

Tesis de Posgrado

Estudio de la estructura atómica y propiedades electrónicas de aleaciones amorfas metálicas

Levy Yeyati, Alfredo

1989

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

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

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

Cita tipo APA:

Levy Yeyati, Alfredo. (1989). Estudio de la estructura atómica y propiedades electrónicas de aleaciones amorfas metálicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2209_LevyYeyati.pdf

Cita tipo Chicago:

Levy Yeyati, Alfredo. "Estudio de la estructura atómica y propiedades electrónicas de aleaciones amorfas metálicas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1989. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2209_LevyYeyati.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Estudio de la Estructura Atómica y Propiedades Electrónicas de Aleaciones Amorfas Metálicas

por

Alfredo Levy Yeyati

Director de tesis: Dra. Mariana D. Weissmann

Lugar de Trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica
Departamento de Física
División Física del Sólido

Trabajo de tesis presentado para optar al título de
Doctor en Ciencias Físicas

Junio 1989

2 209
EJ:2

**a Adela
a los viejos
y a los chicos del Rody Bar**

AGRADECIMIENTOS

La Dra. Mariana Weissmann es quien ha dirigido e impulsado con decisión mi trabajo de tesis. Nunca imaginé que podría recibir de una persona toda la dedicación que ella dispuso en esta tarea. Su apoyo constante, a través de valiosos consejos y críticas, ha sido fundamental para la concreción de este trabajo. Vaya entonces mi más profundo agradecimiento hacia ella.

Agradezco también a todo el personal de la división Física del Sólido de la Comisión Nacional de Energía Atómica, por haberme brindado un lugar de trabajo agradable, donde compartir con amigos la tarea diaria de todos estos años.

A mis colegas tesitas más cercanos: Andrés Saúl, Sebastián Goncalvez, Gustavo Stolovitzky, Federico Taddei, Claudio Mirasso y Marcelo Grynberg, por haber contribuido, de distintas maneras, con la realización de esta tesis.

Me siento especialmente en deuda con las personas que más se han interesado por nuestro trabajo de investigación en vidrios metálicos. Ellas son:

El Dr. Francisco de la Cruz y su grupo, quienes despertaron nuestro interés sobre este tema y con quienes mantuvimos interesantes discusiones.

El Dr. Alberto R. López García, con quien hemos compartido el trabajo sobre distribuciones del gradiente de campo eléctrico en sistemas amorfos.

La Dra. Sonia Frota Pessoa y su grupo, con quienes mantuvimos una estrecha colaboración que esperamos continuar en el futuro.

INDICE

Introducción general	1
----------------------------	---

PRIMERA PARTE: SIMULACION DE ESTRUCTURAS AMORFAS

1 Como construir modelos	6
2 El método de dinámica molecular	11
2.1 Termodinámica a partir de dinámica molecular y extensiones del método	14
3 Elección de potenciales interatómicos para metales de transición	16
4 Configuración inicial y proceso de relajación para obtener estructuras amorfas	20
4.1 Ajuste de la densidad	26
4.2 Simulación de recocidos	28
5 Caracterización de estructuras amorfas	30
5.1 Funciones de distribución de pares	30
5.2 Poliedros de Voronoi	37
5.3 Caracterización del orden químico de corto alcance (OQCA)	42
6 Construcción de estructuras con orden químico	45

SEGUNDA PARTE: METODOS PARA DESCRIBIR LA ESTRUCTURA ELECTRONICA EN SISTEMAS AMORFOS METALICOS

1 Introducción	49
2 En busca de un hamiltoniano	51
2.1 El método LCAO	52

2.2	Aproximaciones y parámetros para metales de transición	54
2.3	Ubicación de los centros de banda en aleaciones	57
3	Técnicas del espacio real	59
3.1	Método de recurrencia	59
3.2	El método de recurrencia en aleaciones amorfas	62
3.3	Diagonalización directa	68
4	Técnicas de campo promedio	75
4.1	Descripción de las teorías	76
4.2	Extensión al caso de aleaciones y simplificación del EMA	82
4.3	Resultados de campo promedio en aleaciones amorfas metálicas	83

TERCERA PARTE: APLICACION DE LOS METODOS Y MODELOS PROPUESTOS AL CALCULO DE PROPIEDADES ELECTRONICAS

1	Efectos de la relajación estructural	89
1.1	Un modelo para el $Zr_{70}Cu_{30}$ amorfo	91
1.2	Análisis de las densidades de estados obtenidas	92
1.3	Determinación del nivel de Fermi. Tratamiento de electrones s	96
1.4	Conclusiones	99
2	Distribución del gradiente de campo eléctrico (GCE) en aleaciones amorfas metálicas	101
2.1	Cálculos de GCE en el modelo de enlaces fuertes	103
2.2	Convergencia de las contribuciones local y de red al GCE	106
2.3	Distribuciones relativas de las componentes V_{xx} y η	108
2.4	Resultados para el GCE total	110
2.5	Conclusiones	111
3	Ordenamiento químico y estructura electrónica	113

3.1	Parámetros a utilizar. Elección de centros de banda	114
3.2	Energía total en el modelo de enlaces fuertes	115
3.3	Resultados	117
3.4	Conclusiones	122
	Conclusiones generales	123
	Apéndice I.	A-1
	Apéndice II.	A-3
	Apéndice III.	A-5
	Apéndice IV.	A-6
	Referencias	R-1

Introducción general

Poco tiempo atrás las ideas principales de la física del estado sólido se basaban en la invariancia traslacional que caracteriza a los cristales perfectos. Tanto la teoría de bandas que describe los estados electrónicos en el sólido como la teoría de las vibraciones de la red se apoyan firmemente sobre las propiedades de simetría de un cristal perfecto.

Tal vez por esta razón los primeros enfoques teóricos en el campo de electrones en sistemas desordenados intentaron reducir el problema del desorden al de encontrar un sistema ordenado con las mismas propiedades en promedio (aproximación de medio efectivo). En la física experimental el desorden era considerado como una fuente de ruido que debía ser, en lo posible, eliminada.

Sólo en los últimos años se ha consolidado el respeto por los fenómenos causados por el desorden en sí mismo, junto a ideas tales como "localización" y "percolación". Estos fenómenos muestran la necesidad de un tratamiento en términos de distribuciones en contraposición a las aproximaciones tradicionales de medio efectivo.

Paralelamente, el campo de los sistemas desordenados se vio enriquecido con el surgimiento de los "vidrios" metálicos. Aunque en principio el término "vidrio" nos remite a un material transparente y aislante, el nombre se utiliza hoy en día para identificar a todas las sustancias amorfas que se obtienen por enfriamiento rápido del líquido correspondiente. Este procedimiento permite, en cierto sentido, "congelar" el desorden característico del estado líquido dando lugar a una fase sólida metaestable.

Al contrario de lo que ocurre con la mayoría de los vidrios aislantes, los materiales conductores deben enfriarse muy rápidamente para evitar la cristalización. Por esta razón, fue necesario el desarrollo de técnicas especiales de enfriamiento para que comenzara la etapa de investigación intensa en este campo.

El interés por los metales amorfos no es propiedad exclusiva de la investigación básica en física del sólido. También son interesantes desde el punto de vista tecnológico pues poseen una serie de propiedades inusuales en metales cristalinos tales como: gran resistencia a la corrosión, conductividad independiente de la temperatura, alta permeabilidad magnética, alta ductilidad y gran resistencia a la elongación, entre otras.

Los vidrios metálicos se obtienen sólo en forma de aleaciones. La posibilidad de lograr una aleación amorfa a partir del líquido depende de ciertas condiciones termodinámicas y cinéticas que impiden la transición a una estructura cristalina. Entre los sistemas más estudiados en forma experimental se encuentran los formados por dos metales de transición ubicados en extremos opuestos de la serie (por ejemplo Zr-Cu, Nb-Cu, Zr-Rh, etc.), que pueden amorfizarse

con facilidad en un amplio rango de concentraciones.

Uno de los objetivos básicos de la investigación en este campo es comprender, a partir de las fuerzas interatómicas, la estabilidad y la estructura atómica estática de los sistemas amorfos. El problema se torna especialmente difícil cuando no se cuenta con una descripción bastante realista y sencilla de las interacciones atómicas.

En el caso de los metales de transición, a pesar de los notables avances en la comprensión de sus propiedades, logrados en los últimos años, aún estamos lejos de una descripción de este tipo. La estructura electrónica de estos sistemas no puede ser descrita por un modelo de electrones casi libres, como ocurre con los metales simples. Es indispensable considerar el fuerte carácter *d* de sus electrones de valencia que da lugar a una banda estrecha donde se ubica el nivel de Fermi. Esta banda es el principal factor en la cohesión del sólido. También, las propiedades termodinámicas de aleaciones de metales de transición dependen principalmente del acoplamiento entre las bandas *d* de sus componentes.

Para superar los obstáculos impuestos tanto por la falta de conocimiento sobre las fuerzas interatómicas como por tratarse de sistemas fuera del equilibrio termodinámico, se ha recurrido tradicionalmente a la construcción de modelos ad-hoc para representar la estructura de los vidrios metálicos. Estos modelos pueden confrontarse luego con la experiencia a través de mediciones que brindan información *directa* sobre las posiciones atómicas (experiencias de difracción), como así también por medio de propiedades que dependen de la estructura atómica en forma *indirecta*. Un ejemplo de este último tipo de verificaciones lo constituye el cálculo de propiedades electrónicas tales como la distribución de niveles de energía de un electrón (densidad de estados).

Realizar estos cálculos en sistemas desordenados representa un nuevo desafío, ya que no pueden utilizarse las poderosas técnicas del espacio recíproco desarrolladas para tratar sistemas cristalinos. Aún cuando el problema se simplifique, reduciendo al mínimo posible la base sobre la cual se intentan desarrollar los estados electrónicos, subsisten las dificultades propias del desorden, que en el caso de las aleaciones amorfas es de tipo *topológico* (en las posiciones atómicas) y *sustitucional* (en las especies atómicas).

El terreno que nos proponemos abordar se caracteriza entonces por la confluencia de varias problemáticas fundamentales:

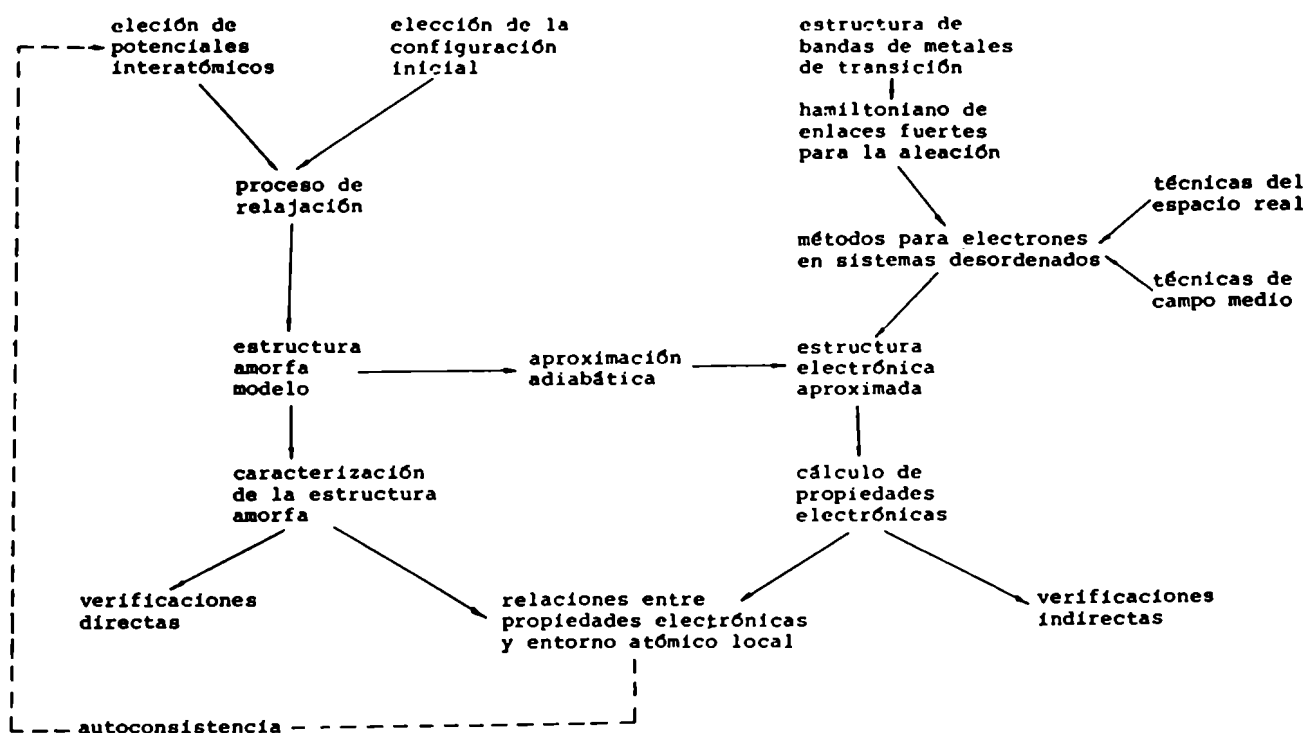
1. Cuál es el modelo más apropiado para la estructura atómica estática de los sistemas amorfos metálicos?
2. Cómo describir en forma realista y sencilla la estructura electrónica de aleaciones de metales de transición?

3. Cómo calcular propiedades electrónicas en estos sistemas y cuál es el efecto del desorden sobre las mismas?

Por la discusión anterior resulta claro que todas estas cuestiones están íntimamente vinculadas. Sin embargo, dada la complejidad del problema es necesario relegar, en principio, la autoconsistencia a un segundo plano y atacar cada cuestión en forma paralela.

Los trabajos que componen esta tesis se concentran en la modelización de algunos sistemas amorfos particulares formados por metales de transición. No debe esperarse que de ellos surjan respuestas generales y definitivas a las preguntas arriba enunciadas, sino sólo algunas observaciones parciales de tipo cualitativo sobre los sistemas considerados. En cambio, la metodología desarrollada sí puede considerarse como una contribución de carácter más bien general.

La estrategia global, dentro de la cual se insertan estos trabajos, se puede resumir en el siguiente esquema:



El significado preciso de cada una de las etapas señaladas se pondrá de manifiesto en las secciones sucesivas. Es también en función de este esquema como hemos organizado la presente tesis, que se divide en tres partes.

La primera parte está dedicada a la construcción y caracterización de modelos para la estructura atómica bajo la aproximación de potenciales interatómicos de pares, ajustables en forma empírica. Se describe el método de dinámica molecular utilizado para relajar una configuración inicial con la densidad y composición características de los sistemas reales. La caracterización de las estructuras por medio de funciones de distribución permite realizar las primeras verificaciones directas del modelo en base a algunos resultados experimentales. Las modificaciones en las posiciones atómicas durante el proceso de relajación se proponen como modelo para representar la *relajación estructural* que tiene lugar en los vidrios reales por tratamientos térmicos. Se discute también la caracterización del *orden químico de corto alcance* y la posibilidad de obtener estructuras con un grado máximo de orden químico utilizando el mismo procedimiento.

En la segunda parte se analizan los métodos de aproximación y técnicas de cálculo útiles para describir la estructura electrónica de estos sistemas. Presentamos allí el *modelo de enlaces fuertes* y su parametrización en base a resultados obtenidos por métodos ab-initio. Luego se discute la aplicación de técnicas del espacio real tales como el *método de recurrencia* y de *diagonalización directa*. Estudiamos el tamaño de las fluctuaciones en propiedades electrónicas locales (tales como la densidad de estados local) lo que nos permite definir muestras representativas sobre las cuales promediar. Dedicamos una última sección a las *técnicas de campo promedio*, donde describimos en detalle algunas teorías aproximadas y los resultados que con ellas se obtienen.

