroeléctricos en algunas zonas de la muestra; si se sigue enfriando se forma la fase ferroeléctrica al crecer significativamente uno de los dominios.

En el caso de cristales con fase conmensurable, el estado termodinámico antes de la transición de fase posee una gran cantidad de pequeños *dominios* conmensurables separados por paredes finas; conforme la temperatura disminuye el número de dominios también disminuye mientras crece su tamaño y se esperaría que, al formarse la fase conmensurable se hiciese manteniendo una gran cantidad de dominios ferroeléctricos, aunque ahora tendrían un tamaño mucho más grande. Evidentemente esta gran cantidad de dominios no se correspondería con el valor de equilibrio y por tanto deben ser destruidos conforme se disminuye la temperatura, hasta que se llegase a un valor de equilibrio en el cual la muestra estaría, prácticamente, en estado de monodominio.

Si partimos de la fase conmensurable y calentamos la muestra, la situación es completamente distinta: la muestra permanece en el estado de monodominio y sólo en las cercanías de la transición se empezaría a nuclear las paredes. Es por eso que en estas circunstancias algunas propiedades físicas como la susceptibilidad varían más bruscamente.

Como ya hemos señalado, un factor muy importante en los fenómenos de histéresis global es el grado de pureza de la muestra; en la figura 10 se observa un ciclo de enfriamiento-calentamiento en una muestra de Rb_2ZnCl_4 purificado, en una experiencia realizada por Novotná *et al.*^[27] Se entiende por cristal purificado uno que ha sido crecido con recristalizaciones^[28] sucesivas que disminuyen la concentración de defectos puntuales.

En el aspecto cuantitativo se observa que la histéresis de la temperatura de transición disminuye considerablemente conforme la muestra se purifica.^[29] Para una muestra obtenida por un proceso de cristalización normal, la histéresis del valor del máximo de la susceptibilidad alcanza,

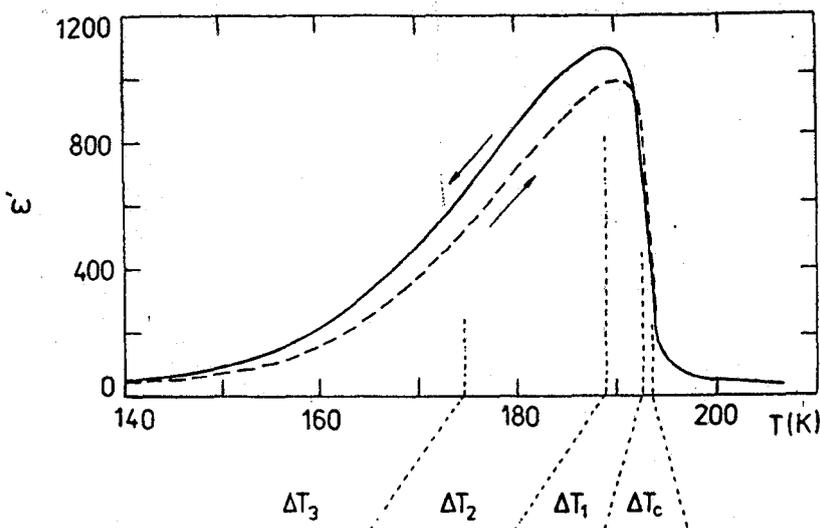


FIGURA 10 Medida de la constante dieléctrica en una experiencia de enfriamiento y calentamiento en un cristal de Rb_2ZnCl_4 purificado. Tomada de Novotná et al.^[27]

incluso, los 20K; debido, probablemente, al sobrecalentamiento de la fase conmensurable. Sin embargo, una recristalización cuidadosa que disminuya la concentración de defectos reduce la histéresis a sólo 0.2K. En contraste, el valor del máximo de la susceptibilidad llega a multiplicarse por diez; aunque otros factores, influyen en ello tal y como veremos posteriormente. Normalmente los valores de la histéresis del máximo de la susceptibilidad y, en menor medida, el valor del máximo constituyen el criterio para conocer el grado de pureza de una muestra.

El cambio cualitativo más significativo es la disminución de los fenómenos de *histéresis global*, es decir de las diferencias generales que existen entre la medida de las propiedades dieléctricas en régimen de calentamiento y en régimen de enfriamiento.^[27] En una muestra sin purificar, al enfriar se observa el *tail* en la zona conmensurable; por contra,

al calentar la susceptibilidad permanece constante en un comportamiento bastante alejado de la primera curva: la diferencia entre ambas no sólo es cuantitativa sino que la forma de la curva es completamente diferente.

En una muestra purificada, tal y como se observa en la figura 10, la curva de enfriamiento y calentamiento son bastante similares; aunque se sigue observando el *tail* al enfriar, sólo es en el sentido de que la susceptibilidad necesita unos 40K para alcanzar un valor constante.

En la figura 10 se observan cuatro rangos diferentes de temperatura que se explican en base a propiedades ópticas y dieléctricas, como veremos, en parte, más adelante. El primer rango (ΔT_c) representa la transición de fase tal y como se observa en medidas de birrefringencia (véase la figura 12). Por encima de ΔT_c la fase estable es incommensurable; por debajo de ΔT_c fase estable es commensurable.

Dentro de la fase commensurable se distinguen tres rangos; el primero de ellos, ΔT_1 , está caracterizado porque la susceptibilidad aumenta a pesar de que la transición de fase ha finalizado; su límite inferior de temperatura se corresponde con la del máximo de la susceptibilidad. En principio este comportamiento es anómalo y cabría esperar que al finalizar la transición de fase, la susceptibilidad disminuyese.

A partir de este intervalo, la susceptibilidad ya comienza a disminuir pero los autores diferencian dos zonas dependiendo del comportamiento a diferentes frecuencias de medida. En el rango ΔT_2 , la frecuencia de relajación del cristal[†] se sitúa en torno a 1MHz, disminuyendo conforme disminuye la temperatura.

Al introducirse en el rango ΔT_3 la frecuencia de relajación parece disminuir bruscamente, al menos tres órdenes de magnitud (realmente se sitúa fuera de las posibilidades de medida de los autores del artículo), y los mecanismos de relajación también varían aunque no lo pueden estudiar exhaustivamente. La frontera que separa ΔT_3 de ΔT_2 no está definida y los autores la sitúa en torno a 170K.

El estudio de los fenómenos de histéresis de esta transición ha de relacionarse con su estabilidad ya que si partimos de la hipótesis de que es un fenómeno de no equilibrio se deduce la necesidad de estudiar cómo evoluciona el sistema hasta su verdadero estado de equilibrio.

De nuevo, la propiedad física cuya estabilidad ha sido más estudiada es la susceptibilidad. El comportamiento de la susceptibilidad en un proceso de relajación isoterma ha sido analizado con cierto detalle en el K_2ZnCl_4 ^{[30][31][32]} y de forma menos precisa en el Rb_2ZnCl_4 ^[33]

†. En espectroscopía dieléctrica, la frecuencia de relajación se entiende como aquella a la que las pérdidas dieléctricas son máximas.

En el K_2ZnCl_4 las experiencias muestran el decaimiento del valor de la susceptibilidad en el tiempo desde el valor que alcanza en un régimen de enfriamiento normal hasta el que alcanza en la curva de calentamiento; se proponen diversos comportamientos experimentales. Mashiyama *et al.*^[30] proponen un decaimiento exponencial del tipo:

$$\chi - \chi_\infty = ce^{-(t/\tau)^{-1/2}} \quad (1.67)$$

donde c y τ son constantes y χ_∞ es el valor de equilibrio (correspondiente al obtenido, a la misma temperatura, en una experiencia de calentamiento); sin embargo no se explica el origen de este comportamiento. Una propuesta alternativa^[32] es una ley del tipo:

$$\chi - \chi_\infty = \frac{1}{a + bt} \quad (1.68)$$

que se explica suponiendo que la relajación de la susceptibilidad se debe a un proceso en el que dos paredes de dominio se aniquilan. Sin embargo esta explicación parece errónea por cuanto las paredes de dominio se aniquilan de seis en seis en este tipo de cristales.[†]

El comportamiento de la susceptibilidad de un cristal purificado de Rb_2ZnCl_4 durante varias horas también ha sido estudiado^[33] y los datos experimentales se ajustaron a la ley:

†. Hay que recordar que en estos cristales existen seis posibles dominios cada uno con un valor de ϕ diferente.

$$\chi - \chi_{\infty} = ce^{-(t/\tau)^{\alpha}} \quad (1.69)$$

donde α es una constante. La explicación de este exponente se basa en la suposición de que existen diferentes mecanismos de relajación cada uno con una constante de tiempo diferente y que el comportamiento medio podía representarse por la ecuación (1.69) como es habitual en este tipo de problemas. Esta experiencia tiene el inconveniente de que se limita a pocas horas de observación mientras que las del K_2ZnCl_4 duran varios días. Quizá esto se deba, únicamente, a que la temperatura de trabajo en el Rb_2ZnCl_4 es del orden de 190K, mientras que en el K_2ZnCl_4 se sitúa en los 400K lo cual permite estabilizar la temperatura con mayor facilidad; en todo caso, un punto que permanece hoy en día sin estudio es el análisis de una curva de relajación en el Rb_2ZnCl_4 durante un espacio de tiempo amplio.

Finalmente, estos fenómenos de no equilibrio provocan la aparición de fenómenos de memoria en el cristal. Esto se observa, principalmente, en propiedades dieléctricas, aunque también se ha observado en medidas ópticas.

Se empezaron a estudiar estos fenómenos en la fase inconmensurable, al observarse el siguiente comportamiento: si se mantenía constante la temperatura del cristal durante varias horas en la fase inconmensurable, el sistema *recordaba* esta temperatura en sucesivos enfriamientos o calentamientos. El efecto consistía en una débil anomalía de la susceptibilidad en la temperatura que previamente se mantuvo constante. Esta anomalía desaparecería, sólo, tras *annealing* en la fase normal.

Todo este comportamiento se relaciona con la estructura de defectos del cristal. Al mantenerse el cristal a una temperatura constante, T_0 , dentro de la fase inconmensurable, los defectos se modulan en el cristal con la periodicidad característica de esta temperatura, $q(T_0)$. Esta distribución sólo es posible si la temperatura permanece constante durante varias horas puesto que la movilidad de los defectos es pequeña y necesitan cierto tiempo para adquirir la periodicidad de la red.

Al continuar el enfriamiento, la modulación de la red varía pero, la poca movilidad de los defectos hace que $q(T_0)$ permanezca *escrito* en el interior del cristal. Cuando, posteriormente, se calienta desde la fase conmensurable, el patrón de defectos, que permanece modulado con el mismo vector de ondas, favorece una estabilización de la estructura en este vector de ondas y provoca la aparición de una pequeña anomalía en la gráfica de la susceptibilidad a la temperatura T_0 . La forma de borrar el efecto es mantener el cristal en la fase normal, de forma que los defectos adquieran una distribución aleatoria.

Posteriormente, Folcia *et al.*^[34] demostraron que los efectos de memoria no se limitaban a la fase inconmensurable sino que podían presentarse en la fase conmensurable. Vlokh *et al.*^[35] demostraron que el efecto era más importante conforme se aumentaba el tiempo en que la temperatura permanecía constante.

Medidas de la birrefringencia

En contraste con el comportamiento de la susceptibilidad, los índices de birrefringencia en los cristales del tipo A_2BX_4 son sensibles en mayor medida a las variaciones del módulo del parámetro de orden antes que a

las variaciones de la fase. Por eso las medidas de birrefringencia óptica son un complemento adecuado de las medidas de susceptibilidad en cristales de este tipo. En general el índice de birrefringencia puede expresarse de la forma:^{[36][37]}

$$\delta_s (\Delta n)_{12} = a \langle \rho^2 \rangle + b \langle \rho^4 \rangle + c \langle \rho^6 \rangle + d \langle \rho \frac{2d\phi}{dx} \rangle \quad (1.70)$$

siendo el último término despreciable frente al resto. En esta expresión los valores de a, b y c están relacionados con los coeficientes del potencial termodinámico (1.15) y el promedio del parámetro de orden se refiere a un promedio sobre el período de la longitud de onda de la distorsión.

En aplicación directa de la ecuación (1.70) se deduce que la transición inconmensurable-commensurable se detecta fácilmente puesto que todo cambio en el parámetro de orden se traduce en un cambio en la birrefringencia. En este sentido, la influencia que tienen las paredes de dominio, es decir $\phi(x)$, sobre la birrefringencia es menor que sobre la susceptibilidad,^[36] por lo que su medida permite informar sólo de la existencia de la transición pero no de la complejidad de fenómenos que se ven asociados con la transición inconmensurable-commensurable.

Las medidas de birrefringencia en cristales de Rb_2ZnCl_4 muestran (figura 11) una anomalía en las cercanías de T_c que se extiende sobre pocos kelvines. La anomalía, como se observa en la figura, es un salto finito lo cual se corresponde con lo esperado en las transiciones de fase de primer orden. También, se observan fenómenos de histéresis aunque no tan acentuados como en la susceptibilidad dieléctrica. Como ya ha quedado claro anteriormente, esto se debe a que la birrefringencia no es

tan sensible a la densidad de dominios como la susceptibilidad, y sólo informa del cambio del parámetro de orden; es en este sentido en el que se puede decir que es una magnitud adecuada para detectar el momento de la transformación y determinar su temperatura; pero no para estudiar los fenómenos asociados a este tipo de transformaciones. Comúnmente se suele decir que la zona de la anomalía, que corresponde al cambio de parámetro de orden entre una fase y otra, corresponde a una mezcla entre la fase inconmensurable y conmensurable. Por ello, cuando la anomalía cesa (esto ocurre en pocos kélvines), se entiende que la transición ha terminado y el estado es conmensurable en su globalidad. Este mismo razonamiento puede hacerse para la anomalía observada en el calor específico.

La información obtenida de las experiencias de susceptibilidad dieléctrica y de birrefringencia se armonizan si se realiza una experiencia en la que se midan simultáneamente ambas magnitudes.^[36] El resultado que se obtiene se presenta en la figura 11. Al enfriar la muestra, se observa cómo la birrefringencia varía suavemente con la temperatura mientras que la susceptibilidad diverge, siguiendo la expresión (1.55). Cuando se alcanza el máximo de la susceptibilidad y sólo entonces se observa la anomalía de la birrefringencia. Esta anomalía se extiende unos 2K por debajo del máximo de la susceptibilidad, y es en esta zona donde puede hablarse de cambio de fase. Entonces, la divergencia de la susceptibilidad no se debe estrictamente al cambio de fase sino al comportamiento de las paredes de dominio en presencia de un campo alterno, que viene dado por la expresión (1.55). Si la experiencia se hace calentando desde la fase conmensurable se observa que la susceptibilidad y la birrefringencia mantienen un régimen suave de variación con la temperatura hasta que en intervalo de 0.5K (significativamente menor que al enfriar) la

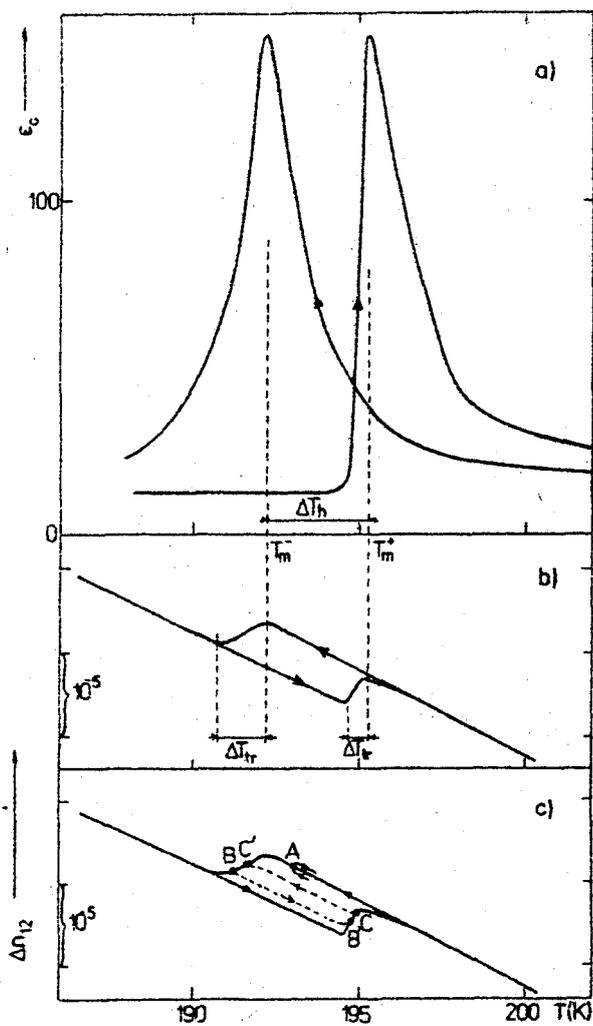


FIGURA 11 Medida simultánea de la birrefringencia y la susceptibilidad en un cristal de $Rb-ZnCl_4$ no purificado. Tomada de Fousek et al.^[36]

birrefringencia completa su anomalía mientras la susceptibilidad crece bruscamente. Posteriormente ocurre el máximo de la susceptibilidad y, ya en la fase inconmensurable decae de acuerdo con la expresión (1.55).

La misma experiencia fue realizada por Novotná *et al.*^[38] sobre cristales purificados de Rb_2ZnCl_4 (figura 12) y observaron una diferencia importante respecto del comportamiento de cristales no purificados: la anomalía de la birrefringencia, y por tanto la transición de fase ocurrían antes del máximo de la susceptibilidad. En la fase conmensurable, y en un intervalo de pocos kélvines la susceptibilidad aumentaba si la temperatura disminuía. Este hecho parece inconsistente con que la densidad de paredes de dominio se reduzca en la fase conmensurable.

En estas dos experiencias se observa nuevamente la diferencia que existe entre el régimen de enfriamiento y de calentamiento en estos cristales, así como la importancia de la pureza de la muestra en el comportamiento dieléctrico de la sustancia.

Estudios microscópicos

La mayoría de las técnicas experimentales de la Física moderna se han aplicado al estudio de las transiciones de fase de cristales inconmensurables. Sin duda, para el estudio microscópico de estas fases, la técnica más importantes es la dispersión elástica de haces coherentes, principalmente rayos X y neutrones. De hecho, el estudio detallado, en las cercanías de la transición de fase paraeléctrica-ferroeléctrica, del diagrama de difracción de rayos X del *nitrito sódico*, NaNO_2 , dio la primera evidencia de una fase inconmensurable al observarse, en un rango de temperaturas

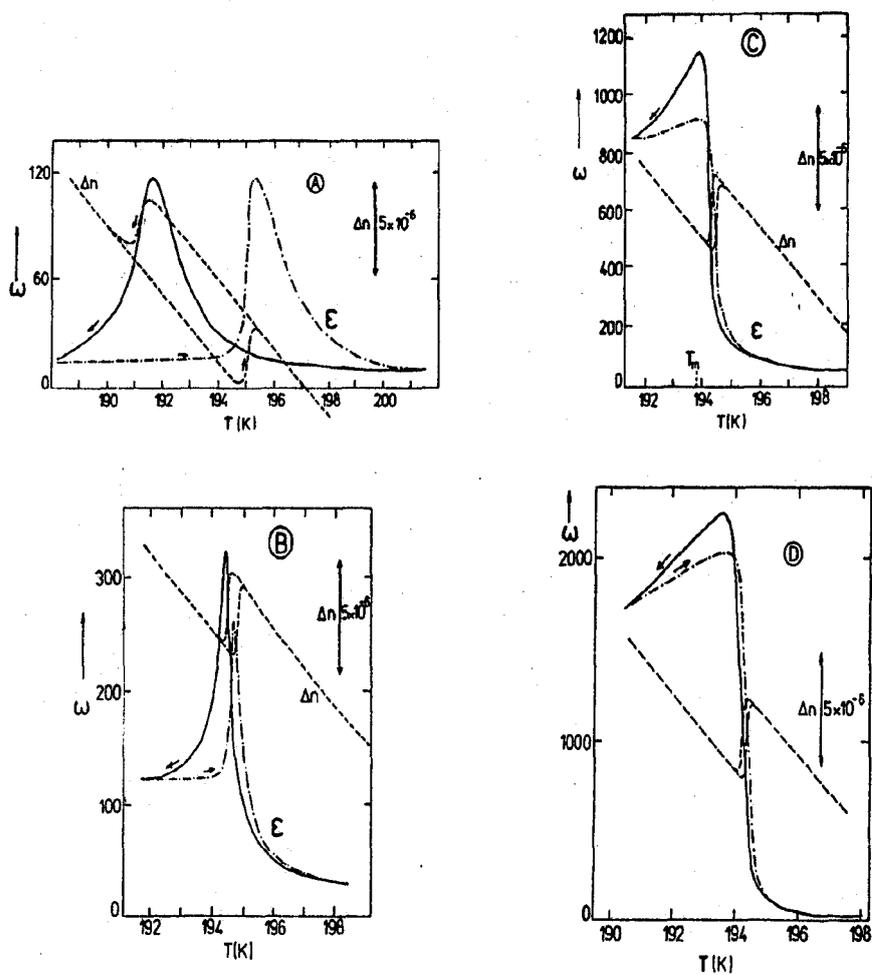


FIGURA 12 Medida simultánea de birrefringencia y susceptibilidad en cristales de Rb_2ZnCl_4 . Desde A hasta D, la concentración de defectos disminuye, aumentando por tanto la calidad del cristal.

pequeño, unos picos de intensidad en posiciones que no se correspondían con ninguna de las conocidas hasta el momento. Estos picos tenían una intensidad débil en comparación con los *normales*.

Hoy, se interpreta que estos picos adicionales provienen de la interacción coherente del vector de ondas del haz incidente con el vector de ondas de la onda de modulación inconmensurable. Precisamente debido al carácter inconmensurable de esta onda, los análisis habituales del diagrama fallaban, porque los índices perdían el carácter de números enteros. Además, estos *picos anómalos* son la prueba experimental más fuerte de la existencia de propiedades inconmensurable en una fase cristalina.

El estudio del diagrama de difracción en un intervalo de temperatura permite observar, también, cómo varía la intensidad de los picos anómalos, lo cual se relaciona con la variación del vector de ondas de modulación. De esta forma puede obtenerse un diagrama que represente la variación del *misfit parameter* con la temperatura. Recordemos que este parámetro representa la esencia de la fase inconmensurable pues es la parte del vector de ondas de la modulación que no es conmensurable con el de la red, y está definido, implícitamente, por la ecuación:

$$q = q_c (1 - \varphi) \quad (1.71)$$

donde q es el vector de ondas de la modulación inconmensurable, y q_c el vector de la modulación conmensurable. El *misfit parameter* es φ

En figura 13 se presentan los datos de una experiencia realizada sobre Rb_2ZnCl_4 con difracción de rayos X.^[39] Es importante el estudio de esta propiedad, puesto que todas las propiedades de la fase inconmen-

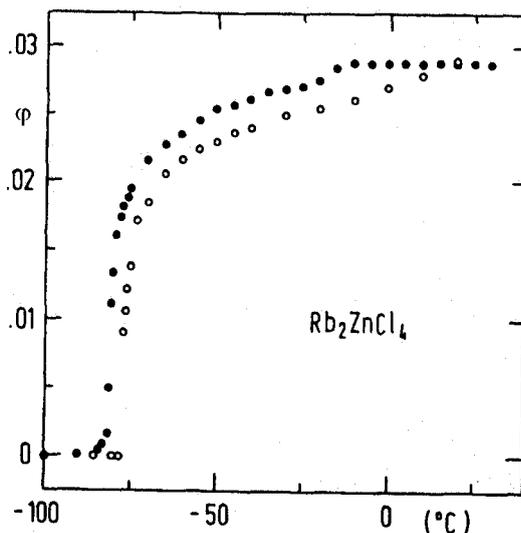


FIGURA 13 Variación del 'misfit parameter' en función de la temperatura. La medida fue realizada por Mashiyama et al.^[39] sobre una muestra de Rb_2ZnCl_4 . Para la medida de ϕ se empleó la difracción de rayos X.

surable provienen, en definitiva, de que el *misfit parameter* es distinto de cero, y puede esperarse que su variación con la temperatura determine la variación con la temperatura de otras propiedades físicas.

Por ejemplo, en la figura 13 se observa, nítidamente, la presencia de una fuerte hístéresis térmica en toda la fase incommensurable; probablemente esto influye, de forma determinante, en la existencia de hístéresis térmica en otras propiedades, como la susceptibilidad.

De especial interés es la variación de ϕ en la transición de fase incommensurable-commensurable; desde un punto de vista teórico ϕ debe anularse en el punto de la transición puesto que la fase se hace commensurable. Si la transición es continua, como hemos visto en el modelo de Landau, la función ϕ se anularía de forma continua y ocurriría lo con-

trario si fuese discontinua. En la figura se observa que la forma de φ al calentar es marcadamente discontinua, apuntando, por tanto, a que la transición de fase posee este carácter. Sin embargo, al observar la curva de enfriamiento parece que la propiedad varía en la transición de forma menos discontinua.

Se pueden hacer dos matices a este estudio. Primero, la forma en que se realiza la experiencia no es la más idónea para ver si esta es o no continua: se realiza de forma discreta, midiendo punto a punto en intervalos que determina el experimentador, en los cuales mantiene constante la temperatura de la muestra; con una precisión de 0.2K en la experiencia de la figura 13. No es una medida en la que la temperatura varíe progresivamente, con una derivada constante, y en la que se tomen datos experimentalmente constantemente. Por ello, debe fallar en el intervalo de la transición, salvo que en él, se tome el cuidado de aumentar el número de puntos experimentales. En todo caso, si muestra que la pendiente de φ es muy grande en las cercanías de la transición.

En segundo lugar, es importante destacar que, en la curva de enfriamiento, φ tiene una cola que hace que tenga un valor no nulo en la fase conmensurable. Indudablemente, esto señala que la fase que se forma al enfriar no es totalmente conmensurable sino que cierto grado de inconmensurabilidad permanece en ella. Conforme se enfría más, este carácter desaparece: es termodinámicamente inestable. Evidentemente, al calentar, la muestra viene de un estado en que es totalmente conmensurable, es decir monodominio.

La magnitud de la cola de φ es pequeña si la comparamos con el *tail* dieléctrico; es apenas unos pocos kelvines, comparados con varias decenas. Sin embargo, creemos que esto es debido a la precisión de la medida

puesto que otras experiencias relacionadas con la difracción de rayos X, como por ejemplo la amplitud a la mitad del máximo (FWHM), presentan^[40] una histéresis y un aspecto general muy parecido a la permitividad de la figura 8. La medida de φ puede realizarse también con difracción de neutrones o con resonancia magnética nuclear con resultados similares.^{[41][42]}

Otra técnica importante en el estudio de fases inconmensurables es la *microscopía electrónica de transmisión* (TEM). La característica más importante de esta técnica es que permite la visión de la imagen real del cristal y por tanto permite investigar la presencia de dominios en él. El pionero en la aplicación de esta técnica al cristal Rb_2ZnCl_4 fue H. Bestgen,^[43] quien observó, por primera vez, la existencia de un régimen de multidominio en la fase inconmensurable. Las imágenes del estudio muestran la creación y el aumento de la densidad de paredes de dominio en toda la fase inconmensurable cuando se aumenta la temperatura. Las características más importantes de la distribución de paredes de dominio eran la constancia del valor de la anchura de la pared, aproximadamente 10nm y su paralelismo, al menos en el intervalo de $1\mu m$. Bestgen observó, también, la presencia de dominios ferroeléctricos en la fase conmensurable, aunque en una densidad mucho menor que en la fase inconmensurable.

Tsuda *et al.*^[44], también con microscopía de transmisión, observaron por primera vez la existencia de defectos lineales asociados a la destrucción de paredes de dominio en la fase inconmensurable. Interpretaron de forma diferente a Bestgen los datos de las fotografías obtenidas. Mientras éste considera que las líneas que aparecen en las fotografías corresponden a las zonas inconmensurables y, por tanto, a una pared de dominio; Tsuda *et al.* afirman que, aunque el potencial entre las paredes de domi-

nio es repulsivo, fuerzas de origen electrostático forman *pares* de paredes de dominio que son las que dan un contraste suficiente en la fotografía como para ser identificadas. El potencial de interacción entre los pares de paredes de dominios es también repulsivo. En consecuencia, observan como, al enfriar, tres líneas de pares de paredes de dominio terminan en una dislocación, de forma parecida a como se muestra en la figura 9. La dislocación se mueve hacia el extremo del cristal y deja a éste en una fase conmensurable. Sin embargo no pudieron determinar el proceso de formación de paredes de dominio a partir de una fase conmensurable.

§ Conclusiones

Lo expuesto en este capítulo pretende ser, sólo, una pequeña introducción al concepto de fases inconmensurable y una recopilación de experiencias significativas.

En nuestra opinión, el estudio de estas fases ha merecido el esfuerzo de muchos investigadores en la última veintena de años. Este esfuerzo permite conocer y caracterizar la secuencia de transiciones que se observa en los cristales con fases inconmensurables, sin embargo, algunas lagunas subsisten y justifican el presente estudio.

Sin duda el estudio macroscópico de la transición de fase normal-inconmensurable es bastante aceptable; la teoría de Landau se ha demostrado capaz de explicar correctamente la mayoría de las anomalías de las

propiedades físicas. Pero, por contra, la transición inconmensurable-conmensurable presenta muchas lagunas debido, sin duda, a la singularidad del mecanismo que provoca la transición de fase. En particular, consideramos insuficiente la información actual sobre los aspectos termodinámicos de la transición de fase. El calor específico en esta transición de fase ha proporcionado una información limitada a evaluar el área de la anomalía. Que sepamos, no existe ningún estudio que interprete la forma la anomalía del calor específico o trate de explicarla con modelos fenomenológicos. Tampoco se ha determinado ningún exponente crítico.

Desde un punto de vista teórico, la transición de fase está fuertemente influenciada por la interacción entre paredes de dominio en las cercanías de la transición. Una interacción repulsiva, de origen electrostático, conduce a una transición continua.^{[3][6][5]} La presencia de términos atractivos de largo alcance, debidos a la fluctuación térmica, hace que la transición sea discontinua;^[45] además, se demostró que esta interacción nunca podía ser despreciada por lo que es imposible^[9] observar una transición continua en una cristal inconmensurable.

Experimentalmente, la discusión sobre el orden la transición inconmensurable-conmensurable fue objeto, también, de discusión en las primeras etapas del estudio de estas fases. Algunos autores interpretaron algunas medidas experimentales en base a una teoría continua.^[17] Sin embargo la mayoría de los estudios experimentales (calor específico,^[12] birrefringencia óptica,^[37] *misfit parameter*,^[39] polarización^[46]) parecen indicar que la transición es discontinua; en nuestra opinión es de destacar que, sin embargo, no exista ninguna medida directa del calor latente de la transición.

En consecuencia, el estudio que hemos realizado pretende ampliar la información obtenida a partir de los datos experimentales de calor específico así como determinar el calor latente de la transición inconmensurable-conmensurable de los cristales Rb_2ZnCl_4 y Rb_2CoCl_4 . Para realizar el estudio hemos utilizado un calorímetro de conducción que permite analizar, simultáneamente, propiedades tan diferentes como la susceptibilidad dieléctrica y el calor específico.

Otro de los aspectos que merecen todavía atención son las propiedades dieléctricas de la fase conmensurable. Como hemos visto, no pueden explicarse con una teoría termodinámica de equilibrio. La existencia, en esta fase, de estados metaestables con una vida media del orden de días está fuera de duda. El último capítulo de este trabajo estará dedicado a este estudio.

CAPÍTULO II *Dispositivo experimental*

§ La célula calorimétrica

La parte más importante de las medidas de este trabajo se ha desarrollado en un calorímetro de conducción descrito previamente,^[47] en el que se han realizado varias mejoras que permiten ampliar el rango de medida y mejorar el tratamiento de los datos experimentales. La técnica de calorimetría de conducción ha sido desarrollada con éxito por nuestro grupo de investigación^[48] y ha servido para estudiar calores específicos de cristales ferroeléctricos y ferroelásticos^[49] así como la influencia de campos externos en el calor específico de estos cristales.^[50] De forma incipiente se está aplicando esta técnica a la medida de calores de transición en situaciones cuasiestacionarias.^[51]

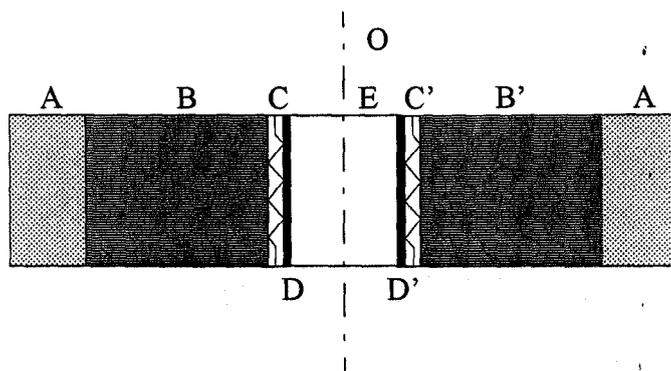


FIGURA 14 Esquema de una célula calorimétrica unidimensional. (A) es un bloque de gran capacidad térmica. (B) son dos conjuntos de fluxímetros. (C) son dos resistencias eléctricas. (D) son dos electrodos de plata entre los que se sitúa la muestra (E). El dispositivo se construye de forma que sea simétrico respecto del plano (O).

En la figura 14. se observa la disposición de la célula de medida del calorímetro. En esta figura, (B) son dos fluxímetros, constituidos, cada uno, por un conjunto de cuarenta y ocho termopares de cromel-constan-tán, y dispuestos radialmente. Un extremo de los fluxímetros esta unido a un gran bloque (A) cuya temperatura puede considerarse constante.

El otro extremo esta adherido a un electrodo de plata (D) sobre el que se coloca la muestra (E). Entre el electrodo y los fluxímetros se sitúa una resistencia de manganina que permite aplicar una potencia calorífica controlada sobre la muestra. De los electrodos salen dos hilos apantalla-dos que permiten, tanto la aplicación de campos externos, como la medida de propiedades eléctricas. Se guarda gran cuidado en mantener la simetría a lo largo del plano O para que tanto los gradientes de temperatura como el flujo de calor tengan simetría unidimensional.

El conjunto se coloca en contacto térmico dentro de un bloque de aluminio anodizado llamado *bloque calorimétrico* y que se ha representado por (A) en la figura 14. El bloque calorimétrico es una pieza de gran masa y se puede considerar formalmente como fuente térmica; su temperatura se mide con un termómetro de resistencia de platino calibrado a cien ohmios en la temperatura normal de fusión del hielo. En la figura 15, se observa la disposición del calorímetro: la célula de la figura 14 se sitúa en el interior del bloque calorimétrico, el cual se rodea de dos escudos de radiación de metal pulimentado. El conjunto de hilos de medida que salen de la célula calorimétrica pasan a través de dos escudos térmicos, anclados al bloque calorimétrico, para amortiguar la diferencia de temperaturas entre el exterior y el interior del calorímetro. Finalmente, el calorímetro se cierra herméticamente de forma que se puede realizar un gran vacío en su interior.

El conjunto se rodea de un serpentín (no dibujado en la figura 15) inmerso en un gran baño térmico que, también, se cierra herméticamente; este baño térmico no es más que una gran masa de alcohol. Puede ser calentado hasta la temperatura de 80°C usando un termostato convencional de agua, o bien puede enfriarse hasta temperaturas del nitrógeno líquido, 75K .

Este sistema experimental se ha demostrado que es eficaz en la medida de las propiedades térmicas de sólidos cristalinos. En estas propiedades térmicas se incluyen calores específicos, entalpías y entropías de exceso en transiciones de fase, conductividad térmica, difusividad y coeficiente piroeléctrico. El fundamento teórico que permite conocer estas magnitudes en función de datos experimentales ha sido ampliamente desarrollado en trabajos previos como puede comprobarse en la bibliografía. La técnica de medida se basa en construir la célula calori-

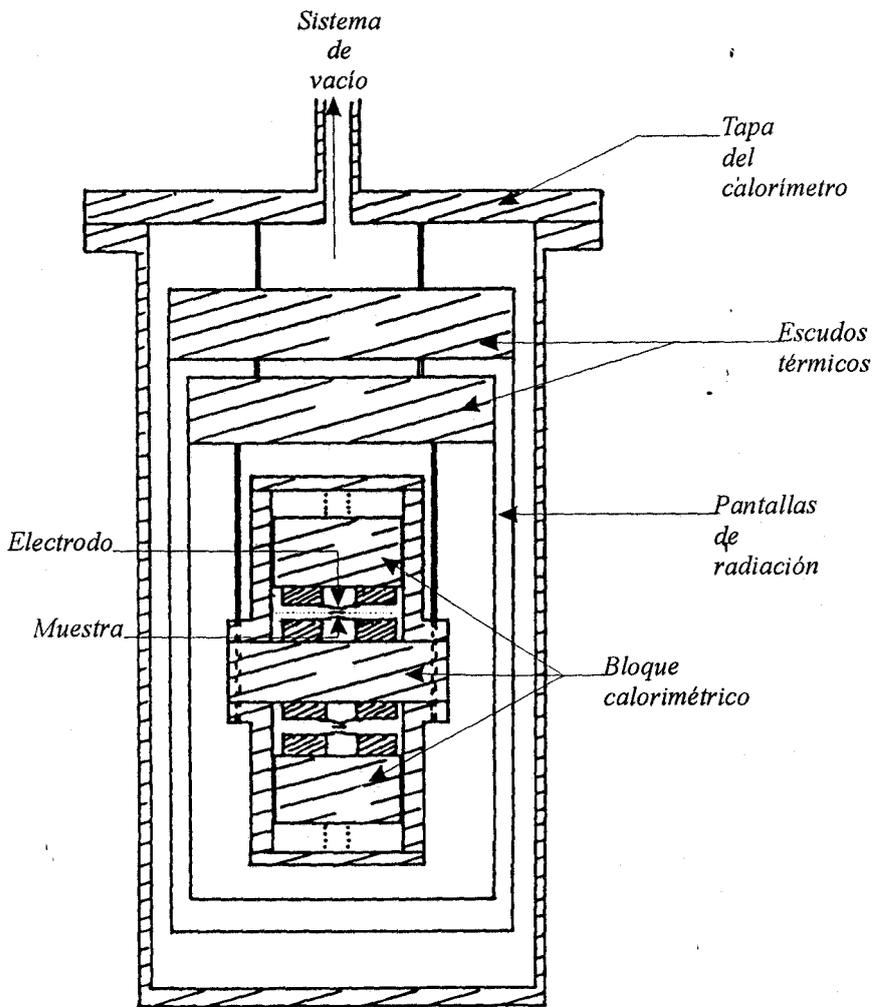


FIGURA 15 Vista general del calorímetro de conducción usado en este trabajo.

métrica de forma totalmente simétrica y disipar una potencia igual y constante en ambos calentadores de forma que no se pierda la simetría. Por su parte la unión entre la célula y el resto del calorímetro se hace de forma que todo el calor intercambiado entre la muestra y el bloque se

conduzca *únicamente* a través de los fluxímetros. En estas condiciones la conducción del calor es unidimensional. Es para esto por lo que se construyen las guardas térmicas, los escudos de radiación, y se realiza vacío en el interior del recipiente. El primer factor minimiza la conducción del calor a través de los hilos que salen del calorímetro; el segundo minimiza el intercambio de calor por radiación; finalmente, el vacío minimiza la conducción del calor a través de los laterales de la muestra. Suponiendo que todo el calor se conduce a través de los fluxímetros, podemos aplicar la ley de Fourier, en caso de conducción estacionaria, y obtener:

$$|\Delta T| = R\phi \quad (2.1)$$

donde ΔT es la diferencia de temperatura en los extremos de los termopares, R es la resistencia térmica del conjunto de termopares y ϕ es el flujo de calor. La diferencia de temperatura se conoce, en todo instante, midiendo la fuerza termoeléctrica (E) del conjunto y aplicando la ley de Seebeck:

$$\Delta T = \frac{E}{\varepsilon} \quad (2.2)$$

donde ε es el coeficiente Seebeck del conjunto de termopares. Combinando las ecuaciones (2.1) y (2.2) se deduce que:

$$\phi = \frac{E}{R\varepsilon} = \frac{E}{\alpha} \quad (2.3)$$

donde α se llama sensibilidad del fluxímetro y expresa la relación entre el flujo de calor que atraviesa el fluxímetro y la fuerza termoeléctrica medida. La sensibilidad es una propiedad de los materiales del fluxímetro pero no depende del número de termopares que se usan en su cons-

trucción ya que ε es directamente proporcional al número de termopares mientras que R lo es inversamente proporcional, de forma que:

$$\alpha = R\varepsilon = \frac{R_i}{n}n\varepsilon_i = R_i\varepsilon_i \quad (2.4)$$

donde R_i , ε_i es la resistencia y el coeficiente Seebeck de un termopar y n es el número de termopares.

La sensibilidad es una propiedad que necesita ser calibrada previamente para poder conocer la relación entre lo medido en el fluxímetro (E) y el flujo de calor que ha atravesado el fluxímetro. Para ello se realiza una experiencia muy simple que consiste en disipar una potencia W en ambos calentadores y esperar a que se alcance un estado estacionario. En este momento la respuesta de los fluxímetro será constante e igual a E_{CAL} , y como el flujo de calor se debe únicamente a la potencia introducida (que es conocida) puede establecerse el valor de la sensibilidad por la relación:

$$\alpha = \frac{E_{CAL}}{W_{CAL}} \quad (2.5)$$

esta experiencia se realiza a diferentes temperaturas para obtener la curva de calibración $\alpha(T)$.

La medida de la capacidad calorífica se realiza disipando una potencia igual en ambos calentadores de forma que no se pierda la simetría del problema; después de un tiempo característico del calorímetro se alcanza un estado estacionario caracterizado por una distribución de temperaturas que esquemáticamente está representada en la figura 16

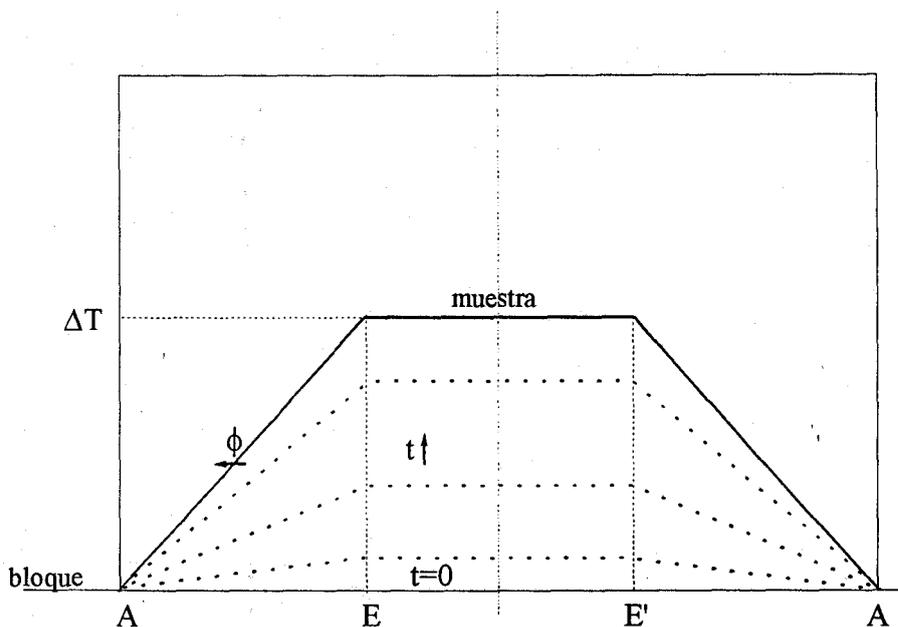


FIGURA 16 Distribución de temperaturas en el interior del calorímetro al disipar una potencia constante en los calentadores. En la situación inicial la temperatura del bloque y de la muestra es la misma; al disipar la potencia, esta diferencia de temperatura aumenta hasta que alcanza un valor estacionario, determinado por la resistencia del fluxímetro y la potencia disipada. Debido a la disposición simétrica del dispositivo, la temperatura de los extremos de la muestra, y por tanto la de toda ella, siempre coincide, de forma el flujo de calor que la atraviesa es nulo.

En esta situación se corta la disipación y el sistema evoluciona hacia una distribución de temperaturas homogénea en el espacio; el estudio de esta evolución, a través de la respuestas de los fluxímetros que, en todo momento, dan la diferencia de temperatura entre la muestra y el bloque, permite conocer la capacidad de la muestra en función de las características físicas de los termopares como:^[48]

$$C = \frac{2n\varepsilon}{\alpha}(A - A_0) = \frac{2}{R}(A - A_0) \quad (2.6)$$

donde

$$A = \int_0^{\infty} \frac{E(t)}{E_{max}} dt \quad (2.7)$$

y A_0 es la misma integral pero realizada en ausencia de muestra en una operación previa de calibración.

Evidentemente el cálculo de A_0 es de importancia crítica a la hora de estudiar el calor específico de una sustancia desconocida ya que determina correctamente el valor absoluto de este calor específico. La mejor forma de calcular A_0 es realizar la experiencia de medida de calor específico sin colocar ninguna muestra, es decir manteniendo en contacto ambos fluxímetros; el valor determinado de A_0 depende entonces de las características de los fluxímetros. Si no es posible asegurar un buen contacto térmico entre ambos fluxímetros es necesario utilizar una muestra de capacidad calorífica conocida, y lo más estable posible, y efectuar en ella el proceso de medida del calor específico de forma que aplicando (2.6) se obtiene:

$$A_0 = A_k - \frac{\alpha}{2n\varepsilon} C_k \quad (2.8)$$

donde A_k es el área medida y C_k es el valor del calor específico de la muestra patrón. Introduciendo (2.8) en (2.6) se obtiene:

$$C - C_k = \frac{2n\varepsilon}{\alpha} (A - A_k) \quad (2.9)$$

Los valores que se obtienen en la calibración (A_k y α) se aproximan por funciones polinómicas ya que presenta una variación suave con la temperatura. En nuestro caso, la calibración se realizó con una muestra de alúmina.

Medida del calor específico

Una vez descritos los aspectos del fundamento del calorímetro vamos a explicar la forma en que se realiza la experiencia de medida de calor específico.

En la figura 17 se presenta esquemáticamente, todos los aparatos que intervienen en la misma. En ella se observan tres partes bien diferenciadas y que actúan de forma autónoma, lo cual permite realizar la experiencia con algunas modificaciones tal y como veremos a continuación.

De una parte, tenemos el sistema de vacío constituido por una bomba rotativa primaria de la casa *Edwards*,[†] modelo *E2M2*, y una bomba difusora modelo *63*. La acción de ambos sistemas de bombeo permite obtener presiones del orden de 10^{-6} mbar en las mejores condiciones.

El sistema de termostatación consta de un programador de temperaturas *Eurotherm*^{††} *P818*, que controla la apertura y cierre de una electro-

†. ©Edwards es marca registrada de Edwards Company

††. ©Eurotherm es marca registrada de Eurotherm, Inc.

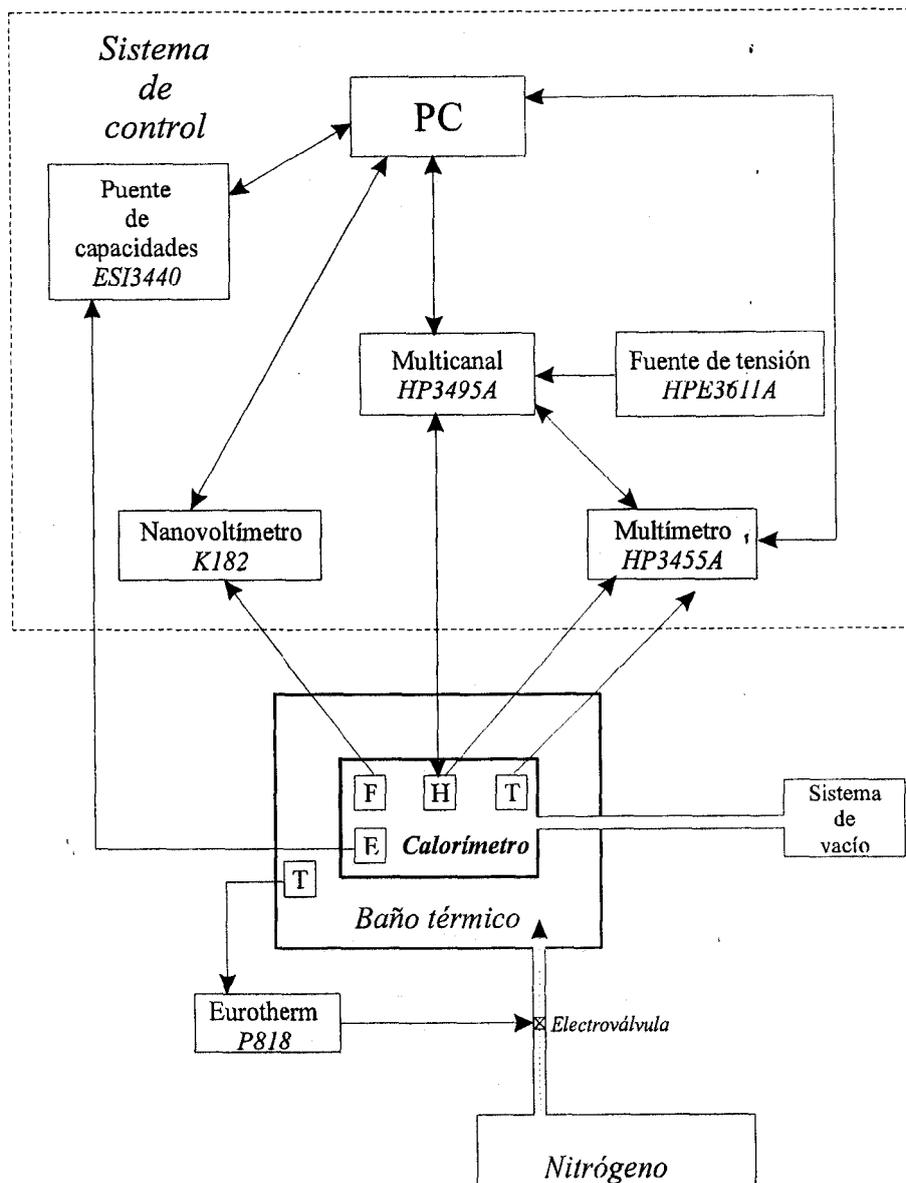


FIGURA 17 Esquema del control de medida del calor específico en el calorímetro de conducción. En el interior del calorímetro, F representa los fluxímetros, H los disipadores, T un termómetro de platino y E los electrodos. Su disposición en el dibujo es simbólica.

válvula. Esta permite el paso de nitrógeno líquido hacia un serpentín sumergido en una gran masa de alcohol que actúa como baño térmico.

