



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral:**

***Simulaciones y experimentos en  
materiales tipo hielo de spin:  
dinámica magnética, termodinámica  
y acoplamiento a la red cristalina***

---

**Tesista: Lucas Pili**

**Director/a: Rodolfo A. Borzi**

**Codirector/a:**

**Año: 2022**





Lucas Pili

**Simulaciones y experimentos en  
materiales tipo hielo de spin:  
dinámica magnética, termodinámica  
y acoplamiento a la red cristalina**

**Tesis de Doctorado de la Facultad de Ciencias Exactas,  
área Física**

Universidad Nacional de La Plata

**Director**

Rodolfo A. Borzi

2022





# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>I. Introducción</b>	<b>1</b>
I.1. Frustración . . . . .	1
I.2. Hielos de spin . . . . .	3
I.2.1. Origen del nombre y entropía residual . . . . .	5
I.2.2. Interacciones dipolares . . . . .	7
I.2.3. Aplicación de campo magnético . . . . .	9
I.2.4. Modelo de mancuernas y monopolos magnéticos . . . . .	14
I.2.5. Dinámica de los hielos de spin . . . . .	18
I.3. Materia de monopolos . . . . .	20
I.4. Un pirocloro tipo Ising poco convencional: $Tb_2Ti_2O_7$ . . . . .	24
<b>II. Dinámica anómala en el <math>Dy_2Ti_2O_7</math> bajo campos magnéticos moderados</b>	<b>27</b>
II.1. Métodos numéricos y experimentales . . . . .	28
II.2. Dinámica en campo con interacciones dipolares y resultados experimentales . . . . .	31
II.3. Evolución de la temperatura de bloqueo con el campo magnético . . . . .	36
II.4. Conclusiones parciales . . . . .	41
<b>III. Dinámica y termodinámica de una transición topológica en materiales de hielo de spin bajo compresión</b>	<b>43</b>
III.1. Materiales y detalles experimentales . . . . .	45
III.1.1. Muestras . . . . .	45
III.1.2. Medidas . . . . .	46
III.1.3. Campo aplicado vs campo local . . . . .	48
III.2. Resultados . . . . .	48
III.3. Conclusiones parciales . . . . .	58
<b>IV. Líquido de monopolos polarizado: Una fase de Coulomb en un fluido de cargas magnéticas</b>	<b>61</b>
IV.1. El estado fundamental del LMP . . . . .	62
IV.2. El campo de gauge emergente . . . . .	64
IV.3. Descomposición de Helmholtz en un líquido de monopolos . . . . .	66
IV.4. Estabilización del LMP . . . . .	68
IV.5. Conclusiones parciales . . . . .	70

<b>V. Materia de monopolos a partir de acoplamiento magnetoelástico</b>	<b>71</b>
V.1. Un modelo para magnetoelasticidad en pirocloros Ising . . . . .	73
V.2. Derivación del Hamiltoniano . . . . .	75
V.3. Estabilización de un fluido denso de monopolos simples: el líquido de monopolos . . . . .	78
V.4. El líquido de spin de Coulomb fragmentado (FCSL): fluctuaciones magnéticas y dipolares eléctricas correlacionadas . . . . .	82
V.5. Cristal de doble capa de monopolos simples . . . . .	84
V.6. Factores de estructura de $O^{-2}$ para fases densas desordenadas . . . . .	89
V.7. Conclusiones parciales . . . . .	92
<b>VI. Conclusiones generales</b>	<b>95</b>
<b>A. Métodos numéricos</b>	<b>99</b>
A.1. Método Monte Carlo . . . . .	99
A.1.1. Cadenas de Markov, ergodicidad, balance detallado y tasa de aceptación . . . . .	100
A.1.2. Algoritmo de Metropolis . . . . .	102
A.1.3. Algoritmo de Monopolos conservados . . . . .	103
<b>B. Cálculo de factores de estructura</b>	<b>105</b>
B.1. Cálculo de diferentes factores de estructura . . . . .	105
<b>C. Trabajos publicados en el marco de esta Tesis</b>	<b>107</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>109</b>

# Agradecimientos

Aunque creo soy una persona agradecida, ciertamente no soy muy bueno agradeciendo por escrito. Sin embargo intentaré, en honor a la verdad, agradecer a todos los que me acompañaron durante el desarrollo de este Doctorado.

A Chufo, por la dirección de este trabajo. Por las discusiones y charlas amenas tanto de física como de la vida en general. Por su pasión por enseñar y la paciencia con que lo hace.

A todo el “equipo chico” de La Plata: Santiago, Demian y Gabriel. Por las discusiones con cada uno, por el trabajo en conjunto, por todo lo que me enseñaron.

A todos los que conocí en mis estadías en Alemania, con los que entablé una linda amistad y me ayudaron a llevar a cabo mi trabajo allá: Fabian, Mark, Nabhalina, Alex, Cliff y Andy. Principalmente a Andy y Cliff, junto con Chufo y Santiago, por la oportunidad de justamente hacer esas estadías.

A mi familia. A mis padres por el apoyo constante desde que arranqué a estudiar... desde siempre en realidad. A Ayelen, mi esposa, por su compañía, confianza y ánimo constante. A Tomi, mi hijo de dos años, que ha escrito conmigo algunas partes de esta Tesis.

A Dios, por la vida, la familia y todo lo que me brinda diariamente.



# Resumen

El estudio de los materiales magnéticos con frustración geométrica intenta explicar qué sucede cuando la red de momentos magnéticos es tal que inhibe la posibilidad de alcanzar una forma de orden convencional (como el ferro o antiferromagnetismo clásico) al bajar la temperatura. Debido a la frustración, la degeneración del estado fundamental puede crecer exponencialmente con el volumen del sistema; en los llamados hielos de spin, por ejemplo, se ha medido una entropía efectiva a temperatura cero equivalente a la estimada para el hielo convencional. Otro fenómeno que caracteriza a estos hielos magnéticos es la emergencia de excitaciones muy particulares; son cuasipartículas que, encontrándose en el cristal, se comportan como monopolos magnéticos. Estas excitaciones pueden a su vez pensarse como partículas de un nuevo sistema, en el que pueden ocurrir nuevas jerarquías de orden (por ejemplo, un cristal o un líquido de monopolos magnéticos). El acoplamiento de los grados de libertad magnéticos con los estructurales también depara sorpresas: el establecimiento de orden, el fortalecimiento del desorden o incluso la formación de excitaciones combinadas (magnetoelásticas).

En esta tesis estudiamos distintos aspectos de la dinámica y termodinámica de materiales tipo hielo de spin, y también de otros pirocloros tipo Ising. Pondremos cierto énfasis en la física nueva que surge de la competencia e interdependencia de los grados de libertad magnéticos y elásticos. Para ello llevamos a cabo medidas de propiedades magnéticas a baja temperatura en  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en distintas direcciones cristalográficas. Las mismas conciernen a propiedades dinámicas y termodinámicas, con y sin compresión uniaxial. Además, realizamos simulaciones a partir de modelos realistas que buscan explicar propiedades de los materiales antes mencionados, de otros compuestos menos comprendidos como el  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , o para predecir nuevos comportamientos que podrían eventualmente surgir en otros materiales.

En la primera parte investigamos la dinámica de monocristales de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en el rango de baja temperatura y campo magnético ( $\mathbf{B}$ ) moderado. Nuestro objetivo es profundizar sobre la física detrás de la curva fuera de equilibrio de magnetización vs temperatura. Las simulaciones y los experimentos confirman un congelamiento a temperaturas mayores para  $\mathbf{B}||[001]$ . A continuación nos concentramos en la dinámica y la termodinámica del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y del  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  con campo magnético aplicado y bajo compresión precisamente a lo largo de esa dirección cristalográfica. Prestamos particular atención a la transición de Kasteleyn en tres dimensiones, predicha para bajas temperaturas. Mostramos que las características topológicas de esta transición conducen a que los dos materiales –pese a sus diferencias– tengan un mismo diagrama de fases. Luego presentamos un caso peculiar de desorden en una red pirocloro tipo Ising: el líquido de monopolos polarizado (LMP), un fluido denso de monopolos con *pinch points* en las correlaciones entre pares de cargas magnéticas. Es una fase de “materia de monopolos” que, en principio, puede ser estabilizada en materiales reales mediante la aplicación de campo magnético junto a deformación

uniaxial a lo largo de la dirección [001]. Finalmente extendemos el Hamiltoniano de hielo de spin para incluir el acoplamiento entre los spines y los iones  $O^{-2}$  mediado por superintercambio; lo llamamos el modelo de hielo de spin magnetoelástico (MeSI por su siglas en inglés). Ha habido una larga búsqueda de un modelo en el que los monopolos se conviertan espontáneamente (es decir, sin ruptura de simetría) en los bloques de construcción de nuevos estados fundamentales: el Hamiltoniano MeSI es el primero de este tipo de modelos.

# I. Introducción

A lo largo de esta tesis investigaremos, a través de simulaciones y experimentos, sobre sistemas magnéticos frustrados en la red de pirocloro. En particular, estudiaremos a los materiales tipo hielo de spin los cuales reúnen varios conceptos de gran interés en la física de materia condensada. Para ello, comenzaremos esta introducción hablando sobre el fenómeno de frustración en magnetismo y en especial de la frustración geométrica. Luego expondremos los diversos modelos con los que se estudia a los hielos de spin y algunas de las características más relevantes de su estado fundamental, como la entropía residual y la aparición de una fase de Coulomb. Continuaremos con su comportamiento termodinámico en presencia de campo magnético en distintas direcciones, y luego nos detendremos sobre otra de sus cualidades más relevantes: isomorfismo entre su estado fundamental y configuraciones de baja energía y un modelo de cuasipartículas. Éstas surgen a partir de la fraccionalización de sus momentos magnéticos e interactúan magnéticamente como cargas coulombianas. Finalmente también hablaremos sobre varios aspectos de la dinámica de estos materiales, tanto en como fuera de equilibrio, para terminar con una sección sobre la posibilidad de considerar a los mencionados monopolos como constituyentes de nuevos estados de la materia.

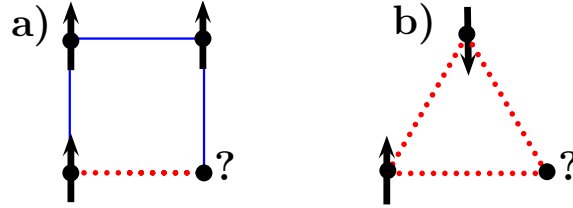
## I.1. Frustración

Ya los antiguos griegos eran conscientes del fenómeno de orden magnético en las *pedras de imán*, un tipo de roca que contiene magnetita. Los momentos magnéticos en un ferromagneto tienden a alinearse y dan lugar a una magnetización macroscópica fácilmente observable. La ausencia de este momento neto en el orden *antiferromagnético*, es la razón de que el descubrimiento de éste sea mucho más reciente (mitad del s. XX). Hay, sin embargo, muchos sistemas magnéticos que todavía hoy presentan grandes desafíos teóricos y experimentales. Una gran parte de ellos deben el origen de su complejo y variado comportamiento a un fenómeno notablemente sencillo de contar, pero con importantes e interesantes consecuencias: la frustración magnética.

En física, frustración hace referencia a la presencia de fuerzas que compiten entre sí y que no pueden ser simultáneamente satisfechas. El concepto ha sido aplicado ampliamente desde el magnetismo, campo de nuestro interés, hasta la expansión térmica negativa de sólidos y en materia blanda [1]. En particular, los materiales magnéticos frustrados son aquellos en los que los momentos magnéticos localizados (o *spines*, como los llamaremos en esta tesis) interactúan de manera que la energía de todos los pares no puede ser minimizada al mismo tiempo. Esto da lugar a una gran degeneración del estado fundamental, como veremos más adelante. La noción de frustración en materia condensada apareció primero teóricamente en el contexto de vidrios de spin (*spin glasses*) en los artículos de Toulouse [2] y Villain [3]. Sin embargo, pareciera que fue Anderson quien primero notó su importancia y escribió

en un pizarrón en Aspen en 1976: “*Frustration is the name of the game*” (Frustración es el nombre del juego) [4].

En la Fig. I.1 se encuentran ilustrados dos ejemplos característicos de este fenómeno. En ambos casos la energía total es independiente de la orientación del último spin (denotado como ?), lo que da lugar a la frustración.



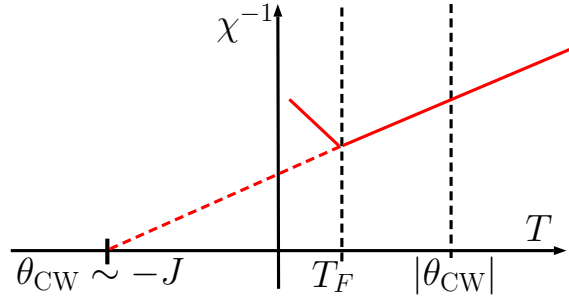
**Figura I.1:** Ejemplos de sistemas frustrados: espines Ising que no pueden satisfacer simultáneamente sus interacciones debido a **a)** la mezcla de interacciones (línea azul representa interacción ferromagnética y roja de puntos, antiferromagnética) o **b)** la geometría de la red.

Es importante distinguir entre las dos clases de frustración presentadas en la Fig. I.1. En el panel a), las condiciones microscópicas de desorden en los sitios (lo que conlleva a mezcla de interacciones) da lugar a la frustración. Por el otro lado, en el ejemplo del panel b) es la red misma la que, debido a su geometría particular, produce la condición local de frustración [5]. Es este segundo caso el que nos interesa. El estudio de sistemas magnéticos geoméricamente frustrados se ocupa de lo que sucede cuando la geometría de la red inhibe la formación de una configuración única y ordenada a baja temperatura. El primer caso, aunque interesante, presenta grandes desafíos a nivel experimental porque el desorden es muy difícil de controlar; ese control no se precisa para los materiales geoméricamente frustrados.

Cada tipo de interacción magnética en un compuesto puede caracterizarse, en principio, por la medida de su susceptibilidad. Los sistemas frustrados presentan un comportamiento muy particular. Para ilustrarlo consideremos un sistema frustrado con interacciones antiferromagnéticas, que es lo usual en este tipo de sistemas, el cual posee una temperatura de Curie-Weiss  $\Theta_{CW}$  negativa. Si se grafica la inversa de la susceptibilidad  $\chi^{-1}$  vemos que el compuesto permanece desordenado debajo de  $\Theta_{CW}$  (Fig. I.2): la frustración obstaculiza que ocurra una transición de fase hacia un estado con orden de largo alcance hasta la temperatura  $T_F$  [5, 6]. Esto da lugar a tres regímenes distintos:

- $\Theta_{CW} < T$ : fase paramagnética usual.
- $T_F < T < \Theta_{CW}$ : el sistema debería sufrir una transición de fase hacia un sistema ordenado, pero esto es impedido por la frustración. Esta fase intermedia se conoce como *paramagneto colectivo* o *líquido de spin*.
- $T < T_F$ : en líquidos de spin ideales este régimen no debería existir y el sistema debería permanecer desordenado hasta 0 K. Sin embargo en materiales reales, debido a las perturbaciones presentes, el sistema sufre una transición de fase o sobreviene un congelamiento de su dinámica magnética a  $T_F$ .





**Figura I.2:** Esquema de  $\chi^{-1}$  vs  $T$  donde se puede observar la característica particular de estos sistemas frustrados: la frustración geométrica mueve la temperatura de orden  $T_F$  ordenes de magnitud por debajo de la temperatura de Curie-Weiss  $\Theta_{CW}$ .

Un caso particular de frustración geométrica, y que nos ocupa en esta tesis, es el de spines tipo Ising en una red de pirocloro lo que da lugar al modelo de hielo de spin, del cual hablaremos a continuación.

## I.2. Hielos de spin

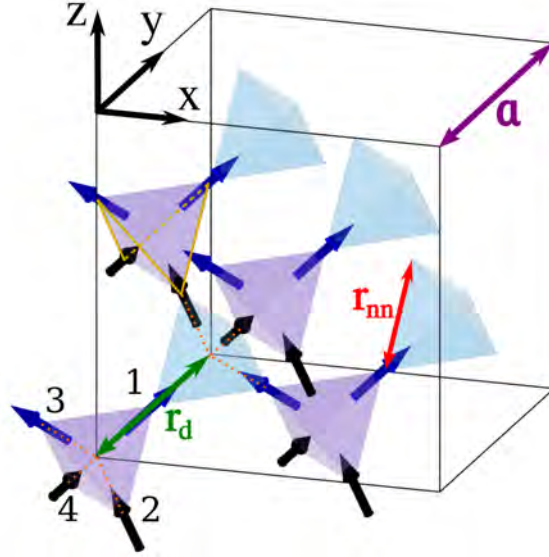
Los hielos de spin agrupan a un conjunto de aislantes de óxido de tierras raras  $R_2M_2O_7$  donde  $R^{3+}$  es un ion magnético de tierra rara y  $M^{4+}$  es un ion no magnético, por ejemplo Ti o Sn. Los primeros compuestos identificados pertenecientes a este grupo fueron el  $Ho_2Ti_2O_7$  [7] y  $Dy_2Ti_2O_7$  [8], que constituyen los llamados hielos de spin *canónicos*, y el  $Ho_2Sn_2O_7$  [9]. En estos materiales, cada tipo de catión reside en los vértices de una de las dos redes pirocloro interpenetradas formadas por tetraedros unidos por sus vértices. En la Fig. I.3<sup>1</sup> se encuentra esquematizada una de estas redes, la magnética más precisamente, cuya celda unidad puede entenderse como un cubo con cuatro tetraedros *hacia arriba* (*up*) y cuatro *hacia abajo* (*down*), cuyos centros forman una red de diamante.

Los iones magnéticos residen en una de estas redes pirocloro y, debido al gran momento cristalino producido por los oxígenos ubicados en los centros de los tetraedros, su estado fundamental consiste en un doblete con un primer grupo de estados excitados alejados unos  $\sim 200 - 300$  K [10]. Esto da lugar a una gran anisotropía que obliga a los momentos magnéticos a apuntar, a baja temperatura, paralelos a su correspondientes ejes de cuantificación  $\hat{s}_i$  en las direcciones locales  $\langle 111 \rangle$ :

$$\hat{s}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \end{pmatrix} \quad \hat{s}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \hat{s}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ +1 \end{pmatrix} \quad \hat{s}_4 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -1 \\ +1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (I.1)$$

donde los índices siguen la notación de la Fig. I.3. Consecuentemente, cada momento se puede describir como un spin clásico tipo Ising con un gran momento magnético

<sup>1</sup>Esta y otras figuras de la Tesis se generaron utilizando una webapp desarrollada durante el Doctorado y que puede verse en <https://pyrodash.herokuapp.com/>.



**Figura I.3:** La celda unidad de la red de pirocloro consiste en cuatro tetraedros up (violetas) y cuatro down (celestes) unidos por sus vértices, cuyos centros forman una red de diamante. Los spines residen en los vértices y debido al gran campo cristalino presente, a baja temperatura pueden apuntar sólo en dos direcciones (spin tipo Ising): hacia afuera de un tetraedro up (azul) o hacia adentro (negro). La celda posee un parámetro de red  $a \approx 10 \text{ \AA}$  con 16 spines, la distancia a primeros vecinos es  $r_{nn} = (\sqrt{2}/4)a \approx 3.5 \text{ \AA}$  y la distancia entre los centros de dos tetraedros conectados es  $r_d = (\sqrt{2}/4)a \approx 4.3 \text{ \AA}$ .

( $\mu \approx 10\mu_B$  para los dos compuestos canónicos) [10], que puede apuntar hacia afuera o hacia adentro del tetraedro up al que pertenece (ver Fig. I.3), lo que hace posible escribirlos como

$$\boldsymbol{\mu}_i = \mu \mathbf{S}_i = \mu \sigma_i \hat{\mathbf{s}}_i \quad (\text{I.2})$$

donde la cantidad  $\sigma_i = \pm 1$  se denomina pseudospin y su valor depende de la dirección en la que apunta el spin: hacia afuera (+) o hacia adentro (-) del tetraedro up.

Una de las razones por las cuales los hielos de spin son tan particulares es que, a diferencia de los sistemas geoméricamente frustrados mencionados al inicio de esta introducción, son *ferromagnetos* frustrados. Harris y colaboradores mostraron que el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  poseía una temperatura de Curie-Weiss positiva ( $\Theta_{CW} \approx 1.9 \text{ K}$ ) [7], convirtiéndolo en el primer ejemplo de un ferromagneto frustrado. Para ver esto debemos describir el estado fundamental del sistema. Más adelante, mostraremos que para una descripción completa de estos materiales es necesario considerar interacciones dipolares de largo alcance. Sin embargo, el modelo a primeros vecinos es una aproximación sorprendentemente buena para explicar gran parte de sus propiedades. En este contexto, el Hamiltoniano para hielos de spin se puede escribir como:

$$\mathcal{H} = -J_F \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (\text{I.3})$$

donde  $J_F$  es una constante positiva y  $\langle \dots \rangle$  hace referencia a sumar sobre primeros vecinos [6]. La definición de  $\mathbf{S}_i$  (Ec. I.2) junto con la Ec. I.1 nos da:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \begin{cases} -1/3 & \text{si ambos spines apuntan } \textit{fuera} \text{ o } \textit{dentro} \\ +1/3 & \text{si uno apunta } \textit{fuera} \text{ y el otro } \textit{dentro} \end{cases} \quad (\text{I.4})$$

permitiéndonos reescribir el Hamiltoniano [11] como:

$$\mathcal{H} = \frac{J_F}{3} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \text{ donde } \begin{cases} \sigma_i = +1 & \text{para un spin } \textit{fuera} \\ \sigma_i = -1 & \text{para un spin } \textit{dentro} \end{cases} \quad (\text{I.5})$$

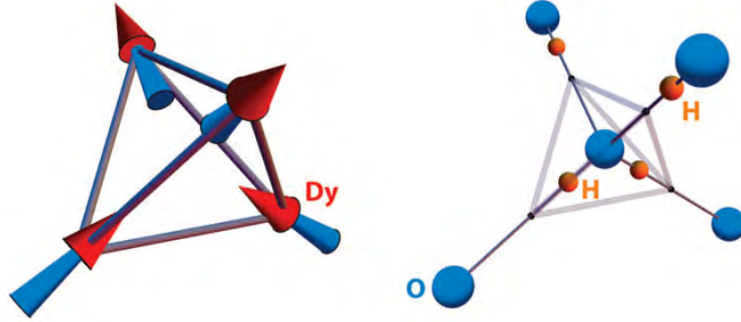
el cual resulta ser un Hamiltoniano antiferromagnético (recordar que  $J_F > 0$ ) en las variables de pseudospin  $\sigma_i$ . Dado éste, las configuraciones que minimizan la energía son aquellas en las que en cada tetraedro dos spines apuntan dentro y dos spines fuera. Por ser de particular importancia, a esta configuración se la llama 2-dentro/2-fuera. De entre las  $2^4 = 16$  posibles configuraciones de spines en un tetraedro, seis cumplen con esta condición. Si se observa cualquier tetraedro de la Fig. I.3, los cuales cumplen todos esta condición, se ve que se satisfacen sólo cuatro de las seis interacciones presentes (enlaces coloreados de amarillo), que es justamente lo que convierte a los hielos de spin en sistemas frustrados. Notemos aquí algo interesante: si en cambio tuviésemos  $J_F < 0$  el sistema no sería frustrado, *i.e.* no sería un hielo de spin, y se ordenaría en un estado fundamental denominado todos-dentro/todos-fuera (*all-in/all-out* — AIAO) en el que en cada tetraedro todos los spines apuntan dentro o fuera del mismo.

### I.2.1. Origen del nombre y entropía residual

En la fase más común del hielo de agua, la ubicación de los oxígenos es estrictamente periódica, mientras que la ubicación de los hidrógenos no. A presión atmosférica el hielo forma una estructura hexagonal que preserva las distancias H—O de las moléculas de agua. Sin embargo, esa distancia es mucho menor que la mitad entre dos oxígenos [12], y lo que ocurre es que dado un átomo particular de oxígeno dos de los cuatro hidrógenos a los que está conectado se ubican cerca del mismo y los otros dos lejos (ver Fig. I.4). Esto da lugar a las denominadas **reglas del hielo** propuestas por Bernal y Fowler en 1933 [13]:

1. En cada enlace O — O hay un único protón.
2. Cada átomo de oxígeno está enlazado con cuatro protones, dos de los cuales se hallan cerca del mismo y dos lejos, formando un enlace tipo *punte de hidrógeno*.

El mapeo entre los hielos de spin y el hielo de agua se sigue de identificar los centros de los tetraedros de la red de pirocloro con la ubicación de los átomos de oxígeno en el hielo convencional. De esta manera, los spines Ising se localizan a mitad de camino en el enlace entre dos oxígenos contiguos y sus ejes son justamente la dirección de estos enlaces. Finalmente, cada spin apunta en la dirección del oxígeno más cercano al protón en ese enlace [12] (ver Fig. I.4).

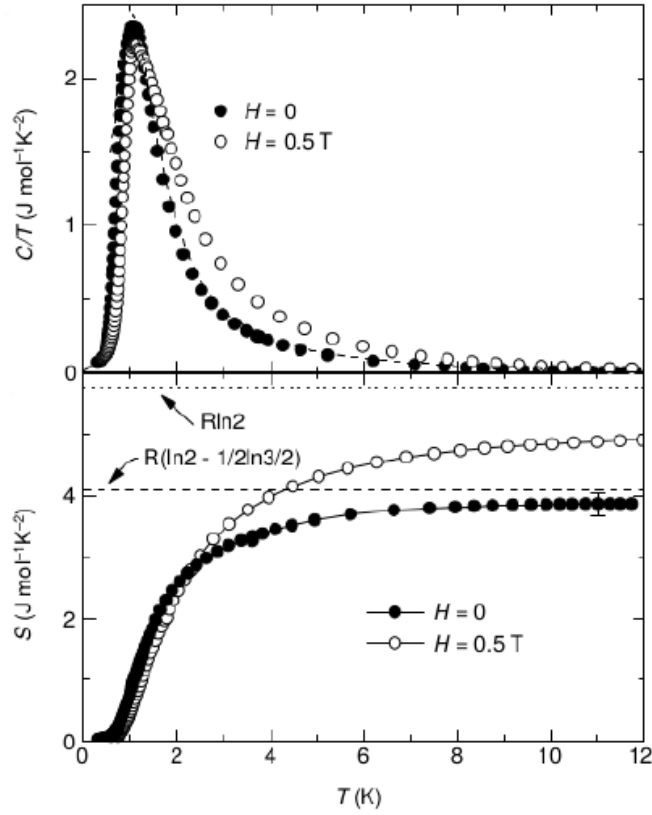


**Figura I.4:** Ilustración del mapeo entre los hielos de spin y el hielo de agua. Un spin apuntando dentro/fuera indica un átomo de H cerca/lejos del átomo de oxígenos. Figura extraída de [14].

A partir de este mapeo, uno espera que el hielo de spin reproduzca algunas de las propiedades termodinámicas del hielo convencional. Tal vez la más interesante es la entropía residual: dado que en el hielo los dos protones que se ubican cerca o lejos de cada oxígeno son arbitrarios, eso da lugar a un estado fundamental masivamente degenerado, lo que a su vez conlleva a que el sistema posea entropía residual (*i.e.* que a cero Kelvin el sistema no posea entropía cero, en aparente contradicción con la tercera ley de la termodinámica). De manera análoga, de los cuatro spines por tetraedro, es arbitrario cuáles dos de ellos apuntan dentro y cuáles fuera en el estado fundamental 2-dentro/2-fuera. Es por esto que podemos utilizar un procedimiento similar al usado por Pauling en 1935 para predecir la entropía residual del hielo [15]. Para hacerlo, se evalúa de manera separada el número total de estados posibles por un lado y la acción de las restricciones por el otro [16, 6]. Es así que en el hielo de spin hay  $N$  spines ubicados en los vértices de  $N/2$  tetraedros que pueden acomodarse en  $2^N$  configuraciones. Para cada tetraedro, hay  $2^4 = 16$  configuraciones posibles, pero debido a las restricciones impuestas por las reglas del hielo, sólo 6 de ellas son parte del estado fundamental. Es decir, una fracción  $6/16$  de los estados permanecen accesibles a cero Kelvin. Por lo tanto, la entropía residual sería:

$$S(T = 0) \approx k_B \ln \left( 2^N \left( \frac{6}{16} \right)^{N/2} \right) = \frac{N}{2} k_B \ln \left( \frac{3}{2} \right). \quad (\text{I.6})$$

Esta estimación equivale a tratar las restricciones impuestas por tetraedros diferentes como si fueran independientes, por lo que en principio se trata de una aproximación, pero una que resulta ser sorprendentemente buena. En 1999 Ramirez y colaboradores midieron el calor específico del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  entre 0.2 K y 12 K y lo integraron para obtener la entropía en ese mismo rango de temperaturas [8] (ver símbolos llenos para  $\mathbf{B} = 0$  en la Fig. I.5). El experimento probó la naturaleza de hielo de spin del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , obteniendo la misma entropía residual que para el hielo convencional.



**Figura I.5:** Calor específico (panel superior) y entropía (panel inferior) por mol como función de la temperatura. La entropía se fija arbitrariamente en cero para  $T = 0$  K y debería ser igual a  $R \ln 2$  para alta temperatura (debido a los  $2^N$  posibles estados del sistema). La diferencia entre esta valor esperado y el realmente alcanzado ( $R(\ln 2 - 1/2 \ln 3/2)$ ) en ausencia de campo magnético (símbolos llenos) constituye la entropía residual y coincide con la estimación de Pauling, evidenciando la degeneración del estado fundamental. La inclusión de un campo magnético externo (símbolos vacíos) reduce la entropía residual. Figura extraída de [8].

### I.2.2. Interacciones dipolares

A pesar de que el Hamiltoniano de las Ecs. I.3 y I.5 es capaz de reproducir importantes características termodinámicas de los hielos de spin, como la entropía residual y el estado fundamental 2-dentro/2-fuera, falla en reproducir varias propiedades termodinámicas y dinámicas de los materiales hielo de spin sobre las que hablaremos más adelante. Aún más, un problema fundamental de estos Hamiltonianos es que presuponen una constante de intercambio positiva mientras que en  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y en  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ésta es de hecho negativa [17, 18, 19], por lo que es necesario recurrir a las interacciones dipolares para explicar la naturaleza de hielo de spin de estos materiales [20, 11]. En efecto, el gran momento magnético de los iones  $\text{Dy}^{3+}$  y  $\text{Ho}^{3+}$  ( $\mu \approx 10\mu_B$ ) hace que sea importante considerarlas. El Hamiltoniano del *modelo dipolar de los hielos de spin* (*dipolar spin ice model*, DSIM), se puede escribir:

$$\mathcal{H}_{dip} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_{i>j} r_{ij}^3 \left[ \frac{\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{|\mathbf{r}_{ij}|^3} - \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{|\mathbf{r}_{ij}|^5} \right], \quad (\text{I.7})$$

	$D$	$D_{nn}$	$J$	$J_{nn}$	$J_{\text{ef}}$
Dy <sup>3+</sup> [17]	1.41	2.35	-3.72	-1.24	1.11
Ho <sup>3+</sup> [18]	1.41	2.35	-1.65	-0.55	1.8

**Tabla I.1:** Valores en Kelvin de las constantes de acoplamiento dipolar, de intercambio y efectiva antiferromagnética para el Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y el Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

donde  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  es la distancia relativa entre los spines  $i$  y  $j$ ,  $r_{nn} = (\sqrt{2}/4)a$  es la distancia entre primeros vecinos,  $D = \mu_0\mu/(4\pi r_{nn}^3) \approx 1.41$  K es la intensidad de la interacción dipolar y  $J$  es la constante de intercambio negativa. Una característica sumamente interesante de este Hamiltoniano (Ec. I.7) es que nos permite entender, a partir de la geometría de la red, por qué el modelo a primeros vecinos antes expuesto, tiene tanta relevancia cuantitativa. Para verlo, consideremos la interacción dipolar entre los spines 1 y 2 (Fig. I.3) teniendo en cuenta la Ec. I.1. En este caso,  $\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_1 = -\sigma_1\sigma_2/3$  y  $\mathbf{r}_{21} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \frac{r_{nn}}{\sqrt{2}}(0, 1, 1)$  con  $|\mathbf{r}_{21}| = r_{nn}$ . Si reemplazamos estos valores en el segundo término de la Ec. I.7 obtenemos  $\frac{5D}{3}\sigma_1\sigma_2$ . Por simetría, este resultado es válido para cualquier par de spines primeros vecinos. Por lo tanto, podemos escribir el término a primeros vecinos del Hamiltoniano DSIM como

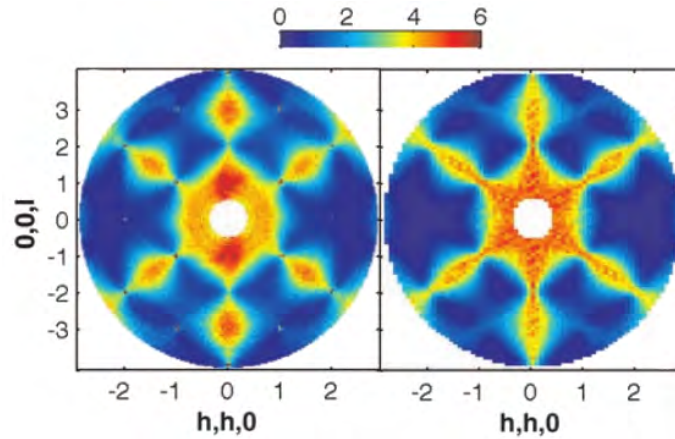
$$\mathcal{H}_{nn} = J_{\text{ef}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad \text{donde} \quad J_{\text{ef}} = D_{nn} + J_{nn} = \frac{5D}{3} + \frac{J}{3}, \quad (\text{I.8})$$

recuperando así un Hamiltoniano equivalente al de las Ecs. I.3 y I.5 (con  $J_{\text{ef}} \equiv J_F$ ). La Ec. I.8 constituye el *modelo a primeros vecinos de los hielos de spin* (*nearest neighbour spin ice model*, NNSIM). Lo importante es que dimos un sustento físico al modelo a primeros vecinos y hallamos por qué da tan buenos resultados. En efecto, observando los valores de las constantes de acoplamiento dipolar y de intercambio para el Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y el Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> presentadas en la Tabla I.1 vemos que, debido a la interacción dipolar, la constante de intercambio efectiva  $J_{\text{ef}}$  es positiva, a pesar de  $J$  ser negativa.

Un detalle interesante que llama la atención es que las interacciones dipolares no sean capaces de levantar la degeneración del estado fundamental del modelo a primeros vecinos. Al estudiar el modelo de mancuernas, veremos que esto se puede entender por la autocancelación de estas interacciones de largo alcance en la red de pirocloro. Solo queda un pequeño remanente de corto alcance, que todavía podría producir orden a muy baja temperatura. Sucede, sin embargo, que los materiales hielo de spin sufren un congelamiento de su dinámica (*i.e.*, caen fuera del equilibrio) a baja temperatura ( $\lesssim 0.7K$  para el Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), impidiendo que el sistema se ordene. Es por ello que la entropía residual medida en Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> por Ramirez y colaboradores [8] es en realidad una entropía efectiva. Notablemente, lo mismo ocurre cuando se realizan simulaciones numéricas del DSIM con determinadas dinámicas (por ejemplo, Metrópolis con *giro de un único spin*). Sin, embargo, mediante el uso de algoritmos menos tradicionales, como el utilizado por Melko y Gingras en la Ref. [21] o el de monopolos conservados [22], es posible obtener un estado fundamental ordenado, conocido como el estado de Melko-Gingras-den Hertog [23], por debajo de los 180

mK, separado de la fase de hielo de spin 2-dentro/2-fuera por una transición de primer orden.

Siendo entonces que los materiales hielo de spin permanecen desordenados hasta las más bajas temperaturas, se podría esperar que no se observe ninguna característica sobresaliente en los patrones de dispersión de neutrones. Sin embargo, esto no es así. Consideremos la magnetización por tetraedro  $\alpha$ :  $\mathbf{M}(\mathbf{r}_\alpha) = \sum_{i \in \alpha} \mathbf{S}_i$  y definamos el campo de *grano grueso*  $\mathbf{M}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha \in V} \mathbf{M}(\mathbf{r}_\alpha)$  promediado sobre un volumen  $V$  lo suficientemente grande para hacer que  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$  sea una función suave. Si tomamos a los spines como flujos locales de la magnetización, entonces las reglas del hielo imponen una ley de conservación local sobre cada tetraedro, que desde el punto de vista de *grano grueso* es equivalente a una condición de divergencia nula:  $\nabla \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) = 0$  [6]. Un estado que cumple estas condiciones (variables que pueden mapearse a flujos locales y restricciones que imponen una condición de divergencia nula) se denomina *fase de Coulomb*. El hielo de spin constituye un ejemplo particular de una teoría más general [24]. Estas fases se manifiestan de manera experimental en el patrón de dispersión difusa de neutrones mediante unos *puntos de pellizco* (*pinch points*) muy particulares que aluden a la presencia de correlaciones de largo alcance en una dirección del cristal pero no en las otras (Fig. I.6). Esto se debe justamente a las restricciones del estado 2-dentro/2-fuera que imponen una ley de conservación [25, 12, 14, 6]. En general, al estado fundamental de un sistema que presenta fuertes correlaciones entre sus spines y que carece de cualquier tipo de orden de largo alcance se lo conoce como paramagneto cooperativo o líquido de spin clásico [24].



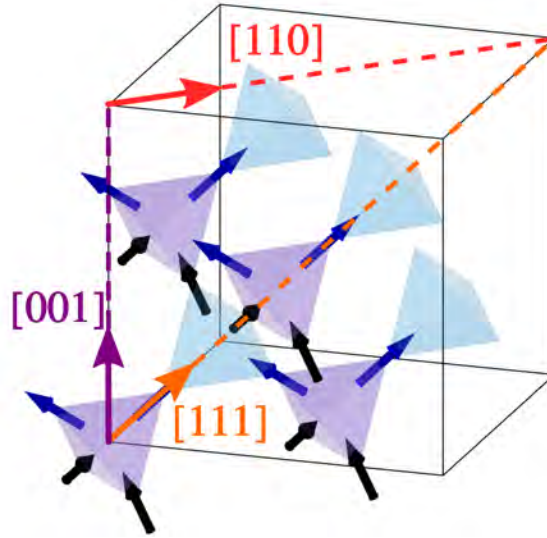
**Figura I.6:** Patrones de dispersión difusa para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (izquierda) y simulado con Monte Carlo dentro del NNSIM (derecha) a 1.7 K. En ambos casos podemos ver pinch points en [111], [200], [400], [222], etc. Figura extraída y modificada de [26].

### I.2.3. Aplicación de campo magnético

Debido a la gran anisotropía de la red, los efectos de un campo magnético dependen totalmente de la dirección en la que se lo aplica. La energía Zeeman que da cuenta de la interacción se puede escribir como

$$\mathcal{H}_{\text{Zeeman}} = - \sum_i \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B} = -\mu \sum_i \sigma_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B}, \quad (\text{I.9})$$

donde  $\hat{\mathbf{s}}_i$  se definió en la Ec. I.1. Las tres direcciones más relevantes, y que estudiaremos con detalle a continuación, son [001], [110] y [111] (las cuales son elementos representativos de los respectivos conjuntos de direcciones unidas por simetrías, *i.e.* [100],[010], etc. para [001]).



**Figura I.7:** Red de pirocloro con las direcciones de interés ([001], [110] y [111]) resaltadas.

### Campo magnético en [001]

Esta dirección es muy particular pues es la única en la que los cuatro spines de cada tetraedro se acoplan al campo de igual manera:

$$\mathbf{B}_{001} \cdot \boldsymbol{\mu}_i = \pm \frac{\mu}{\sqrt{3}} B_{001}, \forall i. \quad (\text{I.10})$$

favoreciendo un único estado (con entropía nula), perteneciente a la variedad de los hielos de spin (estados 2-dentro/2-fuera) con magnetización saturada en el eje  $z$  como el representado en la Fig. I.7. Como a baja temperatura es improbable la aparición de defectos locales (tetraedros en los que no se cumpla la regla 2-dentro/2-fuera), se sigue que al disminuir el campo la única manera de disminuir la magnetización e incrementar la entropía, permaneciendo dentro del estado fundamental del hielo de spin, es introducir cuerdas de spines invertidos a lo largo de  $z$  (flechas rojas en la Fig. I.8) tan largas como el cristal, constituyendo excitaciones topológicas extendidas. Jaubert y colaboradores, quienes estudiaron extensamente este sistema para el modelo de primeros vecinos [6, 27], mostraron que este proceso de cambio topológico ocurre por medio de una transición de Kasteleyn tridimensional, caracterizada por una susceptibilidad divergente debajo del campo crítico  $B_K$  y nula por encima del mismo, con



$$\frac{B_K}{T} = \frac{\sqrt{3} \ln 2 k_B}{2\mu} \approx 0.09 \text{ tesla/K.} \quad (\text{I.11})$$

Esta expresión, deducida dentro del NNSIM, es el resultado del balance de energía libre entre la energía Zeeman perdida al introducir una cuerda y la energía térmica asociada al cambio de entropía por sitio. Podemos deducirla en uno pocos pasos. En primer lugar, el cambio en la energía  $\Delta U$  al introducir una cuerda posee sólo una contribución magnética (Zeeman), ya que como ésta abarca la muestra entera (y se tienen condiciones de contorno periódicas) no se producen defectos que rompan las reglas del hielo. Siendo  $L$  el número de tetraedros en la dirección de la cuerda, tenemos entonces  $2L$  spines apuntando en dirección opuesta al campo y ello nos da  $\Delta U = (2L) \times (2h)$ , donde  $h = \frac{\mu B}{\sqrt{3} k_B}$  es la componente del campo magnético en dirección [001] en unidades de temperatura. Por otro lado, se tiene el cambio de entropía al introducir la cuerda. En orden a respetar las reglas del hielo durante la construcción de la cuerda, se poseen dos posibilidades para “salir del tetraedro” (se pueden elegir entre dos spines cuál invertir), lo que representa una ganancia en entropía de  $\ln(2)$  por spin, dándonos en total un cambio de entropía de  $\Delta S = 2k_B \ln(2)$ . Juntando todo lo anterior, podemos escribir el cambio en la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  al introducir una cuerda sobre el vacío de éstas como:

$$\frac{\Delta G}{k_B} = \frac{\Delta U - T\Delta S}{k_B} = (2L)(2h - T \ln(2)) \quad (\text{I.12})$$

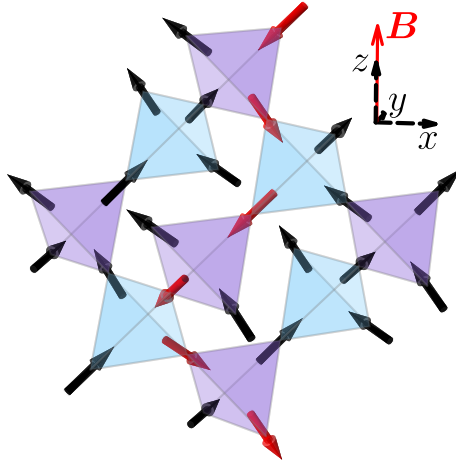
Cuando  $\Delta G < 0$  se produce la transición de Kasteleyn y no entra sólo una cuerda sino un número mucho mayor ( $\propto L^2$ ). Éstas, dentro del modelo a primeros vecinos, interactúan entre sí únicamente por un mecanismo entrópico: si una cuerda pasa por un tetraedro “ocupado” por otra, no hay entonces ganancia entrópica (ya que hay sólo una forma de “salir”). Ésto, en última instancia, es lo que termina limitando la aparición de más cuerdas. La construcción del diagrama de fase experimental correspondiente a esta particular transición motiva gran parte del capítulo III. Esta misma dirección de campo será también la que apliquemos en el capítulo IV al estudiar el líquido de monopolos polarizado.

### Campo magnético en [110]

El campo  $\mathbf{B}_{110}$  en la dirección [110] se acopla con dos spines por tetraedro y es perfectamente ortogonal a los otros dos (ver Fig. I.9). A partir de las expresiones en la Ec. I.1, tenemos

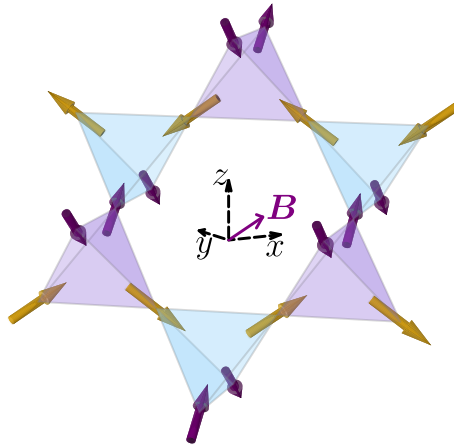
$$\mathbf{B}_{110} \cdot \boldsymbol{\mu}_i = \begin{cases} \pm \mu \sqrt{\frac{2}{3}} B_{110} & \text{si } i = 1, 3 \\ 0 & \text{si } i = 2, 4. \end{cases} \quad (\text{I.13})$$

Puede entonces verse al sistema como un apilamiento de dos clases de cadenas unidimensionales: *i*) los spines asentados a lo largo de [110] (representados por flechas violetas en la Fig. I.9), y que se encuentran completamente polarizados a baja temperatura, constituyen las cadenas  $\alpha$  alineadas con el campo; *ii*) los spines con



**Figura I.8:** Un fuerte campo magnético  $\mathbf{B}||[001]$  polariza todos los spines (flechas negras). Al disminuir  $\mathbf{B}$ , aparecen cuerdas de spines invertidos (flechas rojas); a baja temperatura éstas abarcan la muestra entera y cambian el sector topológico de la red de spines [27].

momentos magnéticos perpendiculares a  $\mathbf{B}_{110}$  (flechas amarillas en la Fig. I.9), que se hallan efectivamente desacoplados, forman las cadenas  $\beta$  perpendiculares al campo. Estos dos spines por tetraedro, componentes de las cadenas  $\beta$ , aunque desacoplados del campo, no son libres de apuntar en cualquier dirección. Sucede que reglas del hielo obliga a estos a tener una componente en la misma dirección (hacia la derecha o la izquierda del campo  $\mathbf{B}_{110}$ ) haciendo que todos los spines de la cadena tengan una misma componente perpendicular al campo (ver Fig. I.9).