La tercera parte contiene una serie de trabajos en los cuales se calculan diversas propiedades electrónicas en base a los métodos y modelos propuestos. Todos ellos responden a problemas experimentales concretos, por lo cual sirven como verificaciones indirectas de nuestros modelos.

En primer lugar estudiamos los efectos de la relajación estructural sobre la densidad de estados electrónicos. En este trabajo se pone de manifiesto la importancia de pequeñas modificaciones en el orden local y se encuentran argumentos para explicar los cambios en propiedades superconductoras que tienen lugar en sistemas reales luego de tratamientos térmicos.

El siguiente trabajo se relaciona con la interpretación de resultados experimentales obtenidos por técnicas de interacciones hiperfinas que miden la distribución del gradiente de campo eléctrico en sistemas amorfos metálicos.

Proponemos un esquema de cálculo sencillo, basado en el modelo de enlaces fuertes, para calcular el gradiente en cada sitio. Se encuentran claras diferencias

entre el Zr-Cu amorfo y compuestos cristalinos de composición similar.

Por último estudiamos el efecto del orden químico sobre la estructura electrónica. Mostramos que el orden puede favorecerse energéticamente en algunos sistemas como Zr-Ni donde existe una importante hibridización entre las bandas.

La tesis se cierra con la enumeración de las conclusiones generales.

Primera Parte

SIMULACION DE ESTRUCTURAS

AMORFAS

1 Cómo construir modelos

Los experimentos de difracción (de neutrones o rayos X) proveen información sobre las correlaciones en las posiciones de dos cuerpos en sistemas líquidos o sólidos. En el caso de sistemas cristalinos esta información puede ser suficiente para determinar con precisión la red sobre la cual se ubican los átomos. En cambio, cuando existe desorden en las posiciones atómicas los picos de difracción se ensanchan y superponen, siendo imposible una interpretación única de la información obtenida. Sería necesario conocer las correlaciones en las posiciones de tres o más cuerpos, que no pueden obtenerse por técnicas de difracción.

A este caso corresponden los sistemas amorfos y líquidos.

Por otro lado, para estudiar la estructura del estado líquido es posible una formulación analítica basada en los métodos de la mecánica estadística para gases reales. Lamentablemente, los resultados de estas teorías se encuentran en su mayoría limitados a correlaciones de dos cuerpos (Ziman 1980) que como dijimos son insuficientes para describir la estructura.

Un enfoque alternativo del problema es la construcción de modelos para la estructura atómica que sean compatibles con los resultados experimentales. Cuando se encuentra un buen acuerdo se puede decir que el modelo es una posible solución .

Existen dos magnitudes básicas que pueden ser medidas en sistemas reales y que una estructura modelo debe intentar reproducir: la densidad y las funciones de distribución radiales. Estas últimas (descriptas en más detalle luego) dan la probabilidad de encontrar un átomo a cierta distancia de otro dado átomo y constituye una proyección en una dimensión de la estructura tridimensional.

Por supuesto, el acuerdo con estas magnitudes es sólo una condición necesaria para representar correctamente el sistema en estudio. Aún así, esta condición ha permitido descartar numerosos modelos propuestos e identificar algunas propiedades de los sistemas reales (Finney, 1977).

Los primeros experimentos de difracción de rayos X en aleaciones amorfas revelaron que su estructura es en cierta forma similar a la de un líquido sobreenfriado (Cargill III, 1970). Las funciones de distribución muestran siempre que las correlaciones entre dos átomos se debilitan rápidamente con la distancia, como puede verse en el ejemplo de la figura 1.1a. La diferencia principal entre las funciones de distribución del líquido y el amorfo consiste en que en el primer caso los picos son menos pronunciados y no se observa el desdoblamiento del pico de segundos vecinos (Cargill III, 1975).

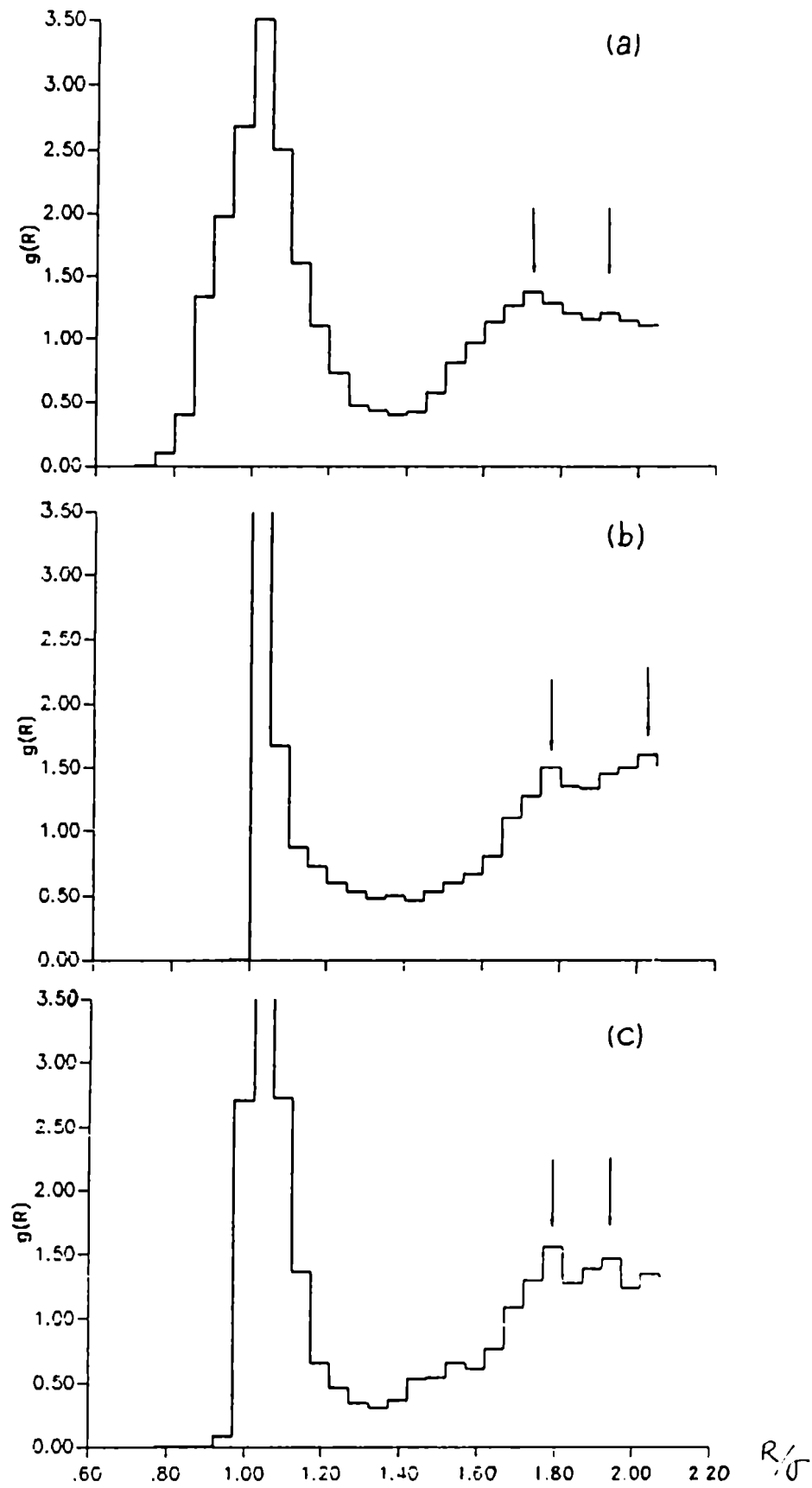


Figura 1.1: funciones de distribución en sistemas amorfos: a) Resultados experimentales para vapor de Co depositado b) DRPHS c) modelo construido en base a potenciales blandos.

Cuando se intenta modelar una estructura no cristalina la primera pregunta se refiere al tipo de interacciones que se asume entre los átomos. Teniendo en cuenta que la densidad de la fase líquida es muy cercana a la del amorfo o cristal en el cual se congela, y que los líquidos son casi tan incompresibles como los sólidos, es razonable suponer que las fuerzas repulsivas juegan un papel dominante en estas fases. El modelo mas sencillo, que contiene esta característica principal de la interacción, es suponer que los átomos se comportan como esferas rígidas.

Esta es una descripción apropiada para un gas noble, como Argón, donde la fuerzas de atracción de Van der Waals son mucho más débiles que las de repulsión entre las capas electrónicas cerradas cuando se superponen. También como veremos, este modelo es una aproximación bastante buena para sistemas metálicos.

El modelo de esferas rígidas fue originalmente propuesto por Bernal (1960) para investigar la topología del estado líquido. Las primeras simulaciones se realizaban en el laboratorio utilizando las esferas metálicas. A partir de entonces se han desarrollado gran variedad de algoritmos (Bennett, 1970; Finney 1970) para obtener empaquetamientos densos al azar de esferas rígidas (DRPHS) por computadora. Estos algoritmos prescriben como ubicar las esferas en forma aleatoria y secuencial de manera de lograr una fracción de empaquetamiento máxima. Sin embargo, hasta ahora no existen algoritmos que permitan alcanzar la densidad de los empaquetamientos de esferas construídos en el laboratorio, que son cercanos a la de sistemas amorfos reales (utilizando el algoritmo de Bennett se logran fracciones de empaquetamiento de hasta 0.62, un 5% menor que los de laboratorio).

Con respecto a las funciones de distribución radiales, los modelos de esferas rígidas reproducen las principales características que se presentan en sistemas reales, en particular proveen una explicación sencilla del desdoblamiento del pico de segundos vecinos en base a los posibles agrupamientos de partículas en contacto (Bennett, 1970). Presentan, en cambio, discontinuidades indeseables debidas a la no-analiticidad del potencial, como se observa en la figura 1.1b.

Como un refinamiento respecto a los modelos de esferas rígidas se han realizado numerosos trabajos (Von Heimendahl, 1975; Wendt et al., 1978; Rahman et al., 1976) para estudiar el efecto de introducir potenciales "blandos" que pueden incluir una parte atractiva. En estos trabajos la estructura amorfa se obtiene a partir de cierta configuración atómica inicial que es relajada de acuerdo a los potenciales de interacción asumidos. Existen varios factores que distinguen estas simulaciones entre sí:

- i) La elección de la configuración inicial.

- ii) El número de átomos considerado.
- iii) La forma de tomar en cuenta los bordes (sistema abierto, condiciones periódicas de borde, potencial externo fijo, etc.).
- iv) El método utilizado para relajar el sistema.

Nos ocuparemos de discutir estos factores con mas detalle en la sección 4. Los métodos generalmente utilizados en las simulaciones son el de Monte Carlo (Wendt et al.,1978), el de Dinámica Molecular (DM) (Rahman et al.,1976) y varios otros del tipo de los que minimizan la energía total (p.ej. Von Heimendal,1975). El método DM es el que es el que hemos utilizados en nuestros trabajos y al que nos referimos en la sección siguiente. La gran ventaja de DM es que simula el movimiento de cada átomo y por lo tanto permite obtener importante información sobre autodifusión, correlacion de velocidades y ,en general, sobre procesos que dependen del tiempo.

Obviando los detalles de construcción mencionados podemos decir que, en general, la introducción de potenciales blandos mejora el acuerdo con las funciones de distribución experimentales obtenido con los modelos de esferas rígidas, como puede verse en la figura 1.1c.

Varios autores se han basado en los distintos métodos de relajación para estudiar el proceso de relajación estructural que tiene lugar en sistemas amorfos reales. Es bien conocido que las propiedades de aleaciones amorfas cambian luego de ser sometidas a tratamientos térmicos. Esto es una evidencia de que estos sistemas no se encuentran en equilibrio termodinámico sino en un estado de metaestabilidad. La analogía supuesta entre relajación estructural real y los desplazamientos atómicos que se operan durante la construcción de los modelos se basa en algunas observaciones y está aún lejos de ser bien fundamentada. Discutimos este punto en la sección 4.

Otra de las propiedades que pueden ser estudiadas a través de modelos es el ordenamiento químico. En algunos vidrios metálicos tales como Ni-P o Zr-Ni existe evidencia experimental de un cierto grado de orden químico, es decir de un número medio de vecinos de distinto tipo, mayor que el correspondiente a una distribución completamente aleatoria para la misma concentración (la definición de un parámetro de orden se da en la sección 5.3). En estos casos es de utilidad disponer de métodos para construir modelos con un orden químicos preestablecido. Para ello es necesario estudiar la interacción entre los requerimientos de "empaquetamiento denso" y de "ordenamiento químico", que generalmente compiten. Nuestra estrategia para encarar este problema se describe en la sección 6.

Para completar el panorama sobre construcción de modelos para sistemas amorfos digamos que existen propuestas que son de una naturaleza diferente a las hasta ahora expuestas. Estas se basan en la suposición de que existe una cierta estructura local ordenada que se repite para formar un sistema no-periódico. Ejemplos de esta tendencia son el modelo politetraédrico de Sadoc (Sadoc et al.,1973) y el de prismas trigonales de Gaskell (1979), este último propuesto para explicar la estructura de $Pd_{80}Si_{20}$ amorfo.

En el primer caso se supone una estructura local icosaédrica que es la organización de mínima energía para un conjunto de 13 átomos, sin condiciones de contorno. Estos conjuntos no pueden llenar el espacio en forma periódica y deben deformarse, aunque levemente, de la geometría icosaédrica para formar una estructura empaquetada. El modelo de Sadoc permite explicar el desdoblamiento del pico de 2° vecinos en la función de distribución radial, pero da densidades 18% menores que las de un DRPHS. En la actualidad la propuesta Sadoc ha evolucionado hacia modelos mas sofisticados que imaginan el desorden topológico como proveniente de la proyección de una estructura formada por tetraedros que pueden ordenarse para llenar el espacio sobre una hiperesfera definida en 4 dimensiones (Sadoc y Mosseri, 1983).

El modelo de Gaskell se basa en la observación de que los números de primeros vecinos en aleaciones amorfas formadas por un metal de transición y un metaloide (Ge,Si,P,etc.) son similares a los de compuestos cristalinos, donde cada metaloide esta rodeado por nueve átomos de la otra especie formando un prisma trigonal distorsionado (Gaskell,1979). Si bien los experimentos de difracción no pueden revelar la simetría de los entornos locales, el modelo se fundamenta en la hipótesis de que los metaloides afectan fuertemente su entorno debido a cierta covalencia en la unión con sus vecinos. Esto es claramente cierto en el caso de semiconductores amorfos, en los que la geometría local no difiere de las de sus fases cristalinas correspondientes y para las cuales es apropiado un modelo que suponga una coordinación tetraédrica como el "continuous random network" (ver Ziman, 1979 sección 2.8). En cambio, la situación debe ser distinta en sistemas amorfos metálicos en los que no está presente un metaloide y que pueden obtenerse en un amplio rango de concentraciones, sin una aparente relación con alguna fase cristalina determinada.

Creemos que los modelos del tipo aleatorio mencionado en la primera parte de esta sección son los mas apropiados para estos sistemas. Esta es una de las hipótesis fundamentales que se intentan probar en esta tesis, para lo cual estudiaremos diversas propiedades que dependen en forma detallada de la estructura y por lo tanto pueden servir de test para los distintos modelos.

2 El método de dinámica molecular

La idea del método de dinámica molecular (DM) es reproducir en la computadora el movimiento de los átomos en un sistema real (líquido o sólido) para obtener información sobre distintas propiedades. Las hipótesis esenciales que lleva implícita la utilización de DM son:

- i) Se conocen los potenciales adecuados para representar el material real. (En general, sólo se consideran interacciones de pares).
- ii) Pocas partículas pueden usarse para representar a 10^{23} .
- iii) Los átomos se comportan según las leyes de dinámica clásica.
- iv) Se pueden integrar las ecuaciones de movimiento en forma numérica y seguir las trayectorias clásicas con buena aproximación.