Finalmente, el sistema de control lo constituye un ordenador personal que gobierna la acción externa sobre la muestra. El ordenador, a través de un bus de comunicaciones *IEEE*, actúa sobre el multicanal *Hewlett-Packard*[†] *HP3495A* para permitir o impedir el paso de corriente eléctrica de la fuente de tensión a los disipadores (H). Igualmente actuando sobre el multicanal, se recoge la lectura del termómetro de platino (T) situado en el bloque calorimétrico a través del multímetro *HP3455A*, o la potencia disipada en los disipadores (H). Con un nanovoltímetro *Keithley*^{††} *K182*, el ordenador recoge directamente la señal de los fluxímetros (F), y a través del puente de capacidades *Electro Science Industries*^{†††} *SP5240* la medida de la permitividad sobre los electrodos (E).

En una experiencia típica, tras hacer vacío en el calorímetro, el programador *Eurotherm P818* mantiene una rampa de temperatura de pendiente constante; al cabo de varios días, la temperatura del calorímetro y la muestra, siguen la misma rampa de temperatura, enfriándose o calentándose en condiciones cuasiestacionarias.

La secuencia de medida se esquematiza en la figura 18; toda ella esta gobernada por un programa implementado en lenguaje C cuyo diagrama de flujo se representa en la figura 19. Partiendo de una situación inicial de equilibrio, se mide la temperatura con el multímetro *HP3455A*, la sus-

†. ©Hewlett-Packard es marca registrada de Hewlett-Packard Company

††. ©Keithley es marca registrada de Keithley Instruments, Inc.

†††. ©Electro Science Industries es marca registrada de Electro Science Industries, Inc.

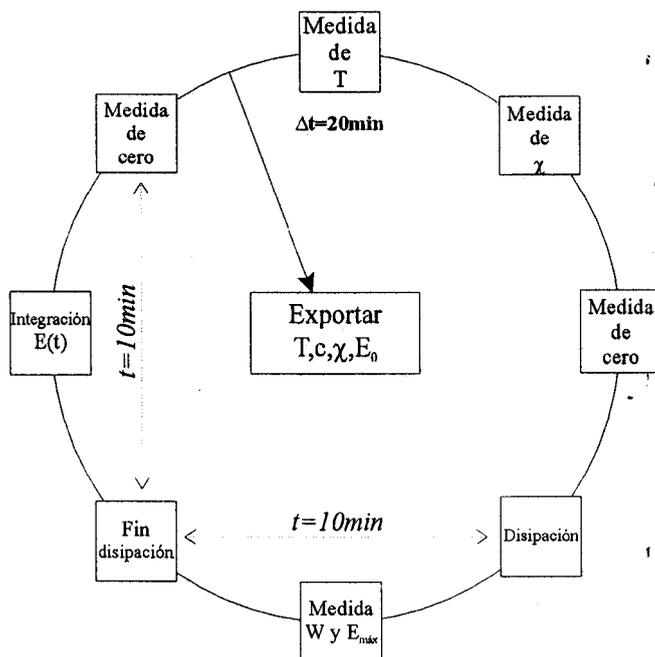


FIGURA 18 Esquema del proceso de medida de calor específico (c) y susceptibilidad (χ). W es la potencia disipada en los calentadores, E_0 la respuesta de los fluxímetros antes o después de la medida y $E_{máx}$ es la respuesta de los fluxímetros tras alcanzar el estado estacionario cuando se disipa la potencia en los calentadores.

ceptibilidad, y la respuesta de los termopares ($E(t=0)$); idealmente, esta respuesta ha de ser cero debido a que la temperatura de las dos soldaduras ha de ser la misma; en una experiencia normal esto nunca es así, y la señal es distinta de cero. Una vez determinadas las condiciones iniciales, el ordenador conmuta un interruptor y permite el paso de corriente desde la fuente de tensión a los calentadores: se empieza a disipar la potencia. Cuando se alcanza el estado estacionario se determina la lectura de los fluxímetro ($E_{máx}$) y, con ayuda del multicanal, la potencia eléctrica disipada; con esto se determina el estado de estacionario intermedio y la excitación que lo ha producido.

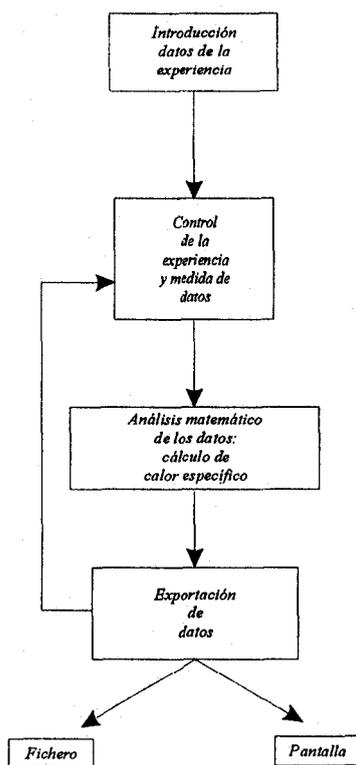


FIGURA 19 Diagrama de flujo del programa informático que controla la medida de calor específico. El programa se hizo en lenguaje C.

En este momento, se vuelve a conmutar el interruptor y deja de pasar corriente: la muestra y los fluxímetros relajan hacia la situación inicial. En este tránsito se integra la curva de $E(t)$, que es lo más importante para medir el calor específico. Al finalizar este proceso, se vuelve a medir el cero de los termopares; generalmente este valor de cero es diferente del que se mide en primera instancia lo que significa una deriva del valor a lo largo del proceso de medida. Como no es posible medir el cero a lo largo de la experiencia, tomamos su línea de base como la recta que une

los dos valores de cero medidos; dado que la temperatura varía poco durante una medida, y a que las condiciones experimentales externas tampoco lo hacen en este rango, esta aproximación es válida pues las variaciones de cero son pequeñas y, por tanto, rectificables por líneas rectas. Evidentemente, hay que vigilar el grado de cumplimiento de esta aproximación puesto que en determinadas circunstancias puede no ser válida, por eso hemos de guardar el dato del cero experimental (E_0) y comprobar posteriormente si es o no una función continua.

Medida del flujo de calor

El proceso de medida del flujo de calor es bastante más simple que el de calor específico puesto que únicamente necesita medir la respuesta de los fluxímetros con el mismo nanovoltímetro *K182* y aplicar la fórmula (2.3) para calcular el flujo de calor intercambiado entre la muestra y el bloque. La medida se realiza con las mismas condiciones experimentales, lo único que se modifica es el programa informático.

El objetivo de esta medida no es, realmente, conocer el flujo de calor intercambiado entre la muestra y el bloque ya que esta magnitud depende, entre otras cosas, de la velocidad[†] a la que se realiza la experiencia, sino detectar zonas en las que este intercambio de calor es anómalo.

En condiciones estacionarias y siendo el estado de equilibrio de la muestra monofásico, el intercambio de calor entre ésta y el bloque provoca el enfriamiento o calentamiento de la muestra. En estas condicio-

†. Al hablar de *velocidad* nos referimos ahora, y en adelante, al valor de la derivada dT/dt .

nes, observamos que el flujo de calor intercambiado es una función suave de la temperatura, especialmente si consigue que la velocidad de la temperatura del baño térmico sea constante.

Cuando, debido a la variación de temperatura, el estado termodinámico de la muestra llega al punto de una transición de fase discontinua, se produce un fenómeno anómalo: el flujo de calor intercambiado no se emplea en calentar o enfriar la muestra sino en producir el cambio de fase. Durante el intervalo en que existe mezcla de fases, la temperatura de la muestra no varía, al menos idealmente. En la respuesta del fluxímetro, medida en el nanovoltímetro, esto se traduce en una variación anómala puesto que la diferencia de temperatura entre la muestra y el bloque aumenta al quedarse la primera *bloqueada* por la transición de fase. En la figura 20, gráfica inferior, se observa cómo varían la temperatura de la muestra (línea continua) y del bloque (línea discontinua) en una experiencia de enfriamiento. Siempre la temperatura de la muestra se encuentra retrasada respecto de la del bloque; esta diferencia de temperatura implica la existencia de un flujo de calor entre el bloque y la muestra que hace que esta se enfríe, este flujo de calor se mide en el nanovoltímetro lo que se representa en la gráfica superior de la figura. En la transición, la temperatura de la muestra se mantiene constante, *y para ello*, es necesario que aumente el flujo de calor, que en este caso se emplea en cambiar la fase.

Una vez que la transición ha terminado el calor intercambiado se vuelve a usar en calentar o enfriar la muestra y se vuelve a obtener el régimen de enfriamiento o calentamiento anterior a la transición. Generalmente, el gráfico $E(t)$ conforma un pico, aproximadamente simétrico, en una transición de fase de primer orden. El área de este pico es proporci-

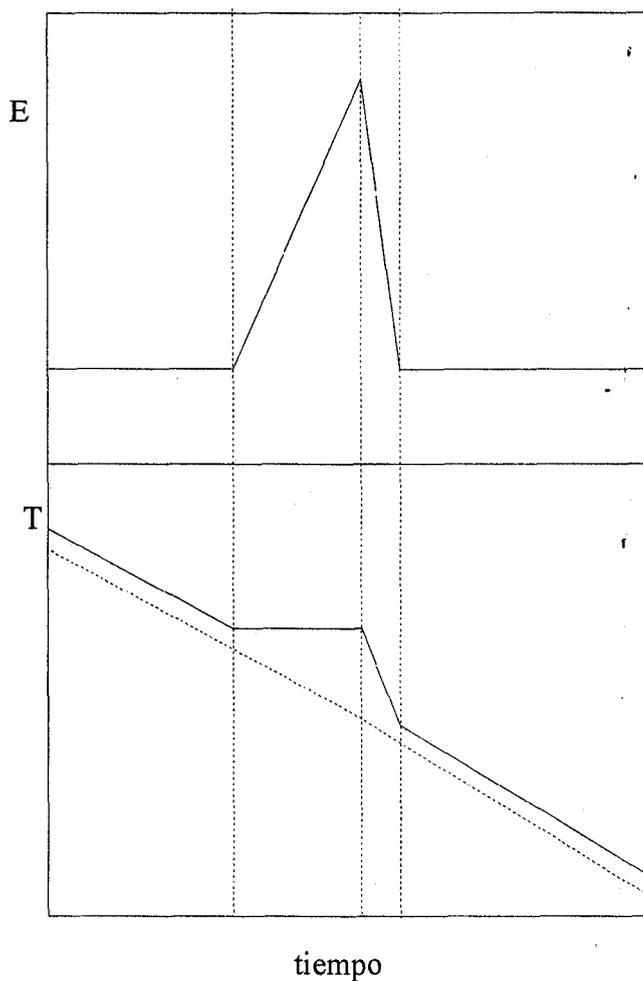


FIGURA 20 Representación del curso de una transición de fase de primer orden.^[51] En la gráfica inferior se representa, en línea discontinua, la temperatura del bloque calorimétrico; en línea continua, la temperatura de la muestra: al llegar a la transición, esta se bloquea. En la gráfica superior se observa qué ocurre con la respuesta de los fluxímetros que es proporcional a la diferencia de las dos temperaturas.

nal al calor latente siendo el factor de proporcionalidad la sensibilidad definida en (2.4).

La potencia de este análisis radica en que toda anomalía de la gráfica $E(t)$ debe atribuirse a la absorción o liberación de una energía interna por parte de la muestra siempre, claro está, que se haya realizado la experiencia en condiciones estacionarias. El área de la anomalía, si puede determinarse, representa la energía intercambiada. Por supuesto, en el caso de una transición de fase de primer orden siempre existe esta energía; y si se observa una anomalía en $E(t)$ durante la transición podemos asegurar que ésta es de primer orden.

En cierta forma, el proceso de medida es un *análisis térmico diferencial (DTA)* ya que lo que realmente se mide es la diferencia de temperaturas entre la cara externa de la muestra y el bloque. Sin embargo, no es un *DTA* convencional porque se caracteriza por una extremada sensibilidad: no se mide la diferencia de temperatura entre muestra y bloque con un termopar sino que cuarenta y ocho termopares integran la temperatura en cada una de las caras externas de la muestra. Además, son los propios termopares los que permiten el intercambio de calor.

El umbral de sensibilidad del sistema viene determinado por la sensibilidad del nanovoltímetro y la de los fluxímetros. En general podemos estimar en:

$$\phi_{min} = \frac{E_{min}}{\alpha} \sim \frac{10nV}{100 \frac{mV}{W}} \sim 100nW \quad (2.10)$$

Este umbral provoca limitaciones a la velocidad con la que puede realizarse un experimento que pretenda determinar un calor latente. En efecto, si llamamos al calor latente de la transición L , y esta se completa en un tiempo Δt se tendrá que la respuesta media de los fluxímetros es:

$$\phi_{av} \sim \frac{L}{\Delta t} \quad (2.11)$$

evidentemente, cuanto mayor sea Δt (es decir cuanto menor sea la velocidad del experimento) menor será ϕ_{av} , hasta que, en el límite, el flujo de calor sería nulo si la transición ocurre en equilibrio entre fase durante un tiempo infinito.[†]

Desde un punto de vista experimental, puede decirse que existe un valor mínimo de velocidad por debajo del cual la anomalía producida en la transición se confunde con la línea de base y no es posible determinar el calor latente.

Esta velocidad crítica es mayor cuanto menor es L ; de forma que para detectar una transición de fase de primer orden cuyo calor latente sea pequeño, es necesario que la experiencia pase *rápidamente* por la transición y se intercambie el calor de golpe.

Esto nos ha producido ciertos problemas a la hora de realizar nuestras experiencias ya que el calor latente de los cristales de la familia A_2BX_4 debe ser pequeño por lo que necesitábamos aumentar, significativamente, dT/dt . Para ello tenemos dos vías:

- Aumentar la diferencia entre la temperatura del baño térmico y el calorímetro para que este se enfríe más rápido.
- Mejorar el contacto térmico entre baño y calorímetro de forma que si aumentamos la velocidad de la temperatura del baño térmico, la del calorímetro sea capaz de *seguirla*.

†. Evidentemente con la condición: $\int \phi dt = cte$

El primer punto resulta ser inabordable para nosotros por el rango de temperaturas de trabajo. La transición de fase se sitúa en torno a los 200K y para aumentar la velocidad en el calorímetro hubiésemos necesitado, probablemente, enfriar el baño térmico por debajo de la temperatura del nitrógeno líquido.

El segundo punto es fácilmente realizable pues basta con introducir un gas intercambiador inerte (como el N₂ seco) que mejore el contacto térmico entre baño y calorímetro. Como veremos en los capítulos III y IV, nuestras experiencias las hemos desarrollado de esta forma.

El hecho de señalar este punto se debe a que al introducir un gas intercambiador se varían las condiciones experimentales y el flujo de calor no se intercambia únicamente a través de los fluxímetros sino también a través del propio gas. De todas formas esto no supone un gran inconveniente siempre que calibremos el valor de la sensibilidad de los fluxímetros en estas condiciones experimentales.

El proceso de medida del flujo de calor necesita, únicamente, de los tres primeros pasos de la figura 18: se mide temperatura, posteriormente la permitividad y después la respuesta del nanovoltímetro; en total, el proceso no dura más de diez segundos. Como hemos visto, la señal de los fluxímetros es proporcional a la potencia calorífica intercambiada entre la muestra y el bloque calorimétrico. De la misma forma que en el calor específico, se ha hecho un programa informático en lenguaje C que controla totalmente la experiencia y que permite la visión, en tiempo real, de la experiencia.

Experiencias de relajación

En este trabajo, y por primera vez, hemos utilizado el calorímetro como un dispositivo para realizar experiencias a temperatura constante. Como veremos más adelante, este tipo de experiencias son de gran importancia en el estudio de la anomalía de la susceptibilidad en las transiciones de fase inconmensurable-commensurable.

Para realizar esta experiencia ha sido necesario introducir una serie de mejoras en el calorímetro. Nuestro objetivo era estudiar un fenómeno isotermo a una temperatura del orden de 200K, por lo que necesitábamos utilizar un depósito de nitrógeno líquido para enfriar el baño térmico. En principio, bastaría con imponer al programador una temperatura constante en el baño térmico para realizar la experiencia. Sin embargo, dada la gran inercia del calorímetro, lo que observaríamos es cómo la temperatura de este relaja hacia la temperatura del baño térmico, en un proceso que puede durar varios días y que no se realiza a temperatura constante.

Para *forzar* a que la temperatura del calorímetro sea constante, además de mantener constante la temperatura del baño térmico, decidimos actuar con un foco caliente que controlase la temperatura del calorímetro. Entonces, el calorímetro tendería a enfriarse debido a la acción del baño térmico, pero se lo impide un foco caliente que mantiene constante su temperatura gracias al intercambio de una cierta cantidad de calor.

El foco caliente (ver figura 21) es un hilo de manganina cuya resistencia eléctrica es de unos 50Ω . El hilo se excita con una señal que proviene de un programador de temperaturas; la temperatura que trata de mantener constante el programador es la que lee del termómetro situado en el interior del bloque calorímetro. La señal del programador es conti-

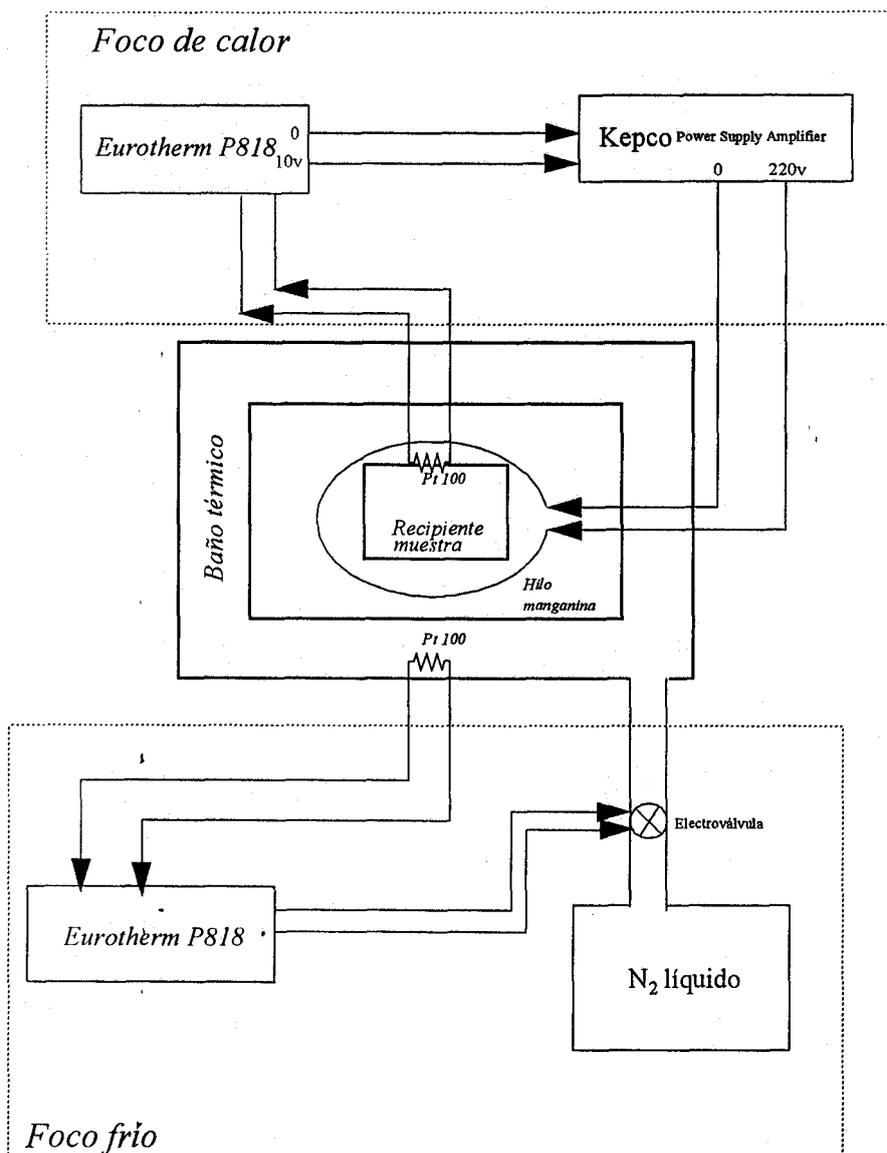


FIGURA 21 Esquema del dispositivo usado para mantener constante la temperatura de la muestra en el interior del calorímetro

nua (de 0-10v) y se amplifica en amplificador *Kepeco*,[†] nominalmente hasta 220v.

Se implementó otro programa informático para recoger los datos de la susceptibilidad, la respuesta de los fluxímetros y la tensión suministrada por la fuente *Kepeco*.

§ La célula dieléctrica

Para la medida de las propiedades dieléctricas de los cristales de la familia A_2BX_4 se ha usado, también, un criostato convencional construido por el Grupo de Investigación y cuyo esquema se presenta en la figura 22.

La célula consta de un bloque metálico, en forma de pastilla cilíndrica; este bloque, de unos 10cm de diámetro y 2cm de altura, es hueco y en su interior lleva una resistencia eléctrica en forma de corona circular, que lo rodea por su parte más externa. En la parte más interior del bloque se sitúa un electrodo de plata de forma circular; un termómetro comercial de platino y un vástago que soporta una pieza metálica que actúa como electrodo superior. La muestra se sitúa entre ambos electrodos, manteniéndose la unión rígida por la acción de un muelle que desplaza el electrodo superior hacia abajo. El conjunto se suspende de la tapa de una vasija hermética con posibilidades de trabajar en vacío o con atmósfera

[†]. ©Kepeco es una marca registrada de Kepeco Co.

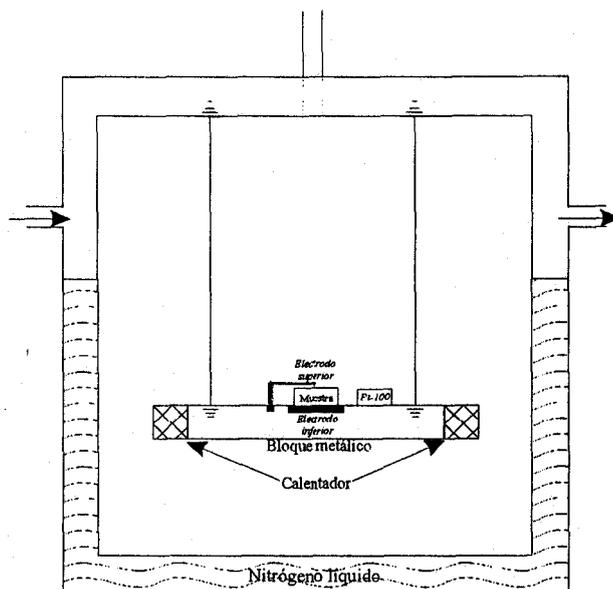


FIGURA 22 Esquema del dispositivo experimental para la medida de propiedades dieléctricas.

controlada de nitrógeno seco. El exterior de la vasija está rodeado de una capa cilíndrica cuyo interior puede llenarse de nitrógeno líquido para enfriar todo el conjunto.

La célula dieléctrica es un sistema de una capacidad térmica mucho más pequeña, lo que posibilita realizar experiencias de enfriamiento y calentamiento a velocidades del orden de $1-100\text{K h}^{-1}$. En desventaja, esto provoca que la distribución de temperaturas en el interior no sea uniforme y puedan aparecer gradientes térmicos que afecten a la medida.

Para conocer el orden de magnitud de estos gradientes térmicos se fijaron tres termopares de cromel-constantán en el interior de la célula. En la figura 23 se muestra la disposición del conjunto: una soldadura se

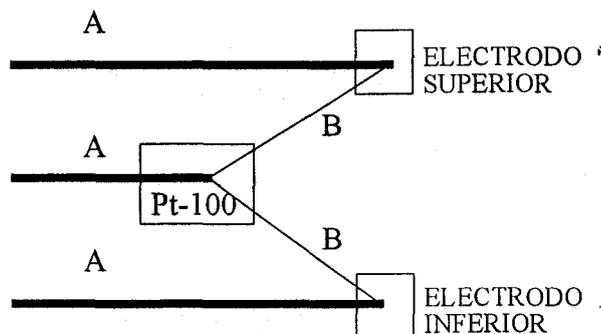


FIGURA 23 Disposición del conjunto de termopares en la célula de medida de propiedades dieléctricas. El metal A es cromel y el metal B constantán. Las salidas de los termopares se dirigen a un nanovoltímetro.

colocó en el electrodo superior, la otra en el electrodo inferior y finalmente otra sobre la vaina del termómetro de platino. La disposición de los termopares permite hacer, directamente, cualesquiera de estas tres medidas:

- Diferencia de temperatura entre el electrodo superior y el termómetro de medida.
- Diferencia de temperatura entre el electrodo inferior y el termómetro de medida.
- Diferencia de temperatura entre el electrodo superior e inferior.

El conjunto de aparatos que intervienen en la medida se muestran en la figura 24. El proceso de medida se controla desde un ordenador que gobierna, vía un bus *IEEE*, un multímetro digital *HP34401A* (para la lectura de la resistencia del termómetro), y el puente de capacidades; la medida tarda unos seis segundos y se realiza de forma continua.

Para enfriar el sistema, se dispone de un recipiente de nitrógeno líquido que se bombea hasta la cara exterior de la vasija donde se alma-

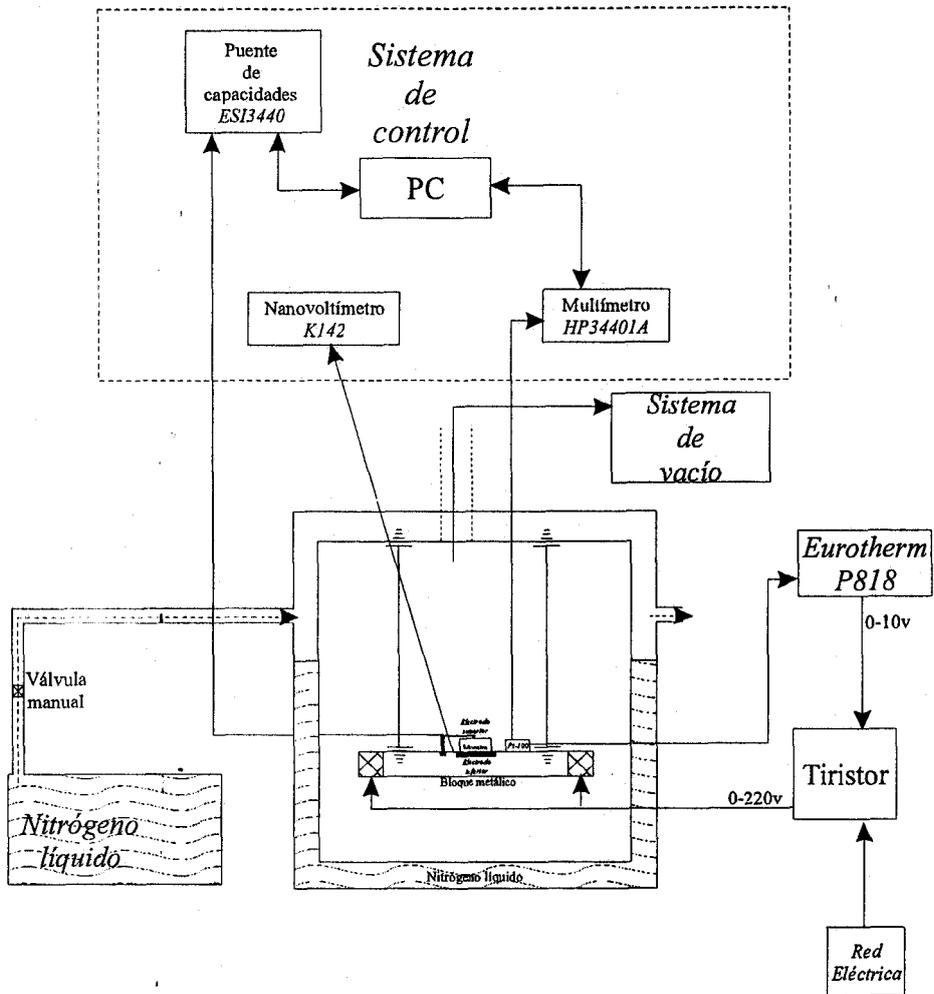


FIGURA 24 Esquema de la disposición de la célula dieléctrica y los aparatos necesarios para controlar la medida.

cena durante la experiencia formando el foco frío. La rampa de temperatura se controla con un programador de temperatura *Eurotherm P818* que toma la lectura del termómetro de resistencia de platino. El programador tiene por respuesta una tensión en continua de 0-10v que se dirige a un tiristor. El tiristor, alimentado por la tensión de la red eléctrica, convierte la señal de entrada en una señal alterna de 0-220v de forma proporcional. Esta señal excita la resistencia de calentamiento, y con la acción combinada del foco frío hace que el bloque metálico se enfríe o caliente a velocidad constante.

También, se diseñó un programa en lenguaje C que realiza la medida de los aparatos y permite la visualización inmediata del dato obtenido.

La diferencia mayor entre este dispositivo y el calorímetro, y que justifica finalmente su utilización en este trabajo, es la rapidez con la que puede enfriarse la muestra debido a que la inercia térmica del bloque metálico es mucho menor que la del bloque calorimétrico. Esto permite enfriar o calentar la muestra a unas velocidades entre dos y tres órdenes de magnitud mayores de lo que se obtiene en el calorímetro. Aunque se pierde estabilidad térmica y la muestra se aleja del equilibrio, el estudio que hemos realizado necesitaba de este dispositivo experimental.

CAPÍTULO III *Estudio del cristal*

Rb₂ZnCl₄

De toda la variedad de cristales que presentan fases inconmensurables de tipo de desplazamiento, la familia de cristales A_2BX_4 es la que más aporta tanto en número de sistemas como en número de referencias en la bibliografía.^[2]

La familia A_2BX_4 se divide en dos subfamilias diferentes; en la más sencilla, desde un punto de vista morfológico, el grupo A es, normalmente, un metal alcalino como el rubidio, potasio o cesio; B es un metal de transición como el cobalto, cinc o selenio; mientras que X es, normalmente, un halógeno como el cloro, o el bromo pero, incluso, puede ser el oxígeno. En otras familias el grupo A es un radical complejo como el amonio o el tetrametilamonio y origina una secuencia de transiciones más compleja. Los sistemas objeto de estudio en este trabajo, pertenecen a la primera de las familias mencionadas, por lo que creemos oportuno detenernos, brevemente, en el estudio de las propiedades generales de esta familia.

En la fase normal, Itoh *et al.*^[52] describieron, exhaustivamente, las posiciones atómicas de la red usando un difractómetro de rayos X y determinaron, también, los coeficientes de expansión térmica en esta fase. La estructura de la red resultó ser ortorrómbica e isomorfa a la del β - K_2SO_4 , y el grupo espacial se determinó en Pnam.

A una temperatura dada T_L , el cristal sufre una transición a una fase inconmensurable a lo largo del eje pseudo-hexagonal que, en este caso es el a. La modulación de la onda inconmensurable es siempre cercana a un tercio del vector a^* de la red recíproca. Tras un intervalo de temperaturas de varias decenas de kelvines, la fase inconmensurable se *cierra* en una estructura conmensurable que también es ortorrómbica, y cuyo grupo espacial es $Pna2_1$; en esta fase la celda unidad se triplica a lo largo del eje a, y presenta un carácter ferroeléctrico débil a lo largo del eje c, sugerido por la evidencia de una polarización espontánea.^[14] En la figura 25 se representan gráficamente esta secuencia de transiciones.

El cristal de esta familia que posee más referencias dentro de la bibliografía es, quizá, el *tetraclorocincato de rubidio*, Rb_2ZnCl_4 , que puede considerarse, junto con el *selenato de potasio*, K_2SeO_4 , como un

FASE CONMENSURABLE	FASE INCONMENSURABLE	FASE PARAELECTRICA
$Pna2_1$		$Pnam$
$a_1, a_2, 3a_3$		a_1, a_2, a_3
Vector de onda de la modulación: $q_c = 1/3 a_3^*$	Vector de onda de la modulación: $q = q_c(1 - \varphi(T))$	
$T_c = 193K$		$T_L = 303K$

FIGURA 25 Secuencia de transición del Rb_2ZnCl_4 . La secuencia es característica de la familia A_2BX_4 , $A=Rb, Cs, K$; $B=Co, Zn, Se$; $X=Cl, Br, O$. Las temperaturas de transición se corresponden con las del Rb_2ZnCl_4 .

prototipo para el estudio de las propiedades físicas de estos compuestos. Las características físicas más importantes de este cristal se resumen en la tabla I.

PROPIEDAD	a_1	a_2	a_3
PARÁMETRO DE LA RED (Å)	9.256(1)	12.716(2)	7.276(1)
ÍNDICE DE REFRACCIÓN	1.582	1.568	1.572
DILATACIÓN LINEAL (K^{-1})	$4.38 \cdot 10^{-5}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$6.00 \cdot 10^{-5}$
MASA MOLECULAR ($g \cdot mol^{-1}$)		378.1	
DENSIDAD ($kg \cdot m^{-3}$)		2930	

TABLA I Propiedades físicas del Rb_2ZnCl_4 en la fase paraeléctrica. [2][52]

Como ya hemos señalado, el estudio de este cristal ha merecido la atención de múltiples grupos de investigación en los últimos veinte años, tanto desde un punto de vista experimental, como teórico. Se han estudiado exhaustivamente las propiedades dieléctricas, ópticas, espectroscópicas y térmicas de este cristal, evidenciándose, en la mayoría de los casos, la presencia de una transición de fase discontinua en el caso de la transición IC-C. Las pruebas experimentales del carácter discontinuo de la transición son la forma del pico de calor específico,^[12] la forma de la discontinuidad de la birrefringencia^[37] y la discontinuidad en medidas de rayos X,^[39] por contra algunos autores le atribuyeron un carácter continuo a partir de la medida de propiedades dieléctricas.^[17] No ha sido posible determinar, hasta este trabajo, el calor latente de esta transición lo que hubiera corroborado el carácter de la misma, ni por supuesto, comparar el valor de este calor latente con el de otras transiciones. Sí se han realizado estudios del calor específico en el rango de temperaturas 75K-350K por diferentes autores y medios: calorimetría AC^[53] y adiabática^{[12][11]} principalmente en los que se estudia el comportamiento crítico de la transición normal-inconmensurable dentro de la teoría de Landau y del modelo 3D-XY de Heisenberg.

Las medidas con calorimetría adiabática^{[12][54]} detectan una anomalía para la transición inconmensurable-conmensurable cuya área está en torno a 6Jmol^{-1} . Este área se interpreta como la diferencia de entalpía entre la fase inconmensurable y la fase conmensurable que no debe confundirse con el calor latente de la transición. La entalpía de transición se corresponde con la integral:

$$\Delta h_l = \int_{T_c - \zeta}^{T_c + \zeta} (c_C - c_{IC}) dT \quad (3.1)$$

donde ζ es un número lo suficientemente grande como para cubrir toda la anomalía en el calor específico debida a la transición. Por contra, el calor latente es simplemente:

$$L = (s_C(T_c) - s_{IC}(T_c)) T_c \quad (3.2)$$

y se debe, únicamente, a la diferencia de entropía entre las fases en la temperatura de transición.

Por otra parte, existe un claro *déficit* de información sobre la influencia de las condiciones experimentales (velocidad de enfriamiento, fenómenos de relajación temporal, gradientes de temperatura sobre la muestra etc.) y de la calidad del cristal sobre la espectacular anomalía que se conoce con el nombre de *tail* dieléctrico.

La ausencia de medidas de calor latente que confirme claramente el carácter de la transición, junto con la dificultad de explicar la aparición del *tail* dieléctrico, así como la conveniencia de obtener medidas simultáneas de magnitudes térmicas y dieléctricas, justifican la oportunidad de profundizar en el estudio del Rb_2ZnCl_4 . Para ello se introdujo, en el calorímetro explicado en el capítulo II, un monocristal de Rb_2ZnCl_4 de 4mm de espesor a lo largo del eje ferroeléctrico y una sección de 49mm^2 . La masa del cristal era 289mg, lo que equivale a 0.764mmol. El cristal fue crecido en el *Instituto de Física de la Academia Checoeslovaca de Ciencias* (hoy en día, *Academia Checa de Ciencias*) por el método de *Bridge-*

man con recristalización.^[28] Al cristal se le depositó, por evaporación, una capa de oro en el *Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla*.

§ *Estudio simultáneo del calor específico y la susceptibilidad*

En la primera experiencia se pretendió medir, simultáneamente, el calor específico y la susceptibilidad de la muestra introducida en el calorímetro. Como ya hemos explicado en el capítulo II, la medida de calor específico implica una serie de complicaciones experimentales añadidas a los problemas inherentes al rango de temperaturas en el que se trabaja.

La mayor complicación que impone la medida del calor específico es la necesidad de variar lentamente la temperatura de la muestra. Esto se debe a dos factores: primero, a que se pretende medir el calor específico a una temperatura dada mientras que, realmente, lo que se mide es el calor específico medio en un intervalo de temperaturas finito; evidentemente, cuanto menor sea este rango mejor es la medida, y si tenemos en cuenta que el tiempo necesario para medir el calor específico es, aproximadamente, veinte minutos, se deduce que el valor de dT/dt ha de ser tal que la variación de la temperatura en este intervalo de tiempo sea lo suficientemente pequeña como para suponerla, aproximadamente, constante. Por otra parte, el propio método de medida de calor específico exige que la distribución de temperaturas en el interior del calorímetro sea lo más

homogénea posible, para que la respuesta de los termopares sea debida en su mayor parte a la excitación impuesta por las resistencias de calentamiento y no al intercambio de calor entre el bloque calorimétrico y la muestra.

Con esta idea de trabajo, el dispositivo experimental se construyó de forma que su capacidad calorífica fuese grande y la conducción de calor con el medio exterior pequeña, por lo que el tiempo característico del sistema es muy grande (del orden de días) y las variaciones de temperatura son pequeñas (del orden de centikélvines) en un intervalo de veinte minutos.

Estas exigencias provocan, como hemos dicho, que el ritmo de cambio de la temperatura con el tiempo sea muy pequeña; en el caso de nuestro calorímetro esto quiere decir 0.1Kh^{-1} . Estas velocidades de trabajo tienen, como es lógico, sus ventajas e inconvenientes. La mayor ventaja es que la medida se realiza en condiciones de equilibrio térmico sobre la muestra, al menos en las situaciones más comunes de la física. Por contra, el mayor inconveniente es que el tiempo necesario para realizar una experiencia aumenta significativamente.

En el estudio de las propiedades del Rb_2ZnCl_4 ambos factores, por distintas razones, han de ser tenidos en cuenta. De una parte, el valor del tiempo de relajación en este sistema puede ser particularmente grande^[30] en la fase conmensurable por lo que es interesante realizar las experiencias lo más lentamente posible.

De otra parte, nos encontramos ante un sistema para el cual el rango de estabilidad de la fase inconmensurable es particularmente grande (alrededor de un centenar de kélvines) debido a la debilidad del término

anisotrópico; esto hace que el rango de temperaturas necesario para estudiar completamente la secuencia de transición del cristal sea alrededor de dos centenares de kelvines que a estas velocidades de trabajo suponen unos cincuenta días de experiencia. Este tiempo nos hizo reformar la estrategia de trabajo y consideramos la posibilidad de estudiar el calor específico únicamente en las cercanías de la transición de fase inconmensurable-commensurable teniendo en cuenta, además, que las medidas anteriores mostraban un pico en un rango de temperaturas bastante estrecho.

La secuencia de trabajo fue la siguiente: desde la fase normal se enfrió el calorímetro manteniendo el contacto térmico entre este y el baño térmico con un gas intercambiador; mientras se enfriaba el calorímetro se medía la susceptibilidad de la muestra. A la temperatura de 205K se hizo vacío en el interior del calorímetro de forma que el contacto térmico entre baño y bloque disminuyó apreciablemente, la variación de la temperatura con el tiempo disminuyó, entonces, hasta los 0.1Kh^{-1} . En este momento se empezó a medir simultáneamente el calor específico y la susceptibilidad. Una vez terminada la transición de fase, a la temperatura de 190K, se volvió a introducir gas intercambiador en el calorímetro y se enfrió la muestra hasta la temperatura de 100K midiéndose en todo momento su susceptibilidad. La razón de enfriar la muestra a una temperatura tan lejana de la transición de fase que vamos a estudiar radica en que, a diferencia del calor específico, las medidas anteriores establecen que sólo a esta temperatura la susceptibilidad alcanza un valor constante.^[7] Una vez enfriada la muestra hasta los 100K se realizó la experiencia de calentamiento de la misma forma en que se hizo la de enfriamiento.

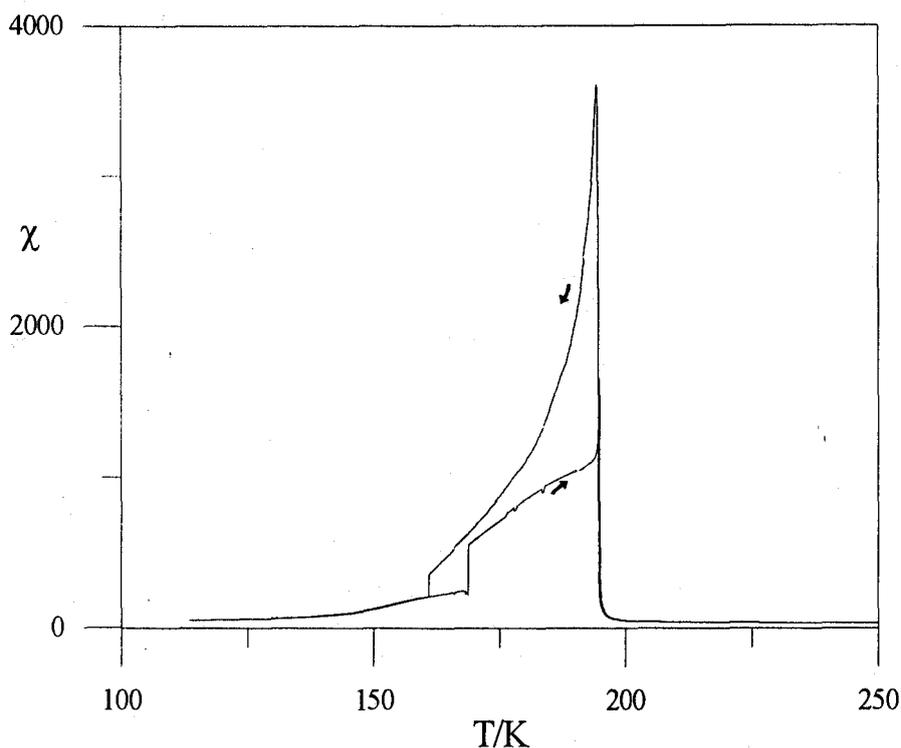


FIGURA 26 Curva de susceptibilidad para la primera experiencia realizada en el Rb_2ZnCl_4 . Durante la transición la velocidad del barrido fue de $0.1K h^{-1}$ en condiciones de vacío. Fuera de la transición la velocidad aumenta a $3K h^{-1}$ y se realizó en atmósfera de nitrógeno seco. Nótese la gran histéresis entre la curva de calentamiento y de enfriamiento, así como las discontinuidades, en torno a 160K.

Análisis de la curva de susceptibilidad

El comportamiento de la susceptibilidad se muestra en la figura 26 en la que se observa la presencia del *tail* típico de los cristales A_2BX_4 sin purificar; sin embargo el gran valor del pico de susceptibilidad (véase tabla II) y la histéresis térmica de la transición aseguran que el cristal es purificado. Es muy destacable que la forma de la curva sea igual que la de los cristales sin purificar (compárese esta figura con la número 8 de la página

68); esto constituye un hecho novedoso, puesto que las medidas anteriores con cristales purificados reflejaban un comportamiento claramente distinto respecto de los cristales no purificados (compárese con la figura 10 de la página 73); sobre este punto incidiremos en el capítulo V.

Otro de los aspectos singulares de esta experiencia es la aparición de discontinuidades en la susceptibilidad. En esta temperatura, el calorímetro estaba lleno de nitrógeno seco que actuaba como intercambiador del calor con el baño exterior y la variación de temperatura era sustancialmente más rápida (3Kh^{-1}) que en las cercanías de la transición en la que se medía también el calor específico. En esta zona de temperaturas únicamente registrábamos el valor de la susceptibilidad y el de las respuestas de los fluxímetros que, como hemos visto en el capítulo II, se relaciona con el intercambio de calor entre la muestra y el bloque calorimétrico. Aunque, en el capítulo V, analizaremos en profundidad esta anomalía, podemos adelantar que esta determinó, en gran parte, las propiedades dieléctricas del cristal.

Experiencia	$dT/dt(\text{Kh}^{-1})$	χ_m	$T_m(\text{K})$
Enfriamiento	-0.08	3607	194.3
Calentamiento	+0.2	1659	194.8

TABLA II Resultados obtenidos en la primera experiencia realizada sobre el cristal Rb_2ZnCl_4 . χ_m es el valor máximo de susceptibilidad y T_m es la temperatura a la que se alcanza ese valor.

Experiencia	$\Delta c_m(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$	$T_m(\text{K})$	$\delta T(\text{K})$	$\Delta h(\text{Jmol}^{-1})$
Enfriamiento	11.0	194.6	1	2.9
Calentamiento	8.4	194.9	1	2.7

TABLA III Resultados de las medidas de calor específico sobre Rb_2ZnCl_4 en la primera experiencia. T_m es la temperatura a la que ocurre el valor máximo de calor específico. δT es una estimación de la anchura de la anomalía.

Análisis del calor específico

Como hemos señalado anteriormente, en esta experiencia se midió, simultáneamente, el calor específico de la muestra en las cercanías de la transición de fase inconmensurable-commensurable; en la figura 27 se representan los datos de este en un rango de temperaturas estrecho en torno al punto de la transición inconmensurable-commensurable. En esta figura se observan las anomalías de la susceptibilidad y del calor específico en las cercanías de esta transición.

Para calcular el valor de la entalpía de transición se ajusta el calor específico lejos de la transición, tanto en la fase inconmensurable como en la comensurable a un polinomio de orden dos que se toma como valor de c_{IC} en la ecuación (3.1); en la tabla III se presentan los datos obtenidos una vez realizado este cálculo. Los valores obtenidos, tanto en el calor específico, como en la entalpía de transición son algo menores de los obtenidos anteriormente por calorimetría adiabática (véase tabla IV), y en todo caso mucho menores que el valor esperado para una transición orden-desorden demostrando el carácter de desplazamiento de esta transición.

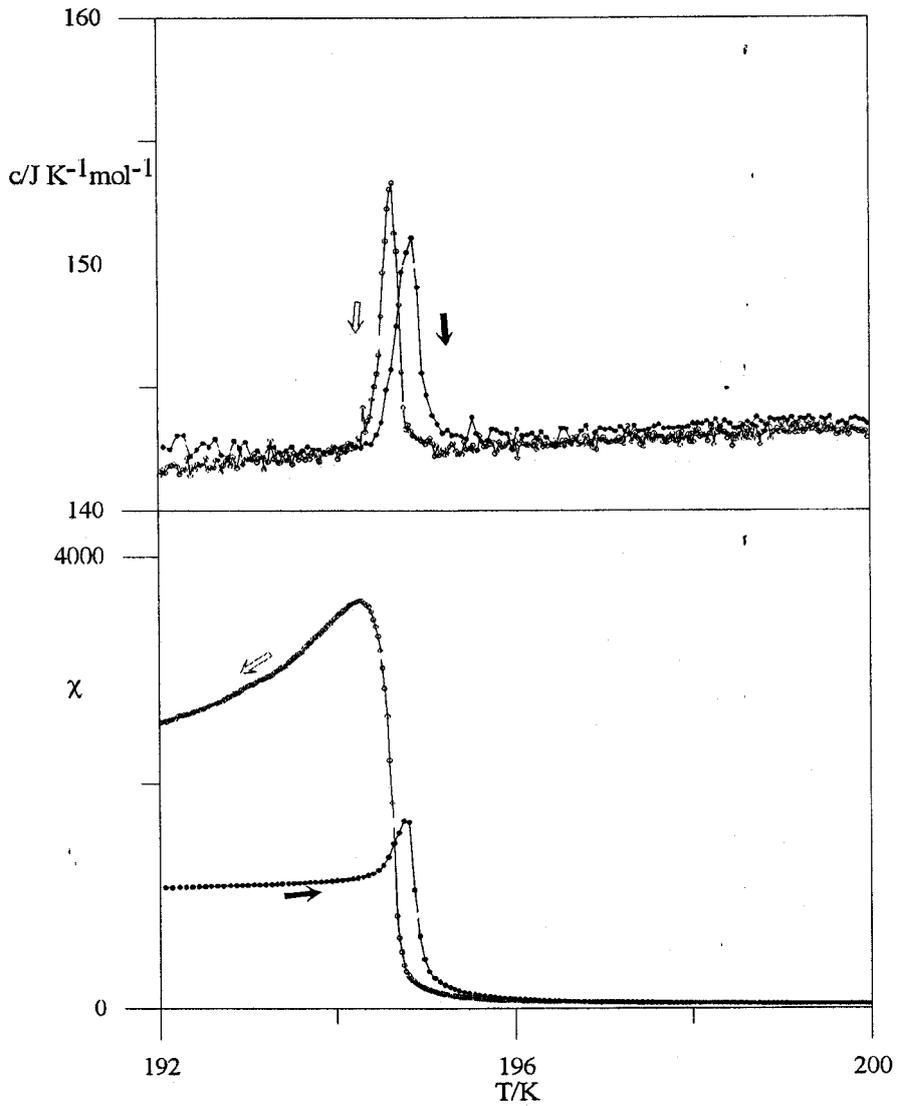


FIGURA 27 Datos de la susceptibilidad (abajo) y calor específico (arriba) para la primera experiencia en Rb_2ZnCl_4 . Ambas medidas son simultáneas y se corresponden con las de la figura 26 salvo que el rango de temperaturas es ahora muy estrecho entorno a la transición para observar la anomalía de calor específico y la histéresis en el pico de la susceptibilidad. Los puntos negros corresponden a la experiencia de calentamiento y los huecos a la de enfriamiento.