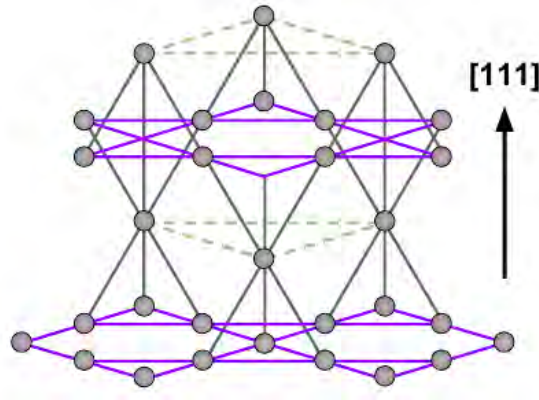
**Figura I.9:** Al aplicar un campo magnético en la dirección  $[110]$  la red de spines puede ser dividida en spines  $\alpha$  (coloreados violeta) polarizados por  $\mathbf{B}$  y spines  $\beta$  (amarillos) perpendiculares a  $\mathbf{B}$  armando cadenas  $\beta$  quienes, debido a las restricciones impuestas por las reglas del hielo, son obligados a apuntar en la misma dirección dentro de la cadena. En este caso particular, hemos representado dos cadenas  $\beta$  “antiparalelas”, pero vale la pena destacar que se seguirían cumpliendo las reglas del hielo si se invirtiesen todos los spines en una de ellas.

El diagrama de fase correspondiente al modelo DSIM con campo aplicado en  $[110]$ , estudiado analítica y numéricamente en las Refs. [28, 21, 29], es bastante complejo y está caracterizado por el tipo de orden de las cadenas  $\alpha$  y  $\beta$  que es impuesto debido a

las interacciones dipolares. Para el  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sobreviene espontáneamente un orden cristalino de cargas magnéticas muy especial en esta misma dirección de campo. Lo estudiaremos en la Sección V.5 del Capítulo V.

### Campo magnético en [111]

Para poder ver mejor lo que ocurre al aplicar un campo magnético en [111], conviene descomponer la red en una sucesión de planos de Kagomé y triangulares compuestos respectivamente por spines denominados *basales* y *apicales*, que se alternan en la dirección [111] (ver Fig. I.10).



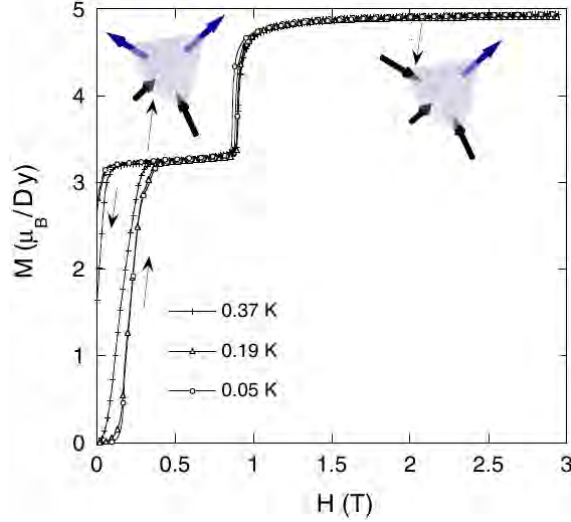
**Figura I.10:** Esquema de la red de pirocloro como una sucesión de planos de Kagomé (violetas) y triangulares (verdes) alternados en la dirección [111]. Figura y epígrafe extraídos de [30].

El campo  $\mathbf{B}_{111}$  se acopla de manera diferente con los tres spines basales y el apical en cada tetraedro:

$$\mathbf{B}_{111} \cdot \boldsymbol{\mu}_i = \begin{cases} \pm \mu B_{111} & \text{si } i = 1 \\ \pm \frac{\mu}{3} B_{111} & \text{si } i = 2, 3, 4. \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

El hielo de spin con campo aplicado en esta dirección ha sido extensamente estudiado tanto teórica [16, 31, 32], como computacional [33, 34] y experimentalmente [35, 36, 37, 38, 39]. En la Fig. I.11 se puede observar la evolución de la magnetización con el campo en [111] para tres temperaturas diferentes, medida por Sakakibara y colaboradores para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [37]. A campo nulo los spines en cada tetraedro se encuentran acomodados en alguna configuración de la variedad de los hielos de spin (algún estado 2-dentro/2-fuera). Cuando se aplica  $\mathbf{B}_{111}$ , los spines se empiezan a orientar de manera tal que el spin apical apunte en la dirección del campo, pero cada tetraedro siga cumpliendo las reglas del hielo. Cuando todos los apicales se polarizan, el sistema alcanza un estado conocido como *hielo de kagomé*, caracterizado por un *plateau* en la magnetización y en el que, dentro del modelo a primeros vecinos, los planos kagomé se desacoplan entre sí. De los spines basales en cada tetraedro, hay uno que permanece con su momento magnético orientado en contra del campo de manera que se sigan cumpliendo las reglas del hielo. Este estado se mantiene hasta que el campo es lo suficientemente grande como para que la disminución energética debido a la contribución Zeeman por alinear el mencionado spin

basal es mayor que la que surge de las interacciones de intercambio por romper el estado 2-dentro/2-fuera. Se rompen entonces las reglas del hielo y la magnetización alcanza su valor de saturación.



**Figura I.11:** Curvas de magnetización para  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  con campo magnético aplicado en  $[111]$ , para tres temperaturas diferentes. Se observa el *plateau* intermedio correspondiente al hielo de Kagomé y la región de saturación para campos altos. Figura extraída y modificada de [37].

#### I.2.4. Modelo de mancuernas y monopolos magnéticos

Además del NNSIM y del DSIM existe un tercer modelo para los hielos de spin, desarrollado por Castelnovo y colaboradores [40]. El mismo es relevante tanto por los resultados que permite obtener como por ofrecer una nueva forma de ver a estos sistemas: se trata del *modelo de mancuernas*. En éste, se parte de dipolos puntuales  $\mu_i$ , ubicados en los sitios de la red de pirocloro (vértices de los tetraedros), y se los reemplaza con mancuernas de longitud  $r_d = (\sqrt{2}/4)a$  con cargas de signo contrario y magnitud  $q_m = \mu/r_d$  en sus extremos, ubicadas en los sitios de la red de diamante (centros de los tetraedros), tal y como se esquematiza en la Fig. I.12. El centro de cada tetraedro  $\alpha$  resulta ocupado por cuatro cargas (una por spin) lo cual nos permite definir una carga neta por tetraedro  $Q_\alpha \equiv \sum_{i \in \alpha} q_i = 0, \pm 2q_m, \pm 4q_m$ . Es posible utilizar estas cargas para reescribir la energía del sistema en forma aproximada, olvidando completamente que las mismas están definidas en base a spines. Para lidiar con el problema de superposición de cargas en los centros, se regulariza el potencial Coulombiano de interacción:

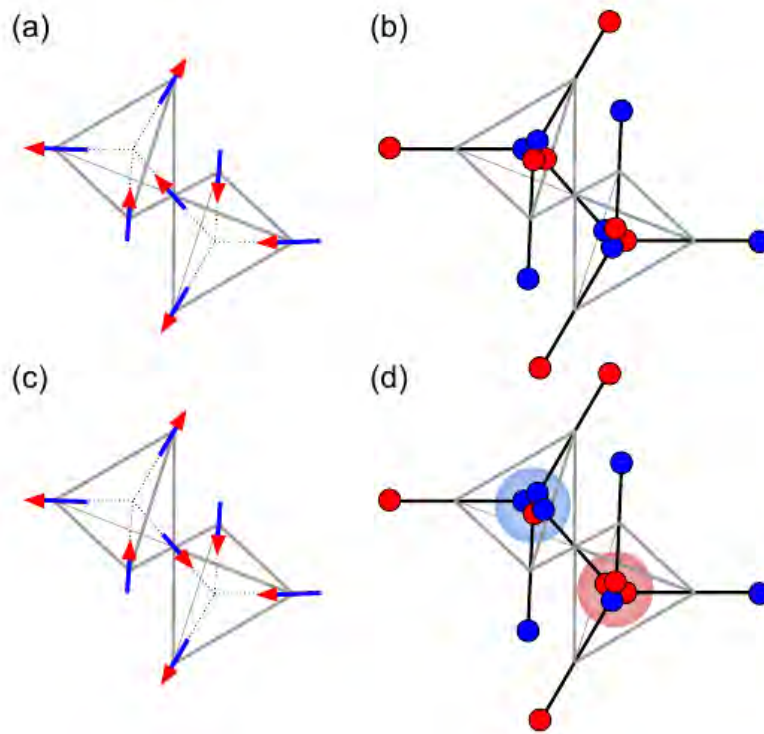
$$V(r) = \begin{cases} \frac{\mu_0 Q_i Q_j}{4\pi r_{ij}} & \text{si } r_{ij} \neq 0 \\ v_0 Q_i Q_j & \text{si } r_{ij} = 0, \end{cases} \quad (\text{I.15})$$

donde a  $v_0$  se lo define de manera de recuperar la energía a primeros vecinos:

$$v_0 = \left(\frac{r_d}{\mu}\right)^2 \left[ \frac{J}{3} + \frac{4}{3} \left(1 - \sqrt{\frac{2}{3}}\right) D \right]. \quad (\text{I.16})$$

Con todos estos elementos es posible escribir el Hamiltoniano del modelo DSIM (Ec. I.7), despreciando correcciones  $\mathcal{O}(1/r^5)$ , como:

$$\mathcal{H} \cong \mathcal{H}_{mon} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{\alpha < \beta} \frac{Q_\alpha Q_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \frac{v_0}{2} \sum_{\alpha} Q_\alpha^2. \quad (\text{I.17})$$

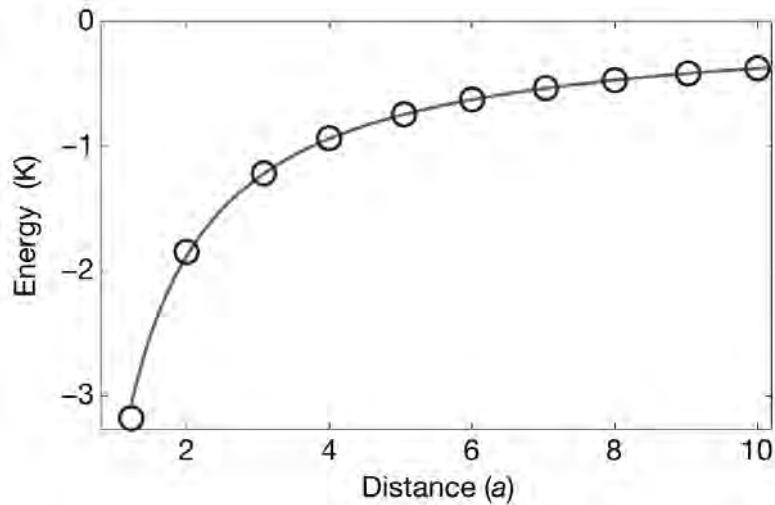


**Figura I.12:** Ilustración del mapeo de spines a mancuernas. Los tetraedros con configuraciones 2-dentro/2-fuera (a) se mapean a tetraedros neutros (b) y, por ejemplo, los tetraedros con configuraciones 3-dentro/1-fuera (3-fuera/1-dentro) (c) se mapean a monopolos simples. Figura extraída de [30].

Cuando  $v_0$  es positivo y suficientemente grande comparado con el término de interacción de cargas (como es el caso del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) el estado fundamental se obtiene cuando  $Q_\alpha = 0 \forall \alpha$ , lo cual se da justamente con el estado 2-dentro/2-fuera, *i.e.* cuando se satisfacen las reglas del hielo. Esto demuestra que el modelo de mancuernas —que coincide con el modelo dipolar (DSIM) salvo correcciones  $\mathcal{O}(1/r^5)$ — posee el mismo estado fundamental que el modelo a primeros vecinos (NNSIM) a pesar de estar presentes las interacciones dipolares de alcance infinito.

<sup>2</sup>Para una exposición más detallada de la construcción de la Ec. I.17, aconsejamos acudir a [40] y [14].

Una de las bondades de este modelo es que nos permite interpretar los incumplimientos a las reglas del hielo a partir de la creación e interacción entre cargas magnéticas o *monopolos* (las cuasipartículas interactuantes de este sistema). En efecto, defectos que rompan la condición de divergencia nula pueden ser activados térmicamente. El cambio más simple respecto a la variedad del estado fundamental es girar un spin, lo cual rompe el estado 2-dentro/2-fuera en dos tetraedros vecinos. En el modelo de mancuernas esto corresponde a pasar del vacío de monopolos a crear dos cargas  $Q_\alpha = \pm 2q_m$  de signo opuesto en dos sitios contiguos de la red de diamante: un monopolo positivo y otro negativo (ver Fig. I.12). Además, estas cargas monopolares no tienen por qué ser necesariamente vecinas: pueden apartarse una de la otra una distancia  $r$  invirtiendo una cadena de spines/mancuernas sin romper nuevamente las reglas del hielo y su interacción vendrá dada por la Ec. I.15. Este último es un detalle importante: el hecho de que la separación de dos monopolos siempre comprenda una energía finita (ver Fig. I.13) significa que los monopolos no están confinados, constituyendo así un ejemplo de fraccionalización en tres dimensiones [14]. En última instancia, lo que este modelo nos permite es calcular de manera sencilla, y muy bien aproximada, la energía del sistema mediante la consideración de las interacciones de estas cargas ficticias sin necesidad de recurrir a la Ec. I.7 que implicaría calcular la energía dipolar entre todos los dipolos de la red.



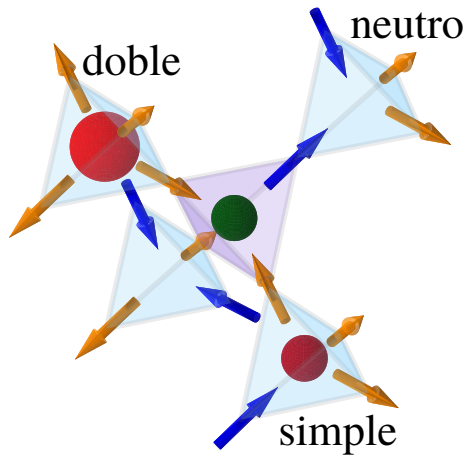
**Figura I.13:** Energía de interacción entre dos monopolos de signo opuesto en función de  $r$ . La línea continúa representa un ajuste, utilizando una ley de Coulomb  $1/r$ , de los valores obtenidos mediante simulaciones computacionales (puntos vacíos). Figura extraída de [40].

Dependiendo de la configuración de spines en el tetraedro es común referirse a:

- Tetraedros *neutros*: tetraedros que cumplen con las reglas del hielo, *i.e.* se encuentran en un estado 2-dentro/2-fuera (tetraedros sin esferas dentro en la Fig. I.14). También se habla de sitios neutros haciendo referencia a los sitios de la red de diamante (centros de los tetraedros).
- Monopolos *simples*: son aquellos que poseen carga  $Q_\alpha = \pm 2q_m$  y que se corresponden a tetraedros con configuraciones 3-dentro/1-afuera (monopolo simple

positivo representado con una esfera pequeña color verde en la Fig. I.14) y 3-fuera/1-dentro (monopolo simple negativo representado con una esfera pequeña color rojo en la Fig. I.14).

- Monopolos *dobles*: son los que tienen carga  $Q_\alpha = \pm 4q_m$  y que se corresponden con configuraciones todos dentro (monopolo doble positivo) o todos fuera (monopolo doble negativo que se representa en la Fig. I.14 mediante una esfera grande de color rojo).



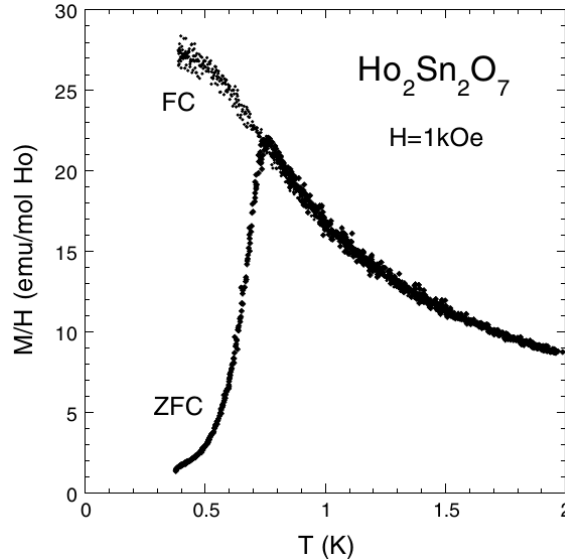
**Figura I.14:** En el modelo de mancuernas cada configuración de spines puede relacionarse a una carga magnética en el centro del tetraedro. De esta manera, por ejemplo, la configuración 3-dentro/1-fuera en el tetraedro up central posee un monopolo simple positivo (esfera verde pequeña), mientras que la 3-fuera/1-dentro en uno de los tetraedros down (coloreados azules) posee un monopolo simple negativo (esfera roja pequeña). Tetraedros neutros (sin esferas) son caracterizados por configuraciones 2-dentro/2-fuera. Cuando los spines apuntan todos dentro (fuera) se tienen monopolos dobles positivos (negativos); en la figura se encuentra representando un monopolo doble negativo mediante una gran esfera roja.

Parece conveniente terminar este apartado comparando brevemente los tres modelos expuestos [6]. Como primer punto, la variedad del estado fundamental 2-dentro/2-fuera del NNSIM se corresponde exactamente al vacío de monopolos en el modelo de mancuernas. Por otro lado, la única diferencia entre éste último y el DSIM es que el spin es un dipolo puntual localizado en los vértices de los tetraedros y no un par de cargas magnéticas ubicadas en los centros de aquellos. Esto hace que los tres modelos no tengan el mismo estado fundamental a  $T = 0$ , ya que en el DSIM la degeneración es ligeramente levantada por las llamadas interacciones dipolares residuales (término de  $\mathcal{O}(1/r^5)$  en el desarrollo multipolar) llevando al sistema a ordenarse [23]. Respecto a la excitaciones, los spines en el modelo DSIM poseen interacción dipolar y los monopolos en el de mancuernas interactúan por medio de un potencial de Coulomb efectivo de origen magnético. Es también posible hablar de monopolos en el modelo NNSIM: simplemente despreciamos el término de interacción en la Ec. I.17. En este esquema, a pesar de no existir una interacción dipolar entre los spines que de lugar a la interacción Coulombiana entre cargas del modelo

de mancuernas, sí hay una débil interacción Coulombiana efectiva de origen entrópico debido a la correlaciones que surgen del cumplimiento de las reglas del hielo [41]. Esta contribución entrópica también existe en el modelo DSIM pero es totalmente dominada por el término magnético.

### I.2.5. Dinámica de los hielos de spin

Desde las primeras publicaciones sobre los hielos de spin [7, 20], y usando distintas técnicas experimentales, se mostró que no había evidencia de ordenamiento del material hasta las temperaturas más bajas (50 mK) en el hielo de spin canónico  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Sabemos ahora que esto se debe a una combinación de dos cosas: *i*- la frustración geométrica, que define la  $T$  característica del orden; y *ii*- el comportamiento dinámico tan particular de estos materiales.



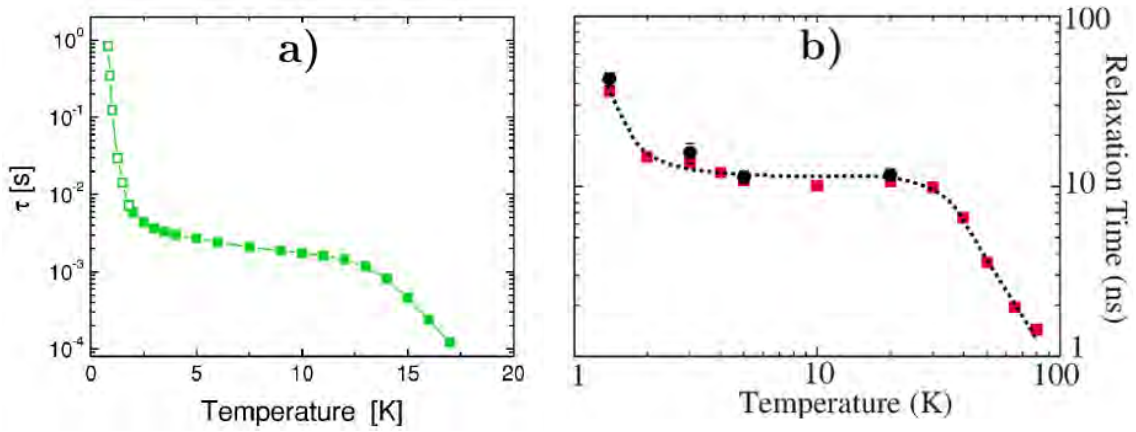
**Figura I.15:** Medidas experimentales de magnetización ZFC-FC en muestras policristalinas de  $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Las curvas se separan a los aproximadamente 750 mK significando que el sistema cae fuera del equilibrio por debajo de esta temperatura. Figura extraída de [9].

Una técnica experimental muy utilizada para analizar, entre otras cosas, características dinámicas de un sistema es el protocolo de *enfriado sin campo - enfriado con campo* (*zero field cooling - fiel cooling*, ZFC-FC). Este consiste en enfriar el material sin campo magnético aplicado desde una temperatura “alta”  $T_{\text{max}}$  hasta una temperatura “baja”  $T_{\text{min}}$ ; luego se enciende el campo y se calienta la muestra nuevamente hasta  $T_{\text{max}}$  para finalmente volver a enfriar, pero esta vez con campo aplicado. Si estas dos curvas de enfriamiento se separan, la temperatura para la que esto sucede se conoce como temperatura de bloqueo (o congelamiento)  $T_{\text{bloqueo}}$ , propia de esta técnica en particular. Los términos “alta” y “baja” se refieren entonces a esta  $T_{\text{bloqueo}}$ , que caracteriza al sistema para este protocolo específico. Cuando  $T < T_{\text{bloqueo}}$  la dinámica del sistema se encuentra efectivamente congelada, es decir, que no es capaz de alcanzar el estado de equilibrio en el tiempo de observación. Matsuhira y colaboradores [9] utilizaron este protocolo para estudiar las propiedades magnéticas del



$\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  y encontraron que el material cae fuera del equilibrio por debajo de los 750 mK, lo cual puede verse en la Fig. I.15. Lo que este hecho significa es que el estado fundamental degenerado de los materiales hielo de spin no es, en principio, realmente el estado fundamental, ya que al bajar la temperatura la dinámica se congela y el sistema no puede recorrer el espacio de fases adecuadamente, lo que da origen a la mencionada aparente oposición con la tercera ley de la termodinámica.

La complejidad de la dinámica de los hielos de spin se hace evidente al considerar la evolución con la temperatura del tiempo de relajación  $\tau$  (Fig. I.16), que es una medida del tiempo que el sistema necesita para decorrelacionarse y que representa a su vez el tiempo característico mínimo en el que el sistema es capaz de responder. Esto quiere decir que si la medida posee un tiempo característico menor a  $\tau$ , *i.e.* es más rápida, el sistema estará fuera de equilibrio.



**Figura I.16:** Medidas experimentales del tiempo de relajación  $\tau$  para el **a)**  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  utilizando susceptibilidad ac sobre muestras policristalinas y para el **b)**  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  obtenidas mediante dispersión de neutrones. Figuras extraídas y modificadas de [42] (izquierda) y [43] (derecha).

El régimen de alta temperatura ( $\gtrsim 10$  K) de  $\tau$  puede ser descrito mediante un proceso de Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[ \frac{\Delta E}{k_B T} \right] \quad (\text{I.18})$$

donde a  $\tau_0$  se lo conoce como *tiempo de intentos* y representa el tiempo entre dos intentos sucesivos de inversión del spin. Por otro lado,  $\Delta E$  es la energía de activación que es del orden de la energía de los primeros estados excitados debido a la acción del campo cristalino  $\sim 200 - 300$  K [44, 45, 46, 47, 48].

En el rango intermedio la dependencia con la temperatura es pequeña, hecho ilustrado por los cuasi-plateaus en la Fig. I.16. Todo este régimen se encuentra dominado principalmente por tuneo cuántico entre las dos orientaciones asociadas al spin [46, 49, 50], en gran medida independiente de la temperatura, que impone una tasa de inversión a los spines y por lo tanto la escala de  $\tau_0$ . Por otro lado es importante notar que, como se puede observar en la Fig. I.16, esta escala de tiempo es muy distinta para ambos materiales:  $\tau_0 \approx 10^{-8}$  s para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [43] y  $\tau_0 \approx 10^{-3}$  para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [42]. Esta diferencia será de gran importancia para las

medidas experimentales que llevamos a cabo y de las que hablaremos en los capítulos II y III. En resumen, en este rango de temperaturas la dinámica de los materiales hielo de spin se puede describir como un proceso estocástico Monte Carlo, en el que spines individuales intentan girar con un tasa de intentos inversamente proporcional a  $\tau_0$  relativamente independiente de la temperatura [14]. Sin embargo esto último representa sólo una aproximación (una muy útil por cierto como veremos en el capítulo II) ya que se ha mostrado que el tiempo de intentos puede depender de la temperatura [51, 52] y del campo [53].

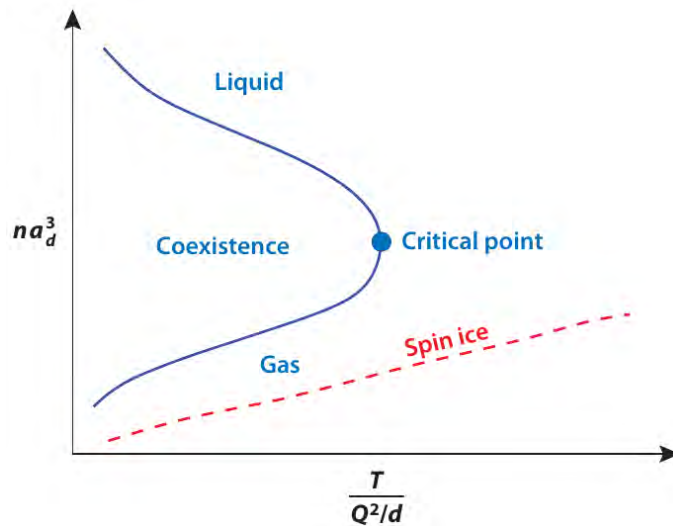
Finalmente en el rango de bajas temperaturas, cuando  $T < T_{\text{bloqueo}}$ , se produce una brutal ralentización de la dinámica lo que da lugar a tiempos de relajación del orden de días y más grandes (notar que la escala de la Fig I.16 es logarítmica). Cabe destacar también que Jaubert y Holdsworth [49, 50] lograron explicar en gran medida los datos de tiempo de relajación para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en este régimen dinámico a partir de la creación, aniquilación y difusión (restringida por la geometría de la red) de monopolos, obteniendo un buen acuerdo entre teoría y experimento. En el capítulo II estudiaremos algunos comportamientos bastante peculiares de los hielos de spin en este régimen. Sin embargo, destacaremos algunas características que permiten diferenciar este congelamiento al observado en vidrios de spin usuales. En primer lugar, en los hielos de spin la magnetización FC suele continuar creciendo por debajo de  $T_B$  (ver Fig. I.15) en lugar de mantenerse constante como sucede en el caso de los vidrios. En segundo lugar, en un vidrio de spin el campo magnético tiende a suprimir el congelamiento dinámico [54, 55] mientras que en el caso de los hielos de spin la temperatura de bloqueo aumenta suavemente con él [42], hecho sobre el que volveremos en el capítulo II. Finalmente, una diferencia fundamental entre ambos tipos de sistema es que mientras los vidrios de spin presentan una distribución de tiempos de relajación notablemente ancha en la zona de congelamiento, los hielos de spin poseen un  $\tau$  mejor definido.

### I.3. Materia de monopolos

La descripción de sistemas complejos en los que sus componentes interactúan fuertemente en término de excitaciones colectivas de baja energía semejantes a partículas —*cuasipartículas*— que interactúan débilmente es uno de los enfoques más interesantes de la materia condensada. El caso de los monopolos en los hielos de spin es un excelente ejemplo de esto [40]. Como se mencionó antes, estos se construyen a partir de transformar los momentos magnéticos puntuales, ubicados en los vértices de los tetraedros, en mancuernas con cargas de signo opuesto en sus extremos (Fig. I.12). Estas cargas, cuyo valor se define en términos de la divergencia del flujo dado por los spines dentro de un tetraedro y que se encuentran localizadas en los centros de los tetraedros (Fig. I.14), interactúan por medio un potencial Coulombiano originado en la interacción dipolar entre spines. Estos monopolos se comportan entonces realmente como cargas magnéticas, aunque es importante destacar que se corresponden con divergencia en el campo  $\mathbf{H}$ , o en la magnetización  $\mathbf{M}$ , y no en la inducción magnética  $\mathbf{B}$ , cumpliéndose  $\nabla \cdot \mathbf{B} = \nabla \cdot (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = 0$  [50]. Por lo tanto,

no son monopolos de Dirac [56, 57]; además su carga no se encuentra cuantizada en términos de la carga eléctrica fundamental, e incluso puede variar continuamente modificando la distancia entre sitios vecinos de la red de diamante. De todas maneras, nada de esto los hace menos valiosos ni interesantes. Un aspecto a analizar es ver si por medio de estos monopolos es posible explicar aspectos termodinámicos de los hielos de spin; otro es usarlos a su vez como constituyentes de nuevos estados de la materia —*materia de monopolos*— teóricos en principio pero con posibles correlatos experimentales. Como veremos en lo que sigue, ambas cosas pueden suceder.

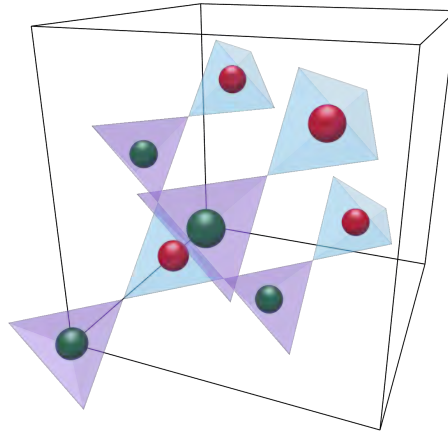
Comencemos por considerar que al construir el modelo de mancuernas a partir del DSIM hemos transformado las configuraciones de baja energía del hielo de spin en un conjunto de cargas positivas y negativas con energía de creación finita que interactúan por medio de un potencial Coulombiano [14]. Un sistema así recibe el nombre de *plasma de dos componentes*, el cual ha sido estudiado extensamente [58]. Presenta un diagrama de fases en función de la temperatura y la densidad de partículas (ambas cantidades convenientemente adimensionalizadas) como el esquematizado en la Fig. I.17. En éste se observan regiones de gas, líquido y coexistencia que finalizan en un punto crítico. Los hielos de spin se encuentran ubicados enteramente en la región gaseosa de este diagrama de fases (ver Fig. I.17) y es por ello que es posible utilizar el tratamiento aproximado para plasmas diluidos, conocido como teoría de Debye-Hückel [58, 59, 60], para obtener una expresión para la capacidad calorífica que presenta un muy buen acuerdo con los datos experimentales.



**Figura I.17:** Esquema del diagrama de fase genérico para un plasma de dos componentes. A campo cero, el hielo de spin traza una trayectoria en función de la temperatura que se encuentra completamente en la fase gaseosa. Figura y epígrafe extraídos de [14].

Nos interesa explorar otras regiones del diagrama de fases de la Fig. I.17. Para ello podemos, por ejemplo, aplicar un campo magnético en [111] que favorezca configuraciones del tipo 3-dentro/1-fuera y 3-fuera/1-dentro (ver I.2.3), y que por lo tanto actúe como un potencial químico para los monopolos simples que pueda variarse independiente de la temperatura [40, 14]. Se tiene entonces gran cantidad

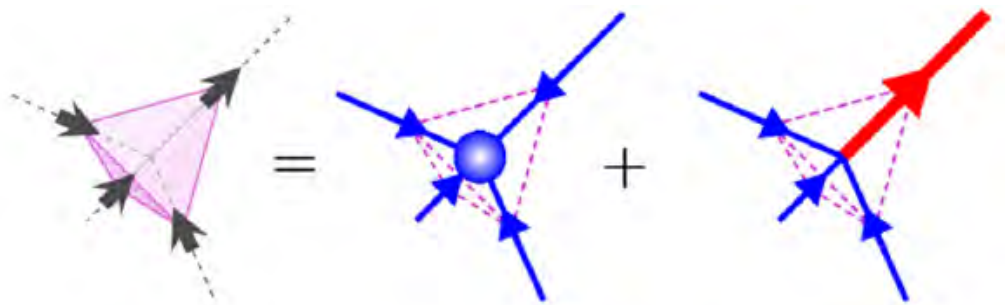
de monopolos más atracción Coulombiana, lo cual da lugar a la formación de un cristal de monopolos mediante una transición de fase. En sí, se espera ver una línea de transición de fase de primer orden tipo gas-líquido en el diagrama de fases de  $H$  vs  $T$  terminada en un punto crítico, lo que de hecho se observa experimentalmente (ver Fig. I.11) y que era conocido previamente al planteo del modelo de mancuernas. Cabe mencionar que la formación del cristal también ocurre en el modelo a primeros vecinos (NNSIM) pero, al no haber interacción entre cargas, ocurre sin transición de fase. En la Fig. I.18 se encuentra esquematizado el cristal de monopolos, cuya estructura cristalina coincide con la de la “blenda de Zn” o “esfalerita”.



**Figura I.18:** Esquema del cristal de monopolos en el que sólo se encuentran representadas las cargas monopulares en los centros de los tetraedros y no los spines. A esta estructura cristalina se la conoce “blenda de Zn” o “esfalerita”.

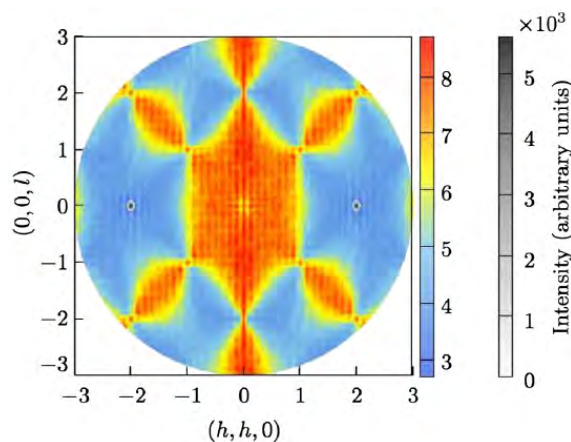
Una desventaja del procedimiento del párrafo anterior es que se rompe explícitamente una simetría a partir de la aplicación del campo y que el estado de magnetización saturada constituye un cristal de monopolos simples donde los momentos magnéticos están fijos y no pueden fluctuar. En 2013 Borzi y colaboradores [61] realizaron simulaciones del DSIM a densidad de monopolos simples fija sin campo aplicado y construyeron un diagrama de fases de temperatura vs. densidad de partículas. Observaron diversos estados monopulares, tanto de fluidos como de cristales, con distintos tipos de transiciones de fase y regiones de coexistencia. Un defecto evidente de este método es que se controla artificialmente la densidad de monopolos, en lugar del potencial químico, prohibiendo explícitamente la aparición de monopolos dobles. Sin embargo, la gran ventaja es que, al no fijar los momentos magnéticos mediante un campo, la red de spines subyacente puede aún fluctuar. Veamos ahora por qué esto último resulta tan importante.

Supongamos que, sin importar el método que usemos para lograrlo, tengamos un cristal de monopolos simples con la estructura de blenda de Zn en el cual la red subyacente de momentos magnéticos puede fluctuar. Este estado, bautizado *líquido de spin de Coulomb fragmentado* (*fragmented Coulomb-Spin-Liquid*, FCSL) fue estudiado por Brooks-Bartlett y colaboradores [62, 63]. Ellos mostraron que es



**Figura I.19:** Esquema de configuración 3-dentro/1-fuera (monopolo simple positivo) como la suma de su componente solo con divergencia (y sin rotor) y sin divergencia (todo rotor). Figura extraída y modificada de [62].

posible efectuar una descomposición de Helmholtz sobre los grados de libertad de spin en este caso particular en que las cargas se ordenan como en la blenda de Zn. Esto permite expresar cada spin como la suma de una componente solo con divergencia, que caracteriza al orden monopolar, y una componente sin divergencia, que da lugar a una fase de Coulomb, tal y como se muestra esquematizado en la Fig. I.19. El hecho de que sea posible hacer esta descomposición significa que al analizar el sistema por medio de dispersión de neutrones se obtendrán patrones en los cuales se vean tanto picos de Bragg propios de la fase AIAO (componente solo con divergencia) y pinch points de la fase de Coulomb (componente sin divergencia), tal y como se muestra en la Fig. I.20<sup>3</sup>.



**Figura I.20:** Factor de estructura de dispersión de neutrones simulado para el *líquido de spin de Coulomb fragmentado* (FCSL), en el que se observan picos de Bragg en las posiciones (220) característicos del AIAO junto con pinch points propios de la fase de Coulomb. Recordemos que la estructura cristalina en la que se ordenan los monopolos magnéticos simples en esta fase se corresponde a la blenda de Zn. Pese a este orden (que da lugar a los picos de Bragg) el momento magnético asociado a cada tetraedro puede fluctuar. Esta fluctuación es la que origina la dispersión difusa, y los pellizcos que vemos en la misma. Figura extraída y modificada de [62].

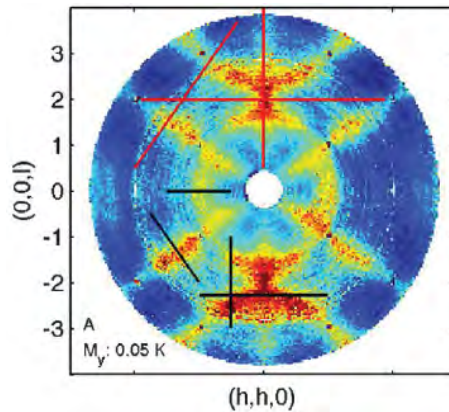
<sup>3</sup>En el capítulo IV estudiaremos una fase muy particular de materia de monopolos, que llamamos líquido de monopolos polarizado, en el que se observan pinch points tanto en la componente sin divergencia como en la de solo con divergencia.

Cabe preguntarse si es posible obtener experimentalmente una fase como la descrita en el párrafo anterior y la respuesta es positiva, como se cuenta en las Refs. [64] y [65]. Recordemos que la estructura de los hielos de spin cuenta con dos redes de pirocloro interpenetradas. En algunos compuestos (como el  $\text{Ho}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [64] y el  $\text{Dy}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [65]) ambas redes pueden ser magnéticas. Si una de estas redes se ordena a temperatura alta puede favorecer que a temperatura baja haya monopolos simples positivos en un tipo de tetraedro y negativos en el otro, como de hecho ocurre en los compuestos antes mencionados. Notemos sin embargo, que en este caso nuevamente se rompe una simetría de manera explícita por el ordenamiento de una de las redes.

En lo descrito hasta ahora queda entonces pendiente dilucidar si es posible obtener un estado así —como el del FCSL— sin romper explícitamente ninguna simetría, *i.e.* tener un líquido de monopolos no artificial, a partir del cual el cristal se formase a través de una ruptura espontánea de la simetría. En esta Tesis buscamos un Hamiltoniano cuyo estado fundamental sea un líquido de monopolos y que a su vez tenga un origen microscópico realista. Ya se ha demostrado que la interacción spin-spin por sí sola no es suficiente para dar lugar a un sistema con estas características [66]. Esta cuestión será estudiada en profundidad en el capítulo V y veremos que las distorsiones de la red, y el acoplamiento de los spines a éstas, resultarán esenciales para construir el Hamiltoniano buscado.

## I.4. Un pirocloro tipo Ising poco convencional: $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Más de veinte años de investigación han hecho del  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  uno de los sistemas magnéticamente frustrados más intrigantes, pues parece ubicarse en algún lugar entre un líquido de spines [67] y un hielo de spin cuántico [68], o incluso un mezcla de ambos [62].



**Figura I.21:** Patrón de dispersión de neutrones difusa, obtenida usando dispersión de neutrones polarizados, para el  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a 50 mK en el que se observan pinch points en [002], [111] y [222], característicos de una fase de Coulomb. Figura extraída y modificada de [69].

Posee un momento magnético menor al de los hielos de spin canónicos ( $\mu \approx 5\mu_B$ ) y una temperatura de Curie-Weiss negativa de  $\Theta_{\text{CW}} = -19$  K [70] por lo que se esperaría que se ordenase en el estado todos-dentro/todos-fuera (AIAO), *i.e.* un cristal

de monopolos dobles. Sin embargo, medidas llevadas a cabo hasta los 50 mK no evidencian dicho orden ni tampoco, a diferencia de los hielos de spin, congelamiento de la dinámica [71]. Por otro lado, en los patrones de dispersión de neutrones difusa se observan pinch points (Fig. I.21) indicando la presencia de una fase de Coulomb [69, 72], aunque un poco deformados respecto a los observados para los hielos de spin canónicos [62]. Justamente es importante notar que los primeros estados excitados del  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  se encuentran a tan sólo  $\sim 18$  K [70], una temperatura muchísimo menor a la encontrada en los hielos de spin canónicos.

Otra característica distintiva de este material es el fuerte acoplamiento que posee entre sus grados de libertad magnéticos y elásticos. Esto hace que la física que manifiesta sea particularmente susceptible a deformaciones de la red. Este acoplamiento es a su vez responsable de algunos fenómenos que se observan como la magnetostricción gigante [73, 74] y las excitaciones magnetoelásticas compuestas [75].

Una última particularidad del  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  que merece la pena mencionar, y que no se observa en los hielos de spin canónicos, es que frente a un campo magnético lo suficientemente fuerte en la dirección [110] estabiliza una fase de doble capa de monopolos simples [76, 77] cuyo origen microscópico aún se desconoce y que es desfavorecida por la interacción dipolar. Intentaremos arrojar algo de luz sobre este comportamiento termodinámico a partir del modelo que expondremos en el capítulo V, apoyándonos a su vez en lo desarrollado previamente por otros autores [78, 79].





## II. Dinámica anómala en el $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ bajo campos magnéticos moderados

La dinámica de sistemas magnéticos frustrados [25] es usualmente tan atractiva como su termodinámica. Esto es particularmente cierto para los hielos de spin. Como mencionamos previamente, en estos materiales el proceso de giro de los spines puede ser asociado con la creación, aniquilación y propagación de excitaciones topológicas locales (monopolos magnéticos). Lo hacen en lo que de otro modo sería el estado fundamental masivamente casi degenerado del sistema (el vacío de monopolos) [40, 60]. La dinámica de los spines es entonces regulada por la densidad de estas excitaciones y moldeada por la estructura del vacío de la cuasipartícula [80, 50] que actúa como una restricción dinámica [81]. En este respecto, aplicar un campo magnético tiene dos consecuencias: altera esta estructura subyacente —y puede incluso cambiar la dimensionalidad del sistema [53]— y al mismo tiempo modifica la densidad de equilibrio de excitaciones. Al magnetizarse, un sistema necesita transferir su energía potencial magnética a otros grados de libertad (típicamente, vibracionales). El acople magnético con la red cristalina es por tanto otra variable necesaria para explicar el comportamiento dinámico del sistema. En el límite débilmente acoplado, en  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , se han encontrado deflagraciones magnéticas en forma de avalanchas de monopolos acompañadas por fuertes aumentos en la magnetización y en la temperatura [82, 34, 83, 84]. En el límite opuesto, en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  un pirocloro cercano al hielo de spin, el acople red-spin es tan fuerte que lleva a excitaciones magnetoelásticas mixtas [75]; como dijimos, se ha observado que su dinámica permanece descongelada hasta las temperaturas más bajas [67, 85]. Las interacciones también juegan un rol muy importante en la dinámica de estos materiales. Interacciones dipolares entre momentos magnéticos se traducen en fuerzas de tipo de Coulomb entre monopolos, que afectan su abundancia y movilidad [40, 86, 87]. La presencia de estas fuerzas de largo alcance es esencial para describir el congelamiento de la dinámica observado en  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  cerca de 0.65 K [49] a campo magnético nulo.

Ha habido un gran número de estudios experimentales y teóricos sobre la dinámica de los hielos de spin [60, 80, 50, 87, 49, 51, 88, 89, 44, 45, 90, 42, 91, 92, 93, 94, 95, 96]. Sin embargo, excluyendo trabajos sobre templados o *quenches* de campo [81, 97], la caracterización de la dinámica de monocristales con campo aplicado y bajas temperaturas (bien dentro del rango de hielo de spin), es mucho más escasa [53, 34, 84, 52, 98, 43, 99, 100], y ha dejado numerosas cuestiones sin resolver. Entre otros, un aspecto que investigamos en este trabajo es la dependencia de la temperatura de bloqueo (la temperatura a la cual el sistema magnético comienza a caer fuera de equilibrio dentro de la escala temporal de un experimento dado) con el campo magnético, y en particular con la orientación del campo con respecto al eje cristalino. De entre las tres direcciones principales ([111], [100], [110]) nos interesa en particular la [100] ya que profundizar sobre el comportamiento dinámico del sistema en esta dirección nos será importante para entender los resultados del capítulo

siguiente, donde hablaremos sobre la termodinámica y dinámica de la transición de Kasteleyn. Pondremos entonces el énfasis en el estudio de la evolución de la temperatura de bloqueo con el campo magnético en las distintas direcciones cristalográficas. Mi contribución fundamental a la investigación desarrollada en este capítulo fueron las medidas experimentales de susceptibilidad ac, tanto en la construcción y puesta a punto del susceptómetro, como las medidas y su interpretación. Las simulaciones computacionales fueron, en este caso, llevadas adelante mayormente por P. Guruciaga, en un código escrito previamente por R. Borzi.

## II.1. Métodos numéricos y experimentales

Para estudiar el comportamiento dinámico del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , usamos una dinámica de giro de un sólo spin con el algoritmo Metrópolis en las simulaciones Monte Carlo, realizadas en su mayoría por P. Guruciaga. Las constantes de los modelos dados por las Ecs. I.8 (modelo a primeros vecinos — NNSIM) y I.7 (modelo dipolar — DSIM) se establecieron tomando  $J = -3.72$  K [17],  $\mu = 10\mu_B$ ,  $r_{\text{nn}} = 3.5$  Å y  $a_{\text{dia}} = 4.3$  Å. Esto da lugar a una carga  $Q \approx 4.27 \times 10^{-13}$  J T $^{-1}$ m $^{-1}$  para los monopolos simples. Se tomaron en cuenta interacciones de largo alcance por medio de sumas de Ewald [101]. Simulamos sistemas cúbicos con  $L^3$  ( $L = 3$ ) celdas unidad convencionales de la red de pirocloro con condiciones de contorno periódicas y promediamos los resultados sobre 100-2000 corridas independientes. Los protocolos ‘Zero-Field-Cooling’ (ZFC) – ‘Field-Cooling’ (FC) fueron simulados en el rango de temperaturas entre  $T_{\text{min}} = 100$  mK y  $T_{\text{max}} = 1$  K. Las curvas de magnetización FC fueron obtenidas aplicando un campo magnético  $\mathbf{B}$  a  $T_{\text{max}}$  y enfriando el sistema hasta  $T_{\text{min}}$  a una dada tasa de barrido de temperatura  $R$  medida en Kelvin por paso Monte Carlo (MCS). Las corridas ZFC, comienzan con un procedimiento de enfriado similar pero con  $\mathbf{B} = 0$ . Una vez que se alcanza  $T_{\text{min}}$ , se aplica el campo  $\mathbf{B}$  deseado y el sistema es calentado a la misma tasa  $R$ . Para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  cada paso Monte Carlo puede ser asociado con un tiempo característico de giro de spin de aproximadamente 2.5 ms [50]. Por simplicidad, vamos a hacer uso de esta equivalencia para relacionar los tiempos característicos en nuestra simulación con tiempos característicos medidos por medio de diferentes técnicas experimentales a pesar de que, como ya mencionamos, el tiempo de intentos puede depender de la temperatura [51, 52] y el campo [53]. Con la intención de comparar cantidades fuera de equilibrio obtenidas con una tasa  $R$  con sus valores cerca de equilibrio, también realizamos corridas muy lentas (con un tasa de  $R/10$ ). Aunque para el DSIM las corridas lentas no estuvieran en verdadero equilibrio debajo de  $\approx 0.6$  K —por ejemplo, no se observó la transición de fase de primer orden al estado fundamental del DSIM [23, 61] cerca de 0.18 K— de todas maneras nos referimos a estos como ‘equilibrio’ en el texto y las figuras. Finalmente, presentamos aquí la densidad de monopolos simples, calculada como

$$\rho = \frac{1}{N_{\text{tetra}}} \sum_{\nu} a_{\nu} \quad (\text{II.1})$$

donde el índice  $\nu$  se refiere a sumar sobre los sitios de la red de diamante que

corresponden a los centros de los tetraedros (que en total suman  $N_{\text{tetra}}$ ).  $a_\nu$  es igual a 1 si hay un monopolo simple en el sitio  $\nu$  y 0 en caso contrario. Finalmente la línea sobre la suma hace referencia a promediar sobre las corridas independientes.