Los trabajos pioneros en este campo fueron realizados por Alder y Wainwright (1960) quienes estudiaron sistemas de esferas y discos rígidos cerca de la transición sólido líquido. También fue de relevancia el trabajo de Rahman sobre Argón líquido (1964). Estos trabajos mostraron por primera vez que un número reducido de partículas (≈ 1000) puede dar una buena aproximación al límite termodinámico.

En la actualidad el método constituye una herramienta de uso común en el estudio de temas tales como dinámica de redes, estructura y dinámica del estado líquido y amorfo, transiciones de fase estructurales, etc.

El método de DM tradicional, que mantiene el volumen del sistema constante a lo largo de la evolución, se describe de la siguiente manera:

- Un conjunto de N átomos se distribuye en un cubo de volumen V . La distribución puede ser al azar o formando una red ordenada según cuál sea el problema de interés. V se elige de acuerdo a alguna densidad característica de la fase en estudio. Se obtiene así el conjunto $\{\vec{R}_i, \alpha_i\}$ que define la posición inicial y la especie de cada átomo.
- Para eliminar problemas de superficie se imponen condiciones de borde periódicas. Cada átomo del cubo central tiene entonces una "imagen" en cada uno de los 26 cubos vecinos. De esta manera, el programa asegura que si un átomo es expulsado del cubo central, una de sus imágenes entra automáticamente por la cara opuesta. Gracias a este artificio, sistemas muy pequeños pueden reproducir algunas propiedades del sistema infinito. Las posiciones de los cubos alrededor del cubo central están dadas por $\vec{x}_i = V^{\frac{1}{3}} \vec{x}'_i$ donde $\vec{x}'_i \in \{-1, 0, 1\}^3$

- Integración numérica de las ecuaciones de movimiento: Si indicamos por $\phi_{ij}(r)$ el potencial de interacción entre los átomos i -ésimo y j -ésimo, las ecuaciones de movimiento del sistema están dadas por:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r} \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_i - \vec{X}_{lmin})}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i - \vec{X}_{lmin}|} = \vec{F}_i$$

con

$$1 \leq i \leq N$$

donde m_i es la masa del átomo i -ésimo y \vec{X}_{lmin} indica la posición del cubo donde se encuentra la imagen del átomo j -ésimo mas próxima al i -ésimo. Esta es una convención llamada de imagen mínima y es el criterio utilizado cuando el alcance de potencial es ∞ . En general los potenciales de interacción se construyen de manera tal que se anulen a partir de una cierta distancia de corte r_c .

Para evitar la interacción de los átomos con sus propias imagenes debe ser $r_c < V^{1/3}$ y para que no haya interacción de un átomo con dos imagenes de otro átomo debe ser $r_c < \frac{1}{2} V^{1/3}$. Esta última situación se representa en la figura 2.1

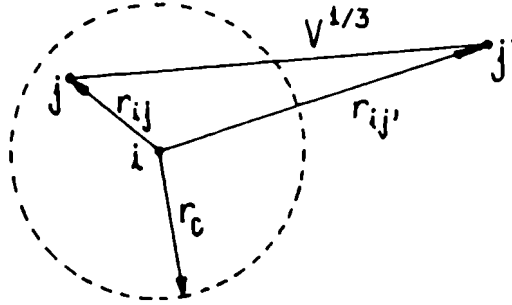


Figura 2.1: region de interacción y problema de las imagenes en DM.

Para integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento se introduce un intervalo de tiempo finito (Δt) que determina el “paso” de la integración. Un desarrollo en serie permite obtener las posiciones y velocidades en el tiempo $t + \Delta t$ en función de las mismas en el instante t . Por ejemplo, hasta el orden Δt^2 :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{F}_i(t)/2m_i\Delta t^2$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \vec{F}_i(t)\Delta t/m_i$$

o bien puede utilizarse el algoritmo de Verlet (1968) que es exacto a $O(\Delta t^3)$:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = -\vec{r}_i(t - \Delta t) + 2\vec{r}_i(t) + \vec{F}_i(t)\Delta t^2/m_i$$

$$\vec{v}_i(t) = [\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)]/2\Delta t$$

La elección de Δt debe ser tal que garantice la conservación de la energía total dentro de los límites de precisión numérica, en un proceso de evolución libre. Un tiempo característico del sistema en estudio, que limita los valores posibles para Δt puede obtenerse a partir de una frecuencia típica de oscilación en la aproximación armónica, dada por:

$$\omega = \left[\frac{1}{m} \frac{d^2\phi}{dr^2} \Big|_{r=r_0} \right]^{1/2}$$

entonces, para asegurar la confiabilidad de la integración debe ser $\Delta t \ll \frac{1}{\omega}$.

Las corridas de dinámica molecular demandan usualmente del orden de $10^3 - 10^4 \Delta t$ pasos en una fase sólida. De no mediar aproximaciones el tiempo de cómputo por paso es $O(N^2)$, ya que la mayor parte del mismo el programa la emplea en calcular las interacciones de todos los átomos entre sí. En nuestros cálculos hemos utilizados un algoritmo similar al de Street (1978) para reducir el tiempo de cómputo. Este consiste en confeccionar cada n pasos (n puede ser 15-20) una lista de los vecinos de cada átomo en condiciones de interactuar, separados en vecinos "primarios" y vecinos "secundarios". Los primeros son aquellos que se encuentran a una distancia menor que $\frac{3}{4}r_c$ y que dan la contribución mas importante a la fuerza sobre el átomo en cuestión. Esta se calcula exactamente a cada paso utilizando la lista. Los vecinos "secundarios" se encuentran a distancias entre $\frac{3}{4}r_c$ y r_c , y se supone que su contribución a la fuerza permanece constante durante los $n - 1$ pasos intermedios hasta que se actualiza la lista de vecinos.

Utilizando este algoritmo el tiempo de cómputo se reduce alrededor de n veces ($O(N^2/n)$). Es evidente que la aproximación sólo es válida en la medida en que los átomos no abandonan la region de interacción durante los n pasos y así no se modifica en la lista de vecinos. De todas maneras, siempre es posible encontrar una combinación de valores para Δt y n que den una aproximación razonable.

2.1 Termodinámica a partir de Dinámica Molecular y extensiones del método

En el método tradicional, donde la energía, el volumen, el número de partículas y el impulso total (generalmente tomado como nulo) son constantes, los promedios temporales de propiedades macroscópicas del sistema se suponen equivalentes, por hipótesis ergódica, a promedios sobre un ensamble microcanónico. En otras palabras, se supone que la trayectoria que realiza el sistema sobre una superficie de energía total constante es irreducible, es decir que cualquier estado puede alcanzarse a partir de cualquier otro en un intervalo de tiempo finito (Reichl, 1980).

Si bien la validez de esta suposición no está plenamente justificada, la experiencia indica que sistemas con $N \sim 1000$ deben ser una muy buena aproximación al límite termodinámico (Rahman 1964). Se ha llegado a demostrar que los sistemas de esferas rígidas son ergódicos cuando contienen más de dos partículas (Reichl, 1980). Aunque no existe una prueba similar para sistemas de partículas con potenciales "blandos" resulta sorprendente que en grupos pequeños (de unos 10 átomos) se pueda observar un fenómeno similar a una transición sólido-líquido (Weissmann y Cohan 1980).

Aceptada la hipótesis de ergodicidad es posible aplicar el teorema de equipartición para obtener la temperatura del sistema, utilizando la expresión:

$$T = \frac{1}{3kN} \langle \sum_i m_i v_i^2(t) \rangle \quad (2.1. 1)$$

donde el corchete indica el promedio temporal y k es la constante de Boltzmann. De la misma manera la presión puede obtenerse a partir del teorema del virial (Huang, 1963) de mecánica clásica:

$$P = nkT - \frac{1}{3V} \langle \sum_{i>j} r_{ij} \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \rangle \quad (2.1. 2)$$

El número de pasos que es necesario considerar en los promedios depende fuertemente de la fase de estudio. Para sistemas sólidos unos pocos pasos ~ 100 son suficientes mientras que en la fase líquida pueden llegar hasta 50000 (Weissman y Cohan, 1980).

Por la equivalencia entre el método tradicional y el ensamble microcanónico la presión y la temperatura presentan fluctuaciones que dependen del número de partículas como \sqrt{N} . Para poder controlar estas magnitudes en forma directa y representar de esta manera las condiciones experimentales con mayor precisión Andersen (1980) introdujo modificaciones al método que permiten trabajar a

presión o temperatura constante. En el primer caso el volumen aparece como una nueva variable dinámica, cuyo movimiento está esencialmente determinado por el balance entre la presión interna del fluido y la presión (fija) externa. Para lograr temperatura constante Andersen demuestra que la introducción de colisiones que cambian las velocidades de las partículas al azar, hasta lograr una distribución de Boltzman a la temperatura deseada, hace que los promedios sobre la trayectoria de dinámica molecular sean equivalentes a promedios sobre un ensamble canónico.

El siguiente desarrollo importante fue el trabajo de Parrinello y Rahman (1982) quienes introdujeron un Lagrangiano que permite que la celda de dinámica molecular pueda cambiar no sólo de volumen sino también de forma. Para esto se debe tener en cuenta la posibilidad de que actúen esfuerzos no isotrópicos sobre el sistema, además de la presión.

Es importante señalar que dinámica molecular es también una técnica apropiada para estudiar propiedades de no equilibrio tales como el coeficiente de autodifusión y funciones de correlación asociadas a los modos de vibración colectivos (Klein,1985).

3 Elección de potenciales interatómicos para metales de transición

Una de las aproximaciones básicas utilizadas por los distintos métodos de simulación consiste en suponer que las interacciones atómicas pueden ser descritas por potenciales de pares, por lo general de simetría esférica. Como discutimos en la introducción general, la deducción de estos potenciales a partir de primeros principios requeriría del conocimiento de la estructura electrónica del sistema, o al menos de una teoría que permita una descripción aproximada de la misma.

Dentro del campo de los metales la situación teórica es bien distinta según se trate de metales simples o metales de transición. En el primer caso los electrones de valencia pueden ser descritos en primera aproximación por un modelo de electrones libres al que se incorporan, en forma perturbativa, los efectos de correlación electrónica a través de una constante dieléctrica (Tosi, 1987). Esto da lugar a un potencial efectivo entre los iones positivos que resulta del apantallamiento del potencial Colombiano entre dos cargas puntuales, de la forma (en transformada de Fourier):

$$\Phi(k) = \frac{4\pi Z^2 e^2}{k^2 \epsilon(k)}$$

Donde Z es el número de electrones de valencia y $\epsilon(k)$ la constante dieléctrica del gas de electrones. Debido a la estructura de $\epsilon(k)$ (Singwi et al., 1968) $\Phi(r)$ presenta oscilaciones a distancias grandes (oscilaciones de Friedel) que provienen de la discontinuidad en la distribución de impulsos para $k = k_F$ (superficie de Fermi).

También pueden construirse potenciales interatómicos más sofisticados para metales simples basados en la teoría de pseudopotenciales (Heine y Weaire, 1970). En esta teoría la interacción electrón-ion es aproximada por potenciales que varían suavemente en la región cercana al núcleo y tratada a 2º orden de perturbaciones.

El caso de metales de transición es bastante más complicado debido a la falta de una teoría sencilla (como la de pseudopotenciales) para la estructura electrónica. La presencia de electrones de valencia con carácter atómico destruye la validez de aproximaciones basadas en electrones libres y hace necesario el desarrollo de una teoría híbrida que contenga una base mixta de estados casi libres y estados fuertemente ligados (Pettifor 1970). La extensión de la teoría de pseudopotenciales a metales de transición en efecto existe (Harrison, 1980; Moriarty, 1982) pero su aplicación al cálculo de potenciales interatómicos transferibles, es decir independientes de la estructura atómica, recién ha comenzado

a manifestarse (Moriarty, 1985). Además estos potenciales se encuentran limitados a metales de la serie 3d y sólo son confiables en los límites de bandas 3d casi llenas o casi vacías.

Por estas razones se hace necesario confiar en potenciales semiempíricos que ajusten algunas propiedades de los materiales a representar. Como es de uso común en la literatura (Kobayashi et al., 1980; Harris y Lewis, 1982) en nuestro trabajo hemos utilizado potenciales tipo Lennard-Jones, que tienen la ventaja de estar expresados por una forma analítica sencilla lo que facilita el trabajo de computación. Por otro lado, estos potenciales desprecian la estructura de largo alcance (oscilaciones de Friedel) que puede estar presente en modelos más realistas. En general estos potenciales están dados por

$$\phi(r_{ij}) = \begin{cases} -A/r_{ij}^n + B/r_{ij}^{2n} + Cr_{ij} + D & \text{para } r_{ij} < r_c \\ 0 & \text{para } r_{ij} > r_c \end{cases}$$

Algunos autores han utilizado la forma tradicional que se obtiene con $n = 6$. Sin embargo una elección más realista para metales puede ser $n = 4$ como propone Machlin (1974), basándose en comparaciones entre propiedades calculadas usando estos potenciales y valores experimentales.

Para determinar los parámetros A, B, C y D para el potencial entre átomos de la misma especie es necesario conocer:

1. La estructura de la red cristalina de dicho elemento.
2. La energía de cohesión por átomo en esa estructura
3. Los parámetros de red

Esto permite plantear dos ecuaciones, que junto a las condiciones de continuidad en el potencial y su primera derivada en $r = r_c$ dan las ecuaciones necesarias para despejar los parámetros A, B, C y D. El valor de r_c es un tanto arbitrario aunque $r_c \simeq 2r_0$, donde r_0 es la posición del mínimo de $\Phi(r)$, es una elección razonable.

Esp.	Estruct.	a Å	c/a	E_c eV	A eVÅ ⁴	B eVÅ ⁸	C eV/Å	D eV	r_c
Zr	hcp	3.23	1.59	-6.316	1.0185	2.1793	-0.18942	1.4335	6.0
Cu	fcc	3.61		-3.50	0.7598	0.18306	-0.08092	0.5210	5.112
Ni	fcc	3.52	-	-4.44	0.8345	0.18528	-0.08939	0.5752	5.112

Tabla 3.1: Parámetros que definen la interacción entre átomos de la misma especie. a y c/a son los parámetros de red y E_c es la energía de cohesión.

La tabla 3.1 muestra valores de A, B, C, y D resultantes para Zr, Cu y Ni.

Cuando se estudian aleaciones es necesario modelar también la interacción entre átomos de distinta especie. Si se desprecian las posibles fuerzas de naturaleza química que puedan actuar, es razonable considerar al potencial entre átomos de distinta especie como el resultante de los parámetros de los materiales puros promediados. Este esquema es perfectamente claro con respecto a la energía de cohesión pero no así con respecto a los parámetros de red cuando los materiales puros presentan estructuras cristalinas diferentes. El criterio adoptado por Jaswall (Jaswall et al., 1982) consiste en calcular los parámetros de red que tendrían estructuras fcc con el mismo volumen por átomo que en los materiales puros y luego promediarlos. Para las estructuras hcp y bcc estos parámetros se obtienen por $a(\sqrt{3}c/a)^{1/3}$ y $a(2)^{1/3}$ respectivamente. En la tabla 3.2 se presentan los valores de los parámetros A, B, C y D para modelar la interacción Zr-Cu y Zr-Ni obtenidos en base a los datos de la tabla 3.1 y utilizando el criterio mencionado.