El hecho de que los valores de Δs e Δh sean menores en esta experiencia respecto de los publicados anteriormente merece una explicación más detallada. Nosotros lo atribuimos a la diferencia entre los dispositivos experimentales con que fueron realizadas las experiencias; más concretamente, a la manera en que ambos dispositivos miden el calor específico. Para analizar completamente esta diferencia necesitamos estudiar el calor latente de la muestra; más adelante, en la página 164 y siguientes completaremos este estudio.

Análisis teórico de las anomalías de susceptibilidad y calor específico

Una vez presentadas la características básicas de las anomalías de la susceptibilidad y del calor específico conviene comparar los resultados experimentales con las predicciones teóricas.

En el capítulo I se revisaron las propiedades fundamentales de la transición de fase inconmensurable-comensurable bajo la óptica de la teoría de Landau en la aproximación PMA y se llegó a determinar el

Trabajo	$\Delta c_m/R$	$\Delta h(\text{Jmol}^{-1})$	$\Delta s/R$
Chaudhuri <i>et al.</i> ^[12]	3.61	6.2	0.0038
Á. López-Echarri ^[54]	3.36	12.1	0.0075
Nuestros datos	1.32	2.9	0.0018
Transición orden-desorden			$\ln 2 = 0.693$

TABLA IV Comparación de datos experimentales del RbZnCl_4 y lo esperado para la transición orden-desorden.

valor de las divergencias del calor específico (1.51) y susceptibilidad (1.52). Ambas expresiones deben conducir,^[6] aproximadamente, a una divergencia del tipo Curie-Weiss, es decir con exponente crítico -1; esto ha sido comprobado ya con anterioridad para el caso de susceptibilidad.^[17]

Sin embargo, para el calor específico la situación es un poco distinta y, que nosotros sepamos, no se han comparado los datos de calor específico con las predicciones de la teoría fenomenológica, limitándose, los trabajos anteriores, a expresar que la forma aguda del pico asegura que la transición es discontinua. Nomoto *et al.*^[55] compararon la forma del pico con las predicciones de Y. Ishibashi^[56] pero no estudiaron con detenimiento el comportamiento crítico del calor específico en las cercanías de la transición de fase.

En nuestra opinión, la argumentación de que la forma del calor específico muestra que la transición de fase es discontinua es débil, y debe apoyarse en hechos más propios de una transición de este tipo como la presencia de calor latente, que no puede medirse directamente con esta técnica, o la presencia de una fuerte histéresis en la medida, algo que tampoco establece la calorimetría adiabática puesto que normalmente se limita a presentar experiencias en régimen de calentamiento. Más aún, creemos que es posible ajustar los datos experimentales a las predicciones teóricas que hemos estudiado en el capítulo I que, recordemos, se basan en un modelo en el que la transición es continua. Con esto no quiere decir que vayamos a demostrar que la transición es continua sino, sólo, que con los datos de calor específico no podemos asegurar su carácter.

Vamos a analizar con un poco más de detenimiento el modelo teórico para estudiar exactamente cual debe ser la forma de la anomalía que cabe esperar para el calor específico e incluso por qué no ha sido detectada hasta ahora. En el capítulo introductorio se obtuvo que la expresión de la susceptibilidad en la aproximación PMA es (1.52):

$$\chi \approx \chi_0 \left(1 + \frac{\chi_0 \xi_1^2}{4\alpha'} \frac{1}{k'^2 \log \frac{4}{k'}} \right) \quad (3.3)$$

En esta expresión la temperatura se introduce a través del factor k' que varía continuamente desde 1 en la fase normal hasta 0 en la fase conmensurable. Usando la expresión (1.42):

$$\alpha - \alpha_c = -\frac{1}{2} \alpha_c k'^2 \log \frac{4}{k'} \quad (3.4)$$

es fácil comprobar que la susceptibilidad diverge de acuerdo con la ley de Curie-Weiss ya que (3.4) significa:

$$k'^2 \log \frac{4}{k'} \propto T - T_c \quad (3.5)$$

por ser α una función lineal de la temperatura y $\alpha_c = \alpha(T_c)$.

Para el calor específico la expresión teórica (1.51) es similar a la obtenida para la susceptibilidad:

$$c = -T \frac{d^2 F}{dT^2} \approx \frac{T \alpha_T^2}{2\beta} \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\varepsilon}{k'^2 \left(\log \left(\frac{4}{k'} \right) \right)^3} \right) \quad (3.6)$$

Ahora sólo hay que tener en cuenta dos cosas. Primero que el coeficiente que antecede a la expresión entre paréntesis depende de la temperatura; no es una constante como en (3.5). Segundo que la dependencia en k' es diferente a la que se obtiene para la susceptibilidad.

El primer factor se salva si tenemos en cuenta la expresión (1.56) que expresa cómo varía el calor específico en la fase conmensurable y que es precisamente igual al término multiplicativo de (3.6). Si tomamos el valor del calor específico en la fase conmensurable como la línea de base de la transición se tendría que:

$$\frac{c - c_{base}}{c_{base}} = \frac{4}{3} \frac{\varepsilon}{k'^2 \left(\log \left(\frac{4}{k'} \right) \right)^3} \quad (3.7)$$

Tenemos que calcular cuál es la divergencia de esta expresión para k' tendiendo a cero. Para ello lo mejor es calcular el exponente crítico de esta expresión a partir de la propia definición de exponente crítico; es decir, calcular el límite:

$$\gamma_k = \lim_{k' \rightarrow 0} \frac{\log \left(k'^2 \left(\log \frac{4}{k'} \right)^3 \right)}{\log k'} \quad (3.8)$$

El valor de este límite es:

$$\gamma_{k'} = 2 \quad (3.9)$$

por lo que divergencia del exceso de calor específico es:

$$\Delta c \propto k'^{-2} \quad (3.10)$$

Pero si realizamos el mismo cálculo para la susceptibilidad se obtiene el mismo resultado:

$$\Delta \chi \propto k'^{-2} \quad (3.11)$$

es evidente que si la susceptibilidad diverge de acuerdo con la ley de Curie-Weiss, $(T-T_c)^{-1}$, el calor específico también ha de hacerlo. No hay que olvidar, en todo caso, que cuando hablamos de susceptibilidad nos referimos al exceso de susceptibilidad (diferencia entre la susceptibilidad y el valor de la susceptibilidad en la fase conmensurable) y cuando hablamos de calor específico nos referimos al *exceso relativo* de calor específico.

Cabría entonces hacerse la pregunta natural de por qué son tan diferentes ambas anomalías si ambas tienen el mismo comportamiento crítico de acuerdo con este modelo.

La respuesta la proporciona el mismo modelo que predice no sólo el comportamiento crítico de estas magnitudes físicas sino que establece hipótesis sobre el coeficiente de proporcionalidad de la ecuación de ambas divergencias. En efecto, según se vio en el capítulo introductorio, la constante de proporcionalidad ϵ que aparece en la expresión del calor específico, depende del coeficiente del término anisotrópico. En este compuesto la anisotropía es débil puesto que la estabilidad de la fase

incommensurable es, como ya ha quedado claro, suficientemente amplia y se deduce entonces que, teóricamente, la constante de proporcionalidad es mucho menor que la unidad. Que nosotros sepamos, esto no ha sido comprobado experimentalmente en el cristal Rb_2ZnCl_4 , sin embargo, el análisis de diferentes experiencias realizadas sobre el K_2SeO_4 llevó a Sannikov *et al.*^[57] a estimar el valor de este coeficiente en 0.05. Aunque, desde luego, este no es un número mucho menor que la unidad, cabe esperar que el cálculo del coeficiente ϵ en el Rb_2ZnCl_4 resulte en un valor aún menor debido a que la estabilidad de la fase incommensurable se extiende por 100K, mientras que en el K_2SeO_4 este rango se reduce a 30K.

Por el contrario podemos estimar que la constante de proporcionalidad de la susceptibilidad es un número del orden de la unidad. A partir de la ecuación (1.52) se deduce que:

$$\Delta\chi = \frac{\chi_0^2 \xi_1^2}{4\alpha'} \frac{1}{k'^2 \log \frac{4}{k}} \quad (3.12)$$

como ya hemos visto en el capítulo introductorio, los términos dependiente de k' son los que introducen la temperatura y en conjunto son proporcionales a $(T-T_c)/T_c$. Por tanto tenemos que demostrar que el factor de proporcionalidad es un número del orden de la unidad. Para ello vamos a recurrir a un razonamiento físico: imaginemos que producimos en un átomo de la estructura del cristal un desplazamiento del orden de una distancia interatómica que origina una polarización P_{at} . Usando la ecuación (1.50) se deduce que:

$$\xi_1 P_{at} \rho_{at}^3 \sim \frac{1}{\chi_0} P_{at}^2 \quad (3.13)$$

donde P_{at} es la polarización cuando se produce un desplazamiento de orden atómico en la red y ρ_{at} es el valor de la amplitud de la distorsión cuando se produce este desplazamiento. De esto se deduce que:

$$\xi_1 \chi_0 \sim \frac{P_{at}}{\rho_{at}} \quad (3.14)$$

Por otra parte si provocamos un desplazamiento de orden atómico, la energía producida en el término anisotrópico por este movimiento sería:

$$E \sim \alpha' \rho_{at}^6 d^3 \quad (3.15)$$

donde d^3 es el volumen de la celda unidad. Uniendo (3.14) y (3.15) se obtiene:

$$\frac{(\xi_1 \chi_0)^2}{\alpha'} \sim \frac{P_{at}^2 d^3}{E} \quad (3.16)$$

Ahora bien, el segundo término de (3.16) representa el cociente entre dos energías, la del término anisotrópico y la energía electrostática creada; puede estimarse el valor de estas energías puesto que si lo que se ha producido es un desplazamiento de orden atómico en el que se rompe un enlace atómico ambas energías serán del orden de la energía de destrucción del enlace. Por tanto se deduce, tal y como queríamos demostrar, que:

$$\frac{\xi_1^2 \chi_0^2}{\alpha'} \sim 1 \quad (3.17)$$

Como hemos señalado anteriormente, que la susceptibilidad obedezca la ley de Curie en las cercanías de la transición incommensurable no es ninguna novedad en cristales de esta familia. Para nuestra experiencia, una vez sustraído el valor de la susceptibilidad de la fase normal, $\chi_0=31$, se obtienen los datos de la tabla V y la figura 28. El valor de T_c se determina experimentalmente a partir de la propia gráfica pues ha de coincidir con la temperatura (extrapolada) a la cual la inversa de la susceptibilidad se anula. Como se observa en la figura 28, hemos escogido un rango de temperaturas estrecho para ajustar la ley de Curie; desde un punto de vista teórico no cabe otra posibilidad: la idea de comportamiento crítico se refiere al comportamiento de una magnitud física en las *cercanías* de una transición de fase. Además, la variación de la susceptibilidad con la temperatura en la fase incommensurable es función de integrales elípticas completas que *sólo* en las cercanías de T_c divergen con exponente -1.

Experiencia	T_c (K)	C/T_c	r^2	Puntos	$(\sigma^2)^a$
Enfriamiento	194.5	0.348	0.9997	45	$6.8 \cdot 10^{-9}$
Calentamiento	194.8	0.373	0.9995	15	$6.2 \cdot 10^{-9}$

TABLA V Resultados experimentales del ajuste de la susceptibilidad a la ley de Curie: $\chi - \chi_0 = c (T - T_c)^{-1}$.

a. σ^2 es la desviación cuadrática media de los puntos experimentales respecto del ajuste.

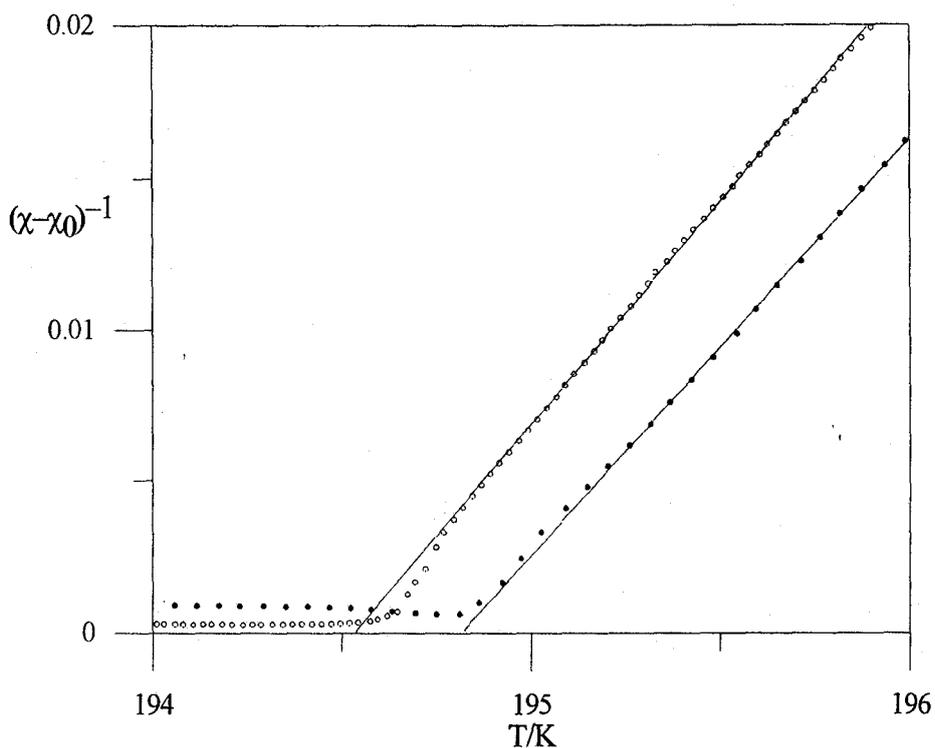


FIGURA 28 Inversa del exceso de susceptibilidad frente a la temperatura. Los puntos negros representan la curva de calentamiento y los huecos la de enfriamiento.

Los valores obtenidos de C/T_c concuerdan bien con la predicción teórica, puesto que el coeficiente de la ley de Curie es un número del orden de la unidad. También coincide con medidas anteriores.^{[17][28][58]}

Si se observan con detenimiento ambas experiencias se observa que el comportamiento crítico de Curie no se cumple en todo el rango de temperaturas en el que la susceptibilidad crece. Antes de que ocurra el máximo de la susceptibilidad, ésta se desvía del comportamiento crítico. Este hecho es fácil de observar en la curva de enfriamiento, debido a la

gran cantidad de puntos experimentales, y un poco más difícil en la curva de calentamiento, aunque también está presente. Como señalaron Novotná *et al.*^[27] y se explicó en la página 74 y siguientes del capítulo I, la transición de fase no implica el máximo de la susceptibilidad sino que esta continua aumentando mientras ocurre la transición o incluso cuando la fase estable es la conmensurable. Sobre este punto incidiremos posteriormente.

Por su parte, el análisis de los datos de calor específico ha sido, hasta ahora, más bien pobre cuando se trata de la transición inconmensurable-conmensurable. Con el ánimo de establecer si se cumplen o no las predicciones teóricas en la anomalía de calor específico detectada se calculó experimentalmente el valor del calor específico en la fase conmensurable ajustando los datos obtenido a una recta. A partir de estos datos, se determinó el valor del exceso relativo de calor específico:

$$\Delta c = \frac{c - c_{base}}{c_{base}} \quad (3.18)$$

cuyos valores se representan en la figura 29.

En la figura 30 se representan los valores de la inversa de Δc frente a la temperatura y se observa una débil tendencia lineal de los datos experimentales en la fase inconmensurable. Esta tendencia se observa mejor en el régimen de enfriamiento, probablemente debido a la mayor cantidad de datos, que en el de calentamiento. En la tabla VI se muestran los resultados numéricos del ajuste.

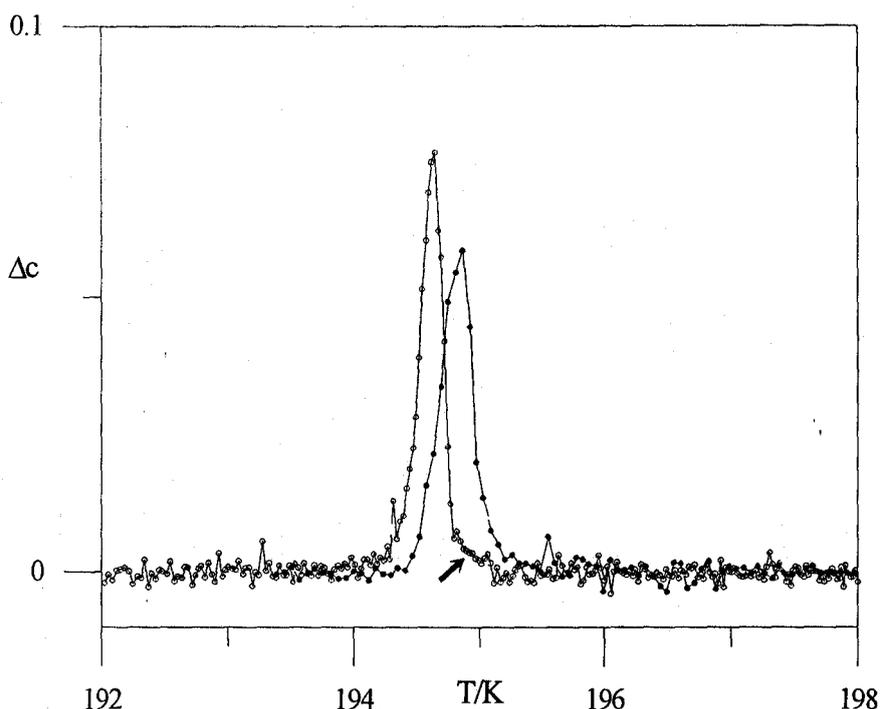


FIGURA 29 Exceso relativo de calor específico frente a temperatura. Obsérvese que el valor de la anomalía no es muy significativo, a penas un 8% de variación respecto de la línea de base. La ley $(T-T_c)^{-1}$ ha de observarse en la fase incommensurable y se ha marcado con una flecha la zona donde se espera que se cumpla. Los puntos negros corresponden a la curva de calentamiento y los huecos a la de enfriamiento.

Tal y como se observa en la figura 30, el rango en que parece cumplirse este comportamiento crítico es pequeño. Aunque, en principio, esto no quita validez al cálculo ya que el concepto de comportamiento crítico esta ligado a un rango de temperaturas pequeño entorno a la temperatura crítica, conviene resaltar que, en este caso, influye de manera decisiva el valor de la constante del ajuste y la fluctuación de los datos experimentales, que se acentúa al realizar la operación de dividir.

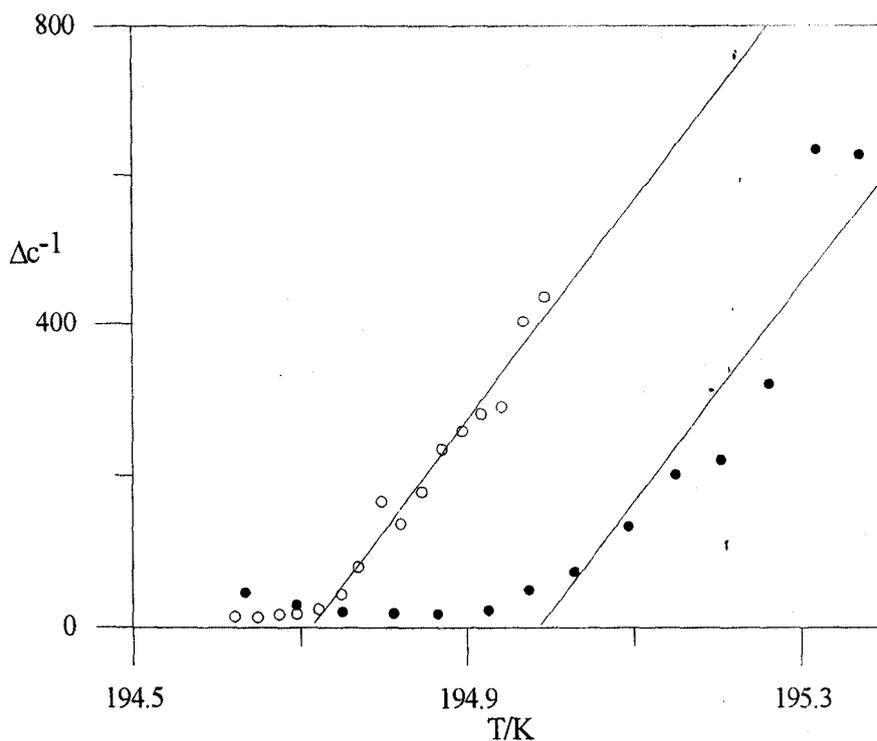


FIGURA 30 Inversa del exceso de calor específico frente a la temperatura. Obsérvese cómo la dispersión experimental en los datos de calor específico se acentúa cuando se estudia su inversa. Los puntos negros corresponden a la experiencia de calentamiento y los huecos a la de enfriamiento.

De la tabla VI se deducen varios hechos. Primero, la temperatura de Curie calculada experimentalmente coincide prácticamente con la temperatura del máximo de calor específico lo cual indica que la ley de Curie se cumpliría hasta las cercanías del valor máximo, durante casi todo el pico, véase la figura 31.

De todas formas, lo más destacable de los datos contenidos en la tabla VI es lo pequeño del valor de la constante de Curie; esto concuerda con las predicciones teóricas sobre la transición inconmensurable-conmensurable. Como ya se señaló en el capítulo introductorio, el coeficiente del exceso de calor específico (ϵ , véase la ecuación (3.6)) es proporcional al coeficiente del término anisotrópico del potencial de Landau, el cual favorece la pérdida de estabilidad de la fase inconmensurable y la formación de la fase conmensurable.

Que nosotros sepamos, es la primera vez que la anomalía de calor específico de una transición inconmensurable-conmensurable es analizada con los resultados de la teoría fenomenológica de Landau en la aproximación PMA. Como hemos señalado anteriormente, las medidas anteriores eran explicadas bajo la hipótesis de que la forma aguda del pico implicaba necesariamente que la transición de fase inconmensurable-conmensurable era discontinua. En nuestra opinión, como se ve en la figura 31, la anomalía de calor específico se podría explicar, en su mayor parte, como una divergencia del tipo de Curie tomada de una teoría que lleva a una transición continua. En este sentido, el hecho de que el pico

Experiencia	$T_c(K)$	C/T_c	r^2	Puntos	σ^2
Enfriamiento	194.7	$3.5 \cdot 10^{-6}$	0.96	12	700
Calentamiento	195.0	$3.5 \cdot 10^{-6}$	0.81	7	10000

TABLA VI Resultados de ajustar los datos experimentales del exceso relativo de calor específico a la ley de Curie: $\Delta c = C (T - T_c)^{-1}$. Los valores de los coeficientes de correlación no son todo lo bueno que cabría esperar debido a la dispersión de los datos, lo pequeño del coeficiente C/T_c y el número de puntos experimentales; especialmente en la experiencia de calentamiento.

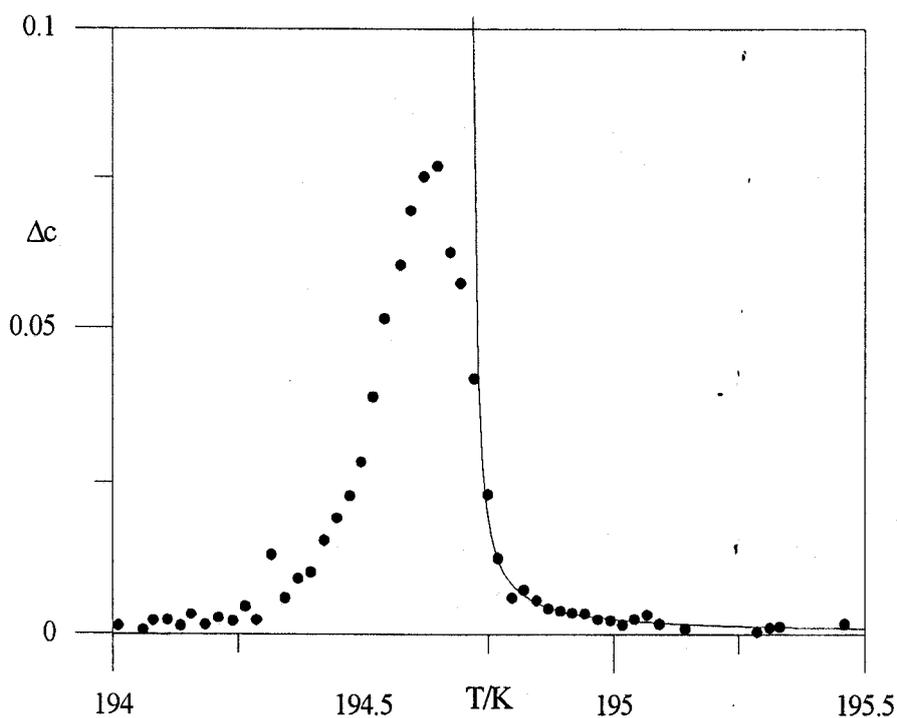


FIGURA 31 Datos experimentales del exceso de calor específico para la curva de calentamiento y el ajuste de los mismos a la ley de Curie. Obsérvese cómo la ley de Curie se cumple tanto en la cola de la transición como en casi toda la anomalía. En los últimos puntos es donde se produce el redondeo de la anomalía.

sea muy agudo no es debido al orden de la transición, sino que se debe únicamente al orden de magnitud del coeficiente de la ley de Curie y a la dispersión de los datos experimentales. En efecto, si:

$$\Delta c = \frac{C/T_c}{(T - T_c)/T_c} \quad (3.19)$$

y C/T_c es un número mucho menor que la unidad, tendremos que para que Δc sea significativamente mayor que la dispersión experimental (1%) es necesario que el denominador de (3.19) esté muy próximo a cero. Por eso, la anomalía se notaría, sólo, en un rango muy estrecho por encima de T_c . Como conclusión, lo agudo del pico de la anomalía de calor específico podría estar más relacionado con lo pequeño del coeficiente de la ley de Curie y con el valor de la incertidumbre experimental (siempre significativamente mayor que para la susceptibilidad), que con el carácter de la transición. Además, si dispusiésemos de un calorímetro infinitamente preciso creemos que se observaría una cola en el exceso de calor específico tan grande como se observa en la susceptibilidad de la fase inconmensurable.

Por supuesto, este resultado corrobora la validez de la aproximación PMA en la teoría fenomenológica de la transición inconmensurable-conmensurable, o lo que es lo mismo que el potencial de interacción entre paredes de dominio es fundamentalmente repulsivo, al menos hasta las cercanías de la transición de fase. Dicho de otra forma, se pone en evidencia, desde un punto de vista calorimétrico la existencia de paredes de dominio en la fase inconmensurable, paredes que van separándose cada vez más debido a un potencial que en su mayor parte es de carácter repulsivo y que lleva a que la transición sea, teóricamente, continua, divergiendo el calor específico hasta el infinito. Sin embargo, son los defectos de la red los que causan que el potencial entre paredes de dominio adquiera un carácter atractivo cuando estos se han separado lo suficiente y provoque que la fase conmensurable se forme, bruscamente, siguiendo

las características de una transición discontinua. En esta zona, por supuesto un intervalo muy estrecho, los resultados de la teoría fenomenológica no son posibles y por eso el calor específico no diverge hasta el infinito sino que se redondea y disminuye hasta cero al formarse la fase conmensurable.

Aunque lo dicho anteriormente es suficiente como para admitir la validez de las predicciones de la teoría de Landau en la anomalía del calor específico, es posible reanalizar los datos experimentales de forma que obtengamos un argumento de mayor peso para defender esta idea.

El principal problema de estos datos experimentales es su dispersión, debido lógicamente a la pequeñez de la anomalía del calor específico (no llega al 10%). Esto provoca, como hemos visto, que sea perceptible la dispersión de la línea de base lo que se traduce en una dispersión de los datos experimentales cuando se quiere estudiar el cumplimiento de la ley de Curie. Una forma de reducir esta dispersión es calcular, para cada uno de los puntos experimentales, el valor de la siguiente integral:

$$\Delta h(T) = \int_{T_c - \zeta}^T \Delta c dT \quad (3.20)$$

donde ζ es un número arbitrario lo suficientemente grande como para que $\Delta c(T-\zeta)$ sea cero. Esta integral representa la diferencia de entalpía[†] entre las fases como función de la temperatura y desde un punto de vista experimental se calcula sumando los datos de Δc :

$$\Delta h_i = \sum_{j=1}^i \Delta c_j (T_j - T_{j-1}) \quad (3.21)$$

en esta suma $j=0$ representa el punto de temperatura igual a $T-\zeta$ y Δh_i es el valor de la diferencia de entalpía para el punto i -ésimo, cuya temperatura es T .

La ventaja de efectuar esta integral radica en que, como $T_j - T_{j-1}$ es prácticamente constante, se limita a ser una suma parcial de todo los datos del exceso de calor específico de forma que el ruido producido por la dispersión de los datos experimentales se compensa siempre que estos estén distribuidos de forma aleatoria: la línea de base fluctúa de forma que algunos valor de Δc son positivos y otros negativos; cuando se efectúa la integral numérica (3.21) unos y otros se compensan y el resultado global es un cero con una dispersión mejor.

†. Entiéndase que Δh no es el *exceso de entalpía* tal y como se definió en (3.1) ya que Δc no es el exceso de calor específico sino el *exceso relativo* de calor específico. A pesar de esto, en este contexto, llamaremos a Δh *exceso de entalpía*.

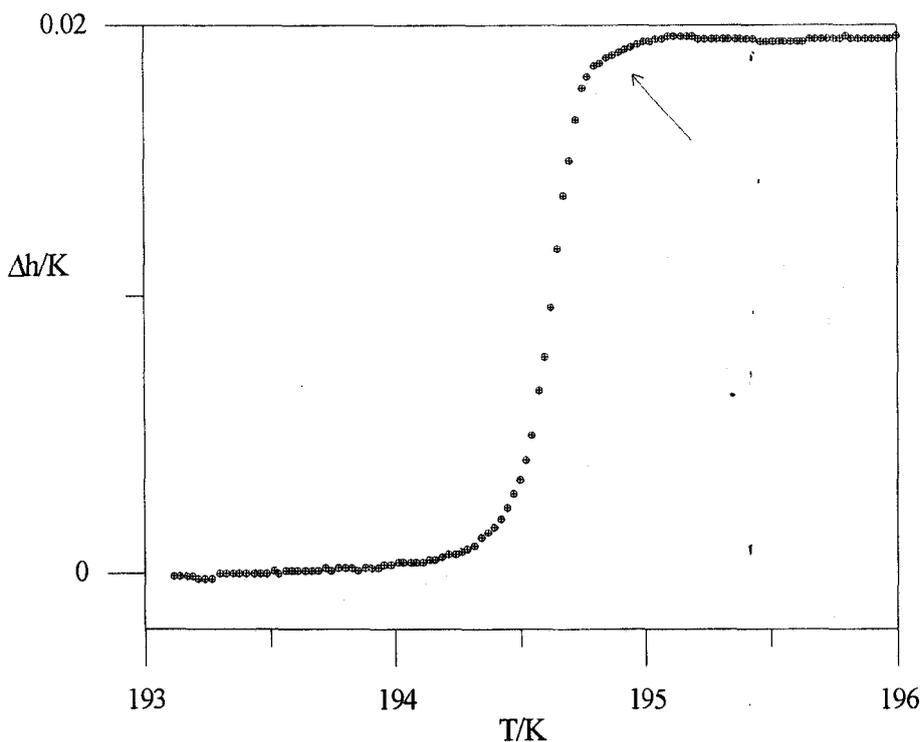


FIGURA 32 Datos experimentales de la integral (3.20) para la curva de enfriamiento. Obsérvese como se disminuye la dispersión en la zona commensurable e incommensurable. La divergencia logarítmica debe obtenerse en el codo superior de la fase incommensurable, señalado con una flecha.

Desde un punto de vista teórico está claro que si el exceso de calor específico diverge de acuerdo con la ley de Curie, el valor de la integral (3.20) tendrá que ser proporcional al logaritmo de $T - T_c$ de forma que la representación de los datos de exceso de entalpía en una escala semilogarítmica ha de ser lineal. En la figura 32 se representan los datos del exceso de entalpía para la curva de enfriamiento; a simple vista se observa como mejora la dispersión de la línea de base debido a la compensación de errores en la suma (3.21). En la figura 33 se representan los mismos datos y los de la curva de calentamiento en una escala semilogarítmica.

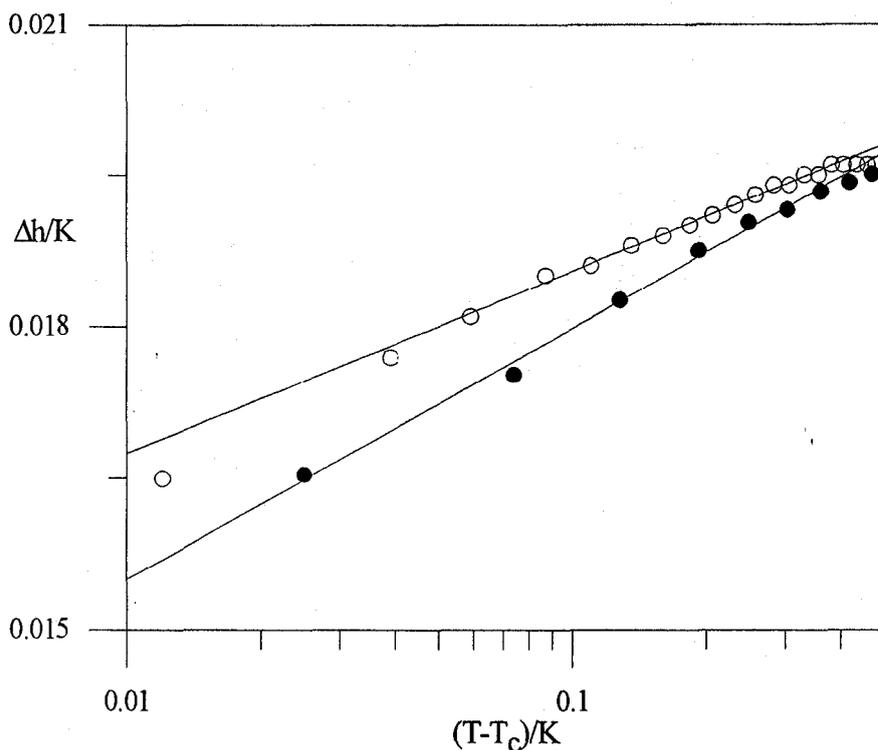


FIGURA 33 Datos del exceso de entalpía representados en escala semilogarítmica. Los puntos negros se corresponden a la experiencia de calentamiento y los huecos a la de enfriamiento. Las líneas representan el comportamiento de la teoría de Landau en la aproximación PMA.

rítmica. Es de destacar como se mejora sustancialmente el ajuste entre los datos experimentales y la predicción teórica para la curva de calentamiento; esto se comprueba mejor en la tabla VII donde se exponen los datos obtenidos del ajuste a una ley logarítmica en $T-T_c$.

Otro de los aspectos que permanecen sin estudiar suficientemente es la importancia de la histéresis térmica en propiedades como el calor específico o la entalpía, porque estas magnitudes han sido estudiadas, únicamente, en el régimen de calentamiento.

Para estudiar la histéresis térmica de una propiedad como el calor específico, caracterizada por una fluctuación similar al valor máximo de la anomalía, hemos recurrido, de nuevo, a estudiar el dato del exceso de entalpía. En la figura 34 se representa el exceso de entalpía en los regímenes de enfriamiento y calentamiento. La curva de calentamiento ha sido desplazada para que coincida, aproximadamente, con la de enfriamiento; al hacer esto, se observa claramente una cola en la curva de enfriamiento que señala la diferencia entre el proceso de enfriamiento y el de calentamiento.

Este fenómeno es completamente análogo al *tail* dieléctrico que se observa en la susceptibilidad y que ya hemos estudiado. Sin embargo, es evidente que es un efecto mucho más débil en consonancia, con el hecho de que la anomalía de calor específico sea más débil que la de susceptibilidad; o que la constante de Curie sea mucho menor en el calor específico que en la susceptibilidad. Realmente, lo único que esto quiere decir es que los dominios presentes en la transición de fase incommensurable-commensurable son muy sensibles al campo eléctrico, debido a su carácter ferroeléctrico y a que la polarización de estos dominios alterna senti-

Experiencia	A(K)	r^2	Puntos	$\sigma^2(K^2)$
Enfriamiento	$0.780 \cdot 10^{-3}$	0.996	14	$9 \cdot 10^{-10}$
Calentamiento	$1.08 \cdot 10^{-3}$	0.995	7	$6 \cdot 10^{-9}$

TABLA VII Ajuste de los datos de exceso de entalpía a una ley logarítmica del tipo $\Delta h = A \log(T - T_0) + B$ con T_0 el valor de la tabla VI.

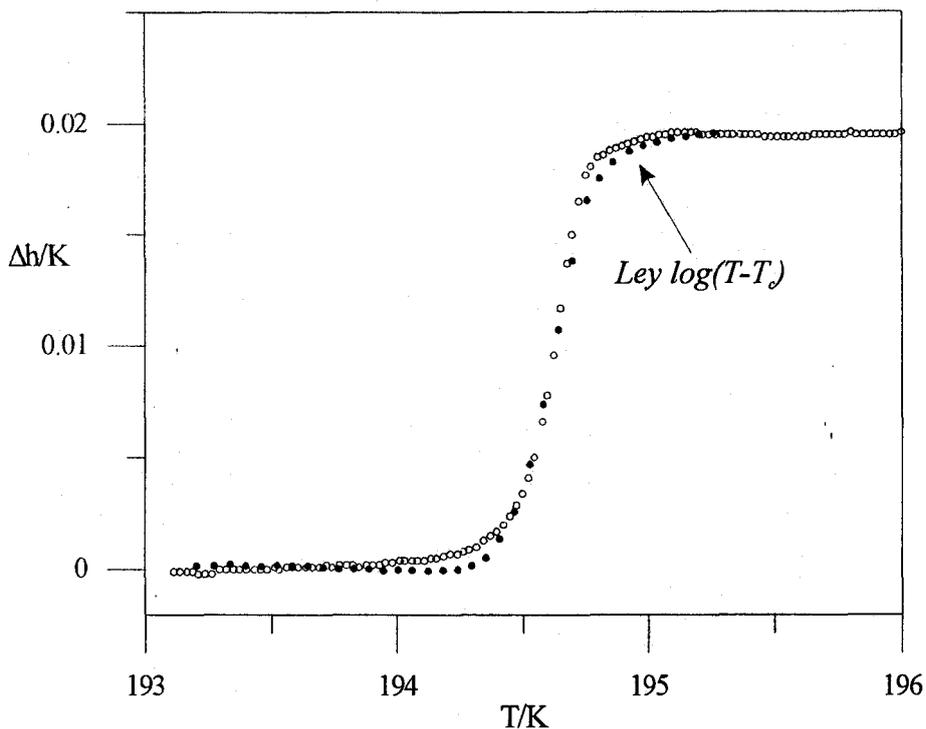


FIGURA 34 Gráfica de la entalpía de transición en función de la temperatura para las experiencias de calentamiento (puntos negros) y enfriamiento (puntos huecos). Obsérvese la pequeña diferencia entre enfriamiento y calentamiento en la zona conmensurable debido a la dinámica de formación de dominios. La temperatura de la experiencia de calentamiento ha sido arbitrariamente modificada de forma que la anomalía coincida con la de la curva de enfriamiento con el único propósito de comparar mejor ambas experiencias.

dos contrarios, mientras que propiedades como el calor específico no varían mucho porque la diferencia energética entre dos dominios diferentes es pequeña.

Estudio simultáneo de la susceptibilidad y el calor específico

Aunque todo lo discutido anteriormente, por sí sólo, sirve para corroborar la idoneidad del dispositivo experimental a la hora de estudiar la transición de fase inconmensurable-conmensurable, nuestro calorímetro permite conocer más información de la transición ya que las medidas de susceptibilidad y calor específico se realizan simultáneamente.

Este hecho es de una gran importancia en sí mismo ya que permite comparar anomalías de magnitudes diferentes con la certeza de que todas las condiciones experimentales en las que han sido medidas son las mismas. Esto es particularmente interesante cuando se estudia sistemas físicos especialmente sensibles a factores como la concentración de defectos ya que provoca que la comparación de diferentes datos experimentales sea difícil si no se trata de experiencias realizadas sobre la misma muestra. No menos importante es que algunas propiedades físicas puedan depender de la historia del cristal, por lo que la comparación de datos experimentales ha de hacerse teniendo en cuenta las pautas que se han seguido en cada una de las experiencias. También hay que tener en cuenta que cuando se trata de comparar experiencias realizadas en dos sistemas distintos existe la dificultad intrínseca de comparar las temperaturas obtenidas en dos termómetros diferentes, tanto en su constitución física como en su situación respecto de la muestra.

En los sistemas inconmensurados que estamos estudiando la problemática de la medida simultánea de magnitudes físicas es de gran interés, no sólo por que las propiedades físicas parecen tremendamente dependientes de la muestra en sí,^[59] sino porque desde un punto de vista teórico es interesante comparar datos de magnitudes muy diferentes entre sí. Ya

hemos visto que estos sistemas presentan unas propiedades particularmente extrañas en las cercanías de la transición inconmensurable-conmensurable, propiedades que van desapareciendo gradualmente conforme nos acercamos a la fase normal. Estas propiedades están particularmente ligadas a la dinámica de formación de dominios y hoy en día no se conoce con exactitud que tipo de mecanismos hacen aparecer estos fenómenos anómalos, fundamentalmente histeréticos y de memoria. Con todo cabe esperar que las diferentes propiedades físicas se comporten de manera distinta dependiendo de lo importante que sea la concentración de dominios para la propiedad. Ya hemos explicado que estos dominios son, para este cristal, de polarización opuesta por lo que son especialmente sensible a la aplicación de un campo eléctrico. En contraposición, son dominios energéticamente similares por cuanto el rango de estabilidad de la fase inconmensurable es muy amplio y esta fase resulta muy parecida a la conmensurable en el momento de la transición. Por ello la comparación simultánea de dos magnitudes con propiedades tan distintas como son la susceptibilidad y el calor específico es muy interesante en este tipo de cristales.

En cierta forma el estudio anterior ya conlleva algo de esta comparación; los valores de la constante de Curie para la susceptibilidad y para el calor específico ya dan idea del diferente comportamiento de ambas magnitudes en la transición de fase inconmensurable-conmensurable. Ahora vamos a estudiar con más detenimiento la correlación entre las anomalías de ambas magnitudes y su comportamiento durante la transición.s

En la figura 35, se representan en un rango pequeño de temperaturas la susceptibilidad y el calor específico en el régimen de calentamiento. Se observan tres zonas, en la zona inconmensurable (III) se cumple la ley

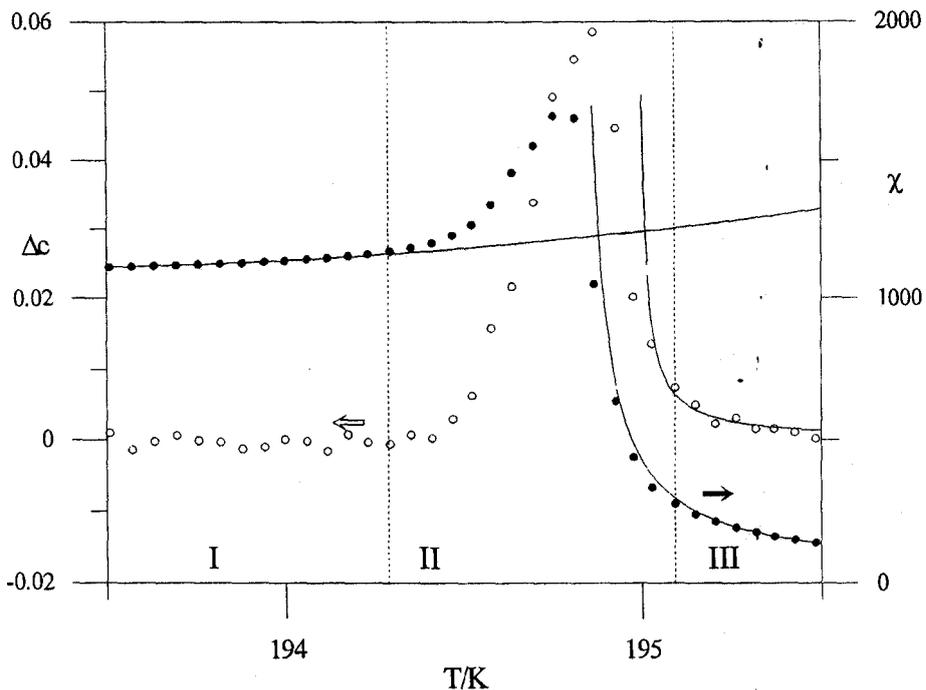


FIGURA 35 La susceptibilidad y el calor específico en un rango estrecho de temperaturas alrededor de la transición de fase incommensurable-commensurable para la curva de calentamiento *e*. En la zona incommensurable las líneas representan los ajustes a la ley de Curie, y en la zona commensurable se ha ajustado un polinomio de segundo orden en temperatura para determinar el inicio de la transición en la susceptibilidad.

de Curie para ambas anomalías, teniendo en cuenta la dificultad experimental de observarla en el calor específico. La ley se obedece, prácticamente, hasta el límite de la subida de la susceptibilidad coincidiendo con el máximo del calor específico. En la zona commensurable (I) se observa la disminución de las anomalías. En esta zona, tanto la susceptibilidad como el calor específico varían, suavemente, con la temperatura. En la zona intermedia (II), se verifica la transición de fase formándose los dos picos.

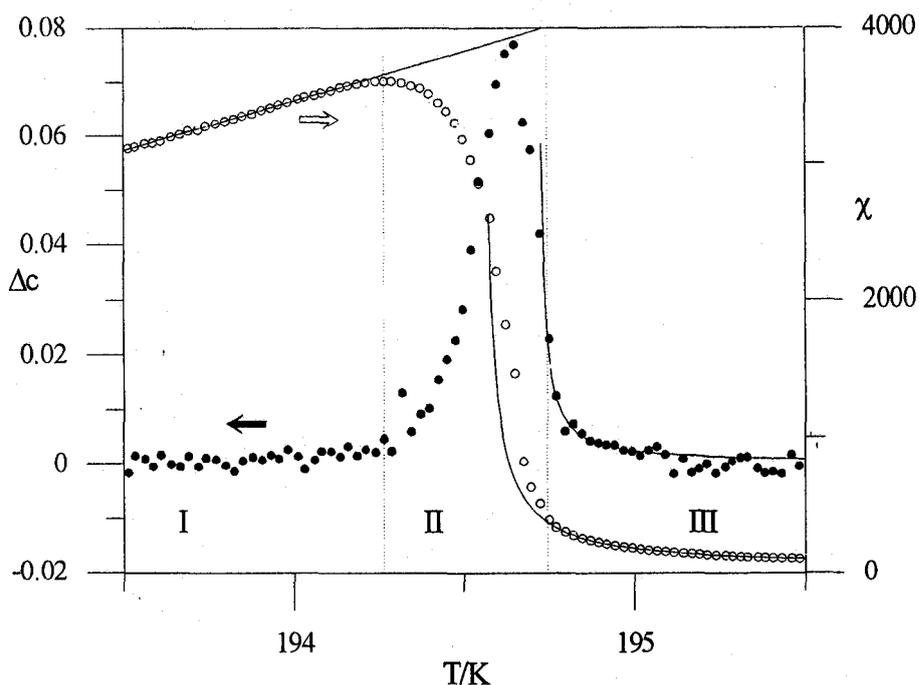


FIGURA 36 La susceptibilidad y el calor específico para la curva de enfriamiento en un rango estrecho de temperaturas alrededor de la temperatura de transición. En la zona incommensurable las líneas representan los ajustes a la ley de Curie, y en la zona commensurable se ha determinado, mediante un ajuste lineal, el valor de la línea de base de la susceptibilidad en las cercanías de la transición.

Un análisis similar, aunque como veremos un poco más rico puede realizarse para la curva de enfriamiento tal y como se observa en la figura 36. La zona III representa la fase incommensurable caracterizada por el conjunto de paredes de dominio débilmente interaccionantes; conforme se disminuye la temperatura la distancia entre paredes aumenta, su movilidad también y tanto la susceptibilidad como el calor específico obedecen la ley de Curie. Las variaciones de ambas magnitudes parecen continuas; a la vez, dejan de obedecer la ley de Curie, se entra en la zona II, y sus variaciones se hace más discontinuas, señal de que la transición ha comenzado. En esta zona debe existir una mezcla entre ambas fases y

se caracteriza por un aumento de la susceptibilidad mientras que el calor específico forma su pico. La zona conmensurable (zona I) se forma al acabar la anomalía del calor específico lo cual coincide con el máximo de la susceptibilidad. Como se observa, el comportamiento de la susceptibilidad en la zona II caracterizada por una pendiente negativa, cuando se trata ya de una zona donde se espera el cambio de fase y por tanto la disminución (pendiente positiva) de la susceptibilidad. Esta zona anómala ya ha sido previamente descrita por Novotná *et al.*^[27] tal y como hemos señalado en la página 74 y siguientes, y en la figura 10 de la página 73; sin embargo, nuestro resultado es ligeramente diferente: sus zonas referidas como ΔT_c y ΔT_1 se confunden en nuestra zona II, probablemente debido a que el intervalo ΔT_1 .

La figura 36 reforzaría el análisis crítico del comportamiento del exceso relativo de calor específico puesto que lo relaciona con el comportamiento crítico de la susceptibilidad.

Por último podemos reseñar como la cola que aparece en la entalpía de transición para la curva de enfriamiento (véase la figura 34) se corresponde el redondeo del pico de la susceptibilidad tal y como se observa en la figura 37.