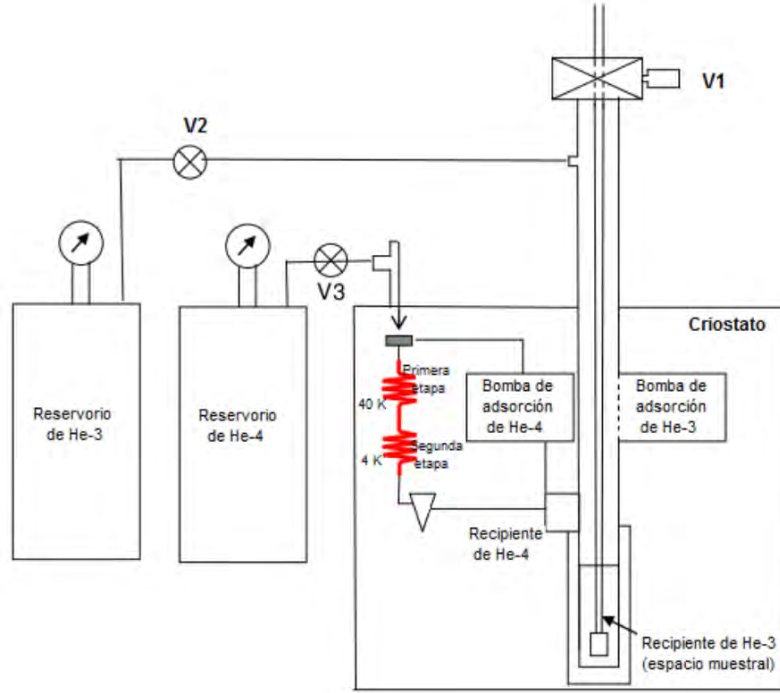


**Figura II.1:** Sonda hecha a medida para los experimentos de susceptibilidad ac. En la imagen puede verse el extremo de la sonda donde se halla el susceptómetro propiamente dicho, junto con una punta Hall para medir el campo magnético. El primario, que genera el campo oscilante, consta de dos bobinas de Helmholtz superconductoras, externas a la sonda. Las mismas permiten poner un campo alterno máximo de 0.025 T a 100 Hz. El campo externo estático es generado por un imán superconductor de 9 T.

Los experimentos fueron llevados a cabo en monocristales de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  crecidos con el método de la zona flotante. La muestra para las medidas de magnetización, hechas por D. Slobinsky en la Universidad de St. Andrews, fue cortada como un plaqueta delgada con su lado más largo a lo largo de  $[100]$ . Las medidas de magnetización de ZFC y FC fueron realizadas entre  $T_{\text{min}}$  y  $T_{\text{max}}$  en un monocristal orientado con el campo magnético paralelo a la dirección cristalográfica  $[100]$ . Se utilizó un magnetómetro a medida  $[102]$  en un crióstato de dilución comercial. Los protocolos fueron idénticos a los usados en las simulaciones a excepción de una espera de aproximadamente 5 minutos antes de que la rampa en campo magnético iniciase a  $T_{\text{min}}$  en las corridas de ZFC, en la que no se registraron datos. Para equilibrar térmicamente la muestra, se cubrieron los lados más grandes de la plaqueta con pintura de plata y se unieron térmicamente a la cámara de mezcla usando cables de Au y Cu.

Las medidas de magnetización fueron complementadas con experimentos de susceptibilidad ac llevados a cabo con una sonda a medida (ver Fig. II.1) en un crióstato de  $^3\text{He}$  comercial a frecuencia fija  $f = 1.7$  Hz (ver Fig. II.2). Además de la construcción de la sonda, que diseñamos y ensamblamos en nuestro laboratorio en La Plata, fue necesario trabajar en su montaje y calibración y en el desarrollo de los protocolos de medida<sup>1</sup>. En lo que respecta a estos últimos, tuve que construir nuevos módulos de software para ser capaz de medir a campo constante (rampa en temperatura) o temperatura constante (rampa de campo), como así también módulos que permitiesen la automatización en el manejo del crióstato. Los protocolos debieron ser optimizados de manera de maximizar el tiempo disponible de operación. A diferencia de los crióstatos de dilución, que permiten la operación continua, el nuestro es un instrumento de disparo único (*single shot*), que permanece a baja T por tiempos del orden de horas. En todas las corridas el campo fue aplicado a 1.7 K y las susceptibilidad fue medida como función de la temperatura con una tasa de enfriamiento

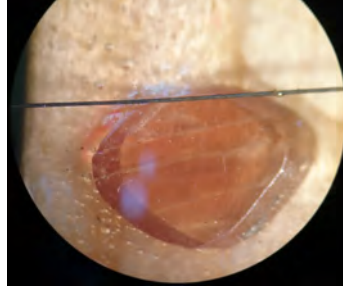
<sup>1</sup>El diseño y primera calibración fue en parte objeto del trabajo de diploma de S. Boyeras [103].



**Figura II.2:** Descripción de los componentes del criostato *single shot* de  $\text{He}^3$ . Se trata de un sistema “seco”, es decir, que no precisa la transferencia regular de líquidos criogénicos para su mantenimiento. El sistema consta de un criogenerador de dos etapas, con una temperatura base de 2.8 K y un poder de enfriamiento de 1 W a 4.2 K; el mismo se utiliza para enfriar dos circuitos gaseosos totalmente independientes (el circuito de  $\text{He}^4$  y el de  $\text{He}^3$ ) y las bobinas superconductoras. El  $\text{He}^4$  es enfriado por la “segunda etapa” hasta condensar en el recipiente de  $\text{He}^4$ , que luego se puede bombear, controladamente y en un circuito cerrado, por su bomba de adsorción hasta alcanzar temperaturas del orden del Kelvin. En su operación normal a las temperaturas más bajas, el poder de enfriamiento brindado por la evaporación de este líquido, se puede utilizar para condensar el  $\text{He}^3$ . A su turno, éste también es bombeado con su propia bomba de adsorción. Con la combinación de estas etapas de enfriamiento pueden alcanzarse temperaturas de hasta 270 mK durante algunas horas. El equipo es *top loading*, es decir, la lanza con la muestra se carga por arriba, a través de la válvula V1, que permite cambiar o rotar la muestra sin calentar el equipo. Figura extraída de [103].

de  $R = 13 \text{ mK/min}$ . La sonda para susceptibilidad (ver Fig. II.1) se sumergió en la cámara de  $^3\text{He}$  para garantizar un buen contacto térmico. Para nuestros experimentos cuidamos, en todos los casos a lo largo de esta tesis, de cortar distintas muestras para las diferentes orientaciones de campo, alineando el lado más largo con el campo magnético de manera de disminuir efectos de desmagnetización (ver Fig. II.3). El tamaño de la muestra fue  $l = 3.5 \text{ mm}$  de largo con un área  $A = 0.69 \times 0.48 \text{ mm}^2$  para la muestra en [111] y  $l = 4.55 \text{ mm}$  con  $A = 0.71 \times 0.66 \text{ mm}^2$  para [100]. El campo magnético  $B$  fue sometido a correcciones de desmagnetización para obtener el campo magnético interno a la temperatura de bloqueo  $T_B$ :  $B_{\text{local}} = B - D M(T_B)$ .  $D$  fue estimado con métodos estándar, suponiendo que las muestras eran prismas rectangulares perfectos [104]. En el caso de susceptibilidad ac, la magnetización a la temperatura de bloqueo fue estimada por medio de simulaciones Monte Carlo, suponiendo que la muestra estuviera entonces cerca del equilibrio; la corrección fue

del orden del 30 % del campo aplicado.



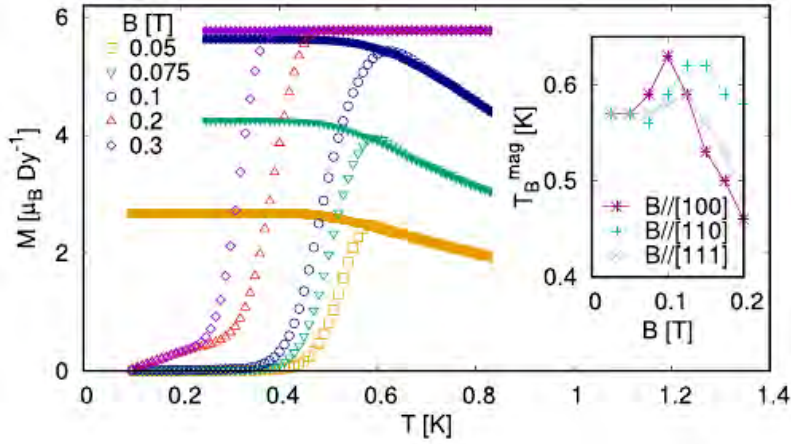
**Figura II.3:** Muestra de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a punto de ser cortada (puede observarse el alambre de la cortadora). El plato, de algunos mm de diámetro, fue previamente orientado usando difracción de Laue.

## II.2. Dinámica en campo con interacciones dipolares y resultados experimentales

Aunque no captura toda su complejidad [53, 34, 51, 52], la dinámica a campo cero del DSIM con el algoritmo de Metrópolis girando de a un spin es comparable a la de los materiales de hielo de spin reales [49]. Esto nos permite medir la tasa de barrido de temperatura de nuestras simulaciones en unidades reales con cierto grado de aproximación. La Fig. II.4 muestra la magnetización ZFC y FC en el DSIM para distintos valores de campo  $B$  a lo largo de  $[100]$  en el DSIM a una tasa de barrido  $R = 2 \times 10^{-3}$  mK/MCS o, siguiendo [50],  $R \approx 50$  mK/min. En acuerdo con los experimentos (ver Fig. II.5 y Fig. II.6 extraída de [42]), notamos que las curvas de magnetización ZFC simuladas tienden a permanecer debajo de sus correspondientes FC (a excepción de un intervalo de  $T$  muy estrecho cerca de su máximo, que no parece disminuir con el tamaño del sistema). Esto contrasta con lo observado para el modelo a primeros vecinos [105]. El modelo dipolar es entonces la opción de mínima para intentar comprender estas curvas. Lo utilizaremos en forma cualitativa, dado que las temperaturas características que señalan un comportamiento fuera de equilibrio son algo bajas respecto a los experimentos, a pesar de la tasa de barrido más rápida.

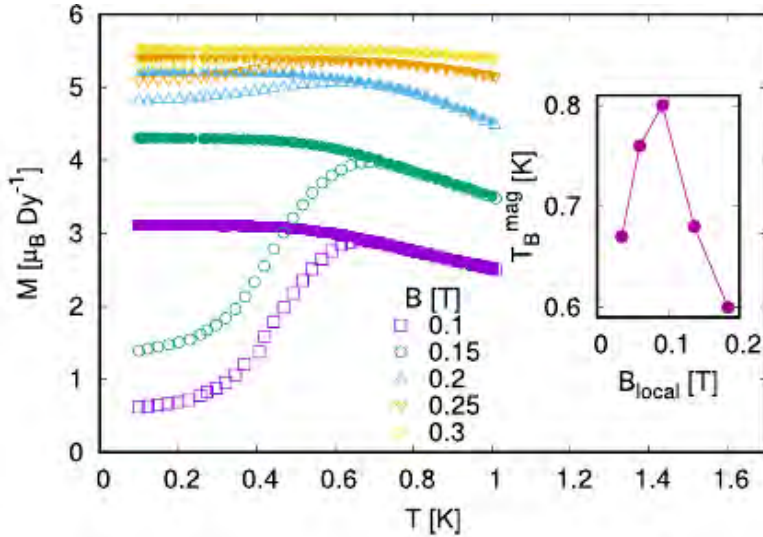
A la temperatura más baja, las curvas de ZFC son muy planas (cerca de  $M^{(\text{ZFC})} = 0$ ) para  $B$  chico. Sólo cuando el campo magnético alcanza  $B_{\text{umb}} \approx 0.2$  T hay una pendiente finita a  $T_{\text{min}}$ . A pesar de que esto es significativo, el incremento inicial en  $M^{(\text{ZFC})}$  para campos por encima de este umbral parece ser mucho menos pronunciado que en las curvas experimentales (ver Fig. II.6 y nuestra Fig. II.5<sup>2</sup>). Esta diferencia puede estar relacionada a la liberación de calor desde los grados de libertad magnéticos hacia los elásticos en muestras reales, lo que puede dar lugar a

<sup>2</sup>Debido al protocolo de medida implementado, el incremento inicial  $M^{(\text{ZFC})}$  no ha sido registrado. Sin embargo, el resultado general del mismo se puede leer como el valor de  $M^{(\text{ZFC})}(T_{\text{min}})$  en la Fig. II.5.



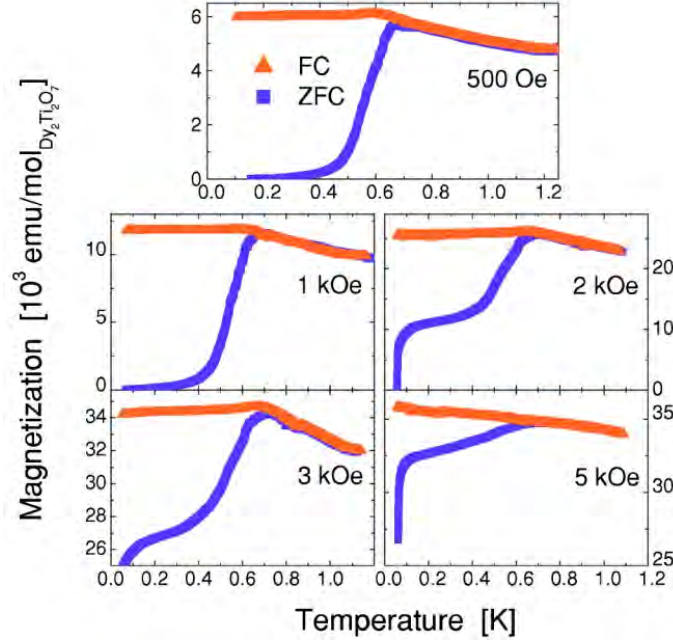
**Figura II.4:** Magnetización como función de la temperatura con protocolo ZFC (símbolos vacíos) y FC (símbolos llenos) en el DSIM, para diferentes valores del campo a lo largo de la dirección [100] y tasa de barrido  $R = 50$  mK/min. La temperatura de bloqueo  $T_B^{\text{mag}}(B)$  es independiente de la dirección del campo a campos bajos, pero presenta un claro pico para  $B \parallel [100]$  cerca de  $B \approx 0.1$  T (recuadro).

deflagraciones [34] (ver Fig. II.7 extraída de [106]). Nosotros claramente no hemos considerado este tipo de acoplamiento magnetoelástico en nuestras simulaciones, pero la dinámica de spines luego de pequeñas avalanchas disparadas por campos bajos ha sido recientemente estudiada en detalle en [84, 100].



**Figura II.5:** Medidas experimentales de magnetización con los protocolos ZFC y FC en monocristales de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  con campo aplicado a lo largo de la dirección [100] y una tasa de barrido  $R = 5$  mK/min. Las curvas ZFC siempre se encuentran por debajo o coinciden dentro de los errores con sus respectivas FC. El recuadro muestra la temperatura de bloqueo en función del campo magnético local  $B_{\text{local}}$ , calculada mediante la sustracción del campo desmagnetizante.  $T_B^{\text{mag}}$  no evoluciona monótonamente con la intensidad del campo dentro del material, con un pico muy marcado cerca de  $B_{\text{local}} \approx 0.1$  T.



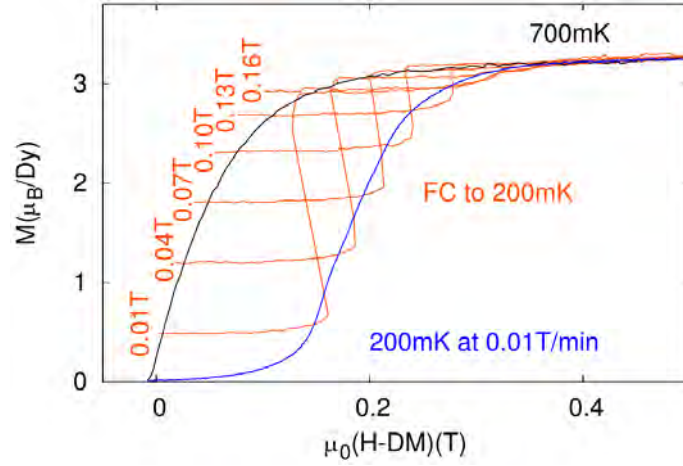


**Figura II.6:** Medidas de magnetización en muestras policristalinas de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  con los protocolos ZFC y FC. A las temperaturas más bajas es posible observar el aumento abrupto de la magnetización ZFC a campos aplicados mayores a 2 kOe (0.2 T). Figura extraída de [42].

A pesar de las mencionadas diferencias, el campo umbral  $B_{\text{umb}}$  necesario para despertar la dinámica rápida a 100 mK en las curvas ZFC coincide en gran manera entre los resultados numéricos y los experimentos. Un cálculo simple muestra que el campo  $B$  al que el empuje magnético  $BQ$  sobre un monopolo de carga  $Q$  es igual a la atracción debido a una carga  $-Q$  a una distancia  $a_{\text{dia}}$  es  $B \approx 0.24$  T. Por lo tanto, encontramos que  $B_{\text{umb}}$  no está lejos del campo magnético necesario para transformar la mayor parte de los pares unidos de monopolos  $+$  y  $-$  en cargas libres cerca de  $T = 0$  K [107].

La Fig. II.8 muestra la densidad de monopolos simulada como función de  $T$  para los diferentes protocolos en presencia de un campo  $B = 0.2$  T. En ella se observa que  $\rho^{(\text{ZFC})}(T)$  parece aumentada a bajas temperaturas, en aparente correlación con la pendiente inicial finita en  $M^{(\text{ZFC})}$ . El cociente  $\rho^{(\text{ZFC})}/\rho^{(\text{FC})}$  alcanza un máximo por encima de 40 cerca de  $T = 0.4$  K. Luego de este pico,  $\rho^{(\text{ZFC})}(T)$  alcanza un mínimo y crece debido a la excitación térmica cerca de los valores de equilibrio. A su vez, la curva FC sigue (dentro del error) a la curva de equilibrio en todo el rango de temperatura.

Creemos que la raíz de este comportamiento inesperado en  $M^{(\text{ZFC})}$  y el aumento de  $\rho$  a bajas temperaturas y campos por encima de  $\sim 0.2$  T, puede estar conectado a una versión magnética del segundo efecto de Wien para electrolitos [108, 109], mencionado por primera vez en el contexto de magnetismo frustrado en [86, 107]. El campo  $B$  aplicado separa los recorridos casi aleatorios de las cargas opuestas de un par de monopolos; esto desfavorece su aniquilación y por lo tanto incrementa su concentración [86] (ver Fig. II.9). A su vez, la mayor concentración de portadores

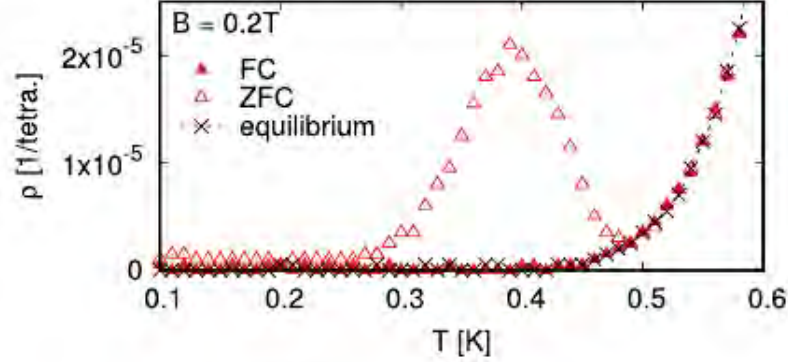


**Figura II.7:** Magnetización vs campo magnético local a 0.1 T/min y 200mK para diferentes valores de campo inicial (como se indica en cada curva) junto con la curva lenta (a 0.01 T/min) y la curva a 700 mK. El rápido incremento de  $M$  observado cuando las curvas rojas sobrepasan a la curva azul (con la consecuente disminución del campo local) se debe a avalanchas de spines que se alinean con el campo magnético. Los mismos entregan su energía potencial magnética a la red, que se calienta (provocando la creación de más monopolos, acelerando la dinámica y provocando más entrega de energía). El fenómeno se conoce como deflagración magnética. Figura extraída de [106].

en presencia de un campo favorecería un cambio rápido en la magnetización. La condición bajo la cual nuestras medidas de magnetización y simulaciones fueron hechas implican un rango muy distinto al de esos primeros estudios. A pesar de que el rango de temperatura es similar, nuestros campos magnéticos son típicamente tres órdenes de magnitud mayores que en la Ref. [107]. No obstante, las características que observamos en la magnetización y la densidad de monopolos a baja temperatura sugieren fuertemente una conexión con la disociación de Wien. Hay además otra característica notable de este proceso que no tiene contraparte en el caso eléctrico, pero que también debería estar presente en el DSIM: en los hielos de spin el grado de polarización del vacío desde/en el que los monopolos son creados, viven o mueren puede cambiar la tasa a la que éstos son creados/aniquilados, y la manera en la que pueden moverse. Un fondo magnetizado puede, por ejemplo, llevar a corrientes de monopolos incluso en ausencia de campo magnético [110].

Para intentar un análisis cuantitativo aproximado de estas curvas a baja temperatura, notamos que en este rango muy lejos del equilibrio (encender el campo luego de una ZFC hasta  $T = 0.1$  K, con una tasa de barrido que es extremadamente rápida para los tiempos de equilibrio a estas temperaturas) podemos esperar que los cambios en la temperatura sean similares a derivadas temporales:  $dM^{(ZFC)}/dT \approx (1/R)dM^{(ZFC)}/dt$ , siendo  $t$  el tiempo Monte Carlo. Recordemos que los cambios en la magnetización solo pueden darse a través de la creación, destrucción o movimiento (*i.e.*, corriente) de monopolos. Este hecho, junto con la semejanza antes mencionada entre la curva de densidad de monopolos  $\rho^{(ZFC)}(B, T)$  (Fig. II.8) y la pendiente  $dM^{(ZFC)}/dT$  (Fig. II.4) nos hace pensar que estamos en una condición en donde la mayor contribución a los cambios en la magnetización provienen





**Figura II.8:** Densidad de monopolos magnéticos luego de los protocolos ZFC o FC en el DSIM; el campo magnético  $B = 0.2$  T fue aplicado a lo largo de la dirección [100] y la tasa de barrido fue  $R = 50$  mK/min. Notamos nuevamente que  $\rho^{(\text{ZFC})}$  parece aumentada con respecto a  $\rho^{(\text{FC})}$  a las temperaturas más bajas, teniendo un pico cerca de  $T \approx 0.4$  K. Mostramos la densidad de equilibrio a modo de referencia.

de una corriente de monopolos arrastrada por el campo magnético. Ya que estamos lidiando con el caso ZFC, vamos a despreciar el impulso entrópico proporcional a la magnetización [110]. De manera análoga a la ley de Ohm, proponemos entonces:

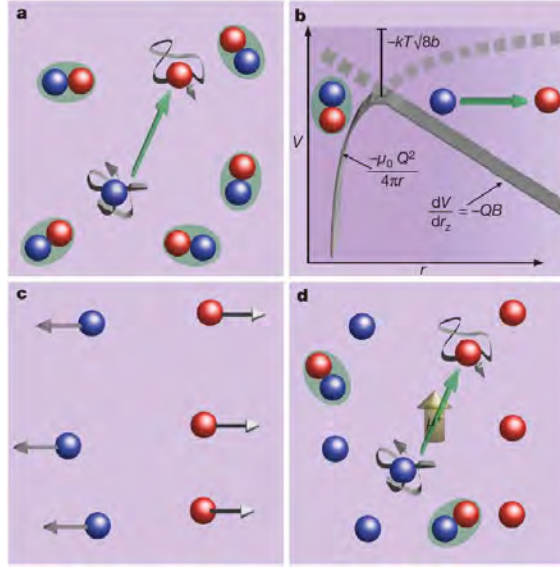
$$\frac{dM^{(\text{ZFC})}(B, T)}{dT} = \tilde{m}\rho^{(\text{ZFC})}(B, T)B. \quad (\text{II.2})$$

El factor  $\tilde{m}$  parece ser análogo a la movilidad en semiconductores, pero notar que multiplica a la densidad total de monopolos (no sólo los libres). El uso de  $\rho^{(\text{ZFC})}(B, T)$  en esta ecuación permite efectos térmicos (*i.e.*, considerar parte de la evolución de la temperatura, y no solo la evolución en el tiempo con otras unidades). No obstante, este efecto es limitado ya que  $\tilde{m}$  es tomado simplemente como una constante multiplicativa independiente tanto de la temperatura como del campo. Hasta donde sabemos, no existe una razón a priori por la cual el transporte a este campo y rango de temperatura deba ser de tipo óhmico<sup>3</sup> [107]. Sin embargo, este es el intento más simple para describir las curvas de magnetización a baja temperatura teniendo en cuenta los hechos observados.

La Fig. II.10 compara ambos lados de la Ec. II.2 para  $\tilde{m} = 1.15 \times 10^7 \mu_B \text{ Dy}^{-1} \text{ T}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , con  $\rho$  en unidades de monopolos por tetraedro. Suponiendo que para  $B = 0.24$  T todos los monopolos son libres, esto se traduce en una velocidad de  $\approx 1$  movida de monopolo por MCS. Esto es muy cercano al valor de 1.5 movidas por MCS, esperado para un monopolo arrastrado por un campo magnético a lo largo de [100] a la temperatura más baja en un fondo 2-dentro/2-fuera no polarizado<sup>4</sup>. Volviendo a la Fig. II.10, primero notamos que en el rango de más bajas temperaturas donde el arrastre del campo domina por sobre la difusión ( $\gamma \equiv k_B T / QBa_{\text{dia}} \ll 1$ ) nuestra

<sup>3</sup>Notar que esta ecuación no es realmente lineal en  $B$  ya que el campo magnético influye también a través de la densidad de monopolos  $\rho(B, T)$ .

<sup>4</sup>El valor de 1.5 movida por MCS (o cada  $\approx 2.5$  ms) es el límite de velocidad en estas condiciones [99].

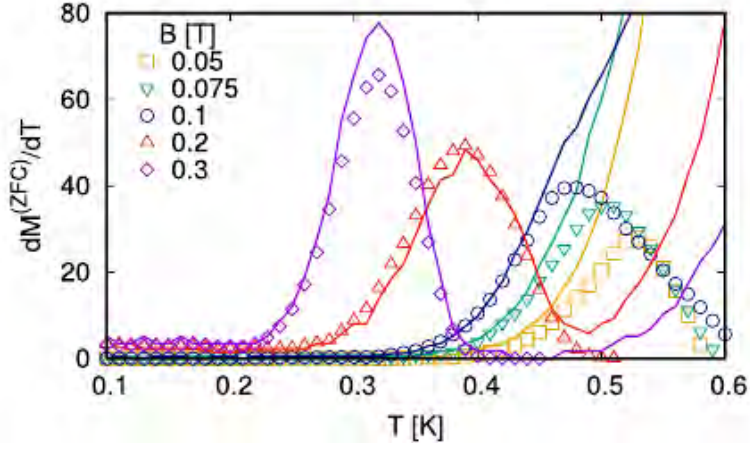


**Figura II.9:** Efecto de Wien. **a)** A campo cero, los monopolos ocurren de a pares enlazados pero algunos se disocian, debido a fluctuaciones térmicas, para dar un campo magnético fluctuante (flecha verde). **b)** La energía Zeeman compite contra la atracción Coulombiana para bajar la energía de activación para la disociación. **c)** La aplicación de un campo provoca entonces la disociación a medida que separa las cargas, creando cargas magnéticas libres. **d)** Estas cargas permanecen disociadas y se forman nuevos pares para restaurar el equilibrio. Figura extraída de [86].

ecuación de parámetro único explica bien la pendiente inicial, que es impulsada por la  $\rho^{(\text{ZFC})}$  aumentada. A campos altos ( $B \geq 0.2$  T) la expresión puede incluso dar razón considerablemente bien del pico en la pendiente de la magnetización (por medio de su pico gemelo en la densidad de monopolos). Esto es notable, considerando que es probable que la movilidad esté reducida cuando el sistema (el vacío de monopolos) incrementa su polarización, debido a la atracción entrópica. Por el otro lado, a campos menores  $dM^{(\text{ZFC})}/dT$  tiene un pico en  $T$  tal que  $\gamma \lesssim 1$ , donde nuestra expresión falla. Finalmente, la Ec. II.2 puede sólo dar razón de la curva a los campos más bajos a las temperaturas más bajas. Se espera que la contribución relativa de pares ligados de monopolos a  $dM^{(\text{ZFC})}/dT$  disminuya a medida que aumenta el campo. Esto justifica su exclusión de la Ec. II.2 en el rango de campos altos de nuestras medida y puede ser en parte responsable por la falla observada de esta ecuación a campos bajos. Dada la simplicidad de la Ec. II.2, creemos que su éxito en describir las curvas de magnetización ZFC es notable.

### II.3. Evolución de la temperatura de bloqueo con el campo magnético

Luego del estudio previo a las temperaturas más bajas, nos concentramos ahora en el rango de  $T$  intermedias donde se produce el inicio del congelamiento dinámico. Como mencionamos, este paso previo será útil para el estudio de la transición de Kasteleyn del próximo capítulo. Las curvas numéricas para el DSIM en la Fig.



**Figura II.10:** Pendiente de  $dM^{(\text{ZFC})}/dT$  de la magnetización ZFC como función de la temperatura para diferentes valores de campo a lo largo de la dirección [100] y una tasa de barrido  $R = 50$  mK/min. La comparamos con un equivalente magnético de la ley de Ohm (Ec. II.2), graficada con líneas llenas siguiendo el mismo código de color. Ambos conjuntos de curvas son comparables en el rango dado por  $\gamma = 0.075 \text{ T K}^{-1} \times T/B \ll 1$ .

II.4 son comparables a las experimentales<sup>5</sup> reportadas en la Ref. [42] y a nuestras medidas en monocristales para  $\mathbf{B}||[100]$  mostradas en la Fig. II.5. Vamos a usar éstas para estudiar la temperatura de bloqueo del sistema. Existen diferentes criterios para determinar  $T_B^{\text{mag}}(\mathbf{B})$ : la posición del máximo de  $M^{(\text{ZFC})}$  [111, 112], el punto donde las curvas ZFC-FC se separan o la temperatura a la que  $M^{(\text{ZFC})}$  se aleja del comportamiento tipo ley de Curie [113]. Debido a su aplicación directa a datos numéricos, utilizamos el primer criterio para aquellos campos donde no se alcanzó la saturación a baja temperatura. Para las otras curvas, donde  $M^{(\text{ZFC})}$  fue máximo (e igual al valor de saturación) en un rango de  $T$ , definimos  $T_B^{\text{mag}}$  como el límite inferior de ese rango. Usamos todos estos datos para armar el recuadro en la Fig. II.4, que muestra la dependencia de la temperatura de bloqueo  $T_B^{\text{mag}}$  con la intensidad del campo magnético para las tres direcciones de interés. A campos bajos, se observa una tendencia creciente de  $T_B^{\text{mag}}(B)$  con el campo para  $\mathbf{B}||[100]$  (a diferencia de la mayoría de los sistemas de dinámica lenta). En consecuencia  $T_B^{\text{mag}}(B)$  describe un pico para esta dirección de campo, que no es tan evidente para [110] y [111].

Notablemente, nuestras medidas ZFC-FC de magnetización en un monocristal de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bajo campos a lo largo de [100] con una tasa  $R = 5$  mK/min (Fig. II.5) presentan la misma tendencia<sup>6</sup>. De hecho,  $T_B^{\text{mag}}$  tiene una dependencia con el campo interno similar a la de las simulaciones con el modelo DSIM, con un pico cerca de 0.1 T (recuadro en Fig. II.5). Dado que el mismo efecto fue observado por Snyder *et al.* [42] en muestras policristalinas de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , conjeturamos que puede deberse a la

<sup>5</sup>Mientras que estas curvas son mucho más rápida que las experimentales, hemos corroborado que permanece la misma física para tasas cinco veces más lentas (*i.e.*, aproximadamente el doble que la usada en los experimentos).

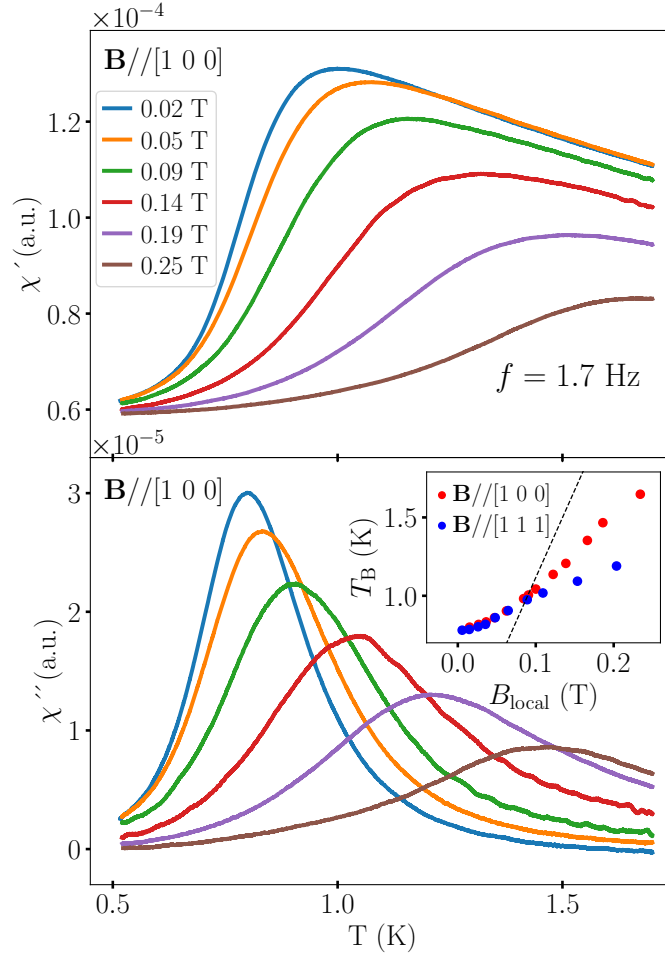
<sup>6</sup>Notamos que  $T_B^{\text{mag}}$  es mayor en las simulaciones, a pesar de que  $R$  es (nominalmente) 10 veces más rápida que en los experimentos. Esto sugiere —como sucede con la termodinámica [114, 115, 116, 39]— una limitación del DSIM en la descripción de la dinámica del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

contribución de la dirección [100] por sobre las demás. Tanto los experimentos como las simulaciones muestran un cambio abrupto en el comportamiento de  $T_B^{\text{mag}}(B)$  a campos mayores a 0.1 T (recuadros en las Figs. II.5 y II.4), donde la temperatura de bloqueo recupera su tendencia decreciente usual. Creemos que la coincidencia de las curvas de magnetización ZFC y FC a bajas temperaturas y campo mayor no está realmente relacionada con una dinámica más rápida (tiempos de correlación más cortos), sino debido principalmente a la cercanía de ambas curvas a saturación, lo que hace que el máximo en las curvas ZFC dejen de ser una medida de la temperatura de bloqueo. Esto será confirmado debajo por las medidas que realizamos de susceptibilidad ac.

Hemos estudiado más a fondo la dependencia de la temperatura de bloqueo con  $\mathbf{B}$  orientado a lo largo de las direcciones [100] y [111] del monocristal utilizando medidas de susceptibilidad ac. La Fig. II.11 muestra la parte real e imaginaria de la susceptibilidad dinámica ( $\chi'$  y  $\chi''$ , respectivamente) para  $\mathbf{B}||[100]$  con una frecuencia  $f = 1.7$  Hz. Definimos la temperatura de bloqueo  $T_B^{\text{ac}}$  para esta técnica como la temperatura a la cual  $\chi''(T, B)$  tiene su máximo a un campo dado y la hemos graficado para dos direcciones cristalinas en el recuadro de la Fig. II.11.b). Dado que el tiempo de medida característico para la magnetización (del orden de segundos) es mayor que el inverso de la frecuencia usada, las temperaturas de bloqueo que observamos son mucho mayores que las obtenidas en el caso de la magnetización ZFC. Una diferencia más drástica es la ausencia de un pico en la temperatura de bloqueo para ambas direcciones de campo: como se observó también en el caso de policristales [42],  $T_B^{\text{ac}}$  incrementa monótonamente con el campo. A diferencia de la magnetización, incluso cerca de saturación, esta técnica es capaz de decirnos sobre la capacidad de los pocos monopolos restantes para oscilar en o fuera de fase con el campo ac. Concluimos que la dinámica continúa desacelerándose (para todas las direcciones de campo) al aumentar el campo.

Las coincidencias entre las diversas técnicas experimentales y también las simulaciones parecen ser más importantes que sus diferencias. La susceptibilidad ac en monocristales confirma el incremento anómalo en  $T_B$  observado en  $M^{(\text{ZFC})}$  en campo creciente. Mientras que a campos muy bajos el comportamiento parece coincidir para ambas direcciones de campo, por encima de  $\sim 0.05\text{--}0.08$  T la tendencia creciente parece reforzarse para los campos a lo largo de [100] (recuadros en las Figs. II.5, II.4 y II.11). Proponemos dos posibles razones (no sin relación entre ellas) para el aumento en  $T_B(\mathbf{B})$  cuando  $\mathbf{B}||[100]$  y que nos permitirán entender mejor lo desarrollado en el próximo capítulo:

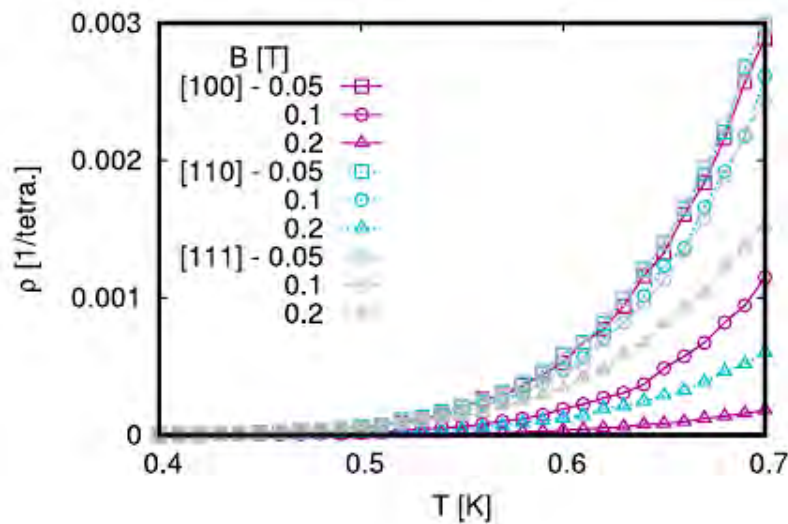
- *Densidad de monopolos:* En el rango intermedio de temperaturas en el que ocurre el bloqueo de la dinámica (no lejos del equilibrio) el efecto del campo es reducir la densidad de monopolos magnéticos. Esta reducción en  $\rho(\mathbf{B}, T)$  es mucho más drástica para [100] que para las otras direcciones de campo. La Fig. II.12 muestra nueve curvas para  $\rho(\mathbf{B}, T)$  en equilibrio para baja temperatura y campos moderados en las tres direcciones relevantes. En éstas se observa la gran supresión monopolar (y por lo tanto, dinámica) para la dirección [100] comparada con [110] y [111] para campos por encima de  $\approx 0.1$  T. Es más sen-



**Figura II.11:** a) Parte real e b) imaginaria de la susceptibilidad ac magnética medida en un monocristal de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  con una frecuencia  $f = 1.7$  Hz y diferentes valores de campo dc aplicado a lo largo de la dirección  $[100]$ . El comportamiento de la temperatura de bloqueo, definida como la posición del máximo de  $\chi''$ , es independiente de la dirección del campo sólo a campos bajos (recuadro). Como fue observado en las simulaciones, el congelamiento dinámico ocurre a temperaturas mayores para  $\mathbf{B} \parallel [100]$ . La línea punteada representa la curva  $T_K(B)$  (transición de Kasteleyn) para el modelo a primeros vecinos [27].

cillo ilustrar el mecanismo tomando como ejemplo el caso de  $M^{(\text{FC})}$  viniendo de un estado de equilibrio a  $T$  (la suponemos baja) y disminuyendo la temperatura a  $T - \Delta T$ . Al campo  $B$  y temperatura  $T$  va a haber menos monopolos para  $\mathbf{B} \parallel [100]$  que para las otras direcciones (Fig. II.12), y por lo tanto menos giros de spin posibles en el tiempo de medida característico. Disminuyendo la temperatura a  $T - \Delta T$  (y por tanto disminuyendo aún más estas densidades y la tasa de giros aceptados, ver Fig. II.12) se espera que  $M^{(\text{FC})}(T)$  caiga fuera de equilibrio primero para un campo a lo largo de  $[100]$  que para las otras direcciones. En términos más generales, se puede pensar que la dependencia del congelamiento con  $\mathbf{B}$  refleja la del tiempo de relajación característico  $\tau$  en la densidad de monopolos, que se prevé que sea  $\tau \propto 1/\rho$  a campo cero [60, 110].

- *Transición de Kasteleyn:* Es interesante notar que se espera que ocurra una transición topológica muy peculiar para  $\mathbf{B}||[100]$ , que consiste en una saturación repentina de la magnetización a temperatura finita  $T_K$  cuando la concentración de monopolos  $\rho$  puede ser considerada despreciable [6, 27]. Dentro del NNSIM,  $T_K \approx 11.16\text{K}/T \times B$  [27]. Esto da lugar a temperaturas de transición bien por debajo de la temperatura de bloqueo  $T_B(B)$  a campos bajos, pero por encima de ésta para  $B > 0.15$  T (ver línea punteada en el recuadro de la Fig. II.11). Una posibilidad intrigante es entonces que la curva  $T_B^{\text{ac}}$  para [100] pueda explicarse por dos regímenes diferentes: un régimen de campo bajo —compartido con las otras direcciones— relacionado al congelamiento usual ( $B = 0$ ); y un segundo régimen tal que  $T_K(B) > T_B$ , relacionado con la detención dinámica asociada con la transición de Kasteleyn. En el siguiente capítulo estudiaremos esta transición de Kasteleyn en mayor detalle. Los resultados dinámicos obtenidos nos dicen que no será posible equilibrar al sistema en un rango apreciable del espacio de parámetros, aún cuando trabajemos con tiempos característicos de medida del orden de 1 segundo. En particular, el límite inferior de  $T$  al que podemos medir la susceptibilidad ac cerca del equilibrio se acerca a 1K. Quizá esto explique la escasez de estudios experimentales sistemáticos en esta transición de fase topológica: estrictamente, la misma solo puede ocurrir cuando no hay cargas monopulares en el sistema por debajo de esta temperatura límite.



**Figura II.12:** Densidad de monopolos de equilibrio como función de la temperatura en el DSIM para diferentes valores del campo en las tres direcciones de interés. A pesar de que  $\rho$  siempre disminuye con el campo en el rango de  $B$  y  $T$  estudiado, la supresión monopolar es mucho más notable para  $\mathbf{B}||[100]$ .

## II.4. Conclusiones parciales

Hemos estudiado algunas peculiaridades de la dinámica en modelos y muestras de hielos de spin en presencia de campo magnético  $\mathbf{B}$ , usando simulaciones numéricas y medidas magnéticas en monocristales de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Materiales reales (policristales, y nuestros monocristales) muestran la presencia de una gran pendiente en la curva de magnetización ZFC vs temperatura a temperaturas muy bajas: un campo aplicado luego de enfriar la muestra hasta la temperatura más baja, aumenta la densidad de monopolos lo que a su vez da lugar a una gran corriente de monopolos y a una pendiente pronunciada en  $M^{(\text{ZFC})}(T)$ . Sin embargo, debido a la interacción entre excitaciones, lo hacen solo después de que se alcanza un campo umbral de  $B_{\text{umb}} \approx 0.2$  T. El modelo dipolar confirma este campo umbral, que dentro del esquema monopolar puede ser interpretado como el campo mínimo necesario para tener un número significativo de monopolos libres  $+$  y  $-$  (en lugar de pares  $+ -$  enlazados). En el rango de campos de nuestras medidas de magnetización vs temperaturas ( $B \in [0.05, 0.3]$  T) proponemos una versión de una ley de Ohm magnética para describir las corrientes de estos monopolos libres, y por lo tanto, de las curvas ZFC. Este enfoque es válido en la región de baja temperatura  $k_{\text{B}}T \ll QBa_{\text{dia}}$ . Dentro de esta región, cambios en la magnetización pueden ser directamente relacionados a (o usados para medir) la densidad de monopolos.

Uno de los objetivos de este capítulo, y donde radicó mi mayor contribución, fue el estudio de la evolución de la temperatura de bloqueo (la temperatura  $T_{\text{B}}(\mathbf{B})$  a la que el sistema cae fuera del equilibrio dentro de la escala de tiempo característica de las medidas) con el campo magnético. Las medidas realizadas en monocristales confirman los resultados —descubiertos previamente en polvos y contrarios a los hallados para otros sistemas de dinámica lenta— de una  $T_{\text{B}}$  creciente con el campo. El modelo dipolar describe adecuadamente el comportamiento de  $T_{\text{B}}^{\text{mag}}(\mathbf{B})$  (extraído de las medidas de magnetización), con un pico marcado para  $\mathbf{B} \parallel [100]$  cerca de 0.1 T. El hecho de que las medidas de susceptibilidad ac fuesen capaces, incluso cerca de saturación, de brindarnos información sobre la dinámica del sistema nos permitió concluir que la dinámica continúa desacelerándose al aumentar el campo. Como posible origen del aumento de la temperatura de bloqueo proponemos la supresión de monopolos con campo creciente. Esta disminución de monopolos con el campo es mayor para campos a lo largo de  $[100]$ , algo que podría explicar, junto con la cercanía a una transición de Kasteleyn, la dependencia más fuerte de  $T_{\text{B}}$  con el campo para esta dirección cristalográfica. Estos resultados sobre la dinámica con campo aplicado en monocristales funcionan como base para el estudio de la transición de Kasteleyn en el siguiente capítulo. Se trata de una transición topológica, que ocurre en el límite en que no existen excitaciones monopolares (es decir, a muy baja temperatura). El estudio de este capítulo nos muestra que precisamente esta zona no es accesible al equilibrio termodinámico. Veremos en lo que sigue que midiendo en dos compuestos, con energías magnéticas y dinámicas distintas, podremos obtener información confiable sobre esta transición topológica.