Par	A eVÅ ⁴	B eVÅ ⁸	C eV/Å	D eV	r _c Å
Zr-Cu	1.8202	0.6947	-0.1219	0.8608	5.6
Zr-Ni	1.8641	0.6856	-0.1253	0.8840	5.6

Tabla 3.2

La figura 3.1 permite comparar los potenciales utilizados para modelar la interacción de los tres tipos de pares en un sistema de Zr-Cu (la situación para Zr-Ni es muy similar).

Como dijimos, este criterio para determinar los potenciales lleva implícita la suposición de que no existe una tendencia al ordenamiento químico en la aleación. En la sección VI discutimos cómo pueden modificarse los potenciales para obtener estructuras amorfas con distinto grado de ordenamiento químico, lo que nos permitirá estudiar su efecto sobre las propiedades electrónicas.

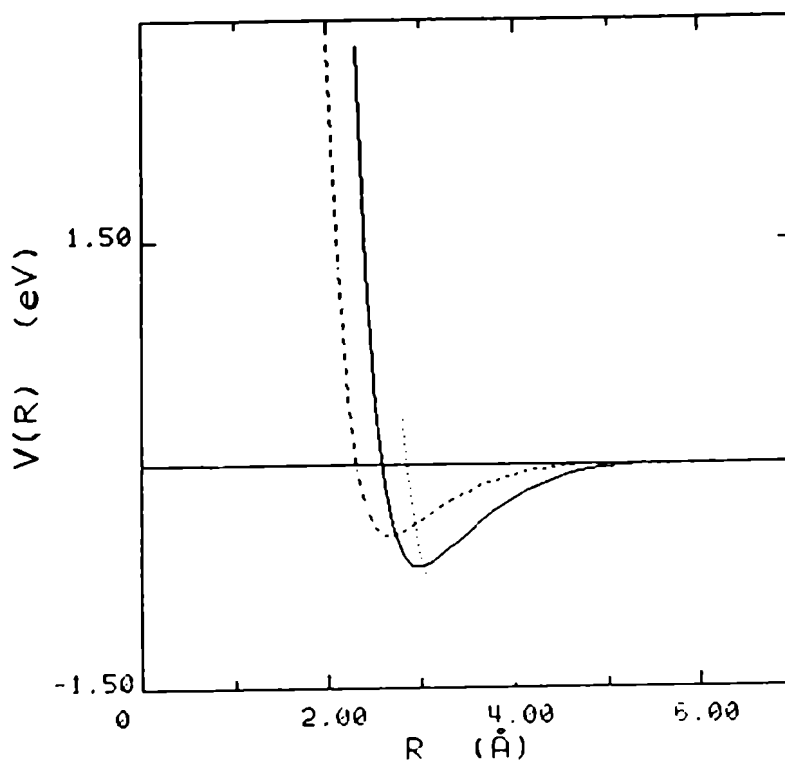


Figura 3.1: Potenciales tipo Lennard-Jones para Zr-Cu (línea llena), Cu-Cu (línea cortada) y Zr-Zr (línea punteada).

Para finalizar es importante señalar que se está despreciando cualquier dependencia con la densidad en los potenciales. En metales simples, aún los potenciales interatómicos más sencillos construidos en base al gas de electrones dependen de la densidad a través de la constante dieléctrica. Por otro lado, es bien conocido que la energía de cohesión en estos sistemas se puede considerar compuesta por un término dependiente de la densidad y otro dependiente de la estructura (Heine y Weaire, 1970). Por esta razón los potenciales reales en metales de transición pueden ser considerablemente menos profundos que los propuestos, que desprecian el término dependiente en la densidad (Kobayashi et al. 1980). Sin embargo, consideramos que esto no puede afectar significativamente las estructuras obtenidas siempre que, en el caso de aleaciones, los tres tipos de potenciales sean modificados en la misma proporción.

4 Configuración inicial y proceso de relajación para obtener estructuras amorfas

Como mencionamos en la sección 1 son varios los factores que definen las estructuras amorfas que se construyen mediante técnicas de simulación. En primer lugar se encuentra la elección de la configuración inicial. Si descartamos aquellos intentos que parten de una estructura con un orden local bien definido, que se obtienen introduciendo defectos en una estructura cristalina (Gaskell entre otros), existen dos principales tendencias en la literatura, a saber:

- a) Partir de un empaquetamiento denso de esferas rígidas (Harris y Lewis, 1982)
- b) Partir de una configuración atómica correspondiente al líquido en equilibrio a alta temperatura (Kimura y Yonezawa, 1983; Gabow y Andersen, 1985)

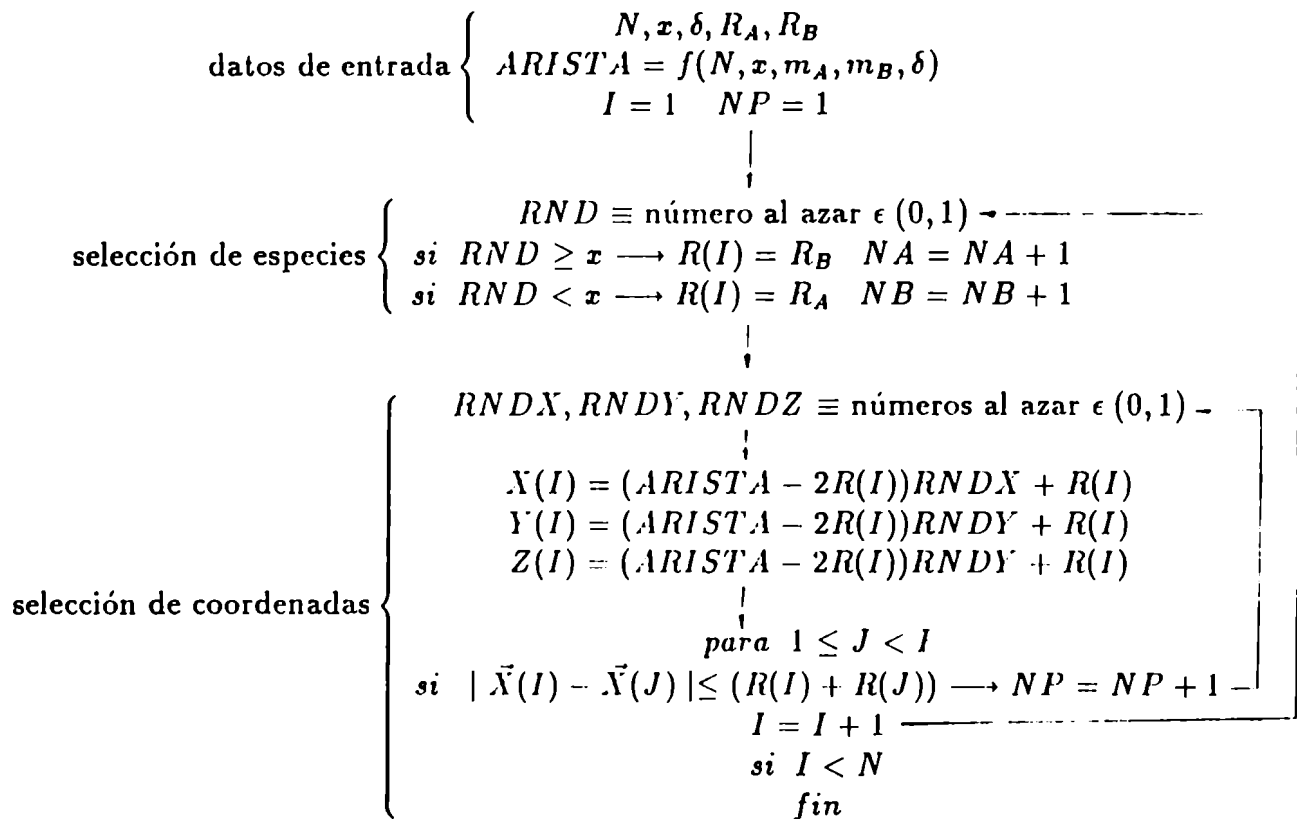
En el primer caso, debido a la alta densidad del empaquetamiento es de esperar que se produzcan pocos reajustes en la estructura con el proceso de relajación.

En el segundo caso lo que se intenta es representar de cerca el proceso de fabricación por las distintas técnicas de enfriamiento rápido (melt spinning - splat cooling) de sistemas amorfos reales y así estudiar la transición líquido-amorfo (Kimura y Yonezawa, 1983).

Como señalan Gabow y Andersen (1985) las estructuras que se obtienen en uno y otro caso pueden ser bien diferentes aún cuando los potenciales interatómicos utilizados en la relajación sean los mismos.

Nosotros hemos elegido un punto intermedio que consiste en tomar como configuración de partida una distribución al azar de esferas rígidas con fracción de empaquetamiento (f_p) de $\sim 25\%$ bastante inferior al de los empaquetamientos densos que pueden construirse con algoritmos como el de Bennett (que dan $f_p \sim 60\%$).

Para obtenerla utilizamos un procedimiento sencillo, representado en el diagrama de la página siguiente, que permite considerar esferas de dos distintos tamaños para el caso de aleaciones del tipo $A_{1-x}B_x$. Los datos de entrada son el número de átomos N , la concentración de la aleación x , los radios de las esferas correspondientes a cada especie (R_A, R_B) y la densidad propuesta para el sistema (δ). Esta se elige con un valor cercano a los experimentales. Las esferas se distribuyen así al azar en un cubo cuya arista se determina a partir de N, X, δ y las masas de las especies A y B (m_A y m_B). NP cuenta el número de intentos necesarios para colocar las N esferas.



En este procedimiento la especie se escoge también al azar y se mantiene fija durante todos los intentos necesarios hasta colocar la esfera correspondiente. Si se eligiera nuevamente la especie en cada intento se favorecería a las esferas de menor radio, que serían las primeras en ser colocadas. La relación entre los radios R_A/R_B se considera aproximadamente proporcional a la relación entre parámetros de red de los materiales puros.

Hemos estudiado para varios valores de N y x la fracción de empaquetamiento máxima que puede obtenerse por este procedimiento, de donde surgió el valor de .25 antes mencionado. Este estudio se resume en la fig. 4.1 en la cual se grafica el número de pruebas por átomo (NP/N) en función de f_p . A pesar de las fluctuaciones se observa claramente que NP/N comienza a diverger para fracciones de empaquetamiento de $\approx .25$.

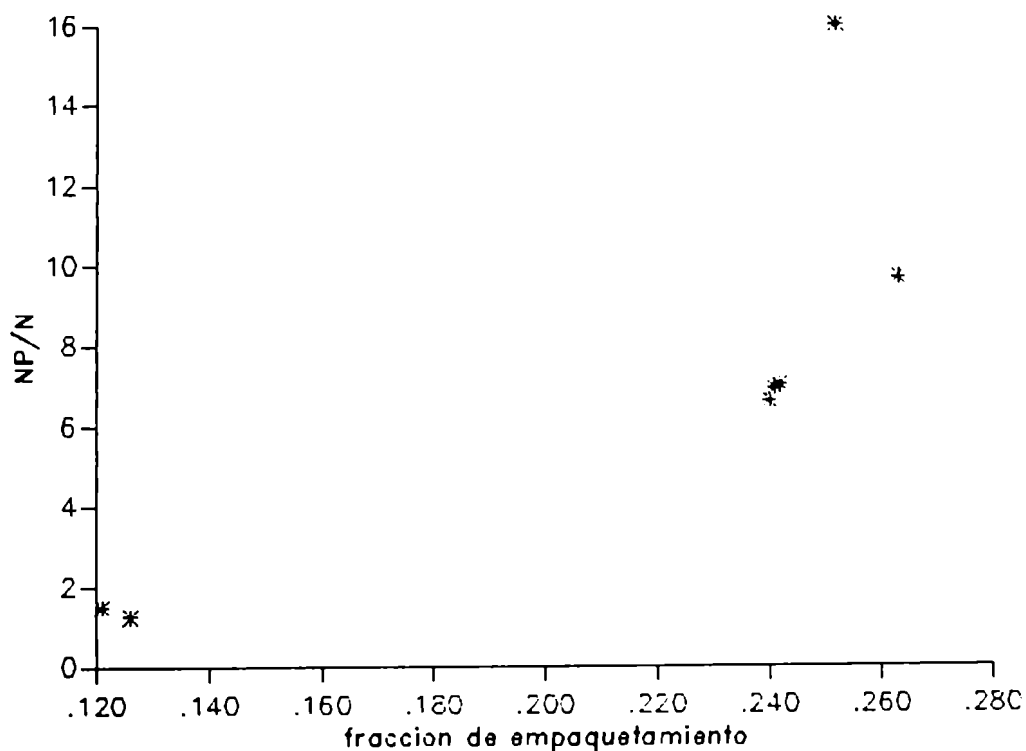


Figura 4.1: Número de pruebas por átomo (NP/N) y fracción de empaquetamiento alcanzada (fp) en las configuraciones iniciales.

En la tabla 4.1 presentamos los valores de densidad, radio de las esferas y fracción de empaquetamiento resultante, en las configuraciones iniciales utilizadas para construir estructuras amorfas de $Zr_{1-x}Cu_x$ en varias concentraciones. En general nos hemos limitado a estudiar sistemas pequeños ($N=20 - 100$) con la intención de mantener el tiempo de cómputo en niveles acordes con nuestras disponibilidades. Debe tenerse en cuenta que nuestro objetivo ha sido no sólo el de modelar la estructura amorfa sino también estudiar propiedades electrónicas, problema que impone nuevas limitaciones en el tamaño de los sistemas a considerar. Nos referimos a esta cuestión en la segunda parte.

x	δ g/cm^3	R_{Zr} Å	R_{Cu} Å	pf
0	6.0	1.15	-	0.252
0.3	7.0	1.1	0.9	0.245
0.5	7.2	1.1	0.9	0.242
0.7	7.5	1.1	0.9	0.239

Tabla 4.1

La siguiente etapa es la relajación de las configuraciones atómicas iniciales por el método DM utilizando los potenciales descritos en la sección anterior.

Podemos imaginar que el “conectar” la interacción a través de los potenciales es equivalente a aumentar el radio de las esferas. En efecto, si definimos un radio efectivo para los potenciales tomando la menor distancia para la cual se anulan, encontramos que estos radios son un 20% mayores que los iniciales (ver tabla 3.1). Por esta razón las configuraciones iniciales presentan un exceso de energía “repulsiva” que deberá ser eliminada en el proceso de relajación.

En el mismo se permite al sistema evolucionar libremente, según la trayectoria clásica, hasta que, si la energía cinética por átomo (KE) supera un cierto valor máximo (KE_{max}), todas las velocidades se igualan a cero. Decimos entonces que se produce un “congelamiento” del sistema. El intervalo de tiempo que utilizamos en estas corridas de dinámica molecular fue de $2 \cdot 10^{15}$ segundos y el valor de KE_{max} durante los primeros 200 pasos se tomó entre 0.1 y 0.05 eV. En la figura 4.2 se muestra como evoluciona KE durante estos primeros 200 pasos en un proceso de relajación típico. Se observa que los congelamientos son muy frecuentes inicialmente (del orden de 1 cada 2 pasos) y se vuelven menos frecuentes a medida que avanza el proceso de relajación (1 cada 7 luego de 200 pasos). Al mismo tiempo la energía potencial por átomo (U) se reduce exponencialmente como muestra la figura 4.3.

Al cabo de 10^3 pasos podemos considerar que el proceso de relajación está completo: no se producen nuevos congelamientos y la energía potencial se mantiene aproximadamente constante. La evolución del KE en esta etapa se describe en la figura 4.4 para sistemas de 20 y 50 átomos.