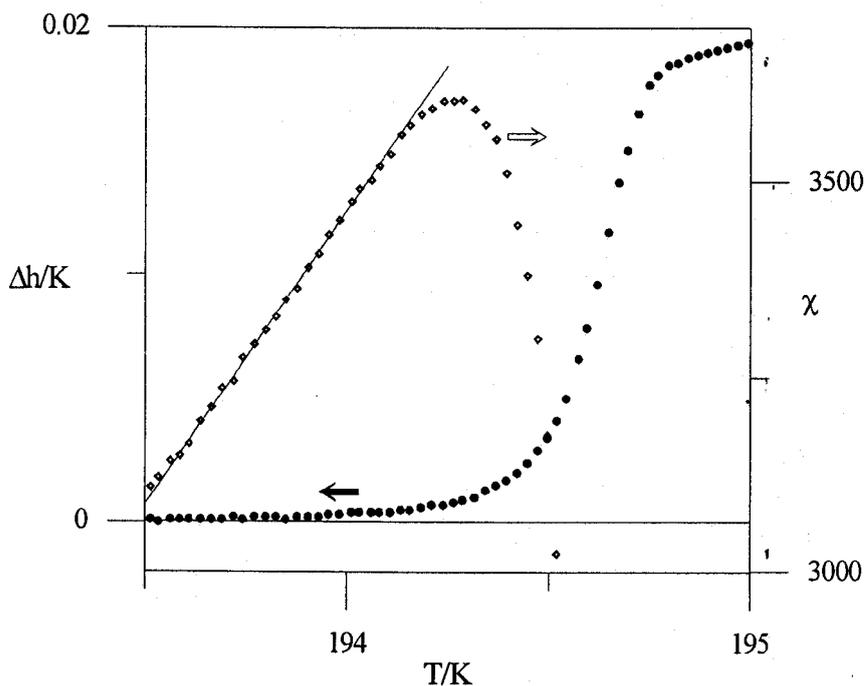


FIGURA 37 Análisis comparativo de la susceptibilidad y el exceso de entalpía en las cercanías del máximo de susceptibilidad.

§ Estudio simultáneo del calor latente y la susceptibilidad

Inmediatamente después de realizar la experiencia descrita anteriormente, y *sobre la misma muestra*, realizamos una experiencia para medir el calor latente de la transición inconmensurable-conmensurable; para

ello enfriamos la muestra dentro de una atmósfera de nitrógeno seco a una velocidad de 3Kh^{-1} , desde 310K hasta 100K, y después la dejamos calentar hasta la temperatura ambiente. La razón de usar una atmósfera de nitrógeno en esta experiencia era realizar un barrido rápido para detectar la presencia del calor latente, para posteriormente en una experiencia más lenta llevar a cabo un estudio detallado.

Análisis de la susceptibilidad

Los resultados obtenidos de la susceptibilidad en esta experiencia se presentan en la figura 38 y en la tabla VIII se presentan los valores numéricos. En la figura 38 se observa como la susceptibilidad ha cambiado drásticamente en dos aspectos. De una parte el valor de su máximo ha disminuido en un factor 10 y de otra parte, y esto quizá sea más significativo, la forma de la curva ha cambiado sustancialmente. El primer punto podría deberse a un cambio en las condiciones del *annealing* o a la velocidad del enfriamiento; sin embargo, el cambio en la forma de la curva sugiere una variación brusca en las propiedades de la muestra. La nueva curva de susceptibilidad sí es, ahora, parecida a las publicadas anteriormente en la bibliografía (compárese con la figura 10), y se carac-

Experiencia	χ_m	T_m (K)	T_c (K)	C/T_c	r^2	Puntos	σ^2
Enfriamiento	343	192.7	194.4	0.332	0.9998	71	$5.2 \cdot 10^{-9}$
Calentamiento	304	194.5	194.5	0.402	0.9993	54	$2.4 \cdot 10^{-9}$

TABLA VIII Resultados experimentales de la segunda experiencia realizada en el Rb_2ZnCl_4 . T_m es la temperatura a la que ocurre el máximo de susceptibilidad (χ_m) mientras que T_c es la temperatura de Curie.

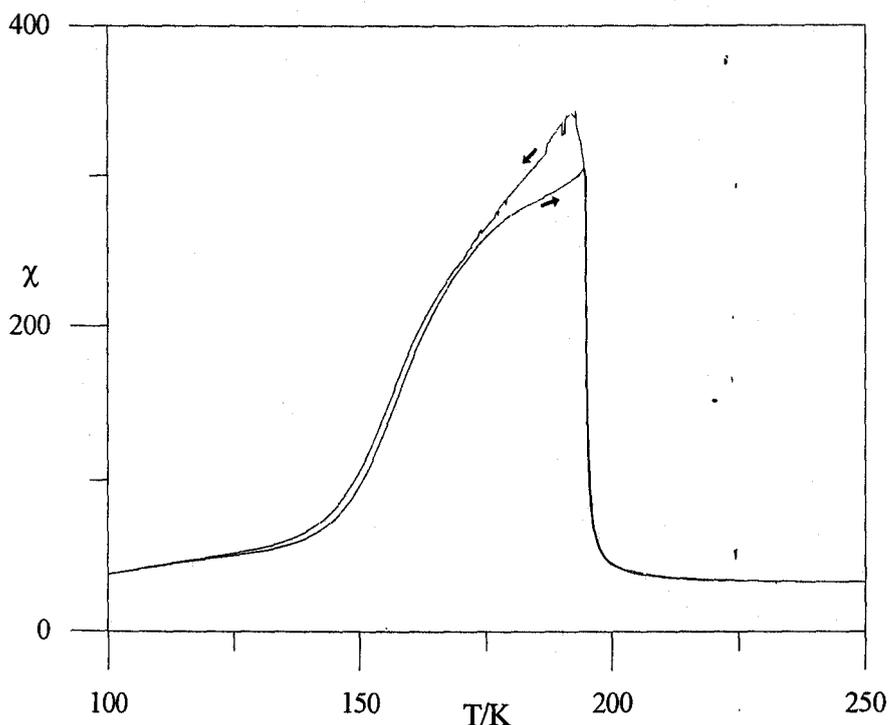


FIGURA 38 Curva de la susceptibilidad para la segunda experiencia realizada con el Rb_2ZnCl_4 . Esta experiencia se realizó en atmósfera de nitrógeno seco a una velocidad de $3K h^{-1}$. Se observa una disminución del pico de la susceptibilidad y de su histéresis en comparación con la figura 26, obtenida con la misma muestra.

teriza por una disminución de la histéresis que ahora se reduce a unos 20K en la fase conmensurable. En el capítulo V analizaremos con más detenimiento a qué se debe la diferencia entre las dos curvas de susceptibilidad que hemos medido. De todas formas, si se comparan los datos del ajuste de la susceptibilidad a la ley de Curie-Weiss en la primera experiencia (tabla V) con los datos de la tabla VIII, se observa que ni el valor de T_c ni el de C han variado apreciablemente entre una y otra experiencia, por lo que el comportamiento de la susceptibilidad en la fase inconmensurable no cambia.

A pesar de la disminución de la histéresis, la susceptibilidad necesita de unos 80K para volver a un valor constante dentro de la fase conmensurable. Es en este sentido que algunos autores^[27] siguen admitiendo la existencia de un *tail* en la curva de la figura 38 debido a la lentitud con la que la susceptibilidad disminuye de valor una vez que ha alcanzado el máximo. En nuestra opinión, este fenómeno está claramente diferenciado de la fuerte histéresis térmica de la figura 26 y debe ser necesariamente más cercano a un fenómeno de equilibrio puesto que es reversible con el cambio de la rampa de temperatura.

Se puede suponer que el estado alcanzado en el curso de un enfriamiento no es de equilibrio mientras que el de calentamiento sí lo es. Dada la diferencia observada entre ambas curvas se esperaría que, en una experiencia isoterma, el valor de la susceptibilidad relaje desde el valor de la curva de enfriamiento hasta el valor de la curva de calentamiento. Hemos realizado el estudio de esta curva de relajación y hemos comprobado, efectivamente, esta relajación; sin embargo, el valor de la constante de tiempo es realmente grande y el tiempo necesario para obtener el valor de equilibrio lo podemos estimar en un centenar de días. En el capítulo VI estudiaremos con detenimiento este fenómeno.

Estudio del calor latente

La parte más significativa de esta segunda experiencia es la medida del calor latente de la transición. Como se ha explicado en el capítulo II, el calor latente se mide sin necesidad de excitar externamente a la muestra salvo la que se produce por su enfriamiento o calentamiento a la velocidad deseada. En un régimen en el que la muestra se enfría o calienta en unas condiciones estacionarias, se mide constantemente el flujo de calor

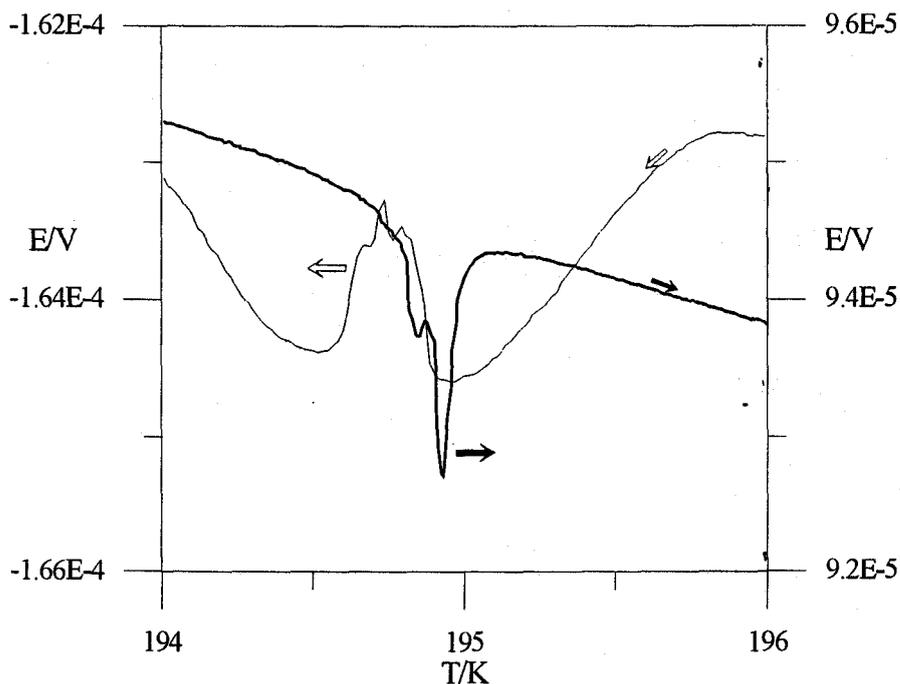


FIGURA 39 Valores del flujo de calor intercambiado entre la muestra y el bloque. Las anomalías representan el calor latente necesario para realizar la transición incommensurable-commensurable.

que atraviesan los fluxímetros, que en circunstancias normales, es proporcional a la (pequeña) diferencia de temperatura entre la muestra y el bloque calorimétrico. En el momento en que se alcanza una transición de fase discontinua, además de este flujo normal aparece una perturbación que se debe al calor latente de la transición.

En esta experiencia se obtuvo el resultado que aparece en la figura 39. En ella se observan las anomalías de las curvas de enfriamiento y calentamiento. La diferencia de forma entre ambas curvas fuera de la transición no es significativa y se debe únicamente a factores experimentales: la curva de enfriamiento se obtuvo a un ritmo constante de 3K h^{-1}

para lo cual es necesario que la electroválvula que permite el paso de nitrógeno líquido se abra y cierre a intervalos regulares controlados por el programador *Eurotherm P818*, estos ciclos de apertura y cierre de la electroválvula se reflejan en la señal del nanovoltímetro *K182* como una ondulación de la misma. Por contra, en la experiencia de calentamiento se desconecta todo sistema externo (electroválvula y programador) y el calorímetro se calienta de forma natural debido a que el ambiente (laboratorio) está más caliente que el interior; la señal que se obtiene es entonces más estable y sólo se perturba en el momento de la transición. En este caso la velocidad de calentamiento no es exactamente constante ni es controlable ya que la muestra sigue aproximadamente la ley de calentamiento de Newton, que es de carácter exponencial. Sin embargo, como el tiempo de relajación de esta exponencial es del orden de varios días, puede considerarse que en el rango en que ocurre la transición, aproximadamente un kelvin, lo cual supone unos pocos minutos, la velocidad del sistema es aproximadamente constante.

En los dos casos puede calcularse el valor de la línea de base. En el enfriamiento mediante con la ayuda de la función *InterpolatingFunction* del software de programación *Mathematica v2.1*.[†] Esta función calcula el polinomio de interpolación de grado entre dos puntos consecutivos de la curva y fue necesario usarla debido a que el comportamiento de la línea de base era bastante complejo. Por contra, en la curva de calentamiento, basta ajustar los datos a un polinomio de orden dos. Una vez que se resta la línea de base y se tienen en cuenta la sensibilidad^{††} (2.3) y la masa del cristal, se obtiene el valor del flujo de calor que atraviesan los fluxímetros

†. ©*Mathematica* es una marca registrada de Wolfram Research, Inc.

††. Medida previamente en las mismas condiciones de trabajo.

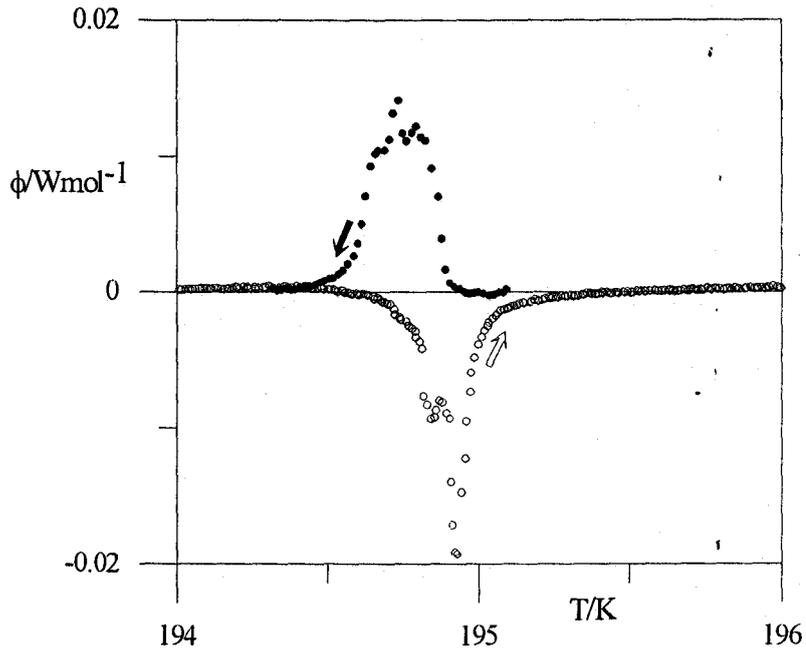


FIGURA 40 Valores del flujo de calor por unidad de mol intercambiado por la muestra con el bloque. Los puntos negros se refieren al régimen de enfriamiento y los huecos al de calentamiento.

por mol de sustancia, lo que se representa en la figura 40. El calor latente no es más que el área de esta anomalía cuando se representa frente al tiempo:

$$L = \int \phi dt = \sum_{i=1}^N \phi_i (t_i - t_{i-1}) = c \sum_{i=1}^N \phi_i \quad (3.22)$$

donde c es el tiempo que transcurre entre dos medidas consecutivas y ϕ_i es el valor de potencia de cada una de las medidas. En la tabla IX se presentan los datos obtenidos para estas experiencias.

Conviene resaltar el hecho de que el valor del máximo de la potencia no es significativo ya que depende de la forma en que se realizó la experiencia. En efecto, la propiedad física invariante es el calor latente, el cual ha de ser necesariamente independiente de las condiciones externas; por contra, la potencia que se mide es función del tiempo que dura la experiencia, ya que en promedio podemos decir que:

$$\langle w \rangle = \frac{L}{\langle t \rangle} \quad (3.23)$$

donde $\langle t \rangle$ es el tiempo medio que tarda el sistema en desarrollar el calor latente L . Los valores medidos de potencia, y entre ellos su valor máximo, dependen, por tanto, de la velocidad con la que se realizó la experiencia de forma directa: a más velocidad más valor de potencia. Con las condiciones empleadas en esta experiencia pudimos apreciar el pico del calor latente ya que la velocidad era lo suficientemente grande como para obtener una señal adecuada. Como ya discutíamos en el capítulo II, página 108, la forma más precisa de medir el calor latente es en una atmósfera de gran vacío, pero si se realiza esta experiencia en estas condiciones, el ritmo de variación de la temperatura es tan lento que, aplicando la fórmula (3.23), obtendríamos un valor de $\langle w \rangle$ que no es medible en las condiciones experimentales actuales. En la figura 41 se

Experiencia	dT/dt (Kh^{-1})	ϕ_m ($mWmol^{-1}$)	T_m (K)	ΔT (K)	L ($Jmol^{-1}$)
Enfriamiento	3	14.1	194.7	0.5	3.4
Calentamiento	2	-19.2	194.9	0.5	4.0

TABLA IX Resultados experimentales de la segunda experiencia. ϕ_m es el valor máximo de potencia detectada y T_m la temperatura a la que ocurrió dicho máximo. Mientras, ΔT es la anchura de la transición, y L es el valor medido de calor latente.

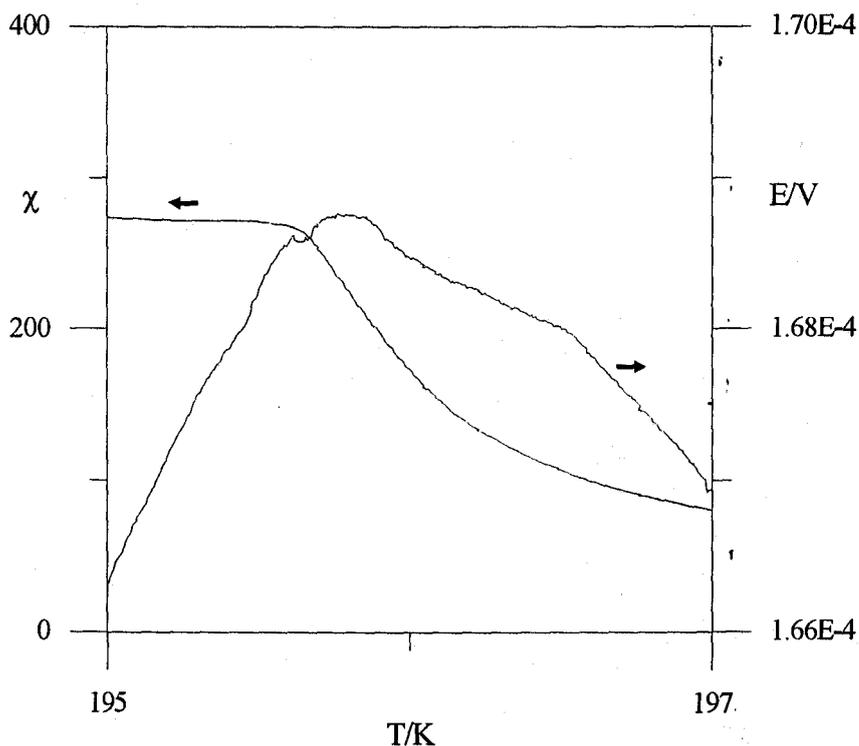


FIGURA 41 Medida del flujo de calor intercambiado por la muestra en condiciones de gran vacío y con una variación de la temperatura de $0.1K h^{-1}$. La anomalía de calor latente se ha reducido mientras que la susceptibilidad no ha variado.

presentan los datos de una experiencia realizada en atmósfera de gran vacío. Aunque en esta figura se observa una pequeña anomalía en la zona de la transición, esta es claramente diferente de la que se observa en la figura 39, tanto por el valor absoluto de la anomalía, claramente menor en el caso de la figura 41 como el número de puntos de en la anomalía.

Aun con todo, conviene destacar una vez más la gran sensibilidad del equipo experimental pues, como se pone de manifiesto en la tabla IX los valores detectados de potencia y calor latentes son extraordinaria-

mente pequeños si se tiene en cuenta que la masa introducida era 0.764mmol, el valor real de la potencia detectada es $15\mu W$ y el área detectada 3mJ.

Los resultados obtenidos en esta experiencia sí sirven para dar sentido a las medidas de calor específico puesto que, como estas se realizaron en las mismas condiciones de la figura 41.

Con este resultado, sí podemos interpretar las diferencias del valor del incremento de entalpía entre nuestras medidas y las de Chaudhuri *et al.* (véase de nuevo la tabla IV de la página 129). El problema se reduce a una interpretación correcta de los datos experimentales.

Las medidas de Chaudhuri *et al.* fueron recogidas usando un método adiabático, que se basa en la definición intuitiva de calor específico: *razón entre el calor intercambiado con una sustancia y la variación de temperatura producida*. Cuando se mide el calor específico de una sustancia se controla la cantidad de calor que se intercambia y se mide el incremento de temperatura que se produce. Es para controlar el calor intercambiado, que se construye el recipiente adiabático de forma que la muestra no intercambie calor con nada salvo con una fuente, controlable externamente. El problema de este método es que, por muy bien que controle las fuentes de calor externas y construya un recinto realmente adiabático, no puede controlar una disipación de calor en la propia muestra. Aunque normalmente esto no ocurre, en circunstancias especiales como, por ejemplo, en una transición de fase discontinua, la muestra desarrolla un calor propio (llamado latente) debido a la discontinuidad de la entropía de las fases. Por supuesto que esta fuente adicional de calor no es controlable por el experimentados, y el calor latente se enmascara dentro de

la medida de calor específico. Cuando se analizan los puntos experimentales y se calcula la integral del calor específico, en este resultado se incluye el valor del calor latente.

El método de conducción mide el calor específico de una sustancia de forma radicalmente diferente: no se controla la adiabaticidad del recinto, sino que se permite intercambiar calor a la muestra con la fuente, aunque de forma controlada. Como hemos señalado anteriormente, el flujo de calor debido a la discontinuidad de la transición, depende de la velocidad a la que se realiza la experiencia. En nuestro caso, esta velocidad (del orden de 0.1Kh^{-1}) supone que la transición se verifica tan lentamente, que el calor latente se evacua hacia el bloque térmico sin afectar a la señal de los fluxímetros (véase la figura 41). Por tanto, la medida de calor específico no se ve afectada por el calor latente y se puede dividir el incremento de entalpía de la transición en las dos partes:

$$\Delta H = L + \int (c - c_{base}) dT = 6.5 \text{ Jmol}^{-1} \quad (3.24)$$

Podemos decir, entonces, que nuestras medidas permiten diferenciar la parte del incremento de entalpía de transición debida al calor latente, de la que se obtiene por la variación del calor específico con la temperatura. Sumadas las dos contribuciones, nuestro valor coincide, apreciablemente bien, con el obtenido por Chaudhuri *et al.* (véase la tabla IV de la página 129).

Interpretación teórica de los resultados

La presentación de un nuevo resultado como es la medida del calor latente de la transición de fase inconmensurable-conmensurable exige su comparación con las predicciones teóricas; más aún cuando hablamos de una magnitud que informa de forma precisa de la diferencia entre las fases.

Es evidente que cuando se estudia una transición de fase a partir de un potencial fenomenológico los esfuerzos experimentales tienden a medir propiedades físicas, las cuales se corresponden con derivadas del potencial, e identificar los coeficientes del potencial o los exponentes críticos que se deducen del modelo. En el caso de la transición de fase inconmensurable-conmensurable se han recogido y comparado con modelos teóricos datos de una multitud de anomalías físicas tal y como hemos venido indicando. Sin embargo, la información sobre la entropía de transición es inexistente tanto desde un punto de vista experimental como teórico salvo la necesidad de su existencia si se admite que la transición es discontinua, como parecen indicar numerosas experiencias. Conviene destacar nuevamente que a lo largo de la literatura se ha analizado esta transición de fase en base a modelos teóricos de naturaleza continua, con la evidencia de que las anomalías son discontinuas y no ha habido ningún intento de analizar la magnitud física que mejor informa sobre este hecho cual es la entropía de transición que no es más que la primera derivada del potencial respecto de la temperatura.

En el análisis teórico que hemos realizado en el capítulo I, se estudió la transición de fase inconmensurable-conmensurable bajo la óptica de la teoría de Landau que da lugar a una transición de fase continua. En este modelo (véase la ecuación (1.65)), la transición de fase se estudia como

el cambio entre una estructura de paredes de dominio que interaccionan entre vecinos próximos con un potencial repulsivo (fase incommensurable) a una estructura sin paredes de dominio (fase commensurable); este cambio se realiza continuamente puesto que en la fase incommensurable la distancia entre paredes de dominio aumenta progresiva y continuamente conforme se disminuye la temperatura hasta que su distancia es infinita y el cristal se encuentra en una situación de monodominio. Como señalábamos en el capítulo I, esta situación se obtiene también en el modelo de Landau bajo la aproximación de amplitud constante.

Una forma de hacer que la transición se vuelva discontinua es proponer que el potencial de interacción entre dos paredes de dominios vecinas se hace atractivo a distancias suficientemente largas. Esta idea fue propuesta por Lajzerowicz *et al.*^{[9][45]} que llegaron a determinar que la forma del término atractivo era:

$$f_{at} = -\frac{k_B T}{16\pi h^3} \quad (3.25)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, h la distancia entre dominios y T la temperatura.

Lo significativo de esta expresión, aparte de su carácter atractivo, es la ausencia de cualquier tipo de constante a determinar, es una función válida para cualquier dominio ferroeléctrico. La ausencia de una constante indeterminada representa una ventaja y una simplificación a la hora de calcular aunque tiene, quizá, el inconveniente de no poder realizar un tratamiento perturbativo del problema.

Siguiendo este razonamiento y combinando las ecuaciones (1.59) y (3.25) se propone que la energía libre de interacción de un sistema de paredes de domino interaccionantes es de la forma:

$$f = \frac{1}{h} \left(E_1 + \frac{\Gamma}{2} e^{-\frac{h}{r_c}} - \frac{k_B T}{16\pi h^2} \right) \quad (3.26)$$

donde h es la distancia entre paredes de dominio, E_1 es la energía de formación de una pared de domino, siendo Γ y r_c constantes positivas. No olvidemos que estos factores están relacionados con las constantes del potencial de Landau (véase el apéndice A).

Aunque esta expresión es más exacta desde un punto de vista teórico conviene hacer una simplificación en ella. Pretendemos estudiar el comportamiento del cristal en las cercanías de la transición de fase inconmensurable-conmensurable; para ello nos vamos a restringir a un intervalo de temperaturas pequeño alrededor de T_c . En este intervalo es importante tener en cuenta la variación con la temperatura de E_1 puesto que pasa de ser positivo a negativo. Sin embargo la variación del término atractivo no es importante ya que en este rango será una función suave de la temperatura, por ello, al igual que se presupone que el factor del término repulsivo es constante puede suponerse lo mismo para el atractivo y retener, sólo, su forma funcional. Es decir:

$$f = \frac{1}{h} \left(E_1 + \frac{\Gamma}{2} e^{-\frac{h}{r_c}} - \frac{B}{h^2} \right) \quad (3.27)$$

donde B es una constante positiva.

Una vez determinado el potencial, la línea de razonamiento es completamente similar a la que se siguió en el capítulo introductorio para el potencial repulsivo. Primero se calcula la distancia de equilibrio entre paredes de dominio como solución de:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_T = 0 \quad (3.28)$$

Para este potencial no es posible hallar una solución exacta de la distancia de equilibrio entre paredes de dominio al estar involucradas ecuaciones trascendentes en los cálculos. Sin embargo podemos deducir la existencia de una transición de fase discontinua si analizamos el potencial gráficamente. Impongamos que $\Gamma=2$ y consideremos al función:

$$g = \frac{1}{h} \left(E_1 + e^{-h} - \frac{B}{h^2} \right) \quad (3.29)$$

En la figura 42 se representa esta función para dos valores arbitrarios de E_1 , uno positivo y el otro negativo. Evidentemente para E_1 positivo el término exponencial y el término h^{-2} se hacen pronto despreciables y g adopta la forma de una hipérbola con constante positiva cuyo único mínimo es $h = \infty$ donde la función tiende a 0^+ .

Para E_1 negativo, primero domina el término exponencial, de forma que g es positiva, pero conforme este término se hace menos importante el valor de g se hace negativo al tener más influencia E_1 . Como, en cualquier caso, el límite de g cuando h tiende a infinito es siempre cero, se observa que la función crece para volver al valor 0^- conformando un mínimo que caracteriza un estado de equilibrio con una distancia entre dominios finita.

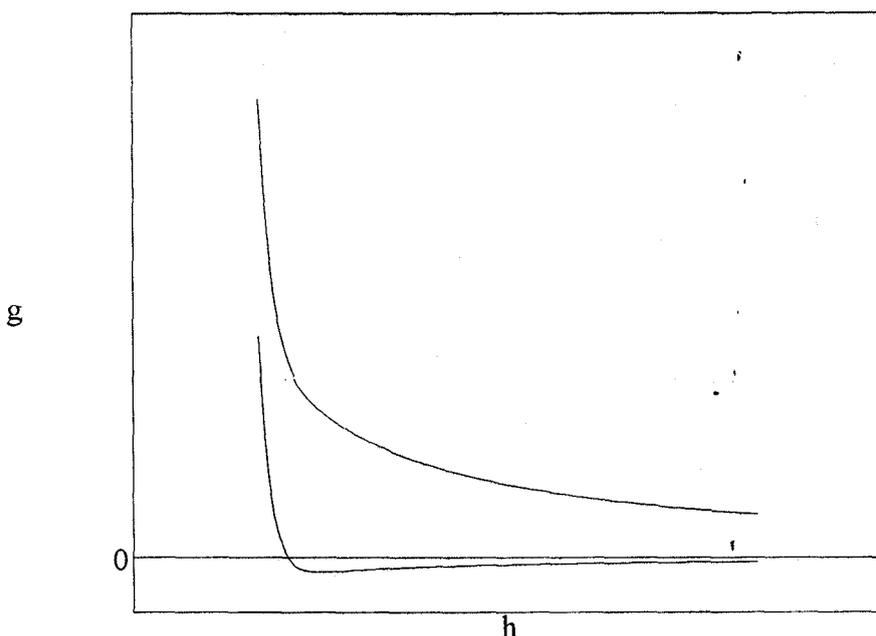


FIGURA 42 Gráfica de la función g (3.29) para un valor de E_1 positivo (curva superior) y otro negativo. El parámetro B permanece constante.

En el análisis de estas gráficas se han escogido dos valores de E_1 lo suficientemente alejados de cero, como para que podamos identificar el comportamiento de g con cada una de las fases que estamos estudiando: evidentemente, E_1 positivo implica que la fase es conmensurable (es decir la distancia entre dominios es infinita, o bien densidad nula) mientras que para E_1 negativo la fase es inconmensurable con dominios separados por una distancia finita.

Veamos qué ocurre si estudiamos la función g en las cercanías del punto en que E_1 se anula. En este rango, los papeles que desempeñan los diferentes términos de g dependen de la importancia y signo de E_1 .

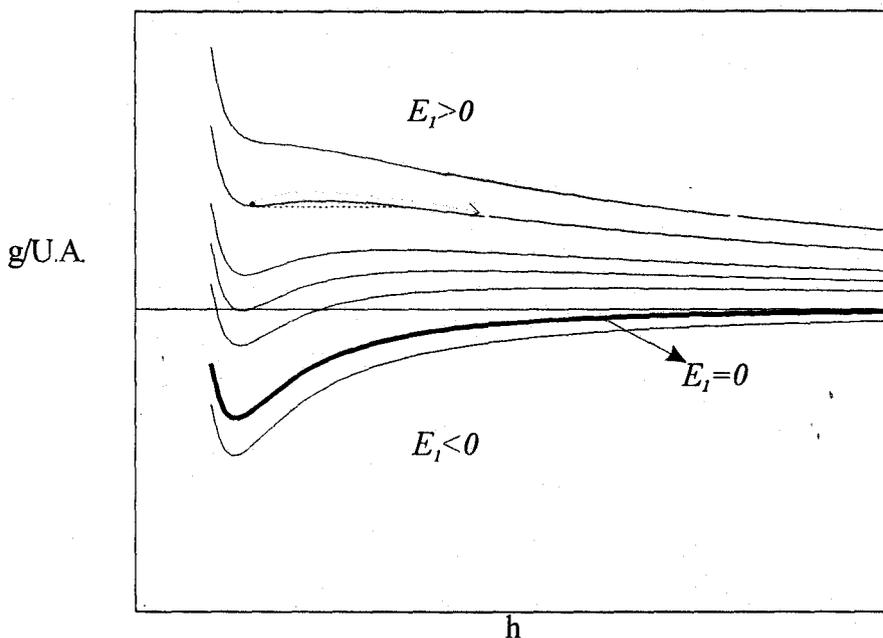


FIGURA 43 Gráficas de la función g para diferentes valores de E_1 y un valor fijo de B . Conforme se mueve uno de arriba a abajo el valor de E_1 disminuye. La línea más gruesa representa la curva con $E_1=0$; por encima de esta, E_1 es positivo y en caso contrario E_1 es negativo.

En la figura 43 se representa la función g para diferentes valores de E_1 en las cercanías del punto de transición y se observa la fenomenología característica de las transiciones discontinuas. En esta figura, conforme disminuye el valor de E_1 la curva g se va deformando hasta que, para un valor concreto de E_1 positivo, se forma un mínimo caracterizado por una distancia entre paredes de dominio finita. Sin embargo ese mínimo es relativo puesto que en él se tiene que $g_{\min} > 0$, lo cual es menos estable que el mínimo que se obtiene para $h = \infty$ que implica $g_{\min} = 0^+$. Es decir si se forma la estructura de dominios esta tiene un carácter inestable.

Conforme disminuye E_1 se observa que el valor del mínimo relativo disminuye y se acerca a cero. En un determinado momento, siendo E_1 positivo, este mínimo se convierte en absoluto puesto que $g_{\min} < 0$ mientras que el mínimo obtenido para h infinito se convierte ahora en relativo. Es decir, ambas fases son estables pero la inconmensurable es más estable que la conmensurable.

Finalmente, para $E_1=0$, la fase conmensurable pierde la estabilidad y el extremo $h = \infty$ deja de ser mínimo para convertirse en un máximo ya que el límite asintótico es ahora 0. A partir de este momento, la única solución posible es para una distancia entre paredes de dominio finita.

Evidentemente, este razonamiento implican que la transición de fase inconmensurable-conmensurable es discontinua porque la distancia de equilibrio entre paredes de dominios cambia bruscamente desde el infinito hasta un valor finito. Además incluye fenómenos de histéresis alrededor de la transición $E_1=0$. Si partimos de una situación en la que la fase estable es la conmensurable y calentamos, es decir disminuimos E_1 , encontraremos que la transición de fase ocurre, como mucho, a $E_1=0$ que es cuando pierde definitivamente su estabilidad la fase conmensurable.

Sin embargo, al enfriar, es decir al aumentar E_1 , desde una situación en la que la posición de equilibrio es un valor de h finito, podemos permanecer en esta situación hasta que el mínimo desaparezca casi completamente y pierda su estabilidad; entonces, la transición ocurre en $E_1 > 0$. Desgraciadamente todo este análisis sólo puede ser cualitativo ya que la aparición de funciones trascendentes imposibilita la obtención de una solución coherente para esta función de manera como se hizo en el capítulo introductorio para el modelo repulsivo (1.65).

La discontinuidad de la transición aparece ligada al hecho de que el cambio de la posición de equilibrio de las paredes de dominio varía bruscamente desde un valor infinito a otro infinito. Sin embargo, y como es lógico, este no es el único cambio brusco; el valor del potencial termodinámico también cambia bruscamente: pasa de ser cero, cuando la solución es $h = \infty$ a ser distinto de cero para $h \neq \infty$, en cuyo caso toma el valor del pozo de potencial. También varía bruscamente el valor de la primera derivada del potencial respecto de E_1 (es decir respecto de la temperatura); en la solución $h = \infty$ esta derivada es también cero porque el valor del potencial es constantemente nulo para cualquier variación de E_1 . Por contra, para E_1 negativo, en el que la solución es $h \neq \infty$, el valor del pozo de potencial varía, y por tanto su derivada es no nula. Esta discontinuidad en la derivada del potencial termodinámico implica una discontinuidad en la entropía y por tanto la existencia de calor latente.

Afortunadamente sí podemos obtener una expresión teórica para el valor de la entropía valiéndonos del siguiente razonamiento. La entropía del sistema[†], es:

$$s = -\frac{df_{eq}}{dT} \quad (3.30)$$

donde $f_{eq} = f(T, h_{eq}(T))$, siendo $h_{eq}(T)$ el valor de equilibrio de la distancia entre dominios obtenido como solución de:

†. En realidad nos referimos al incremento de entropía entre la fase incommensurable y la commensurable ya que todas las funciones termodinámicas se calculan sobre la base de que las propiedades de la fase commensurable son nulas.

$$\left(\frac{\partial}{\partial h}f(T, h)\right)_T = -\frac{E_1}{h_{eq}^2} - \frac{\Gamma}{2h_{eq}^2} e^{-\frac{h_{eq}}{r_c}} \left(1 + \frac{h_{eq}}{r_c}\right) + \frac{3B}{h_{eq}^4} = 0 \quad (3.31)$$

El problema de evaluar la entropía a partir de (3.30) radica en que desconocemos la solución de (3.31). Sin embargo, si tenemos en cuenta que, según el cálculo diferencial, la derivada total de f respecto de T se divide en dos partes: lo que varía f respecto de su dependencia explícita con la temperatura, más lo que varía f respecto de la temperatura debido su dependencia implícita en la función $h_{eq}(T)$, se obtiene:

$$\frac{df}{dT} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_h + \left(\frac{\partial f}{\partial h}\right)_T \frac{dh}{dT} \quad (3.32)$$

Esta ecuación es completamente análoga a la conocida ecuación de la hidrodinámica que relaciona la derivada total (convectiva) de una magnitud con la derivada parcial (local) de esa misma magnitud.

Ahora bien, teniendo en cuenta que (3.32) tiene que ser evaluada en $h=h_{eq}(T)$ y que, en tal caso, el segundo sumando es cero porque se cumple (3.31), se deduce que:

$$s = -\frac{df}{dT} = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_h \quad (3.33)$$

Es decir, para calcular la entropía de transición debemos considerar, únicamente, la parte que depende explícitamente de la temperatura. En nuestro caso, el único término que depende de la temperatura es E_1 para el que propondremos una dependencia lineal:

$$E_1 = A(T_c - T) \quad (3.34)$$

por lo que usando (3.27), (3.33) y (3.34), se llega a que:

$$s = -\frac{A}{h_{eq}} \quad (3.35)$$

Por cierto que esta misma expresión se obtiene para el modelo con potencial puramente repulsivo, ya que la dependencia explícita con la temperatura es la misma que en el modelo atractivo-repulsivo. A pesar de esto, la ecuación (3.35), contiene la presencia de la entropía de transición (y por extensión del calor latente) ya que en el modelo repulsivo h_{eq} es una función continua (véase la ecuación (1.65)) y por tanto la entropía también; por contra, y tal como hemos visto anteriormente, la introducción del término atractivo implica una discontinuidad en h_{eq} y por tanto en la entropía.

Para seguir avanzando en el estudio debemos estimar el valor de la entropía obtenido en (3.33) y comparar con nuestro dato experimental. La forma de estimar el valor de la entropía tiene mucho que ver con el estudio de la susceptibilidad de un sistema de paredes de dominio interaccionantes. Está claro que lo que necesitamos es determinar el valor de uno de los coeficientes del potencial (concretamente A) y para ello necesitamos el análisis de otra experiencia que en nuestro caso nada mejor que la susceptibilidad puesto que la hemos medido sobre la misma muestra en las mismas condiciones y por tanto no va a introducir un error adicional por comparar datos de diferentes muestras.

Para el estudio de la susceptibilidad lo primero que debemos introducir en el potencial termodinámico (3.26) es el término de interacción del campo eléctrico que será de la forma $-PE$. La acción del campo eléctrico sobre los dominios es diferente dependiendo de la polarización de estos. En general los dominios de polarización paralela al campo crecerán de tamaño mientras que los dominios de polarización antiparalela decrecerán. La distancia de equilibrio se verá entonces modificada en un valor Δh alternándose dominios que aumentan de tamaño, y dominios que disminuyen. Como consecuencia de esto se producirá una polarización adicional a la de campo nulo de valor:

$$P = P_0 \frac{\Delta h}{h_{eq}} \quad (3.36)$$

Si consideramos en el término atractivo la contribución de los dos dominios diferentes, un aumentado y otro disminuido, tendremos:

$$B \left(\frac{1}{(h_{eq} + \Delta h)^2} + \frac{1}{(h_{eq} - \Delta h)^2} \right) = \frac{2B}{h_{eq}^2} \left(1 + 3 \left(\frac{\Delta h}{h_{eq}} \right)^2 \right) + \mathfrak{O} \left(\left(\frac{\Delta h}{h_{eq}} \right)^4 \right) \quad (3.37)$$

Igualmente, para el término repulsivo tendremos, y dentro del mismo orden de magnitud que:

$$\frac{\Gamma}{2} \left(e^{\frac{h_{eq} + \Delta h}{r_c}} + e^{-\frac{h_{eq} - \Delta h}{r_c}} \right) = \Gamma e^{-\frac{h_{eq}}{r_c}} + \frac{\Gamma}{2} e^{-\frac{h_{eq}}{r_c}} \left(\frac{\Delta h}{r_c} \right)^2 \quad (3.38)$$

sumando (3.37) y (3.38) y teniendo en cuenta el término dependiente de la temperatura, el término de campo eléctrico y (3.36) se obtiene la expresión del potencial termodinámico:

$$f = \frac{1}{h_{eq}} \left(E_1 + \Gamma e^{-\frac{h_{eq}}{r_c}} + \frac{\Gamma}{2} e^{-\frac{h_{eq}}{r_c}} \left(\frac{\Delta h}{r_c} \right)^2 - 2B \left(1 + 3 \left(\frac{\Delta h}{h_{eq}} \right)^2 \right) \right) - \frac{P_0 E \Delta h}{h_{eq}} \quad (3.39)$$

Para obtener el valor de equilibrio de Δh se minimiza esta expresión y se obtiene como resultado:

$$\Delta h = \frac{P_0/2}{\frac{\Gamma}{2r_c} e^{-\frac{h_{eq}}{r_c}} - \frac{6B}{h_{eq}}} E \quad (3.40)$$

Esta expresión se simplifica si usamos la ecuación que determina el valor de h_{eq} (3.31) e imponemos en ella que $h_{eq} \gg rc$:[†]

†. Es decir que la distancia entre paredes de dominio es mucho mayor que el tamaño de éstas.

$$-\frac{E_1}{h_{eq}^2} - \frac{\Gamma}{2hr_c} e^{-\frac{h_{eq}}{r_c}} + \frac{3B}{h_{eq}^4} = 0 \quad (3.41)$$

que introducida en (3.40) permite escribir la expresión de Δh como:

$$\Delta h = \frac{P_0/2}{-\frac{E_1}{h_{eq}^2} + \frac{\Gamma}{2r_c^2} e^{-\frac{h_{eq}}{r_c}} \left(1 - 2\frac{r_c}{h_{eq}}\right)} E \approx \frac{P_0/4}{-E_1/h_{eq}^2} E \quad (3.42)$$

finalmente, usando (3.36) se obtiene la expresión de la polarización en función del campo eléctrico:

$$P = -\frac{P_0^2 h_{eq}}{4E_1} E \quad (3.43)$$

y a partir de aquí el valor de la susceptibilidad a campo nulo:

$$\chi = \frac{dP}{dE} = -\frac{P_0^2 h_{eq}}{4E_1} = \frac{(P_0^2 h_{eq}) / (4A)}{(T - T_c)} \quad (3.44)$$

De la expresión (3.44) se deduce que la susceptibilidad sigue la ley de Curie en la fase inconmensurable aunque la constante de Curie es una función débil de la temperatura a través de h_{eq} . De todas formas este hecho no es muy relevante para la discusión que sigue a continuación.

La expresión de la susceptibilidad es importante porque podemos obtener la información de la constante de Curie a través de su medida tal y como hemos hecho en los apartados anteriores. Llamando C a la constante de Curie y comparando (3.44) con (3.35) se obtiene trivialmente que:

$$s = \frac{P_0^2}{4C} \quad (3.45)$$

Esta ecuación es la que nos va a permitir estimar si el valor obtenido del calor latente concuerda, aproximadamente, con el modelo de paredes interaccionantes.

Usando el valor del calor latente de la tabla IX y la densidad del material (tabla I) se obtiene que la entropía por unidad de volumen medida experimentalmente es:

$$s_{\text{exp}} = 160 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1} \quad (3.46)$$

Para evaluar la entropía específica teórica, dada por (3.45), necesitamos el valor de la constante de Curie, que se obtiene de la tabla VIII; por otra parte, las medidas anteriores de la polarización espontánea^{[42][46][60]} establecen su valor en $0.12\mu\text{Ccm}^{-2}$. Con estos resultados se obtiene:

$$s_{\text{teór}} = 600 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1} \quad (3.47)$$

La relación entre ambas resulta ser:

$$\frac{s_{teor}}{s_{ex}} = 4 \quad (3.48)$$

Este resultado puede considerarse aceptable puesto que aunque la diferencia es importante no excede siquiera un orden de magnitud lo cual teniendo en cuenta las aproximaciones realizadas sólo puede calificarse como bueno. Evidentemente este razonamiento explica porque el calor latente de esta transición es tan pequeño y, por extensión, el porqué de que no se haya medido hasta ahora.

Análisis comparativo del calor latente y la susceptibilidad

Al haber realizado la medida simultánea de dos magnitudes, podemos discutir la posición relativa de las anomalías y comparar con experiencias similares, tal y como hemos hecho en el análisis de la experiencia anterior.

En la figura 44 se presentan, en una escala de temperatura reducida y en torno a la transición de fase, las anomalías de susceptibilidad y de flujo de calor en las experiencias de enfriamiento y calentamiento. En esta gráfica, se observa nítidamente la histéresis térmica de la susceptibilidad (unos 0.2K).

Los datos de susceptibilidad y flujo de calor de la experiencia de calentamiento se presentan en la figura 45, los puntos representan la curva de susceptibilidad y, sobre ella, se ha trazado la ley del comportamiento crítico de la tabla V. Como se observa, podemos distinguir tres

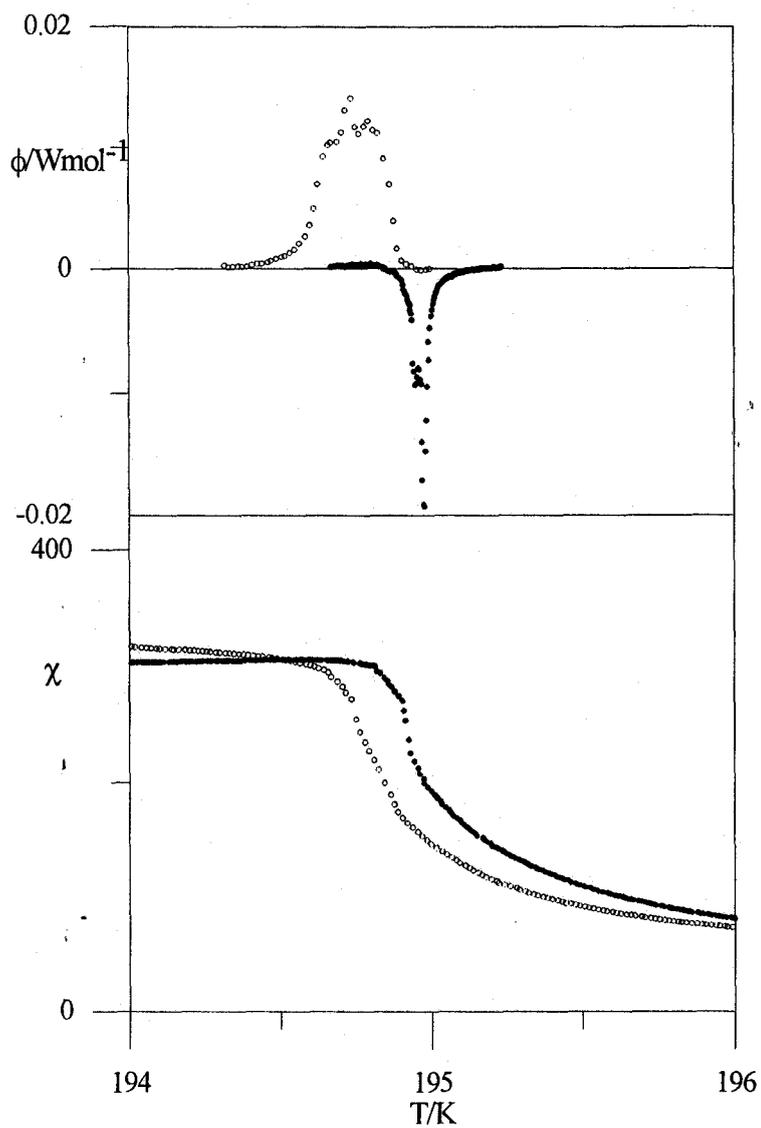


FIGURA 44 Análisis de la segunda experiencia en las cercanías de la transición inconmensurable-commensurable. Los puntos negros se corresponden con la experiencia de calentamiento y los huecos con la de enfriamiento.