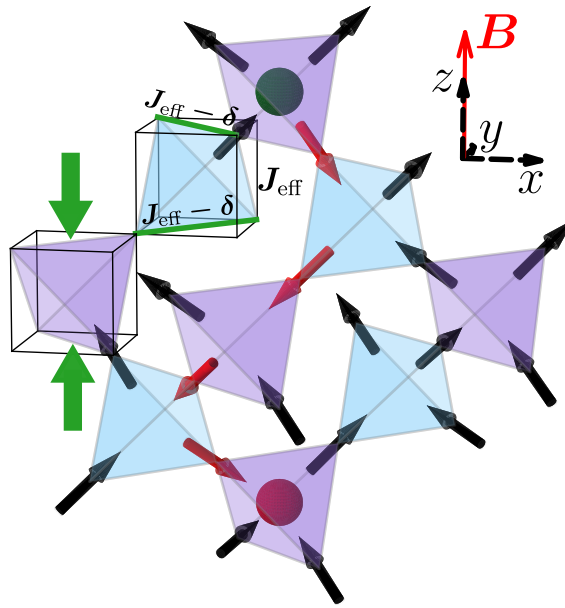


### III. Dinámica y termodinámica de una transición topológica en materiales de hielo de spin bajo compresión

Ocasionalmente, las simetrías discretas y variedad de grados de libertad de los sólidos permiten recrear algunos fenómenos de otras áreas de la física dentro de los confines de un pequeño cristal. Los cristales de hielos de spin son un ejemplo particularmente bueno de esto: poseen la entropía residual efectiva del hielo de agua [117], fluctuaciones de spin a baja temperatura que imitan un campo eléctrico en el vacío [24] y excitaciones locales similares a monopolos magnéticos [40]. Son precisamente estas tres correspondencias las que son importantes en la realización experimental de la transición de fase topológica que estudiamos en este capítulo. Esta transición ocurre cuando se reduce la magnitud de un campo magnético  $\mathbf{B}$  aplicado a lo largo de [001] partiendo del estado saturado. De manera análoga a lo que sucede cuando las líneas de campo magnético entran en un superconductor tipo II por arriba de  $B_{c1}$ , el proceso de demagnetización para  $\mathbf{B}||[001]$  dentro del estado fundamental del hielo de spin, ocurre por medio de una transición de fase, mediante la aparición de líneas “completas” de spines invertidos o “cuerdas” (que abarcan la muestra a lo largo de la dirección  $z$ ) por debajo de un campo  $B_K$ . Una diferencia fundamental con un superconductor es que lo que equilibra la energía de Zeeman en los hielos de spin no es la energía de condensación, sino el recuperar una fracción de la mencionada entropía residual. El estudio experimental de esta transición en tres dimensiones [27], su evolución con compresión uniaxial y la dinámica a su alrededor van a ser los temas principales de este capítulo.

Como ya se mencionó en la introducción, a bajas temperaturas, un campo magnético  $\mathbf{B}||[001]$  polariza todos los spines (flechas negras en la Fig. III.1), produciendo un estado saturado que es único (con entropía nula) y que pertenece a la variedad de los hielos de spin (estados 2-dentro/2-fuera). Si  $T \ll J_{ef}$  existirán un número despreciable de monopolos a cualquier valor del campo magnético; se sigue que al disminuir  $B$ , la única manera de disminuir la magnetización e incrementar la entropía es introducir cuerdas de spines invertidos (flechas rojas en la Fig. III.1) tan largas como el cristal a lo largo de  $z$ : son las excitaciones topológicas extendidas que mencionamos en el párrafo anterior. Jaubert y colaboradores mostraron que este cambio topológico ocurre por medio de una transición de Kasteleyn tridimensional, caracterizada por una susceptibilidad divergente debajo del campo crítico  $B_K$  y cero por encima del mismo [27]. Dado que esto se dedujo para  $\rho \rightarrow 0$ , hay naturalmente sólo dos escalas de energía dentro del modelo de mancuernas, con una línea de transición definida por  $B_K/T \approx 0.9$  tesla/K para los compuestos de hielo de spin canónicos (resultado deducido al presentarlo previamente en la Ec. I.11).

La construcción del correspondiente diagrama de fase experimental, que motiva este capítulo, posee desafíos que pueden ser fácilmente comprendidos contraponiendo dos condiciones experimentales relevantes y mutuamente excluyentes: *i*— la necesidad de suprimir los monopolos magnéticos —que de otra manera darían lugar a cuerdas cortas (ver Fig. III.1)— *ii*— la necesidad de alcanzar equilibrio dentro de un tiempo característico de medida razonablemente corto, que implica la presencia de una densidad significativa de monopolos  $\rho(T, B)$ . Como vimos en el Capítulo II (ver Fig. II.11), aún para tiempos característicos de medida del orden de 1 s es necesario alcanzar temperaturas del orden de 1 K para alcanzar el equilibrio termodinámico.



**Figura III.1:** Spines en una red de pirocloro. Un fuerte campo magnético  $B \parallel [001]$  polariza todos los spines (flechas negras). Los tetraedros con dos spines dentro y dos fuera corresponden a sitios neutros (tetraedros vacíos). Al disminuir  $B$ , aparecen cuerdas de spines invertidos (flechas rojas); para  $T \ll J_{\text{ef}}$  éstas abarcan la muestra entera y cambian el sector topológico de la red de spines [27]. A  $T$  finita monopolos magnéticos (esferas coloreadas) permiten a las cuerdas tener largo finito, que redondean la transición de Kasteleyn. Las flechas verdes marcan la dirección de compresión, que hace anisotrópica a la constante de intercambio efectiva  $J_{\text{ef}}$ , y por lo tanto cambia la transición de Kasteleyn. La deformación también acelera la dinámica del sistema.

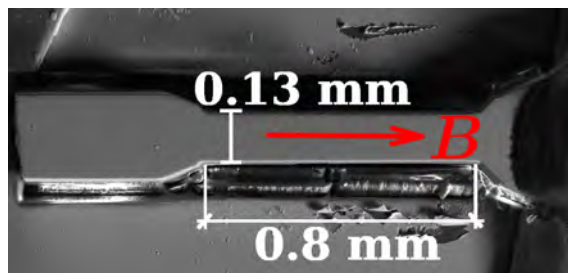
Se han encontrado algunos indicios característicos de la existencia de esta transición de Kasteleyn tridimensional en el hielo de spin, identificando aproximadamente tres regiones diferentes en el plano  $T$  vs  $B$  (incluyendo la región de congelamiento dinámico) a través de medidas de magnetización y hallando evidencia de excitaciones a modo de cuerdas por medio de difracción de neutrones [27, 118, 119]. Sin embargo, la transición en sí no ha sido estudiada ni se ha producido un diagrama de fase adecuado para ser contrastado con las diferentes predicciones teóricas [27, 22, 120]. Ahora veremos que la posibilidad de estudiar la misma transición usando compuestos con diferentes escalas de energía magnética y tiempos de relajación nos va permitir observar y localizar en el espacio de estados termodinámicos los puntos que corresponderían a este peculiar cambio de fase a densidad de monopolos

nula. Otro enfoque a esta transición topológica que aprovechamos, más indirecto y tal vez más interesante, es a través de la dinámica lenta relacionada a la creación o crecimiento de las excitaciones extendidas tipo cuerda. Combinando estas perspectivas estática y dinámica determinamos un diagrama de fase, lo comparamos con las predicciones y estudiamos su evolución con la compresión uniaxial a lo largo de la dirección del campo. Además, investigamos la dinámica del sistema como función del campo y la compresión. Encontramos que, a pesar de las temperaturas de trabajo relativamente altas, se necesitan interacciones dipolares más allá del modelo de mancuernas para comprender el diagrama de fase experimental. Como se encontró previamente [121], la compresión uniaxial hasta  $\leq -1\%$  tiene efectos muy pequeños en la termodinámica del  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Sin embargo, apoyando ideas teóricas previas [122, 123], su dinámica parece acelerarse por la deformación inducida en el entorno del  $\text{Ho}^{-3}$ .

### III.1. Materiales y detalles experimentales

#### III.1.1. Muestras

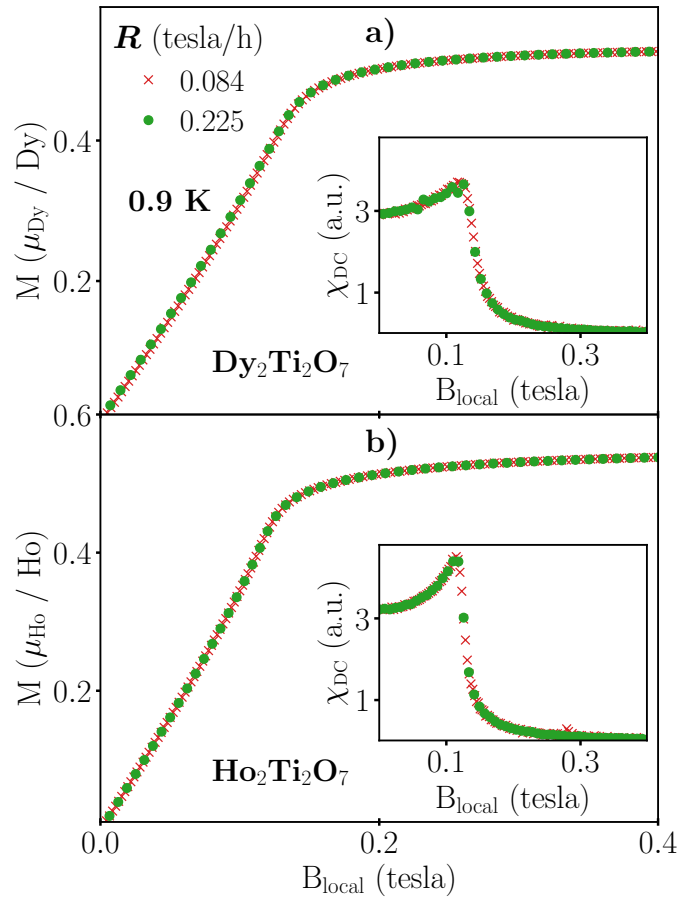
Las muestras de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  usadas para los experimentos fueron crecidas en St Andrews y Oxford usando un horno de espejos flotantes. Para las medidas de deformación usamos un monocristal de  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  de dimensiones aproximadas  $1.9 \text{ mm} \times 0.34 \text{ mm}$  y un espesor de  $0.13 \text{ mm}$ , cortado a lo largo de sus ejes principales. Luego fue cortado en forma de reloj de arena usando un haz de iones enfocado (*focused ion beam*) de plasma de Xenón (ver Fig. III.2). Esta forma permitió lograr una alta compresión homogénea en la sección media de la muestra donde se realizó la medición real. Las muestras para el resto de las medidas fueron dos monocristales de  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  con dimensiones aproximadas  $(2.8 \times 0.75 \times 0.55) \text{ mm}^3$  y  $(4.55 \times 0.71 \times 0.66) \text{ mm}^3$ , respectivamente. En todas las muestras, la susceptibilidad y la magnetización fueron medidas con el campo magnético a lo largo del lado más largo de la muestra en orden a minimizar los efectos de demagnetización.



**Figura III.2:** Cristal de  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  cortado, para las medidas de deformación, en forma de reloj de arena por A. Steppke durante una de mis estadias en Dresde, mediante la utilización de un haz de iones enfocado de plasma de Xenón.

### III.1.2. Medidas

Los experimentos fueron llevados a cabo en dos locaciones diferentes (Dresde, Alemania y La Plata, Buenos Aires, Argentina) con varios instrumentos y distintas muestras. Las medidas de magnetización fueron llevadas a cabo usando un MPMS comercial de Quantum Design. La tasa estándar de barrido en campo utilizada fue  $R \equiv dB/dt = 0.225$  tesla/h. Para corroborar que estas medidas eran una buena aproximación al límite estático, repetimos las curvas a baja temperatura (aquí 0.9 K) para dos tasas de barrido en campo diferentes, para ambos compuestos. La Fig. III.3 muestra la magnetización y la  $\chi_{DC} \equiv dM/dB_{local}$  para  $Dy_2Ti_2O_7$  (panel a)) y  $Ho_2Ti_2O_7$  (panel b)). No hay una dependencia evidente de la tasa de barrido en ninguno de los compuestos, a pesar de que  $R$  varía en un factor cercano a 3.



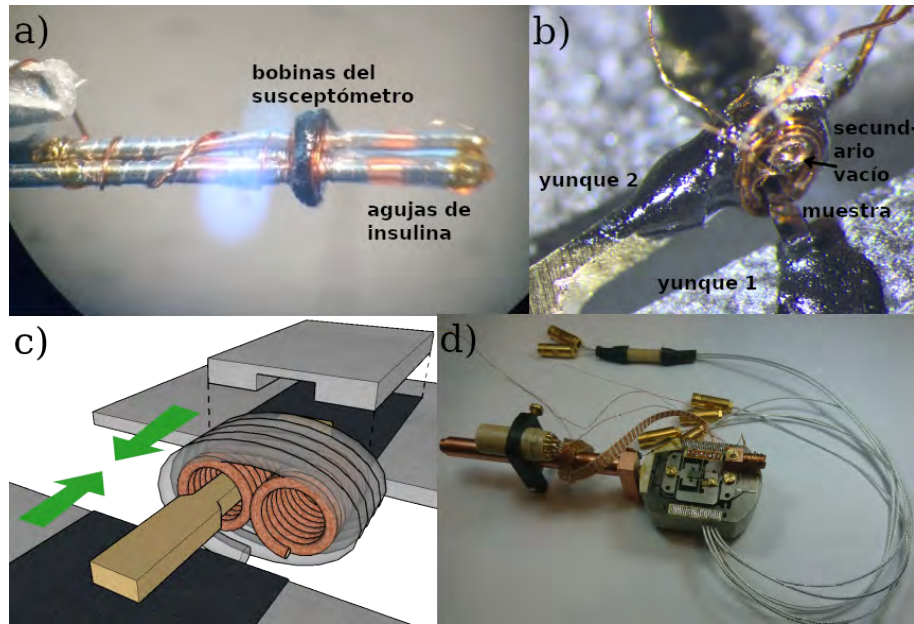
**Figura III.3:** Magnetización  $M$  y susceptibilidad estática  $\chi_{DC}$  (recuadro) a 0.9 K para  $Dy_2Ti_2O_7$  (panel a)) y  $Ho_2Ti_2O_7$  (panel b)) como función del campo magnético interno  $B_{local}$  a lo largo de [001]. Usamos dos tasas de barrido en campo diferentes  $R \equiv dB/dt$  que difieren en un factor de  $\approx 3$ , obteniendo esencialmente los mismos resultados. Esto sugiere que la medida se acerca al límite estático. Es fácil ver que el pico en la susceptibilidad que marca la ocurrencia de la transición de Kasteleyn está mucho mejor definido y es más asimétrico para el  $Ho_2Ti_2O_7$ , donde la condición de hielo de spin 2-dentro/2-fuera a una dada temperatura se cumple para una fracción mucho mayor de tetraedros.

Para las medidas de susceptibilidad ac, se usaron tres sondas diferentes. La prime-

ra parte de los experimentos fueron llevados a cabo en La Plata con el susceptómetro a medida descrito en el capítulo anterior (ver Fig. II.1), en un crióstato de  $\text{He}^3$  de un solo disparo (*single-shot*) (ver Fig. II.2). Este susceptómetro consistió en un par de bobinas para el secundario, enrolladas en sentido inverso una de la otra, cada una con aproximadamente 1200 vueltas de alambre de cobre de  $60 \mu\text{m}$  de diámetro. El campo ac fue de  $1.75 \times 10^{-4}$  tesla. La segunda parte se realizó en un PPMS comercial de Quantum Design. Finalmente la última parte de medidas de susceptibilidad, incluyendo aquellas bajo compresión, se realizaron en un crióstato de dilución; para poder trabajar a temperaturas por encima de 1.1 K, se cambió el régimen normal de operación desacoplando parcialmente la sonda de la cámara de mezcla. El delicadísimo secundario consistió de dos bobinas, enrolladas nuevamente en sentido inverso sobre agujas de insulina (Fig. III.5.a)), cada una de aproximadamente 200 vueltas de alambre de cobre de  $11 \mu\text{m}$ . Para poder construirlas, hicimos antes un bobinador casero usando un torno de relojería, con un cuenta vueltas armado con arduino, que nos permitiese trabajar con la precisión necesaria para este tipo de bobinados (ver Fig. III.4). El primario fue enrollado alrededor de estas delicadas bobinas con 20 vueltas de alambre superconductor de  $60 \mu\text{m}$  (Fig. III.5.b)). El campo de excitación utilizado fue de  $\approx 8 \times 10^{-4}$  tesla. La compresión fue aplicada usando un celda de presión uniaxial basada en piezoeléctricos desarrollada en el Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids en Dresde, Alemania (Figs. III.5.d) y III.6) [124, 125]. Este dispositivo permite estimar la deformación relativa de la muestra, y también las tensiones compresivas sobre la misma, mediante la medida indirecta de los desplazamientos inducidos en dos capacitores (ver Fig. III.6). La construcción del susceptómetro fue realizada íntegramente en La Plata, mientras que para el montaje y las medidas tuvimos el asesoramiento y colaboración de miembros del MPI (A. Steppke, M. E. Barber, F. Jerzembeck, C. W. Hicks), donde llevé a cabo las medidas durante el transcurso de dos estadias de aproximadamente dos meses cada una.



**Figura III.4:** Bobinador construido a partir de un torno de relojería para el armado de bobinas de distintos tamaños. Además se armó un cuenta vueltas con arduino. Todo esto nos permitió trabajar con la precisión necesaria para el enrollado de bobinas tan pequeñas.



**Figura III.5:** Dispositivo experimental. a) Para el susceptómetro, se utilizó alambre de cobre de  $11 \mu$  para las bobinas del secundario, de 200 vueltas cada una, utilizando agujas de insulina como eje. Para el primario, de 20 vueltas, se usó alambre superconductor de  $60 \mu\text{m}$ . En la fotografía puede observarse al conjunto de bobinas en color negro, luego de haber sido cubierto por una capa de epoxy. Las bobinas del secundario son atravesadas por dos agujas, que fueron utilizadas para su bobinado. b) Los extremos de la muestra fueron pegados con epoxy a los yunques del dispositivo de deformación piezoeléctrico y cubiertos y sostenidos por placas metálicas. c) Esquema del armado del dispositivo donde también se muestra el movimientos de los yunques, paralelo a  $B$  y a  $[001]$ , indicado por las flechas verdes. d) Armado completo y listo para ser incorporado al crióstato.

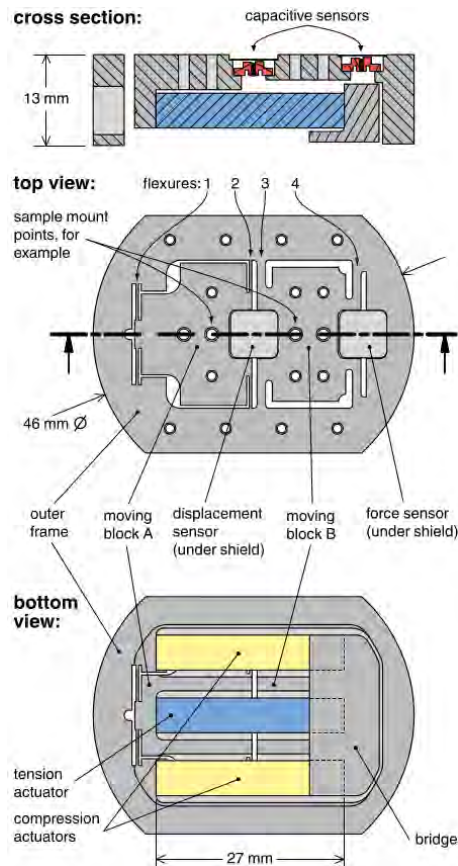
### III.1.3. Campo aplicado vs campo local

El campo magnético  $B$  fue corregido teniendo en cuenta el factor desmagnetizante  $D$  para obtener el campo magnético interno  $B_{\text{local}}$  en el pico de la susceptibilidad estática o dinámica.  $D$  fue estimado mediante métodos estándar, suponiendo que las muestras eran prismas rectangulares perfectos [104]. En el caso de la susceptibilidad ac, la magnetización en el pico de su parte imaginaria fue tomada de las medidas de magnetización. Además la estimamos con la ayuda de simulaciones Monte Carlo. La diferencia entre ambos procedimientos fue usada para estimar el error en la ubicación de los picos. Debido a la forma de la muestra, la magnitud de las distorsiones y la pequeñez del factor de demagnetización, no consideramos cambios en  $D$  cuando comprimimos la muestra.

## III.2. Resultados

Empezamos por analizar las muestras sin deformar. La magnetización isotérmica  $M$  para ambos compuestos fue estudiada a temperaturas  $T$  por arriba del régimen de congelamiento dinámico (ver Fig. II.11). La Fig. III.7.a muestra  $M(T, B)$  a lo largo del eje cristalino  $[001]$  de un monocristal de  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  como función del

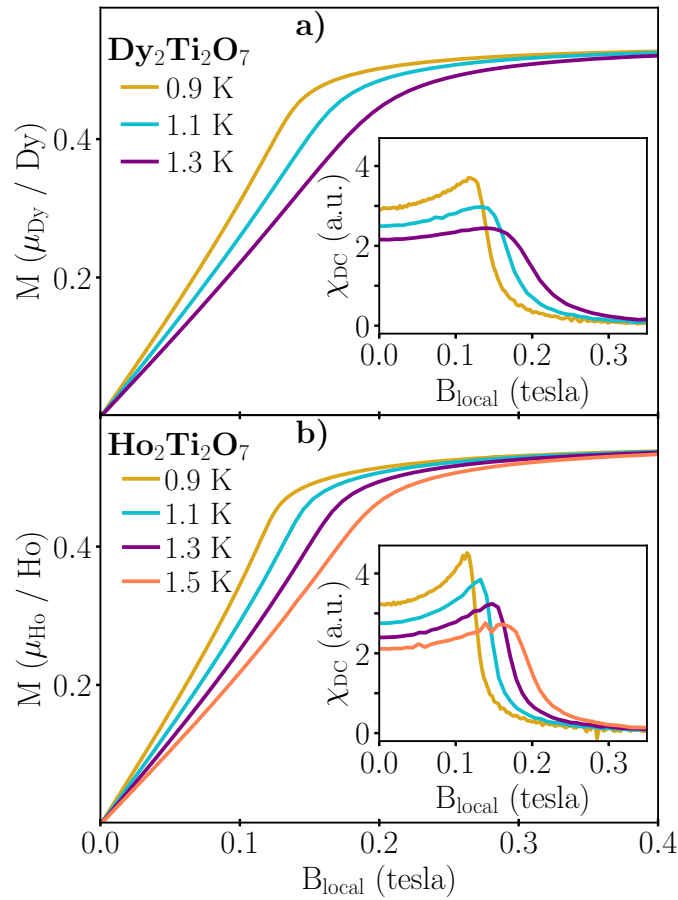




**Figura III.6:** Celda de presión uniaxial con sensores de fuerza y desplazamiento. Transmisores de fuerza (o actuadores) piezoeléctricos impulsan el movimiento del bloque móvil A. La fuerza aplicada a la muestra por este movimiento se transfiere al bloque B, que se mueve ligeramente en respuesta. El puente tiene los actuadores de tensión y compresión pero no está conectado de otra manera al marco exterior. La disposición de los dispositivos piezoeléctricos permite que la muestra no se tense durante la contracción térmica sufrida en el proceso de enfriado. Figura y epígrafe, éste ligeramente modificado, fueron extraídos de [125].

campo. En el límite de campo alto/temperatura baja la magnetización tiende a saturar en un valor cercano al teórico,  $5.77\mu_B$  por ion magnético [126], para esta orientación de campo para ambos compuestos de hielo de spin. Como se esperaba, la pendiente inicial de las curvas se vuelve más pronunciada a medida que se disminuye la temperatura. Es interesante notar que las curvas muestran una ligera convexidad ascendente en el régimen de campo intermedio, una característica que es más notable a temperaturas bajas. Esto se ve más claramente en la derivada  $dM/dB_{local} \equiv \chi_{DC}$ , o sea, la susceptibilidad estática. Como se muestra en el recuadro de la Fig. III.7.a),  $\chi_{DC}$  a 1.3 K toma un valor casi constante a campos bajos y desaparece a  $B$  grande a través de un pico ancho. A medida que se disminuye la temperatura, el pico se estrecha y se vuelve cada vez más asimétrico: después del aumento a campo bajo, hay una disminución cada vez más pronunciada luego del máximo, seguida de una aproximación suave a cero. Dado que tanto el modelo a primeros vecinos (NN) como el modelo de mancuernas predicen  $M(T, B) = M(B/T)$  a temperaturas

muy bajas (en el límite de densidad nula de monopolos), graficamos  $\chi_{\text{DC}} \times T$  vs  $B/T$  en la Fig. III.8, calculada a partir de las medidas de magnetización tanto para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  como para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , esperando observar un colapso entre las curvas. Vemos que mientras  $\chi_{\text{DC}}$  es muy similar para ambos compuestos, todas las características del pico observadas para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , aparecen resaltadas en el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . El escaleo  $B/T$  funciona bien a campos altos mientras que, tal vez inesperadamente, del lado de campos bajos funciona mejor a temperatura mayor. Vamos a volver sobre esto más adelante, ahora nos concentraremos en los picos, los cuales no siguen el escaleo  $B/T$ .

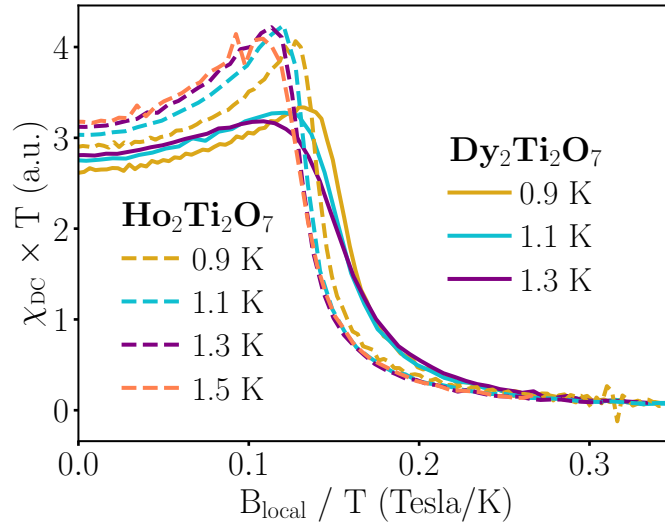


**Figura III.7:** Magnetización  $M$  por  $\text{Dy}^{+3}$ , obtenida para  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (panel **a**) y para  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (panel **b**) como función del campo magnético interno  $B_{\text{local}}$  a lo largo de  $[001]$  para varias temperaturas diferentes (ver leyenda), y susceptibilidad estática  $\chi_{\text{DC}} \equiv dM/dB_{\text{local}}$  como función del campo (recuadro). El pico tiende a desarrollar una naturaleza asimétrica más fuerte a medida que baja la temperatura.

A medida que se disminuye  $T$ , los picos en la Fig. III.8, se vuelven más estrechos y altos, y se mueven suavemente hacia valores mayores de  $B/T$ . Los dos compuestos poseen escalas de energía magnética muy diferentes ( $J_{\text{ef}} = 1.1$  K para  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $J_{\text{ef}} = 1.8$  K para  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) y dinámica distinta (a 2K y campo magnético nulo el tiempo de relajación  $\tau$  es del orden de  $10^{-3}$  s para  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [42] y  $10^{-8}$  s para  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [43]). Uno de los hallazgos principales de este capítulo es el siguiente: a



pesar de estas diferencias, los picos para ambos compuestos en una  $T$  dada se ubican en valores muy similares de  $B$ , moviéndose al unísono con la temperatura. Esto sugiere fuertemente que, mientras que temperatura y campo claramente modifican en maneras muy diferentes la densidad de excitaciones locales, y consecuentemente la altura, ancho y forma de los picos, la posición del máximo refleja una propiedad termodinámica asociada al estado fundamental común de ambos compuestos, que corresponde al límite  $\rho \rightarrow 0$ .



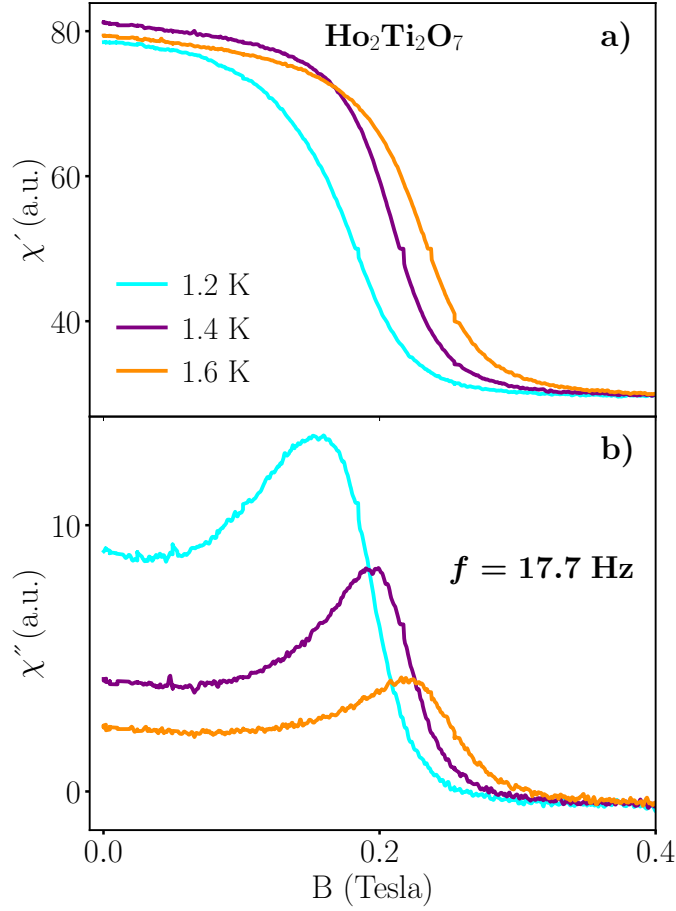
**Figura III.8:** Escaleo de  $\chi_{\text{DC}}$  para  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , suponiendo  $M = M(B, T)$ . Los picos asimétricos están mucho mejor definidos para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , pero la posición de los máximos son muy similares para ambos compuestos.

El comportamiento general descrito es compatible con la transición de Kasteleyn tridimensional predicha en [27], redondeada por las excitaciones (locales) adicionales. Como se discutió previamente, una transición de Kasteleyn tendría fluctuaciones sólo de un lado, dado que las excitaciones en forma de cuerdas sólo existirían del lado de campos bajos. Debido al congelamiento dinámico, las medidas debieron ser realizadas en un régimen de temperaturas donde el límite  $J_{\text{ef}} \gg kT$  no es válido. La consecuencia de esto es que en este régimen son posibles excitaciones locales (monopolos) que rompen las cuerdas, las cuales deberían abarcar toda la muestra, en segmentos cada vez más cortos a medida que aumenta la temperatura (cuerda de flechas rojas terminando en esferas en la Fig. III.1). Las excitaciones tipo cuerdas, que ahora tienen asociada una diferencia de energía libre finita, pueden entonces existir a ambos lados de la transición. El efecto de la temperatura, al crear monopolos, no es muy distinto a lo que sucede cuando se estudia la transición en una red finita [22]. Esto corta la divergencia esperada en  $\chi_{\text{DC}}$  debajo del valor crítico  $B_{\text{K}}/T$  ( $B_{\text{K}}/T \approx 0.1$  tesla/K [27, 22]), y promueve una respuesta distinta de cero por arriba de éste. El  $J_{\text{ef}}$  menor implica una mayor  $\rho$  para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (nuestras simulaciones para el Hamiltoniano dipolar a  $T = 0.9$  K y  $B = 0$  da un  $\approx 2\%$  de tetraedros ocupados por monopolos para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : un orden de magnitud mayor que para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en las mismas condiciones). Esto explica los picos mucho más

estrechos, altos y asimétricos observados para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  en la Fig. III.8. Además, que los momentos magnéticos sean muy similares para ambos compuestos y el hecho de que la transición de Kasteleyn es un fenómeno libre de monopolos (y por lo tanto independiente de  $J_{\text{ef}}$ ) explica de manera natural la coincidencia de los valores de  $B_K/T$  para ambos conjuntos de máximos con la fase de transición topológica. Mencionaremos luego más indicaciones de que estamos observando una transición de Kasteleyn tridimensional, a pesar de los efectos de temperatura finita.

Notamos aquí que la posibilidad de equilibrar  $M$  para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a 0.9 K y temperaturas algo menores, a pesar de la densidad mucho más escasa de monopolos que en  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , se basa en su tasa de relajación mucho más rápida. Para poder analizar más en profundidad la dinámica en campo, y también estudiar la evolución del sistema bajo compresión uniaxial, llevamos a cabo medidas de susceptibilidad ac. Usualmente, una medida a baja frecuencia (del orden de los 10 Hz) nos da una componente real de la susceptibilidad  $\chi'$  casi idéntica a la susceptibilidad estática  $\chi_{\text{DC}}$ , y una componente imaginaria  $\chi''$  pequeña [42]. Este no es el caso para la transición estudiada aquí. Incluso a las frecuencias más bajas que medimos (tan bajas como 1 Hz) la situación es inversa respecto a lo esperado usualmente. En todo el rango de temperaturas inspeccionado para ambos compuestos, no observamos ninguna característica peculiar en  $\chi'(B)$ . La Fig. III.9.a) muestra la componente real de la susceptibilidad a 17.7 Hz, medida para un monocristal de  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Se trata sencillamente de una sigmoide, decreciendo monótonamente hacia cero a medida que el campo aplicado aumenta. De manera contraria, aparece un pico en la componente imaginaria ( $\chi''(B)$ , panel b) de la misma figura), cerca del campo para el que se observa el máximo en  $\chi_{\text{DC}}$  a temperatura similar. A dada  $T$  el campo al que ocurre el pico aumenta ligeramente con la frecuencia. Esta tendencia es más marcada para el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (que posee dinámica más lenta a estas temperaturas) que para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y aumenta al disminuir  $T$ . Esto refleja la naturaleza dinámica de los picos observados en  $\chi''$ .

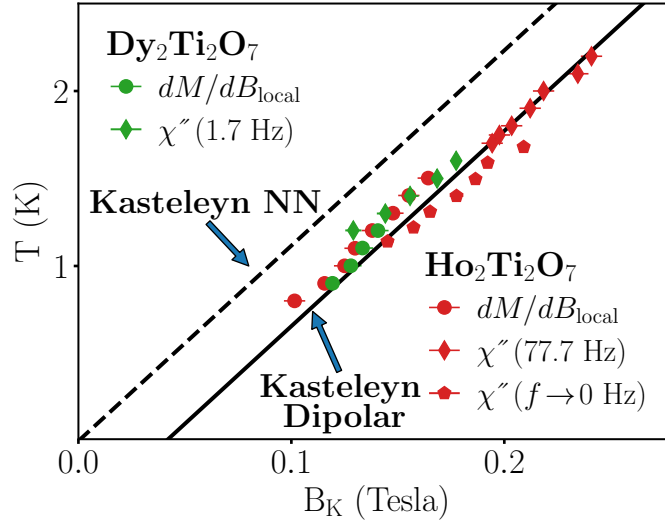
La presencia de un pico cerca de  $B/T \approx 0.1$  tesla/K es por tanto una característica común a ambos materiales y para ambas técnicas experimentales, y puede ser usada para separar dos regiones en el plano campo-temperatura: una región de campo bajo/temperatura alta donde proliferan las excitaciones extendidas que disminuyen la magnetización; y otra de campo alto/temperatura baja donde las fluctuaciones son escasas y el valor de la magnetización es cercano al de saturación. La Fig. III.10 muestra una colección de puntos asociados con los máximos observados en la susceptibilidad estática y la alterna obtenidos para ambos materiales. En el caso ac, mostramos datos representativos de distintas condiciones, muestras e instrumentos, elegidos o producidos para reflejar información cerca del límite estático. A bajas temperaturas, los puntos para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  fueron obtenidos con nuestro susceptómetro a medida incluido dentro de la celda de presión uniaxial, pero a deformación cero en este caso, luego de una extrapolación lineal a  $f \rightarrow 0$  del campo al que ocurriera el máximo en  $\chi''$  (ver Fig. III.11). Esto último se realizó porque el pico en campo observado en la componente imaginaria de la susceptibilidad  $\chi''$  depende no sólo de  $T$  sino que, como dijimos, demuestra también una ligera dependencia con la frecuencia  $f$ . Como se ilustra en la Fig. III.11, esta dependencia es mayor a temperaturas



**Figura III.9:** Componentes real ( $\chi'$ ) e imaginaria ( $\chi''$ ) de la susceptibilidad ac a 17.7 Hz para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  como función de  $B||[001]$  para diferentes temperaturas. La  $\chi'(B)$  monótona contrasta con los picos en  $\chi''(B)$  a campos cercanos a los que se observa en  $\chi_{\text{DC}}$ .

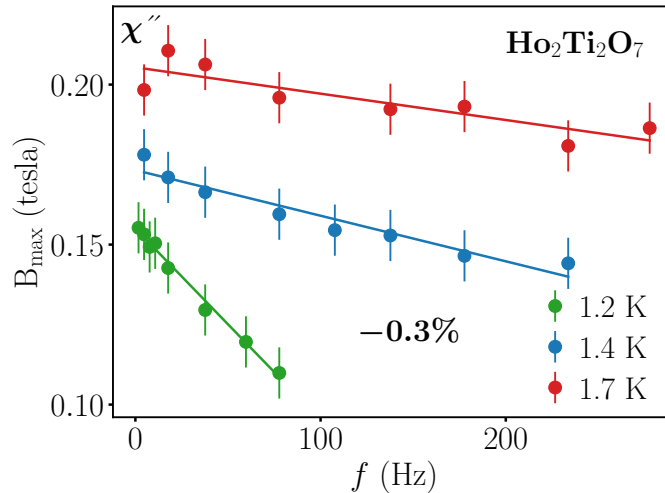
menores (*i.e.*, mayores tiempos de relajación) y muy chica a temperaturas altas. Por otro lado, los puntos del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  fueron medidos a  $f = 1.7$  Hz en el crióstato de  $\text{He}^3$ . La dinámica más rápida del  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a temperaturas mayores, nos permitió usar datos obtenidos a 77 Hz (con la ventaja de obtener una señal mayor y necesitar menor tratamiento).

Como puede verse en la Fig. III.10, los datos diversos tienden a construir una curva universal que es, dentro del error, independiente del material, de la técnica y del instrumento utilizado. Esta independencia nos permite identificar la línea en el diagrama de fase para la transición de Kasteleyn tridimensional, predicha para los hielos de spin en el límite de temperaturas muy bajas hace más de doce años [27]. La línea de puntos en la figura indica la curva predicha para la transición de Kasteleyn para el modelo NNSIM [27], que se acerca a los datos recopilados. En particular la pendiente, la cual depende el momento magnético  $\mu$  que es casi el mismo para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , parece ser la misma. No ocurre lo mismo para la ordenada al origen. La línea llena corresponde a la curva corregida luego de tener en cuenta las interacciones dipolares [22]: la coincidencia con los puntos



**Figura III.10:** Los puntos experimentales, obtenidos para materiales con diferentes  $J_{\text{ef}}$  y técnicas de medida diversas, dan una línea universal que separa dos regiones: una región con  $B/T$  grande donde la magnetización está cerca de saturación y una con  $B/T$  chica donde proliferan las fluctuaciones. Las líneas indican la curva de la transición de Kasteleyn para los modelos NN y de mancuernas (punteada) y extrapolada desde alta  $T$  para el modelo dipolar (sólida); la diferencia entre ambas se debe a las correcciones dipolares.

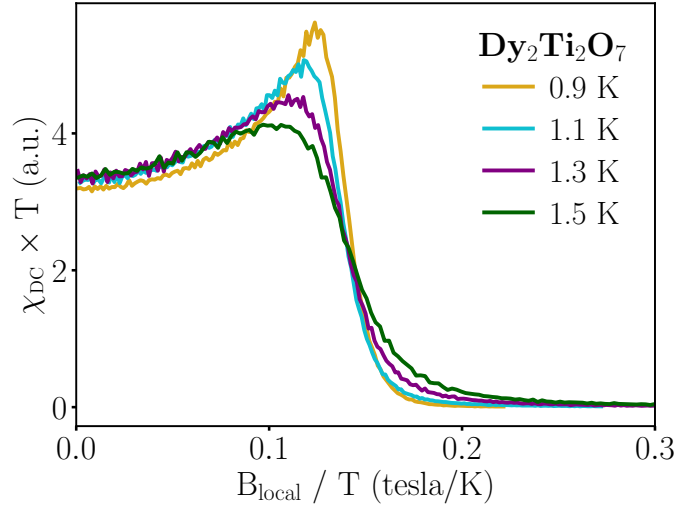
experimentales es mucho mejor. Como se discute en la Ref. [22], a nivel de campo medio el efecto de las interacciones dipolares es reducir la entalpía magnética para la creación de cuerdas en la fase completamente polarizada y, por lo tanto, cambiar uniformemente la transición a lo largo del eje de campo.



**Figura III.11:** Extrapolación a  $f \rightarrow 0$  para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Cada punto refleja el campo al que ocurre el máximo  $B_{\text{max}}$  en la componente imaginaria de la susceptibilidad ac  $\chi''(T, B)$  a una dada temperatura  $T$  y frecuencia  $f$ , para una compresión fija de  $-0.3\%$ .  $B_{\text{max}}$  crece con la frecuencia, una tendencia que se hace más pronunciada a medida que se disminuye la temperatura. Los puntos en el diagrama de fase (Fig. III.10) correspondientes a  $f \rightarrow 0$  fueron obtenidos luego de realizar la extrapolación lineal que se ilustra aquí.

El modelo de mancuernas es una herramienta conceptual tan poderosa y ha sido tan exitoso explicando muchos hechos dinámicos [117, 49, 81, 105, 60] y termodinámicos [117, 40, 118, 60, 127], que es sencillo olvidarse que se trata de una aproximación. Dado que la línea de transición que obtuvimos es en esencia para  $\rho = 0$ , el diagrama de fase predicho en la Ref. [27] usando interacciones a primeros vecinos es también válido para el modelo de mancuernas. Solo las correcciones más allá de éste pueden explicar las diferencias observadas. La cercanía entre los datos obtenidos para ambos compuestos se explica naturalmente dentro de la hipótesis de que el desplazamiento se produce por correcciones dipolares de orden superior, y hace que sea innecesario la inclusión de otros términos de perturbación, como segundos o terceros vecinos [116, 114, 115], para este nivel de descripción. Además, notamos que las correcciones dipolares de orden superior favorecerían naturalmente correlaciones de spin antiferromagnéticas a  $B = 0$  [120, 23, 61], explicando la falta de escaleo en la Fig. III.8 y los valores reducidos de susceptibilidad a las temperaturas más bajas que podemos equilibrar. Esto nos parece realmente notable dado que se espera naturalmente que los datos termodinámicos a campo bajo difieran del modelo de mancuernas sólo cuando  $T$  es del orden unos pocos cientos de mK [22, 120, 23, 98]. Se realizaron simulaciones de Monte Carlo con interacciones dipolares implementadas con sumas de Ewald en una red cúbica con condiciones de contorno periódicas, con  $L = 4$  celdas unitarias convencionales por lado. La Fig. III.12 muestra el mismo escaleo propuesto para la susceptibilidad estática experimental (Fig. III.8), ahora aplicado a las curvas simuladas. El comportamiento y la forma de las curvas se parecen a las de los experimentos. Sorprendentemente, las simulaciones respaldan la falla del escaleo observado en campos bajos al bajar la temperatura por debajo de 1 K: ello apoya que esto se origina en el efecto de las interacciones dipolares más allá de la aproximación del modelo de mancuernas. Dado que el modelo dipolar predice un estado fundamental ordenado con  $M = 0$ , las correlaciones de spin antiferromagnéticas a bajas temperaturas tenderían a disminuir la respuesta magnética.

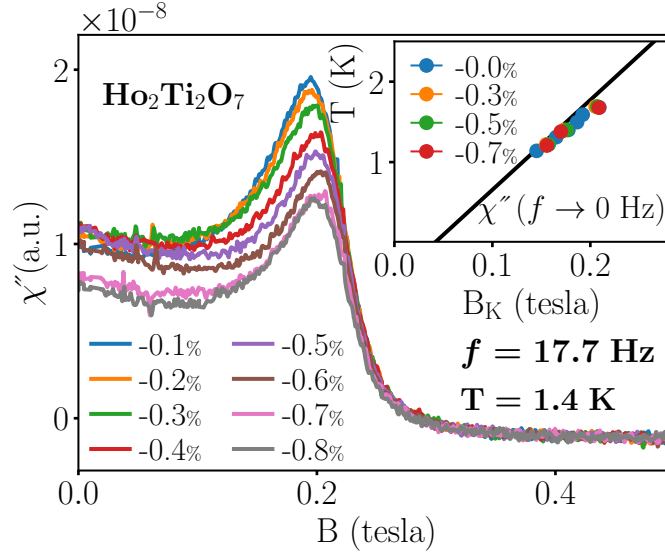
Volvemos ahora a estudiar el cambio de régimen dinámico, que comenzamos a estudiar en el capítulo anterior. Este cambio, marcado por el máximo en  $\chi''(T, B)$ , tiene sus raíces en varios hechos. La reducción de cargas magnéticas por campos magnéticos moderados es particularmente importante para  $\mathbf{B}$  a lo largo de la dirección [001] [105], y bastante abrupto cerca de la transición. Menos monopolos implican menos oportunidades de que un spin gire a baja temperatura y una reducción en el apantallamiento de las fuerzas magnéticas [117]. Además, al polarizar los momentos magnéticos, el campo magnético estático cambia el fondo donde se mueven los monopolos magnéticos, ubicados en los extremos de las excitaciones de tipo cuerda (Fig. III.1). Todo esto tiende a ralentizar la respuesta magnética del sistema a un campo externo [117] y permite entender la reducción en la temperatura de bloqueo observada para campos a lo largo de [001] con respecto al resto de las direcciones [105], tal y como vimos en el capítulo anterior. El pico en la susceptibilidad estática observado en la Fig. III.7 cuando se disminuye el campo a baja temperatura refleja la creación abrupta y/o marcado desarrollo de cuerdas largas de spines invertidos, impulsados por fuerzas entrópicas. La ausencia total de un pico en  $\chi'(T, B)$  describe la imposibilidad por parte de estos procesos de oscilar en fase con el campo incluso



**Figura III.12:** Monte Carlo dipolar para  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Susceptibilidad escaleada vs  $B/T$  a diferentes temperaturas. El comportamiento es muy parecido al observado en los experimentos. Dado que a bajas temperaturas el número de monopolos es muy pequeño, esperamos que el escaleo propuesto funcione. Sin embargo, hay una falta de escala en campos bajos por debajo de 1 K, similar a la observada para los experimentos; ello evidencia que hay otra escala de energía (la de las interacciones dipolares más allá del modelo con mancuernas) en el problema.