Vemos que, a pesar del pequeño tamaño de los sistemas considerados, el valor medio de KE está bien definido y es posible entonces obtener una estimación para la temperatura a través de la expresión 2.1.1. Los valores que se obtienen se encuentran por lo general en el rango de 120 a 70 K.

Sin embargo, esto no debe interpretarse como un indicio de que un sistema amorfo pueda encontrarse en equilibrio termodinámico. Por el contrario, es razonable suponer que el sistema se encuentra “atrapado” en un mínimo local de la energía siendo el tamaño reducido y las condiciones de borde rígidas lo que impiden la aparición de fluctuaciones que puedan llevar al sistema hacia otro mínimo local.

Por otro lado, es interesante comparar los tiempos involucrados en la fabricación de un sistema amorfo real por medio de técnicas de enfriamiento rápido, con los representados en las simulaciones. Las velocidades de enfriamiento mayores alcanzables en el laboratorio no superan los 10^6 K/s mientras que, debido a las limitaciones en el tiempo de cómputo, las simulaciones suponen velocidades mucho mayores ($\approx 10^{-10}$ K/s). Aun en las simulaciones más sofisticadas (Kimura y Yonezawa, 1983) realizadas en supercomputadoras, las velocidades de enfriamiento son varios órdenes de magnitud superiores a las reales.

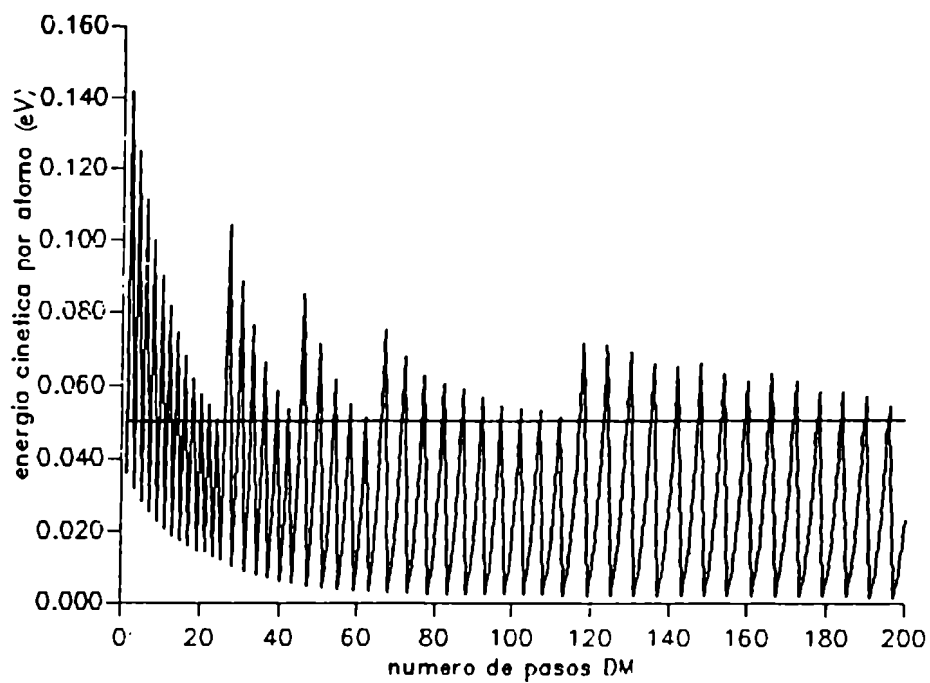


Figura 4.2: Evolución de la energía cinética (KE) durante el proceso de relajación.

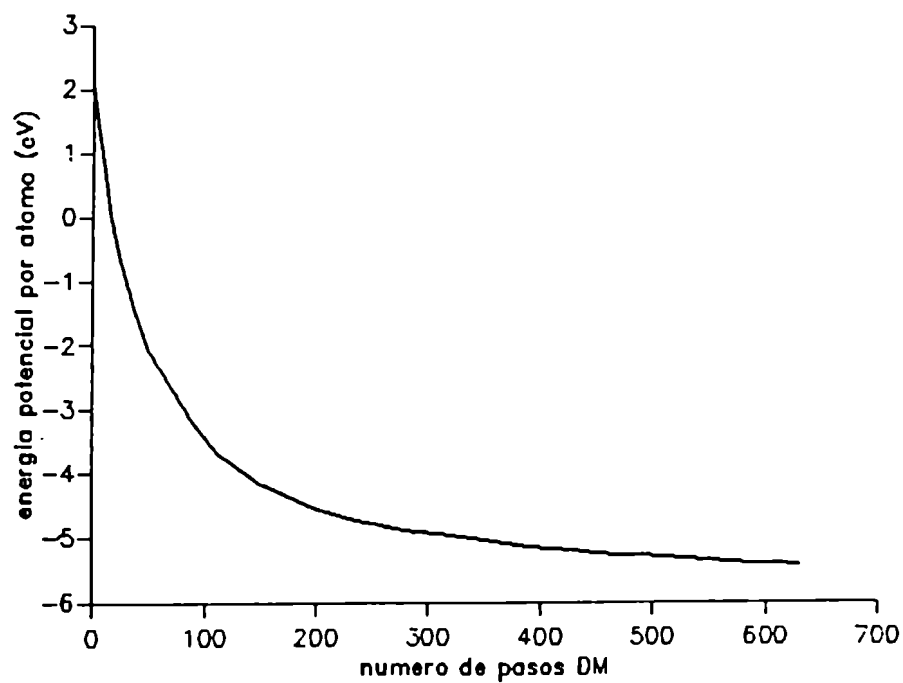


Figura 4.3: Evolución de la energía potencial (U).

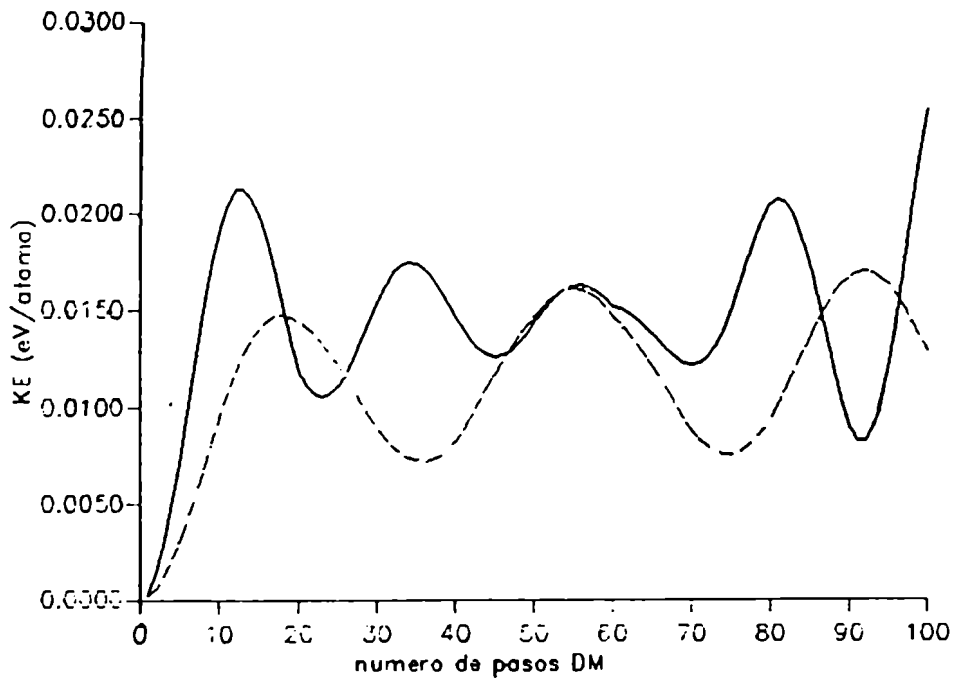


Figura 4.4: Evolución de la energía cinética (KE) luego del proceso de relajación para sistemas con $N=50$ (línea llena) y $N=20$ (línea cortada).

Para tener una idea de las modificaciones que se operan en las configuraciones atómicas modelo durante el proceso de relajación, hemos estudiado la distribución de desplazamientos con respecto a la configuración inicial.

En la figura 4.5 se muestra esta distribución en distintos instantes del proceso de relajación para el sistema $Zr_{50}Cu_{50}$. Se grafican por separado los desplazamientos para los átomos de Cu y Zr, pudiendo observarse que los primeros son los más movibles, lo cual era de esperar, debido a su menor masa y menor tamaño. Los desplazamientos promedio obtenidos, luego de 700 pasos, fueron 1.29\AA para Cu y 1.14\AA para Zr. Además encontramos que en ningún caso los desplazamientos superan el espaciado atómico promedio, lo cual indica que sólo se producen reacomodamientos locales en la estructura.

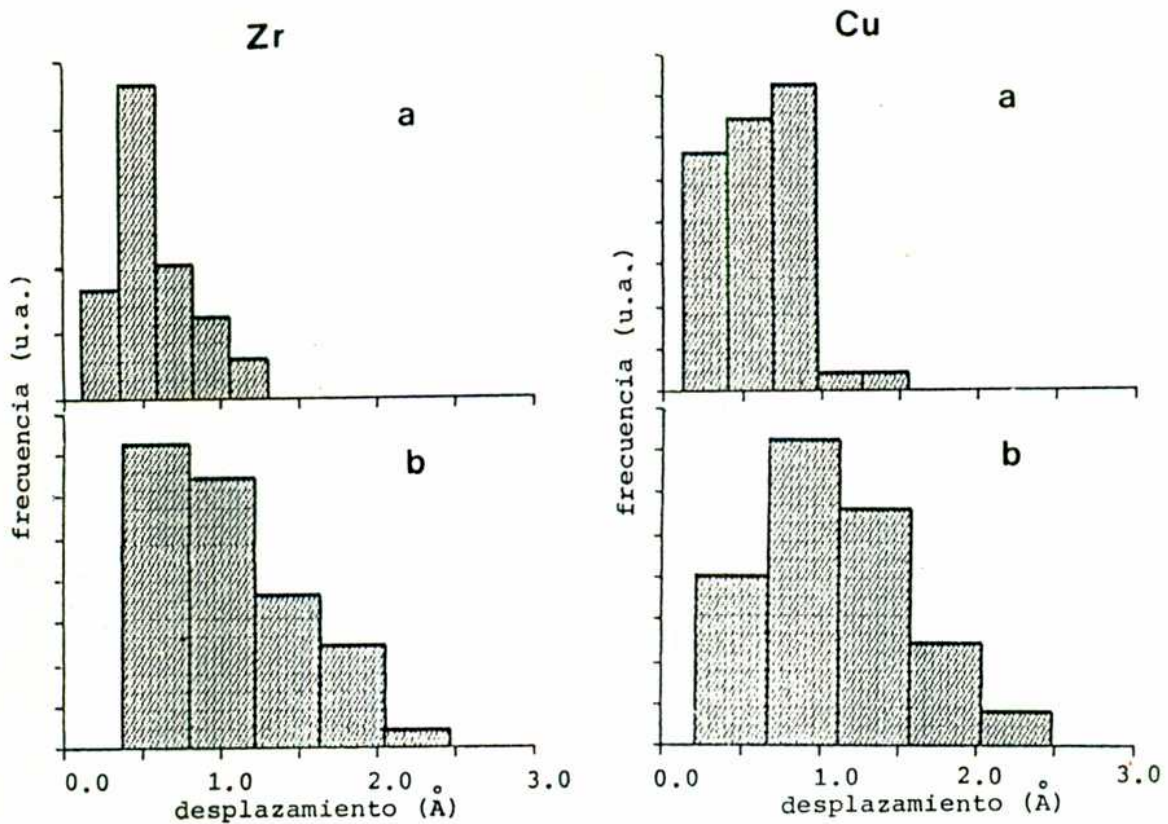


Figura 4.5: Distribución de desplazamientos en el proceso de relajación. a) primeros 400 ciclos y b) luego de 900 ciclos.

4.1 Ajuste de la densidad

Como lo mencionamos antes la densidad de la configuración inicial se elige como un valor cercano a los datos experimentales para el sistema en cuestión o por interpolación entre valores medidos. En la última etapa de relajación es posible corregir este valor aproximado para la densidad en base al cálculo de la presión a través de la expresión 2.1.2. Este es un parámetro extremadamente sensible a variaciones en la densidad lo que permite un ajuste de gran precisión. Para esto si $\Delta\delta$ es la variación en la densidad propuesta, el sistema debe contraerse o dilatarse en forma homogénea multiplicando las posiciones atómicas por el factor

$$[1 + \Delta\delta/\delta]^{-1/3}$$

Como ejemplo en la tabla mostramos los valores de densidad y presión para nuestro modelo de Zr_{30} y Cu_{70} amorfo.

δ (g./cm ³)	p (eV Å ³)
7.5	-0.0199
7.62	-0.0065
7.66	-0.0021
7.68	0.0010
7.80	0.0167

En este caso consideramos al valor 7.68 g/cm³ como la densidad que mejor representa un sistema a presión atmosférica ($1\text{bar} \cong .63 \cdot 10^{-6} \text{eV}/\text{Å}^3$). Notar que no tiene sentido un ajuste aún más preciso de la densidad ya que una variación $\Delta\delta$ del orden de .01 g/cm³ produce correcciones de sólo $\sim .03\%$ en las posiciones. Los valores de la densidad obtenidos utilizando este procedimiento para distintas concentraciones de $Zr_{1-x}Cu_x$ se muestran en el gráfico de la figura 4.6, donde se pueden comparar con varios valores experimentales.

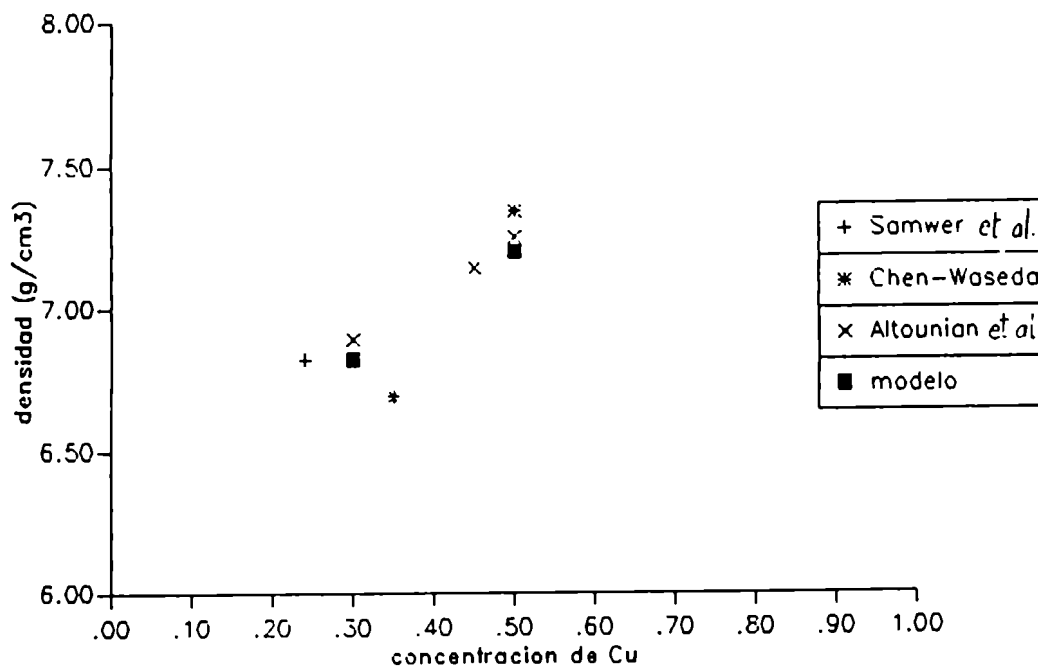


Figura 4.6: Densidad en función de concentración para $Zr_{1-x}Cu_x$.