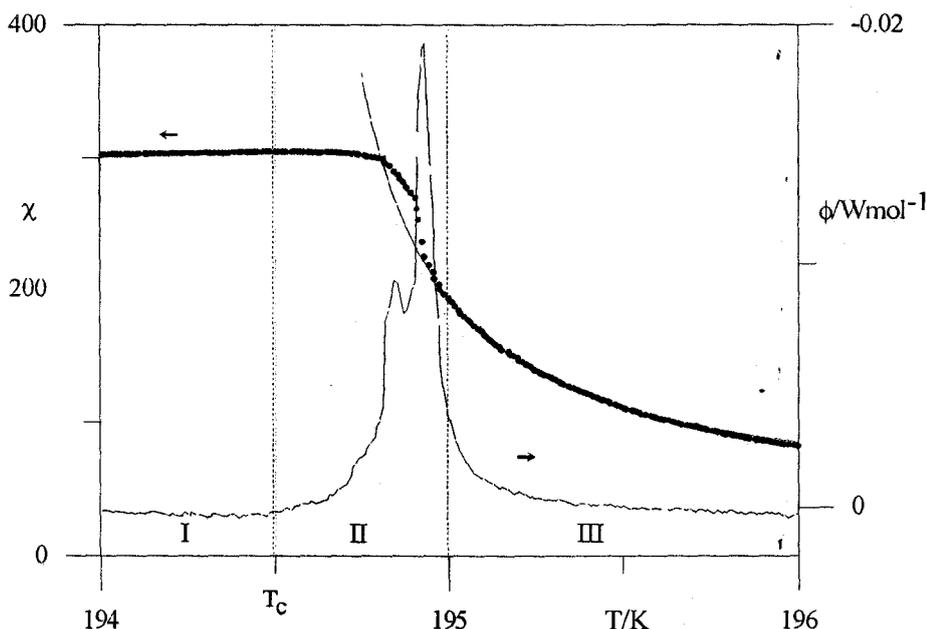


FIGURA 45 Medida simultánea de la susceptibilidad (puntos negros, eje de la izquierda) y flujo de calor (línea, eje de la derecha) en el régimen de calentamiento. La línea dibujada sobre los datos de susceptibilidad representa el comportamiento crítico teórico.

zonas caracterizadas por un comportamiento diferente de la susceptibilidad o del flujo de calor. En la zona I, la fase estable es commensurable y la susceptibilidad una función débilmente creciente de la temperatura.

La zona II representa la transición de fase. El límite inferior de esta zona se determina por el inicio de la anomalía del flujo de calor y, en este caso, por el máximo de la susceptibilidad que ocurren casi simultáneamente. Por tanto, en esta región, la susceptibilidad decrece; al principio lo hace de forma muy suave, pero después la tendencia se agudiza conforme el flujo de calor aumenta. Probablemente se estén creando la mayoría de dominios en este momento. Como se ve en la figura, la ano-

malía de la susceptibilidad no dibuja un pico, tal y como se espera teóricamente y se observa en cristales no purificados, sino que dibuja un escalón desde el nivel máximo que alcanza antes de la transición de fase.

Una vez terminada la transición de fase, se entra en la zona III cuyo límite inferior se determina por el fin de la anomalía de flujo de calor. A partir de este momento la fase estable es incommensurable y los datos experimentales obedecen la ley de Curie-Weiss.

Un análisis similar, prácticamente reversible, puede realizarse en la curva de enfriamiento (véase la figura 46). La parte más singular de esta experiencia se sitúa en el límite de las zonas I y II: si admitimos que la zona II representa la transición de fase, pues es en ella donde se produce la anomalía de calor latente, y convenimos, entonces, que la zona I representa la fase commensurable, se observa que, en esta zona, la susceptibilidad crece en contra de lo previsto pues, al haberse destruido las paredes de dominio, cabría esperar que la susceptibilidad disminuyese; que nosotros sepamos no existe ninguna explicación convincente de este fenómeno. El intervalo en que la susceptibilidad aumenta anómalamente tiene una magnitud de 1K aproximadamente y ha sido descrito anteriormente por Novotná *et al.*^[27] (véase la figura 10 de la página 73 y los comentarios referidos a ella).

Lo que sí podemos significar es que nuestras medidas coinciden punto por punto con la medida simultánea de permitividad y birrefringencia realizada por Novotná *et al.*^[38] (véase la figura 12 de la página 83) e identificamos la transición de fase como la zona en que se manifiesta el cambio de la birrefringencia y el intercambio del calor latente.

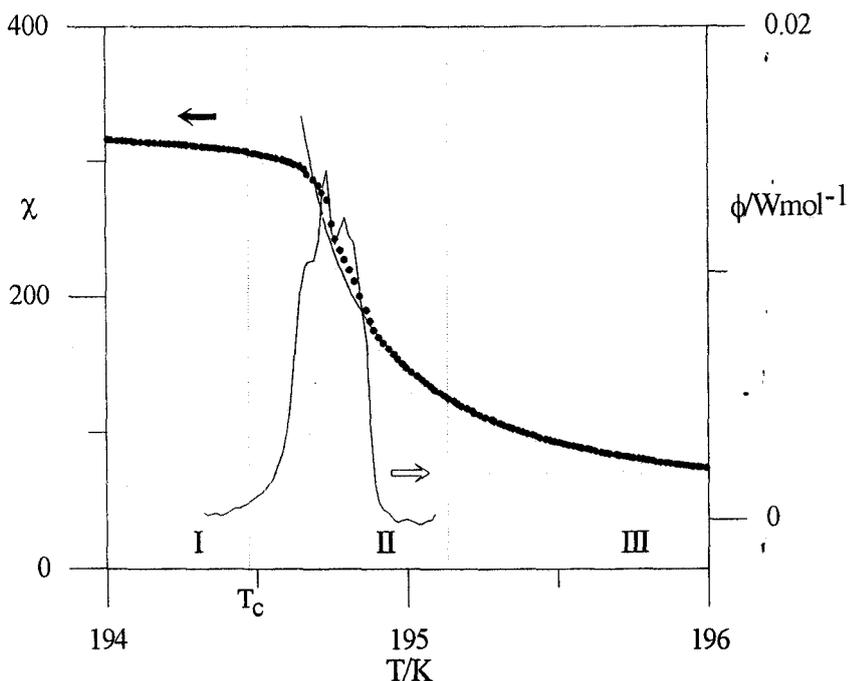


FIGURA 46 Medida simultánea de la susceptibilidad (puntos negros, eje de la izquierda) y flujo de calor (línea, eje de la derecha) en el régimen de enfriamiento. La línea dibujada sobre los datos de susceptibilidad representa el comportamiento crítico teórico

§ Estudio de la influencia del campo eléctrico

Para finalizar nuestro estudio de este cristal, hemos realizado dos expe-

E (Vcm ⁻¹)	dT/dt (Kh ⁻¹)	T _m (K)	χ _m	T _c (K)	C/T _c	σ ²
0	-3	192.7	343	194.4	0.332	5 · 10 ⁻⁹
0	+2	194.9	304	194.5	0.402	2.4 · 10 ⁻⁹
400	-2	194.9	150	194.4	0.357	2.1 · 10 ⁻⁹
400	+1.5	195.1	144	194.5	0.393	4 · 10 ⁻⁹
500	-1.5	195.0	140	194.4	0.364	1.7 · 10 ⁻⁹
500	+1.5	195.2	133	194.4	0.397	3 · 10 ⁻⁹

TABLA X Datos experimentales de las experiencias hechas con campo eléctrico aplicado.

riencias más en las que se ha estudiado el comportamiento del cristal bajo la acción de un campo eléctrico uniaxial.

El campo eléctrico se aplicó a través de los electrodos de la célula calorimétrica (véase la figura 14). Fue generado por una fuente de tensión continua modelo *HP6209B* conectada al puente de capacidades *ESI-SP5240*, que aplicaba el campo eléctrico sobre la muestra, a la vez que medía la susceptibilidad. Durante la experiencia se midió la señal de los fluxímetros para observar la influencia del campo eléctrico en el calor latente. En las dos experiencias se partió de la fase normal y se enfrió hasta unos 140K para, posteriormente, realizar un calentamiento hasta la fase normal.

Los resultados más importantes de las propiedades dieléctricas se presentan en la tabla X; téngase en cuenta que las curvas de campo nulo se corresponden con las estudiadas anteriormente. En la tabla X se presentan los datos correspondientes a las medidas del flujo de calor en estas

experiencias. En la figura 47 se presenta el comportamiento de la susceptibilidad en las tres experiencias de enfriamiento, mientras que en la figura 48 se hace lo mismo para las experiencias de calentamiento.

En la tabla X la variación más significativa se produce es el intervalo en que se desarrolla el calor latente ΔT , el cual disminuye conforme se aumenta el campo eléctrico. Esta disminución es más acentuada en las experiencias de enfriamiento que en las de calentamiento e implica que la campo eléctrico aumenta el carácter discontinuo de esta transición y, probablemente, favorece la destrucción de dominios y la formación de la fase conmensurable; en consonancia con esta idea, en la misma tabla se observa una disminución del máximo de la susceptibilidad y un aumento del calor latente de la transición

Las figuras 47 y 48 muestran con claridad las consecuencias de este hecho. Al enfriar, la susceptibilidad diverge de acuerdo con la ley de Curie-Weiss y el campo eléctrico anticipa la transición que ocurre a una temperatura mayor y con una densidad de dominios también mayor,

E (Vcm ⁻¹)	dT/dt (Kh ⁻¹)	ϕ_m (mWmol ⁻¹)	L (Jmol ⁻¹)	ΔT (K)
0	-3	+14.1	3.4	0.5
0	+2	-19.2	4.0	0.5
400	-2	+32.3	4.2	0.1
400	+1.5	-22.6	5.5	0.4
500	-1.5	+35.8	4.8	0.1
500	+1.5	-22.1	6.1	0.4

TABLA XI Datos experimentales de las experiencias hechas con campo eléctrico aplicado. Obsérvese sobre todo la disminución de la región de coexistencia (ΔT) de las curvas de enfriamiento.

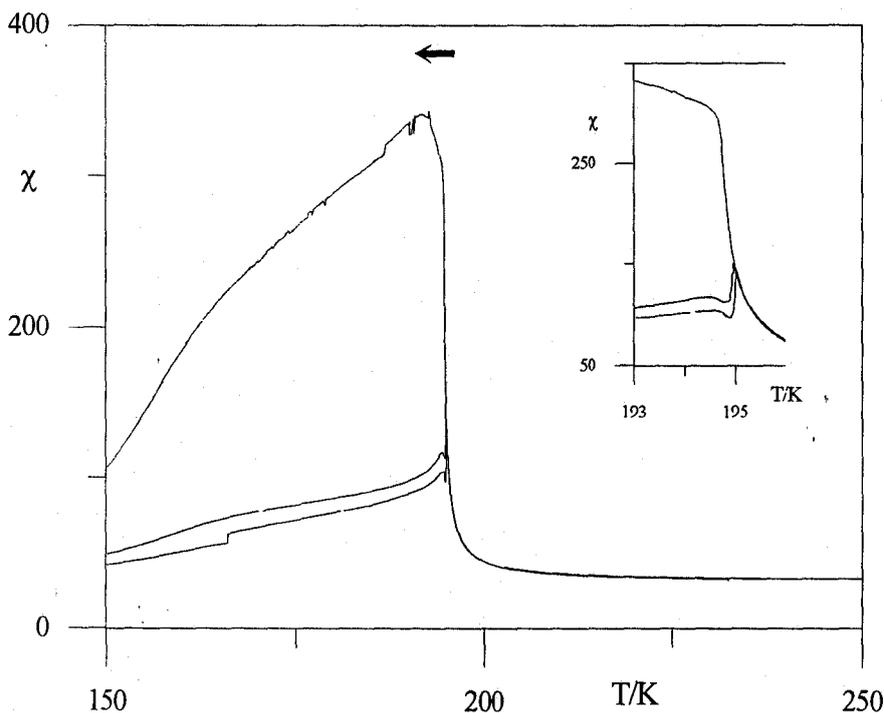


FIGURA 47 Influencia del campo eléctrico sobre la susceptibilidad en el Rb_2ZnCl_4 . Las experiencias se realizaron en régimen de enfriamiento en atmósfera de nitrógeno a una velocidad aproximada de $3K/h$.

puesto que el pico de la susceptibilidad disminuye. Es de destacar que el comportamiento crítico de la susceptibilidad en la fase incommensurable, apenas si varíe con la aplicación del campo eléctrico puesto que ni T_c ni C sufre modificaciones sustanciales.

Para analizar con más detalle la transición de fase incommensurable-commensurable con campo eléctrico aplicado, mostramos en la figura 49 las experiencias de enfriamiento en un rango de temperaturas pequeño alrededor de la transición de fase. En esta figura se observan cambios cualitativos muy importante respecto de que se obtuvo a campo nulo (figura 46). En principio podemos distinguir las mismas zonas de las que

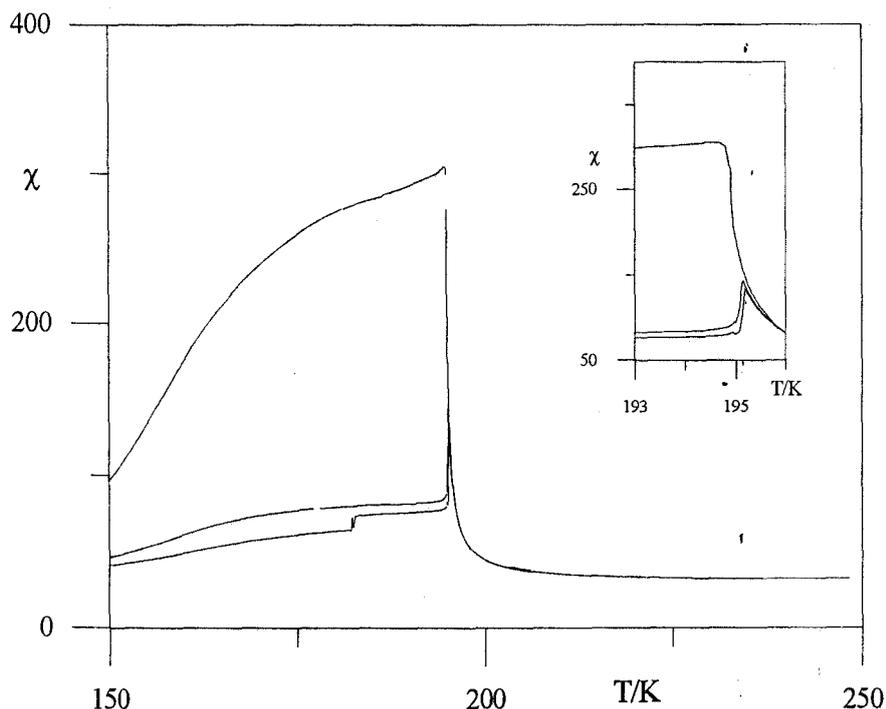


FIGURA 48 Influencia del campo eléctrico sobre la susceptibilidad en el Rb_2ZnCl_4 . Las experiencias son de enfriamiento en atmósfera de nitrógeno a una velocidad aproximada de $3\text{K}h^{-1}$. Conforme aumenta el valor del campo eléctrico la susceptibilidad disminuye de valor en la fase commensurable debido a la disminución de paredes de dominio.

hablábamos cuando estudiamos la transición sin campo aplicado; en este caso, la zona III se caracteriza también porque en ella se cumple la ley de Curie-Weiss pero, cuando empieza la transición y se pasa a la zona II, la susceptibilidad no sigue aumentando sino que disminuye de forma drástica, al contrario de lo que se observaba en la figura 46, donde seguía aumentando y, después, se *redondeaba* para formar el pico de la transición.

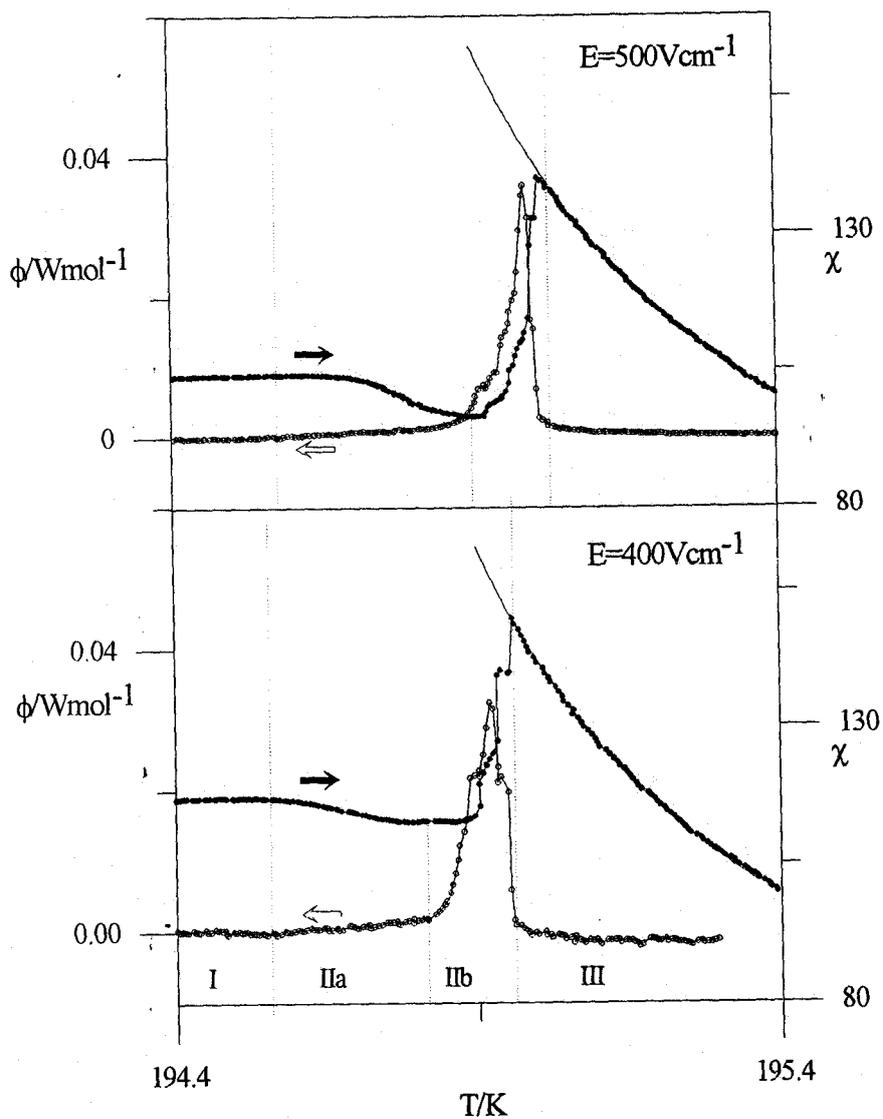


FIGURA 49 Medida simultánea de la susceptibilidad y el flujo de calor con campo eléctrico aplicado sobre la muestra. La gráfica superior muestra la experiencia a 500Vcm^{-1} y la inferior a 400Vcm^{-1} . Ambas experiencias corresponden a enfriamientos.

En la zona II es donde observamos la mayor parte de las diferencias entre las experiencias con y sin campo eléctrico aplicado. Tanto es así que sugerimos dividir zona II en dos partes diferentes; al enfriar, la primera parte (IIb) representa la zona en la que el calor latente se manifiesta casi en su totalidad y, por tanto, en ella se produce la mayor parte de la destrucción de paredes de dominio y formación de la fase conmensurable. En este subzona, la susceptibilidad disminuye rápidamente debido esta destrucción de dominios. Es de destacar que este comportamiento es el que se espera desde un punto de vista teórico para esta transición, con o sin campo eléctrico aplicado; lo verdaderamente contradictorio con la teoría fenomenológica, tal y como hemos señalado otras veces, es que la susceptibilidad no disminuya y forme una cola en la fase conmensurable.

Después de esta brusca disminución, se observa que, a la vez que la susceptibilidad llega a un valor mínimo, el flujo de calor disminuye y casi se anula; se entra en la zona IIa, que se caracteriza por una reactivación del valor de la susceptibilidad a la vez que, todavía, se observa un pequeño intercambio de calor entre muestra y bloque. Cuando esta cesa, la susceptibilidad alcanza un máximo relativo y comienza a disminuir, señal de que la transición ha terminado y el cristal se encuentra en la fase conmensurable. Esta reactivación podría esta originada por el mismo mecanismo que hace aumentar a la susceptibilidad en la transición de fase cuando no hay campo aplicado (zona II de la figura 46). Un comportamiento similar fue analizado por Strukov *et al.*^[13] en el $(NH_4)_2BeF_4$ aunque con campos mucho mayores.

El análisis de la curva de calentamiento, mostrado en la figura 50, es parecido al que hicimos con campo nulo (figura 45). Se observan las tres zonas: fase conmensurable, transición de fase y fase inconmensurable, y

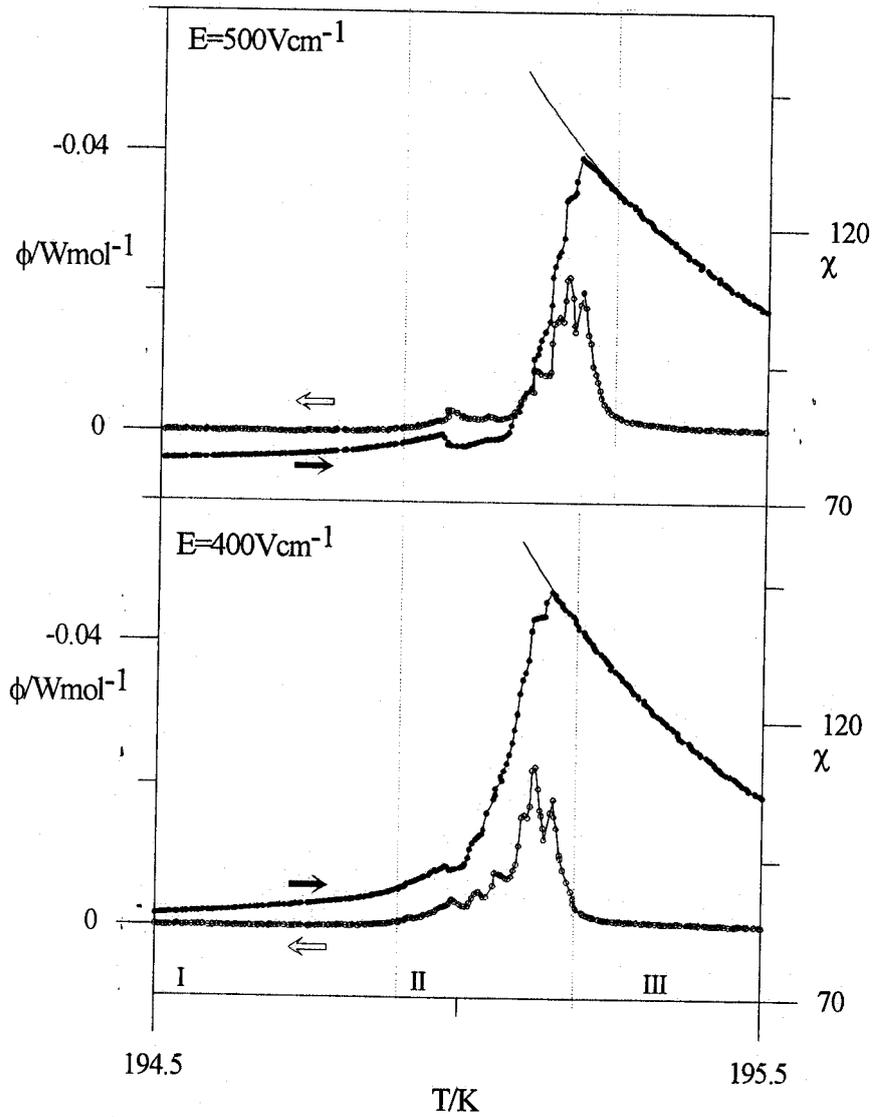


FIGURA 50 Medida simultánea de la susceptibilidad y el flujo de calor con campo eléctrico aplicado sobre la muestra. La gráfica superior muestra la experiencia a 500Vcm^{-1} y la inferior a 400Vcm^{-1} . Ambas experiencias corresponden a calentamientos.

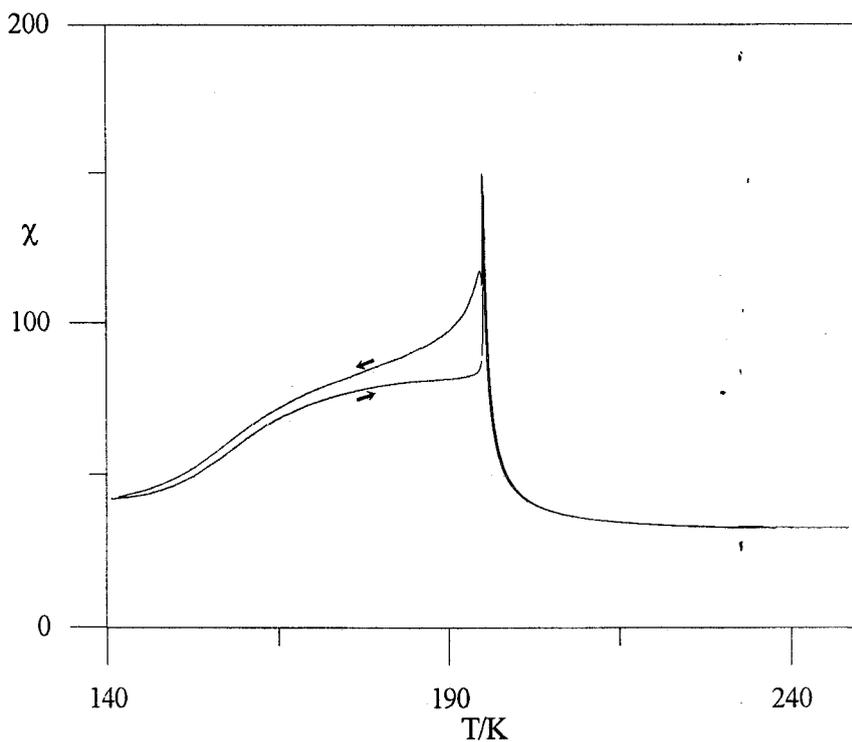


FIGURA 51 Comparación de las experiencias de enfriamiento y calentamiento en el cristal Rb_2ZnCl_4 con campo eléctrico de $400Vcm^{-1}$ aplicado sobre el eje ferroeléctrico. Obsérvese que, a pesar de ser un cristal purificado, la experiencia con campo eléctrico resulta bastante similar a las realizadas con cristales no purificados. Compárese con la figura 8 de la página 68, y la 52 de la página 198.

la diferencia más significativa está en la forma del pico de la susceptibilidad que tiende a ser mucho más aguda cuando se aplica un campo eléctrico.

El último punto que queremos destacar en estas experiencias es la histéresis de las curvas con campo eléctrico aplicado. En la figura 51 se muestra los datos obtenidos en la experiencia realizada a $400Vcm^{-1}$; lo más destacado es que se observa que la diferencia entre las dos curvas

aumenta respecto de lo que se obtiene cuando no hay campo eléctrico aplicado. De hecho, la forma que dibuja la susceptibilidad en la figura 51 se parece mucho a la que ha obtenido repetidamente para un cristal no purificado (compárese, por ejemplo, con la figura 8), y también con la que obtuvimos al medir el calor específico (figura 26). Este tema lo analizaremos de nuevo en el capítulo V.

El mejor estudio sobre la influencia del campo eléctrico en esta transición de fase fue realizado por Fousek *et al.*^[61] en un cristal de Rb_2ZnCl_4 no purificado. Muchas de las conclusiones de este estudio coinciden con nuestros datos. Por ejemplo, se observó un corrimiento de las curvas de susceptibilidad hacia la zona de alta temperaturas, a la par que una disminución del máximo de la susceptibilidad. Al igual que ocurre con nuestras medidas no se observó que una curva de susceptibilidad tomada con un campo E se cruzase con una tomada con un campo menor.

Sin embargo, algunas de sus observaciones no se corresponden con nuestras medidas. Por ejemplo, no señalaron una disminución de la región de coexistencia conforme se aumentaba el campo eléctrico. En nuestro caso, esta disminución es significativa, especialmente en las curvas de enfriamiento. Tampoco observaron la disminución brusca de la susceptibilidad en la curva de enfriamiento: todas las experiencias resultaron tener el mismo comportamiento, salvo la disminución del máximo; ni la presencia de un doble máximo, a pesar de que su campo de trabajo es un orden de magnitud mayor que el nuestro. Como ya hemos señalado, Strukov *et al.*^[13] sí obtuvieron este comportamiento, en el $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, aunque con un campo mayor.

CAPÍTULO IV *Estudio del cristal*

Rb₂CoCl₄

El *tetraclorocobalato de rubidio*, Rb_2CoCl_4 , es un compuesto que pertenece a la familia A_2BX_4 donde A puede ser rubidio, cesio o potasio; B puede ser cobalto, cinc o selenio; mientras que X puede ser cloro, bromo u oxígeno. Todos estos materiales exhiben un comportamiento similar incluyendo ferroelectricidad^[14] a temperaturas lo suficientemente bajas y la presencia de fases inconmensurables.

La estructura de simetría y la secuencia de transición de este cristal es completamente similar a la que hemos visto en el Rb_2ZnCl_4 . Igualmente los valores absolutos de las temperaturas de transición y las características de la fase inconmensurable son similares en ambos cristales, de forma que puede decirse que la diferencia química del átomo de cobalto respecto al de cinc provoca pocas variaciones en las propiedades físicas más importantes.^[2]

En contraposición con el Rb_2ZnCl_4 , el Rb_2CoCl_4 ha sido muy poco estudiado. En la década de los ochenta las entradas de artículos sobre el Rb_2CoCl_4 pueden considerarse escasas, en contraste con el Rb_2ZnCl_4 de cual se encuentran aún hoy en día abundantes referencias. En la década de los noventa el número de artículos es aún menor.

Las razones de esta aparente falta de interés son el gran parecido de sus propiedades con las del Rb_2ZnCl_4 y la dificultad de crecimiento y manipulación.[†] Por otra parte, lejos de ser un cristal transparente a frecuencias visibles es opaco y de color azulado por lo que el estudio de sus propiedades ópticas es más complicado que en el Rb_2ZnCl_4 .

Además en la literatura no se encuentra ninguna entrada en la que se estudie el comportamiento del Rb_2CoCl_4 para diferentes estados de pureza de la muestra, desconocemos si debido a la dificultad de efectuar procesos de recristalización en este tipo de muestra o a una falta de interés por sus parecidos con las muestras del Rb_2ZnCl_4 .

Nosotros disponemos de una muestra de Rb_2CoCl_4 , crecida en el *Instituto de Física de la Academia Checoslovaca de Ciencias* (hoy en día *Academia Checa de Ciencias*). La muestra tiene una sección de 50mm^2 y 3.1mm de espesor a lo largo del eje ferroeléctrico; se determinó que su masa era de 424mg lo cual equivale a un número de moles de 1.14mmol . A la muestra se le depositó oro, por evaporación, en el *Instituto Mixto de Ciencia de Materiales, Universidad de Sevilla-Consejo Superior de Investigaciones Científicas*. El trabajo experimental se llevó a cabo en el calorímetro descrito en el capítulo II para estudiar tanto las propiedades térmicas como las dieléctricas, así como un estudio combinado de ambas.

†. El Rb_2CoCl_4 es un cristal fuertemente higroscópico.

§ Medida simultánea del calor específico y la susceptibilidad

El cristal de Rb_2CoCl_4 fue introducido en el calorímetro con la intención de analizar, primeramente, la anomalía de calor específico y su relación con la susceptibilidad. La primera experiencia que realizamos en el Rb_2CoCl_4 fue la medida simultánea del calor específico y la susceptibilidad. Para ello se siguió el esquema que se explica en el capítulo II (página 100 y siguientes) en una atmósfera de gran vacío y a una velocidad de 0.12Kh^{-1} en las cercanías de la transición de fase inconmensurable-commensurable que es objeto de estudio.

Análisis de la susceptibilidad

El comportamiento de la susceptibilidad del Rb_2CoCl_4 se observa en la figura 52. Los datos obtenidos se corresponden con los anteriormente publicados por diferentes autores sobre el mismo cristal^{[21][22][25]} y sobre otros cristales no purificados de la misma familia (véase, además, la figura 8 de la página 68). Hemos de destacar nuevamente que la velocidad con que se realizó el experimento es entre veinte y quinientas veces menor que la de experiencias anteriormente realizadas^{[22][31]} y sin embargo el comportamiento no difiere esencialmente. Esto parece anticipar que la susceptibilidad del cristal alcanza el equilibrio térmico incluso en la fase conmensurable pero, como veremos en el capítulo VI,

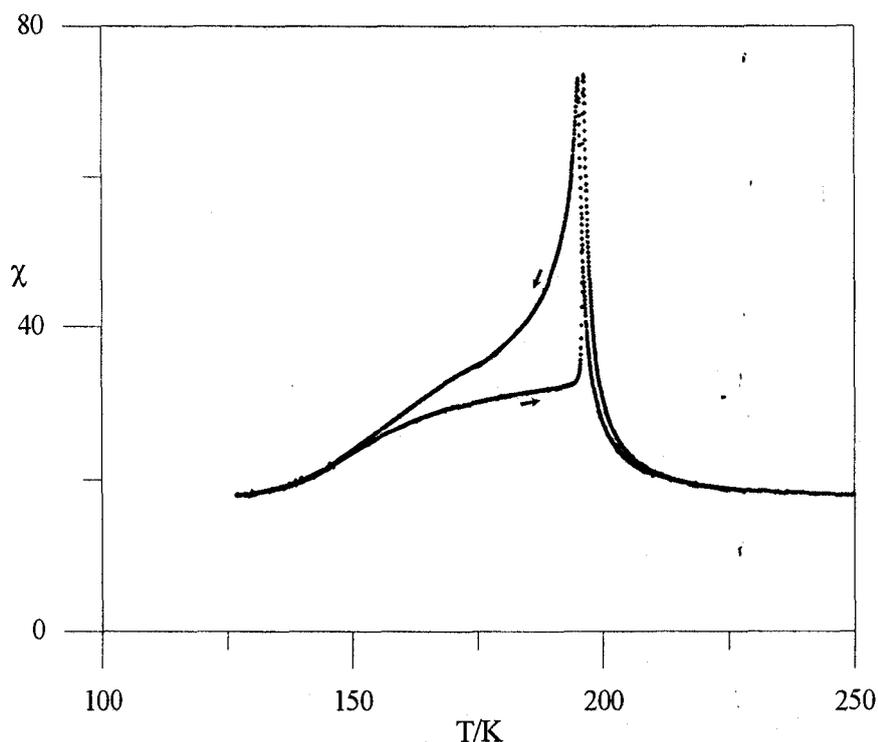


FIGURA 52 Valores de la susceptibilidad en función de la temperatura para un ciclo de enfriamiento-calentamiento en un cristal de Rb_2CoCl_4 en las cercanías de la transición incommensurable-commensurable. Obsérvese la gran histeresis térmica de la fase commensurable.

existen pequeñas diferencias cuantitativas que se justifican en que el estado de la fase commensurable no es de equilibrio. Los resultados más importantes de esta experiencia se presenta en la tabla I.

Como es característico de estos cristales, las propiedades dieléctricas se ven acompañadas de una gran histeresis térmica que se extiende durante casi 50K. La curva de enfriamiento se caracteriza por una bajada monótona y suave de la susceptibilidad hasta los 175K, aproximadamente, en donde la concavidad varía y la susceptibilidad tiende con

Experiencia	dT/dt (K h ⁻¹)	χ_m	T _{máx} (K)
Calentamiento	0.12	73.0	195.1
Enfriamiento	0.12	73.6	196.2

TABLA I Resultados obtenidos en la medida de la constante dieléctrica de un cristal Rb_2CoCl_4 . χ_m es la susceptibilidad máxima medida mientras que T_m es la temperatura a la que se alcanza esta susceptibilidad.

mayor rapidez hacia un valor constante a los 120K. La curva de calentamiento tiene una pendiente creciente mucho menor y sólo en las cercanías de la transición la susceptibilidad varía de forma abrupta. Dadas las características de esta curva podemos afirmar que el cristal es de calidad estándar y que la presencia de defectos es importante e influyente en el cristal tal y como veremos en el capítulo V.

El comportamiento crítico de la susceptibilidad (figura 53) se ajusta a una ley de Curie-Weiss tal y como se espera teóricamente,^{[17][6]} y se ha comprobado, experimentalmente, en otros cristales de la familia.^{[17][63]} Los resultados del ajuste de los datos experimentales se presentan en la tabla II. y vienen a corroborar que la influencia de los defectos no es

Experiencia	C/T _c	T _c (K)	Puntos	r ²	σ^2
Enfriamiento	0.274	194.3	22	0.998	6 10 ⁻⁸
Calentamiento	0.307	195.3	26	0.99990	4 10 ⁻⁹

TABLA II Ajuste de los datos de susceptibilidad del Rb_2CoCl_4 a la ley de Curie.

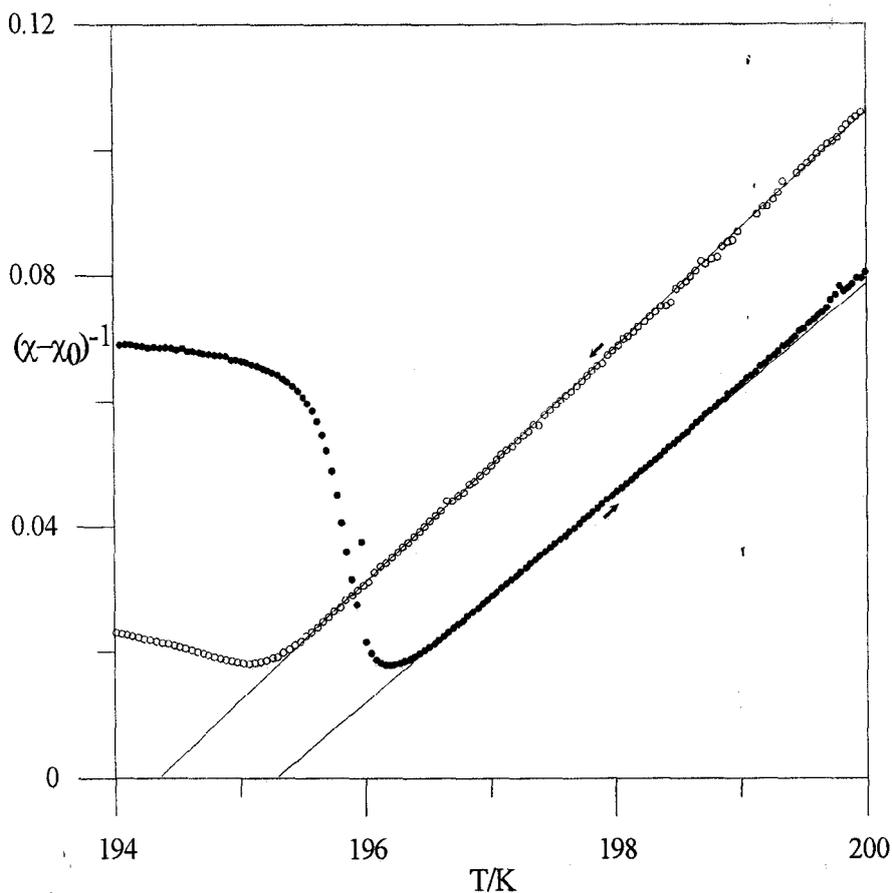


FIGURA 53 Comportamiento crítico de la inversa de la susceptibilidad en el cristal Rb_2CoCl_4 .

importante en el llamado régimen multisolitónico o sistema de paredes de dominio débilmente interaccionantes, ya que cumple el mismo comportamiento que en los cristales purificados.

Sin embargo, tal y como ha quedado suficientemente estudiado los defectos sí afectan a la transición^[40] ya que impiden que la distancia de dominios aumente y la anticipan de forma que la susceptibilidad no

alcanza niveles propios de un cristal purificado. En un régimen de enfriamiento, esto puede entenderse como que el rango de temperaturas en el que es válido el régimen multisolítico se estrecha debido a la acción de los defectos. En un régimen de calentamiento, los defectos impiden la formación de la fase inconmensurable, favoreciendo el sobrecalentamiento de la fase conmensurable; a una temperatura dada, mayor que la de transición, se forma la fase inconmensurable con la densidad de paredes de dominio correspondiente a esta temperatura y que necesariamente es mayor que la que hubiese tenido de haber ocurrido la transición sin sobrecalentamiento; por tanto el valor de la susceptibilidad es menor. No obstante mientras el sistema se encuentra en el régimen de paredes de dominio interaccionantes el comportamiento crítico es igual que el de un cristal purificado.

Análisis del calor específico

Los resultados de la medida de calor específico se representan en la figura 54 para el régimen de enfriamiento. La figura muestra una pequeña anomalía de la magnitud en las cercanías de 195K que se corresponde con la transición de fase inconmensurable-conmensurable. Estos datos experimentales no coinciden con los datos anteriormente publicados sobre cristales de la misma familia; sobre datos de Rb_2CoCl_4 no pueden establecerse comparaciones puesto que, como ya hemos señalado, no hay datos publicados hasta la fecha de hoy.

La diferencia entre nuestros datos experimentales y los datos obtenidos con otras muestras^{[12][54]} la atribuimos a la presencia de defectos en la muestra. Si, como hemos visto antes, los defectos disminuyen el valor de la susceptibilidad, podemos esperar lo mismo en el caso del exceso de

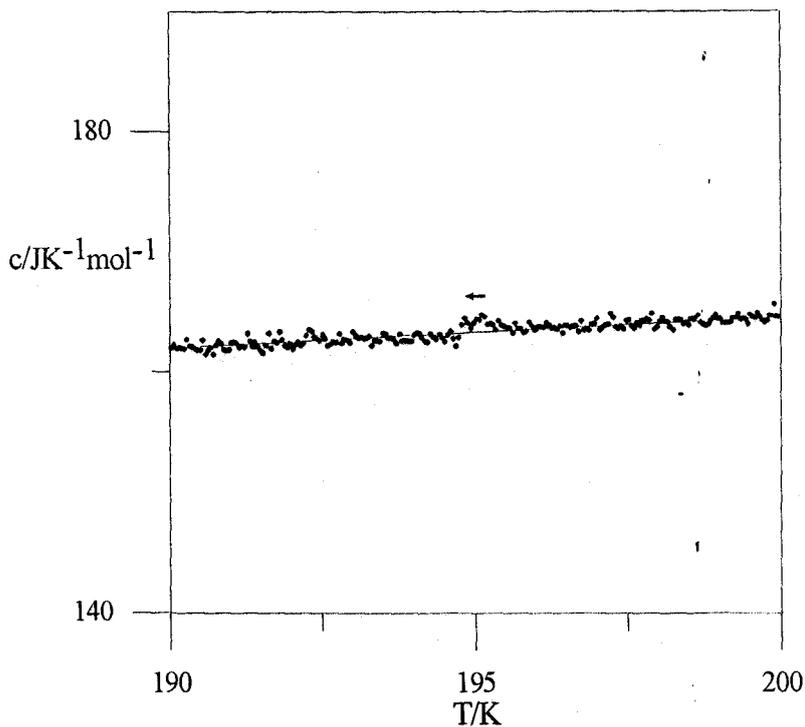


FIGURA 54 Resultados de la medida del calor específico en el cristal de Rb_2CoCl_4 . La línea sobre los puntos es la línea de base, calculada con un ajuste a un polinomio de orden dos. La desviación media de los puntos experimentales respecto de la línea de base es menor del 1%.

calor específico; este punto se analizará con más detalle en el capítulo V. En este caso, la disminución es tan acusada que la suavización de la anomalía casi provoca su desaparición. A pesar de esto, la pequeña discontinuidad presente en la figura 54 permite calcular una línea de base, y determinar el exceso relativo de calor específico tal y como se hizo en el capítulo III (figura 29 de la página 139). Como se observa en la figura 55 la insignificancia de la anomalía (1% de máximo) entra casi en el error experimental y es complicado analizar directamente su comportamiento crítico.

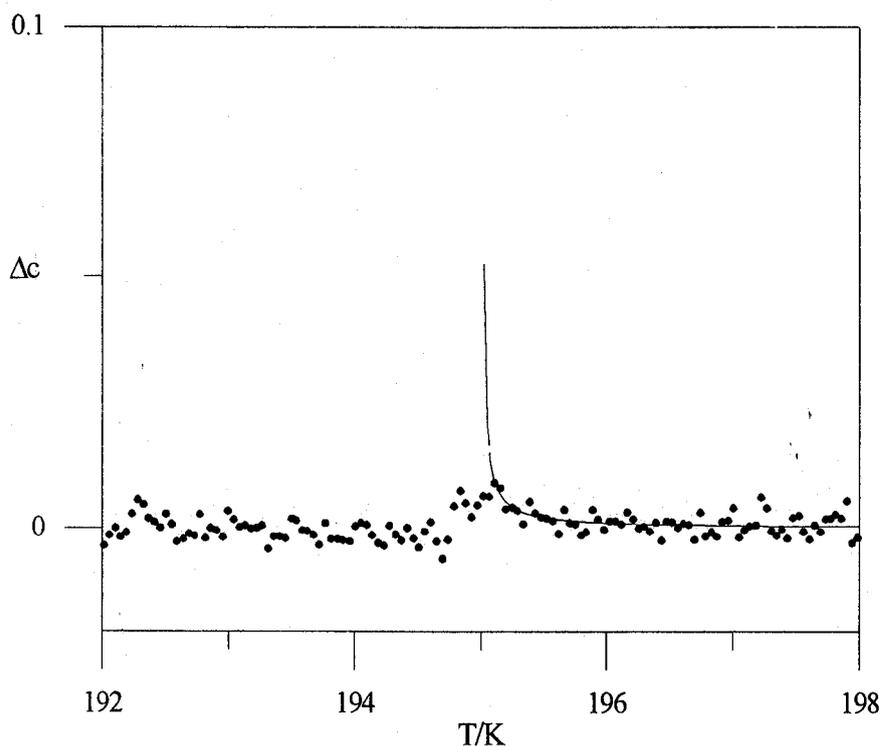


FIGURA 55 Datos del exceso relativo de calor específico en la transición de fase incommensurable-commensurable del cristal Rb_2CoCl_4 .

Para salvar esta dificultad y analizar una magnitud que no presente tanta dispersión, recurrimos, de nuevo, al cálculo del exceso de entalpía, tal y como se definió en el capítulo III, ecuación (3.20). Al hacer el cálculo del exceso de entalpía, que no es más que una integral numérica, la fluctuación de los datos experimentales se minimiza debido a la disposición aleatoria de los datos de calor específico respecto de la línea de base y permite estudiar con más precisión el comportamiento crítico.

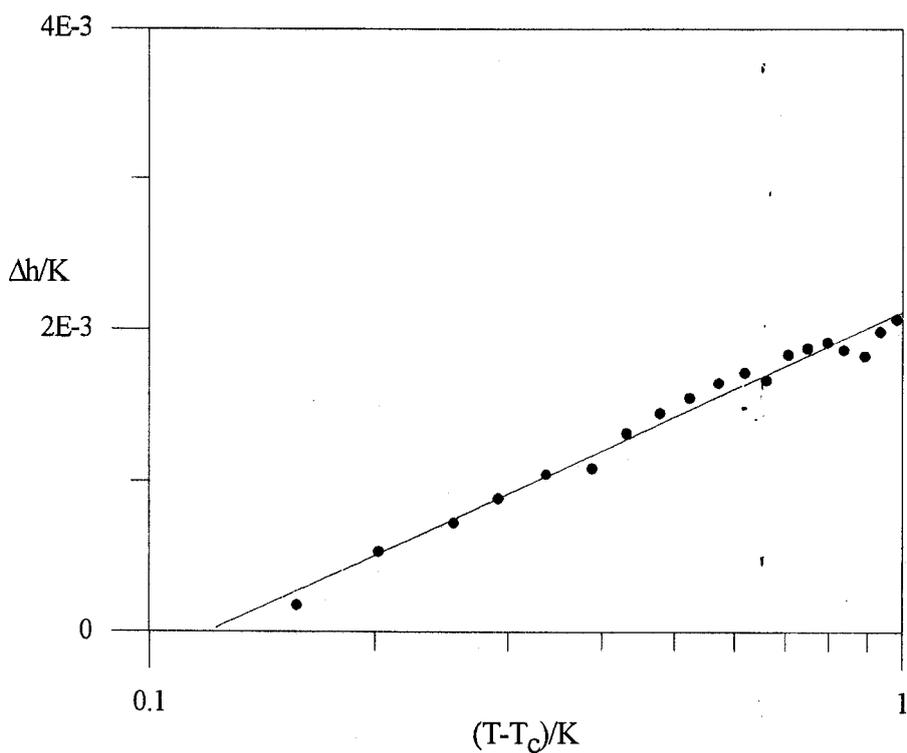


FIGURA 56 Comportamiento crítico del exceso de entalpía en la transición de fase incommensurable-commensurable del Rb_2CoCl_4 .

De esta forma, podemos ajustar los datos del exceso de entalpía a la ley logarítmica que se propuso en el capítulo III (tabla VII de la página 148). En la figura 56 y en la tabla III se presentan los datos de este ajuste; la temperatura crítica que mejor observaba el comportamiento logarít-

A(K)	r^2	$\sigma^2(K^2)$	Puntos
$1.00 \cdot 10^{-3}$	0.98	$5.4 \cdot 10^{-9}$	19

TABLA III Resultados del ajuste del exceso de entalpía a una ley del tipo $C \log(T-T_c)$.

mico del exceso de entalpía se determinó en 195.0K. Con los datos obtenidos de este ajuste podemos calcular la expresión del calor específico que hemos dibujado como una línea continua en la figura 55.

Este estudio demuestra otra vez, que el comportamiento crítico del exceso de relativo de calor específico concuerda con las predicciones de Sannikov^[6] en el régimen multisolítico de la misma forma que mucho antes se había demostrado que lo hacía la susceptibilidad.

También se observa que la influencia de los defectos sobre el calor específico es tal que llega a suavizar la anomalía en la transición pero no impide que cumpla el comportamiento crítico teórico fuera de la transición. En este sentido, es una influencia similar a la que tiene en la susceptibilidad.