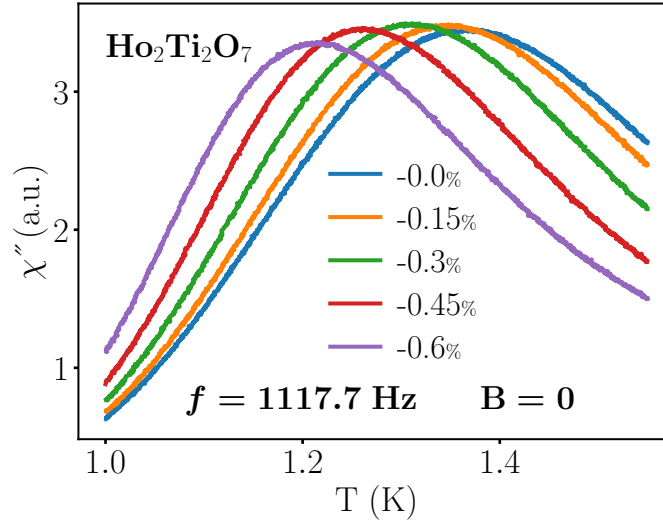
a frecuencias tan bajas como 1 Hz. Finalmente, en el límite de frecuencia cero, el pico en  $\chi''(T, B)$  que marca el cambio en el régimen dinámico, coincide con el punto de transición (Fig. III.10).

Como se describió anteriormente, una de las sondas a medida nos permitió aplicar compresión uniaxial a lo largo de la dirección del campo, a la vez que medir la susceptibilidad ac (Fig. III.5). Trabajos teóricos predecían que  $B_K$  debería decrecer para cristales bajo compresión a lo largo de [001], a través del desequilibrio progresivo de los dos pares de interacciones de intercambio [128]. Ilustramos esto en la Fig. III.1, coloreando en forma distinta los enlaces que no se vinculan por simetría luego de someter al sistema a una deformación en [001]. Eventualmente, a una compresión crítica el sistema sufre una transición a un estado polarizado sin campo aplicado. La Fig. III.13 muestra  $\chi''$  para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  como función de  $\mathbf{B}||[001]$  y  $T = 1.4$  K con diferentes valores de compresión. A frecuencia fija  $f = 17.7$  Hz el efecto de la compresión es muy modesto: *augmenta* ligeramente el campo al que ocurre el pico. Sin embargo, luego de extrapolar los datos a  $f \rightarrow 0$ , esta tendencia es prácticamente cancelada indicando, como discutiremos más abajo, que el efecto principal de la deformación es acelerar la dinámica. Un estudio muy reciente en  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [121] reporta que la evolución de  $J_{\text{ef}}$  con la compresión uniaxial es muy leve; esto se debe en parte a la contribución menor de la energía de superintercambio en comparación con la parte dipolar. Reflejando esto, los cambios que observamos en la posición de la transición son insignificantes para los valores de compresión a los que tuvimos acceso experimentalmente. Esto se ve en el recuadro de la Fig. III.13, donde hemos graficado la posición de los picos de  $\chi''(B)$  en el plano campo temperatura, luego de tomar el límite  $f \rightarrow 0$ , para diferentes valores aplicados de compresión.



**Figura III.13:** Efectos de la compresión. Componente imaginaria de la susceptibilidad  $\chi''_{AC}$  vs campo a lo largo de [001] para diversos valores de compresión aplicada paralela a  $B$ . En todos los casos la temperatura está fija en 1.4 K y la frecuencia en  $f = 17.7$  Hz. El recuadro muestra el diagrama de fase bajo compresión para  $f \rightarrow 0$ . La línea sólida indica la curva para la transición de Kasteleyn en presencia de interacciones dipolares sin compresión.

El efecto de comprimir un cristal no es solo el de alterar potencialmente el equilibrio de los diferentes términos de interacción de intercambio entre spines. La alteración del entorno del spin puede afectar la tunelización cuántica y, por tanto, cambiar la respuesta dinámica de éste [122, 123, 129]. La Fig. III.14 muestra  $\chi''_{AC}$  a  $f = 1117.7$  Hz y  $B = 0$ , como función de la temperatura. Las curvas fueron medidas en  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  para diferentes valores de compresión uniaxial (desde 0 hasta  $-0.6\%$ ). La temperatura de bloqueo del sistema a la frecuencia  $f$  está indicada por la temperatura a la que la curva tiene un máximo [105]. Como se ve en la figura, la posición del pico es sensible a la compresión aplicada y se mueve hacia temperaturas menores: a una dada temperatura, el tiempo de respuesta se acorta a medida que el entorno se distorsiona. Se ha propuesto teóricamente para el  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , un pirocloro tipo Ising con un mayor acoplamiento magnetoelástico que el de los hielos de spin canónicos, que una distorsión tetragonal puede dar lugar a una dinámica mucho más rápida [122]; esta idea, junto con la susceptibilidad a los campos transversales del doblete no Kramers del estado fundamental del  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [123] puede explicar la sensibilidad observada a las distorsiones uniaxiales. A pesar de que los cambios dinámicos son modestos, es un comportamiento que, junto con la falta de efecto medible en sus propiedades termodinámicas, puede abrir toda una vía de investigación. La compresión uniaxial en un material como el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , que posee una constante de intercambio pequeña (dominada por el término a primeros vecinos de la interacción dipolar), podría ser la primera ruta hacia un hielo de spin canónico con una dinámica más rápida por debajo de 0.7 K, lo que puede revelar su estado fundamental ordenado buscado durante mucho tiempo.



**Figura III.14:** Dinámica bajo compresión. Componente imaginaria de la susceptibilidad ( $\chi''_{AC}$ ) para el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a campo nulo, como función de la temperatura a frecuencia fija  $f = 1117.7$  Hz. Utilizamos nuestra configuración a medida para inducir diferentes valores de compresión a lo largo de  $[001]$ . El pico en  $\chi''_{AC}$  se mueve hacia valores menores de temperatura a medida que se comprime, indicando que la dinámica se acelera.

### III.3. Conclusiones parciales

La transición de Kasteleyn tridimensional para hielos de spin, predicha para un campo magnético  $\mathbf{B} \parallel [001]$ , tiene lugar a densidad de monopolos nula. Este hecho, junto con el característico congelamiento dinámico de los hielos de spin canónicos debajo de  $\approx 0.7$  K, complotan contra la medición experimental de su diagrama de fase. Esta transición, sin embargo, debería tener cierto grado de universalidad: materiales como el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , con diferentes constantes de intercambio a primeros vecinos y distintas propiedades dinámicas pero el mismo momento magnético, deberían mostrar un diagrama de fase idéntico. Aprovechamos esta universalidad para interpretar los picos observados en la susceptibilidad magnética tanto estática como dinámica como función de  $B$ . Obtuvimos, entonces, a densidad finita de monopolos, un diagrama de fase empírico para esta transición de fase topológica adecuado para ser contrastado directamente con sugerencias teóricas previas, lo cual constituye el aporte fundamental de este capítulo. A pesar de las temperaturas relativamente altas necesarias para equilibrar las muestras, encontramos que las correcciones dipolares más allá del modelo de mancuernas son necesarias para explicar la traslación de la curva con respecto a las predicción original. Estas correcciones también explican el comportamiento de la susceptibilidad estática a baja temperatura y campo bajo. Por lo tanto, a pesar del notable éxito de la descripción del hielo de spin en términos de un fluido de monopolos [117, 118, 49, 60, 127], encontramos que se pueden detectar signos de correlaciones más allá de los que caracterizan la fase de Coulomb en el comportamiento macroscópico de los hielos de spin a temperaturas moderadas. Adicionalmente, comprender el comportamiento termodinámico ayuda a interpretar



la respuesta dinámica del sistema a un campo oscilante en función del campo estático  $B$ . La naturaleza extendida de las excitaciones conectadas a esta transición de fase topológica implica un comportamiento dinámico lento; esto se correlaciona con la ausencia de señales características de esta transición en la parte real de la susceptibilidad ac, incluso en las frecuencias más bajas medidas ( $\sim 1$  Hz).

Para estudiar el sistema bajo compresión a lo largo de la dirección del campo, construimos un susceptómetro en miniatura, insertado dentro del hueco de un dispositivo piezoeléctrico que puede controlar y medir dinámicamente la tensión del cristal en la muestra [124, 125]. Una publicación muy reciente [121] muestra que ocurren cambios muy pequeños en la constante de intercambio efectiva  $J_{\text{ef}}$  del  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bajo compresión uniaxial. En consonancia con esto, no medimos cambios significativos en el diagrama de fase hasta un nivel de deformación compresiva de  $-0.8\%$ . Sin embargo, se observó que la respuesta magnética dinámica se acelera incluso con las deformaciones más bajas inducidas ( $\approx 0.15\%$ ). A  $1117.7$  Hz y  $0.6\%$  de compresión, la temperatura de congelamiento del sistema disminuye más de  $0.2$  K respecto a su valor sin deformar de  $\approx 1.4$  K. Los insignificantes cambios termodinámicos en combinación con esta observación sugieren una posible vía hacia sistemas de hielos de spin más rápidos.



# IV. Líquido de monopolos polarizado: Una fase de Coulomb en un fluido de cargas magnéticas

Hasta ahora hemos estudiado experimental y computacionalmente sistemas frustrados tipo Ising sobre la red de pirocloro en los que el estado fundamental era un vacío de cargas magnéticas o monopolos. En este capítulo y en el siguiente comenzaremos a estudiar otros sistemas en los que estas cargas dejan de ser las excitaciones del vacío y pasan a formar parte integral del estado fundamental [40, 130, 78, 61, 62, 127, 79, 131, 132], conformando líquidos densos o cristales de monopolos.

Cuando un fluido de iones cristaliza en una red de pirocloro, las posiciones nucleares se congelan, pero sus momentos magnéticos o spines  $\mathbf{S}$  pueden continuar fluctuando hasta temperaturas muy bajas [5, 8]. Casi no es preciso decir que, en este caso, los grados de libertad asociados a la carga eléctrica y a  $\mu$  tienen orígenes muy distintos. De manera semejante puede ocurrir cuando las cuasipartículas tipo carga magnética o monopolos, que habitan esta estructura [40, 118, 49], cristalizan en un arreglo de monopolos positivos y negativos. Notablemente, en este estado de la materia monopolar, tanto la carga estática como los momentos fluctuantes de los monopolos se derivan de un único grado de libertad. Se dice que  $\mathbf{S}$  se *fragmenta* en un campo estático conservativo  $\mathbf{S}_m$  (que describe al cristal de monopolos) y un campo tipo dipolar fluctuante  $\mathbf{S}_d$  (que da razón de los momentos magnéticos internos de los monopolos), con  $\mathbf{S}_m + \mathbf{S}_d = \mathbf{S}$  [62, 63]<sup>1</sup>. La componente sin divergencia  $\mathbf{S}_d$  en esta descomposición de Helmholtz corresponde entonces a una *fase de Coulomb* [24]. Recordemos que en los hielos de spin, cuyo magnetismo a baja temperatura es descrito por una condición de divergencia cero, han sido observadas fases de Coulomb a través de sus formas características en los patrones de difracción de neutrones: dispersión difusa en forma de moño conocida como pinch points [24, 25, 134, 26, 135, 69, 72]. En ese caso, en el que no hay cargas en el estado fundamental,  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_d$ . La descomposición de Helmholtz de la fase de líquido de spin de Coulomb fragmentado (FCSL por sus siglas en inglés) [63] (ver Fig. I.19), que es un cristal de monopolos simples con la estructura de blenda de Zn, provee sin embargo, un ejemplo de una fase de Coulomb que coexiste con orden magnético monopolar, un hecho que recientemente ha encontrado contrapartes experimentales [64, 65].

En este capítulo mostramos teóricamente la existencia de una fase muy peculiar de materia monopolar y analizamos cómo puede ser estabilizada en un material real. Denominamos a esta fase ‘Líquido de monopolos polarizado’ (LMP), ya que puede ser pensado como un líquido de monopolos (LM) [66] parcialmente ordenado por un campo magnético  $\mathbf{B}||[100]$ . El LM es un estado denso de cargas, donde tanto

---

<sup>1</sup>En el caso general, además de los mencionado campos, puede haber una contribución armónica  $\mathbf{S}_{\text{har}}$  [133].

éstas como los spines subyacentes se encuentran desordenados. En el próximo capítulo profundizaremos más sobre esta fase líquida. En el LPM, como en el LM y a diferencia del FCSL, las posiciones de los monopolos fluctúan como en un fluido. Recíprocamente, a diferencia de su primo no polarizado, y al igual que en el FCSL (ver Fig. I.20), veremos que aparecen pinch points en el factor de estructura de dispersión difusa de neutrones de la fase LMP. Notablemente, también encontramos pinch points para las correlaciones entre monopolos, lo cual apunta a una distribución muy particular de monopolos en este estado. Mostramos que un sólo campo de gauge emergente está detrás de ambos tipos de correlación, en una fase donde las fluctuaciones de la carga magnética y del momento magnético están unidas. Veremos luego un buen resumen de esta descripción de las tres fases densas de monopolos, que puede ahora resultar algo confusa, que vendrá dado por la Fig. V.9 del capítulo siguiente.

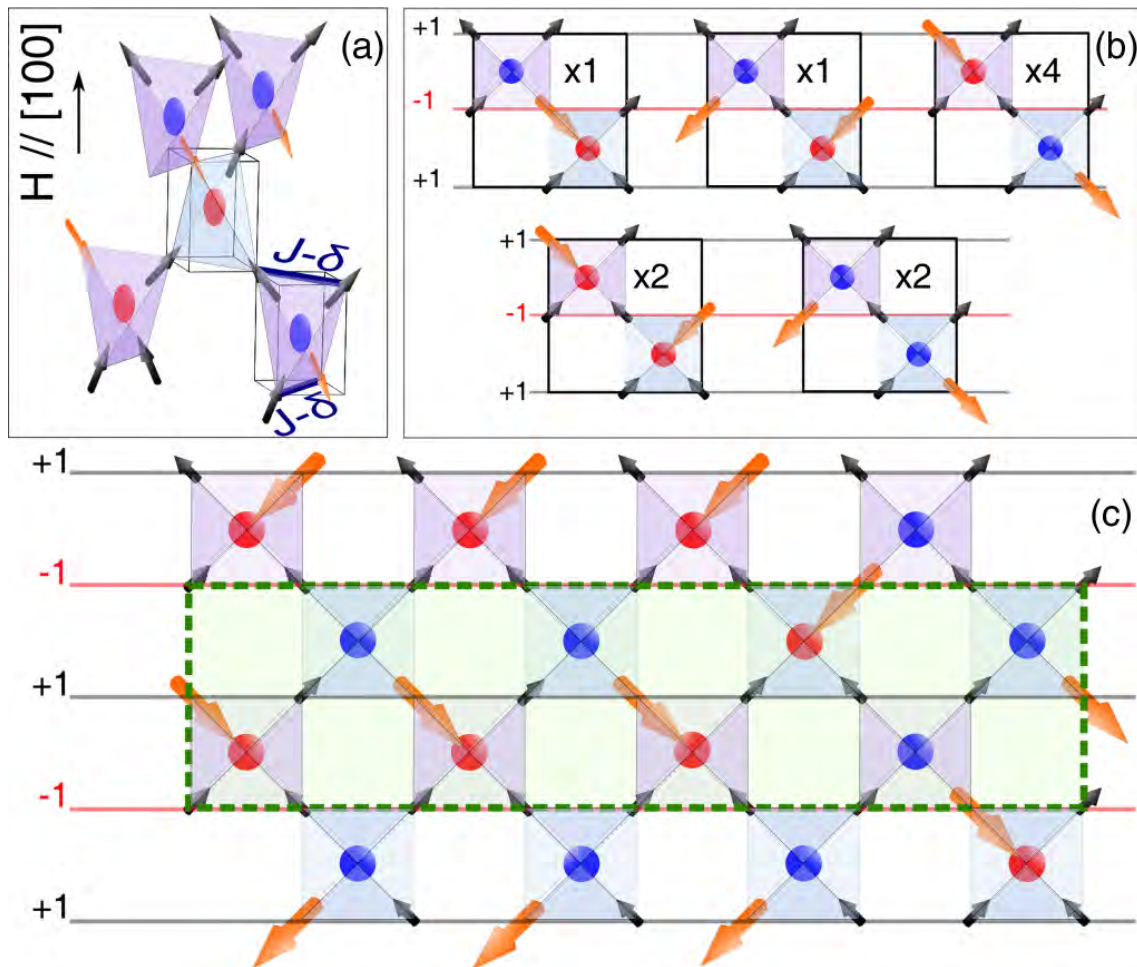
Otra contribución novedosa presentada en este capítulo es la de un método simple para realizar descomposición de Helmholtz sobre el campo de spin. Encontramos que incluso la componente solo con divergencia del campo  $\mathbf{S}_m$ , tiene asociados pinch points en su patrón de dispersión de neutrones.

Mientras que el LM es una fase interesante, hasta hace muy poco no se tenía pista de cómo estabilizarlo termodinámicamente (volveremos sobre esto en el próximo capítulo). Aquí proponemos una familia de sistemas en los cuales un LMP podría ser producido mediante la acción conjunta de deformación uniaxial y un campo magnético.

## IV.1. El estado fundamental del LMP

Al igual que en los capítulos anteriores, y a lo largo de toda esta Tesis, nuestro sistema base es una red de pirocloro con spines tipo Ising con anisotropía  $\langle 111 \rangle$  en los vértices de los tetraedros up. La Fig. IV.1.b) muestra una proyección de la red en dos dimensiones, que usamos para simplificar la visualización. Asociamos un único monopolo positivo al centro de un tetraedro (un sitio de la red dual tipo diamante) cuando tres spines apuntan dentro y uno fuera del mismo (y un monopolo negativo cuando se tiene uno dentro y tres fuera). Su momento magnético apunta a lo largo de una de las diagonales de la celda unidad. En un líquido de monopolos, cada sitio de diamante está ocupado por alguno de los dos tipos de carga magnética, cada uno con uno de los cuatro posibles momentos magnéticos (es decir, la densidad de cargas magnéticas será la máxima posible). Algo importante a destacar es que aquí supondremos que no existe ninguna otra condición o restricción más que las ya impuestas al ubicar los spines que dan cuenta de esas cargas en la red. Esto implica que no hay interacción alguna entre estas cargas (e implícitamente, desprecia el efecto de posibles interacciones dipolares entre spines).

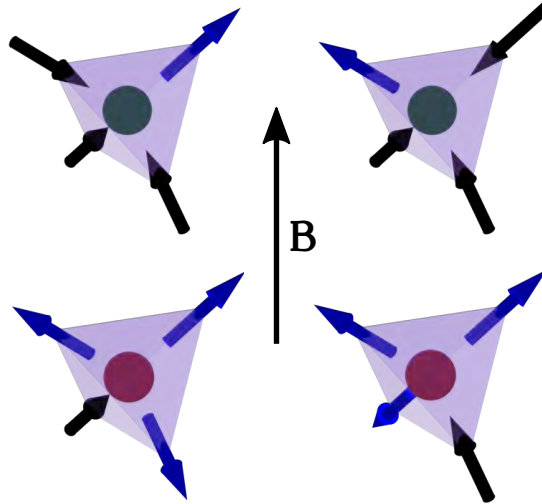
Recordemos que queremos estudiar ahora el estado fundamental de ese líquido de monopolos, ahora polarizado por un campo  $\mathbf{B} \parallel [100]$ . Como todos los spines tienen la misma proyección a lo largo de  $[100]$ , el estado fundamental del LMP se encuentra igualmente poblado por los cuatro tipos de monopolos cuya componente del mo-



**Figura IV.1:** a) La red de pirocloro con un tetraedro up y cuatro down. La flecha vertical indica la dirección del campo en los tres paneles. Las esferas coloreadas representan a los dos tipos de carga monopolar y la flechas naranjas grandes marcan los spines dímero en una configuración LMP. Los dos tetraedros vecinos inscriptos en cubos sugieren como la red *checkerboard* puede pensarse como una proyección del pirocloro. Las uniones coloreadas de azules, indican el cambio relativo en la constante de intercambio debido a la deformación a lo largo de  $[100]$ . b) Las cinco posibles configuraciones monopolares de dos tetraedros LMP contiguos conformando un bloque, y sus degeneraciones. El spin en cada plano  $[100]$  debe ser multiplicado por  $\pm 1$  (tal y como está indicado por las líneas negras y rojas) para obtener los campos sin divergencia  $\Sigma$  y  $\Sigma^{\text{dim}}$ . c) Red *checkerboard* con una configuración LMP arbitraria. Una superficie gaussiana alargada, marcada en verde, puede ser usada para mostrar que se preserva la carga topológica total en planos  $[100]$  alternados.

mento magnético en la dirección de  $\mathbf{B}$  es positiva, dos de cada signo (Fig. IV.2). Cada monopolo puede ser inequívocamente identificado por el único de sus spines que posee una componente negativa en  $[100]$ , que siempre tiene su cola en un  $-$  y su punta en un  $+$  debajo del mismo (flechas naranjas en Figs. IV.1.b) y c)). Será importante recordar esto, dado que buena parte de lo que sigue se apoya en las configuraciones adoptadas por este spin especial. Este spin (el “spin dímero”), puede ser relacionado a un dímero de núcleo duro en los enlaces de la red de diamante. Del mismo modo, cualquier cubrimiento completo de dímeros sobre esta red, se mapea

a una única configuración de spin del LMP. Hace ya tiempo se calculó el número de formas de poner los dímeros en este tipo de red [136]. El mapeo nos permite entonces conocer la entropía residual (finita) por spin de esta fase [ $s/k_B = \frac{1}{4} \ln(\frac{27}{16}) \approx 0.13$ ], el mismo valor que para el FCSL [63]<sup>2</sup>. Veremos que, a diferencia del FCSL y del LM [66], esta entropía no está asociada sólo a los momentos internos o a las posiciones de los monopolos, sino a una combinación de ambos.



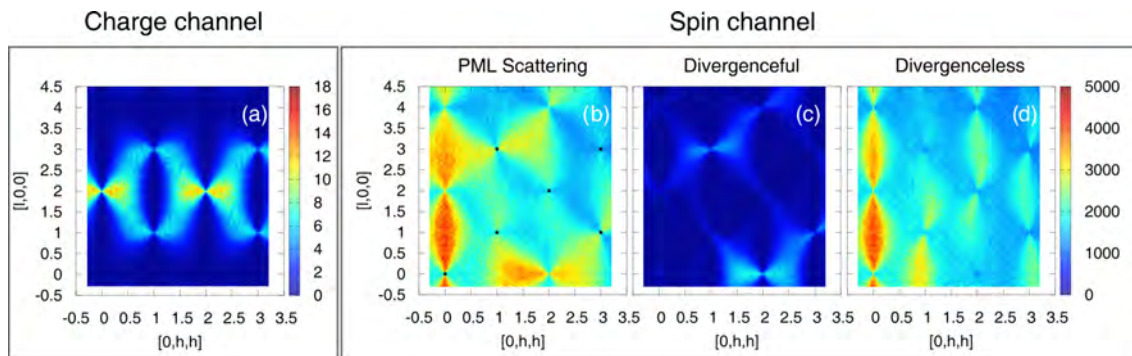
**Figura IV.2:** Tetraedros up con los cuatro tipos de monopolos con componente del campo magnético positiva en la dirección de  $\mathbf{B}$ , los dos positivos arriba y los dos negativos abajo. Los spines que apuntan hacia dentro están coloreados en negro y los que apunta hacia afuera, en azul.

La Fig. IV.3.a) muestra la transformada de Fourier de la función de correlación monopolo-monopolo, obtenida a partir de configuraciones simuladas con el algoritmo de monopolos conservados. Detalles sobre su cálculo pueden verse en el Apéndice B. En ella se observan pinch points en  $\mathbf{q}_{ch} = [111]$ ,  $[311]$  y  $[200]$ , mientras que en el LM se ha mostrado que en esos puntos se hallan máximos anchos [66]. Esta diferencia se debe a las restricciones impuestas por el campo aplicado en LMP. Esto refleja una situación única dentro de los sistemas de materia monopolar que no ha sido anticipada: tal y como sucede con los spines en las fases de Coulomb [24, 25] puede haber correlaciones de carga topológica de largo alcance entre planos  $\mathbf{q}_{ch}$ , con desorden parcial monopolar en cada plano. Intentaremos arrojar luz sobre esto en las secciones siguientes. Lo haremos buscando el campo de gauge emergente que se encuentra detrás de este patrón difuso tan peculiar.

## IV.2. El campo de gauge emergente

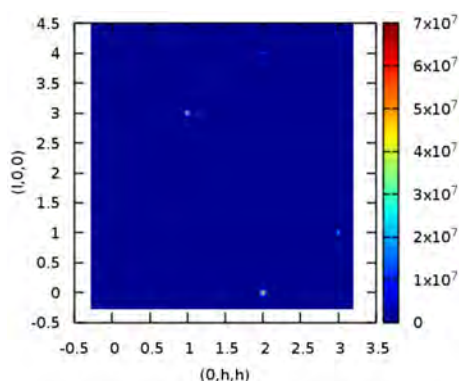
Debido a que cualquier spin  $\mathbf{S} = \sigma \hat{\mathbf{s}}$  (Ec. I.2) va a apuntar  $1/4$  del tiempo en contra de  $\mathbf{B}$  (ver Fig. IV.2), cada uno va a tener un valor medio de  $\pm \hat{\mathbf{s}}/2$ . Este promedio finito puede atribuirse a un campo armónico no fluctuante  $\mathbf{S}_{har}$  (armónico en el

<sup>2</sup>Este caso de un líquido y un cristal teniendo entropías similares se asemeja al <sup>3</sup>He bajo presión.



**Figura IV.3:** a) Correlación monopolo-monopolo en el plano  $[lhh]$  para el LMP, que muestra pinch points en el canal de los monopolos. b) Patrón difuso para el campo de spin  $\mathbf{S}$  de la red, con picos de Bragg marcados con puntos negros. La dispersión difusa presenta pinch points alrededor de los mismos valores  $\mathbf{q}$  que el hielo de spin, pero también donde la fase antiferromagnética AIAO posee picos de Bragg. c) Patrón difuso para la componente solo con divergencia  $\mathbf{S}_m$  aproximada, que muestra pinch points intensos para  $\mathbf{q} = [311]$  y  $[022]$ . d) Patrón difuso para la componente sin divergencia  $\mathbf{S}_d$  aproximada, que muestra pinch points a lo largo de  $\mathbf{q} = [200]$  y  $[111]$ . Hemos tolerado un máximo de carga absoluta de  $10^{-4}$  en este canal. Todo los gráficos coloreados fueron obtenidos usando  $5 \times 10^5$  spines en 330 configuraciones independientes.

sentido del teorema de Helmholtz). Los picos de Bragg correspondientes que son observados en el factor de estructura de dispersión de neutrones en el plano  $[lhh]$  que calculamos (Apéndice B) se muestran como puntos negros en la Fig. IV.3.b). En fuerte contraste con el LM, como se mencionó en la sección anterior, el patrón difuso relacionado a  $\Delta\mathbf{S} = \mathbf{S} - \mathbf{S}_{\text{har}}$  produce pinch points. Estos se hallan en múltiplos de  $[200]$  y  $[111]$  (como los hielos de spin a campo cero [26, 137]), con extras en  $[311]$ ,  $[133]$ ,  $[022]$  y  $[422]$ , donde el antiferromagneto AIAO tiene picos de Bragg (ver Fig. IV.4).



**Figura IV.4:** Factor de estructura de spin de la fase todos-dentro/todos-fuera (AIAO) con picos de Bragg en  $[311]$ ,  $[133]$ ,  $[022]$  y  $[422]$ .

Por otro lado, luego de redefinir los vértices sobre los que evaluamos el flujo neto, podemos relacionar a  $\mathbf{S}$  con un nuevo campo de spin sin divergencia  $\Sigma$ . Ilustramos nuestro procedimiento en dos pasos. (i) Establecemos un volumen mínimo o bloque a ser considerado; éste se compone de dos sitios vecinos de la red de diamante (*i.e.*, un tetraedro up y otro down). Todos los posibles acomodamientos de monopolos en

este bloque mínimo, y sus degeneraciones, están esquematizados en la Fig. IV.1.b). (ii) Definimos el campo  $\Sigma$  igual a  $\mathbf{S}$  en planos alternos perpendiculares a la dirección [100] (líneas negras en la Fig. IV.1), y a  $-\mathbf{S}$  en los otros (líneas rojas). Podemos observar en la Fig. IV.1.b) que no hay flujo neto de  $\Sigma$  a través de la superficie de ningún bloque posible. Lo mismo sucede con el campo  $\Sigma^{\text{dim}}$  representado por los spines dímero (invertidos o no, dependiendo de en qué plano [100] se hallen) e igual a cero en todos los demás sitios. Se sigue que, para cualquier configuración,  $\Sigma$  y  $\Sigma^{\text{dim}}$  no tendrán flujo neto a través de cualquier superficie cerrada que incluya un número entero de bloques. La superficie gaussiana oblonga paralela a [100], dibujada en verde en la Fig. IV.1.c) es un ejemplo de ello. La utilizaremos como suelen utilizarse estas superficies, junto con el teorema de Gauss, en los cursos básicos de Electricidad y Magnetismo. Si omitimos el flujo saliente a través de las paredes cortas, la condición de flujo nulo para  $\Sigma^{\text{dim}}$  es que la misma cantidad de spines dímero crucen la superficie superior e inferior. Como cada una de ellos comienza en un monopolo  $-$  y termina en uno  $+$ , la carga total en dos planos [100] alternos de la red de diamante deberán ser iguales, garantizando orden de largo alcance en esta dirección. Esta propagación de correlaciones locales entre monopolos hacia grandes distancias explica los pinch points “monopolares” de la Fig. IV.3.a). De manera similar, podemos justificar los pinch points de spin de la Fig IV.3.b) integrando  $\Sigma$  a lo largo de una superficie gaussiana vertical estrecha<sup>3</sup>.

Es interesante pensar cómo es que suceden las fluctuaciones de carga magnética neta en un dado plano [100] del LMP. Dado que cada plano [100] debe tener en módulo exactamente la misma carga total, nuestras leyes de conservación implican que esa carga en un plano puede variar sólo mediante la creación de *cuerdas* de monopolos que abarquen todo el sistema a lo largo de [100], de una manera que recuerda a las cuerdas de spines de la transición de Kasteleyn estudiada en el capítulo anterior. El arreglo de monopolos dentro de un plano [100], dejando fija su carga total, tiene otros tipos de fluctuaciones ya que girar spines a lo largo de ciertos bucles cerrados puede preservar la carga neta de cada plano.

### IV.3. Descomposición de Helmholtz en un líquido de monopolos

A diferencia del FCSL, y a pesar de su idéntica entropía residual, los spines en la fase LMP se encuentran tan correlacionados que para una dada configuración de monopolos es generalmente imposible que sus momentos magnéticos, definidos como la suma de los 4 spines del tetraedro que ocupa un dado monopolo, fluctúen. Apelando a la analogía con que iniciamos este capítulo, si este fuera un fluido de iones magnéticos podríamos decir que girar el spin interno de un ión requiere desplazar una cadena o bucle de estos iones. Aquí, el spin interno y la carga son aspectos

<sup>3</sup>Notemos que, aunque los campos de gauge emergentes  $\Sigma$  y  $\Sigma^{\text{dim}}$  son distintos, ambos se corresponden a una única configuración de spines, y contienen la misma información física. No es posible alterar uno sin cambiar el otro. Los utilizamos según nuestra conveniencia.



de la partícula (en nuestro caso, un monopolo) que generalmente no pueden ser separados. Debido a esto, ahora podemos entender que la singular distribución de monopolos responsable de la Fig. IV.3.a) proviene de las correlaciones entre spines. El lenguaje propio de la descomposición de Helmholtz puede otorgarnos luz sobre esta peculiaridad. Tal y como mencionamos al inicio del capítulo, la parte coherente del campo [138] en el caso del FCSL (recordemos que se trata de un cristal de monopolos simples con la estructura de blenda de Zn) está dada por  $\mathbf{S}_m$  y la difusa por  $\mathbf{S}_d$ . De manera crucial, el campo difuso  $\Delta\mathbf{S}$  en el caso del LMP incluye ambas componentes.

Hasta donde conocemos, la descomposición de Helmholtz se ha intentado en materia de monopolos para el FCSL [62, 63], donde la componente monopolar (ordenada)  $\mathbf{S}_m$  puede ser determinada de antemano para todas las configuraciones de spines (ver Fig. I.19). Nosotros extendimos esto para incluir fluidos de monopolos, introduciendo un método iterativo capaz de obtener las dos componentes a partir de cualquier configuración Ising en una red de pirocloro con cualquier nivel de precisión. Esta es una tarea imposible de realizar si seguimos las recetas de las Ref. [62]<sup>4</sup>. A continuación describimos brevemente el método.

Llamamos  $\mathbf{S}_m^{(s)}$  y  $\mathbf{S}_d^{(s)}$  a los campos de configuración de spines modificados al paso de iteración  $s$ , con  $\mathbf{S}_d^{(0)} = \mathbf{S}$  and  $\mathbf{S}_m^{(0)} = \mathbf{0}$ . El método consiste en ir sustrayendo sucesivamente un campo solo con divergencia  $\mathbf{S}_{CD}^{(s+1)}$  cuidadosamente elegido (con magnitud decreciente con  $s$ ) de  $\mathbf{S}_d^{(s)}$ , de manera de ir reduciendo su divergencia, y sumarlo a  $\mathbf{S}_m^{(s)}$  ( $\mathbf{S}_m^{(s+1)} = \mathbf{S}_m^{(s)} + \mathbf{S}_{CD}^{(s+1)}$  y  $\mathbf{S}_d^{(s+1)} = \mathbf{S}_d^{(s)} - \mathbf{S}_{CD}^{(s+1)}$ ). Definimos  $\mathbf{S}_{CD}^{(s+1)}$  como la superposición de configuraciones todos-dentro o todos-fuera tomadas independientemente tanto de tetraedros up como down; elegimos la misma magnitud y signo de los cuatro spines en un tetraedro de manera que su carga monopolar asociada sea la mitad de la restante en  $\mathbf{S}_d^{(s)}$  ( $Q^{(s)}/2$ ). Encontramos que la carga monopolar máxima presente en  $\mathbf{S}_d^{(s)}$  converge suavemente a cero con  $s$ , de forma que  $\mathbf{S}_d^{(s)} \rightarrow \mathbf{S}_d$  cuando  $s \rightarrow \infty$ .

El factor de estructura asociado con las dos componentes obtenidas del campo luego de utilizar el método descrito (carga máxima restante en la componente dipolar  $\mathbf{S}_d^{(s)}$  menor a  $10^{-4}$  para  $s \approx 500$ ) se muestra en las Figs. IV.3.c) y IV.3.d). La descomposición de Helmholtz hace claro ahora que en el LMP, incluso la componente solo con divergencia corresponde a una fase de Coulomb. Notablemente, los pinch points asociados con  $\mathbf{S}_m^{(s)}$  son más intensos en lugares donde el AIAO, cristal de monopolos dobles, tiene picos de Bragg (Fig. IV.4), mientras que los de  $\mathbf{S}_d^{(s)}$  se concentran en múltiplos de  $\mathbf{q} = [200]$  y  $[111]$  (Fig. I.6), como ocurre para el factor de estructura para los hielos de spin.

---

<sup>4</sup>La receta implicaría la necesidad de un campo imposible  $\mathbf{S}_m$ , en el que dos tetraedros que compartan un vértice pudiesen tener todos sus spines apuntando dentro.

## IV.4. Estabilización del LMP

Es interesante ver que la fase LMP puede ser obtenida, en principio, a partir de un antiferromagneto AIAO aplicando campo magnético. Esto es particularmente importante si recordamos que este resultado fue obtenido dos años antes de haber encontrado un mecanismo para estabilizar un líquido de monopolos general (con todas sus simetrías intactas), que es descrito en el capítulo siguiente. Además de tener  $\mathbf{B} \parallel [100]$ , es necesaria también una deformación uniaxial por tensión<sup>5</sup> en la misma dirección, para desfavorecer la formación de configuraciones neutras en los tetraedros con momento magnético neto en la dirección de  $\mathbf{B}$  [128]. Para mostrar esto usamos el Hamiltoniano a primeros vecinos:

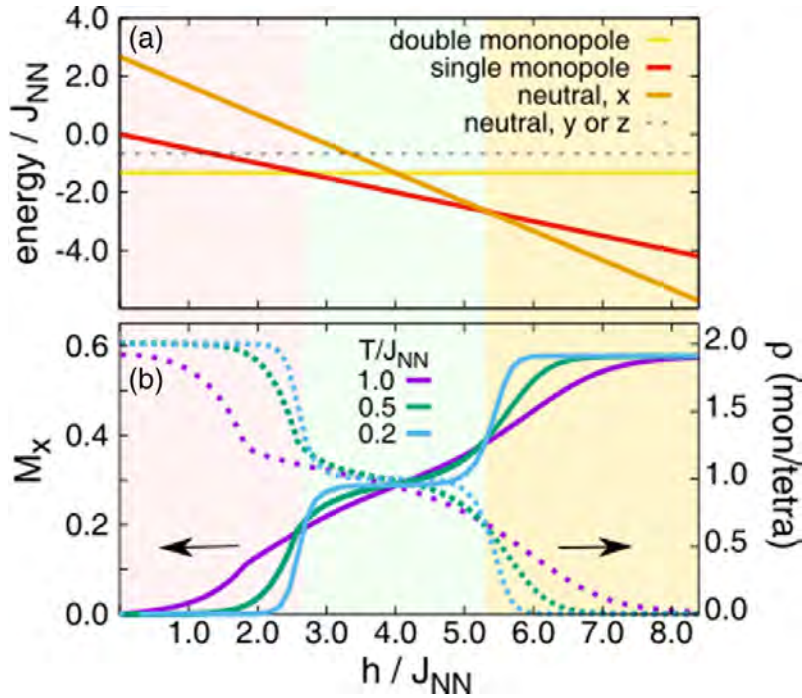
$$\mathcal{H}_{\text{NN}} = \sum_{\langle i,j \rangle} (-J_{\text{NN}} + \epsilon_{ij}\delta)\sigma_i\sigma_j - hM_x, \quad (\text{IV.1})$$

donde  $\epsilon_{ij} = 0$  para los enlaces perpendiculares al eje  $x$ , y  $-1$  para el resto (ver Fig. IV.1.a) y Ref. [128]);  $h$  es el módulo del campo multiplicado por el momento magnético paralelo a  $[100]$  ( $\frac{B\mu}{k_B\sqrt{3}}$ ),  $M_x$  es la magnetización adimensional a lo largo del eje  $x$  y  $\sigma_i$  los pseudospines del hielo de spin [11, 21, 27]. El nuevo parámetro crucial  $\delta$  mide el cambio relativo en las constantes de intercambio debido a la deformación uniaxial. Tal y como se ejemplifica en la Fig. IV.5.a), con  $\delta < 0$  y  $0 < J_{\text{NN}} < |\delta|$ , podemos encontrar un rango de campos tales que el estado fundamental esté poblado únicamente con los cuatro tipos de monopolos simples con componente del momento magnético positiva a lo largo de  $[100]$ , *i.e.*, un LMP. Nuestras simulaciones Monte Carlo confirman este escenario (Fig. IV.5). Para las simulaciones usamos el algoritmo Metropolis con la dinámica usual de giro de spin y  $L = 8$  ( $\approx 8 \times 10^3$  spines). Después de alcanzar el equilibrio, promediamos los datos durante 5 corridas independientes, tomando  $5 \times 10^5$  pasos de tiempo en cada campo y temperatura. Usamos  $\delta = -0.1$  K, un valor que podría ser impuesto por ejemplo en un pirocloro Ising como el  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [139] usando dispositivos piezoeléctricos como los que utilizamos para los resultados que mostramos en el capítulo anterior [124, 140, 125]. La Fig. IV.5.b) muestra que  $M_x$  tiene tres plateaus como función del campo, consistente con las tres regiones de estabilidad observadas en la Fig. IV.5.a). El valor de  $M_x$  y la densidad de monopolos del plateau intermedio reproducen los esperados para el LMP ( $M_x/M_{\text{sat}} = 1/2$  y  $\rho = 1$ ). La entropía residual calculada para esta fase (no mostrada) es compatible con  $\frac{1}{4} \ln(\frac{27}{16})$ . Podría obtenerse evidencia experimental conclusiva<sup>6</sup> de la fase LMP estudiando la evolución de la dispersión de neutrones difusos alrededor de  $\mathbf{q} = [022]$ . Para  $|\delta|/J > 1$ , la dispersión difusa debería desarrollarse en forma de pinch points para la ventana de campo magnético intermedio (ver

<sup>5</sup>Recordemos que en el capítulo anterior estudiábamos lo que ocurría al comprimir en esta misma dirección. Además de esta diferencia, el estado fundamental era, lógicamente, el de neutralidad local de carga (es decir, un hielo de spin).

<sup>6</sup>Materiales con  $T_N$  tan chica como  $\sim 0.3$  K han sido sintetizados [141, 64, 142]. La física de estos es más complicada que la descrita por el Hamiltoniano clásico de la Ec. IV.1, pero son opciones prometedoras para comprobar bajo las condiciones propuestas.

Fig. IV.5.b)), antes de desaparecer nuevamente a valores mayores; mientras que a campos bajos deberían observarse los picos de Bragg del AIAO.



**Figura IV.5:** Realización de un líquido de monopolos polarizado en un pirocloro Ising AIAO por medio de la aplicación de distorsión tetragonal y campo magnético a lo largo de [100] (eje  $x$ ). **a)** La energía por spin para un sólo tetraedro vs el campo magnético ( $J_{NN} = 0.06$  K,  $\delta = -0.1$  K). A medida que crece el campo observamos tres estados fundamentales diferentes, respectivamente poblados por monopolos dobles, monopolos simples con componente positiva del momento magnético a lo largo de  $x$  (el LMP) y tetraedros neutros con componente positiva a lo largo de  $x$ . **b)** Simulaciones Monte Carlo para la Ec. IV.1, con los parámetros previos y  $\approx 8000$  spines. La magnetización  $M_x$  y la densidad de monopolos  $\rho$  son completamente consistentes con un LMP en el intervalo de campo intermedios.

La consideración de las interacciones dipolares plantea desafíos extras para la observación experimental del LMP, pero también agrega diferentes posibilidades. Para  $B$  moderados y constante dipolar  $D$  suficientemente pequeña [21], esperamos una cascada de fases (todas dentro de configuraciones LMP) a temperatura decreciente. El LMP da lugar a un cristal de monopolos simples con momentos magnéticos fluctuantes (una versión polarizada del FCSL<sup>7</sup>), y luego estos últimos grados de libertad se congelan. Es interesante recordar ahora que los grados de libertad monopulares son descritos por un campo de gauge en el LMP. Debido a esto, la fusión del cristal de monopolos en el LMP sólo puede ocurrir introduciendo *cuerdas de monopolos* que abarquen el sistema a lo largo de [100] —que son las excitaciones del sistema en el canal de carga— de manera de preservar la carga en planos [100] alternos. Estos requerimientos no locales por sobre una transición sólido-líquido puede tener efectos importantes en la naturaleza de la transición [27, 16, 143].

<sup>7</sup>Es fácil comprobar que, aunque degenerado, la entropía de esta fase es subextensiva.

## IV.5. Conclusiones parciales

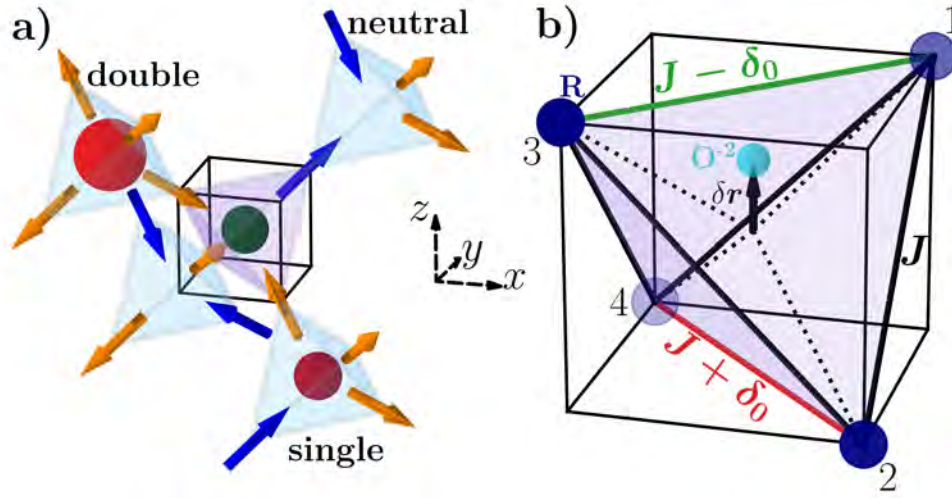
En síntesis, hemos demostrado la existencia de una fase única de materia de monopolos que es un líquido tanto en el sentido estructural (con monopolos ocupando un rol análogo al de átomos o iones) y en el sentido magnético. Como en la fase de líquido de spin de Coulomb fragmentado (FCSL) [62], el líquido de monopolos polarizado (LMP) alberga una fase de Coulomb; sin embargo, aquí se manifiesta de manera muy diferente. A pesar de que ambos estados monopolares comparten la misma entropía residual, la polarización del LMP acopla los desplazamientos de los monopolos con sus momentos magnéticos internos. Estas fluctuaciones compuestas están detrás de la particularidad, hasta ahora inédita, del LMP: las correlaciones entre spines se propagan a las correlaciones magnéticas carga-carga, dando lugar a pinch points en el factor de estructura monopolar. Esto a su vez implica que las fluctuaciones de carga dentro de los planos [100] pueden sólo ocurrir a través de cuerdas de monopolos que abarquen todo el sistema. Estas características peculiares fueron exploradas en mayor profundidad, desarrollando un simple método iterativo para obtener la descomposición de Helmholtz del campo de spin de la red. Esto demostró que, a diferencia de los casos conocidos hasta el momento, en el LMP incluso la componente monopolar (solo con divergencia) del campo tiene asociados pinch points. Finalmente, propusimos cómo identificar en un experimento esta fase peculiar, estabilizada por medio de la combinación de deformación y campo magnético aplicado a lo largo de [100]. Esto fue particularmente importante en ese momento, puesto que se desconocía una manera de estabilizar un líquido de monopolos ( $\rho = 1$ ), asunto sobre el que profundizaremos en el capítulo siguiente.