4.2 Simulación de recocidos

Resulta atractivo intentar una relajación adicional de las estructuras amorfas construidas, a través de un proceso similar al de recocido de una muestra en el laboratorio. En éste la muestra es calentada hasta una temperatura inferior a la de cristalización, mantenida a esa temperatura durante un cierto tiempo y luego nuevamente enfriada. Muchas propiedades mecánicas y electrónicas de los amorfos se modifican con estos tratamientos (C.C.Koch et al., K.F.Kelton et al.) y esto generalmente se asocia con cambios en la estructura atómica que llevan a un estado más estable.

En los últimos años la idea del recocido simulado ha trascendido el campo de la física para ser utilizada en problemas de optimización en ingeniería (S.Kirkpatrick et al., Science 220, 671 (83)).

Kobayashi y colaboradores (1983), han intentado simular el proceso real usando técnicas de DM. Ellos estudian el sistema $Zr_{43} Cu_{57}$ y consideran estructuras de 870 átomos. Como en toda simulación restan dudas sobre la validez de representar el proceso real con un número pequeño de átomos y con tiempos mucho más reducidos que los reales. De todas maneras es instructivo estudiar el efecto que producen los recocidos simulados sobre sistemas de distinto tamaño.

En este sentido hemos realizado una especie de recocido sobre varias estructuras amorfas construidas según el procedimiento antes descrito.

Llamamos recocido a un proceso en el cual la energía cinética del sistema evoluciona como se muestra en la figura 4.7. En la primera etapa el sistema es calentado incrementando las velocidades en un pequeño porcentaje ($\sim 2\%$) en cada paso hasta que KE alcanza un valor máximo de 0.15 eV/átomo. Luego KE se mantiene constante y, al completar 300 pasos, el sistema es enfriado reduciendo las velocidades en un 50% a cada paso.

Estudiamos el efecto de estos recocidos sobre estructuras de $N=20$ y 100 que representan al sistema $Zr_{70} Cu_{30}$ y también sobre estructuras con un solo tipo de átomos para $N=20, 50$ y 80. En el primer caso comprobamos una variación del 1% en U para $N=100$ y ningún efecto apreciable en las estructuras con 20 átomos. En el caso de las estructuras con un solo constituyente tampoco se encontró variación apreciable con $N=20$, mientras que en $N=50$ y 80 las variaciones en U fueron de 0.46 y 0.62% respectivamente. Por otro lado, los desplazamientos atómicos totales promedio fueron de 0.05Å para $N=20$ y 0.55Å para $N=50$ y 0.58Å para $N=80$.

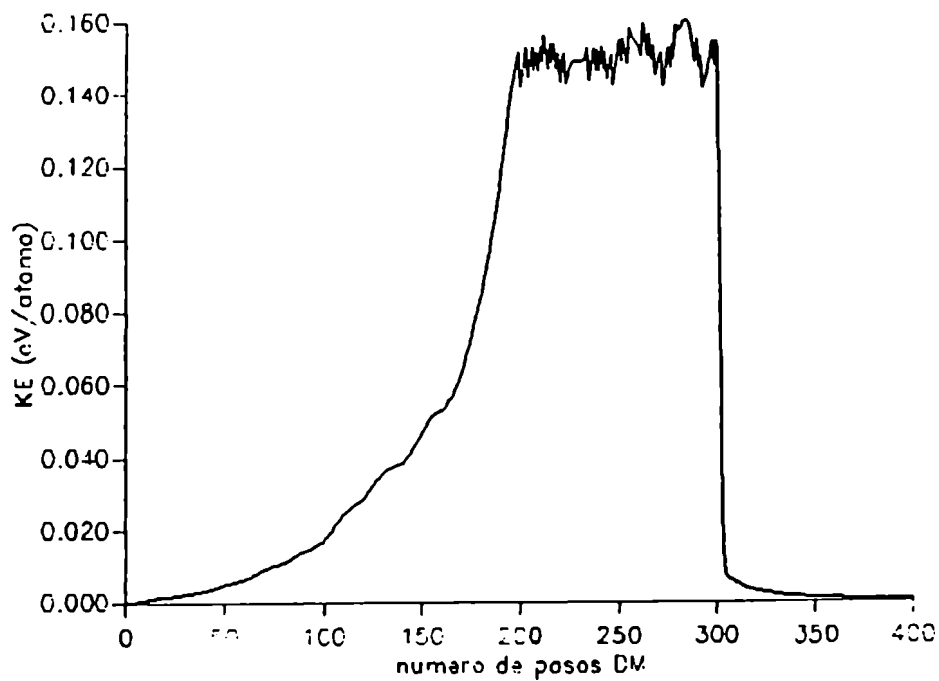


Figura 4.7: KE en proceso de recocido.

Estos resultados indican que en sistemas muy pequeños el recocido no es efectivo para pasar de un mínimo local a otro cercano. En los casos con $N=20$ se puede considerar, teniendo en cuenta lo insignificante de los desplazamientos, que el sistema sigue en el mínimo local en que se encontraba inicialmente. Interpretamos este comportamiento como un indicio de que las barreras de potencial entre mínimos locales son mayores en los sistemas pequeños debido a la mayor influencia de las condiciones de borde. (Las correlaciones entre los movimientos atómicos aumentan debido a las condiciones periódicas de borde).

5 Caracterización de estructuras amorfas

5.1 Funciones de distribución de pares

Los experimentos de difracción de rayos X permiten acceder directamente a funciones de distribución que dan información sobre la probabilidad de encontrar dos átomos separados a una cierta distancia.

Existen varias definiciones para las funciones de distribución que son distintas maneras de presentar la misma información. Es así que tenemos (Cargill, 1975)

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (\text{función de distribución radial})$$

$$g(r) = \rho(r)/\rho_0 \quad (\text{función de correlación de pares})$$

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \quad (\text{función de distribución radial reducida})$$

Donde $\rho_0 = N/V$ es la densidad media (número de átomos por unidad de volumen) y $\rho(r)$ esta dada por

$$\rho(r) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \delta[\vec{r} - (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] - \delta_{ij} \delta(\vec{r})$$

El comportamiento típico de estas funciones está esquematizado en la figura 5.1.1.

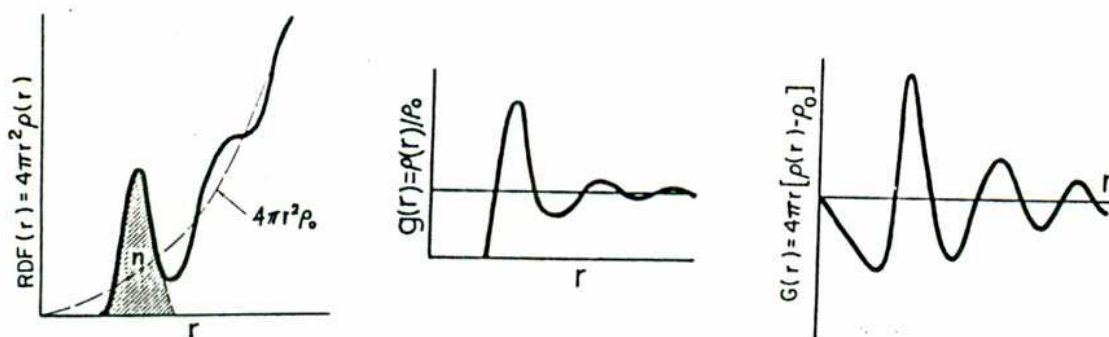


Figura 5.1.1

Se observa que estas funciones son nulas para valores pequeños de r , lo cual es una manifestación de la parte repulsiva del potencial interatómico. La existencia de un primer pico bien definido en las funciones de distribución indica cierto grado de "orden topológico". Decimos que este orden es de corto alcance ya que en general, la definición se pierde hacia el tercer o cuarto pico.

El área bajo el primer pico en RDF puede asociarse directamente con el número de coordinación promedio en la estructura. En general se suele considerar que la región de primeros vecinos está delimitada por la posición del primer mínimo en $g(r)$ ó RDF(r). (Llamamos a este valor R_{pv}).

Para el caso de aleaciones se definen funciones de distribución parciales para cada uno de los distintos pares de átomos constituyentes ($g_{\alpha\beta}$) mediante la expresión (Waseda,1984):

$$\rho_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha}\rho_0 g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_i^{N_{\alpha}} \sum_j^{N_{\beta}} \delta\{\vec{r} - (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} - \delta_{ij} \delta(\vec{r}) \quad (5.1.1)$$

donde c_{α} es la concentración y N_{α} el número de átomos de tipo α en el volumen V . De esta definición resulta $g_{\alpha\beta}(r) = g_{\beta\alpha}(r)$. Además, debido a la falta de orden de largo alcance tanto en líquidos como amorfos, se tiene $g_{\alpha\beta}(r) \rightarrow c_{\alpha}\rho_0$ y $g_{\beta\alpha}(r) \rightarrow 1$ para $r \rightarrow \infty$. Por lo tanto las características principales de las funciones de distribución parciales son muy similares a las de la $g(r)$ total.

Las funciones de distribución parciales son la información más completa que puede obtenerse a partir de experimentos de difracción. Sin embargo, resulta extremadamente laborioso obtenerlas ya que se requiere de por lo menos tres experimentos (para aleaciones binarias) en las que los factores de dispersión atómicos son modificados sin modificar las funciones de distribución (Waseda, 1984). Existen varias técnicas para lograrlo. Por ejemplo, utilizando difracción de neutrones se puede sustituir uno de los componentes de la aleación por diferentes isótopos del mismo elemento. La suposición básica implícita en esta técnica es que la estructura permanece inalterada con el reemplazo isotópico.

A partir de las $g_{\alpha\beta}(r)$ se pueden definir números de coordinación parciales $Z_{\alpha\beta}$

$$Z_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_0 c_{\alpha} \int_0^{R_{pv}} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (5.1.2)$$

$Z_{\alpha\beta}$ es el número medio de primeros vecinos de tipo β para átomos de tipo α . Se puede ver que $C_B Z_{AB} = C_A Z_{BA}$.

Resulta evidente que la definición 5.1.2 de los $Z_{\alpha\beta}$ es un tanto arbitraria debido a cierta imprecisión en la definición de R_{pv} . Sin embargo, es de esperar que los $Z_{\alpha\beta}$ no sean sensibles a pequeñas modificaciones en R_{pv} por lo cual

esto no afectará observaciones de tipo cualitativo. En cualquier caso, la arbitrariedad en la definición de los primeros vecinos de cada átomo puede eliminarse recurriendo a la construcción de Voronoi, como veremos en la subsección siguiente.

En la tabla 5.1.1 presentamos los números de coordinación promedio obtenidos para las estructuras amorfas $Zr_{1-x}Cu_x$ ($x = 30, 50, 70$) así como la posición del primer máximo en la $g_{\alpha\beta}(r)$ correspondiente ($R_1^{\alpha\beta}$). Se incluye además el número de coordinación medio separado por especie $Z_\alpha = \sum_\beta Z_{\alpha\beta}$

x	Z_{CuCu}	Z_{CuZr}	Z_{ZrZr}	R_1^{CuCu}	R_1^{CuZr}	R_1^{ZrZr}	Z_{Zr}	Z_{Cu}
0.3	3.00	7.97	9.06	2.47	2.80	3.10	13.90	12.33
0.5	5.20	6.26	6.96	2.48	2.84	3.15	13.22	11.46
0.7	8.17	4.16	4.20	2.47	2.83	3.12	12.47	10.97

Tabla 5.1.1

Observamos que, para una dada concentración, la coordinación de los átomos de Zr es siempre mayor que los de Cu: los átomos de Zr al tener mayor volumen pueden rodearse de más vecinos. Asimismo, al aumentar la concentración de Cu, se reducen tanto Z_{Zr} como Z_{Cu} . Por otro lado, vemos que la coordinación promedio se encuentra siempre entre 12 y 13, lo que da una idea de lo compacto de estas estructuras. Las distancias medias no varían sensiblemente con la concentración.

Estos hechos, fácilmente explicables en base a consideraciones geométricas, constituyen la caracterización básica de nuestras estructuras amorfas.

Podemos comparar las funciones de distribución obtenidas con algunos resultados experimentales disponibles. En primer lugar, comparamos la función de distribución total de $Zr_{70}Cu_{30}$ con la obtenida por Samwer et al.(1984), para $Zr_{76}Cu_{24}$ amorfo (figura 5.1.2). Es importante indicar que las muestras utilizadas por Samwer et al, fueron obtenidas por "sputtering" ya que esta concentración no es alcanzable por técnicas de enfriamiento a partir del líquido.

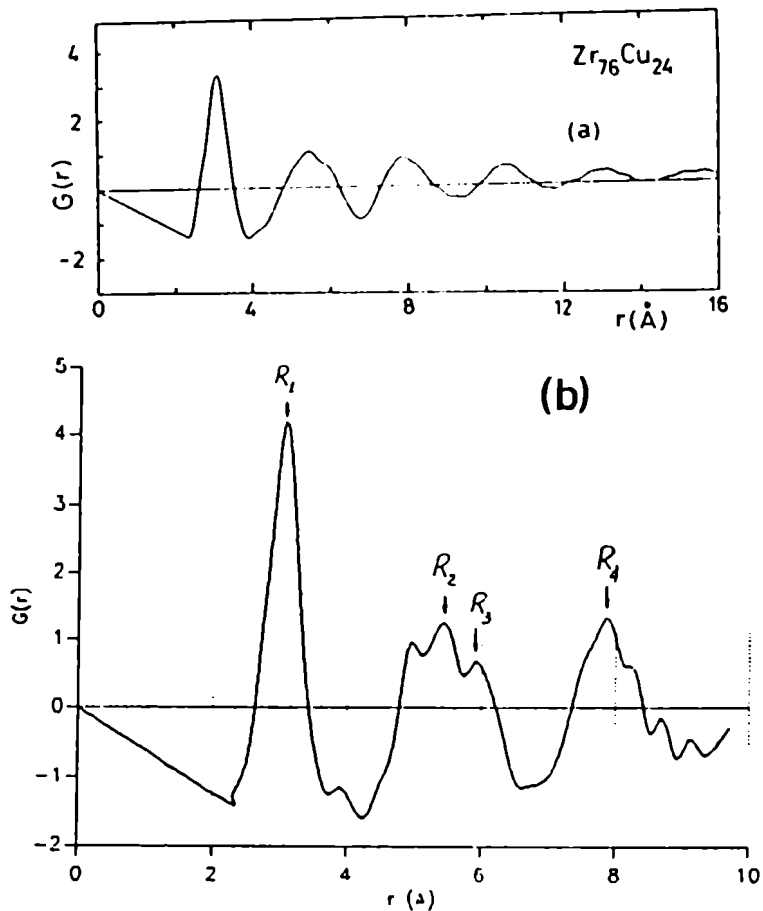


Figura 5.1.2: Función de distribución total: a) resultados de Samwer et al. para $Zr_{76}Cu_{24}$. y b) modelo para $Zr_{70}Cu_{30}$

Se observa un acuerdo muy satisfactorio con relación a la posición de los picos. Si calculamos los cocientes entre las posiciones de los máximos (señalados en la figura) en nuestro modelo obtenemos:

$$R_2/R_1 = 1.76 \quad R_3/R_1 = 1.90 \quad R_4/R_1 = 2.55$$

mientras que los valores obtenidos por Samwer son:

$$R_2/R_1 = 1.75 \quad R_3/R_1 = 1.89 \quad R_4/R_1 = 2.51$$

Es importante señalar que el acuerdo logrado con este modelo es muy superior al que se logra con los DRPHS, como el construido por Finney (1970). En particular, el desdoblamiento del segundo pico aparece invertido en los modelos de DRPHS y las posiciones de los picos que se obtienen son:

$$R_2/R_1 = 1.73 \quad R_3/R_1 = 1.99 \quad R_4/R_1 = 2.65$$

Otra información interesante dada por Samwer et al. es la que concierne al efecto de tratamientos térmicos: La densidad, que en la muestra recién preparada era de 6.80 g/cm^3 aumenta aunque muy levemente (pasa a 6.82 g/cm^3) con recocidos a 200°C . Por otro lado, encuentran un leve aumento en el

número de coordinación promedio y en R_1 que da la posición del primer pico en $G(r)$.