Comparación de los datos de susceptibilidad y de calor específico

Los datos de susceptibilidad y de calor específico se presentan, de forma simultánea, en la figura 57. Se observa en esta figura cómo la temperatura crítica calculada en el análisis del calor específico coincide con el máximo de la susceptibilidad; de tal forma que se observa que en la zona inconmensurable (III) se cumple la ley de Curie tanto para el calor específico como para la susceptibilidad. Cuando se llega a la transición de fase (II), el calor específico y la susceptibilidad disminuyen y, tal y como se observa en la figura, la transición ocurre después del máximo de la susceptibilidad. La transición termina cuando el calor específico termina su anomalía, y se entra, entonces, en la fase conmensurable (I). La susceptibilidad disminuye lentamente formando el *tail* dieléctrico. Kroupa *et al.*^[36], a partir de medidas simultáneas de birrefringencia y susceptibi-

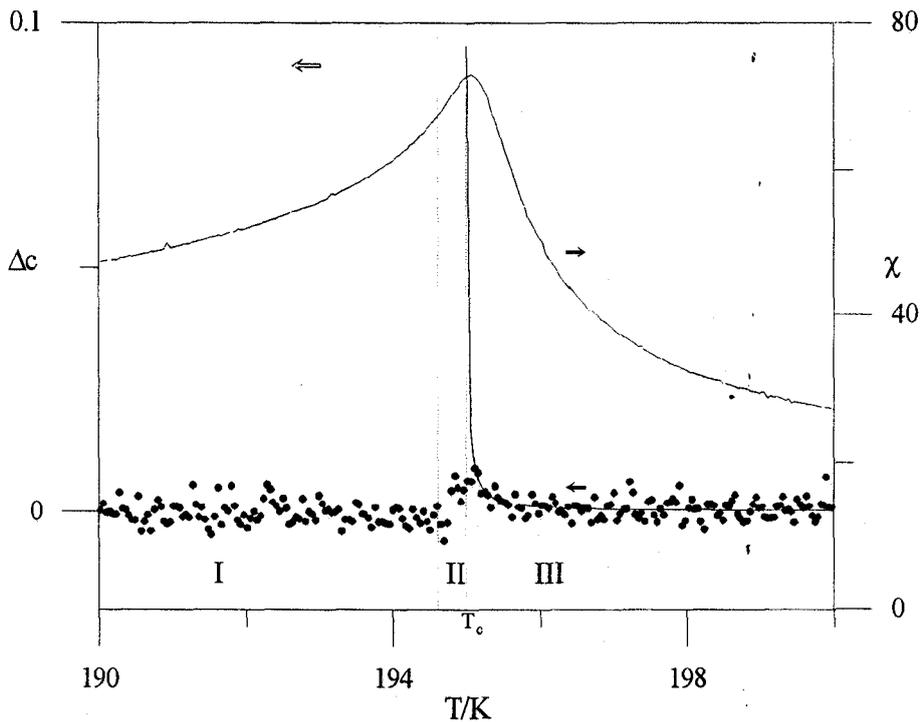


FIGURA 57 Comparación de los datos de susceptibilidad y calor específico en una medida simultánea realizada sobre el Rb_2CoCl_4 en régimen de enfriamiento. La línea dibujada sobre los puntos del calor específico representa el mejor ajuste al comportamiento teórico

lidad en el Rb_2ZnCl_4 , ya habían observando cómo la anomalía de la birrefringencia ocurría en la zona inferior del pico de susceptibilidad después de haber obtenido el máximo, por lo que es lógico asimilar la anomalía del calor específico con la de birrefringencia (véase la figura 11 de la página 81).

§ Medida simultánea del calor latente y susceptibilidad

Una vez realizada la medida del calor específico en el Rb_2CoCl_4 se trató de medir su calor latente utilizando el procedimiento que hemos descrito anteriormente en los capítulos II y III. La muestra de Rb_2CoCl_4 se enfrió desde la fase normal, en una atmósfera de nitrógeno para que la variación de la temperatura con el tiempo fuese lo suficientemente grande como para poder observar la anomalía de calor latente.

En la experiencia de enfriamiento no pudimos apreciar ninguna anomalía del cero del calorímetro en las cercanías de la transición. De la misma forma que, como hemos observado, los defectos influyen en el calor específico, puede pensarse que influyan en la anomalía de calor latente, la hagan más redondeada y difícil de medir. Este hecho, unido a la menor estabilidad de la línea de cero en el régimen de enfriamiento (véase el capítulo III) influyó en que no pudiésemos detectar ninguna anomalía en estas condiciones.

Por contra en la experiencia de calentamiento, sí obtuvimos una anomalía en el cero del calorímetro en las cercanías de la transición. Recordamos que la experiencia de calentamiento se realiza de forma que la muestra relaja libremente hasta la temperatura ambiente; debido a que no hay más acción externa que ésta, y a que la masa de calorímetro y del baño térmico es lo suficientemente grande como para que este calentamiento sea lento en el tiempo, la experiencia se realiza en condiciones tales que la estabilidad del cero del calorímetro es óptima y su línea de

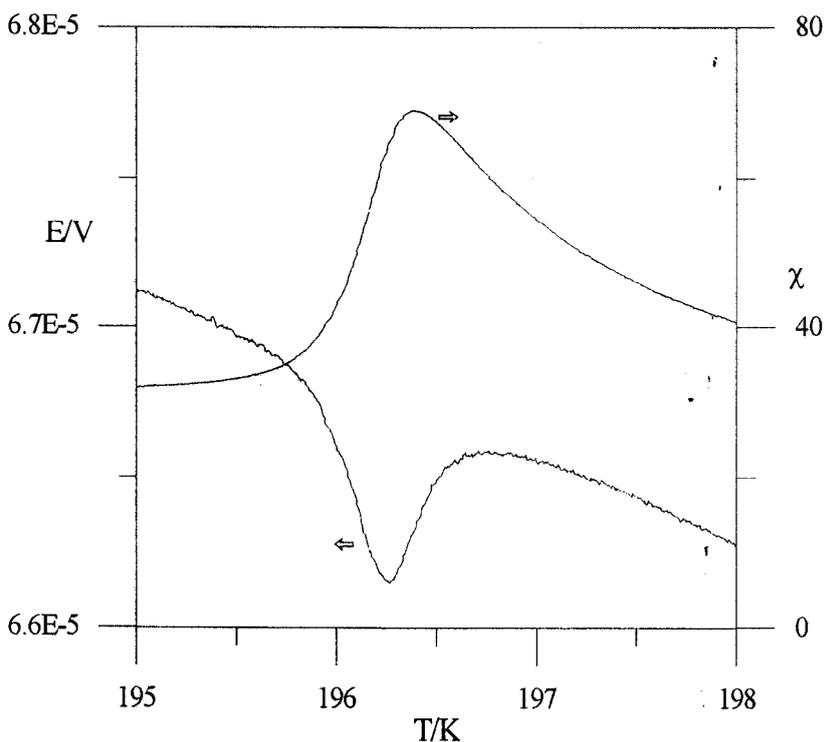


FIGURA 58 Medida simultánea de la respuesta de los fluxímetros (curva inferior) y la susceptibilidad (curva superior) en Rb_2CoCl_4 durante una experiencia de calentamiento en atmósfera de nitrógeno. La velocidad de la experiencia fue $2\text{K}h^{-1}$.

base es aproximadamente recta. El resultado de esta experiencia se representa en la figura 58, en donde se observa, nítidamente, la presencia de la anomalía térmica del calor latente de la muestra.

Como se hizo con el Rb_2ZnCl_4 , se calcula una línea de base mediante un ajuste polinómico en las lejanías de la transición y se obtiene el valor absoluto de la anomalía de calor latente como función de la temperatura, figura 59. Los datos numéricos más significativos de esta experiencia se presentan en la tabla IV. Es interesante analizar la posición de

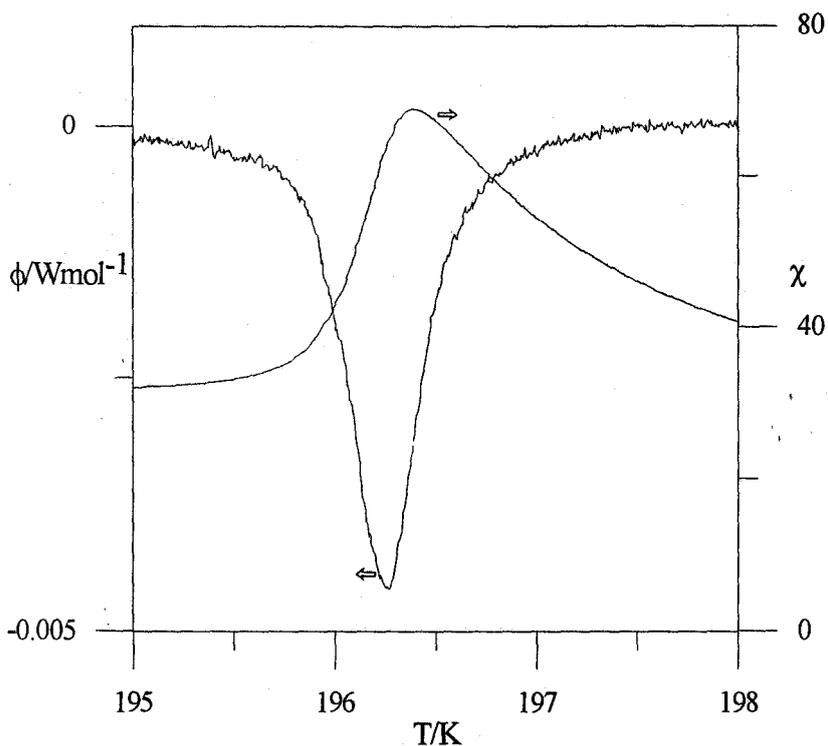


FIGURA 59 Medida simultánea de la anomalía del flujo de calor y susceptibilidad en la transición incommensurable-commensurable del Rb_2CoCl_4 . La experiencia se realizó en régimen de calentamiento.

dT/dt (Kh^{-1})	$T_{m\acute{a}x}$	ΔT (K)	ϕ_m ($mWmol^{-1}$)	Δh ($Jmol^{-1}$)
1.8	196.3	2	-4.6	5.0

TABLA IV Resultados de la medida de calor latente en una muestra de no purificada de Rb_2CoCl_4

los picos de constante dieléctrica y de calor latente. Como se observa en la figura 59, la susceptibilidad mantiene en la zona conmensurable un valor aproximadamente constante y débilmente ascendente. La transición se caracteriza por una subida abrupta de la susceptibilidad y, como se observa en la figura, el inicio de esta subida se corresponde con el momento en que la muestra empieza a desarrollar el calor latente, es decir el inicio de la transición. Se observa también como el calor latente se desarrolla en su mayor parte a la vez que se produce el aumento de la susceptibilidad de forma que la transición hay que situarla más bien en la zona de máxima variación de la susceptibilidad o de máximo valor del flujo de calor que en el pico de la susceptibilidad. Cuando la transición termina, la susceptibilidad obedece la ley de Curie-Weiss debido a que va disminuyendo la separación entre paredes de dominio. ,

Estos resultados concuerdan, también, con el comportamiento descrito por Fousek *et al.*^[36] que midieron, simultáneamente, la permitividad y la birrefringencia de un cristal de Rb_2ZnCl_4 de calidad estándar. Su resultados se explicaron en el capítulo I, véase la figura 11 de la página 81.

CAPÍTULO V *Análisis comparativo de nuestras experiencias*

Una de las características más comunes de las experiencias en fases inconmensurables es la relativa falta de repetitividad en los resultados obtenidos sobre muestras diferentes. Características como el valor del máximo de la susceptibilidad, la histéresis térmica o, incluso, si el máximo de la susceptibilidad es, al enfriar, mayor o menor que al calentar, parecen estar fuertemente influenciadas por factores no controlables. Indudablemente, el más importante de ellos es el grado de pureza de la muestra; también, la historia influye en los datos obtenidos y no se descarta que alguna componente estocástica^[59] influya en el comportamiento de estos cristales. Es quizá por esto, que los datos que hemos analizado en los capítulos III y IV son diferentes; en este capítulo compararemos los datos de las diferentes experiencias.

§ Envejecimiento dieléctrico del cristal Rb_2ZnCl_4 purificado

En esta sección vamos a comparar los datos de las dos experiencias realizadas sobre la *misma* muestra de Rb_2ZnCl_4 . En el capítulo III ya señalábamos la gran diferencia existente entre los datos de la susceptibilidad que se obtuvieron en la primera de las experiencias, véase la figura 26 de la página 125, de los de la segunda, figura 38 de la página 157. También describimos entonces, que esta última concordaba bastante bien con las experiencias realizadas en muestras purificadas, como por ejemplo la publicada por Novotná *et al.*^[27] (véase la figura 10 de la página 73). Extrañamente, en la primera de las experiencias, el cristal se comportaba como si fuese no purificado (véase la figura 8 de la página 68). Analizadas por separado, cada una de estas experiencias parece *correcta* y concordante con datos anteriores. Veamos qué relación existe entre ambas.

En la figura 60, se muestran las dos experiencias en la misma escala; en la parte superior de la figura se muestran los resultados de las experiencias de enfriamiento, en la parte inferior se muestran los datos de calentamiento. Los números que se escriben junto a cada curva representan su orden cronológico.

En la figura se observa, claramente, que la diferencia entre los dos comportamientos se presenta en la fase conmensurable; el comportamiento de la susceptibilidad en la fase inconmensurable es siempre el

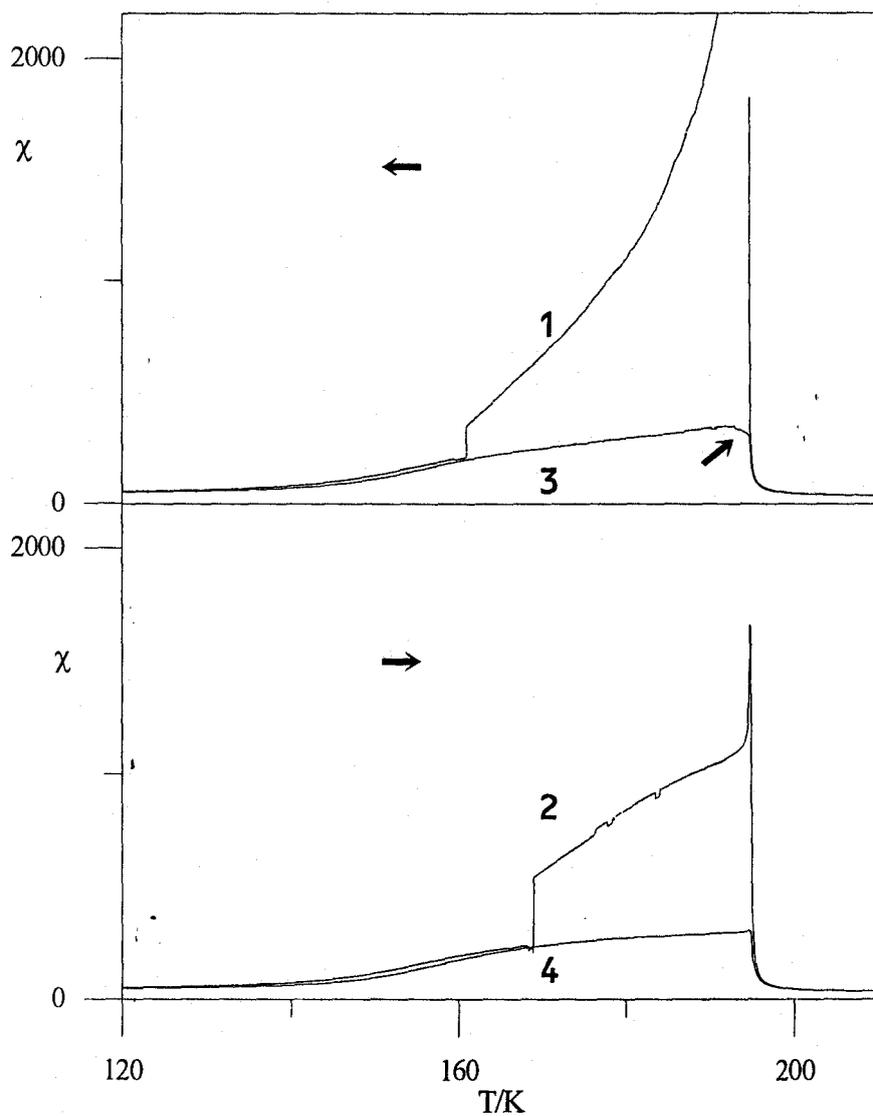


FIGURA 60 Curvas de la susceptibilidad medidas en un cristal de Rb_2ZnCl_4 purificado. En la parte superior las curvas de enfriamiento, y en la inferior el calentamiento posterior. Los números sobre cada una de las curvas se corresponden con el orden cronológico en que fueron tomadas.

mismo; esto puede deducirse del análisis del comportamiento crítico de las experiencias; compárense los datos de la tabla V de la página 136, y la tabla VIII de la página 156.

Por tanto, esta figura demuestra, implícitamente, que la susceptibilidad en la fase conmensurable no es, siempre, una propiedad de equilibrio puesto que su valor no es reproducible. La susceptibilidad de la fase inconmensurable sí lo es, al menos aproximadamente, y su estado está cercano al equilibrio. Evidentemente, la diferencia existente entre las curvas que se presentan en la figura 60 debe atribuirse a propiedades de las paredes de dominios remanentes en la fase conmensurable, bien a su densidad, bien a su movilidad.

Lo más curioso de la figura 60 es la relación entre el cambio de comportamiento y las anomalías que se producen en la primera curva de enfriamiento. La primera experiencia, de enfriamiento, se inicia en la fase normal, la muestra se enfría y pasa lentamente por la transición de fase inconmensurable-conmensurable. Al hacer esto, la densidad de dominios se reduce considerablemente puesto que la susceptibilidad alcanza un valor muy grande, del orden de 4000. Como se señaló en el capítulo III (figura 36 de la página 153), la mayor parte de este aumento no se debe a la fase inconmensurable, es decir a su comportamiento crítico, sino que se produce en la misma transición de fase. En ella, la densidad debe reducirse drásticamente.

La susceptibilidad termina, por tanto, la transición de fase inconmensurable-conmensurable con un valor grande. Teóricamente debe reducir este valor hasta uno próximo al de la fase normal. Esto se produce durante un intervalo de 40K en el proceso, mencionado en el capítulo I,

que se conoce con el nombre de *tail* dieléctrico. Desde un punto de vista teórico esta cola debería reducirse a unos pocos de kélvines pero las observaciones son totalmente diferentes.

La cola de la transición se debe a las paredes de dominio presentes en la fase conmensurable; la presencia de estas paredes es desfavorable energéticamente como hemos visto en el capítulo III. Ha sido ya establecido anteriormente,^[13] que las paredes de dominio determinan las propiedades dieléctricas de la cola de la transición en su mayor parte. Fundamentalmente, el valor de la susceptibilidad viene determinado por dos factores: la densidad de paredes de dominio y su movilidad.^[27] Ambos factores son directamente proporcionales a la susceptibilidad: a mayor densidad o mayor movilidad, mayor es la susceptibilidad. Sin embargo, no son independientes: un aumento de la densidad de paredes de dominios podría suponer una disminución de su movilidad. Por otra parte, la movilidad de las paredes de dominio depende, básicamente, de los defectos del cristal ya que estas se *fijan* a los defectos del cristal al no poder superar la barrera de potencial que crean. De hecho en un cristal perfecto, la movilidad no influye en la susceptibilidad y ésta es, simplemente, proporcional a la densidad de paredes de dominio. Por tanto, hablar de movilidad significa, de una u otra forma, hablar de defectos en el cristal: a mayor concentración de defectos, menor movilidad de las paredes de dominio.

La cola de la transición de la curva número 1 se reduce por la disminución de las paredes de dominio las cuales, en principio, emigran hacia el exterior del cristal salvando sus defectos. Lo significativo de esta experiencia es que en un momento dado, la susceptibilidad sufre una variación brusca, véase la anomalía en torno a la temperatura de 161K que se magnifica en la figura 61. El tiempo transcurrido entre punto y punto es

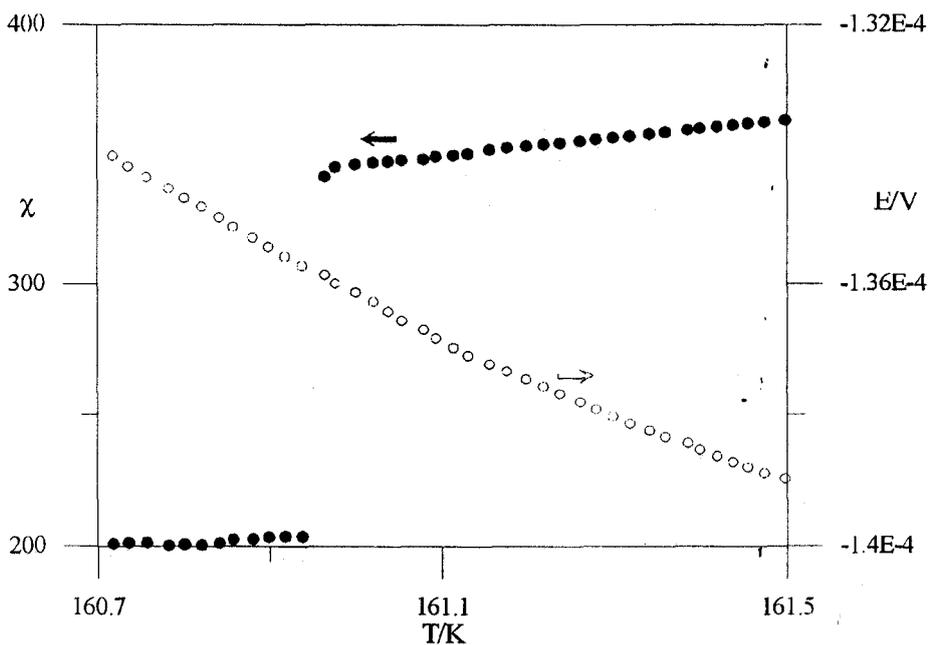


FIGURA 61 Detalle de la anomalía de la susceptibilidad detectada en la primera curva de enfriamiento. Como se observa, esta ocurre de forma brusca y no fue posible determinar ningún intercambio energético a través de la lectura tomada de los fluxímetros. Entre una medida y otra transcurre un minuto.

de un minuto por lo que la transformación ocurre, como mucho en este tiempo. Como se ve, la muestra o no libera calor, o de hacerlo, lo hace rápidamente, en el minuto en que no se realizó la medida. El salto de la susceptibilidad no es despreciable, pues supone una disminución de la susceptibilidad hasta casi la mitad de su valor.

Qué es lo que produce esta disminución tan importante. No parece lógico pensar que la densidad de paredes de dominio se redujera, en cantidad tan importante, de forma brusca. Pudiera ser, por tanto, un cambio brusco de la movilidad de éstas debido a una reorganización de cristal que provocase un aumento de defectos, fundamentalmente lineales, en él.

Tal reorganización no es de extrañar si tenemos en cuenta el carácter, también, ferroelástico, de este cristal. El aumento de defectos se traduciría en una disminución de su movilidad y, consecuentemente, en la minoración del valor de la susceptibilidad. Anteriormente, este tipo de discontinuidades fue observado^[62] en cristales de la familia como el *tetraclorocincato de tetrametilamonio* $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ o su cobalato correspondiente; la discontinuidad era escasamente un 7%. En estos cristales, la discontinuidad se asocia a una transición de fase ferroeléctrica-ferroelástica desde el grupo $Pna2_1$ ($q_c=2/5 a^*$) al $P2_1/n11$ ($q_c=1/3 a^*$).

Como se observa en la figura 60, si se continua enfriando la muestra, la susceptibilidad sigue disminuyendo, aunque de forma diferente: antes lo hacía con concavidad negativa y ahora lo hace con concavidad positiva, más adelante relacionaremos este hecho con otras propiedades del cristal.

A continuación la muestra se calienta y se mide la curva número 2 de la figura 60. Aunque no se aprecia en esta figura (sí en la 26 de la página 125) no se observa ninguna histéresis térmica en los primeros kelvins del calentamiento. Sin embargo, se produce un efecto de *memoria*: la muestra *recuerda* la discontinuidad que se mostraba en la figura 61; este fenómeno se muestra en la figura 62. Hasta los 160K, lo que se corresponde con el cambio observado en la curva de enfriamiento, la susceptibilidad no presenta histéresis térmica. La curva de calentamiento *recuerda* el punto en que ocurrió el cambio brusco y cambia ligeramente de comportamiento. Por debajo de este punto, la susceptibilidad sigue una línea recta, que se dibuja en la figura 62; por encima de este punto, disminuye ligeramente hasta que, unos 8K por debajo, otro cambio brusco de la susceptibilidad remata este fenómeno. Este cambio es similar, aunque algo mayor, que el observado en la curva número 1; supone

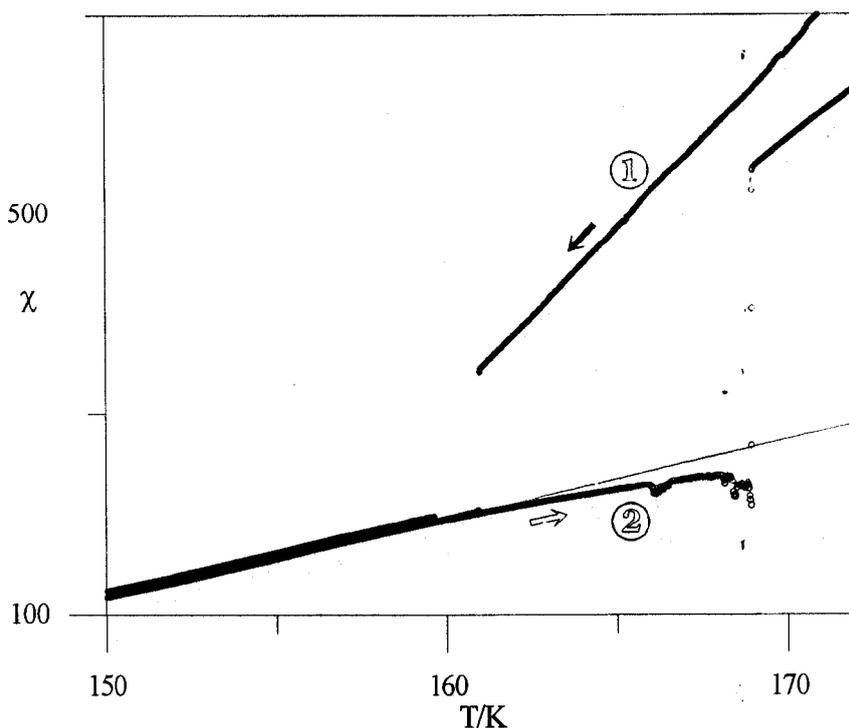


FIGURA 62 Efecto de memoria en la susceptibilidad del cristal Rb_2ZnCl_4 . Se observa que la curva de calentamiento varía su comportamiento en el mismo punto en que lo hizo, bruscamente, la de enfriamiento. Posteriormente, se observa el cambio en la curva de calentamiento.

que la susceptibilidad casi triplique su valor. En este caso sí se observa un pequeño efecto en la medida de los fluxímetros, véase la figura 63, que es insuficiente para poder ser analizado. Una interpretación ortodoxa de esta discontinuidad implicaría que en este punto el sistema crea, de forma espontánea, un cierto número de paredes de dominio; lo cual no parece favorable, desde un punto de vista energético. Otra posibilidad es pensar que ocurre otra reorganización del cristal, que lleva, ahora, a una susceptibilidad mayor.

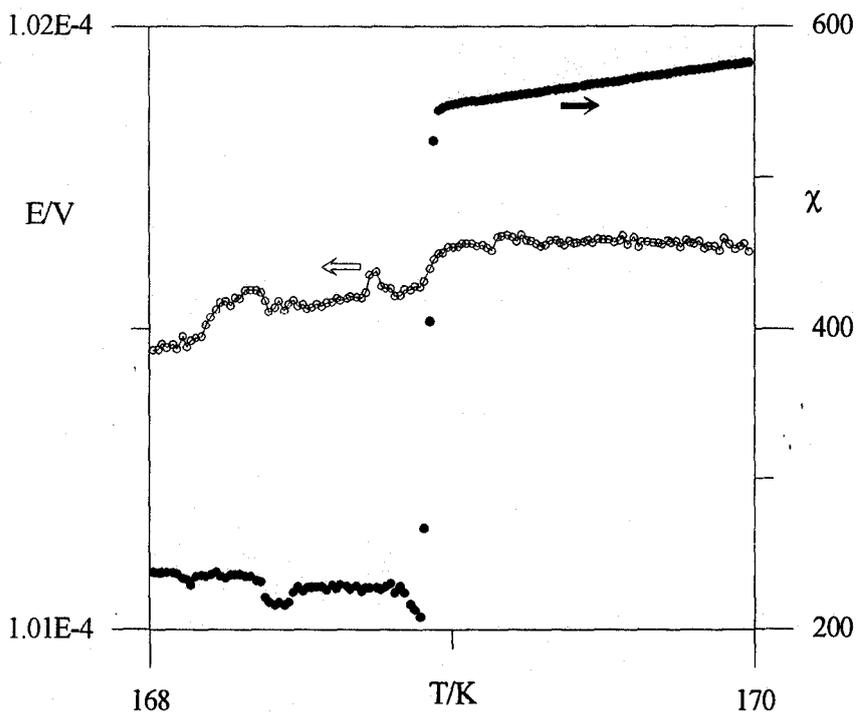


FIGURA 63 Análisis de la curva número 2 en las cercanías de un salto en la susceptibilidad. Se observa que la anomalía producida en la señal de los fluxímetros (E) en las cercanías del salto varía ligeramente.

La importancia de estas anomalías queda fuera de duda cuando se observan las siguientes experiencias, números 3 y 4, de la figura 60. Estas experiencias no alcanzan un valor tan grande de susceptibilidad cuando se termina la transición de fase y durante la fase conmensurable tienen un valor menor que las experiencias 1 y 2. Sin embargo, a partir de las anomalías bruscas los valores de *todas* las curvas coinciden; entonces parece lógico asumir que estos valores se corresponden, o al menos están cercanos, a los de equilibrio en la fase conmensurable.

Estas experiencias sugieren algunas preguntas. Por ejemplo: ¿es el exceso de susceptibilidad de la curva número 1 un fenómeno de no equilibrio mientras que la curva número 3 es una curva de equilibrio?. La respuesta es que, indudablemente, la experiencia 1 es de no equilibrio: basta con ver que no es reproducible cuando la muestra se calienta. La experiencia número 3 se reproduce mejor, véase la figura 38 de la página 157, aunque existe una pequeña diferencia entre las experiencias de enfriamiento y calentamiento. Como veremos en el capítulo VI, existen fenómenos de relajación que llevan a la susceptibilidad desde el valor de la curva 3 (de enfriamiento) al de la curva 4 (de calentamiento), pero el tiempo de relajación de este fenómeno es muy grande, del orden de cincuenta días. Por el mismo motivo, la susceptibilidad debe relajarse desde el valor de la curva 1 al de la curva 3, para posteriormente seguir relajándose hasta la curva 4; el tiempo de relajación del proceso que lleva a la susceptibilidad de la curva 1 a la 3 no ha podido ser determinado.

Aunque siempre se ha supuesto que las curvas de calentamiento son curvas de equilibrio puesto que el sistema es de monodominio, es razonable pensar que, en la curva de enfriamiento número 2, puedan observarse fenómenos de relajación después de que la susceptibilidad haya aumentado anómalamente.

La pregunta más importante es: ¿qué hace que la susceptibilidad en un caso aumente hasta el valor de 4000 (en la experiencia número 1) y en la siguiente experiencia de enfriamiento, la experiencia 3, sólo hasta 400? Desconocemos la respuesta completa a esta pregunta, pero podemos demostrar que este aumento, tan significativo, no se produce en la fase inconmensurable. En la figura 64, se observa el comportamiento de las dos experiencias en las cercanías de la transición. La ley de Curie, que se dibuja como una línea en la figura, se cumple en la fase inconmensu-

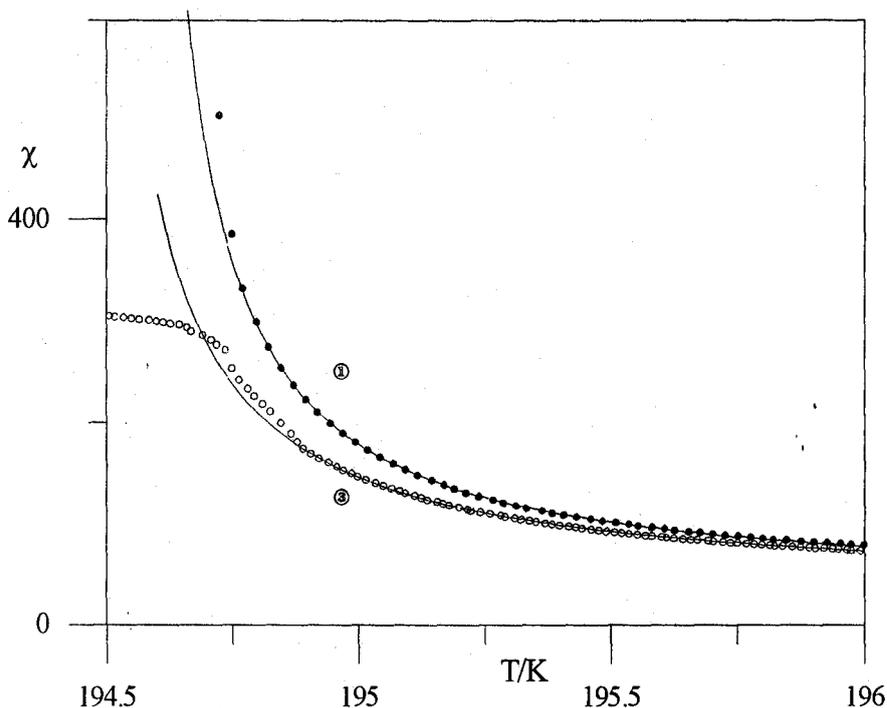


FIGURA 64' Análisis de las experiencias de enfriamiento número 1 y 3 en la transición de fase incommensurable-commensurable.

able; en la figura se observa que esta ley deja de obedecerse en la curva número 3 cuando la susceptibilidad ha alcanzado el valor de 200, aproximadamente. En la número 1 se observa que la susceptibilidad deja de cumplir la ley de Curie cuando vale, aproximadamente 400. Es decir, durante la transición de fase la susceptibilidad varía en un orden de magnitud (experiencia número 1) o simplemente duplica su valor (experiencia número 3). Es aquí donde se produce la diferencia; como se observa claramente en la figura 60, la transición de la curva 1 se caracteriza por una divergencia muy acusada de la susceptibilidad, mientras que en la curva 3 se produce, comparativamente, un pequeño redondeo (marcado

con una flecha sobre la figura 60). La transición se caracteriza, siempre, por un aumento de la susceptibilidad, pero su magnitud puede ser muy diferente.

La explicación que podemos dar a este fenómeno se relaciona con la densidad de paredes de dominio y su movilidad, así como con las pequeñas anomalías que hemos observado. En la experiencia número 1, la primera de todas las realizadas sobre este cristal, el cristal está cercano de tener un comportamiento ideal; en este comportamiento la densidad de paredes de dominio se reduciría a cero a la vez que la susceptibilidad diverge siguiendo la ley de Curie; la disminución de paredes de dominio se compensa con el aumento de su movilidad y de ahí la divergencia de la susceptibilidad. En el cristal, no se cumple la ley de Curie durante la transición, pero el hecho de que la susceptibilidad aumente de forma tan importante, significa que lo que ocurre en ella es un proceso de destrucción de paredes de dominio muy importante.

La susceptibilidad completa la transición de fase con un valor finito, pero grande, lo que indica que algunas paredes de dominio permanece, probablemente, fijadas a los (pocos) defectos del cristal. Algunos aspectos de la experiencia sugieren que este cristal es purificado, por ejemplo el valor de la histéresis del máximo de la susceptibilidad, lo cual quiere decir que la concentración de defectos es, relativamente, pequeña y el número de paredes de dominio fijas a éstos, también. Después, en la fase conmensurable, la susceptibilidad disminuye conforme estas paredes de dominio sobrepasan la barrera de potencial que las fijan.

Como hemos señalado repetidamente, la siguiente experiencia de enfriamiento, la número 3, es completamente diferente. Parece que el cristal no es capaz de destruir las paredes de dominio ya que la suscepti-

bilidad no aumenta tanto. En nuestra opinión, las discontinuidad que aparecen en las curvas 1 y 2 alteran de forma significativa la estructura del cristal. Probablemente, la reorganización del cristal que provoca los cambios de la susceptibilidad hace aumentar, significativamente, el número de defectos lineales y haga que la muestra sea, a partir de entonces, *completamente diferente*, en lo que respecta a las propiedades dieléctricas. Este fenómeno se presenta como un envejecimiento del cristal.

Hemos determinado otras características de lo que provoca el cambio del comportamiento dieléctrico del cristal. Lo más importante es su irreversibilidad dieléctrica; no hemos encontrado forma de recuperar el comportamiento de las curvas 1 y 2. Para tratar de hacerlo, lo primero que pensamos fue en *borrar la memoria* del cristal manteniéndolo en *annealing* durante un mes; no obtuvimos resultados significativos. Después realizamos la misma experiencia aplicando un campo eléctrico de 500Vcm^{-1} durante el *annealing*, tampoco obtuvimos el resultado apetecido. Posteriormente aplicamos un campo eléctrico en la fase conmensurable, pero el resultado fue idéntico. Es por esto que no hemos podido determinar, completamente, las propiedades de la curva 1, en particular no hemos podido medir la relajación desde esta curva hasta la número 4. Lo que sí hemos podido observar es que este *envejecimiento dieléctrico* no tiene correspondencia en las propiedades térmicas, al menos dentro del error de medida: el calor específico nunca varió de comportamiento.

§ Influencia de defectos puntuales

Vamos a comparar, ahora, los datos de las experiencias realizadas en el Rb_2ZnCl_4 y en el Rb_2CoCl_4 . Admitiendo que el cambio del ion cinc por el cobalto, no varía apreciablemente las propiedades fisicoquímicas del sistema, este análisis nos sirve para comparar las características de un cristal purificado con las de uno sin purificar.^[2]

Susceptibilidad

En la figura 65, se observan los resultados de ambas experiencias. Como hemos señalado anteriormente en los capítulos III y IV, estas experiencias concuerdan, cualitativamente, bien con los datos experimentales obtenidos de muestras no purificadas. Que esto ocurra en la muestra de Rb_2CoCl_4 , no es ninguna sorpresa puesto que sabemos que era no purificada. Lo extraño, como ya hemos descrito, es que una muestra purificada se comporte de la misma forma. Las mayores diferencias entre ambas curvas son las lógicas debidas al proceso de purificación, esto es: el valor de la histéresis del máximo de la susceptibilidad, y el valor del máximo de la susceptibilidad.

Una forma de comprobar que las curvas de susceptibilidad, en el régimen de enfriamiento, son similares es normalizarlas de forma que el máximo de susceptibilidad sea 1 y su temperatura 0; de esta forma se elimina la diferencia cuantitativa del valor del máximo de susceptibilidad. Por tanto, definamos las magnitudes:

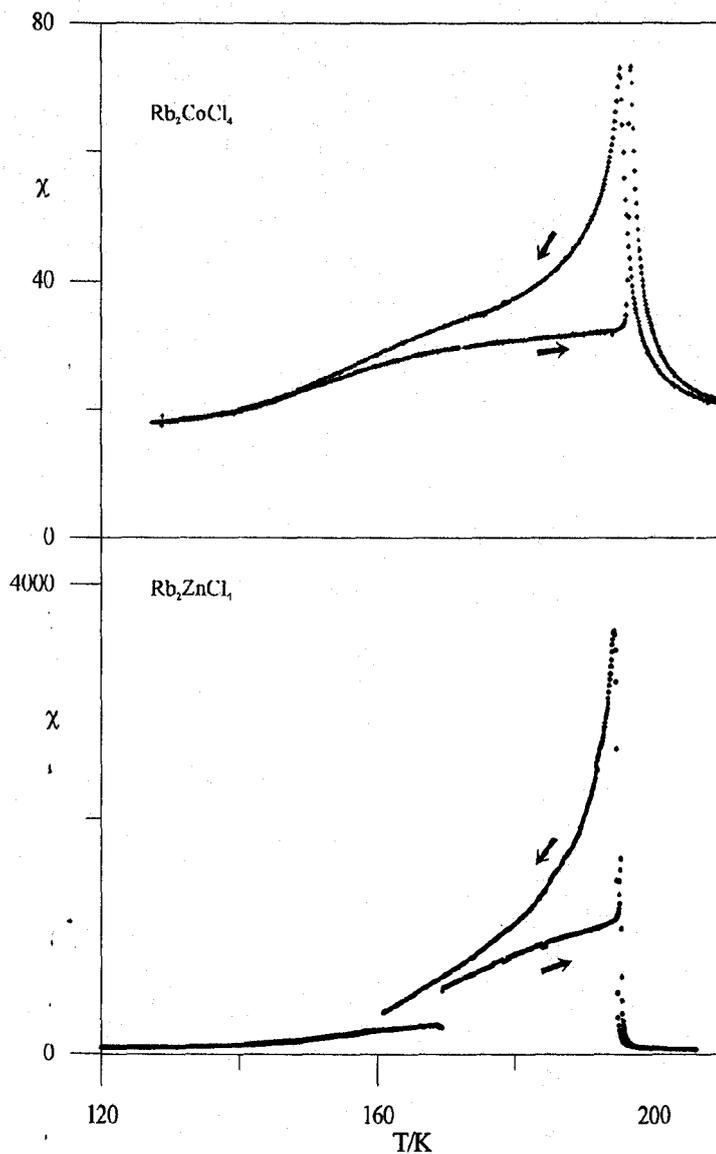


FIGURA 65 Comparación de la medida de la susceptibilidad en el cristal de Rb_2CoCl_4 (no purificado) y de Rb_2ZnCl_4 (purificado). Sólo se representan uno de cada cinco puntos experimentales salvo en los picos.

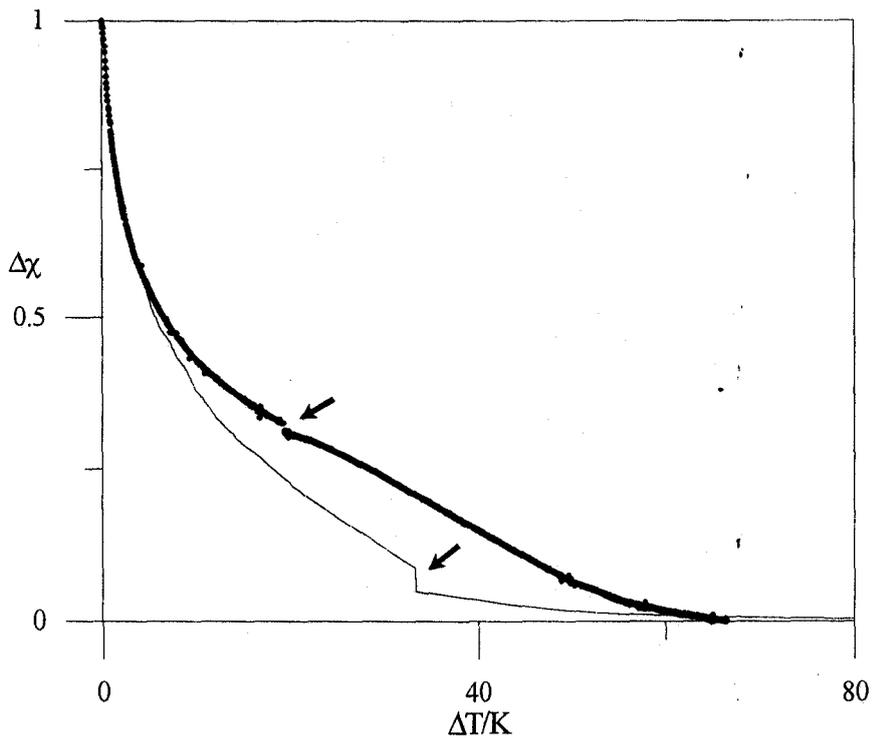


FIGURA 66 Comportamiento de la susceptibilidad en la fase commensurable durante una curva de enfriamiento. La línea es el curva del cristal de Rb_2ZnCl_4 (purificado) y los puntos la del Rb_2CoCl_4 (sin purificar).

$$\Delta\chi = \frac{\chi - \chi_0}{\chi_{max} - \chi_0} \quad (5.1)$$

$$\Delta T = T_{max} - T \quad (5.2)$$

En función de estas variables, las curvas de enfriamiento se presentan en la figura 66 y se observa claramente como ambas curvas son iguales, especialmente en las cercanías de la transición. La diferencia posterior entre ambas experiencias se debe a los defectos: en el caso del cristal

purificado, su ausencia hace que la susceptibilidad disminuya de valor a mayor velocidad que lo hace en el cristal sin purificar donde los defectos impiden el movimiento de las paredes de dominio y su destrucción.

En ambas experiencias podemos diferenciar en la fase conmensurable dos rangos con diferente comportamiento de la susceptibilidad; en la figura 66 se señalan con las dos flechas la frontera. El primer rango se extiende desde el punto de la transición inconmensurable-conmensurable hasta unos 20K-40K. En esta zona el comportamiento de la susceptibilidad es una caída continua, de concavidad negativa y que recuerda, por su forma, a una exponencial.

La extensión de este comportamiento varía entre los 35K en el cristal purificado y los 20K en el cristal sin purificar, pero más que la extensión de este rango lo significativo es la forma en que la susceptibilidad pasa a tener una concavidad positiva: como hemos descrito anteriormente, y se observa en la figura 66, el cristal purificado lo hace de forma brusca. En el cristal no purificado, la frontera entre un comportamiento se determina por un punto de inflexión. Este comportamiento se observa también en otras referencias^{[21][40][42]} y en la figura 8 de la página 68; el cambio de concavidad de la susceptibilidad ocurre en un intervalo entre 20K-40K por debajo de la transición de fase. Además, se ha comprobado que la aplicación de un campo eléctrico hace desaparecer esta inflexión.^[7] Por tanto, la discontinuidad descrita en las curvas 1 y 2 de la figura 60 se relaciona directamente con la inflexión que aparece en las curvas de cristales no purificados.

Finalmente, otra diferencia significativa entre las curvas del cristal purificado y sin purificar se observa en el redondeo de la anomalía de la susceptibilidad. Debido al valor que alcanza la máximo de la susceptibi-

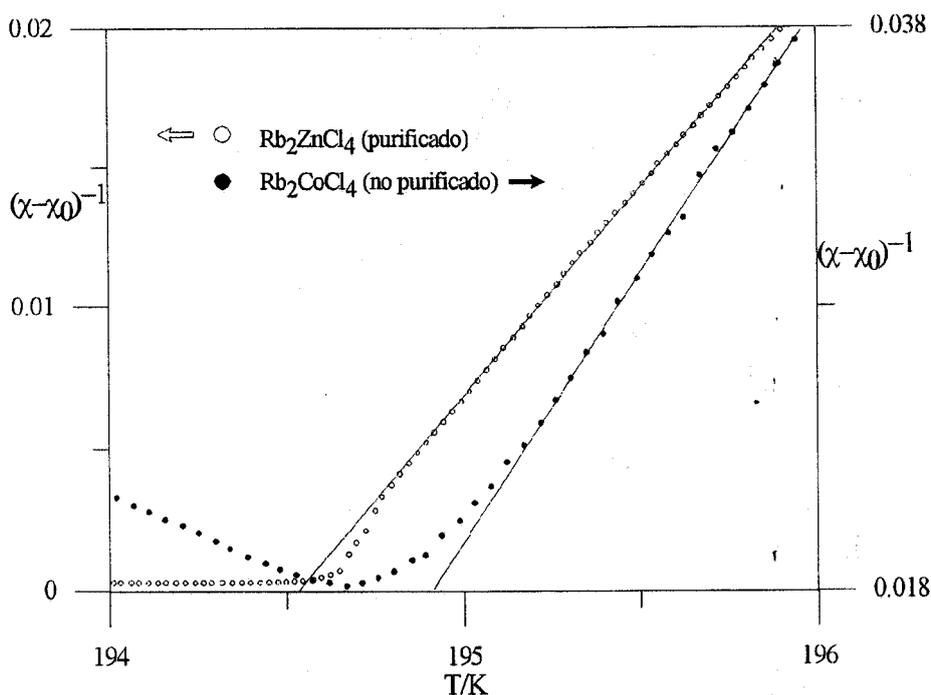


FIGURA 67 Comparación del comportamiento crítico del cristal Rb_2ZnCl_4 (purificado) y Rb_2CoCl_4 (sin purificar).

En la curva del cristal purificado, la forma del pico es bastante aguda; sin embargo, en el cristal no purificado el pico de la susceptibilidad se forma de manera más suave. Esto puede estar relacionado con que la transición de fase del cristal no purificado es más *continua* que en el purificado, tal y como veremos al analizar el calor específico y, sobre todo, el calor latente. En este aspecto, también se observa en la figura 67 que, en el caso del cristal purificado, la susceptibilidad aumenta aún más de lo que marca el comportamiento teórico de Curie, mientras que en el caso del no purificado el efecto es el contrario.

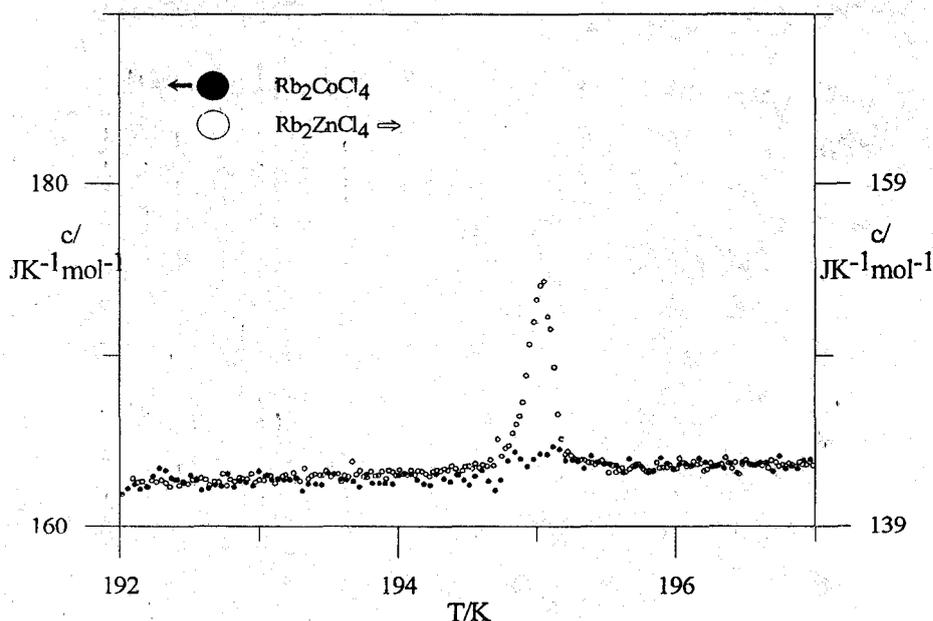


FIGURA 68 Comparación de las experiencias de calor específico en Rb_2ZnCl_4 (purificado) y Rb_2CoCl_4 (sin purificar) en las cercanías de la transición de fase incommensurable-commensurable. Obsérvese como el comportamiento de ambos cristales en la fase incommensurable es similar. Las curvas han sido movidas en el eje de temperaturas para que coincidan las temperaturas de transición.