# V. Materia de monopolos a partir de acoplamiento magnetoelástico

En este capítulo, siguiendo el primer paso dado en el anterior, continuaremos estudiando rutas para la formación de fases densas de monopolos. En general, la materia monopolar densa fue forzada a aparecer haciendo uso de condiciones algo artificiales [61, 62, 144, 63, 66], congelando las fluctuaciones de spin [40, 127] o imponiendo situaciones fuera de equilibrio [132]. Las opciones más realistas incluyeron romper alguna simetría del sistema [63, 64, 145, 146, 147, 148]. Se puede probar que es imposible obtener el líquido de monopolos más simétrico posible a partir de interacciones de a pares [66], dejando sin respuesta una pregunta fundamental que buscamos responder aquí: ¿Cómo podemos hacer que, más allá del gas de monopolos, la materia monopolar sea termodinámicamente estable en materiales reales sin quebrar explícitamente ninguna simetría?.

Es central para esta cuestión, y para este trabajo, la interacción entre los grados de libertad magnéticos y elásticos. Puesto que es la geometría precisa de la red la que equilibra las interacciones entre pares de spines, los sistemas geoméricamente frustrados pueden ser bastante susceptibles a la deformación espontánea [149, 150, 151, 152, 153, 154, 155]. Respecto a los pirocloros Ising que permanecen desordenados a las más bajas temperaturas, este acoplamiento es responsable de las fluctuaciones estructurales [156], magnetostricción gigante [73, 74] y excitaciones magnetoelásticas compuestas en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [75]. El acoplamiento parece ser mucho menor en los hielos de spin canónicos [97, 157], pero podría explicar efectos sutiles que moldean los diagramas de fase a campo magnético nulo ( $\mathbf{h} = 0$ ) y  $\mathbf{h}||[111]$  del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y el  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [114], su dinámica [158] y las avalanchas magnéticas observadas [34, 159, 160]. Khomskii [161] fue el primero en notar que las configuraciones de spin relacionadas a monopolos simples en el hielo de spin son necesariamente acompañadas por distorsiones locales que resultan en un dipolo eléctrico. A su vez, estos dipolos pueden interactuar con un campo eléctrico externo [161] o entre ellos [79], alterando el balance energético.

Invirtiendo la línea de razonamiento de Khomskii, en este capítulo demostramos que la magnetoelasticidad puede ser la piedra angular de la estabilización de monopolos en el pirocloro. Comenzamos introduciendo el modelo magnetoelástico para el hielo de spin (MeSI por las siglas de su nombre en inglés: *magnetoelastic spin ice*), mediante una modificación relativamente simple del Hamiltoniano del hielo de spin a primeros vecinos, para que incluya el acoplamiento a la red de los iones de  $\text{O}^{-2}$  que se asientan cerca del centro del tetraedro (ver Fig. V.1). En el régimen de acoplamiento fuerte, las distorsiones de la red hacen que los ocho tipos de monopolos simples se conviertan en unidades constituyentes estables de nuevos estados fundamentales. Luego mostramos cómo el Hamiltoniano MeSI estabiliza un líquido de monopolos; este paramagneto perfecto masivamente degenerado es la base desde la cual se obtendrán los otros casos de estudio a partir de pequeñas perturbaciones.



**Figura V.1:** Estructura, monopolos magnéticos y distorsiones asociadas al  $O^{-2}$  central. **a)** En la estructura de óxido tipo pirocloro, los spines Ising (flechas coloreadas) ocupan los vértices compartidos de los tetraedros, apuntando hacia o desde su centro. Cada configuración de spines puede relacionarse a una carga magnética en el centro del tetraedro; en la figura se representan sitios con cargas simples (esferas pequeñas), cargas dobles (esfera grande) y neutros (sin esferas) **b)** El ión de oxígeno (esfera celeste pequeña) que media el superintercambio entre spines a primeros vecinos minimiza la energía elástica en el centro del tetraedro. Su desplazamiento  $\delta r$  hacia el enlace  $+z$  disminuye el valor de la constante de intercambio entre los spines 1 y 3 (unidos por una línea verde); esta distorsión incrementa la constante de intercambio en el enlace opuesto ( $-z$ , línea roja), y las otros cuatro (líneas negras) valores de  $J$  permanecen inalterados a primer orden.  $\delta r$  favorece entonces ciertas configuraciones de spin. A su vez, una configuración dada de spines condiciona las distorsiones de la red de oxígenos.

Incluyendo atracción entre monopolos de cargas iguales dará lugar a una fase comparable a la fase tipo “medusa” (*jellyfish*) o “granizado de spin” (*spin slush*) [132, 131]. De manera correspondiente, atracciones tipo Coulomb da lugar a un cristal blanda de Zn de monopolos con fragmentación del momento magnético [62, 63]. En nuestro modelo, estas distorsiones son grados de libertad dinámicos. Podemos comparar su comportamiento con el de materiales reales, usarlas como sondas para investigar el magnetismo subyacente o, al estilo de los multiferroicos, controlar las propiedades del material usando campos eléctricos. De esta manera, veremos que en el cristal blanda de Zn de monopolos, la red de O deformada fluctúa como los momentos magnéticos fragmentados. Además, a pesar de su simplicidad, y elaborando sobre la base de trabajos previos de Jaubert y Moessner [79] y Sazonov y colaboradores [78], nuestro modelo permite entender en un modo nuevo la formación del cristal de doble capa de monopolos simples en  $Tb_2Ti_2O_7$  con campo aplicado a lo largo de  $[110]$  y contrastar las distorsiones de los  $O^{-2}$  con aquellas sugeridas previamente [78]. El resultado del modelo es compatible con la ley de potencias para las correlaciones entre spines observadas en  $Tb_2Ti_2O_7$  a campo nulo [69] y da algunas pistas sobre las medialunas observadas en los patrones de difracción de neutrones a energía finita [75, 162].

Aunque nos concentramos en el límite de acoplamiento fuerte, esperamos que el

modelo MeSI sea una herramienta conveniente para el estudio de otros sistemas, en particular hielos de spin. Incorporar los grados de libertad de red puede abrir el camino al estudio o diseño de propiedades eléctricas en pirocloros Ising o enseñarnos como sondear otras propiedades a través de ellos (como se ha hecho en ciertos trabajos pioneros en hielos de spin [163, 164, 165, 166]).

## V.1. Un modelo para magnetoelasticidad en pirocloros Ising

Vamos a estudiar una red de pirocloro con spines Ising del tipo  $R_2M_2O_7$ . Como ya hemos mencionado, los spines se hallan en las esquinas  $i = 1...4$  de los tetraedros up (coloreado en violeta en la Fig. V.1.a)). Éstos apuntan a los largo de las direcciones  $\langle 111 \rangle$ , desde (con variable pseudospin  $\sigma_i = 1$ ) o hacia ( $\sigma_i = -1$ ) el centro del tetraedro al que pertenecen. Por otro lado, también podemos hablar de cargas magnéticas o monopolos. Una observación importante es que fijar estas cargas en un tetraedro no necesariamente define a las variables de spin de manera única.

Como hemos visto anteriormente, cada tetraedro en la red de pirocloro puede ser inscrito en un cubo. Los seis enlaces entre los spines primeros vecinos quedan como diagonales de las seis caras del cubo y pueden ser etiquetados usando los ejes cartesianos perpendiculares (por ejemplo,  $+z$  y  $-z$  para los enlaces entre los spines  $\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_3$  y  $\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_4$ ) resaltados en verde y rojo respectivamente en la Fig. V.1.b). Siguiendo otros estudios [79, 167, 123, 76], pero al contrario de [161], suponemos que el superintercambio entre los iones  $R$  tiene lugar a través del ión de oxígeno  $O^{2-}$ , asentado en el centro de los tetraedros (ver Fig. V.1.b)). Para simplificar nuestro modelo, para el acoplamiento magnetoelástico sólo consideraremos el desplazamiento independiente de estos iones no magnéticos, dejando al resto en posiciones fijas. La fuerza restauradora para los oxígenos apunta hacia el centro del tetraedro y es tomada como isotrópica y proporcional al desplazamiento relativo del oxígeno  $\delta \mathbf{r}$  (ver Fig. V.1). Con estas consideraciones, y tomando en cuenta sólo interacciones magnéticas a primeros vecinos, el Hamiltoniano de nuestro modelo puede ser escrito como

$$\mathcal{H} = \sum_{\{\mathcal{D}\}} \left( \frac{1}{2} K \delta \mathbf{u}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^4 J^{ij}(\delta \mathbf{u}) \sigma_i \sigma_j \right). \quad (\text{V.1})$$

Aquí,  $\delta \mathbf{u} \equiv \delta \mathbf{r} / r_{\text{m}}$ , con  $r_{\text{m}}$  la distancia a primeros vecinos y  $K$  la constante elástica para los iones de oxígeno. La suma se extiende sobre todos los tetraedros (up y down).  $J^{ij}(\delta \mathbf{u})$  es la energía de superintercambio, dependiente del desplazamiento, asociada a cada par. Como dijimos antes, la misma también puede rotularse usando el nombre del enlace  $J^{\pm m}(\delta \mathbf{u})$ , con  $m = x, y, z$  (por ejemplo,  $J^{+z} \equiv J^{13}$  para el tetraedro up en la Fig. V.1.b)).

Para pequeñas desviaciones de  $\delta \mathbf{u}$ , las constantes de superintercambio pueden desarrollarse alrededor del valor sin distorsión [155],  $J_0$ , que corresponde a la configuración donde el O ocupa la posición central y es por tanto idéntica para todas las

direcciones. Vamos a suponer que el efecto principal sobre las constantes de intercambio del desplazamiento del O proviene del cambio en el ángulo del enlace R-O-R [161, 79]. El resultado neto en  $J$  de la distorsión angular es hacerla más antiferromagnética o ferromagnética en acuerdo con las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson. A primer orden  $J^{\pm m}(\delta\mathbf{u})$  es sólo afectada por la componente  $m$  de  $\delta\mathbf{u}$ :  $J^{\pm m}(\delta\mathbf{u}) = J_0 - (\pm)\eta\tilde{\alpha}\delta u^m$ , donde  $\eta$  toma el valor  $+1$  ( $-1$ ) para los tetraedros up (down), como veremos en la sección siguiente. La constante  $\tilde{\alpha} \equiv \left. \frac{\partial J^{\pm m}}{\partial \delta u^m} \right|_{\delta\mathbf{u}=0}$  es la constante de acoplamiento del sistema global que correlaciona la red de iones de  $O^{-2}$  y los grados de libertad magnéticos.

Dentro de esta aproximación pudimos reescribir el Hamiltoniano en una forma vectorial compacta donde la dependencia respecto a las distorsiones de la red de  $O^{-2}$  es explícita. Mostraremos la derivación en la próxima sección, pero analicemos ahora la expresión. Denominamos a esta extensión del modelo más simple para el hielo de spin como modelo magnetoelástico para el hielo de spin (MeSI); a campo magnético nulo está dado por:

$$\mathcal{H} \approx \mathcal{H}_{\text{MeSI}} \equiv \sum_{\{\Delta\}} \left( \frac{1}{2} 3J_{\text{ml}}^{-1} \delta\tilde{\mathbf{u}}^2 - \eta \delta\tilde{\mathbf{u}} \cdot [\sigma, \tilde{\sigma}]_- + \mathbf{J}_0 \cdot [\sigma, \tilde{\sigma}]_+ \right). \quad (\text{V.2})$$

Aquí hemos definido  $J_{\text{ml}} \equiv 3\tilde{\alpha}^2/K$  y  $\delta\tilde{\mathbf{u}} \equiv \tilde{\alpha}\delta\mathbf{u}$ , ambos medidos en Kelvin. La suma se hace sobre cada tetraedro, que aquí conforma una red de diamante y  $\mathbf{J}_0 = (J_0, J_0, J_0)$ . La expresión  $[\sigma, \tilde{\sigma}]_{\pm}$ , no corresponde a conmutadores, sino a un vector de coordenadas  $x, y, z$  que depende de la configuración de spines de un dado tetraedro:

$$\begin{aligned} [\sigma, \tilde{\sigma}]_{\pm}^x &\equiv \sigma_1\sigma_2 \pm \sigma_3\sigma_4 \\ [\sigma, \tilde{\sigma}]_{\pm}^y &\equiv \sigma_1\sigma_4 \pm \sigma_2\sigma_3 \\ [\sigma, \tilde{\sigma}]_{\pm}^z &\equiv \sigma_1\sigma_3 \pm \sigma_2\sigma_4. \end{aligned} \quad (\text{V.3})$$

Vemos entonces que el primer término de la Ec. V.2 es la energía elástica y es fácil ver que el último funciona de la misma manera que los términos  $J\sigma_i\sigma_j$  para el Hamiltoniano de hielos de spin a primeros vecinos sobre un tetraedro (Ec I.5). Si se fueran a considerar diferentes tipos de enlaces de primeros vecinos (como haremos más adelante al considerar el efecto de la magnetostricción), el último término sería reemplazado por una suma que involucre a la matriz de constantes de intercambio  $J_0^{ij} \cdot \sum_{i \neq j} J_0^{ij} \sigma_i \sigma_j$ .

Por otro lado, el término del medio en el modelo MeSI es central a este trabajo ya que contiene el acoplamiento magnetoelástico. Éste funciona como una compuerta, que solo se abre (valor 2 o -2) si en el tetraedro hay un monopolo y se cierra (valor 0) para el caso neutro y los monopolos dobles. Tenemos entonces que la energía asociada a este término se minimiza, si el  $O^{-2}$  en un tetraedro con un monopolo simple, se desplaza a lo largo de algunas de las diagonales del cubo en que se embebe ese tetraedro:  $\delta u(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$ , con la elección del signo dependiente de si se trata de un tetraedro up o down. Este desplazamiento incrementa la constante de intercambio en los tres enlaces satisfechos (dentro-fuera) y la disminuye en los insatisfechos ( $++$  o  $--$ ), disminuyendo la energía total asociada a un monopolo (ver esquema dentro



de la Fig. V.5.b)). Veremos en la sección siguiente que esta disminución puede ser significativa para  $J_0$  pequeña, de manera que los monopolos dejan de ser excitaciones y pasan a ser constituyentes de nuevas fases exóticas.

## V.2. Derivación del Hamiltoniano

La mayor parte de los resultados de este capítulo serán derivados de la Ec. V.2, a la que se agregará una perturbación (causada por un campo magnético, magnetostricción, interacciones dipolares, etc). La misma fue obtenida luego de reescribir la energía de intercambio magnetoelástica para pequeñas distorsiones  $\delta\mathbf{u}$  de los  $O^{-2}$  bajo ciertas suposiciones, por lo que parece importante hacer explícito este procedimiento. La energía que nos ocupa corresponde al segundo término de la Ec. V.1; para un sólo tetraedro, puede ser escrita como  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^4 J^{ij}(\delta\mathbf{u})\sigma_i\sigma_j$ .

Notar que los  $\{\sigma_i\}$  son pseudospines; por ejemplo, un valor positivo de las constante de superintercambio  $J^{ij}$  favorecería pares de pseudospines de signo diferente, que se traduce en un arreglo tipo ferromagnético en el tetraedro (un spin apuntando dentro, el otro fuera) [137]. Como ya mencionamos, suponemos que la interacción de superintercambio entre spines  $\sigma_i$  y  $\sigma_j$  primeros vecinos es mediada por el ion  $O^{-2}$  cerca del centro del tetraedro, y que es función del ángulo  $\theta^{ij}$  formado por los vectores posición de los spines respecto a este ion,  $J^{ij} = J(\theta^{ij})$  (ver Fig. V.2). Obtendremos ahora una dependencia funcional de los acoplamientos  $J^{ij}$  respecto del desplazamiento  $\delta\mathbf{r}$  de los oxígenos, para desplazamientos pequeños ( $|\delta\mathbf{u}| \equiv |\delta\mathbf{r}|/r_{nn} \ll 1$ ). Suponemos, por simplicidad, que los spines permanecen en posiciones fijas de la red.

Nos concentraremos primero en un tetraedro up. Cuando el oxígeno está en la posición central, los ángulos  $\theta^{ij}$  son todos iguales a  $\theta = \arccos(-\frac{1}{3}) = 109.47^\circ$ . A orden más bajo, el coseno es lineal en  $\delta\theta$  cuando se expande alrededor de este valor. Consideremos, por ejemplo, el ángulo  $\theta^{13}$  entre los vectores de posición relativa de  $\sigma_1$  y  $\sigma_3$  con respecto al oxígeno desplazado (ver Fig. V.2). Las posiciones involucradas (medidas desde el centro exacto del tetraedro en unidades de  $r_{nn}$ ) son  $\mathbf{u}_1 = \sqrt{2}/4 \times (1, 1, 1)$  para el spin 1;  $\mathbf{u}_3 = \sqrt{2}/4 \times (-1, -1, 1)$  para el spin 3 y  $\delta\mathbf{u} = (\delta u_x, \delta u_y, \delta u_z)$  para el ion  $O^{-2}$ . La expresión para  $\theta^{13}$  puede ser obtenida mediante el producto escalar entre los vectores que la definen:  $\mathbf{u}_1 - \delta\mathbf{u} = (\sqrt{2}/4 - \delta u_x, \sqrt{2}/4 - \delta u_y, \sqrt{2}/4 - \delta u_z)$ , y  $\mathbf{u}_3 - \delta\mathbf{u} = (-\sqrt{2}/4 - \delta u_x, -\sqrt{2}/4 - \delta u_y, \sqrt{2}/4 - \delta u_z)$ . De esto obtenemos:

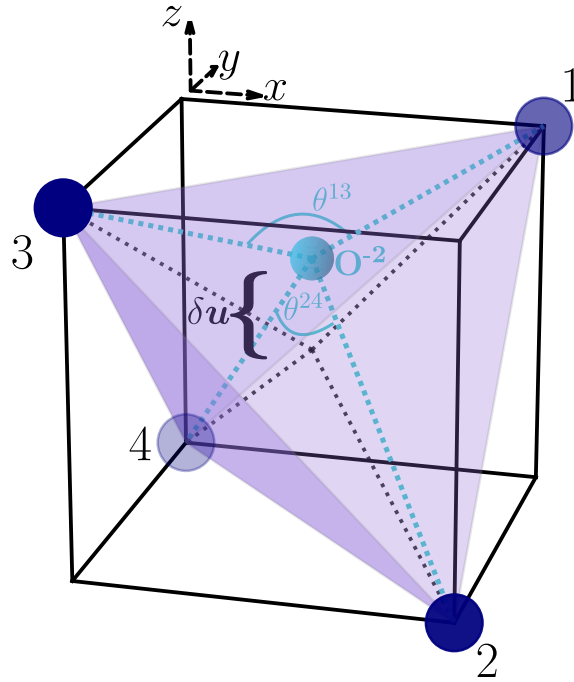
$$\cos \theta^{13} = \frac{-1/8 - \sqrt{2}/2 \times \delta u_z + O(\delta u^2)}{\sqrt{[(\sqrt{2}/4 - \delta u_x)^2 + (\sqrt{2}/4 - \delta u_y)^2 + (\sqrt{2}/4 - \delta u_z)^2][(-\sqrt{2}/4 - \delta u_x)^2 + (-\sqrt{2}/4 - \delta u_y)^2 + (\sqrt{2}/4 - \delta u_z)^2]}}$$

Haciendo un desarrollo de Taylor a primer orden en  $\delta u_x$ ,  $\delta u_y$  y  $\delta u_z$ , es fácil ver que:

$$\cos \theta^{13} \approx -\frac{1}{3} - C\delta u_z + O(\delta u^2), \quad (\text{V.4})$$

donde  $C = 8^{3/2}/9$ .

En esta aproximación a primer orden, sólo el desplazamiento a lo largo del eje  $z$  —que es la única coordenada que tiene el mismo valor para los spines 1 y 3—



**Figura V.2:** Relación entre las distorsiones de  $O^{-2}$  y los ángulos de intercambio para un tetraedro up ( $\eta = 1$ ). Para una posición de  $O^{-2}$  sin distorsión los cuatro ángulos son idénticos. Cuando, por ejemplo, el oxígeno central se mueve a lo largo del eje  $z$ , el ángulo superior  $\theta^{13}$  se hace más obtuso, haciendo más negativa la constante de superintercambio  $J^{+z} = J^{13}$  (i.e., más antiferromagnética en término de spines). Lo opuesto sucede con  $\theta^{24}$  y  $J^{-z} = J^{24}$ .

permanece. Puede ser útil recordar que si este desplazamiento tiene un valor positivo, produce una contribución negativa a la Ec. V.4, lo que implica un ángulo más obtuso. Siguiendo las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson para el superintercambio, podemos entonces esperar que el desplazamiento del ion  $O^{-2}$  disminuya el valor de la constante de intercambio del enlace magnético al que se aproxima (lo hace menos ferromagnético o más antiferromagnético).

Procediendo de manera análoga para el ángulo entre los spines  $\sigma_2$  y  $\sigma_4$ , la coordenada común es de nuevo  $z$ , pero esta vez con signo negativo; da un término con un signo positivo:

$$\cos \theta^{24} \approx -\frac{1}{3} + C\delta u_z + O(\delta u^2),$$

Esto puede repetirse para el resto de los ángulos, obteniendo:

$$\cos \theta^{14} \approx -\frac{1}{3} - C\delta u_y + O(\delta u^2),$$

$$\cos \theta^{23} \approx -\frac{1}{3} + C\delta u_y + O(\delta u^2),$$

$$\cos \theta^{12} \approx -\frac{1}{3} - C\delta u_x + O(\delta u^2),$$

$$\cos \theta^{34} \approx -\frac{1}{3} + C\delta u_x + O(\delta u^2).$$

Para cada caso, sólo la coordenada con el mismo valor para los dos spines considerados produce un término de primero orden, y éste tiene signo opuesto con respecto al valor de dicha coordenada.

Las mismas ecuaciones pero con signo opuesto en el segundo término se obtienen para el caso de un tetraedro down (por ejemplo, un  $\delta u_z$  positivo lleva al  $O^{-2}$  más cerca del enlace que une a los spines  $\sigma_1$  y  $\sigma_3$  en un tetraedro up (Fig. V.2) pero hace lo opuesto en un tetraedro down).

Los cálculos previos se basan puramente en la geometría. Reanudando el terreno físico, expandimos ahora  $J^{ij}(\cos \theta)$  a primer orden en  $\delta u$ . También etiquetamos la constante de intercambio utilizando un símbolo derivado de la posición del enlace con respecto a los ejes cartesianos; por ejemplo, para un tetraedro up  $J^{+z} \equiv J^{13}$  (ver Fig. V.2); por otro lado, para un tetraedro down  $+z$  indica el enlace entre los spines  $\sigma_2$  y  $\sigma_4$ . Usando esto, obtenemos:

$$J^{+\eta x} \equiv J^{12} = J_0 - \eta \tilde{\alpha} \delta u_x + O(\delta u^2),$$

$$J^{-\eta x} \equiv J^{34} = J_0 + \eta \tilde{\alpha} \delta u_x + O(\delta u^2),$$

$$J^{+\eta y} \equiv J^{14} = J_0 - \eta \tilde{\alpha} \delta u_y + O(\delta u^2),$$

$$J^{-\eta y} \equiv J^{23} = J_0 + \eta \tilde{\alpha} \delta u_y + O(\delta u^2),$$

$$J^{+\eta z} \equiv J^{13} = J_0 - \eta \tilde{\alpha} \delta u_z + O(\delta u^2),$$

$$J^{-\eta z} \equiv J^{24} = J_0 + \eta \tilde{\alpha} \delta u_z + O(\delta u^2).$$

Aquí,  $\eta = 1$  para un tetraedro up y  $\eta = -1$  para uno down;  $\tilde{\alpha}$  es la constante de acoplamiento

$$\tilde{\alpha} \equiv \left. \frac{\partial J^{\pm m}}{\partial \delta u^m} \right|_{\delta \mathbf{u}=0} = C \times \left. \frac{\partial J^{ij}}{\partial \cos \theta^{ij}} \right|_{\cos \theta^{ij} = -1/3},$$

que suponemos positiva [161, 79].  $J_0$  es la aproximación a orden cero,  $J_0 = J^{ij}(\delta \mathbf{u} = 0)$ , igual para todos los enlaces en ausencia de ruptura de simetría estructural.

Si, por ejemplo, sumamos los términos del Hamiltoniano para un tetraedro up que involucran a  $\delta u_x$ , obtenemos  $-\tilde{\alpha} \delta u_x (\sigma_1 \sigma_2 - \sigma_3 \sigma_4)$ , que es justamente el primer sumando del producto escalar en el segundo término de la Ec. V.2. Los sumandos que involucran a  $J_0$  se juntaron en el tercer término del Hamiltoniano, que equivale al Hamiltoniano usual a primeros vecinos [21]. El primer término en la Ec. V.2 da cuenta de la energía elástica; en ausencia de acoplamiento magnetoelástico, este término asegura que la posición de equilibrio de oxígeno central está dada por  $\delta \mathbf{u} = (0, 0, 0)$  (*i.e.*, en el centro del tetraedro).

### V.3. Estabilización de un fluido denso de monopolos simples: el líquido de monopolos

Comenzaremos a ver el rol del Hamiltoniano anterior en la estabilización de distintas fases, por una fase exótica largamente buscada [66, 63, 78, 61, 62]: un líquido de monopolos que conserva las mismas simetrías del gas.

Los modelos de entidades que interactúan, incluso los más simples, rara vez se pueden resolver con exactitud. Es por tanto una sorpresa que el modelo MeSI tridimensional resulte poseer solución analítica para  $J_0 = 0$ . Completando cuadrados en  $\delta\tilde{\mathbf{u}}$ , el Hamiltoniano puede ser descompuesto en un término “elástico” y otro “magnético”. El primero es:

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = \sum_{\{\mathbb{D}\}} \frac{1}{2} 3J_{\text{ml}}^{-1} (\delta\mathbf{O})^2 + \text{const.}, \quad (\text{V.5})$$

donde las componentes  $\delta O^m = \delta\tilde{u}^m - \frac{J_{\text{ml}}}{3} [\sigma, \tilde{\sigma}]^m$  pueden ser interpretadas como el desplazamiento relativo del oxígeno respecto de su posición de equilibrio a lo largo de los diferentes ejes. Debido al acoplamiento magnetoelástico esta posición depende ahora de la configuración de spines específica de cada tetraedro. Este término es cuadrático y se puede integrar fácilmente. Si incluimos un término de Zeeman, proporcional al campo magnético  $\mathbf{h} = \frac{B\mu}{k_B}$  (medido en kelvin), el término magnético efectivo bajo un campo magnético se convierte en

$$\mathcal{H}_{\text{ef}}(\{S\}, \mathbf{h}) = \sum_{\{\mathbb{D}\}} \left( J_{\text{ml}} \prod_{i=1}^4 \sigma_i + \frac{1}{2} J_0 \sum_{i \neq j=1}^4 \sigma_i \sigma_j + \mathbf{h} \cdot \sum_{i=1}^4 \mathbf{S}_i \right). \quad (\text{V.6})$$

Los últimos dos términos son el Hamiltoniano de hielo de spin a primeros vecinos con campo magnético aplicado y una constante de intercambio  $J_0$  uniforme<sup>1</sup>. Para un acoplamiento magnetoelástico fuerte, ya se había mostrado antes de nuestro trabajo que el primer término (con un producto entre cuatro spines) estabiliza un Líquido de Monopolos a baja temperatura [66]: las configuraciones monopulares se separan energéticamente de las que contienen tetraedros neutros o monopolos dobles, teniendo éstas  $2J_{\text{ml}}$  más por excitación. Es fácil corroborar que el rango de estabilidad está dado por  $J_0 < J_{\text{ml}}$  para  $J_0$  positivo (que para  $J_{\text{ml}} = 0$  corresponde a una fase tipo hielo de spin), y  $J_{\text{ml}} > -3J_0$  para  $J_0$  negativo (que usualmente da lugar a un cristal de monopolos dobles).

Se ha mostrado que el Líquido de Monopolos para  $J_0 = 0$  es un paramagneto perfecto, sin correlaciones entre spines para ninguna temperatura [66]. Su estado fundamental posee una enorme entropía residual, y está igualmente poblado por las ocho posibles configuraciones de monopolos. Incluso, el modelo de cuatro spines (*i.e.*,  $\mathcal{H}_{\text{ef}}$  para  $\mathbf{h} = 0$  y  $J_0 = 0$ ) fue resuelto exactamente por Barry y Wu diez años antes del descubrimiento del Hielo de Spin [168]. En años recientes se ha sugerido la posibilidad de que las distorsiones de la red podrían estabilizar fases densas de

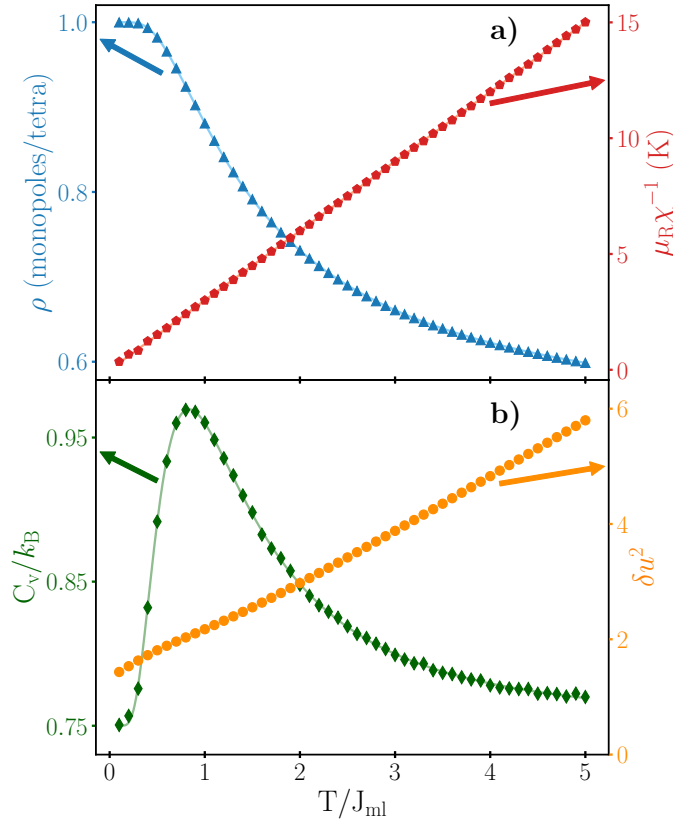
<sup>1</sup>Resaltamos ahora este aspecto, dado que  $J$  depende en este modelo de la estructura.

monopolos [78, 63, 66]; el modelo MeSI hace explícita esta idea de una manera clara y directa, con el beneficio añadido de una solución analítica. Nuestro trabajo provee además con una justificación física al modelo planteado en las Refs. [66] y [168].

La Fig. V.3 muestra los resultados de nuestras simulaciones Monte Carlo (símbolos) para el Hamiltoniano MeSI completo con  $J_0 = 0$  (Eq. V.2). Estos son comparados con los resultados exactos obtenidos por Barry y Wu [168], mostrados como líneas llenas. Las simulaciones las llevé a cabo mediante el desarrollo de un programa que fuese capaz de tener en cuenta ambos grados de libertad simultáneamente, siguiendo la receta de la Ref. [155]. Dado que el modelo MeSI es un modelo compuesto, separamos cada paso de la simulación en giro de un sólo spin o movimiento elástico de un sólo  $O^{-2}$ . El algoritmo Metrópolis fue luego implementado, usando la Ec. V.2 para evaluar la probabilidad de aceptar o rechazar dicho giro de spin o movimiento del ion  $O^{-2}$ . Tamaños típicos fueron  $L = 8$  ( $N = 8192$  spines, y  $N_t = 4096$  iones de  $O^{-2}$ ). Para simular las distorsiones elásticas consideramos desplazamiento de los iones de  $O^{-2}$  usando coordenadas esféricas, con  $\delta u$  elegido arbitrariamente entre 0 y un valor máximo dependiente de la temperatura  $\delta u_{\max}(T)$ . Éste es introducido para hacer más eficiente al algoritmo [155]. Consideramos que los tiempos de relajación de los grados de libertad magnéticos eran mucho más cortos que los elásticos correspondientes, por lo que dentro de cada movimiento elástico realizamos un paso Monte Carlo magnético completo. Verificamos que esta elección no tiene ningún efecto sobre las propiedades de equilibrio del sistema. Después de alcanzar el equilibrio, promediamos los datos sobre 50 corridas independientes, tomando  $2 \times 10^4$  pasos de tiempo en cada campo y temperatura.

Definimos la densidad de monopolos  $\rho$ , como el número promedio de monopolos simples por tetraedro (sin contar cargas dobles). La Fig. V.3 muestra que  $\rho(T)$  satura en  $\rho = 1$  monopolo por tetraedro para  $T/J_{\text{ml}} \ll 1$ , como se espera para una fase densa de cargas simples; además, la inversa de la susceptibilidad magnética  $\chi^{-1}$  es la de un paramagneto, sin evidencia alguna de un incremento en las correlaciones magnéticas a  $T$  decreciente (Fig. V.3.a)). En ambos casos hay muy buen acuerdo entre las simulaciones del modelo completo y los resultados analíticos para el modelo efectivo [168]. Por otro lado, el calor específico por spin  $C_v$  y la desviación cuadrática media  $\delta u^2$  (Fig. V.3.b)) hacen evidentes que estamos de hecho lidiando con un sistema magneto-elástico compuesto. La solución de Barry y Wu para  $C_v/k_B$  necesita un término adicional constante de  $3/4$  para tener en cuenta la energía elástica de los  $N/2$  iones de oxígeno, como se espera por el teorema de equipartición. Aunque de acuerdo con este mismo teorema, uno esperaría ingenuamente una línea recta para  $\delta u^2$  vs  $T$ , hay un pliegue para  $\delta u^2$  en la Fig. V.3.b) para  $T$  debajo del máximo en  $C_v$ . Es una señal del acoplamiento entre los grados de libertad: como lo mencionamos, la posición de equilibrio del oxígeno depende de la configuración local de spines (Eq. V.5).

La interacción entre el término de hielo de spin a primeros vecinos proporcional a  $J_0$  y el término de cuatro spines que favorece un líquido de monopolos se ha explorado en la Ref. [66], donde el Hamiltoniano del modelo es el término de cuatro spines de la Ec. V.6. Además del término de Zeeman incluido en la Ec. V.6 (que se estudia en las próximas secciones) es interesante considerar interacciones entre monopolos (como



**Figura V.3:** Simulaciones Monte Carlo para el modelo magnetoelástico para el hielo de spin (MeSI) definido en la Ec. V.2, con  $J_0 = 0$ ,  $\mathbf{h} = 0$  y escala de energía asociada con la estabilidad de los monopolos magnéticos  $J_{\text{ml}} = 3\tilde{\alpha}^2/K = 1\text{K}$ . La red cúbica fue simulada con  $N = 8192$  spines y  $N/2$  iones móviles de  $\text{O}^{-2}$ . Los resultados analíticos de Barry y Wu [168] para el modelo efectivo también se graficaron (líneas llenas). **a)** Eje izquierdo: densidad de monopolos  $\rho$  como función de la temperatura.  $\rho$  satura en 1 monopolo simple por tetraedro para  $T \ll J_{\text{ml}}$ , mientras que el sistema conserva todas las simetrías que poseía a alta temperatura. Eje derecho: inversa de la susceptibilidad magnética  $\chi$  vs temperatura. Como se indica en la Ref. [66] no existen correlaciones entre los spines de esta fase a ninguna temperatura. La susceptibilidad sigue una ley de Curie en todo el rango de  $T$ . **b)** Calor específico por spin  $C_v$  (eje izquierdo) y desviación cuadrática media  $\delta u^2$  (eje derecho) vs temperatura. Recordar que  $\delta \tilde{u}^m = \delta O^m + \frac{J_{\text{ml}}}{3}[\sigma, \tilde{\sigma}]^m$ . Ambas curvas hacen evidente que estamos lidiando con un sistema acoplado compuesto, con excitaciones magnéticas y distorsiones de red.

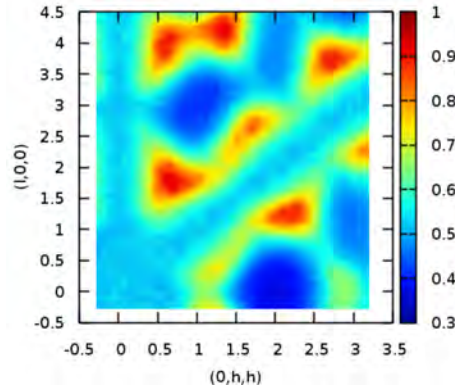
las que surgirían mediante la inclusión de interacciones magnéticas dipolares entre spines [40]). Una manera simple de introducir fuerzas repulsivas, o incluso atractivas, a primeros vecinos entre monopolos, consiste en incluir interacciones entre spines a segundo y terceros vecinos con una proporción cuidadosamente elegida [132, 169]. Para preservar generalidad, aquí elegimos expresar la interacción directamente en términos de la carga monopolar  $Q_{\Delta}$  en un tetraedro

$$\mathcal{H}_{\text{QQ}} = \sum_{\langle \Delta, \Delta' \rangle} \gamma Q_{\Delta} Q_{\Delta'}, \quad (\text{V.7})$$

donde  $Q_{\Delta} = 0, \pm 1, \pm 2$ . La suma va sobre los tetraedros primeros vecinos y  $\gamma$  mide la

fuerza de la repulsión ( $\gamma > 0$ ) o atracción ( $\gamma < 0$ ) entre cargas con el mismo signo.

Nos hemos referido a la fase con un monopolo simple por tetraedro ( $\rho = 1$ ) y sin correlación entre spines como a “el” Líquido de Monopolos, LM. Sin embargo, otros líquidos de monopolos puede ser obtenidos aplicando un campo magnético externo [148], cambiando la composición de monopolos o las correlaciones entre spines o cargas [66]. Algunas de estas fases muestran patrones particulares en el factor de estructura que han recibido nombres diversos. Se han observado medialunas en el factor de estructura en el *jellyfish point* [132] (también llamado *spin slush* [131]), con densidad de monopolos simples  $\rho \approx 0.35$  y atracción entre cargas iguales. Hemos calculado el factor de estructura de neutrones  $I^{Spin}(\mathbf{k})$  para el LM en presencia de atracción a primeros vecinos entre cargas como en la Ec. V.7 con  $\gamma < 0$ ,  $\rho = 1$ ,  $T \ll |\gamma| < J_{ml}$ . El patrón difuso que obtenemos puede ser entendido como el resultado de unir las diferentes medialunas observadas en las Refs. [132] y [131], con sus características ensanchadas debido a una mayor densidad (ver Fig. V.4). Mientras que las medialunas son usualmente detectadas a energía finita [162, 170], el LM con atracción es una nueva instancia (junto con las Refs. [132, 131, 27, 119]) de un estado fundamental con esta característica. Notablemente, la necesidad de la atracción entre monopolos del mismo signo va a surgir nuevamente cuando estudie- mos el  $Tb_2Ti_2O_7$ , un compuesto que también muestra medialunas en su factor de estructura de neutrones [75, 162].



**Figura V.4:** Factor de estructura monopolar del LM en presencia de atracción a primeros vecinos entre cargas. Se observa un patrón con medialunas intensas a lo largo de las rectas  $[l, 0, 0]$  y  $[l, l, l]$ , del estilo a las observadas en las Refs. [132] y [131], pero unidas y con sus características ensanchadas debido a la mayor densidad.

La oportunidad de estabilizar una fase completamente diferente con una enorme entropía residual, como lo es el líquido de monopolos, abre la puerta para formas nuevas y no triviales de materia monopolar densa. Parte de estas fases han sido teóricamente investigadas en [40, 61, 62, 63, 66, 132, 145, 146, 148, 79] o inferidas mediante experimentos [78, 64, 114]. En lo que sigue analizamos como obtener algunos de estos estados a partir del modelo MeSI que, incluso dentro del ámbito de los sistemas clásicos, no agota todas las posibilidades abiertas por la inclusión del acoplamiento magnetoelástico.

## V.4. El líquido de spin de Coulomb fragmentado (FCSL): fluctuaciones magnéticas y dipolares eléctricas correlacionadas

Existen realizaciones experimentales previas y propuestas teóricas para el Cristal de Monopolos simples con la estructura blenda de Zn (ZnMC), estabilizado a baja temperatura por medio de campos extrínsecos [146, 147, 148, 37, 171], campos internos [62, 63, 64, 65] o restricciones dinámicas [61]. Dentro de este contexto, se estableció por primera vez que los spines en un cristal de monopolos simples a campo nulo pueden aún fluctuar [61]. Como mencionamos en la introducción, Brooks-Bartlett y colaboradores notaron que estos spines parcialmente ordenados se fragmentan en dos partes independientes [62]. Una parte estática solo con divergencia estaba relacionada con el cristal de monopolos y el fragmento restante, sin divergencia, relacionado a pinch-points de neutrones [62, 63], característicos de una fase de Coulomb [24] (ver Figs. I.19 y I.20). Recordemos que este cristal de monopolos con  $\mu$  fluctuante, llamado FCSL (*fragmented Coulomb-Spin-Liquid*) ha sido observado recientemente de forma experimental en una red pirocloro [64, 65]. En éstos, la subred de Ir se ordena antiferromagnéticamente, actuando como un campo efectivo (con valores alternos en tetraedros up y down) sobre los spines en la otra subred (Ho y Dy, respectivamente). Es importante notar, sin embargo, que en este caso se rompe una simetría de manera explícita por el ordenamiento de la red de Ir.

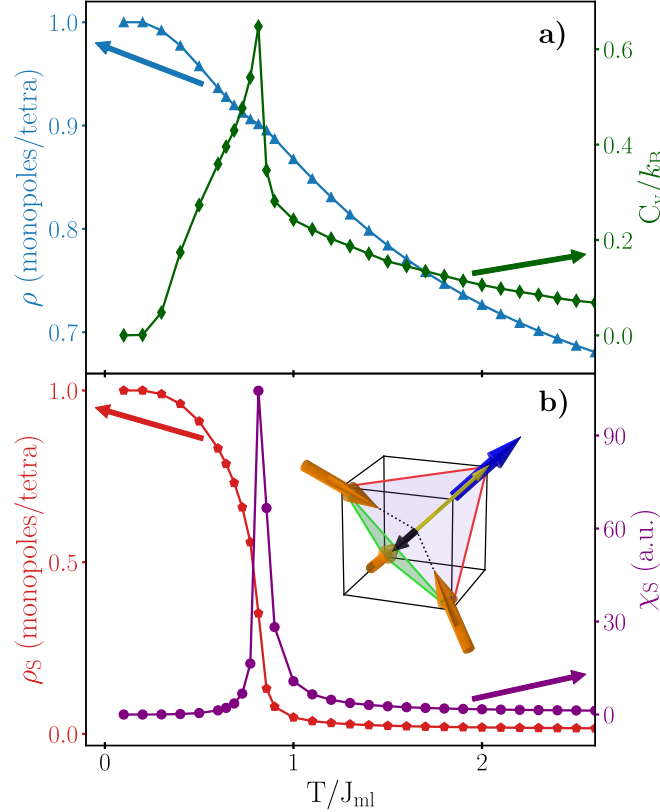
Volviendo a nuestro trabajo, la inclusión de una atracción efectiva entre monopolos con cargas  $+$  y  $-$  ( $\gamma > 0$  en Ec. V.7), implícita, por ejemplo, en las interacciones dipolares de spin, transformará el fluido de monopolos simples estudiado en la sección anterior en un ZnMC cuando se baja la temperatura. Tal y como ya se estudió previamente [62], esta fase debería mostrar fragmentación en el momento magnético, es decir, ser un FCSL. Sin embargo, en contraste con los casos anteriores, debería haber ahora una ruptura espontánea de simetría entre los dos sitios de la red de diamante. La densidad de carga *staggered*  $\rho_S$  (definida como el módulo de la carga magnética total debida a monopolos simples en tetraedros up por sitio por unidad de carga) es el parámetro de orden de la transición.

La Fig. V.5 muestra las simulaciones Monte Carlo para el modelo MeSI con  $J_0 = 0$  y atracción entre monopolos con signos opuestos ( $\gamma/J_{ml} = 0.2$ ) en Ec. V.7. Observamos una alta densidad de monopolos en todo el rango de temperatura, saturando en  $\rho = 1$  a baja  $T$ . El pico en el calor específico refleja la formación de un cristal (panel a)). Contrariamente a estudios previos [64, 145], el incremento abrupto en  $\rho_S$ , junto con el pico en sus fluctuaciones, muestra que esta vez la simetría entre tetraedros up y down es rota espontáneamente en la transición (Fig. V.5.b)).

Mediante la variación del valor de  $J_0 > 0$ , todo el diagrama de fase  $\rho$  vs  $T$  para cargas magnéticas en una red [61], análogo al obtenido para cargas eléctricas en una red [172], puede ahora ser entendido como emergiendo de un Hamiltoniano clásico con base física. Incluir un  $J_0$  negativo, hace estable al cristal de monopolos dobles [127, 17]. Si se define la densidad total de monopolos  $\rho_T$  para incluir a los monopolos



dobles ( $0 \leq \rho_T \leq 2$ ), se obtiene un diagrama de fase complejo comprendiendo tres estados fundamentales diferentes: el vacío de monopolos con  $\rho_T = 0$ , el cristal de monopolos simples para  $\rho_T = 1$  (ambos exponencialmente degenerados y con un campo de gauge asociado, si no se agregan otras interacciones), y el cristal de entropía cero de monopolos dobles para  $\rho_T = 2$ .



**Figura V.5:** Una atracción entre monopolos de diferente signo ( $J_0 = 0$  y  $\gamma/J_{ml} = 0.2$ ) puede hacer que el Líquido de Monopolos cristalice en una estructura blenda de Zn, con ruptura espontánea de simetría. **a)** Calor específico ( $C_v$ , eje derecho) y densidad de monopolos simples ( $\rho$ , eje izquierdo) a lo largo de la temperatura a la que ocurre la cristalización. **b)** El parámetro de orden de formación del cristal (la densidad de monopolos *staggered*  $\rho_S$ , eje izquierdo) y sus fluctuaciones  $\chi_S$  (derecho) medidos en el mismo rango de temperatura. Hemos restado de  $C_v$  la contribución de los grados de libertad puramente vibracionales. El pico en  $\chi_S$  refleja la ruptura espontánea de simetría. El recuadro en el panel b) muestra una configuración magnetoelástica de energía mínima para un monopolo simple positivo en un tetraedro up. El momento magnético total (flecha amarilla fina) apunta en la misma dirección que el único spin con distinto signo (flecha azul). La flecha corta de color negro corresponde a  $\delta r$  el desplazamiento del  $O^{-2}$  de mínima energía mínima para esta configuración y siempre se dirigen hacia la cara del tetraedro con tres enlaces antiferromagnéticos coloreada en verde.