Nosotros observamos que estos cambios son similares, si despreciamos la variación en la densidad, a los que experimentan las estructuras amorfas modelo, durante el proceso de relajación. Como ejemplo en la fig. 5.1.3 mostramos el primer pico en $g(r)$ para dos configuraciones atómicas de la aleación $Zr_{70}Cu_{30}$ con distinto grado de relajación (una tiene ~ 500 pasos de DM y la otra ~ 1000).

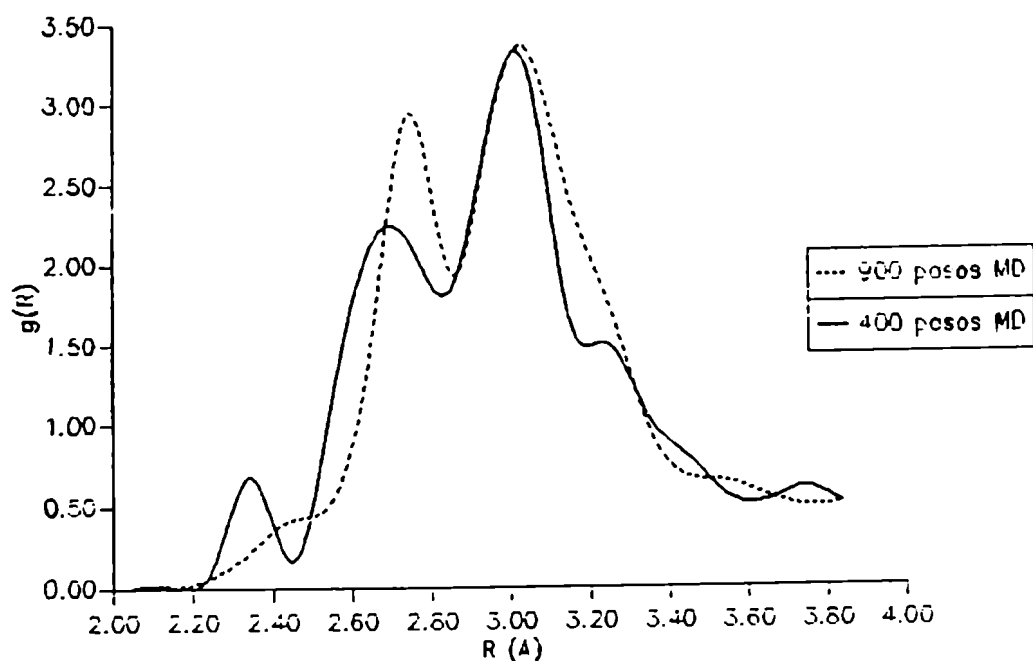


Figura 5.1.3: Primer pico en $g(r)$ ampliado para dos configuraciones de $Zr_{70}Cu_{30}$ con distinto grado de relajación.

En este caso $g(r)$ fue calculada con mayor resolución, lo que permite apreciar los tres picos correspondientes a las $g(r)$ parciales. Se puede comprobar que el proceso de relajación produce los siguientes cambios en la estructura:

- a) Aumenta el número de coordinación promedio
- b) Aumentan las distancias promedio de primeros vecinos
- c) Reduce el ancho de la distribución alrededor del pico de primeros vecinos.

El punto b) es una consecuencia de mantener constante la densidad, ya que en este caso, al aumentar el número de coordinación deben aumentar las distancias en promedio. El punto c) indica que se produce un aumento de orden topológico de corto alcance lo cual constituye una característica general del fenómeno de relajación estructural (Egami, 1978; Gibbs y Hygate, 1986). Por estas razones hemos considerado que estos cambios en la estructura constituyen un modelo adecuado para representar la relajación estructural real en amorfos.

En estas ideas se basa el estudio que hemos realizado sobre el efecto de la relajación en las propiedades electrónicas (Levy Yeyati y Weissmann, 1986), que describimos en la tercera parte.

Un segundo experimento con el cual podemos comparar nuestras funciones de distribución es el realizado por T.Kudo et al. (1978). Ellos han conseguido obtener las funciones de distribución parciales G_{ij} para $\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$ amorfo mediante difracción de neutrones, a partir de la técnica de reemplazo isotópico antes mencionada. Sus resultados y los nuestros para $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ se muestran en la figura 5.1.4. Las posiciones del primer pico en $G_{ij}(r)$ dada por Kudo et al., son 2.65, 2.80 y 3.15 Å mientras que nosotros obtenemos 2.45, 2.85 y 3.15 Å para Cu-Cu, Cu-Zr y Zr-Zr respectivamente. A pesar del pequeño desacuerdo en $R_1^{\text{Cu-Cu}}$, la forma cualitativa de las funciones $G_{ij}(r)$ es bien reproducida por nuestro modelo, en particular el desdoblamiento del pico de segundos vecinos. Debe notarse que existe un mayor ruido en las funciones de distribución parciales que en las totales (fig. 5.1.2) debido al menor número de átomos que pueden considerarse en la estadística.

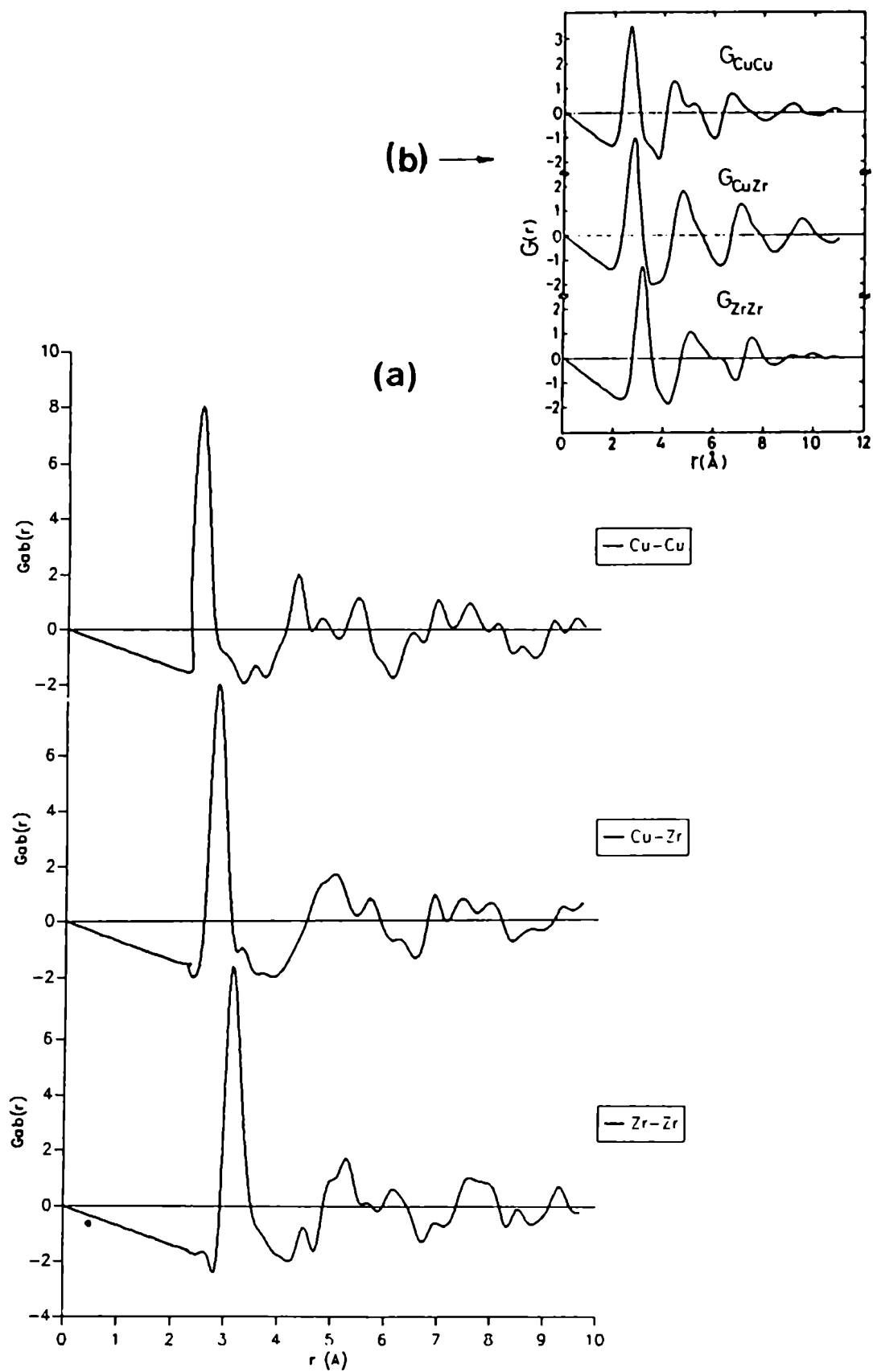


Figura 5.1.4: Funciones de distribución parciales $g_{\alpha\beta}(r)$: a) modelo para $Zr_{50}Cu_{50}$ y b) resultados de Kudo et al. para $Zr_{43}Cu_{57}$.

5.2 Poliedros de Voronoi

Las funciones de distribución dan sólo información sobre la estructura proyectada sobre una dimensión. Para el análisis de la organización atómica de corto alcance la construcción de Voronoi provee una herramienta más eficaz.

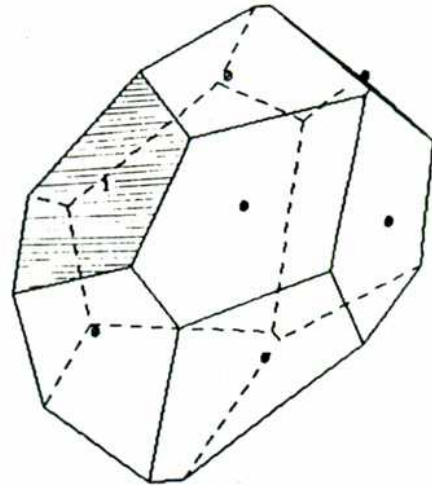
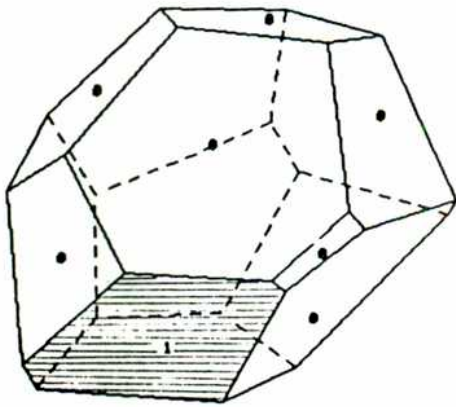
El poliedro de Voronoi asociado a un dado átomo i , en una estructura formada por N átomos, se define como aquella región del espacio que contiene todos los puntos más próximos al átomo i que a cualquier otro. Por lo tanto, las superficies limitantes son planos perpendiculares a los vectores $\vec{R}_i - \vec{R}_j$ por sus puntos medios. La intersección de estos planos determinan los lados y vértices del poliedro.

Cada poliedro contiene información suficiente para describir completamente la vecindad del átomo central asociado.

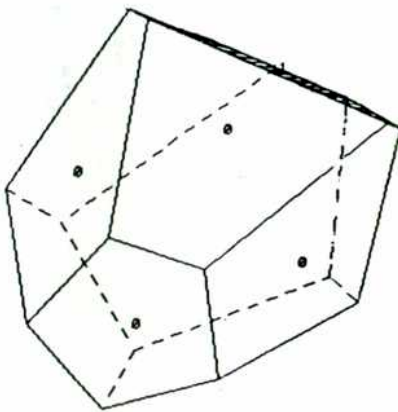
Esta partición del espacio es una herramienta geométrica que se utiliza para investigar una gran variedad de sistemas no cristalinos como líquidos (Bernal 1964), distribución de materia estelar (Kiang 1966), crecimiento de grano en metales (Meijering 1953), etc.. La metodología tradicionalmente empleada en el análisis de la construcción de Voronoi consiste en realizar una estadística de distintas características de los poliedros, tales como volumen, superficie, número de lados por cara, número de vértices, etc.. Este análisis es cualitativo y tiene mayor sentido cuando se comparan distintas estructuras.

Para obtener los poliedros de Voronoi asociados a nuestras estructuras amorfas modelo hemos utilizado un procedimiento sugerido por Finney (1978) que describimos en el Apéndice I.

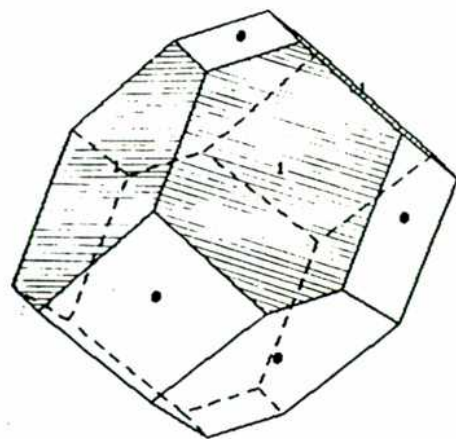
Poliedros típicos que resultan se muestran en la figura 5.2.1 junto al correspondiente al Zr en el compuesto cristalino Zr_2Cu (cuya estructura es tetragonal centrada). Resulta claro que los poliedros en la estructura amorfa se apartan de la regularidad observada en el caso cristalino.



Sitios de *Zr* en $\alpha - Zr_{70}Cu_{30}$



Sitio de *Cu* en $\alpha - Zr_{70}Cu_{30}$



Sitio de *Zr* en $c - Zr_2Cu$

Figura 5.2.1

Podemos utilizar los poliedros para una definición alternativa de los vecinos de cada átomo. En esta definición cada cara corresponde a un vecino. Las distribuciones de los poliedros según el número de caras, obtenidas para las estructuras amorfas construidas se presentan en la siguiente tabla.

n° de caras	x=30		x=50		x=70	
	Cu	Zr	Cu	Zr	Cu	Zr
10	.13	.0	.0	.0	.0	.0
11	.07	.0	.08	.0	.03	.0
12	.27	.01	.46	.0	.24	.0
13	.37	.06	.32	.0	.50	.0
14	.10	.37	.10	.22	.40	.13
15	.03	.36	.04	.38	.12	.27
16	.03	.14	.0	.28	.0	.23
17	.0	.04	.0	.1	.0	.17
18	.0	.01	.0	.02	.0	.20

Vemos que el número de caras más probable se encuentra entre 12 y 13 para Cu y entre 14 y 16 para Zr. Siempre se encuentran también unos pocos poliedros con un número de caras excepcionalmente alto (mayor que 17) que se producen debido a vecinos distantes, cuyas caras asociadas tienen un área pequeña. En promedio, el número de caras está en proporción lineal con el volumen del poliedro.

El análisis basado en el volumen y número de caras de los poliedros brinda una información cualitativamente similar a la que se obtiene a partir de las funciones de distribución, presentadas en la sección anterior. Existe, en cambio, otro tipo de información que se puede extraer mediante la construcción de Voronoi.