Calor específico

La comparación de los datos de calor específico de los dos cristales se muestra en la figura 68. En ella se ha representado los datos del Rb_2CoCl_4 en el eje de la izquierda; los del Rb_2ZnCl_4 se representan en el de la derecha. El valor del incremento de calor específico en cada uno de los ejes es el mismo, pero el valor absoluto del mínimo del eje se ha ajustado de forma que las líneas de base de ambos cristales coincidan; además, la temperatura de los datos de la experiencia de Rb_2CoCl_4 ha sido modificada para que las transiciones de fase coincidan sobre el papel. De esta forma, se observa que el comportamiento del calor específico en la

fase inconmensurable es independiente de la concentración de defectos. En esta zona, el calor específico cumple la tendencia descrito por la teoría fenomenológica,^[6] tal y como hemos descrito en los capítulos III y IV. La forma de la anomalía del calor específico sí depende de la concentración de defectos; para la muestra libre de defectos el calor específico muestra un pico mientras que la muestra con defectos presenta un acusado redondeo del pico, que supone realmente su desaparición. En este sentido la susceptibilidad y el calor específico se comportan de forma muy similar: en la fase inconmensurable se cumple el comportamiento crítico con independencia de los defectos, pero estos sí afectan al valor del máximo de la anomalía que tiende a disminuir conforme se aumentan los defectos.

El calor específico en la fase conmensurable es más difícil de analizar ya que no presenta un tail acusado como hace la susceptibilidad. Parece, sin embargo, que los defectos tienden a disminuir el valor del calor específico por debajo de la línea de base.

Calor latente

De igual forma que los defectos influyen en los resultados del calor específico, cabe esperar que lo hagan en los del calor latente. Lajzerowicz *et al.*^[45] describieron la imposibilidad de observar una transición de fase inconmensurable-conmensurable de carácter continuo pero lo asociaron indirectamente con la presencia de defectos en la red.

La interacción de las paredes de dominio es la base de la influencia de los defectos en el carácter de la transición de fase. Como ya hemos señalado en los capítulos I y III, la presencia de un término atractivo,

cuyo origen son las fluctuaciones térmicas, en la interacción entre paredes de dominio hace que la transición sea discontinua en cristales perfectos. En cristales no ideales, sería posible que los defectos creasen campos electrostáticos de carácter repulsivo que, en extremo, ocultasen en carácter atractivo del término inducido por la fluctuación. Lajzerowicz *et al.*^[9] demostraron, sin embargo, que el término atractivo se propaga rápidamente a lo largo de todo el cristal, mientras que el repulsivo se propaga a lo largo del orden de magnitud de una pared de dominio en el transcurso de una experiencia *normal*. Se deduce entonces que el término repulsivo no puede enmascarar al atractivo y, por tanto, la transición de fase es siempre discontinua, aunque el cristal sea no ideal. No obstante, siguiendo este razonamiento, se deduce que una mayor concentración de defectos implica necesariamente una importancia relativamente mayor del término repulsivo y, consecuentemente, una tendencia de la transición a manifestar un carácter continuo.

En la figura 69, se observan las anomalías de calor latente de las experiencias realizadas en el cristal purificado y sin purificar; la diferencia entre las dos curvas es nítida. Teniendo en cuenta que el ritmo de variación de la temperatura en los dos casos es similar, se demuestra que el efecto de la adición de impureza en la estructura de la red es la difuminación de la anomalía debida al calor latente: este varía, únicamente, un 20% y se debería, en parte, a la sustitución del cobalto por el cinc en la estructura de la red. Sin embargo el valor de la potencia máxima varía un 300% (cuatro veces mayor para un purificado que sin purificar) y en la misma medida pero sentido contrario lo hace la anchura de la transición (véase la tabla I).

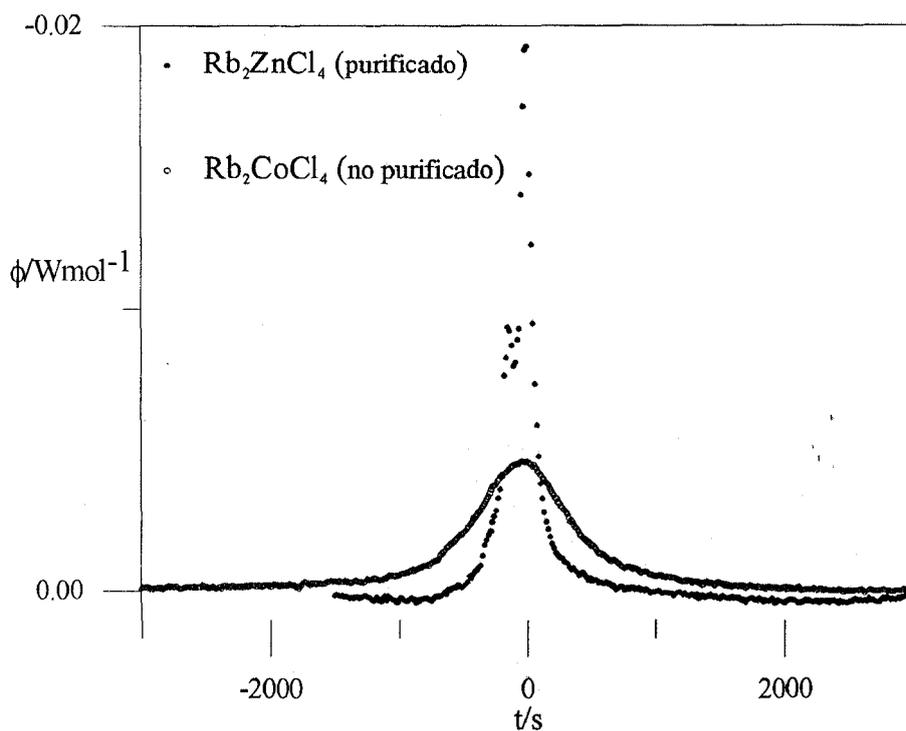


FIGURA 69 Comparación entre las anomalías de calor latente del cristal de Rb_2ZnCl_4 (purificado) y de Rb_2CoCl_4 (sin purificar). Nótese que la diferencia en anchura y altura no modifica el área de la anomalía. Se representan frente al tiempo y se ha tomado como $t=0$ el punto de valor máximo de flujo de calor.

Cristal	dT/dt ($\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$)	ϕ_m (mWmol^{-1})	Δh (Jmol^{-1})	ΔT (K)
Purificado	2	-19.2	4.0	0.5
Sin purificar	2	-4.6	5.0	2

TABLA I Comparación de las experiencias de medida de calor latente en un cristal purificado y en otro sin purificar.

A la vista de estos resultados podemos comprender que la transición de fase inconmensurable-conmensurable presente características de una transición de fase continua, especialmente en cristales no purificados, aunque, como anunciaron Lajzerowicz *et al.* sea siempre discontinua. Este efecto lo hemos comprobado, también, al medir la susceptibilidad; en efecto, en la figura 65 se observa, simplemente siguiendo los puntos experimentales, que la discontinuidad de la susceptibilidad es mucho más evidente en el cristal purificado que en el no purificado. Las condiciones experimentales de ambas curvas son similares.

CAPÍTULO VI *Estudio de la estabilidad en la fase commensurable*

La propiedad más singular de los cristales que presentan fases inconmensurables y especialmente los de la familia A_2BX_4 es la presencia de fuertes fenómenos de histéresis^[23] en las propiedades físicas, especialmente en las propiedades eléctricas. Hemos explicado ya la relación de estos fenómenos con la dinámica de formación de los dominios en las fases que entran en juego en estos cristales y observado, en cierta medida, su diferente influencia sobre la susceptibilidad y sobre el calor específico.

En este capítulo vamos a estudiar la estabilidad de los fenómenos de histéresis que se presentan en estas fases. Debido a la debilidad de este efecto sobre las propiedades térmicas, sin duda porque la diferencia energética entre las fases es pequeña y por tanto la diferencia entre un régimen de calentamiento y otro de enfriamiento es mínima, nos vamos a limitar a estudiar la estabilidad del valor de la susceptibilidad en la fase commensurable donde las diferencias entre ambos regímenes son muy significativas.

La estabilidad del valor de la susceptibilidad en la fase conmensurable es algo que ya ha sido estudiado en algunos cristales de la familia del A_2BX_4 . Tal y como señalamos en el capítulo introductorio se han realizado experiencias sobre el K_2ZnCl_4 , cuyas temperaturas de trabajo son mayores que la ambiente y por tanto resulta *fácil* realizar estas experiencias, observándose que el fenómeno de relajación dura unos diez días.^[30] También se han intentado algunas experiencias de relajación en el Rb_2ZnCl_4 , pero éstas tenían lugar durante pocas horas^{[7][33]} y a nuestro juicio no son muy significativas, si el tiempo de relajación del K_2ZnCl_4 se estableció en 200h, los de Rb_2ZnCl_4 y Rb_2CoCl_4 tienen que ser mayores puesto que la temperatura de trabajo de estos cristales es la mitad de la de aquél. Es necesario, por tanto, la ampliación del estudio experimental de este fenómeno.

§ Estudio dinámico: influencia dT/dt en la medida de la susceptibilidad en la fase conmensurable

El estudio de las propiedades dieléctricas de la fase conmensurable es, quizá, uno de los aspectos más importantes de la investigación en transiciones incommensurables. Desde un punto de vista puramente teórico, el estado de equilibrio de la fase conmensurable es de monodominio y la susceptibilidad debería variar suavemente en función de la temperatura. Para cristales de la familia A_2BX_4 este fenómeno se observa en los

regímenes de calentamiento pero no así en los de enfriamiento tal y como hemos visto anteriormente (véase la figura 52). El valor anormalmente grande de la susceptibilidad en la fase conmensurable se entiende como un remanente de paredes de dominio de la fase inconmensurable con un cierto grado de movilidad que originan una respuesta amplia del sistema ante la excitación eléctrica externa.

Esta densidad de dominios extra ha de entenderse como un fenómeno de no equilibrio de forma que en el transcurso del tiempo disminuya y haga disminuir el valor de la susceptibilidad. En este fenómeno también ha de influir la temperatura puesto que la presencia de una pared de dominio en la fase conmensurable será tanto más improbable cuanto menor sea la temperatura, ya que su energía crece (véase la ecuación (1.66)); es por esto que la susceptibilidad disminuye en esta zona, tal y como hemos observado ya en los datos de nuestras experiencias, aunque no con la intensidad que se espera teóricamente.

De lo dicho anteriormente, nosotros deducimos una dependencia del valor de la susceptibilidad con el ritmo de variación de la temperatura. La idea es que si el *tail* es un fenómeno de no equilibrio, este aparece porque la medida se realiza a un determinado valor de velocidad que impide el equilibrio térmico, si disminuimos este valor deberíamos llegar a una situación tal que el sistema se encontrase permanentemente en equilibrio y la curva de calentamiento y enfriamiento coincidiese. Para el K_2ZnCl_4 ya ha sido observado que una velocidad de 0.4Kh^{-1} hace disminuir^[31] apreciablemente la histéresis de la fase conmensurable.

De esta forma, y en vez de estudiar un fenómeno de relajación isoterma para determinar el tiempo característico del fenómeno, estudiamos inicialmente la influencia de la velocidad sobre el *tail*. Para ello, se rea-

Nombre	Velocidad (Kh^{-1})	Dispositivo experimental	Atmósfera de trabajo
A ^a	0.12	Calorímetro de conducción	Vacío
B	1.2	Calorímetro de conducción	Controlada, de nitrógeno
C	12	Célula dieléctrica	Controlada, de nitrógeno
D	60	Célula dieléctrica	Controlada, de nitrógeno

TABLA I *Experiencias en Rb_2CoCl_4*

a. En esta experiencia se midió simultáneamente el calor específico y la susceptibilidad y ha sido ya descrita en el capítulo IV.

lizaron una serie de cuatro experiencias diferentes cuyas características más importantes se detallan en la tabla I. Como se observa, la velocidad de temperatura varía casi en tres ordenes de magnitud entre la más lenta y la más rápida. Los resultados de las experiencias se exponen en la figura 70. Los parámetros más significativos de la transición: tempera-

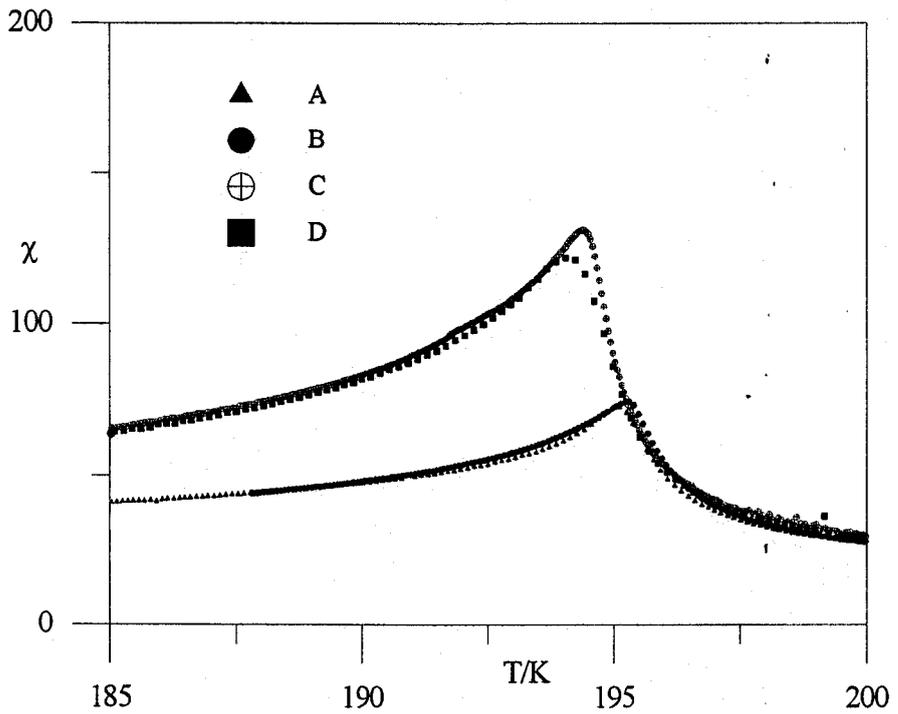


FIGURA 70 Diferentes experiencias de enfriamiento realizadas en una muestra de Rb_2CoCl_4 . Cada curva está realizada a una velocidad diferente; en la tabla I se tiene la leyenda de la gráfica.

tura y valor del pico se muestran en la tabla II y se observa que no muestra una variación sistemática con la velocidad de la experiencia aunque hay importantes diferencias en algunos casos.

La temperatura de los máximos de la susceptibilidad sólo son comparables si se corresponden con experiencias realizadas en el mismo sistema (A-B por una parte, y C-D por otra) pero, para el estudio que sigue, este hecho es irrelevante.

Como se aprecia en la figura 70 y en la tabla I se observa una gran diferencia entre las experiencias realizadas en uno y otro dispositivo experimental. No podemos atribuir esta diferencia a un problema en la medida de la susceptibilidad, en los diferentes dispositivos experimentales, por cuanto su valor en la fase normal es coincidente para todas las experiencias y porque las curvas de calentamiento son, así mismo, bastante parecidas. Tampoco parece lógico atribuir la diferencia a la influencia de la velocidad, pues esta no es una influencia monótona: al aumentar la velocidad de la experiencia C a D el pico disminuye levemente mientras que en los otros casos aumenta. Parece más lógico atribuir la diferencia a algo relacionado con los dispositivos experimentales.

Una posibilidad es pensar en una influencia del gradiente de temperatura que existe sobre la muestra, pues en este aspecto ambos dispositivos son extremadamente diferentes: así mientras el calorímetro se construye de forma simétrica y ambas caras de la muestra se mantienen a la misma temperatura, minimizándose el gradiente térmico; en el criostato, la muestra se coloca sobre la placa soporte, que es la que se enfría, y en la parte superior se le coloca otro electrodo que se enfría por el con-

Experiencia	$\chi_{\text{máx}}$	$T_{\text{máx}}$ (K)
A	73.0	195.1
B	74.4	195.3
C	131	194.4
D	122	192.7

TABLA II Resultados de las experiencias de enfriamiento en $Rb\chi\text{CoCl}_4$ en función del ritmo de variación de la temperatura.

tacto térmico con la muestra (véase la figura 22 de la página 113). Es lógico pensar que la temperatura del electrodo superior y por tanto de la cara superior de la muestra esté retrasada respecto de la inferior provocando un gradiente térmico sobre la muestra. Para evaluar el gradiente térmico se dispusieron sobre la célula de medida una serie de termopares de forma que podíamos conocer la diferencia de temperatura entre las dos caras de la muestra (véase la figura 23 de la página 114). Resultó que, en regímenes de trabajo normales, la diferencia de temperatura entre ambas caras podía llegar a 3K.

La influencia del gradiente térmico en la susceptibilidad de una forma tan importante es sólo una hipótesis que necesita de comprobación. Para ello, el calorímetro de conducción es, también, un dispositivo experimental muy adecuado ya que permite medir con un gradiente controlado. Si se disipa potencia tan sólo en uno de los dos calentadores se rompe la simetría del dispositivo, y aparece un gradiente de temperatura, unidimensional, en la muestra. Esto no afecta a la medida de la susceptibilidad. Se realizaron, entonces, varias experiencias con un gradiente aplicado pero no observamos ninguna diferencia apreciable respecto de las primitivas.

Descartada esta influencia creemos que lo más razonable es atribuir la diferencia entre las curvas al debilitamiento de las condiciones de *annealing* en las experiencias más lentas. Las experiencias C y D, realizadas en el criostato convencional, fueron obtenidas después de diez horas de *annealing* en la fase normal; además después de producir el *annealing*, la experiencia tardó pocas horas, en alcanzar la transición inconmensurable-conmensurable.

Por contra las experiencias A y B también fueron obtenidas después de annealing en la fase normal, pero el tiempo necesario para llegar a la transición se alargó debido a la inercia térmica del calorímetro. Para la experiencia B, la fase inconmensurable duró aproximadamente dos días, y para la experiencia A el tiempo fue bastante mayor, del orden de una semana. Zhang *et al.*^[32] informaron de una disminución del pico de susceptibilidad cuando disminuía, también el *annealing*. Si suponemos que la gran duración de las experiencias A y B suponen, a efectos prácticos, una disminución de la información del *annealing*, esto es, actúa como si el *annealing* no hubiese ocurrido, parece lógico que la susceptibilidad disminuya.

Por otra parte, las curvas de calentamiento de estas experiencias son bastante similares tanto en el valor de la temperatura de transición como en el valor del pico de susceptibilidad por lo que se comprueba indirectamente que la curva de calentamiento corresponde a estados de equilibrio que se ven influenciados en menor medida por condiciones experimentales externas. También es correcto el comportamiento crítico de las curvas tanto al enfriar como al calentar.

Para comparar las curvas A, B, C, y D se hace necesario introducir alguna normalización que obvie la dispersión del máximo de la susceptibilidad. Para ello, lo lógico es renormalizar el valor de susceptibilidad con el máximo. De esta forma, se define la siguiente magnitud:

$$\Delta\chi = \frac{\chi - \chi_0}{\chi_{max} - \chi_0} \quad (6.1)$$

Como existe también un problema en la comparación de la temperatura debido a las diferencias en los termómetros conviene también redefinir la escala de temperatura y estudiar:

$$\Delta T = T - T_{max} \quad (6.2)$$

de forma que todas las experiencias pasan por el punto $\Delta T=0K$, $\Delta\chi=1$. Una vez realizada esta renormalización, en la figura 71 se representan los valores obtenidos para las diferentes experiencias en la fase conmensurable.

En esta figura se observa claramente el efecto de la velocidad en la cola de la susceptibilidad: para una misma temperatura, el valor de la susceptibilidad disminuye conforme se disminuye la velocidad. Este es un efecto claramente temporal y pone de manifiesto el carácter metaestable de la cola de la susceptibilidad: fijémonos en una temperatura cualquiera, que la velocidad sea menor implica que es mayor el tiempo necesario para alcanzar dicha temperatura desde la condición inicial $\Delta T=0$; se observa como ese aumento del tiempo implica una disminución del exceso de la susceptibilidad. Esta disminución no es más que un reflejo de un proceso de la metaestabilidad; ahora bien, lejos de haber estudiado un proceso isoterma, hemos estudiado un proceso dinámico en el que tanto el tiempo como la variación de temperatura influyen. No obstante esta *relajación dinámica* es realmente casi imperceptible, entre las experiencias A y D la velocidad disminuye en un 99.8% (500 veces menor) mientras que la susceptibilidad sólo lo hace en un 8%. Quiere esto decir que en realidad la cola de la susceptibilidad es bastante estable en la fase

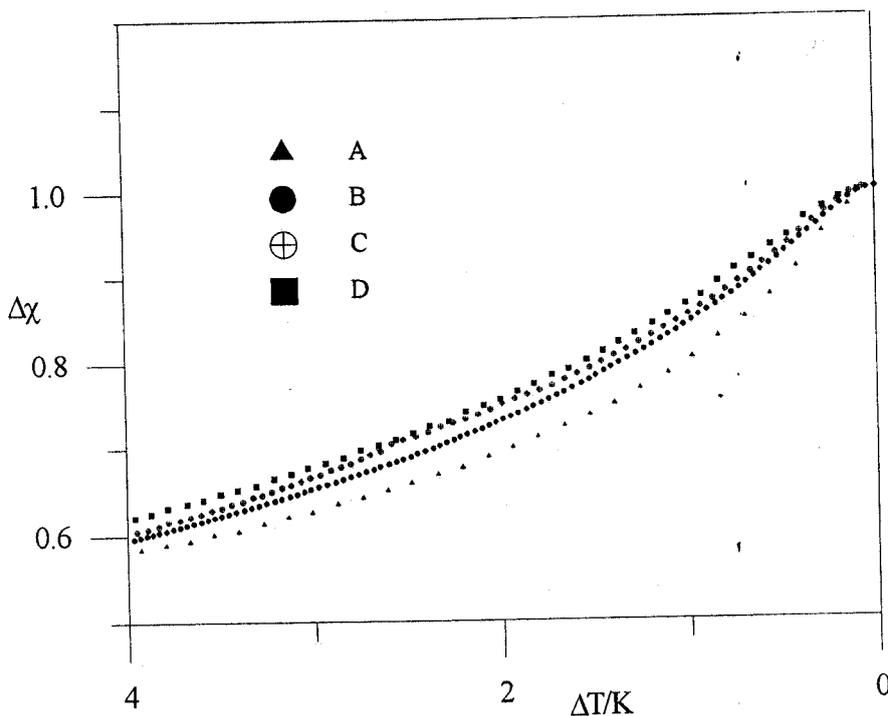


FIGURA 71 Resultados de las experiencias en Rb_2CoCl_4 después de renormalizar la susceptibilidad y la temperatura. Se observa un comportamiento similar en todas las experiencias y un decaimiento de $\Delta\chi$ conforme se disminuye la velocidad

conmensurable y su tiempo de relajación debe ser significativamente grande. Esto está implícito en la figura 71: en las experiencias más lentas realizadas por Niquet *et al.*^[31] en un cristal de K_2ZnCl_4 , se demostró que el tail dieléctrico desaparecía cuando la velocidad de la experiencia era $-0.4K\text{h}^{-1}$. Nuestra experiencia más lenta, la experiencia A, se realizó a una velocidad tres veces menor; sin embargo, el *tail* se manifiesta con igual intensidad que en las otras experiencias.

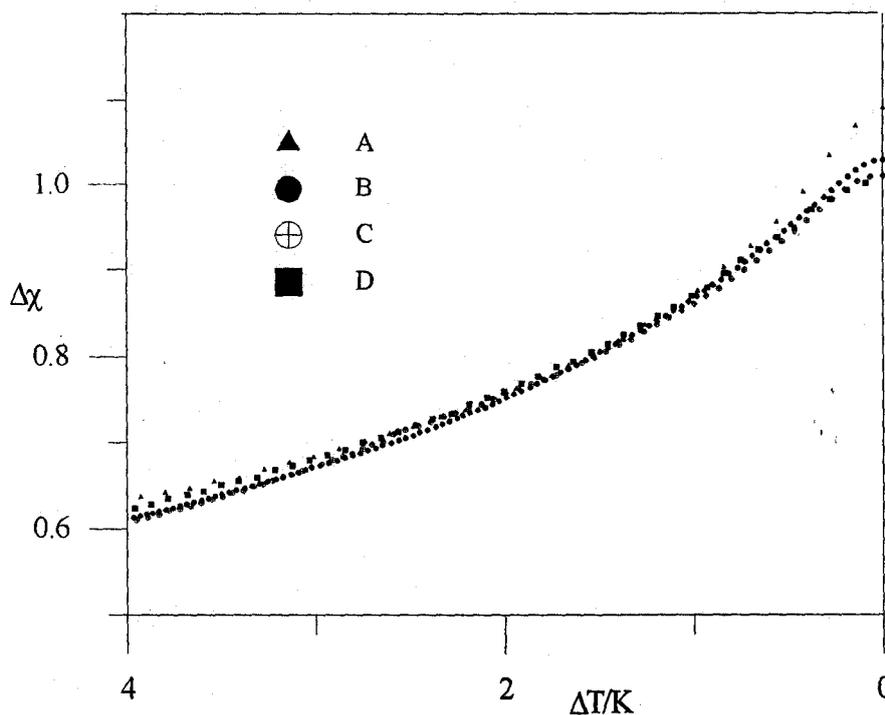


FIGURA 72 Resultados de las experiencias en Rb_2CoCl_4 después renormalizar la susceptibilidad y eliminar el factor velocidad. Se observa un comportamiento universal en todas la experiencias.

La pregunta que surge entonces es, qué valor de la velocidad es necesario para hacer desaparecer la cola de la susceptibilidad. Para ello podemos considerar un valor cualquiera de temperatura, por ejemplo $\Delta T=2K$ y estudiar como ha decaído la susceptibilidad en función de la velocidad. Partiendo de la idea de que el decaimiento se debe a que el tiempo necesario para completar la curva es mayor, y teniendo en cuenta la experiencia de Mashiyama *et al.*^[30] proponemos una relación del tipo:

$$\Delta\chi \propto e^{-(v/v_0)^{-1/2}} \quad (6.3)$$

ahora el valor del exponente α es negativo debido a la dependencia inversa de la velocidad con el tiempo. El valor obtenido de v_0 resulto ser $2 \cdot 10^{-5} \text{Kmin}^{-1}$, que obviamente representa una estimación del orden de magnitud necesario para que la cola de susceptibilidad desaparezca. Realizar una experiencia a esta velocidad es, técnicamente, difícil y, humanamente, exasperante pues necesitaría *un año* para llegar a $\Delta T=10\text{K}$.

De lo expuesto anteriormente cabe deducir que el tiempo de relajación de la fase conmensurable es ciertamente grande y en todo caso bastante mayor que el obtenido para el K_2ZnCl_4 . Esto es, en principio, razonable puesto que hay que presuponer que el mecanismo que provoca la relajación esté activado, favorecido, por la temperatura de forma que sea la agitación térmica la que favorezca la relajación del sistema. Como veremos más adelante es normal proponer dependencias del tipo:

$$\tau \sim e^{E/k_B T} \quad (6.4)$$

y dada la diferencia de temperaturas entre el K_2ZnCl_4 y el Rb_2CoCl_4 puede esperarse una gran diferencia en el valor de τ .

Hemos de insistir de nuevo en que el resultado de esta experiencia es una estimación *indirecta* de la estabilidad de la cola de la susceptibilidad y que estos resultados se han de considerar sólo como un punto de partida para un análisis más detallado de una experiencia de relajación en esta fase. En este sentido no es descartable que la susceptibilidad varíe (relaje) de forma algo diferente cuando se efectúa una experiencia de

relajación isoterma, sin embargo no parece lógico que el resultado vaya a ser parecido al del K_2ZnCl_4 , en el que Mashiyama obtuvo una relajación a la curva de calentamiento en doce días.

§ Estudio estático: relajación isoterma en la fase conmensurable

Una vez que hemos establecido, indirectamente, que la fase conmensurable es más estable en el Rb_2CoCl_4 que en otros cristales de la familia, estudiaremos la relajación isoterma de la susceptibilidad en la fase conmensurable del Rb_2CoCl_4 y el Rb_2ZnCl_4 .

En total se realizaron tres experiencias; en todas ellas se utilizó el calorímetro, en las condiciones que se explicaron en el capítulo II (página 110 y siguientes). En las dos primeras experiencias se usó el mismo cristal de Rb_2CoCl_4 que se utilizó en las experiencias descritas en el capítulo IV; la temperatura, en estos casos, se controló de forma manual por lo que la experiencia se limitó a unas pocas horas, insuficiente, como veremos, para estudiar el proceso. La última experiencia, realizada en el cristal de Rb_2ZnCl_4 que se estudió en el capítulo III, fue controlada por un programador de temperaturas, por lo que pudo mantenerse constante la temperatura durante un tiempo mucho mayor.

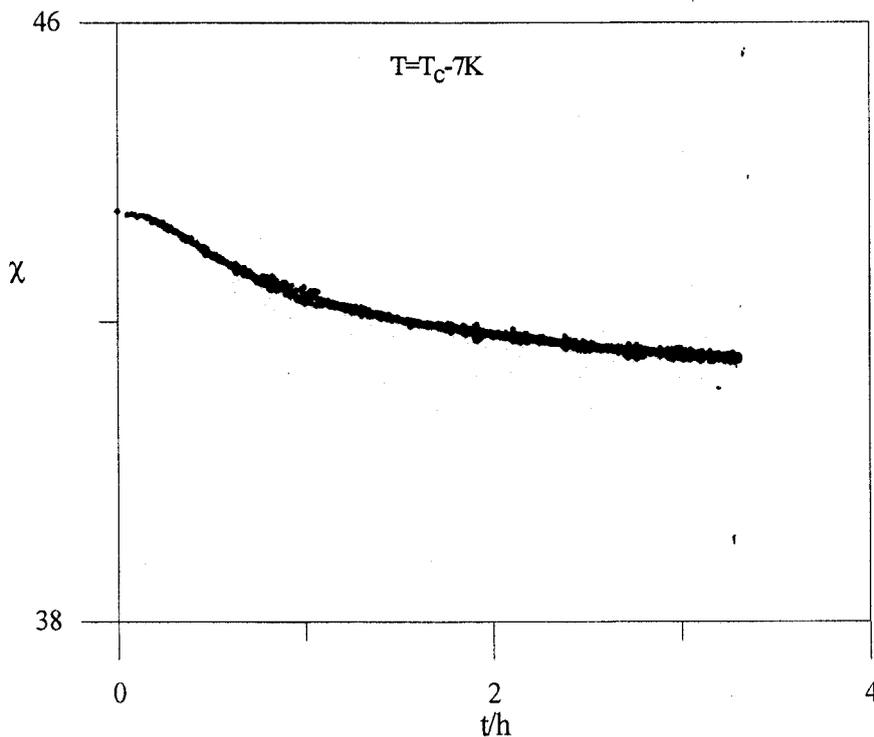


FIGURA 73 Variación de la susceptibilidad de un cristal de Rb_2CoCl_4 en el tiempo a temperatura constante. La experiencia se realizó en la fase conmensurable del cristal. No se observa el valor de equilibrio en las tres horas que dura la experiencia.

En la figura 73, se presenta una experiencia realizada en la muestra de Rb_2CoCl_4 , a una temperatura de 7K por debajo de la transición inconmensurable-conmensurable. En ella se observa que la susceptibilidad no alcanza el valor de equilibrio en las tres horas que transcurren durante la experiencia. Esto es consecuente con nuestras experiencias anteriores pero está en desacuerdo con otras dos experiencias. Hamano *et al.*^[7] informaron que la susceptibilidad disminuía un 8% en la primera hora pero, después, permanecía en un valor constante; bien es cierto, que no mostraron ninguna gráfica de la experiencia, lo que impide observar

cómo relajaba la susceptibilidad, o determinar la precisión con la que se mantenía constante la susceptibilidad. Novotná *et al.*^[33] abundaron en esta experiencia y ajustaron los datos de la susceptibilidad a una exponencial. El tiempo de relajación de la exponencial resultó ser del orden de doscientos minutos, lo que supone, implícitamente, que nuestra experiencia debió alcanzar un valor estacionario.

Tras mejorar el dispositivo experimental con un programador de temperaturas *Eurotherm P818*, que ejerce un control automático sobre la temperatura de la muestra, fuimos capaces de mantener constante su temperatura durante doce días. El experimento se desarrolló de la siguiente forma. Partiendo de la fase normal, se enfrió el cristal a una velocidad aproximada de 3K h^{-1} . Tras sobrepasar la transición de fase inconmensurable-conmensurable, a unos 10K por debajo de ésta, se interrumpió el enfriamiento y se mantuvo constante la temperatura durante *doce días*. En este tiempo, la susceptibilidad, como veremos, relajó, *sólo*, un 5%, pero no llegó al estado de equilibrio. Para determinar este, cuando pasaron los doce días se reanudó el enfriamiento del cristal hasta 140K, finalmente, se calentó, de nuevo, el cristal hasta la fase normal. De esta forma se determina, indirectamente, el valor de equilibrio de la susceptibilidad puesto que se presupone que la curva de calentamiento lo es de equilibrio.

En la figura 74, se presenta el resultado de toda la experiencia descrita en el párrafo anterior. Como se observa en la figura, la susceptibilidad dista mucho de haber alcanzado el valor de equilibrio después de los doce días de la experiencia de relajación. Otros hechos son muy significativos en esta figura. Primero, la susceptibilidad no aumenta después de que se renueve el enfriamiento. Esto es contradictorio con las experien-

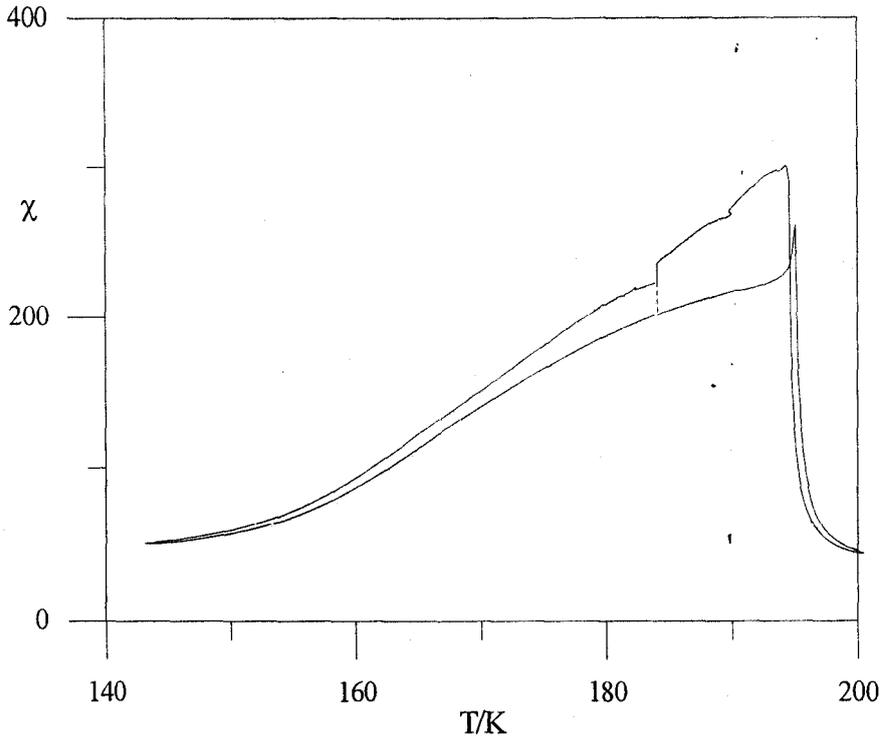


FIGURA 74 Experiencia realizada en el Rb_2ZnCl_4 para observar la relajación de la susceptibilidad en la fase conmensurable. La muestra se enfrió, se paró la temperatura en 185K, Trece días después se volvió a enfriar y posteriormente se calentó.

cias de Novotná *et al.*^[33] que observaron que la susceptibilidad aumentaba cuando se reanudaba el proceso de enfriamiento, de forma bastante similar a lo que se observa en la figura 49 de la página 189.

El segundo hecho significativo es la presencia de un pequeño pico en la curva de calentamiento. Este pico es parecido, aunque mucho menor, que el que aparece en la primer experiencia realizada sobre esta misma muestra (véase, por ejemplo, la figura 27 de la página 128) y pudiera tratarse de un efecto de memoria^[34] puesto que lo normal, en este

tipo de cristales, es que la susceptibilidad disminuya continuamente en la transición de fase. A parte de este efecto, no hemos podido observar ningún otro que haga pensar que el sistema posee memoria dieléctrica en estas condiciones.

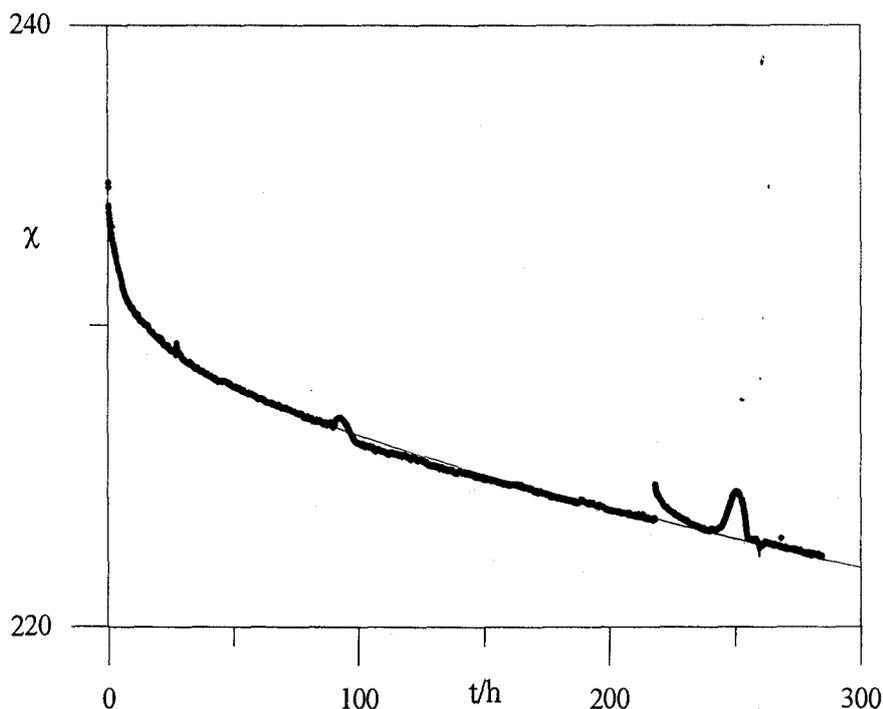


FIGURA 75 Experiencia de relajación en el Rb_2ZnCl_4 . La temperatura de trabajo es 185K, los puntos relajan como una combinación lineal de exponenciales (línea en la figura) que no llega a alcanzar el valor de equilibrio en el tiempo que duró la experiencia. Las anomalías respecto de la línea base se deben a pequeñas desviaciones en el control de la temperatura. Sólo están dibujados uno de cada cinco puntos experimentales.

En la figura 75, se muestra la experiencia de relajación isoterma. Aparentemente, la relajación es exponencial y, desde luego, no llega al estado de equilibrio. En una interpretación ortodoxa de los datos experimentales, lo más conveniente sería determinar los parámetros, α y τ , del siguiente ajuste:

$$\chi - \chi_{\infty} \propto e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha}} \quad (6.5)$$

Realmente, esta expresión se justifica desde un punto de vista experimental pero no teórico. De hecho, sólo supone que existen diferentes mecanismos en el proceso de relajación que hacen que esta no sea una exponencial pura, sino una mezcla de exponenciales con un resultado medio que puede representarse por la ecuación (6.5).

En nuestra opinión, mejor sería abordar directamente el problema, asumiendo la existencia de diversos mecanismos de relajación, y que el comportamiento de la susceptibilidad es de la forma:

$$\chi - \chi_{\infty} = \sum_{i=1}^N a_i e^{-t/\tau_i} \quad (6.6)$$

Desde un punto de vista teórico, en esta expresión pueden existir cualquier número de sumandos y los valores de a_i y τ_i pueden ser arbitrarios.

Ahora bien, al trabajar con datos experimentales, el análisis de la ecuación (6.6) varía radicalmente. Al durar la experiencia unas trescientas horas, sólo podemos identificar tiempos de relajación que, como máximo, sean de este orden de magnitud. En efecto, mecanismos con un tiempo de relajación mucho mayor que la duración de la experiencia contribuirían como una constante en (6.6) y sólo producirían un error en la determinación del valor de equilibrio.

Por otra parte, el número de mecanismos que pueden identificarse en la ecuación no es ilimitado. Las posibilidades experimentales sólo permiten identificar, tiempos de relajación que difieran, aproximadamente, en un orden de magnitud. La idea es sencilla, si un mecanismo tiene un tiempo de relajación τ_i , sólo contribuye a la relajación cuando $t \sim \tau_i$, ya que para $t \gg \tau_i$ la exponencial es cero, mientras que para $t \ll \tau_i$ la exponencial es la unidad y contribuye como una constante.

Para identificar los mecanismos que intervienen en la relajación de la susceptibilidad empezamos por estudiar los últimos datos de la experiencia. Como se observa en la figura 75, si la susceptibilidad no llega a un valor estacionario en 300h de experiencia es porque existe algún fenómeno cuyo tiempo de relajación sea de este orden. En este tiempo, todos los mecanismo con tiempos de relajación menores ya han desaparecido. En la figura 76, se presenta, en escala semilogarítmica, los datos del exceso de susceptibilidad, definido como $\chi - \chi_\infty$, en el que el valor de equilibrio de la susceptibilidad se determina a partir de la curva de calentamiento (véase la figura 74). Para tiempos mayores de 100h, los puntos experimentales obedecen, casi a la perfección, una ley de relajación puramente exponencial, que se dibuja por una línea en la figura. En la tabla III, se presentan los datos de este ajuste en la fila correspondiente al mecanismo número uno. Sin lugar a dudas, en este rango la relajación es una exponencial pura.

El valor del tiempo de relajación de esta exponencial, 1170h (aproximadamente cincuenta días) es el responsable de que la susceptibilidad no haya alcanzado su valor de equilibrio. Por otra parte, un resultado de este orden de magnitud era de esperar tras el estudio dinámico anterior.

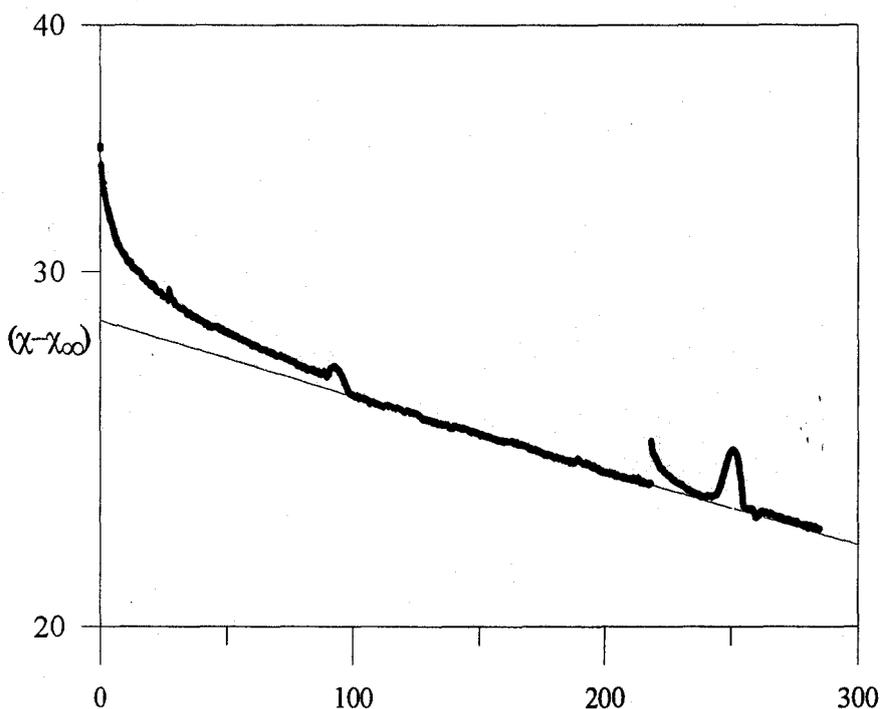


FIGURA 76 Ajuste exponencial de los datos de la susceptibilidad en una experiencia de relajación en el Rb_7ZnCl_4 . El ajuste se realiza en el rango de 100h-200h y permite determinar el tiempo de relajación mayor.

Para identificar los siguientes mecanismos usamos un método exhaustivo. Primero se resta de la susceptibilidad el valor del primer mecanismo. Es decir calculamos:

$$\tilde{\Delta\chi} = \chi - \chi_{\infty} - a_1 e^{-t/\tau_1} \quad (6.7)$$

Evidentemente, para tiempos del orden de 100h esta función ya ha alcanzado un valor estacionario, cero. Sin embargo, se observa que la forma en que decae hasta este valor es exponencial y que, por tanto, puede iden-

tificarse un segundo tiempo de relajación, que aparece en la tabla III en la fila número dos. Siguiendo este razonamiento pudimos determinar otros tres tiempos de relajación. La suma de las cinco contribuciones se representa en la figura 75 por una línea. El ajuste entre los puntos experimentales y la contribución de las cinco exponenciales es bueno: la diferencia entre el comportamiento teórico y los datos experimentales nunca es mayor del 0.5%, salvo en las anomalías.

Desde nuestro punto de vista, el mecanismo más importante es, por supuesto, el de vida más larga. Este es el tiempo que ha de ser comparado con otras experiencias. No nos parece acertado compararlo con las experiencias de Novotná *et al.*^[33] ni con la de Hamano *et al.*^[7] ya que estas, como ya hemos señalado, se limitan a una hora. Sí se pueden comparar con la experiencia de Mashiyama *et al.*^[30] en el K_2ZnCl_4 . Como también hemos descrito en el capítulo I, los autores de esta experiencia no identifican los mecanismos de relajación sino que estudian el comportamiento global (6.5) con un exponente $\alpha=0.5$. De todas formas, podemos estimar el tiempo de relajación del proceso gracias a la duración del experimento

Mecanismo	t(h)	Puntos	a	τ (h)	r^2	σ^2
1	100-200	6000	28.4	1170	0.996	$2.3 \cdot 10^{-6}$
2	50-80	1800	2.2	50	0.95	0.0014
3	10-20	600	1.5	10	0.91	0.008
4	2-4	90	1.5	4.7	0.96	0.00023
5	0.5-1	30	3.8	0.13	0.94	0.03

TABLA III Ajuste de los datos de la experiencia de relajación realizada en el cristal $RbZnCl_4$ a una combinación lineal de exponenciales (6.6). El resultado global del ajuste, que se representa en la figura 74 difiere de los datos experimentales en un 0.5% como máximo.

(200h). De momento, ya es significativo que la diferencia entre los tiempos de relajación sea de medio orden de magnitud; esto significa que la temperatura desempeña un papel importante en este proceso, recordemos que las experiencias en el K_2ZnCl_4 se realizan a 400K mientras que las de Rb_2ZnCl_4 se realizan a 200K. No parece lógico asumir, que la diferencia del mecanismo de relajación se deba a la sustitución del potasio y por el rubidio.

Nuestra experiencia sobre el Rb_2ZnCl_4 y la realizada por Mashiyama *et al.* permite estimar el orden de magnitud de la barrera de potencial que se salva en el proceso de relajación. Lo lógico es suponer que la relajación se debe al movimiento de paredes de dominio en la fase conmensurable. Este movimiento no es libre; de lo contrario, éstas desaparecerían en poco tiempo y la susceptibilidad alcanzaría el valor de equilibrio. La movilidad de las paredes se ve dificultada, probablemente, por defectos del cristal, y tienen que superar una barrera de potencial para continuar la deriva o, incluso, desaparecer. Nuestras experiencias sugieren que la probabilidad de salto de la barrera depende de la temperatura: la agitación térmica favorece el salto de la barrera por lo que el mecanismo está activado térmicamente; es decir la probabilidad de éxito del salto de la barrera de energía, E , es proporcional a:

$$W \propto e^{-E/k_B T} \quad (6.8)$$

El tiempo de relajación es inversamente proporcional a esta probabilidad, y por tanto:

$$\tau \propto e^{E/k_B T} \quad (6.9)$$

Si, como hemos dicho, el cambio del potasio por el rubidio no altera el valor de la barrera de energía podemos estimar su valor comparando nuestros datos con los de Mashiyama. En efecto se obtiene:

$$E = \ln \frac{\tau_{KZC}}{\tau_{RZC}} \left(\frac{1}{T_{KZC}} - \frac{1}{T_{RZC}} \right)^{-1} \sim 600K \sim 5 \times 10^{-2} eV \quad (6.10)$$

lo que representa, *tan sólo*, una estimación del valor de la barrera de potencial.

Novotná *et al.*^[27] en su estudio de la permitividad del Rb_2ZnCl_4 en la fase conmensurable, llegaron a la conclusión de que sus propiedades no podían explicarse en función de un potencial de interacción entre paredes de dominio sino que debía ser fuertemente dependiente del potencial creado por los defectos. El estudio del espectro dieléctrico en función de la temperatura permitió ajustar los datos de la frecuencia de relajación[†] a una ley del tipo (6.9), obteniéndose un valor de la energía de activación de 2000K. Este resultado representa tres veces más que el obtenido por nosotros; teniendo en cuenta las aproximaciones que hemos realizado podemos estimar el dato como aceptable.

La relación entre el proceso de relajación y las paredes de dominio se refuerza con una experiencia, adicional, realizada en el Rb_2CoCl_4 en las cercanías de la transición de fase inconmensurable-conmensurable. Esta experiencia se realizó en la zona de coexistencia (zona II de la figura

†. La frecuencia de relajación es la frecuencia a la que se obtienen mayores pérdidas dieléctricas.