Incluso tomándolo como una posible ruta hacia la física relativamente inexplorada de la materia monopolar condensada, no estaríamos haciendo justicia al modelo MeSI si no consideramos con más detalle los nuevos grados de libertad estructural. Como veremos debajo, esto nos permite hacer evidentes algunas de las consecuencias de la fragmentación desde una perspectiva diferente. Tal y como está esquematiza-

do en el recuadro de la Fig. V.5.b), cuando los monopolos son estabilizados a baja temperatura, el ion de oxígeno tiende a estar desplazado a lo largo de las direcciones  $\langle 111 \rangle$ , hacia una de las cuatro caras triangulares del tetraedro. Esta es la cara que contiene los tres enlaces de tipo antiferromagnético (fuera-fuera, o dentro-dentro), pintada de verde en las Figs. V.5.b) y V.6.b). Es fácil corroborar que los desplazamientos  $\delta \mathbf{u}_i$  del  $\text{O}^{-2}$  de un monopolo simple positivo apuntan antiparalelo (paralelo) al momento magnético total  $\boldsymbol{\mu}_i$  de un tetraedro up (down)<sup>2</sup>. Vemos entonces que, para una dada carga monopolar, los momentos eléctricos y magnéticos al fluctuar, lo hacen al unísono.

Entonces podemos argumentar que, dado que la parte sin divergencia del momento magnético fluctúa como un campo de gauge, con pinch points en su factor de estructura magnético [62, 64], lo mismo debería ser cierto para el momento dipolar eléctrico que se encuentra en cada tetraedro. Siendo así, además de los picos de Bragg usuales asociados al cristal pirocloro, en principio podrían detectarse pinch points relacionados a las fluctuaciones de la carga asociada al oxígeno alrededor del centro del tetraedro como dispersión difusa usando simplemente un haz de electrones o difracción de rayos X. Las posibilidades de observar el efecto depende críticamente de la magnitud del desplazamiento del  $\text{O}^{-2}$ . En la última sección discutiremos brevemente esto, donde además resumiremos los resultados para los factores de estructura de esta y otras dos fases.

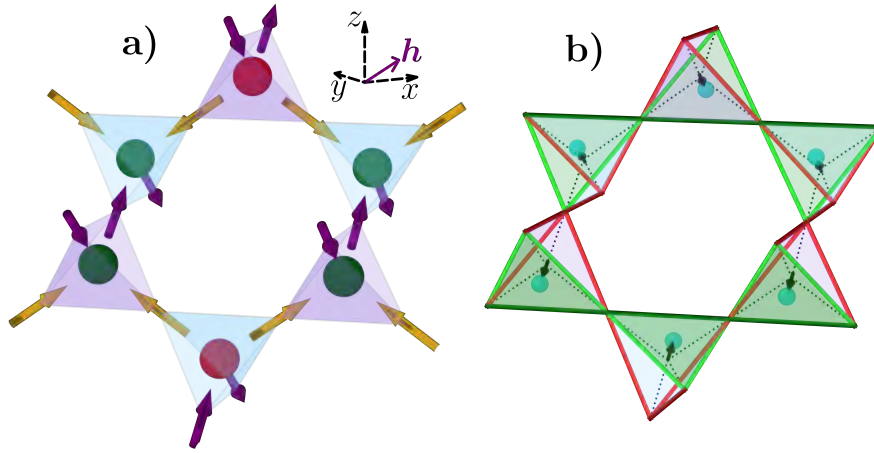
El hecho de que momentos dipolares magnéticos pueden dar lugar a cargas magnéticas, y que estas entidades magnéticas tienen asociadas momentos dipolares eléctricos ha sido mencionado como un ejemplo notable de simetría entre cargas eléctricas y magnéticas [161]. Por lo tanto, otra capa de complejidad es añadida notando que las fluctuaciones correlacionadas de estos momentos dipolares eléctricos y magnéticos dan lugar a campos de gauge gemelos, que podrían ser medidos por sondas que se acoplan tanto a las cargas eléctricas o a los momentos magnéticos respectivamente.

## V.5. Cristal de doble capa de monopolos simples

En medio de la física tan compleja del  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  hay un hecho experimental claro: al aplicar un campo externo  $\mathbf{h}$  paralelo a la dirección cristalográfica [110], se forma un cristal de doble capa de monopolos positivos y negativos alternadas en la dirección perpendicular a [001] [78, 77] (ver Fig. V.6.a)). Para justificar este orden de carga, Jaubert y Moessner [79] exploraron un modelo clásico. El mecanismo involucra las interacciones de largo alcance entre los dipolos eléctricos asociados con monopolos magnéticos simples [161] y, en grado mucho menor, las interacciones magnéticas dipolares. Ellos encontraron una transición desde la fase antiferromagnética todos-dentro/todos-fuera a la bicapa, en lugar de ser desde un estado sin monopolos tal y como se observa experimentalmente, aplicando un campo magnético en [110].

El modelo MeSI constituye una alternativa a este mecanismo intrínseco, el primero propuesto capaz de estabilizar un líquido de monopolos simples [79]. A pesar de que

<sup>2</sup>Al invertir el tiempo, la carga magnética y el momento dipolar invierten su dirección, pero el desplazamiento  $\delta \mathbf{u}_i$ , y por lo tanto el momento dipolar eléctrico, permanecen fijos.



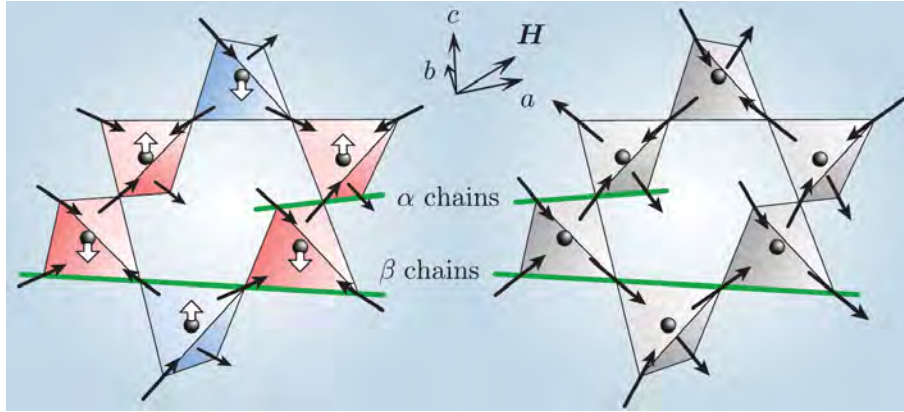
**Figura V.6:** Cristal de doble capa de monopolos simples. **a)** Spines (dibujados como flechas) y configuración de monopolos simples resultante (esferas verdes y rojas, indicando carga positiva y negativa). La red de spines puede ser dividida en: *i*- spines  $\alpha$  (coloreados violeta) polarizados por  $\mathbf{h}$ ; *ii*- spines  $\beta$  (amarillos) perpendiculares a  $\mathbf{h}$  y armando cadenas  $\beta$  antiferromagnéticas (dentro-dentro/fuera-fuera). **b)** Configuración estructural para el ion  $\text{O}^{-2}$  cerca del centro de cada tetraedro. A través del acoplamiento magnetoelástico, los monopolos son estabilizados mediante el desplazamiento del oxígeno central (pequeñas esferas color celeste) a lo largo de las direcciones  $\langle 111 \rangle$ . Estas distorsiones disminuyen la energía de intercambio a lo largo de los tres enlaces de la cara triangular (pintada de color verde) a la que se acerca el ion de  $\text{O}^{-2}$ , favoreciendo configuraciones tres-dentro o tres-fuera en estos triángulos (ver a)). Los spines forman configuraciones uno-dentro/uno-fuera en los otros enlaces (pintados de rojo), donde la constante de intercambio aumenta. Las constantes de intercambio a lo largo de  $\pm z$  (enlaces pintados en colores ligeramente más oscuros) son además modificadas por magnetostricción, lo que desencadena el desplazamiento del  $\text{O}^{-2}$ .

obviamente no logra tener en cuenta toda la complejidad observada en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [69, 76, 173, 68, 174, 175], es una mejora con respecto a la propuesta anterior, dado que ahora tanto los grados de libertad magnéticos como los elásticos se consideran en pie de igualdad. Además, el modelo proporciona una explicación unificada del estado fundamental observado a campo cero (una fase de Coulomb [69, 72]), predice el cristal de doble capa de monopolos medido a campos moderados [78], corrige la distorsión de la red de  $\text{O}^{-2}$  previamente propuesta y sugiere una conexión con la presencia de medialunas en la dispersión difusa de neutrones a energía finita [75, 162].

Como ya se comentó en la introducción (Sec. I.2.3), la aplicación de un fuerte campo magnético a lo largo de  $[110]$  no ordena completamente la red de pirocloro Ising. Los spines en las cadenas  $\alpha$ , asentados a lo largo de  $[110]$  y representados por flechas moradas en la Fig. V.6.a), se encuentran completamente polarizados a baja temperatura. Esto resulta en que los spines en cualquier cadena  $\beta$  (cadena de spines marcados como flechas amarillas en la figura) se hallan efectivamente desacoplados de los de cualquier otra cadena  $\beta$ , con momentos magnéticos perpendiculares a  $\mathbf{h}$ . Por lo tanto, sólo cuatro configuraciones de spin son posibles en cada tetraedro. Dos de éstas son tipo hielo de spin, sin desplazamiento (en promedio) del O [36]; las otras dos son un monopolos simple positivo y uno negativo, dando lugar a las cadenas  $\beta$  antiferromagnéticas, y cadenas  $\beta_Q$  de carga alternas que se muestran en

la Fig. V.6.a) [146, 147]. A diferencia de en la figura (armada para mostrar el orden de doble capa de monopolos) estas cadenas  $\beta$  no están acopladas por la estructura de spin y, a menos que se incluya un acoplamiento energético explícito, dan lugar a un arreglo incoherente de cadenas  $\beta_Q$ .

Antes de abordar el tema de la coherencia de las cadenas de carga, la pregunta no trivial que debemos responder se refiere a la estabilidad de la carga magnética. ¿Por qué un campo  $\mathbf{h}||[110]$  suficientemente fuerte cambia el estado fundamental del  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  desde un subconjunto de la variedad 2-dentro/2-fuera a una fase densa de monopolos simples [78]? Dado que la componente de los momentos magnéticos a lo largo de  $\mathbf{h}$  es la misma para los dos monopolos simples posibles y para los sitios neutros, la respuesta no puede depender sólo de la energía Zeeman. Es interesante notar, en primer lugar, que si imponemos los desplazamientos alternados del oxígeno a lo largo del eje  $z$  propuestos por Sazonov *et al.* (Fig. V.7), el modelo MeSI da lugar naturalmente a una fase densa de cadenas  $\beta_Q$  de monopolos magnéticos no coherentes. El único requisito es que el desplazamiento sea lo suficientemente grande para superar la energía asociada al término usual a primeros vecinos, proporcional a  $J_0$ . Alternativamente, ahora investigaremos el efecto del campo magnético  $\mathbf{h}$  en la estructura de red y en la red de spines mediante el acoplamiento magnetoelástico  $\tilde{\alpha}$ .



**Figura V.7:** Panel izquierdo: distorsión estructural propuesta por Sazonov *et al.*. La dirección de desplazamiento de los oxígenos se muestra con flechas blancas. Panel derecho: estructura sin distorsionar. Figura extraída de [78].

No somos los primeros en notar la posible importancia de la magnetostricción gigante observada para  $\mathbf{h}||[110]$  [74] para estabilizar la fase de doble capa de monopolos en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [79]. Aquí incluiremos su efecto implícitamente en el modelo MeSI a través de la matriz de intercambio  $J_0^{ij}$  en la Ec. V.2. Añadiendo un término Zeeman para  $\mathbf{h}||[110]$  el modelo MeSI extendido puede ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{\text{MeSI}}^{[110]} = \sum_{\{\Delta\}} \left( \frac{1}{2} 3J_{\text{ml}}^{-1} \delta \tilde{\mathbf{u}}^2 - \eta \delta \tilde{\mathbf{u}} \cdot [\sigma, \tilde{\sigma}]_- + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^4 J_0^{ij} \sigma_i \sigma_j + \mathbf{h} \cdot \sum_{i=1,3} \mathbf{S}_i \right). \quad (\text{V.8})$$

Los iones de tierras raras usualmente poseen un acoplamiento spin-órbita muy fuerte; a través de éste, el torque actuando sobre los spines puede afectar el momento

angular orbital, y luego la red. Basados en simetría [176] el efecto del campo a lo largo de [110] sobre las constantes de intercambio será modelado haciendo  $J_0^{13} = J_0^{+\eta z} = J_0 - \delta(h)$  y  $J_0^{24} = J_0^{-\eta z} = J_0 + \delta(h)$ ; por simplicidad, dejamos las otras constantes de intercambio  $J_0^{ij}$  sin modificar (ver Fig. V.1.b)). Para detectar la formación de una fase densa de monopolos en nuestras simulaciones de Monte Carlo, medimos  $\rho$  y dos cantidades más específicas: *i*) el promedio del desplazamiento *staggered* del O a lo largo del eje  $z$   $\langle \delta u_{\text{stagg}}^z \rangle$ , que es sensible a los desplazamiento de O propuesto por Sazonov y colaboradores, computado como el promedio de  $\delta u^z$  en los tetraedros up menos el de los tetraedros down (ver Fig. V.6.a)); y *ii*) el parámetro de orden,  $OP$ , para el cristal de doble capa de monopolos simples, calculado como la carga *staggered* en los planos [100] de tetraedros up. Si llamamos  $Q_j^{up}$  a la carga total en el plano [100] de tetraedros up  $j$ -ésimo, el  $OP$  es computado como:

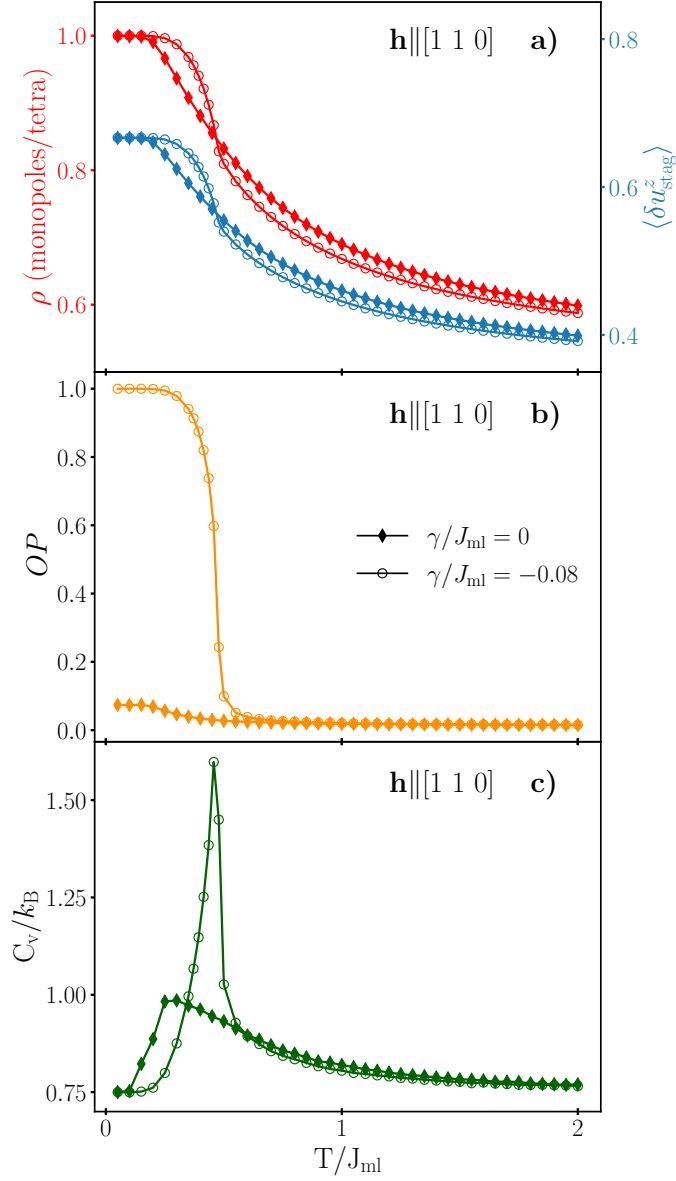
$$OP = \left| \sum_{j=1}^{2L} (-1)^j Q_j^{up} \right|, \quad (\text{V.9})$$

donde  $L$  es el tamaño lineal del sistema y estamos contando dos planos de tetraedros up por celda unidad.

La Fig. V.8 muestra los resultados obtenidos para el modelo MeSI completo de la Ec. V.8 como función de la temperatura (símbolos llenos). Usamos un campo fijo  $h/J_{\text{ml}} = 13.4$  con  $\delta(h)/J_{\text{ml}} = -0.5$ . Para garantizar una fase de hielo de spin a campo cero establecimos  $J_0/J_{\text{ml}} = 1.1 > 1$ . La condición para desestabilizar el estado de hielo de spin en favor de una fase de monopolos a temperatura cero es  $\delta(h) < J_{\text{ml}} - J_0$ . Con  $J_0/J_{\text{ml}} = 1.1$ , nos aseguramos que un estado 2-dentro/2-fuera es favorable para  $h = 0$  ( $\delta(0) = 0$ ), compatible con la fase de Coulomb observada en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Por otro lado,  $\delta(h)/J_{\text{ml}} = -0.5$  asegura una fase de monopolos simples a campo finito.

Por un lado, se observa que la densidad de monopolos simples (Fig. V.8.a)) satura suavemente en  $\rho = 1$  debajo de  $T/J_{\text{ml}} = 0.2$ . Dado que la intensidad del campo magnético se eligió para que las cadenas  $\alpha$  saturen (y por tanto también la magnetización) el incremento en  $\rho$  para  $T/J_{\text{ml}} < 1.4$  involucra sólo el arreglo (antiferromagnético) de spines  $\beta$ . Podemos ver que el desplazamiento *staggered* promedio del O a lo largo del eje  $z$   $\langle \delta u_{\text{stagg}}^z \rangle$ , sigue de cerca este comportamiento, mostrando que el desplazamiento del O a lo largo del eje  $z$  parece coincidir con el predicho en la Ref. [78]. El valor negativo que necesitamos utilizar para  $\delta(h)$  es bastante alentador: significa que  $J^{ij} = J^{+\eta z}$  en el enlace paralelo al campo aumenta con el campo, mientras que el perpendicular ( $J^{-\eta z}$ , pintado verde en la Fig. V.6) disminuye. El cristal se contrae a lo largo de [110] y se expande en la dirección perpendicular, de acuerdo con las distorsiones observadas con campo magnético aplicado [74, 177].

A pesar de lo anterior, notamos que el calor específico  $C_v$  (Fig. V.8.b), símbolos llenos) muestra sólo una amplia anomalía de Schottky cuando se disminuye la temperatura, mientras que el parámetro de orden ( $OP$ ) varía muy poco. Esto nos indica que el estado fundamental tipo hielo de spin ha cambiado a una fase densa de monopolos de cadenas  $\beta_Q$  incoherentes, pero no produce la ruptura espontánea de simetría esperada al formarse el cristal de doble capa de monopolos. Ahora es fácil ver que



**Figura V.8:** Simulaciones Monte Carlo como función de la temperatura usando el modelo MeSI extendido (Ec. V.8) para un campo magnético  $\mathbf{h} \parallel [110]$  fijo, con  $h/J_{\text{ml}} = 13.4$  y 8192 spines. Para poder garantizar una fase tipo hielo de spin a campo cero, establecimos  $J_0/J_{\text{ml}} = 1.1$ ,  $\delta(0)/J_{\text{ml}} = 0$  y  $\delta(h)/J_{\text{ml}} = -0.5$ . Las curvas con símbolos llenos fueron obtenidas usando la Ec.V.8, mientras que las que tienen símbolos vacíos son las equivalentes luego de añadir una interacción efectiva carga-carga (Ec. V.7) con  $\gamma/J_{\text{ml}} = -0.08$ . **a)** Densidad de monopolos  $\rho$  (eje izquierdo) y desplazamiento *staggered* promedio del O a lo largo del eje  $z$   $\langle \delta u_{\text{stagg}}^z \rangle$  (eje derecho) como función de la temperatura. **b)** Parámetro de orden ( $OP$ ) como función de la temperatura. **c)** Calor específico  $C_v$  vs temperatura. La atracción entre cargas de igual signo (Ec. V.7) da lugar a una transición con ruptura espontánea de simetría a la fase magnética y estructural mostrada en la Fig. V.6 (cristal de doble capa de monopolos). Ésta se refleja en los cambios abruptos observados en todas las curvas cerca de  $T/J_{\text{ml}} \approx 0.5$ .

una interacción efectiva como la de la Ec. V.7, con atracción entre cargas de igual signo ( $\gamma < 0$ ) es el acoplamiento necesario para obtener la estructura de doble capa

de monopolos, ya que favorece que cargas de igual signo en cadenas  $\beta_Q$  contiguas estén cerca unas de otras (Fig. V.6.a)). Esta atracción podría ser el resultado de interacción de intercambio a segundos y terceros vecinos [169] y tener relación con las medialunas en los experimentos de dispersión de neutrones en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [75, 162]. De manera alternativa, el término adicional también puede pensarse como una forma efectiva de incluir el efecto de las interacciones dipolares eléctricas, que se ha probado que dan lugar al cristal de doble capa de monopolos [79]. Es importante enfatizar que su papel aquí no es estabilizar los monopolos simples [79], sino (más sutilmente) la de favorecer un arreglo particular de monopolos.

Las curvas de símbolos vacíos en la Fig. V.8 muestran los cambios que medimos luego de añadir, al modelo MeSI extendido, el término de interacción entre monopolos (Ec. V.7) con  $\gamma/J_{\text{ml}} = -0.08$ . Podemos ver que  $\rho$  y  $\langle \delta u_{\text{stagg}}^z \rangle$  alcanzan saturación de una manera mucho más nítida. El salto abrupto en  $OP$  (llegando a 1) y el pico en  $C_v$  (con área adicional debajo) muestran que estas características están conectadas con la ruptura espontánea de la simetría de la red de diamante por la estructura de capa doble de monopolos. Además de las configuraciones de spines y monopolos, mostradas en la Fig. V.6.a), nuestro modelo provee las distorsiones de red asociadas a esta estructura magnética (Fig. V.6.b)). Como se discutió antes (Figs. V.5.b) y V.6.b)), y de manera diferente a la Ref. [78], este desplazamiento no es sólo vertical: el ion de O tiende a acercarse a la superficie triangular de cada tetraedro donde los tres spines apuntan hacia dentro o hacia afuera (oscurecida en la figura), de modo de reducir el valor de las constantes de intercambio en los enlaces correspondientes, que se encuentran frustrados.

Dados los grandes momentos magnéticos asociados con el  $\text{Tb}^{+3}$ , es necesaria una breve consideración con respecto a las interacciones magnéticas dipolares. Como se discute en la Ref. [63], su efecto será doble. En primer lugar, la preferencia de estas interacciones por estados 2-dentro/2-fuera debería ser compensada por la enorme magnetostricción del  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (*i.e.*, la transición a una fase densa de monopolos se produciría a campos/deformaciones más altos que si no se incluyeran fuerzas dipolares magnéticas). En segundo lugar, las interacciones dipolares desfavorecerían la proximidad de cargas magnéticas de igual carga, exigiendo valores más grandes de  $|\gamma|$  (*i.e.*, mayores interacciones de intercambio a primeros vecinos o momentos dipolares eléctricos).

## V.6. Factores de estructura de $\text{O}^{-2}$ para fases densas desordenadas

Es interesante comparar las estructuras resultantes para algunos de los estados fundamentales que combinan una densidad máxima de monopolos simples y una entropía residual extensiva. Podemos ahora poner juntos tres canales distintos de información: la usual dispersión magnética (de spin), la dispersión por la red (deformada) de  $\text{O}^{-2}$  y una hipotética dispersión por las cargas magnéticas. Para ello, miraremos los factores de estructura que resultarían de dichas dispersiones, o sea, de

la dispersión de radiación o partículas incidente/s dada por la estructura magnética y de red. Estos patrones fueron calculados a partir de simulaciones a muy baja temperatura (ver Apéndice B) a partir de la transformada de Fourier de las funciones de correlación, de manera que las excitaciones magnéticas son despreciables y los desplazamientos del  $O^{-2}$  son sólo a lo largo de las diagonales de la celda unidad.

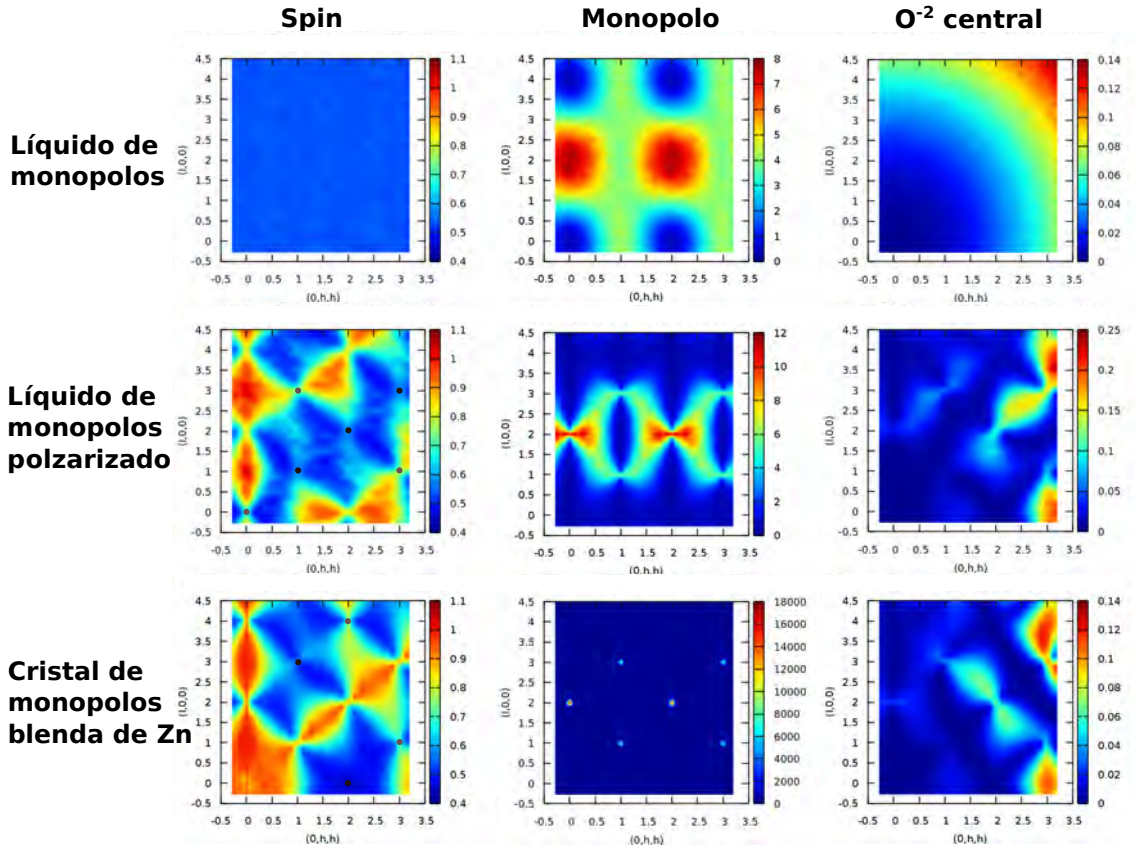
La Fig. V.9 muestra la comparación de los factores de estructura calculados dentro del plano  $[h, l, l]$  del espacio recíproco, dispuestos formando una tabla. Tres de las fases de monopolos (incluyendo al Líquido de Monopolos polarizado -LMP- que se estudió en un capítulo anterior [148]) se acomodan en filas. Los “centros de dispersión” (spines, cargas magnéticas y los iones de  $O^{-2}$  desplazados de los centros de cada tetraedro) se disponen en las columnas. Para los desplazamientos de  $O^{-2}$  mostramos sólo la parte difusa, quitando la contribución trivial de la red regular de diamante formada por la posición promedio del  $O^{-2}$ . Por el otro lado, los picos de Bragg debido a spines estáticos (polarizados por el campo magnético o asociados a la parte con divergencia del momento magnético en el cristal de monopolos simples) son indicados esquemáticamente por círculos llenos.

El orden monopolar progresa hacia abajo en esta figura como se ilustra en la segunda columna: máximos amplios para el Líquido de Monopolos dan lugar a pinch points en el LMP y luego a picos de Bragg nítidos para el Cristal de Monopolos con la estructura de blenda de Zn (ZnMC). En cuanto al Líquido de Monopolos, a pesar de los máximos en el canal monopolar, no muestra correlación spin-spin de ningún tipo, lo cual también es cierto para los desplazamientos de los  $O^{-2}$  (primera fila en la Fig. V.9). La existencia de estos picos en el canal de carga puede parecer contradictorio dado la total decorrelación de spines. Las correlaciones monopolo-monopolo en el LM provienen de las restricciones por construcción, debido a los spines subyacentes [127, 66].

Como se mencionó previamente, el Cristal de Monopolos blenda de Zn muestra pinch points tanto en el canal de spin como en el de  $O^{-2}$ ; fuertes picos de Bragg reflejan la correlación de monopolos en el cristal. Como el LM, el Líquido de Monopolos Polarizado (fila del medio) no tiene orden de largo alcance ni de spin ni de monopolos [148]. Notablemente, y a diferencia de su versión no polarizada, el LMP tiene un campo de gauge asociado que puede relacionarse tanto con los spines, las cargas magnéticas o los  $O^{-2}$  desplazados. En principio, la radiación que interactúe con cualquiera de estas tres partículas podría mostrar los pinch points que caracterizan a una fase de Coulomb.

La capacidad de detectar efectos relacionados con el dipolo eléctrico en monopolos depende de su magnitud. Mientras que hay indicios de la presencia de dichos dipolos eléctricos en  $Tb_2Ti_2O_7$  y  $Dy_2Ti_2O_7$  [166, 178], el desplazamiento  $\delta u$  del O no ha sido medido experimentalmente. Dentro de nuestro modelo, podemos obtenerlo a partir de  $J_{ml}$  (Ec. V.5) siempre que conozcamos la constante de acoplamiento  $\tilde{\alpha}$  y la constante elástica  $K$ . Realizamos una estimación aproximada basada en los resultados experimentales y numéricos obtenidos en las Refs. [157, 121, 179, 180] y obtuvimos como resultado una  $J_{ml}$  pequeña para  $Dy_2Ti_2O_7$  y  $Ho_2Ti_2O_7$  del orden de los 10 mK. A su vez, esto da lugar a  $\delta u \approx 0.1$  pm para estos hielos de spin canónicos. Por otro lado, Jaubert y Moessner [79] estiman un  $\delta u$  mayor para el  $Tb_2Ti_2O_7$  (dentro





**Figura V.9:** Factores de estructura para las diferentes fases desordenadas. El modelo magnetoelástico para el hielo de spin (MeSI) considera en pie de igualdad los grados de libertad elásticos y magnéticos. El factor de estructura muestra esto de manera muy ilustrativa. En esta tabla, la naturaleza de los centros dispersores (spines, monopolos simples o los oxígenos cerca del centro de los tetraedros) varían a lo largo del eje horizontal. Los nombres de las tres fases estudiadas son indicados a la izquierda, con orden de carga creciente (aunque no necesariamente orden de spin) progresando hacia abajo. Para la dispersión por los iones de  $O^{-2}$  hemos omitido los picos de Bragg correspondientes a su posición en la red regular de diamante; por otro lado, los picos de Bragg de la componente fragmentada solo con divergencia del momento magnético del Cristal de Monopolos blenda de Zn (ZnMC), o por los spines alineados por el campo magnético aplicado a lo largo de [100] en el Líquido de Monopolos Polarizado (LMP), son indicados esquemáticamente por círculos llenos. Notablemente, tres tipos diferentes de campos de gauge pueden ser observados, asociados con los spines, las cargas magnéticas y los desplazamientos de oxígenos. Mientras que el Líquido de Monopolos no muestra pinch points en ningún caso, en el LMP son muy notables, reflejando la existencia de una fase de Coulomb en los tres canales.

del orden de los picómetros), similar a lo que se observa en materiales multiferroicos. A pesar de que continúa siendo considerablemente pequeño, nuevos métodos basados en XRD tradicionales han sido recientemente propuestos y utilizados para observar distorsiones dentro de este orden en un óxido titanato de estroncio [181]. Las posibilidades de una observación directa de los fenómenos magnetoelásticos que proponemos, pueden aumentar si los esfuerzos se concentran primero en compuestos con un gran acoplamiento entre los grados de libertad magnéticos y de red, comenzando con cristales de monopolos. Por lo tanto, el cristal de doble capa de monopolos

observado en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  puede resultar un excelente punto de partida.

## V.7. Conclusiones parciales

En este capítulo hemos introducido una extensión al Hamiltoniano usual utilizado para estudiar sistemas de spines Ising en óxidos de pirocloro  $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$ . El modelo Magnetoelástico para el Hielo de Spin (MeSI) incluye el acoplamiento entre los spines y la red de iones de  $\text{O}^{-2}$  centrales en los tetraedros up y down, a través de la dependencia de la constante de superintercambio  $J(\delta\mathbf{u})$  con el desplazamiento de los oxígenos ( $\delta\mathbf{u}$ ). Mostramos que, en el límite de gran acoplamiento, las distorsiones de la red convierten a los monopolos simples (las excitaciones en los materiales de hielo de spin) en partículas estables a baja temperatura, capaces de convertirse en bloques de construcción de nuevos estados fundamentales. De manera crucial,  $\delta\mathbf{u}$  funciona como un campo interno dinámico; por tanto, no hay ruptura de simetría explícita, y todos los ocho monopolos simples son a priori igualmente probables en cada tetraedro.

Este camino hacia nuevos estados fundamentales y física novedosa se amplía con un factor adicional: las distorsiones de los  $\text{O}^{-2}$  implican un momento dipolar eléctrico. Esto significa que las distorsiones  $\delta\mathbf{u}$  no son sólo grados de libertad escondidos que permiten la aparición de nuevas fases, sino que pueden pensarse como sondas para investigar el magnetismo subyacente o, como en los materiales multiferroicos, para controlar el material.

Hemos presentado algunos ejemplos de lo mencionado antes. El primero es un estado fundamental de Líquido de Monopolos, estabilizado por primera vez mediante un Hamiltoniano con base física. Si se incluye un término de atracción entre monopolos magnéticos de igual carga, da lugar a medialunas características en el factor de estructura de spin de este líquido. En otro de los ejemplos mostramos que, sorprendentemente y a pesar de su simplicidad, el modelo MeSI proporciona un marco unificado que explica el estado fundamental a campo cero medido en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [69] y el cristal de doble capa de monopolos a campos moderados [78]. Esto incluye una versión mejorada para la distorsión de la red de  $\text{O}^{-2}$  propuesta previamente [78]. El tratamiento clásico de las distorsiones a baja temperatura que aquí se presenta, aunque poco realista, puede entenderse como una forma sencilla de sondear las inestabilidades magnetoelásticas de este sistema. El tercer caso estudia el fluido de monopolos con interacciones de tipo Coulombiano a campo cero. El modelo MeSI recrea el diagrama de fase para la cristalización espontánea de monopolos simples estudiada en Refs. [61, 62], sin recurrir a restricciones artificiales, y puede ampliarse adecuadamente para incluir monopolos dobles [127]. La cristalización espontánea de un líquido denso de monopolos simples en una estructura blenda de Zn da lugar al Líquido de Spin de Coulomb Fragmentado (FCSL) [62, 63, 64]. Como se destacó anteriormente, existe un estrecho paralelismo entre algunos fenómenos eléctricos y magnéticos en los pirocloros de Ising frustrados [161]. Nuestro modelo nos da acceso a los grados de libertad elásticos, lo que proporciona otra capa de complejidad al mostrar que el desplazamiento  $\delta\mathbf{u}$  de los  $\text{O}^{-2}$  en la fase FCSL está, como los spines,

relacionado con un campo de gauge. Tal vez un caso más singular es el del Líquido de Monopolos Polarizado [148] (*i.e.*, el líquido de monopolos con un campo magnético aplicado a lo largo de [100]). Este estado desordenado es una fase de Coulomb desde el punto de vista de tres grados de libertad diferentes: spines, monopolos magnéticos y distorsiones elásticas. Como con el FCSL, se podrían detectar pinch points usando dispersión difusa de neutrones o simplemente por medio de rayos-X o difracción de electrones.

A pesar de que hemos concentrado nuestra discusión principalmente en los grados de libertad magnéticos y en el límite de acoplamiento fuerte, el modelo MeSI abre perspectivas de investigación en otros terrenos. Por ejemplo, el régimen de acoplamiento débil puede ser usado para describir de una manera combinada (spines y distorsiones de red) algo de la física de los materiales de hielo de spin [161, 163, 164, 166]: su verdadero estado fundamental [157, 114, 23, 98, 182, 183, 115], el efecto de la presión uniaxial [157, 139] y las nuevas fases que surgen bajo campo aplicado [114, 22, 184, 39, 120].



## VI. Conclusiones generales

A lo largo de esta tesis hemos hablado de la riqueza de los sistemas geométricamente frustrados. Además de la física nueva que surge de la competencia e interdependencia de los distintos grados de libertad, parecen mostrar una inagotable capacidad para reproducir fenómenos análogos a otros que se observan en otras ramas de la física. Nuestra contribución en este espacio ha barrido termodinámica y dinámica de pirocloros tipo Ising, en materiales conocidos ( $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) y modelos realistas que podrían ser realizados en otros sistemas.

En la primera parte de esta tesis estudiamos el comportamiento dinámico y termodinámico de los hielos de spin con campo aplicado en distintas direcciones, contrastando la teoría con simulaciones y medidas experimentales en  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Partiendo de un sistema real de spines, buscamos interpretar los resultados en término de excitaciones topológicas: monopolos y cuerdas. Existen numerosos estudios de la dinámica de los hielos de spin [60, 80, 50, 87, 49, 51, 88, 89, 44, 45, 90, 42, 91, 92, 93, 94, 95, 96] aunque la gran mayoría sin campo magnético aplicado. De esta manera, y como rasgos más sobresalientes y originales de esta parte, propusimos en primer lugar una versión de una ley de Ohm magnética para describir las curvas de magnetización vs temperatura en el rango de campos de nuestras medidas ( $B \in [0.05, 0.3]$  T) en término de corrientes de monopolos libres. También estudiamos la evolución con el campo de la temperatura de bloqueo, *i.e.* la temperatura a la que el sistema cae fuera del equilibrio dentro de la escala de tiempo característica de las técnicas experimentales utilizadas. Nuestras medidas experimentales llevadas a cabo en monocristales confirman los resultados —descubiertos previamente en polvos y contrarios a los hallados en muchos otros sistemas de dinámica lenta— de una temperatura de bloqueo creciente con el campo. Como posible origen del aumento de la temperatura de bloqueo proponemos la supresión de monopolos con campo creciente, la cual es mayor para campos a lo largo de [100] lo que podría explicar, junto con la cercanía a la transición de Kasteleyn, la dependencia más fuerte de la temperatura de bloqueo con el campo para esta dirección cristalográfica.

La transición de Kasteleyn tridimensional para hielos de spin que mencionábamos recién, es una transición de fase topológica predicha en 2008 [27] para un campo magnético en la dirección [100]; tiene lugar a densidad de monopolos nula. Debido al congelamiento dinámico de los hielos de spin canónicos a baja temperatura que estudiamos en el primer capítulo, era esperable que hasta ahora no existiese un estudio profundo de la transición ni un diagrama de fase experimental. Mediante nuestras medidas experimentales llevadas a cabo en  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  y  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , dos materiales con diferentes constantes de intercambio a primeros vecinos y distintas propiedades dinámicas pero el mismo momento magnético, logramos obtener un diagrama de fase empírico para esta transición adecuado para ser contrastado directamente con la teoría. Desde un punto de vista más general, podemos decir que conseguimos observar un efecto macroscópico causado por las características topológicas del campo de gauge emergente. Esto resultó posible porque en los hielos de spin ese campo

es la magnetización local  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ . Algo que vale la pena destacar especialmente, es que a pesar de las temperaturas relativamente altas necesarias para equilibrar las muestras y del notable éxito de la descripción del hielo de spin en términos de un fluido de monopolos [117, 118, 49, 60, 127], encontramos que las correcciones dipolares residuales (es decir, más allá de la aproximación del modelo de mancuernas) son necesarias para explicar la traslación de la curva con respecto a las predicción original [27]. Al estudiar el sistema bajo compresión a lo largo de la dirección del campo, no medimos cambios significativos en el diagrama de fase hasta el máximo nivel de compresión utilizado ( $-0.8\%$ ). Sin embargo, se observó que la respuesta dinámica se acelera incluso con las deformaciones inducidas más bajas. Los cambios termodinámicos insignificantes en combinación con esta observación, sugieren una posible vía hacia sistemas de hielos de spin más rápidos. Esto último es muy importante ya que el congelamiento dinámico, estudiado en el capítulo II, hace que el régimen de equilibrio de muy baja temperatura, incluyendo el estado fundamental del sistema, permanezca inexplorado para medidas experimentales.

En la segunda parte de la tesis volvimos nuestra atención hacia los monopolos y los consideramos bajo la perspectiva de elementos constituyentes de nuevos estados de la materia. Nos centramos, no sólo en el comportamiento termodinámico, sino también en su posible origen microscópico. En primer lugar propusimos y demostramos la existencia de una fase de monopolos que es un líquido en el sentido estructural (un fluido de cargas) y en el sentido magnético (un líquido de spines): el líquido de monopolos polarizado (PML). Su particularidad más destacada es que alberga una fase de Coulomb que se manifiesta de manera muy peculiar: la polarización acopla los desplazamientos de los monopolos con sus momentos magnéticos internos. Esto último produce que se observen pinch points en las funciones de correlación tanto para los spines (que es lo usual para los hielos de spin [25, 12, 14, 26]), como para los monopolos. Esto a su vez implica que las fluctuaciones de carga dentro de los planos [100] solo pueden ocurrir a través de franjas de monopolos que abarquen todo el sistema. Estas características peculiares fueron exploradas mediante la descomposición de Helmholtz del campo de spin de la red, técnica ya utilizada previamente para analizar sistemas de cargas pero sólo para cristales [62] y que extendimos para casos más generales mediante la utilización de un método iterativo desarrollado por nosotros. Además, propusimos cómo estabilizar esta fase peculiar por medio de la combinación de deformación y campo magnético aplicado a lo largo de [100], que podría llegar a identificarse en un experimento de dispersión de neutrones.

Finalmente, nuestra contribución teórica más importante es la introducción de una extensión al Hamiltoniano usual utilizado para estudiar sistemas de spines Ising en óxidos de pirocloro  $R_2M_2O_7$ . Lo denominamos modelo Magnetoelástico par el Hielo de Spin (MeSI). Su particularidad es que incluye el acoplamiento entre los spines y la red de iones de  $O^{-2}$ , a través de la dependencia de la constante de superintercambio con el desplazamiento de los oxígenos, y que considera en pie de igualdad ambos grados de libertad. Mostramos que, en el límite de gran acoplamiento, las distorsiones de la red convierten a los monopolos simples en cuasipartículas elementales estables, que pueden formar parte de nuevos estados fundamentales con densidad máxima de cargas magnéticas y presentamos algunos ejemplos. El primero es un

---

estado fundamental de Líquido de Monopolos, que aunque ya se había estudiado previamente [61, 66], es la primera vez que se muestra cómo podría estabilizarse mediante un Hamiltoniano con bases físicas. Además, a campo cero el modelo MeSI recrea el diagrama de fase para la cristalización espontánea de monopolos simples, sin recurrir a restricciones artificiales como se hizo previamente en otros trabajos [40, 61], y puede ampliarse adecuadamente para incluir monopolos dobles. De manera algo sorprendente, y a pesar de su simplicidad, el modelo MeSI proporciona un marco unificado que explica el estado fundamental tipo hielo de spin a campo cero medido en  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  [69] y el cristal de doble capa de monopolos a campos moderados [78]. Además, propone una versión mejorada para la distorsión de la red de  $\text{O}^{-2}$  propuesta previamente [78].





# A. Métodos numéricos

Proporcionamos aquí algunos detalles sobre las simulaciones utilizadas para estudiar las propiedades de equilibrio de los pirocloros Ising. Simulamos celdas cúbicas convencionales  $L \times L \times L$  de la red de pirocloro ( $16 \times L \times L \times L$  spines) con los algoritmos Metrópolis y Monopolos Conservados [61]. En todos los casos, las condiciones de contorno se establecieron para que fueran periódicas a lo largo de los vectores primitivos cúbicos. El calor específico y las susceptibilidades se calcularon utilizando las fluctuaciones de las cantidades correspondientes.

## A.1. Método Monte Carlo

Para un sistema en equilibrio térmico con un reservorio de temperatura  $o$ , lo que es lo mismo, para un sistema en el ensamble canónico, la probabilidad de que éste se encuentre en el estado  $\mu$  de energía  $E_\mu$  está dada por la distribución de Boltzmann:

$$p_\mu = \frac{e^{-\beta E_\mu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\mu}, \quad (\text{A.1})$$

siendo  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  y  $Z$  la función de partición, que en la ec. A.1 aparece como constante de normalización.

En este ensamble es posible obtener el valor medio de funciones respuesta (calor específico, susceptibilidad magnética, etc.) a partir de la magnitud de las fluctuaciones, a través del teorema de fluctuación-disipación. Para el calor específico y la susceptibilidad, este teorema, también conocido como teorema de respuesta lineal, muestra que se pueden calcular como

$$C_v = k_B \beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (\text{A.2})$$

$$\chi_M = \beta (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (\text{A.3})$$

La idea básica detrás del método Monte Carlo, es simular la fluctuación térmica arbitraria de un sistema desde un estado a otro, en el transcurso de un experimento. Con la probabilidad de la ec. A.1, el valor medio de una cantidad  $Q$  se calcula como

$$\langle Q \rangle = \sum_\mu Q_\mu p_\mu = \frac{1}{Z} \sum_\mu Q_\mu e^{-\beta E_\mu}, \quad (\text{A.4})$$

donde la suma es sobre todos los posibles estados del sistema. El método Monte Carlo consiste en elegir un subconjunto arbitrario de esos estados, a partir de alguna distribución de probabilidad  $\rho_\mu$ , de manera de aproximar la ec. A.4 por

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} \rho_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M \rho_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}}, \quad (\text{A.5})$$

siendo  $\{\mu_1, \dots, \mu_M\}$  los estados elegidos [185]. A  $Q_M$  se lo denomina estimador de  $Q$  y cumple que  $Q_M \rightarrow \langle Q \rangle$  cuando  $M \rightarrow \infty$ .

El problema radica ahora en la elección de la distribución  $\rho_\mu$ . Una posibilidad es el muestreo simple, que consiste en escoger todos los estados con igual probabilidad, *i.e.*, hacer todos los  $\rho_\mu$  iguales. Sin embargo, el estimador resulta ser una estimación poco precisa del valor esperado, excepto para  $M$  muy grande, lo cual es poco eficiente desde un punto de vista computacional. Además suele suceder que la suma de la ec. A.4 es dominada por un número pequeño de estados. Esto acontece debido a que, como se mencionó antes, en un sistema real no todos los estados son recorridos con igual probabilidad, sino de acuerdo a la distribución de Boltzmann (ec. A.1). Por ejemplo, a bajas temperaturas el sistema se encuentra casi todo el tiempo en el estado fundamental o, a lo sumo, en alguno de los primeros excitados, puesto que no hay energía térmica suficiente para promoverlo a niveles superiores.

La alternativa al muestreo simple es el denominado muestreo de importancia, donde en lugar de elegir los  $M$  estados con igual probabilidad, se los escoge de modo tal que se cumpla la distribución de Boltzmann, *i.e.*, se hace  $\rho_\mu = Z^{-1}e^{-\beta\mu}$ . De esta manera, la ec. A.5 se reduce a

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i}. \quad (\text{A.6})$$

Sin embargo, ahora surge la cuestión de cómo elegir los estados para que cada uno aparezca con la probabilidad de Boltzmann deseada. Para ello es necesario primero introducir algunos conceptos.

### A.1.1. Cadenas de Markov, ergodicidad, balance detallado y tasa de aceptación

Un proceso de Markov es un mecanismo que, dado un sistema en un estado  $\mu$ , genera un nuevo estado  $\nu$  de ese sistema. Lo hace de manera aleatoria y con una probabilidad de transición  $P(\mu \rightarrow \nu)$ . Esta probabilidad debe ser independiente del tiempo y de la historia del sistema, *i.e.*, depender sólo de los estados  $\mu$  y  $\nu$  y no de otros por los que el sistema haya pasado. Además debe satisfacer  $\sum_\nu P(\mu \rightarrow \nu) = 1$ . Cabe destacar que  $P(\mu \rightarrow \mu)$  no debe ser necesariamente nula, por lo que el nuevo estado generado puede ser el mismo que el de partida.

En una simulación Monte Carlo se usa una sucesión de procesos de Markov, para ir de un estado arbitrario a otro cualquiera. Esto es lo que se denomina cadena de Markov. Si se cumplen las condiciones de ergodicidad y balance detallado, que se describirán más adelante, se garantiza que luego de una sucesión lo suficientemente grande de procesos de Markov, empezando desde cualquier estado del sistema, los nuevos estados aparecerán con una probabilidad dada por la distribución de Boltzmann (ec. A.1). Se dice que en ese momento el sistema ha alcanzado el equilibrio.

La condición de ergodicidad consiste en que, dado el suficiente tiempo, debe ser posible para la cadena de Markov alcanzar cualquier estado del sistema desde cualquier otro. Esto es importante ya que si algún estado fuera inaccesible, sin importar

cuanto tiempo pase, tendría probabilidad 0 y no  $p_\nu$  como se desea. Esta condición implica que, aunque es posible hacer igual a cero algunas de las probabilidades de transición, siempre debe haber un camino que una dos estados cualesquiera con probabilidades de transición no nulas.

Por otro lado, la condición de balance detallado es la que asegura que sea la distribución de Boltzmann y no otra, la generada luego de que el sistema alcanza el equilibrio. Lo primero que debe cumplirse es que en promedio el sistema debe ir de  $\mu$  a  $\nu$  tanto como va de  $\nu$  a  $\mu$ . Esto queda garantizado si

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu). \quad (\text{A.7})$$

Es posible encontrar una demostración de esta afirmación en [185]. Si se cumple la ec. A.7, la cadena de Markov tenderá a una dada distribución  $p_\mu$ . Como se desea que la distribución de equilibrio sea la de Boltzmann, se elige  $p_\mu$  de acuerdo a la ec. A.1. La ecuación de balance detallado (ec. A.7) implica entonces

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (\text{A.8})$$

Queda hacer un comentario sobre cómo elegir cada nuevo estado: estando el sistema en un estado  $\mu$  cómo elijo el estado  $\nu$ . Notar que la ec. A.8 sólo fija el cociente  $\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)}$ , lo cual otorga cierta libertad a la hora de elegir los nuevos estados. Para ver esto, se comienza por escribir a la transición de probabilidad como

$$P(\mu \rightarrow \nu) = g(\mu \rightarrow \nu) A(\mu \rightarrow \nu) \quad (\text{A.9})$$

La cantidad  $g(\mu \rightarrow \nu)$  se denomina probabilidad de selección y es la probabilidad de que, dado un estado inicial  $\mu$ , el algoritmo genere un nuevo estado  $\nu$ . Por otro lado,  $A(\mu \rightarrow \nu)$  es la tasa de aceptación e indica que si el sistema inicia en un estado  $\mu$  y el algoritmo genera un nuevo estado  $\nu$ , se debe aceptar este nuevo estado y cambiar el sistema hacia el mismo, una fracción de tiempo  $A(\mu \rightarrow \nu)$ ; el resto del tiempo se debe permanecer en el estado  $\mu$ . Se puede elegir para la tasa de aceptación cualquier valor entre 0 y 1, lo cual brinda libertad para escoger las probabilidades  $g(\mu \rightarrow \nu)$  como se prefiera, ya que la ec. A.8 sólo fija el cociente

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu) A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu) A(\nu \rightarrow \mu)}. \quad (\text{A.10})$$

El cociente  $\frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)}$  puede tomar cualquier valor entre cero e infinito, lo que significa que tanto  $g(\mu \rightarrow \nu)$  como  $g(\nu \rightarrow \mu)$  pueden tomar el valor que se quiera. Por lo tanto, para el armado de un algoritmo Monte Carlo, se construye un algoritmo que, dados estados  $\mu$ , genere nuevos estados  $\nu$  arbitrarios con alguna probabilidad  $g(\mu \rightarrow \nu)$ , y luego se aceptan o rechazan al azar con una tasa de aceptación  $A(\mu \rightarrow \nu)$ , que se elige de forma tal de satisfacer la ec. A.10.

### A.1.2. Algoritmo de Metropolis

Se comentará ahora sobre la aplicación del método Monte Carlo, para el estudio del modelo de Ising, a través del algoritmo de Metropolis. Como se mencionó anteriormente, en este modelo magnético cada spin puede tomar el valor  $+1$  o  $-1$ , lo que en una red de  $N$  spines da un total de  $2^N$  estados diferentes.

En primer lugar, es conveniente discutir sobre la forma de pasar de un estado a otro del sistema. Las energías de un sistema en equilibrio térmico permanecen dentro de un rango acotado, *i.e.*, las fluctuaciones son pequeñas en comparación a la energía total. Esto indica que un mecanismo adecuado para cambiar de estado, es considerar sólo aquellos que difieren del actual en el giro de un solo spin. Un algoritmo que cumple con esto se dice que tiene una dinámica tipo *single-spin-flip*. [185]. El algoritmo de Metropolis que se describirá a continuación utiliza esta dinámica y ello asegura que se cumpla la condición de ergodicidad, ya que es posible llegar a cualquier estado desde cualquier otro, en una red de tamaño finito, girando uno por uno los spines en los que ambos estados difieren.

En el algoritmo de Metropolis todas las probabilidades de selección  $g(\mu \rightarrow \nu)$  para cada uno de los nuevos estados posibles  $\nu$ , que difieren en un giro de spin respecto del estado  $\mu$ , tienen el mismo valor. Esto quiere decir que se utiliza una distribución de probabilidad uniforme para elegir el nuevo posible estado. La condición de detalle balanceado (ec. A.8) se transforma entonces en

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu) A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu) A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (\text{A.11})$$

Queda por definir la tasa de aceptación  $A(\mu \rightarrow \nu)$ , que en el algoritmo de Metropolis toma la forma

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{si } E_\nu - E_\mu > 0, \\ 1 & \text{en otro caso.} \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

La ec. A.12 quiere decir que si se escoge un estado de energía igual o menor que la actual, se acepta siempre la transición a ese estado; en cambio, si éste posee energía mayor, puede que se acepte o no, de acuerdo a la probabilidad dada en la ecuación.

Con todos los elementos mencionados hasta ahora, se puede describir una implementación básica del algoritmo de Metropolis:

1. Se comienza desde un estado  $\mu$  de energía  $E_\mu$  a una temperatura  $T$ .
2. Se sorteá un spin al azar.
3. Se calcula la diferencia de energía  $\Delta E = E_\nu - E_\mu$ , entre el posible nuevo estado  $\nu$  y el estado actual  $\mu$ .
4. Si  $\Delta E \leq 0$ , se acepta la movida (se cambia el estado del sistema a  $\nu$ ) y se vuelve al paso 2.

5. Si  $\Delta E > 0$ , se genera un número aleatorio  $r \in (0, 1)$  y se calcula  $w = e^{-\beta\Delta E}$ : si  $r \leq w$  se acepta la movida, sino se permanece en el estado  $\mu$ . Se vuelve al paso 2.

Se conoce como un paso del algoritmo, cuando se realizan desde los puntos 2 a 4. Asimismo, se entiende por paso Monte Carlo (PMC) a la ejecución de  $N$  pasos del algoritmo.

En el punto 3, el cálculo de  $\Delta E$  se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_\nu - E_\mu &= \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}^\nu S_i^\nu S_j^\nu - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}^\mu S_i^\mu S_j^\mu \\ &= \sum_{i \text{ n.n. } k} J_{ik}^\mu S_i^\mu (S_k^\nu - S_k^\mu) \\ &= -2 S_k^\mu \sum_{i \text{ n.n. } k} J_{ik}^\mu S_i^\mu \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

donde en la segunda línea la suma es sobre los spines  $i$  vecinos del spin  $k$  que se pretende girar ( $i$  n.n.  $k$ ) y se hace uso del hecho que sólo el spin  $k$  cambia su orientación, por lo que  $S_i^\nu = S_i^\mu$ . Para la expresión de la tercera línea, es sencillo mostrar que  $S_k^\nu - S_k^\mu = -2S_k^\mu$ .

Se realizan tantos PMC como sea necesario para alcanzar el equilibrio a esa temperatura y luego se continúa corriendo el algoritmo para la toma de medidas. En cada PMC se anotan magnitudes físicas de interés, como la energía y la magnetización del sistema. Completados todos los PMC se calculan valores medios con la ec. A.6. También es conveniente anotar las cantidades al cuadrado, para luego poder hacer uso de las ecs. A.2 y A.3 y así calcular el calor específico y la susceptibilidad. Finalmente, se cambia ligeramente la temperatura y se comienza de nuevo desde el punto 1.

### A.1.3. Algoritmo de Monopolos conservados

El algoritmo de monopolos conservados [61, 22] es una técnica desarrollada con el fin de explorar regiones del espacio de temperatura-densidad de monopolos en los pirocloros Ising que resultan inaccesibles por otros métodos.

Por un lado, es posible utilizar este método para configuraciones de hielos de spin. En ese caso se comienza a partir de una configuración que satisfaga las reglas del hielo y se invierten tantos spines como sean necesarios para poder alcanzar la densidad de monopolos simples deseada, sin dar lugar a la creación de ningún monopolos doble. También es posible usar este algoritmo para el caso de fases densas de monopolos: se inicia con una configuración con  $\rho = 1$  y se aniquilan dos monopolos, dejando entonces dos sitios neutros. Una vez en el estado deseado, en ambos casos, sólo se permiten movidas que impliquen un desplazamiento de las cargas y no su creación o destrucción.

También es posible utilizar este algoritmo para acelerar artificialmente la dinámica a baja temperatura. Por ejemplo, para equilibrar la fase de hielo de spin a muy baja

temperatura (por debajo del congelamiento dinámico) se crean sólo dos monopolos, que son capaces de equilibrar el sistema. A pesar de que no se cumplen estrictamente las reglas del hielo, esto permite muestrear con gran aproximación la variedad de los hielos de spin. Cuanto mayor sea el tamaño del sistema (de modo que  $\rho \rightarrow 0$ ), mejor será esa aproximación.

## B. Cálculo de factores de estructura

### B.1. Cálculo de diferentes factores de estructura

Los factores de estructura simulados fueron calculados utilizando la expresión:

$$I^{\text{Spin}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{ij} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle (\boldsymbol{\mu}_i^\perp \cdot \boldsymbol{\mu}_j^\perp) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$$

donde  $i$  y  $j$  recorren la red de pirocloro,  $N$  es el número de spines y  $\langle \dots \rangle$  representa el promedio térmico (en este caso, el de los productos del pseudospines en los sitios  $i, j$ ). Las direcciones de cuantificación de spin están dadas por  $\{\hat{\mu}_i\}$  (paralelos a las direcciones  $\langle 111 \rangle$ ). Luego,  $\boldsymbol{\mu}_i^\perp$  es la componente de  $\hat{\mu}_i$  del spin  $\boldsymbol{\sigma}_i = \sigma_i \hat{\mu}_i$  en el sitio  $i$  perpendicular la vector de onda de dispersión  $\mathbf{k}$ :

$$\boldsymbol{\mu}_i^\perp = \hat{\mu}_i - \left( \hat{\mu}_i \cdot \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \right) \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}.$$

Como en las Refs. [66, 148] también calculamos el factor de estructura asociado a las cargas magnéticas, a través de la transformación de Fourier de la función de correlación carga-carga:

$$I^Q(\mathbf{k}) = \frac{2}{N} \sum_{\alpha\beta} \langle Q_\alpha Q_\beta \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha\beta}},$$

donde los índice griegos  $\alpha, \beta$  recorren ahora los sitios de la red de diamante donde viven los monopolos,  $N/2$  es el número de tetraedros,  $Q_\alpha$  representa la carga topológica en la posición  $\mathbf{r}_\alpha$  y  $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$  es la distancia entre monopolos.

Finalmente, medimos el factor de estructura difuso asociado a los desplazamientos de los iones de  $\text{O}^{-2}$  cerca del estado fundamental del sistema. Suponiendo un factor de forma atómico unitario, calculamos:

$$I^{\text{O}^{-2}}(\mathbf{k}) = \frac{2}{N} \sum_{\alpha\beta} \langle (e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{r}_\alpha} - q^{av}(\mathbf{k})) \times (e^{-i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{r}_\beta} - q^{av}(\mathbf{k})) \rangle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{\alpha\beta}},$$

donde  $q^{av}(\mathbf{k}) = \langle e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{r}_\alpha} \rangle$  es un promedio,  $k$  dependiente del “carga”  $\text{O}^{-2}$  en la red perfecta de diamante.

Estas funciones se obtuvieron luego de promedios térmicos sobre conjuntos compuestos de varios cientos de configuraciones independientes para un tamaño dado del sistema.





# C. Trabajos publicados en el marco de esta Tesis

Durante el desarrollo de esta Tesis fueron publicados diversos resultados en los trabajos:

4. **Topological metamagnetism: thermodynamics and dynamics of the transition in spin ice under uniaxial compression.**

L. Pili, A. Steppke, M. E. Barber, F. Jerzembeck, C. W. Hicks, P.C. Guruciaga, D.Prabhakaran, R. Moessner, A. P. Mackenzie, S. A. Grigera, & R. A. Borzi.

*Phys. Rev. B* **105**, 184422 (2022).

3. **Monopole matter from magnetoelastic coupling in the Ising pyrochlore.**

D. Slobinsky\*, L. Pili\*, G. Baglietto\*, S. A. Grigera & R. A. Borzi.

*Commun Phys* **4**, 56 (2021).

\* Estos autores contribuyeron igualmente.

2. **Anomalous out-of-equilibrium dynamics in the spin-ice material  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  under moderate magnetic fields.**

P. C. Guruciaga, L. Pili, S. Boyeras, D. Slobinsky, S. A. Grigera & R. A. Borzi.

*J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 425804 (2020).

1. **Polarized monopole liquid: A Coulomb phase in a fluid of magnetic charges.**

D. Slobinsky, L. Pili & R. A. Borzi.

*Phys. Rev. B* **100**, 020405(R) (2019).



# Bibliografía

- [1] Balents, L. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature* **464**, 199–208 (2010).
- [2] Toulouse, G. Theory of frustration effect in spin-glasses .i. *Communications on Physics* **2**, 115–119 (1977).
- [3] Villain, J. Spin glass with non-random interactions. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **10**, 1717 (1977).
- [4] N. Phuan Ong, R. N. B. *More is Different: Fifty Years of Condensed Matter Physics* (Princeton University Press, 2001). URL <http://www.jstor.org/stable/j.ctv16t6n15>.
- [5] Ramirez, A. Strongly geometrically frustrated magnets. *Annual Review of Materials Science* **24**, 453–480 (1994).
- [6] Jaubert, L. D. C. *Topological Constraints and Defects in Spin Ice*. Ph.D. thesis, Ecole Normale Supérieure de Lyon - ENS LYON (2009).
- [7] Harris, M., Bramwell, S., McMorro, D., Zeiske, T. & Godfrey, K. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review Letters* **79**, 2554 (1997).
- [8] Ramirez, A. P., Hayashi, A., Cava, R., Siddharthan, R. & Shastry, B. Zero-point entropy in ‘spin ice’. *Nature* **399**, 333–335 (1999).
- [9] Matsuhira, K., Hinatsu, Y., Tenya, K. & Sakakibara, T. Low temperature magnetic properties of frustrated pyrochlore ferromagnets  $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, L649 (2000).
- [10] Bramwell, S., Gingras, M. & Holdsworth, P. Frustrated spin systems. *Frustrated spin systems, HT Diep, Ed. World Scientific* (2004).
- [11] Moessner, R. Relief and generation of frustration in pyrochlore magnets by single-ion anisotropy. *Physical Review B* **57**, R5587 (1998).
- [12] Moessner, R. & Ramirez, A. P. Geometrical frustration. *Phys. Today* **59**, 24 (2006).
- [13] Bernal, J. D. & Fowler, R. H. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *The Journal of Chemical Physics* **1**, 515–548 (1933).
- [14] Castelnovo, C., Moessner, R. & Sondhi, S. Spin ice, fractionalization, and topological order. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 35–55 (2012).

- [15] Pauling, L. The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *Journal of the American Chemical Society* **57**, 2680–2684 (1935).
- [16] Moessner, R. & Sondhi, S. L. Theory of the [111] magnetization plateau in spin ice. *Phys. Rev. B* **68**, 064411 (2003).
- [17] den Hertog, B. C. & Gingras, M. J. Dipolar interactions and origin of spin ice in ising pyrochlore magnets. *Physical review letters* **84**, 3430 (2000).
- [18] Bramwell, S. T. *et al.* Spin correlations in  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : A dipolar spin ice system. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 047205 (2001).
- [19] Siddharthan, R. *et al.* Ising pyrochlore magnets: Low-temperature properties, “ice rules,” and beyond. *Physical review letters* **83**, 1854 (1999).
- [20] Harris, M., Bramwell, S., Zeiske, T., McMorrow, D. & King, P. Magnetic structures of highly frustrated pyrochlores. *Journal of magnetism and magnetic materials* **177**, 757–762 (1998).
- [21] Melko, R. G. & Gingras, M. J. Monte carlo studies of the dipolar spin ice model. *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, R1277 (2004).
- [22] Baez, M. L. & Borzi, R. A. The 3d kasteleyn transition in dipolar spin ice: a numerical study with the conserved monopoles algorithm. *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 055806 (2017).
- [23] Melko, R. G., den Hertog, B. C. & Gingras, M. J. P. Long-range order at low temperatures in dipolar spin ice. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067203 (2001).
- [24] Henley, C. L. The “coulomb phase” in frustrated systems. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **1**, 179–210 (2010).
- [25] Moessner, R. & Chalker, J. T. Low-temperature properties of classically frustrated antiferromagnets. *Phys. Rev. B* **58**, 12049–12062 (1998).
- [26] Fennell, T. *et al.* Magnetic coulomb phase in the spin ice  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Science* **326**, 415–417 (2009).
- [27] Jaubert, L. D. C., Chalker, J. T., Holdsworth, P. C. W. & Moessner, R. Three-dimensional kasteleyn transition: Spin ice in a [100] field. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 067207 (2008).
- [28] Yoshida, S.-i., Nemoto, K. & Wada, K. Ordered phase of dipolar spin ice under [110] magnetic field. *Journal of the Physical Society of Japan* **73**, 1619–1622 (2004).
- [29] Ruff, J. P., Melko, R. G. & Gingras, M. J. Finite-temperature transitions in dipolar spin ice in a large magnetic field. *Physical review letters* **95**, 097202 (2005).

- [30] Guruciaga, P. C. *Orden y dinámica en hielos de spin*. Ph.D. thesis, Universidad Nacional de Mar del Plata (2018).
- [31] Isakov, S. V., Raman, K. S., Moessner, R. & Sondhi, S. L. Magnetization curve of spin ice in a [111] magnetic field. *Phys. Rev. B* **70**, 104418 (2004).
- [32] Udagawa, M., Ogata, M. & Hiroi, Z. Exact result of ground-state entropy for ising pyrochlore magnets under a magnetic field along [111] axis. *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 2365–2368 (2002).
- [33] Tabata, Y. *et al.* Kagome ice state in the dipolar spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical review letters* **97**, 257205 (2006).
- [34] Slobinsky, D. *et al.* Unconventional magnetization processes and thermal runaway in spin-ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **105**, 267205 (2010).
- [35] Matsuhira, K., Hinatsu, Y., Tenya, K., Amitsuka, H. & Sakakibara, T. Low-temperature magnetic properties of pyrochlore stannates. *Journal of the Physical Society of Japan* **71**, 1576–1582 (2002).
- [36] Hiroi, Z., Matsuhira, K. & Ogata, M. Ferromagnetic ising spin chains emerging from the spin ice under magnetic field. *Journal of the Physical Society of Japan* **72**, 3045–3048 (2003).
- [37] Sakakibara, T., Tayama, T., Hiroi, Z., Matsuhira, K. & Takagi, S. Observation of a liquid-gas-type transition in the pyrochlore spin ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207205 (2003).
- [38] Higashinaka, R., Fukazawa, H. & Maeno, Y. Anisotropic release of the residual zero-point entropy in the spin ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : Kagome ice behavior. *Physical Review B* **68**, 014415 (2003).
- [39] Grigera, S. *et al.* An intermediate state between the kagome-ice and the fully polarized state in  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Papers in Physics* **7**, 070009 (2015).
- [40] Castelnovo, C., Moessner, R. & Sondhi, S. L. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature* **451**, 42–45 (2008).
- [41] Isakov, S., Gregor, K., Moessner, R. & Sondhi, S. Dipolar spin correlations in classical pyrochlore magnets. *Physical Review Letters* **93**, 167204 (2004).
- [42] Snyder, J. *et al.* Low-temperature spin freezing in the  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin ice. *Physical Review B* **69**, 064414 (2004).
- [43] Clancy, J. P. *et al.* Revisiting static and dynamic spin-ice correlations in  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  with neutron scattering. *Phys. Rev. B* **79**, 014408 (2009).
- [44] Matsuhira, K., Hinatsu, Y. & Sakakibara, T. Novel dynamical magnetic properties in the spin ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *J. Phys: Condens. Matt.* **13**, L737 (2001).

- [45] Snyder, J., Slusky, J., Cava, R. J. & Schiffer, P. How ‘spin ice’ freezes. *Nature* **413**, 48–51 (2001).
- [46] Ehlers, G. *et al.* Dynamical crossover in ‘hot’ spin ice. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, L9 (2002).
- [47] Sutter, J. P. *et al.* Relaxation in the spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  studied using nuclear forward scattering. *Physical Review B* **75**, 140402 (2007).
- [48] Lago, J., Blundell, S. J. & Baines, C.  $\mu\text{sr}$  investigation of spin dynamics in the spin-ice material  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 326210 (2007).
- [49] Jaubert, L. D. & Holdsworth, P. C. Signature of magnetic monopole and Dirac string dynamics in spin ice. *Nature Physics* **5**, 258–261 (2009).
- [50] Jaubert, L. D. & Holdsworth, P. C. Magnetic monopole dynamics in spin ice. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 164222 (2011).
- [51] Revell, H. *et al.* Evidence of impurity and boundary effects on magnetic monopole dynamics in spin ice. *Nature Physics* **9**, 34–37 (2013).
- [52] Takatsu, H. *et al.* AC susceptibility of the dipolar spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : Experiments and Monte Carlo simulations. *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 104710 (2013).
- [53] Takatsu, H. *et al.* Two-dimensional monopole dynamics in the dipolar spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 073707 (2013).
- [54] Lefloch, F., Hammann, J., Ocio, M. & Vincent, E. Spin glasses in a magnetic field: Phase diagram and dynamics. *Physica B: Condensed Matter* **203**, 63–74 (1994).
- [55] Fukaya, A. *et al.* Magnetic field dependence of spin-glass freezing temperature in a diluted antiferromagnet  $\text{Mn}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}\text{TiO}_3$ . *Journal of Applied Physics* **89**, 7053–7055 (2001).
- [56] Jackson, J. D. Classical electrodynamics John Wiley & Sons. Inc., New York **13** (1999).
- [57] Dirac, P. A. M. Quantised singularities in the electromagnetic field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **133**, 60–72 (1931).
- [58] Levin, Y. Electrostatic correlations: from plasma to biology. *Reports on progress in physics* **65**, 1577 (2002).
- [59] Debye, P. W. & H. Zur theorie der elektrolyte. i. gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen. *Phys. Z* **24**, 185–206 (1923).

- [60] Castelnovo, C., Moessner, R. & Sondhi, S. L. Debye-hückel theory for spin ice at low temperature. *Physical Review B* **84**, 144435 (2011).
- [61] Borzi, R. A., Slobinsky, D. & Grigera, S. A. Charge ordering in a pure spin model: Dipolar spin ice. *Physical review letters* **111**, 147204 (2013).
- [62] Brooks-Bartlett, M. E., Banks, S. T., Jaubert, L. D. C., Harman-Clarke, A. & Holdsworth, P. C. W. Magnetic-moment fragmentation and monopole crystallization. *Phys. Rev. X* **4**, 011007 (2014).
- [63] Jaubert, L. D. C. Monopole holes in a partially ordered spin liquid. *SPIN* **05**, 1540005 (2015).
- [64] Lefrançois, E. *et al.* Fragmentation in spin ice from magnetic charge injection. *Nature communications* **8**, 1–6 (2017).
- [65] Cathelin, V. *et al.* Fragmented monopole crystal, dimer entropy, and coulomb interactions in  $\text{Dy}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ . *Physical Review Research* **2**, 032073 (2020).
- [66] Slobinsky, D., Baglietto, G. & Borzi, R. Charge and spin correlations in the monopole liquid. *Physical Review B* **97**, 174422 (2018).
- [67] Gardner, J. *et al.* Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical review letters* **82**, 1012 (1999).
- [68] Molavian, H. R., Gingras, M. J. & Canals, B. Dynamically induced frustration as a route to a quantum spin ice state in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  via virtual crystal field excitations and quantum many-body effects. *Physical review letters* **98**, 157204 (2007).
- [69] Fennell, T., Kenzelmann, M., Roessli, B., Haas, M. K. & Cava, R. J. Power-law spin correlations in the pyrochlore antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **109**, 017201 (2012).
- [70] Gingras, M. *et al.* Thermodynamic and single-ion properties of  $\text{Tb}^{3+}$  within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **62**, 6496 (2000).
- [71] Gardner, J. *et al.* Dynamic frustrated magnetism in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at 50 mK. *Physical Review B* **68**, 180401 (2003).
- [72] Petit, S., Bonville, P., Robert, J., Decorse, C. & Mirebeau, I. Spin liquid correlations, anisotropic exchange, and symmetry breaking in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B* **86**, 174403 (2012).
- [73] Belov, K. P., Kataev, G., Levitin, R., Nikitin, S. & Sokolov, V. I. Giant magnetostriction. *Soviet Physics Uspekhi* **26**, 518 (1983).

- 
- [74] Ruff, J. *et al.* Magnetoelastics of a spin liquid: X-ray diffraction studies of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in pulsed magnetic fields. *Physical review letters* **105**, 077203 (2010).
- [75] Fennell, T. *et al.* Magnetoelastic excitations in the pyrochlore spin liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **112**, 017203 (2014).
- [76] Sazonov, A. *et al.* Magnetic structure in the spin liquid  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  induced by a [111] magnetic field: Search for a magnetization plateau. *Physical Review B* **88**, 184428 (2013).
- [77] Ruff, J. P. C., Gaulin, B. D., Rule, K. C. & Gardner, J. S. Superlattice correlations in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  under the application of [110] magnetic field. *Phys. Rev. B* **82**, 100401 (2010).
- [78] Sazonov, A., Gukasov, A., Mirebeau, I. & Bonville, P. Double-layered monopolar order in the  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin liquid. *Physical Review B* **85**, 214420 (2012).
- [79] Jaubert, L. D. C. & Moessner, R. Multiferroicity in spin ice: Towards magnetic crystallography of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in a field. *Phys. Rev. B* **91**, 214422 (2015).
- [80] Castelnovo, C., Moessner, R. & Sondhi, S. L. Thermal quenches in spin ice. *Physical review letters* **104**, 107201 (2010).
- [81] Mostame, S., Castelnovo, C., Moessner, R. & Sondhi, S. L. Tunable nonequilibrium dynamics of field quenches in spin ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 640–645 (2014).
- [82] Fennell, T. *et al.* Neutron scattering studies of the spin ices  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in applied magnetic field. *Phys. Rev. B* **72**, 224411 (2005).
- [83] Jackson, M. J. *et al.* Dynamic behavior of magnetic avalanches in the spin-ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B* **90**, 064427 (2014).
- [84] Paulsen, C. *et al.* Far-from-equilibrium monopole dynamics in spin ice. *Nat. Phys.* **10**, 135 (2014).
- [85] Lhotel, E. *et al.* Low-temperature magnetization in geometrically frustrated  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **86**, 020410 (2012).
- [86] Bramwell, S. T. *et al.* Measurement of the charge and current of magnetic monopoles in spin ice. *Nature* **461**, 956–959 (2009).
- [87] Matsuhira, K. *et al.* Spin dynamics at very low temperature in spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 123711 (2011).
- [88] Snyder, J. *et al.* Quantum and thermal spin relaxation in the diluted spin ice  $\text{Dy}_{2-x}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Lu}, \text{Y}$ ). *Physical Review B* **70**, 184431 (2004).



- [89] Yaraskavitch, L. *et al.* Spin dynamics in the frozen state of the dipolar spin ice material  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **85**, 020410 (2012).
- [90] Snyder, J. *et al.* Quantum-classical reentrant relaxation crossover in  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin ice. *Physical review letters* **91**, 107201 (2003).
- [91] Ehlers, G. *et al.* Evidence for two distinct spin relaxation mechanisms in ‘hot’ spin ice  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, S635 (2004).
- [92] Ke, X. *et al.* Magnetothermodynamics of the ising antiferromagnet  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **78**, 104411 (2008).
- [93] Ruminy, M. *et al.* First-principles calculation and experimental investigation of lattice dynamics in the rare-earth pyrochlores  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ). *Phys. Rev. B* **93**, 214308 (2016).
- [94] Liu, H. *et al.* Frustrated magnetism and dynamical properties in pyrochlore-type magnet  $\text{Dy}_2\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$ . *J. Magn. Magn. Mater.* **369**, 107 – 113 (2014).
- [95] Liu, H. *et al.* Magnetic and dynamical properties in the diluted spin ice  $\text{Dy}_{2-x}\text{La}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **465**, 316–322 (2018).
- [96] Levis, D. & Cugliandolo, L. F. Defects dynamics following thermal quenches in square spin ice. *Phys. Rev. B* **87**, 214302 (2013).
- [97] Stöter, T. *et al.* Extremely slow nonequilibrium monopole dynamics in classical spin ice. *Physical Review B* **101**, 224416 (2020).
- [98] Pomaranski, D. *et al.* Absence of pauling’s residual entropy in thermally equilibrated  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Nature Physics* **9**, 353–356 (2013).
- [99] Kaiser, V., Bramwell, S. T., Holdsworth, P. C. W. & Moessner, R. ac wien effect in spin ice, manifest in nonlinear, nonequilibrium susceptibility. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 037201 (2015).
- [100] Paulsen, C. *et al.* Experimental signature of the attractive coulomb force between positive and negative magnetic monopoles in spin ice. *Nat. Phys.* **12**, 661–666 (2016).
- [101] Ewald, P. P. Ewald summation. *Ann. Phys* **369**, 253 (1921).
- [102] Slobinsky, D., Borzi, R. A., Mackenzie, A. P. & Grigera, S. A. Fast sweep-rate plastic faraday force magnetometer with simultaneous sample temperature measurement. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 125104 (2012).
- [103] Boyeras, S. Construcción de un susceptómetro y comportamiento magnético a baja temperatura del  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata* (2018).

- [104] Aharoni, A. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *Journal of applied physics* **83**, 3432–3434 (1998).
- [105] Guruciaga, P. C. *et al.* Anomalous out-of-equilibrium dynamics in the spin-ice material  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  under moderate magnetic fields. *Journal of Physics: Condensed Matter* **32**, 425804 (2020).
- [106] Slobinsky, D. *Low temperature magnetisation properties of the spin ice material  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$* . Ph.D. thesis, University of St Andrews (2012).
- [107] Giblin, S. R., Bramwell, S. T., Holdsworth, P. C., Prabhakaran, D. & Terry, I. Creation and measurement of long-lived magnetic monopole currents in spin ice. *Nature Physics* **7**, 252–258 (2011).
- [108] Onsager, L. Deviations from ohm’s law in weak electrolytes. *The Journal of chemical physics* **2**, 599–615 (1934).
- [109] Kaiser, V., Bramwell, S. T., Holdsworth, P. C. W. & Moessner, R. Onsager’s wien effect on a lattice. *Nat. Mater.* **12**, 1033–1037 (2013).
- [110] Ryzhkin, I. Magnetic relaxation in rare-earth oxide pyrochlores. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **101**, 481–486 (2005).
- [111] Fiorani, D. *et al.* Collective magnetic state in nanoparticles systems. *Journal of magnetism and magnetic materials* **196**, 143–147 (1999).
- [112] Papusoi Jr, C., Stancu, A. & Dormann, J. The initial susceptibility in the fc and zfc magnetisation processes. *Journal of magnetism and magnetic materials* **174**, 236–246 (1997).
- [113] Chamberlin, R., Hardiman, M., Turkevich, L. & Orbach, R. H- t phase diagram for spin-glasses: An experimental study of ag: Mn. *Physical Review B* **25**, 6720 (1982).
- [114] Borzi, R. A. *et al.* Intermediate magnetization state and competing orders in  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Nature Communications* **7**, 12592 (2016).
- [115] Henelius, P. *et al.* Refrustration and competing orders in the prototypical  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin ice material. *Physical Review B* **93**, 024402 (2016).
- [116] Yavors’kii, T., Fennell, T., Gingras, M. J. & Bramwell, S. T.  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin ice: a test case for emergent clusters in a frustrated magnet. *Physical review letters* **101**, 037204 (2008).
- [117] Bramwell, S. T. & Harris, M. J. The history of spin ice. *Journal of Physics: Condensed Matter* **32**, 374010 (2020).
- [118] Morris, D. J. P. *et al.* Dirac strings and magnetic monopoles in the spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Science* **326**, 411–414 (2009).

- [119] Jaubert, L. D. C., Chalker, J. T., Holdsworth, P. C. W. & Moessner, R. The kasteleyn transition in three dimensions: Spin ice in a [100] field. *Journal of Physics: Conference Series* **145**, 012024 (2009).
- [120] Lin, S.-C. & Kao, Y.-J. Half-magnetization plateau of a dipolar spin ice in a [100] field. *Phys. Rev. B* **88**, 220402 (2013).
- [121] Edberg, R. *et al.* Effects of uniaxial pressure on the spin ice  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **102**, 184408 (2020).
- [122] Bonville, P., Mirebeau, I., Gukasov, A., Petit, S. & Robert, J. Tetragonal distortion yielding a two-singlet spin liquid in pyrochlore  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **84**, 184409 (2011).
- [123] Tomasello, B., Castelnovo, C., Moessner, R. & Quintanilla, J. Correlated quantum tunneling of monopoles in spin ice. *Physical review letters* **123**, 067204 (2019).
- [124] Hicks, C. W., Barber, M. E., Edkins, S. D., Brodsky, D. O. & Mackenzie, A. P. Piezoelectric-based apparatus for strain tuning. *Review of Scientific Instruments* **85**, 065003 (2014).
- [125] Barber, M. E., Steppke, A., Mackenzie, A. P. & Hicks, C. W. Piezoelectric-based uniaxial pressure cell with integrated force and displacement sensors. *Review of Scientific Instruments* **90**, 023904 (2019).
- [126] Fukazawa, H., Melko, R., Higashinaka, R., Maeno, Y. & Gingras, M. Magnetic anisotropy of the spin-ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **65**, 054410 (2002).
- [127] Guruciaga, P. C., Grigera, S. A. & Borzi, R. A. Monopole ordered phases in dipolar and nearest-neighbors Ising pyrochlore: From spin ice to the all-in–all-out antiferromagnet. *Physical Review B* **90**, 184423 (2014).
- [128] Jaubert, L. D. C., Chalker, J. T., Holdsworth, P. C. W. & Moessner, R. Spin ice under pressure: Symmetry enhancement and infinite order multicriticality. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 087201 (2010).
- [129] Tomasello, B., Castelnovo, C., Moessner, R. & Quintanilla, J. Single-ion anisotropy and magnetic field response in the spin-ice materials  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **92**, 155120 (2015).
- [130] Chern, G.-W., Mellado, P. & Tchernyshyov, O. Two-stage ordering of spins in dipolar spin ice on the kagome lattice. *Physical review letters* **106**, 207202 (2011).
- [131] Rau Jeffrey G. & Gingras Michel J. P. Spin slush in an extended spin ice model. *Nature Communications* **7**, 12234 (2016).

- [132] Udagawa, M., Jaubert, L., Castelnovo, C. & Moessner, R. Out-of-equilibrium dynamics and extended textures of topological defects in spin ice. *Physical Review B* **94**, 104416 (2016).
- [133] Bramwell, S. T. Harmonic phase in polar liquids and spin ice. *Nature communications* **8**, 2088 (2017).
- [134] Fennell, T., Bramwell, S., McMorrow, D., Manuel, P. & Wildes, A. Pinch points and kasteleyn transitions in kagome ice. *Nature Physics* **3**, 566–572 (2007).
- [135] Chang, L. J. *et al.* Magnetic correlations in the spin ice  $\text{Tb}_{2-x}\text{Y}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  as revealed by neutron polarization analysis. *Phys. Rev. B* **82**, 172403 (2010).
- [136] Nagle, J. F. New series-expansion method for the dimer problem. *Phys. Rev.* **152**, 190–197 (1966).
- [137] Bramwell, S. T. & Gingras, M. J. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. *Science* **294**, 1495–1501 (2001).
- [138] Squires, G. L. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering* (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 2012).
- [139] Mito, M. *et al.* Uniaxial pressure effects on spin-ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, e432–e434 (2007).
- [140] Steppke, A. *et al.* Strong peak in  $t_c$  of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  under uniaxial pressure. *Science* **355**, 9398 (2017).
- [141] Petit, S. *et al.* Observation of magnetic fragmentation in spin ice. *Nature Physics* **12**, 746 (2016).
- [142] Singh, S. *et al.* Manifestation of geometric frustration on magnetic and thermodynamic properties of the pyrochlores  $\text{Sm}^{2+} \times 2 \times 2 \times 7$  ( $x = \text{Ti}, \text{Zr}$ ). *Physical Review B* **77**, 054408 (2008).
- [143] Nagle, J. F., Yokoi, C. S. & Bhattacharjee, S. M. Dimer models on anisotropic lattices. In Domb, C. & Lebowitz, J. (eds.) *Phase transitions and critical phenomena*, vol. 13, chap. 2, 235–304 (Academic Press New York, 1989).
- [144] Xie, Y.-L., Du, Z.-Z., Yan, Z.-B. & Liu, J.-M. Magnetic-charge ordering and phase transitions in monopole-conserved square spin ice. *Scientific reports* **5** (2015).
- [145] Raban, V., Suen, C., Berthier, L. & Holdsworth, P. Multiple symmetry sustaining phase transitions in spin ice. *Physical Review B* **99**, 224425 (2019).
- [146] Guruciaga, P. *et al.* Field-tuned order by disorder in frustrated Ising magnets with antiferromagnetic interactions. *Physical Review Letters* **117**, 167203 (2016).

- [147] Guruciaga, P. C. & Borzi, R. A. Monte carlo study on the detection of classical order by disorder in real antiferromagnetic ising pyrochlores. *Phys. Rev. B* **100**, 174404 (2019).
- [148] Slobinsky, D., Pili, L. & Borzi, R. Polarized monopole liquid: A coulomb phase in a fluid of magnetic charges. *Physical Review B* **100**, 020405 (2019).
- [149] Tchernyshyov, O. & Chern, G.-W. Spin-lattice coupling in frustrated antiferromagnets. In *Introduction to Frustrated Magnetism*, 269–291 (Springer, 2011).
- [150] Yamashita, Y. & Ueda, K. Spin-driven jahn-teller distortion in a pyrochlore system. *Physical review letters* **85**, 4960 (2000).
- [151] Becca, F. & Mila, F. Peierls-like transition induced by frustration in a two-dimensional antiferromagnet. *Physical review letters* **89**, 037204 (2002).
- [152] Jia, C. & Han, J. H. Spin–lattice interaction effect in frustrated antiferromagnets. *Physica B: Condensed Matter* **378**, 884–885 (2006).
- [153] Penc, K., Shannon, N. & Shiba, H. Half-magnetization plateau stabilized by structural distortion in the antiferromagnetic heisenberg model on a pyrochlore lattice. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197203 (2004).
- [154] Bergman, D. L., Shindou, R., Fiete, G. A. & Balents, L. Models of degeneracy breaking in pyrochlore antiferromagnets. *Physical Review B* **74**, 134409 (2006).
- [155] Pili, L. & Grigera, S. Two-dimensional ising model with einstein site phonons. *Physical Review B* **99**, 144421 (2019).
- [156] Ruff, J. *et al.* Structural fluctuations in the spin-liquid state of  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical review letters* **99**, 237202 (2007).
- [157] Edberg, R. *et al.* Dipolar spin ice under uniaxial pressure. *Physical Review B* **100**, 144436 (2019).
- [158] Hornung, J. *et al.* Splitting of the magnetic monopole pair-creation energy in spin ice. *Journal of Physics: Condensed Matter* (2020).
- [159] Fennell, T. *et al.* Neutron scattering studies of the spin ices  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  in applied magnetic field. *Phys. Rev. B* **72**, 224411 (2005).
- [160] Fennell, T. *et al.* Field-induced partial order in the spin ice dysprosium titanate. *Applied Physics A* **74**, s889–s891 (2002).
- [161] Khomskii, D. Electric dipoles on magnetic monopoles in spin ice. *Nature communications* **3**, 904 (2012).
- [162] Guitteny, S. *et al.* Anisotropic propagating excitations and quadrupolar effects in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **111**, 087201 (2013).

- [163] Katsufuji, T. & Takagi, H. Magnetocapacitance and spin fluctuations in the geometrically frustrated magnets  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (R= rare earth). *Physical Review B* **69**, 064422 (2004).
- [164] Saito, M., Higashinaka, R. & Maeno, Y. Magnetodielectric response of the spin-ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review B* **72**, 144422 (2005).
- [165] Liu, D. *et al.* Multiferroicity in spin ice  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : An investigation on single crystals. *Journal of Applied Physics* **113**, 17D901 (2013).
- [166] Grams, C. P., Valldor, M., Garst, M. & Hemberger, J. Critical speeding-up in the magnetoelectric response of spin-ice near its monopole liquid-gas transition. *Nature communications* **5**, 4853 (2014).
- [167] Onoda, S. & Tanaka, Y. Quantum fluctuations in the effective pseudospin-1/2 model for magnetic pyrochlore oxides. *Physical Review B* **83**, 094411 (2011).
- [168] Barry, J. & Wu, F. Exact solutions for a 4-spin-interaction Ising model on the  $d=3$  pyrochlore lattice. *International Journal of Modern Physics B* **3**, 1247–1275 (1989).
- [169] Ishizuka, H. & Motome, Y. Spontaneous spatial inversion symmetry breaking and spin Hall effect in a spin-ice double-exchange model. *Physical Review B* **88**, 100402 (2013).
- [170] Yan, H., Pohle, R., Shannon, N. *et al.* Half moons are pinch points with dispersion. *Physical Review B* **98**, 140402 (2018).
- [171] Krey, C. *et al.* First order metamagnetic transition in  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  observed by vibrating coil magnetometry at milli-kelvin temperatures. *Physical review letters* **108**, 257204 (2012).
- [172] Dickman, R. & Stell, G. Phase diagram of the lattice restricted primitive model. In *AIP Conference Proceedings*, vol. 492, 225–249 (American Institute of Physics, 1999).
- [173] Taniguchi, T. *et al.* Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline  $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$ . *Physical Review B* **87**, 060408 (2013).
- [174] Yin, L. *et al.* Low-temperature low-field phases of the pyrochlore quantum magnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **110**, 137201 (2013).
- [175] Fritsch, K. *et al.* Temperature and magnetic field dependence of spin-ice correlations in the pyrochlore magnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Phys. Rev. B* **90**, 014429 (2014).
- [176] Cao, H., Mirebeau, I., Gukasov, A. & Bonville, P. Field induced ground states in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  spin liquid. *Journal of Physics: Conference Series* **145**, 012021 (2009).

- 
- [177] Aleksandrov, I. Bv idskii, lg mamsurova, mg neigauz, ks pigalskii, kk pukhov, ng trusevich and lg shocherbakova: Sov. phys. *JETP* **62**, 1287 (1985).
- [178] Jin, F. *et al.* Experimental identification of electric dipoles induced by magnetic monopoles in  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical review letters* **124**, 087601 (2020).
- [179] Gupta, H., Singh, J., Kumar, S., Rani, N. *et al.* A lattice dynamical investigation of the raman and the infrared frequencies of the  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pyrochlore spin ice compound. *Journal of Molecular Structure* **937**, 136–138 (2009).
- [180] Kushwaha, A. Vibrational, mechanical and thermodynamical properties of  $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (re = sm, gd, dy, ho, er and yb) pyrochlores. *International Journal of Modern Physics B* **31**, 1750145 (2017).
- [181] Richter, C. *et al.* Picometer polar atomic displacements in strontium titanate determined by resonant x-ray diffraction. *Nature communications* **9**, 1–9 (2018).
- [182] Bhattacharjee, S. *et al.* Acoustic signatures of the phases and phase transitions in  $\text{yb}_2\text{ti}_2\text{o}_7$ . *Physical Review B* **93**, 144412 (2016).
- [183] Samarakoon, A. M. *et al.* Machine-learning-assisted insight into spin ice  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Nature communications* **11**, 1–9 (2020).
- [184] Sato, H. *et al.* Field-angle dependence of the ice-rule breaking spin-flip transition in  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 145272 (2007).
- [185] Newman, M. E. J. & Barkema, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Oxford University Press, New York, 1999).