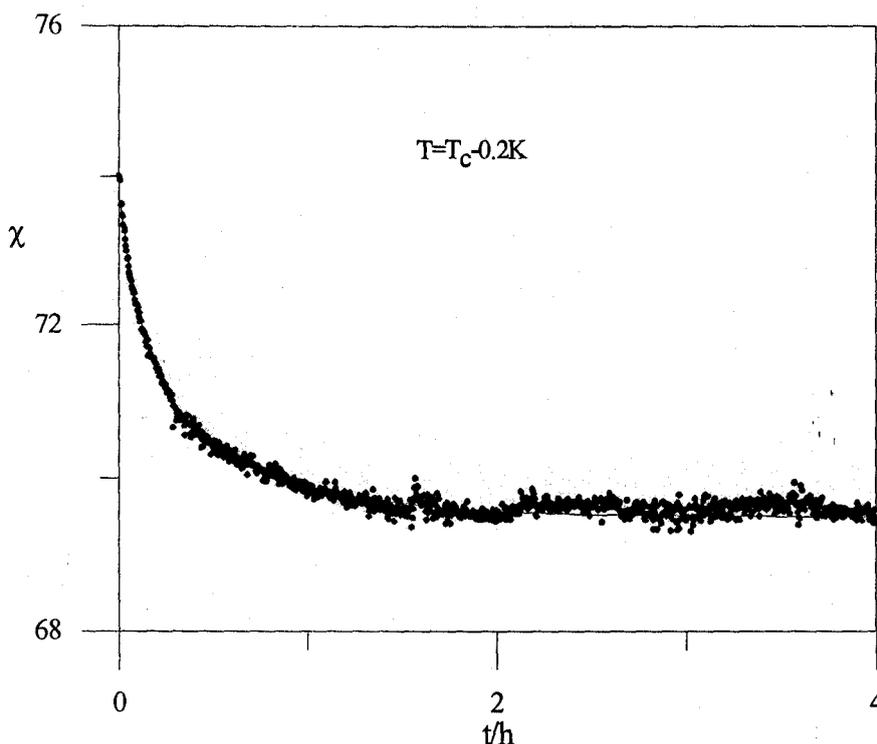


FIGURA 77 Variación de la susceptibilidad del cristal de Rb_2CoCl_4 a temperatura constante en función del tiempo. La experiencia está realizada en las cercanías del pico de la susceptibilidad. La línea representa el ajuste de los puntos a una combinación lineal de dos exponenciales. La diferencia entre los puntos y el ajuste es siempre menor del 0.5%.

57 de la página 206). En la figura 77, se muestran los datos de esta experiencia. Se observa que se alcanza un valor estacionario a dos horas de experiencia. Esto se debe a que, en esta zona debe existir una densidad de paredes de dominio en equilibrio ya que la fase conmensurable aún no es estable: es por esto que el equilibrio se alcanza rápidamente. En la tabla IV, se presentan los datos del ajuste de la relajación a una exponencial doble.

Mecanismo	t/h	Puntos	a	τ/h	r^2	σ^2
1	0.4-4	116	2.13	0.6	0.88	0.005
2	0-0.2	60	2.15	0.12	0.98	0.005

TABLA IV *Tiempos de relajación identificados en la experiencia realizada con Rb_2CoCl_4 en las cercanías de la transición de fase. La combinación de ambos mecanismos representa la relajación de la susceptibilidad con un error relativo máximo del 0.5%.*

Conclusiones

- Se han mejorado las posibilidades experimentales de un calorímetro de conducción construido previamente. Las mejoras permiten ampliar el rango de medida del equipo hasta la temperatura del nitrógeno líquido (75K). Se ha optimizado el control automático de la experiencia con la incorporación de un sistema informático que permite, además de controlar la experiencia, observar, en tiempo real su curso.

También se ha diseñado un dispositivo eléctrico que, controlado de forma electrónica permite realizar experiencias de relajación isoterma, de larga duración, en el calorímetro.

En otro dispositivo experimental, una célula dieléctrica, se ha mejorado, también, el sistema de adquisición de datos que ahora permite una visión de la experiencia en tiempo real. Se ha diseñado, en esta célula, un dispositivo para determinar el orden de magnitud del gradiente térmico de la muestra en una experiencia de enfriamiento o calentamiento.

- Se ha medido y estudiado el calor específico de los cristales incommensurables Rb_2ZnCl_4 y Rb_2CoCl_4 en regímenes de calentamiento y enfriamiento y en las cercanías de la transición de fase incommensurable-commensurable. Hemos analizado, por primera vez, el calor específico de esta transición en base a la teoría fenomenológica de Landau.

Los datos experimentales parecen confirmar que el exponente crítico del calor específico es -1 . El coeficiente de proporcionalidad se ha establecido que es mucho menor que la unidad, tal y como se espera en la teoría fenomenológica. Estos dos factores nos permiten reanalizar la anomalía de calor específico, y sugerir que su forma aguda puede deberse al comportamiento crítico y no, simplemente, a la presencia de calor latente, tal y como se había interpretado hasta ahora. Todo este análisis ha sido posible por la unión de dos factores: de una parte la gran sensibilidad de nuestros equipos experimentales, de otra parte la gran cantidad de puntos experimentales que permiten obtener nuestros equipos. El aumento de los datos experimentales redunda en un mejor tratamiento estadístico de éstos y, finalmente, en la determinación del comportamiento crítico.

- Se han medido las anomalías de susceptibilidad dieléctrica y calor específico *simultáneamente*, enfriando y calentando. Ésto ha permitido determinar, sin ambigüedad el rango de coexistencia de las fases incommensurable y commensurable. Además, el estudio, simultáneo, de las divergencias de la susceptibilidad y el calor específico ha reforzado la conclusión anterior.
- Se ha utilizado el calorímetro como un dispositivo de *análisis térmico diferencial* de gran sensibilidad ($100\mu\text{W}$ de resolución) y se ha puesto de manifiesto la existencia de un calor latente en la transición de fase incommensurable-commensurable. Esta medida demuestra, categóricamente, el carácter discontinuo de la transición de fase incommensurable-commensurable, tanto en regímenes de enfriamiento como de calentamiento. El calor latente ha resultado ser una magnitud pequeña (0.016Jg^{-1}), lo que justifica que no se hubiese determinado, experimentalmente, hasta ahora. Además, se ha comparado este valor con las predicciones teóricas, obteniéndose un acuerdo aceptable.
- Se ha medido la anomalía de susceptibilidad y, *simultáneamente*, el flujo de calor desarrollado por la muestra durante la transición de fase. Estas medidas han servido, también, para confirmar el rango de coexistencia de las fases.

- Se ha medido la influencia de un campo eléctrico moderado, 500Vcm^{-1} como máximo, sobre el calor latente y la susceptibilidad de la transición de fase inconmensurable-conmensurable. Se ha observado que el campo eléctrico tiende a aumentar al calor latente de la transición y a disminuir el rango de coexistencia de las fases por lo que se puede decir que aumenta su carácter discontinuo. Además, desde un punto de vista dieléctrico, la transición cambia radicalmente al verificarse una disminución brusca de la susceptibilidad durante la transición, en lugar del aumento progresivo que se observa a campo nulo.
- Se han observado reorganizaciones anómalas en la fase conmensurable del cristal Rb_2ZnCl_4 purificado. Estas anomalías se han relacionado con el comportamiento dieléctrico del cristal y se ha comprobado que este posee una *memoria dieléctrica* persistente en relación a ellas. El origen de esta anomalía es, probablemente, ferroelástico y, quizá, marque la presencia de una transición de fase. Este comportamiento parece que está enmascarado en los cristales no purificados por lo que los defectos pueden impedir o modificar esta hipotética transición.
- Se ha estudiado la influencia de la adición de impurezas sobre las anomalías dieléctrica y térmica de estos cristales concluyéndose que los defectos tienden a matizar la transición y hacerla más continua.
- Se ha estudiado la metaestabilidad de la susceptibilidad dieléctrica en la fase conmensurable del cristal Rb_2ZnCl_4 . Se ha caracterizado el mecanismo de relajación de este cristal como un mecanismo complejo en el que se pueden identificar, al menos, cinco tiempos de relajación diferentes. El mayor de todos, último responsable de las metaestabilidad de esta propiedad, se ha estimado en cincuenta días. La comparación de nuestros datos con los anteriormente publicados ha permitido estimar el valor de la barrera de potencial que deben superar las paredes de dominio en la fase conmensurable: su valor se ha establecido en 600K.

- También se ha estudiado la metaestabilidad del cristal Rb_2CoCl_4 en la fase conmensurable. Para ello se ha utilizado un *método dinámico* en que se ha caracterizado la susceptibilidad dieléctrica como función de la velocidad de enfriamiento de la experiencia. Se ha comprobado, indirectamente, la gran estabilidad del *tail* dieléctrico en esta fase al estimarse que la velocidad necesaria para su desaparición es del orden de 10^{-5}Kh^{-1}

APÉNDICE A *Relación entre el modelo de paredes de dominio y el potencial de Landau*

El modelo fenomenológico de paredes de dominio interaccionantes con un potencial repulsivo propone una energía libre por unidad de volumen igual a:

$$f = \frac{1}{h} \left(E_1 + \frac{\Gamma}{2} e^{-\frac{h}{r_c}} \right) \quad (A.1)$$

Como hemos señalado, esta energía libre puede introducirse *ad hoc* para estudiar las propiedades de la transición de fase inconmensurable-conmensurable en las cercanías de T_c .

Sin embargo, a la ecuación (A.1) puede llegarse a partir los resultados de la teoría de Landau. En efecto, si consideramos los desarrollos asintóticos de las funciones elípticas completas:

$$K(k) = \log \frac{4}{k} \quad (A.2)$$

$$E(k) = 1 + \frac{k^2}{2} \left(\log \frac{4}{k} - \frac{1}{2} \right) \quad (A.3)$$

y los introducimos en las ecuaciones (1.27) y (1.29) se llega a:^[6]

$$f = \sigma \rho^2 q \left(-1 + \frac{2 \zeta}{\pi q_0} \left(1 + 4e^{-\pi \zeta / q} \right) \right) \quad (A.4)$$

Esta ecuación va a permitir relacionar los coeficientes de la teoría de Landau con las constantes del potencial del modelo de paredes de dominio interaccionantes (A.1). En primer lugar, tratemos de identificar la variable independiente en (A.1) que es h ; es fácil hacer ver que esta variable está relacionada con q puesto que h es la distancia entre dos paredes de dominio mientras que q es el número de ondas de la onda de modulación en la fase inconmensurable (véase la ecuación (1.27)). El periodo de la estructura es entonces:

$$l = \frac{2\pi}{q} \quad (A.5)$$

pero en cada periodo representa dos paredes de dominio, la primera situada en un extremo y la siguiente situada en un semiperiodo. De forma que la distancia entre dos paredes de dominio es:

$$h = \frac{l}{2} = \frac{\pi}{q} \quad (A.6)$$

Una vez relacionada la variable independiente de (A.1) con la teoría de Landau hemos de identificar el resto de constantes. Es evidente que E_1 será el término no exponencial que aparece en la expresión (A.4):

$$E_1 = \sigma \rho^2 \pi \left(-1 + \frac{2\zeta}{\pi q_0} \right) \quad (A.7)$$

En esta ecuación, la temperatura se introduce a través de ζ cuya definición es (véase la ecuación (1.22)):

$$\zeta = \sqrt{\frac{2\alpha'}{\delta k^2} \rho^4} \quad (A.8)$$

Introduciendo esta expresión en (A.7) se deduce que:

$$E_1 = \pi \sigma \rho^2 \left(\frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{2\alpha' \rho^2}{\delta} \frac{1}{q_0}} - 1 \right) \quad (A.9)$$

y recordando el valor de ρ^2 :

$$\rho^2 = -\frac{\alpha}{2\beta} \quad (A.10)$$

se puede obtener el valor de A:

$$A = -\frac{dE_1}{dT} = -\frac{dE_1 d\rho^2}{d\rho^2 dT} = \frac{\pi \sigma \alpha_T}{\beta} \quad (A.11)$$

donde:

$$\alpha_T = \frac{d\alpha}{dT} \quad (A.12)$$

De la misma forma se puede identificar el coeficiente de la exponencial y determina que:

$$\Gamma = 2\sigma\rho^4 \sqrt{\frac{2\alpha'}{\delta q_0}} \quad (A.13)$$

Si consideramos el punto de transición como aquel que hace $E_1=0$, se deduce de (A.7) el valor de ζ_c :

$$\zeta_c = \frac{\pi}{2}q_0 \quad (A.14)$$

En la expresión del potencial (A.4) aparece la exponencial $e^{-\zeta h}$, sin embargo como la expresión se obtuvo como un desarrollo en serie de potencias alrededor del punto de transición es posible sustituir el valor de ζ por su valor en la transición, ζ_c , que es el que hemos calculado en (A.14). De esta forma podemos deducir finalmente que:

$$r_c = \frac{1}{\zeta} \sim \frac{1}{\zeta_c} \sim \frac{2}{\pi q_0} \quad (A.15)$$

APÉNDICE B *Influencia de la temperatura en los coeficientes del potencial*

En el apéndice anterior hemos estudiado la relación entre los coeficientes del potencial fenomenológico de Landau (1.15) y la expresión del potencial de un sistema de paredes de dominio interaccionantes (A.1). Los coeficientes de este potencial se han descrito como funciones de los coeficientes del potencial de Landau lo cual permite escribir, formalmente:

$$f = \frac{1}{h} \left(A(\alpha_T, \beta, \dots) (T_c - T) + \frac{\Gamma(\alpha_T, \beta, \dots)}{2} e^{\frac{h}{r_c(\alpha_T, \beta, \dots)}} \right) \quad (B.1)$$

De acuerdo con la teoría de Landau los coeficiente del potencial son constantes salvo el coeficiente del término cuadrático (α) que depende de la temperatura pero de forma que su derivada (α_T) sí puede considerarse constante. Esta hipótesis es la que permite proponer que los coeficientes del potencial (B.1) son, a su vez, constantes. Con esta hipótesis hemos estado trabajando hasta ahora y así hemos calculado el valor de la discontinuidad entropía en el punto de transición.

Realmente, esta hipótesis necesita ser verificada y es necesario calcular la influencia de una variación de los coeficientes del potencial en el cálculo de la discontinuidad de la entropía. Para ello vamos a suponer que todos los coeficientes de (B.1) y vamos a calcular la influencia de su variación con la temperatura en el valor del cambio de entropía del punto de transición:

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_h \Big|_{h=h_c} = \frac{1}{h_c} \left(A - e^{-h_c/r_c} \left(\frac{1}{2} \frac{d\Gamma}{dT} + \frac{\Gamma_c}{2} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{r_c} \right) h_c \right) + \right) \quad (B.2)$$

Usando las expresiones de Γ y r_c calculadas en el apéndice anterior ((A.13) y (A.15)) se pueden calcular sus derivadas y evaluarlas en el punto de transición. Entonces, se deduce que:

$$s = \frac{A}{h_c} \left(1 - e^{-h_c/r_c} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{h_c}{r_c} \right) + \right) \quad (B.3)$$

siempre hemos considerado que la distancia entre paredes de dominio (h_c) era mucho mayor que su longitud de interacción (r_c) por lo que:

$$\frac{h_c}{r_c} \gg 1 \quad (B.4)$$

En esta hipótesis:

$$e^{-h_c/r_c} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{h_c}{r_c} \right) \rightarrow 0 \quad (B.5)$$

con lo que la entropía vale:

$$s = \frac{A}{h_c} \quad (B.6)$$

APÉNDICE C *Índice de Referencias*

-
- [1] Strukov, B.A., y A.P. Levanyuk, *Principios de Ferroelectricidad*, Ed. Universidad Autónoma de Madrid, 1988
 - [2] Cummnis, H.Z., *Physics Reports*, **185**(1990),p211.
 - [3] Levanyuk, A.P., *General ideas about incommensurate phases in Incommensurate Phases in Dielectrics Vol. I*, edited by R. Blinc and A.P. Levanyuk in North-Holland Publishers, 1987.
 - [4] Ishibashi, Y., *Phenomenology of Incommensurate Phases in the A₂BX₄ Family*, in *Incommensurate Phases in Dielectrics Vol. II*, edited by R. Blinc and A.P. Levanyuk in North-Holland Publishers, 1987.
 - [5] Tolédano, J.-C., y Tolédano, P., *The Landau Theory of Phase Transitions*. World Scientific Eds., Singapore, 1987.
 - [6] Sannikov, D.G., *Phenomenological theory of the incommensurate-commensurate phase transition in Incommensurate Phases in Dielectrics Vol. I*, edited by R. Blinc and A.P. Levanyuk in North-Holland Publishers, 1987.
 - [7] Hamano, K., Y. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema, S. Hirotsu, *Journal of the Physical Society of Japan*, **49**(1980),p2278.
 - [8] Bak, P., y V.J. Emery, *Physical Review Letter*, **36**(1976),p978

-
- [9] Lajzerowicz, J., A.P. Levanyuk, S. A. Minyukov, *Physical Review B*, **54**,1996,p12073
- [10] Haga, H., R. Nozaki, Y. Shiozaki, y K. Ema, *Journal of the Physical Society of Japan*, **64**(1995),p4258
- [11] López-Echarri, A., M.J. Tello, P. Gilli, E.H. Bocanegra, y J. Fernández, *Ferroelectrics*, **26**(1980),p695
- [12] Chaudhuri, B.K., K. Nomoto, T. Atake y H. Chihara, *Physics Letters*, **79A**(1980),p361
- [13] Strukov, B.A., J. Kobayashi, Y. Uesu, *Ferroelectrics*, **64**(1985),p57
- [14] Sawada, S., Y. Shiroishi, y A. Yamamoto, *Ferroelectrics*, **21**(1978), p413
- [15] Wada, M., A. Sawada y Y. Ishibashi, *Journal of the Physical Society of Japan*, **50**(1981),p531
- [16] Gesi, K., *Journal of the Physical Society of Japan*, **59**(1990),p1117
- [17] Levstik, A., Prelovsek, P. Filipic, C. y Zeks, B., *Physical Review B*, **25**(1982),p3416
- [18] Unruh, H.-G., *Ferroelectrics*, **53**(1984),p319
- [19] Martín, J.M., J. del Cerro, S. Ramos, *Ferroelectrics*, **185**(1996),p253
- [20] Strukov, B.A., Y. Uesu, y V.M. Arutiunova, *Pis'ma v Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **35**(1982),p424
- [21] Shimizu, F., H. Suzuki, T. Yamaguchi, S. Sawada, *Journal of the Physical Society of Japan*, **57**(1988),p1466
- [22] Smutný, F., P. Vaněk, B. Brezina, *Ferroelectrics*, **79**(1988), p315
- [23] Strukov, B.A., *Phase Transitions*, **15**(1989),p143
- [24] Hamano, K., *Thermal hysteresis phenomena in incommensurate systems in Incommensurate Phases in Dielectrics Vol. I*, edited by R. Blinc and A.P. Levanyuk in North-Holland Publishers, 1987
- [25] Novotná, V., H. Kabelka, J. Fousek, P. Vanek, H. Warhanek, *Ferroelectrics*, **140**(1993),p163

-
- [26] Janovec, V., G. Godefroy y L. R. Godefroy, *Ferroelectrics*, **53**(1984), p333
- [27] Novotná, V., H. Kabelka, J. Fousek, M. Havránková, y H. Warhanek, *Physical Review B*, **47**(1993), p11019
- [28] Hamanao, K., H. Sakata, K. Yoneda, K. Ema y S. Hirotsu, *Phase Transitions*, **11**(1988), p279
- [29] Deguchi, K., Y. Okada, H. Fukunage y E. Nakamura, *Journal of the Physical Society of Japan*, **56**(1984), p208
- [30] Mashiyama, H. y H. Kasatani, *Japanese Journal of Applied Physics*, **24**(1985)Supplement 24-2, p807
- [31] Niquet, G., M. Maglian, A. Guldry, V. Sigoillot, *Journal de Physique I, France*, **4**(1994), p1173
- [32] Zhang, G., S.L. Qui, M. Dutta, y H.Z. Cummins, *Solid State Communications*, **55**(1985), p275
- [33] Novotná, V., J. Fousek, J. Kroupa, y K. Hamano, *Solid State Communications*, **77**(1991), p821
- [34] Folcia, C.L., M.J. Tello, J.M. Pérez-Mato, *Physical Review B*, **36**(1987), p7181
- [35] Vlokh, O.G., B.V. Kaminskii, A.V. Kitik, *Fiz.Tverd.Tela*, **29**(1987), p2215
- [36] Fousek, J., J. Kroupa, y J. Chapelle *Solid State Communications*, **63**(1987), p769
- [37] Kroupa, J. y J. Fousek, *Japanese Journal of Applied Physics*, **24**(1985), Supplement 24-2, p787
- [38] Novotná, V., J. Fousek, J. Kroupa, K. Hamano, M. Havránková, *Solid State Communications*, **83**(1992), p101
- [39] Mashiyama, H., S. Tanisaki, y K. Hamano, *Journal of the Physical Society of Japan*, **50**(1981), p2139
- [40] Mashiyama, H., S. Tanisaki, y K. Hamano, *Journal of the Physical Society of Japan*, **51**(1982), p2538
- [41] Blinc, R., P. Prelovsek, V. Rutar, J. Seliger, y S. Zumer, *Experimental observations of incommensurate phases in Incommensurate Phases in Dielectrics Vol. I*, edited by R. Blinc and A.P. Levanyuk in North-Holland Publishers, 1987

-
- [42] Blinc, R. P. Prelovsek, A. Levstik, y C. Filipic, *Physical Review B*, **29**(1984),p1508
- [43] Bestgen, H., *Solid State Communications*, **58**(1986),p197
- [44] Tsuda, K., N. Yamamoto, y K. Yagi, *Journal of the Physical Society of Japan*, **57**(1988),p2057
- [45] Lajzerowicz, J. y A.P. Levanyuk, *Physical Review B*, **49**(1994), p15475
- [46] Deguchi, K., Y. Okada, H. Fukunaga, y E. Nakamura, *Journal of the Physical Society of Japan*, **56**(1987),p208
- [47] del Cerro, J., S. Ramos y J.M. Sánchez-Laulhe, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **20**(1987),p612
- [48] del Cerro, J. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, **20**(1987), p609
- [49] Gallardo, M.C., J. Jiménez, J. del Cerro, *Review of Scientific Instruments*, **66**(1995) p 5288
- [50] Gallardo, M.C., J. Jiménez, J. del Cerro, E.K.H. Salje, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8**(1996),p83
- [51] Gallardo, M.C., J. Jiménez, M. Koralewski, J. del Cerro, *Journal of Applied Physics*, **81**(1997),p2584
- [52] Itoh, K., A. Hinasada, H. Matsunaga, E. Nakamura, *Journal of the Physical Society of Japan*, **52**(1983),p664
- [53] Haga, H., A. Onodera, Y. Shiozaki, K. Ema, y H. Sakata, *Journal of the Physical Society of Japan*, **64**(1995),p822
- [54] López-Echarri, Á., Tesis doctoral. Universidad de Bilbao 1979
- [55] Nomoto, K., T. Atake, B.K. Chaudhuri, H. Chihara, *Journal of the Physical Society of Japan*, **52**(1983),p3475
- [56] Ishibashi, Y., *Journal of the Physical Society of Japan*, **51**,4(1982),p1220
- [57] Sannikov, D.G., y V.A. Golovko, *Soviet Physics Solid State*, **26**,4(1984),p678
- [58] Aiki, K. K. Hukuda, H. Koga, y T. Kobayashi, *Journal of the Physical Society of Japan*, **28**(1970), p389

-
- [59] Dénoyer, F. *Physical Properties and Thermodynamics Behaviour of Minerals*. Edited by E.K.H. Salje, in NATO ASI Series: Serie C, Volumen 225
- [60] Müller, V., J. Fousek, M. Havránkova, y U. Straube, *Ferroelectrics*, **157**(1994),p33
- [61] Fousek, J., J. Kroupa, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **21**(1988),5483
- [62] Sveleba, S., V. Zhmurko, V. Kapustianik, I. Polovinko, y Z. Trybula *Physica Status Solidi*, **140**(1993)p573
- [63] Ema, K., T. Kato, y K. Hamano, *Journal of the Physical Society of Japan*, **53**(1984),807
- [64] Kolomeisky, E.B., A.P. Levanyuk, A.S. Sigov, *Ferroelectrics*, **104**(1990), p195. Defectos.

APÉNDICE D *Índice de figuras*

CAPÍTULO I *Introducción*

- FIGURA 1** *Modelo de dos redes cuadradas entrelazadas. Los elementos de simetría del sistema son un eje de rotación 4 vertical y cuatro planos de reflexión correspondientes a los lados y diagonales de los rectángulos. 24*
- FIGURA 2** *Modelo de la figura 1 después de un desplazamiento vertical de todos los átomos de la subred blanca respecto de los de la negra. 24*
- FIGURA 3** *Distorsión de una estructura simétrica por la aparición de una onda de desplazamiento de longitud de onda igual a dos veces el periodo de la red. Aunque la subred negra se modula en la dirección horizontal la estructura es periódica: la celda sombreada se repite indefinidamente en las dos direcciones del plano. 26*

- FIGURA 4** *Distorsión de una estructura simétrica por la aparición de una onda incommensurable con el parámetro de la red: la periodicidad de la subred negra (λ) es distinta de la de la subred blanca (a) y no existe ningún elemento de la estructura que se repita indefinidamente en las dos direcciones del plano. La línea fina representa la distorsión incommensurable mientras que la línea gruesa representa una onda con una longitud de onda commensurable ($\lambda=3a$) y próxima a la de la línea continua. 28*
- FIGURA 5** *La función $\phi(x)$ de la ecuación (1.25) para diferentes valores de k . El parámetro ζ se ha tomado como 0.022 que es el valor aproximado de este parámetro para el K_2SeO_4 . Arbitrariamente, se ha impuesto una fase nula para $x=0$. Para k próximo a 1, las zonas en las que varía ϕ representan paredes de dominio de espesor r_0 separadas por una distancia h . 45*
- FIGURA 6** *Comportamiento del calor específico en las cercanías de la transición incommensurable-commensurable para un cristal purificado de Rb_2ZnCl_4 . La experiencia se realizó en un calorímetro adiabático, en régimen de calentamiento. Tomado de Chaudhri et al.^[12] 63*
- FIGURA 7** *Medida del calor específico en el $(NH_4)_2BeF_4$ en régimen de enfriamiento y calentamiento. Tomada de Strukov et al.^[13] 65*
- FIGURA 8** *Comportamiento de la constante dieléctrica del cristal Rb_2ZnCl_4 sin purificar en la fase commensurable. En el recuadro se observan diferentes fenómenos de histéresis presentes en la transición de fase incommensurable-commensurable. Tomada de Hamano et al.^[7] 68*
- FIGURA 9** *Representación esquemática de cómo seis dominios ferroeléctricos se encuentran, formando una dislocación. La dislocación emigra hacia el borde del cristal, dejando a este en una fase commensurable. Tomado de Janovec et al.^[26] 71*

- FIGURA 10** *Medida de la constante dieléctrica en una experiencia de enfriamiento y calentamiento en un cristal de Rb_2ZnCl_4 purificado. Tomada de Novotná et al.^[27] 73*
- FIGURA 11** *Medida simultánea de la birrefringencia y la susceptibilidad en un cristal de Rb_2ZnCl_4 no purificado. Tomada de Fousek et al.^[36] 81*
- FIGURA 12** *Medida simultánea de birrefringencia y susceptibilidad en cristales de Rb_2ZnCl_4 . Desde A hasta D, la concentración de defectos disminuye, aumentando por tanto la calidad del cristal. 83*
- FIGURA 13** *Variación del 'misfit parameter' en función de la temperatura. La medida fue realizada por Mashiyama et al.^[39] sobre una muestra de Rb_2ZnCl_4 . Para la medida de φ se empleó la difracción de rayos X. 85*

CAPÍTULO II *Dispositivo experimental*

- FIGURA 14** *Esquema de una célula calorimétrica unidimensional. (A) es un bloque de gran capacidad térmica. (B) son dos conjuntos de fluxímetros. (C) son dos resistencias eléctricas. (D) son dos electrodos de plata entre los que se sitúa la muestra (E). El dispositivo se construye de forma que sea simétrico respecto del plano (O). 92*
- FIGURA 15** *Vista general del calorímetro de conducción usado en este trabajo. 94*

- FIGURA 16** *Distribución de temperaturas en el interior del calorímetro al disipar una potencia constante en los calentadores. En la situación inicial la temperatura del bloque y de la muestra es la misma; al disipar la potencia, esta diferencia de temperatura aumenta hasta que alcanza un valor estacionario, determinado por la resistencia del fluxímetro y la potencia disipada. Debido a la disposición simétrica del dispositivo, la temperatura de los extremos de la muestra, y por tanto la de toda ella, siempre coincide, de forma que el flujo de calor que la atraviesa es nulo. 97*
- FIGURA 17** *Esquema del control de medida del calor específico en el calorímetro de conducción. En el interior del calorímetro, F representa los fluxímetros, H los disipadores, T un termómetro de platino y E los electrodos. Su disposición en el dibujo es simbólica. 100*
- FIGURA 18** *Esquema del proceso de medida de calor específico (c) y susceptibilidad (χ). W es la potencia disipada en los calentadores, E₀ la respuesta de los fluxímetros antes o después de la medida y E_{máx} es la respuesta de los fluxímetros tras alcanzar el estado estacionario cuando se disipa la potencia en los calentadores. 102*
- FIGURA 19** *Diagrama de flujo del programa informático que controla la medida de calor específico. El programa se hizo en lenguaje C. 103*
- FIGURA 20** *Representación del curso de una transición de fase de primer orden.^[5] En la gráfica inferior se representa, en línea discontinua, la temperatura del bloque calorimétrico; en línea continua, la temperatura de la muestra: al llegar a la transición, esta se bloquea. En la gráfica superior se observa qué ocurre con la respuesta de los fluxímetros que es proporcional a la diferencia de las dos temperaturas. 106*
- FIGURA 21** *Esquema del dispositivo usado para mantener constante la temperatura de la muestra en el interior del calorímetro 111*

- FIGURA 22** *Esquema del dispositivo experimental para la medida de propiedades dieléctricas. 113*
- FIGURA 23** *Disposición del conjunto de termopares en la célula de medida de propiedades dieléctricas. El metal A es cromel y el metal B constantán. Las salidas de los termopares se dirigen a un nanovoltímetro. 114*
- FIGURA 24** *Esquema de la disposición de la célula dieléctrica y los aparatos necesarios para controlar la medida. 115*

CAPÍTULO III *Estudio del cristal $RbZnCl_4$*

- FIGURA 25** *Secuencia de transición del $RbZnCl_4$. La secuencia es característica de la familia A_2BX_4 . $A=Rb, Cs, K$; $B=Co, Zn, Se$; $X=Cl, Br, O$. Las temperaturas de transición se corresponden con las del $RbZnCl_4$. 119*
- FIGURA 26** *Curva de susceptibilidad para la primera experiencia realizada en el $RbZnCl_4$. Durante la transición la velocidad del barrido fue de $0.1K h^{-1}$ en condiciones de vacío. Fuera de la transición la velocidad aumenta a $3K h^{-1}$ y se realizó en atmósfera de nitrógeno seco. Nótese la gran histéresis entre la curva de calentamiento y de enfriamiento, así como las discontinuidades, en torno a 160K. 125*

- FIGURA 27** *Datos de la susceptibilidad (abajo) y calor específico (arriba) para la primera experiencia en RbZnCl_4 . Ambas medidas son simultáneas y se corresponden con las de la figura 26 salvo que el rango de temperaturas es ahora muy estrecho entorno a la transición para observar la anomalía de calor específico y la histéresis en el pico de la susceptibilidad. Los puntos negros corresponden a la experiencia de calentamiento y los huecos a la de enfriamiento. 128*
- FIGURA 28** *Inversa del exceso de susceptibilidad frente a la temperatura. Los puntos negros representan la curva de calentamiento y los huecos la de enfriamiento. 137*
- FIGURA 29** *Exceso relativo de calor específico frente a temperatura. Obsérvese que el valor de la anomalía no es muy significativo, a penas un 8% de variación respecto de la línea de base. La ley $(T-T_D)^{-1}$ ha de observarse en la fase incommensurable y se ha marcado con una flecha la zona donde se espera que se cumpla. Los puntos negros corresponden a la curva de calentamiento y los huecos a la de enfriamiento. 139*
- FIGURA 30** *Inversa del exceso de calor específico frente a la temperatura. Obsérvese cómo la dispersión experimental en los datos de calor específico se acentúa cuando se estudia su inversa. Los puntos negros corresponden a la experiencia de calentamiento y los huecos a la de enfriamiento. 140*
- FIGURA 31** *Datos experimentales del exceso de calor específico para la curva de calentamiento y el ajuste de los mismos a la ley de Curie. Obsérvese cómo la ley de Curie se cumple tanto en la cola de la transición como en casi toda la anomalía. En los últimos puntos es donde se produce el redondeo de la anomalía. 142*

- FIGURA 32** *Datos experimentales de la integral (3.20) para la curva de enfriamiento. Obsérvese como se disminuye la dispersión en la zona conmensurable e inconmensurable. La divergencia logarítmica debe obtenerse en el codo superior de la fase inconmensurable, señalado con una flecha. 146*
- FIGURA 33** *Datos del exceso de entalpía representados en escala semilogarítmica. Los puntos negros se corresponden a la experiencia de calentamiento y los huecos a la de enfriamiento. Las líneas representan el comportamiento de la teoría de Landau en la aproximación PMA. 147*
- FIGURA 34** *Gráfica de la entalpía de transición en función de la temperatura para las experiencias de calentamiento (puntos negros) y enfriamiento (puntos huecos). Obsérvese la pequeña diferencia entre enfriamiento y calentamiento en la zona conmensurable debido a la dinámica de formación de dominios. La temperatura de la experiencia de calentamiento ha sido arbitrariamente modificada de forma que la anomalía coincida con la de la curva de enfriamiento con el único propósito de comparar mejor ambas experiencias. 149*
- FIGURA 35** *La susceptibilidad y el calor específico en un rango estrecho de temperaturas alrededor de la transición de fase inconmensurable-conmensurable para la curva de calentamiento e. En la zona inconmensurable las líneas representan los ajustes a la ley de Curie, y en la zona conmensurable se ha ajustado un polinomio de segundo orden en temperatura para determinar el inicio de la transición en la susceptibilidad. 152*
- FIGURA 36** *La susceptibilidad y el calor específico para la curva de enfriamiento en un rango estrecho de temperaturas alrededor de la temperatura de transición. En la zona inconmensurable las líneas representan los ajustes a la ley de Curie, y en la zona conmensurable se ha determinado, mediante un ajuste lineal, el valor de la línea de base de la susceptibilidad en las cercanías de la transición. 153*

- FIGURA 37** *Análisis comparativo de la susceptibilidad y el exceso de entalpía en las cercanías del máximo de susceptibilidad. 155*
- FIGURA 38** *Curva de la susceptibilidad para la segunda experiencia realizada con el RbZnCl_4 . Esta experiencia se realizó en atmósfera de nitrógeno seco a una velocidad de $3\text{K}h^{-1}$. Se observa una disminución del pico de la susceptibilidad y de su histéresis en comparación con la figura 26, obtenida con la misma muestra. 157*
- FIGURA 39** *Valores del flujo de calor intercambiado entre la muestra y el bloque. Las anomalías representan el calor latente necesario para realizar la transición inconmensurable-commensurable. 159*
- FIGURA 40** *Valores del flujo de calor por unidad de mol intercambiado por la muestra con el bloque. Los puntos negros se refieren al régimen de enfriamiento y los huecos al de calentamiento. 161*
- FIGURA 41** *Medida del flujo de calor intercambiado por la muestra en condiciones de gran vacío y con una variación de la temperatura de $0.1\text{K}h^{-1}$. La anomalía de calor latente se ha reducido mientras que la susceptibilidad no ha variado. 163*
- FIGURA 42** *Gráfica de la función g (3.29) para un valor de E_1 positivo (curva superior) y otro negativo. El parámetro B permanece constante. 170*
- FIGURA 43** *Gráficas de la función g para diferentes valores de E_1 y un valor fijo de B . Conforme se mueve uno de arriba a abajo el valor de E_1 disminuye. La línea más gruesa representa la curva con $E_1=0$; por encima de esta, E_1 es positivo y en caso contrario E_1 es negativo. 171*

- FIGURA 44** *Análisis de la segunda experiencia en las cercanías de la transición incommensurable-commensurable. Los puntos negros se corresponden con la experiencia de calentamiento y los huecos con la de enfriamiento. 181*
- FIGURA 45** *Medida simultánea de la susceptibilidad (puntos negros, eje de la izquierda) y flujo de calor (línea, eje de la derecha) en el régimen de calentamiento. La línea dibujada sobre los datos de susceptibilidad representa el comportamiento crítico teórico. 182*
- FIGURA 46** *Medida simultánea de la susceptibilidad (puntos negros, eje de la izquierda) y flujo de calor (línea, eje de la derecha) en el régimen de enfriamiento. La línea dibujada sobre los datos de susceptibilidad representa el comportamiento crítico teórico 184*
- FIGURA 47** *Influencia del campo eléctrico sobre la susceptibilidad en el $RbZnCl_4$. Las experiencias se realizaron en régimen de enfriamiento en atmósfera de nitrógeno a una velocidad aproximada de $3K h^{-1}$. 187*
- FIGURA 48** *Influencia del campo eléctrico sobre la susceptibilidad en el $RbZnCl_4$. Las experiencias son de enfriamiento en atmósfera de nitrógeno a una velocidad aproximada de $3K h^{-1}$. Conforme aumenta el valor del campo eléctrico la susceptibilidad disminuye de valor en la fase commensurable debido a la disminución de paredes de dominio. 188*
- FIGURA 49** *Medida simultánea de la susceptibilidad y el flujo de calor con campo eléctrico aplicado sobre la muestra. La gráfica superior muestra la experiencia a $500Vcm^{-1}$ y la inferior a $400Vcm^{-1}$. Ambas experiencias corresponden a enfriamientos. 189*
- FIGURA 50** *Medida simultánea de la susceptibilidad y el flujo de calor con campo eléctrico aplicado sobre la muestra. La gráfica superior muestra la experiencia a $500Vcm^{-1}$ y la inferior a $400Vcm^{-1}$. Ambas experiencias corresponden a calentamientos. 191*

- FIGURA 51** *Comparación de las experiencias de enfriamiento y calentamiento en el cristal Rb_2ZnCl_4 con campo eléctrico de 400Vcm^{-1} aplicado sobre el eje ferroeléctrico. Obsérvese que, a pesar de ser un cristal purificado, la experiencia con campo eléctrico resulta bastante similar a las realizadas con cristales no purificados. Compárese con la figura 8 de la página 68, y la 52 de la página 198. 192*

CAPÍTULO IV *Estudio del cristal Rb_2CoCl_4*

- FIGURA 52** *Valores de la susceptibilidad en función de la temperatura para un ciclo de enfriamiento-calentamiento en un cristal de Rb_2CoCl_4 en las cercanías de la transición incommensurable-commensurable. Obsérvese la gran histéresis térmica de la fase commensurable. 198*
- FIGURA 53** *Comportamiento crítico de la inversa de la susceptibilidad en el cristal Rb_2CoCl_4 200*
- FIGURA 54** *Resultados de la medida del calor específico en el cristal de Rb_2CoCl_4 . La línea sobre los puntos es la línea de base, calculada con un ajuste a un polinomio de orden dos. La desviación media de los puntos experimentales respecto de la línea de base es menor del 1%. 202*
- FIGURA 55** *Datos del exceso relativo de calor específico en la transición de fase incommensurable-commensurable del cristal Rb_2CoCl_4 203*
- FIGURA 56** *Comportamiento crítico del exceso de entalpía en la transición de fase incommensurable-commensurable del Rb_2CoCl_4 204*

- FIGURA 57** *Comparación de los datos de susceptibilidad y calor específico en una medida simultánea realizada sobre el Rb_2CoCl_4 en régimen de enfriamiento. La línea dibujada sobre los puntos del calor específico representa el mejor ajuste al comportamiento teórico* 206
- FIGURA 58** *Medida simultánea de la respuesta de los fluxímetros (curva inferior) y la susceptibilidad (curva superior) en Rb_2CoCl_4 durante una experiencia de calentamiento en atmósfera de nitrógeno. La velocidad de la experiencia fue $2K/h$.* 208
- FIGURA 59** *Medida simultánea de la anomalía del flujo de calor y susceptibilidad en la transición inconmensurable-commensurable del Rb_2CoCl_4 . La experiencia se realizó en régimen de calentamiento.* 209

CAPÍTULO V *Análisis comparativo de nuestras experiencias*

- FIGURA 60** *Curvas de la susceptibilidad medidas en un cristal de Rb_2ZnCl_4 purificado. En la parte superior las curvas de enfriamiento, y en la inferior el calentamiento posterior. Los números sobre cada una de las curvas se corresponden con el orden cronológico en que fueron tomadas.* 213
- FIGURA 61** *Detalle de la anomalía de la susceptibilidad detectada en la primera curva de enfriamiento. Como se observa, esta ocurre de forma brusca y no fue posible determinar ningún intercambio energético a través de la lectura tomada de los fluxímetros. Entre una medida y otra transcurre un minuto.* 216

- FIGURA 62** *Efecto de memoria en la susceptibilidad del cristal Rb_2ZnCl_4 . Se observa que la curva de calentamiento varía su comportamiento en el mismo punto en que lo hizo, bruscamente, la de enfriamiento. Posteriormente, se observa el cambio en la curva de calentamiento. 218*
- FIGURA 63** *Análisis de la curva número 2 en las cercanías de un salto en la susceptibilidad. Se observa que la anomalía producida en la señal de los fluxímetros (E) en las cercanías del salto varía ligeramente. 219*
- FIGURA 64** *Análisis de las experiencias de enfriamiento número 1 y 3 en la transición de fase incommensurable-commensurable. 221*
- FIGURA 65** *Comparación de la medida de la susceptibilidad en el cristal de Rb_2CoCl_4 (no purificado) y de Rb_2ZnCl_4 (purificado). Sólo se representan uno de cada cinco puntos experimentales salvo en los picos. 225*
- FIGURA 66** *Comportamiento de la susceptibilidad en la fase commensurable durante una curva de enfriamiento. La línea es el curva del cristal de Rb_2ZnCl_4 (purificado) y los puntos la del Rb_2CoCl_4 (sin purificar). 226*
- FIGURA 67** *Comparación del comportamiento crítico del cristal Rb_2ZnCl_4 (purificado) y Rb_2CoCl_4 (sin purificar). 228*
- FIGURA 68** *Comparación de las experiencias de calor específico en Rb_2ZnCl_4 (purificado) y Rb_2CoCl_4 (sin purificar) en las cercanías de la transición de fase incommensurable-commensurable. Obsérvese como el comportamiento de ambos cristales en la fase incommensurable es similar. Las curvas han sido movidas en el eje de temperaturas para que coincidan las temperaturas de transición. 229*

- FIGURA 69** *Comparación entre las anomalías de calor latente del cristal de Rb_2ZnCl_4 (purificado) y de Rb_2CoCl_4 (sin purificar). Nótese que la diferencia en anchura y altura no modifica el área de la anomalía. Se representan frente al tiempo y se ha tomado como $t=0$ el punto de valor máximo de flujo de calor. 232*

CAPÍTULO VI *Estudio de la estabilidad en la fase conmensurable*

- FIGURA 70** *Diferentes experiencias de enfriamiento realizadas en una muestra de Rb_2CoCl_4 . Cada curva está realizada a una velocidad diferente; en la tabla I se tiene la leyenda de la gráfica. 239*
- FIGURA 71** *Resultados de las experiencias en Rb_2CoCl_4 después de renormalizar la susceptibilidad y la temperatura. Se observa un comportamiento similar en todas las experiencias y un decaimiento de $\Delta\chi$ conforme se disminuye la velocidad 244*
- FIGURA 72** *Resultados de las experiencias en Rb_2CoCl_4 después de renormalizar la susceptibilidad y eliminar el factor velocidad. Se observa un comportamiento universal en todas las experiencias. 245*
- FIGURA 73** *Variación de la susceptibilidad de un cristal de Rb_2CoCl_4 en el tiempo a temperatura constante. La experiencia se realizó en la fase conmensurable del cristal. No se observa el valor de equilibrio en las tres horas que dura la experiencia. 248*
- FIGURA 74** *Experiencia realizada en el Rb_2ZnCl_4 para observar la relajación de la susceptibilidad en la fase conmensurable. La muestra se enfrió, se paró la temperatura en 185K, Trece días después se volvió a enfriar y posteriormente se calentó. 250*

- FIGURA 75** *Experiencia de relajación en el Rb_2ZnCl_4 . La temperatura de trabajo es 185K, los puntos relajan como una combinación lineal de exponenciales (línea en la figura) que no llega a alcanzar el valor de equilibrio en el tiempo que duró la experiencia. Las anomalías respecto de la línea base se deben a pequeñas desviaciones en el control de la temperatura. Sólo están dibujados uno de cada cinco puntos experimentales. 252*
- FIGURA 76** *Ajuste exponencial de los datos de la susceptibilidad en una experiencia de relajación en el Rb_2ZnCl_4 . El ajuste se realiza en el rango de 100h-200h y permite determinar el tiempo de relajación mayor. 255*
- FIGURA 77** *Variación de la susceptibilidad del cristal de Rb_2CoCl_4 a temperatura constante en función del tiempo. La experiencia está realizada en las cercanías del pico de la susceptibilidad. La línea representa el ajuste de los puntos a una combinación lineal de dos exponenciales. La diferencia entre los puntos y el ajuste es siempre menor del 0.5%. 259*

APÉNDICE E *Índice de tablas*

CAPÍTULO I *Introducción*

CAPÍTULO II *Dispositivo experimental*

CAPÍTULO III *Estudio del cristal RbZnCl_4*

TABLA I *Propiedades físicas del RbZnCl_4 en la fase paraeléctrica.*^{[2][52]}
119

TABLA II *Resultados obtenidos en la primera experiencia realizada sobre el cristal RbZnCl_4 χ_m es el valor máximo de susceptibilidad y T_m es la temperatura a la que se alcanza ese valor.* 126

- TABLA III** *Resultados de las medidas de calor específico sobre Rb_2ZnCl_4 en la primera experiencia. T_m es la temperatura a la que ocurre el valor máximo de calor específico. δT es una estimación de la anchura de la anomalía. 127*
- TABLA IV** *Comparación de datos experimentales del Rb_2ZnCl_4 lo esperado para la transición orden-desorden. 129*
- TABLA V** *Resultados experimentales del ajuste de la susceptibilidad a la ley de Curie: $\chi - \chi_0 = C (T - T_c)^{-1}$. 136*
- TABLA VI** *Resultados de ajustar los datos experimentales del exceso relativo de calor específico a la ley de Curie: $\Delta c = C (T - T_c)^{-1}$. Los valores de los coeficientes de correlación no son todo lo bueno que cabría esperar debido a la dispersión de los datos, lo pequeño del coeficiente C/T_c y el número de puntos experimentales; especialmente en la experiencia de calentamiento. 141*
- TABLA VII** *Ajuste de los datos de exceso de entalpía a una ley logarítmica del tipo $\Delta h = A \log(T - T_c) + B$ con T_c el valor de la tabla VI. 148*
- TABLA VIII** *Resultados experimentales de la segunda experiencia realizada en el Rb_2ZnCl_4 . T_m es la temperatura a la que ocurre el máximo de susceptibilidad (χ_m) mientras que T_c es la temperatura de Curie. 156*
- TABLA IX** *Resultados experimentales de la segunda experiencia. ϕ_m es el valor máximo de potencia detectada y T_m la temperatura a la que ocurrió dicho máximo. Mientras, ΔT es la anchura de la transición, y L es el valor medido de calor latente. 162*
- TABLA X** *Datos experimentales de las experiencias hechas con campo eléctrico aplicado. 185*

- TABLA XI** *Datos experimentales de las experiencias hechas con campo eléctrico aplicado. Obsérvese sobre todo la disminución de la región de coexistencia (ΔT) de las curvas de enfriamiento. 186*

CAPÍTULO IV *Estudio del cristal Rb_2CoCl_4*

- TABLA I** *Resultados obtenidos en la medida de la constante dieléctrica de un cristal Rb_2CoCl_4 χ_m es la susceptibilidad máxima medida mientras que T_m es la temperatura a la que se alcanza esta susceptibilidad. 199*
- TABLA II** *Ajuste de los datos de susceptibilidad del Rb_2CoCl_4 a la ley de Curie. 199*
- TABLA III** *Resultados del ajuste del exceso de entalpía a una ley del tipo $C \log(T-T_0)$. 204*
- TABLA IV** *Resultados de la medida de calor latente en una muestra de no purificada de Rb_2CoCl_4 209*

CAPÍTULO V *Análisis comparativo de nuestras experiencias*

- TABLA I** *Comparación de las experiencias de medida de calor latente en un cristal purificado y en otro sin purificar. 232*

CAPÍTULO VI *Estudio de la estabilidad en la fase conmensurable*

TABLA I *Experiencias en $RbZnCl_4$* 238

TABLA II *Resultados de las experiencias de enfriamiento en $RbZnCl_4$ en función del ritmo de variación de la temperatura.* 240

TABLA III *Ajuste de los datos de la experiencia de relajación realizada en el cristal $RbZnCl_4$ a una combinación lineal de exponenciales (6.6). El resultado global del ajuste, que se representa en la figura 74 difiere de los datos experimentales en un 0.5% como máximo.* 256

TABLA IV *Tiempos de relajación identificados en la experiencia realizada con $RbZnCl_4$ en las cercanías de la transición de fase. La combinación de ambos mecanismos representa la relajación de la susceptibilidad con un error relativo máximo del 0.5%.* 260

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmados en el día de la fecha, para juzgar a D. Jose María Martín Olarte

titulada _____

acordó otorgarle la calificación de Apto Cum Laude
97
 Sevilla, 27 de Octubre

El Vocál.
F. Vidal
 El Presidente.

El Vocál.
E. H. Baeza
 El Secretario.

El Vocál.
A. Llanusa
 El Secretario.

[Signature]

[Signature]

[Signature]