En primer lugar nos referimos a la distribución del espacio vacío en la estructura. Es fácil ver que los vértices de los poliedros de Voronoi constituyen los centros geométricos del espacio vacío entre las partículas. Como indicamos en el apéndice I, la definición del poliedro implica que un vértice equidista de los cuatro centros (o sitios) asociados. Algunos autores (Ruff et al. 1985) han utilizado esta propiedad para definir vacancias en un líquido demostrando que existen cavidades en argón líquido que pueden alojar una partícula. En nuestro caso utilizamos esta idea para obtener nueva información sobre los cambios en la estructura, debidos al proceso de relajación. El histograma de la figura 5.2.2

muestra la distribución de los tamaños de las cavidades en dos configuraciones de la estructura de $Zr_{70}Cu_{30}$ con distinto grado de relajación.

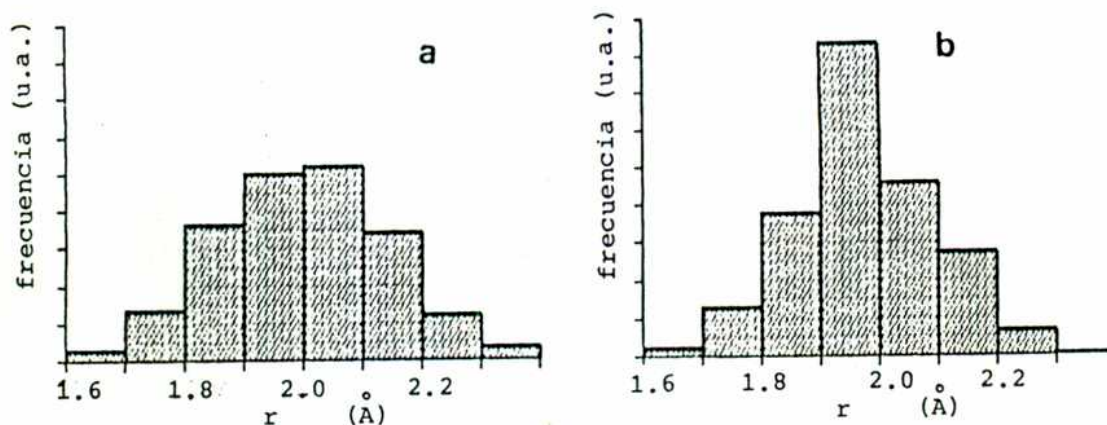


Figura 5.2.2: Distribución de los tamaños de las cavidades para dos configuraciones de $Zr_{70}Cu_{30}$ amorfo: a) 400 pasos de DM y b) 900 pasos DM.

Podemos deducir de este gráfico que, en nuestras estructuras, no existen cavidades suficientemente grandes como para alojar un átomo de los más pequeños. Estos se pueden considerar de un tamaño de aproximadamente 2.5Å mientras que las cavidades más grandes observadas son de 2.35Å . Encontramos que el proceso de relajación tiende a reducir el tamaño de las cavidades y, en consecuencia, produce una mayor homogeneización de la estructura.

Por otra parte, resulta interesante analizar la construcción Voronoi en el marco de una teoría elaborada por D. Nelson para describir la geometría del estado amorfo. Esta teoría (Nelson, 1983) se basa en la idea de frustración, que está a su vez relacionada con la dificultad de lograr un empaquetamiento denso de tetraedros. El tetraedro es la forma de mínima energía para un grupo de cuatro átomos (suponiendo que no existe un enlace direccional). La frustración se torna evidente cuando veinte tetraedros se juntan para formar un icosaedro de 13 átomos, ya que la distancia entre los átomos en la superficie del icosaedro es 5% mayor que la distancia al átomo central. Por lo tanto, los átomos de la superficie están frustrados pues no pueden ubicarse en el mínimo de las interacciones de pares. Sin embargo, los tetraedros pueden ser empaquetados sin frustración sobre la superficie (tridimensional) de una esfera en un espacio de cuatro dimensiones. Cada partícula en este arreglo finito tiene coordinación icosaédrica pero sin la distorsión del 5% característica del espacio tridimensional euclidiano.

En la teoría de Nelson, los vidrios metálicos se consideran como estados defectuosos respecto de este orden icosaédrico ideal. Los defectos se pueden definir entonces como líneas de disclinaciones en las que la coordinación se aparta de la icosaédrica. De esta manera, existe un exceso de defectos intrínseco debido a la diferencia de curvatura entre el espacio ideal S3 y el espacio tridimensional ordinario.

Como señala Nelson, los defectos en estructuras amorfas obtenidas por simulación se pueden visualizar a través de la construcción de Voronoi. Es fácil ver que el número de lados en una cara de un polígono es el mismo que el número de tetraedros alrededor de la unión bisectada por dicha cara (cada tetraedro está formado por los cuatro átomos que definen un vértice). A cada unión se le asigna una disclinación positiva, nula o negativa, según cual sea su entorno local. Las uniones de disclinación nula son las que están rodeadas de cinco tetraedros (caras de cinco lados) por analogía con el empaquetamiento ideal en S3. Las disclinaciones positivas y negativas se asocian a uniones rodeadas de seis y cuatro tetraedros respectivamente.

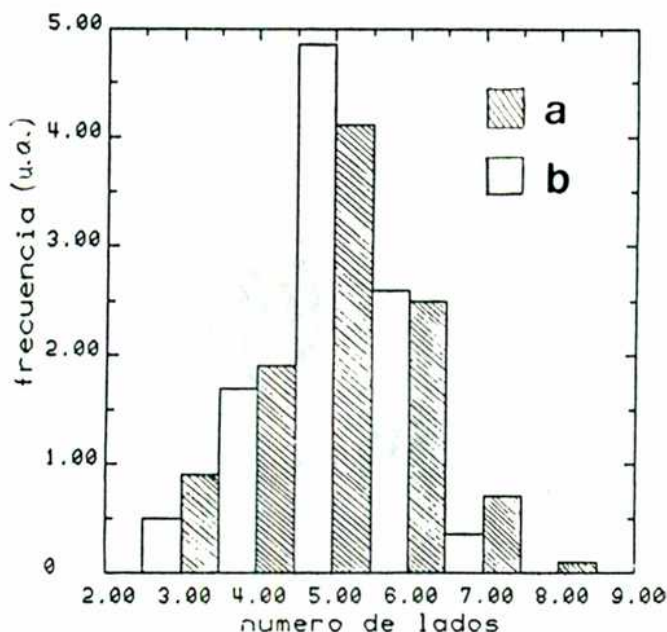


Figura 5.2.3: Distribución de caras según el número de lados para las mismas dos configuraciones de la figura 5.2.3.

El histograma de la figura 5.2.3 muestra la distribución según el número de lados en las caras de los poliedros, para una de nuestras estructuras amorfas. Se observa que las caras de cinco lados dominan y que existen siempre más caras con seis lados que con cuatro lados. En el esquema de Nelson, esto sería una

manifestación del exceso de defectos característico del espacio ordinario. Observamos también que el proceso de relajación produce un aumento del número de caras de cinco lados a expensas del número de uniones defectuosas. Estas observaciones indican que la definición de defectos propuesta es bastante consistente.

Faltaría lograr además, una estimación del tamaño de estos defectos, que se obtendría siguiendo las líneas que unen uniones defectuosas. Sin embargo, el reducido tamaño de nuestras muestras impide una estimación confiable. Es más; estimaciones basadas en mediciones de corriente crítica en amorfos superconductores (Luzuriaga, 1987) indican que los defectos característicos deben ser del orden de $\approx 40\text{\AA}$, mientras que los sistemas considerados por nosotros son inferiores a los 13\AA (tomando como medida el lado del cubo central utilizado en las simulaciones de DM).

5.3 Caracterización del orden químico de corto alcance (OQCA)

Identificamos como orden químico de corto alcance a las correlaciones que existen entre átomos vecinos de distinto tipo en una aleación desordenada. Este tipo de orden se distingue claramente del orden topológico de corto alcance (OTCA), que implica correlaciones entre posiciones atómicas y no entre especies químicas.

No obstante, resulta en general difícil desvincular un tipo de orden del otro. Por ejemplo, cuando los átomos que constituyen la aleación son de tamaños bien distintos, cualquier simple sustitución que altere el orden químico afectará igualmente al orden topológico. El grado de OQCA en una aleación binaria $A_{1-x}B_x$ amorfa, puede ser estimado a partir de la determinación experimental de los números de coordinación parciales $Z_{ij}(i, j \equiv A, B)$.

Para evitar ambigüedades es necesario definir un parámetro de orden, lo cual es equivalente a definir el límite de completo desorden químico. En este sentido elegimos seguir la definición de Cargill y Spaepen (1981) que es ampliamente utilizada en la literatura. En primer lugar, ellos obtienen los números de coordinación parciales en el límite de completo desorden Z_{ij}^0 suponiendo fijos los números de coordinación totales Z_A y Z_B . El resultado que surge de maximizar la entropía de mezcla es:

$$Z_{ij}^0 = x_j Z_i Z_j / Z \quad (ij \equiv AA, AB, BA, BB) \quad (5.3.1)$$

Es importante señalar que en esta deducción se supone que los diferentes

arreglos que pueden lograrse alrededor de átomos de tipo A y de tipo B son independientes.

El parámetro de orden de Cargill y Spaepen mide el apartamiento de los Z_{ij} experimentales respecto de Z_{ij}^* , dado por:

$$\eta_{ij} = Z_{ij}/Z_{ij}^* - 1 \quad (5.3.2)$$

Debido a las relaciones existentes entre los distintos η_{ij} , basta considerar sólo uno de éstos para caracterizar completamente el OQCA, por ejemplo η_{AB} . Para desorden completo $\eta_{AB} = 0$; $\eta_{AB} > 0$ indica preferencia de pares AB vecinos y $\eta_{AB} < 0$ indica tendencia a la segregación.

En la aproximación de Cargill y Spaepen, el OQCA máximo se obtiene cuando los átomos de la especie minoritaria están completamente rodeados por la otra especie. De esta manera, $Z_{BA}^{MAX} = Z_B$ y por lo tanto:

$$\eta_{AB}^{MAX} = x_B Z_B / x_A Z_A \quad (x_A Z_A > x_B Z_B) \quad (5.3.3)$$

Esta expresión produce una sobre-estimación del OQCA máximo en estructuras densamente empaquetadas en el rango de composiciones $x_A \simeq x_B$, como consecuencia de la suposición de independencia en los entornos locales. Por ejemplo, en una red cúbica centrada en las caras con $x_A = x_B$, $Z_A = Z_B = Z$ la estructura ordenada (tetragonal) tiene $Z_{AB}^{MAX} = 2/3Z$ y por lo tanto, $\eta_{AB}^{MAX} = 1/3$, mientras que la expresión (5.3.3) da $\eta_{AB}^{MAX} = 1$. Los autores reconocen que los valores de η_{AB}^{MAX} dados por (5.3.3), serán muy grandes para el rango $1/3 < x_A < 2/3$.

Para determinar el grado de OQCA presente en las estructuras amorfas modelo, hemos calculado el parámetro η_{AB} en las configuraciones relajadas de $Zr_{1-x}Cu_x$ obteniendo 0.009, 0.020 y 0.035 para $x = .3, .5$ y $.7$ respectivamente. Estos resultados indican una casi completa ausencia de OQCA en las tres concentraciones.

Por otro lado, los resultados experimentales existentes sobre OQCA en aleaciones amorfas, basadas en Zr no son del todo concluyentes y, en algunos casos, contradictorios entre sí. Esto se debe a que, como mencionamos en la parte (a) de esta sección, los experimentos para extraer las funciones de correlación parciales son sutiles y, por lo general, las incertezas oscurecen el resultado. Un resumen de los resultados experimentales disponibles para los sistemas $Zr_{1-x}Ni_x$ y $Zr_{1-x}Cu_x$ se presenta en la tabla 5.3.1.

sistema	η	técnica	referencia
$Zr_{40}Cu_{60}$	0.26	EXAFS	Sadoc et al. 1984
$Zr_{43}Cu_{57}$	$-0.06 \pm .05$	Neutrones	Lamparter et al. 1983
$Zr_{43}Cu_{57}$	0.01	Neutrones	Kudo et al. 1978
$Zr_{50}Cu_{50}$	0.02	Rayos X	Chen and Waseda 1979
$Zr_{67}Cu_{33}$	-0.17	EXAFS	Sadoc et al. 1984
$Zr_{38}Ni_{64}$	0.150	Neutrones	Lefebre et al. 1985
$Zr_{38}Ni_{64}$	0.153	EXAFS	Sadoc et al. 1986
$Zr_{64}Ni_{36}$	0.026	Neutrones	Mizoguchi et al. 1987

Tabla 5.3.1

Como puede verse en la tabla, las mayores controversias aparecen con el sistema Zr-Cu, al cual algunos autores asignan alto grado de OQCA y otros se inclinan por una mezcla al azar de las especies. De todas maneras, los resultados sugieren que el OQCA puede variar con la concentración y, especialmente, ser distinto para Zr-Ni que para Zr-Cu.

Para estudiar este problema en forma teórica nos propusimos construir estructuras amorfas que contengan una mayor grado de OQCA que las ya descritas. El procedimiento utilizado con este fin, se presenta en la sección siguiente. Disponer de estructuras con distinto grado de OQCA nos permitirá luego estudiar su efecto sobre la estructura electrónica y, en última instancia, determinar si el OQCA se favorece energéticamente.

6 Construcción de estructuras con orden químico

Dos factores principales determinan la ausencia de OQCA en las estructuras construidas por nuestro procedimiento anterior: la elección de la configuración inicial y los potenciales utilizados para su relajación. Esto se entiende pues sólo puede lograrse una estructura final “ordenada” si el orden estaba presente en la configuración inicial y no fue eliminado en el proceso de relajación; o bien si los potenciales fueron diseñados para favorecer el orden químico. Son entonces éstos los factores que deben ser modificados.

Por otro lado, nuestra intención es introducir orden químico en las estructuras sin modificar, en lo posible, el orden topológico. Es decir, la densidad y las distancias medias entre vecinos deben mantenerse inalteradas para cada tipo de par, lo cual impone ciertas restricciones en las modificaciones a realizar en los potenciales. Una primera condición es que la posición del mínimo no cambie. La segunda es que la “dureza” del potencial cerca del mínimo no se modifique, para evitar excursiones mayores de los átomos. Si llamamos V_{ij}^{MOD} a los nuevos potenciales, las dos condiciones se verán satisfechas si tomamos:

$$V_{ij}^{MOD}(r) = A_{ij}V_{ij}(r') \quad \text{con} \quad r' = \frac{1}{\sqrt{A_{ij}}}(r - r_o^{ij}) + r_o^{ij}$$

donde r_o^{ij} es la posición del mínimo en $V_{ij}(r)$ y las constantes A_{ij} se eligen para favorecer la interacción entre átomos de tipo distinto. Se puede ver que en este caso se cumple:

$$\left. \frac{d^2 V_{ij}^{MOD}}{dr^2} \right|_{r_o^{ij}} = \left. \frac{d^2 V_{ij}}{dr^2} \right|_{r_o^{ij}}$$

por lo cual decimos que la “dureza” de los potenciales alrededor de r_o es la misma. Un conjunto de potenciales modificados se muestran en la figura 6.1 (comparar con la figura 3.1 anterior).

Para obtener una configuración inicial “ordenada” tomamos una distribución al azar obtenida por el procedimiento descrito en la sección 4., para luego intercambiar las especies atómicas, recorriendo todos los pares de tipo opuesto, hasta lograr un parámetro de OQCA máximo. Los valores de η_{AB} en las configuraciones así obtenidas, fueron típicamente de 0.25 para las tres concentraciones estudiadas, valor que puede considerarse como una estimación más realista de η_{AB}^{MAX} que la dada por la expresión (5.3.3).

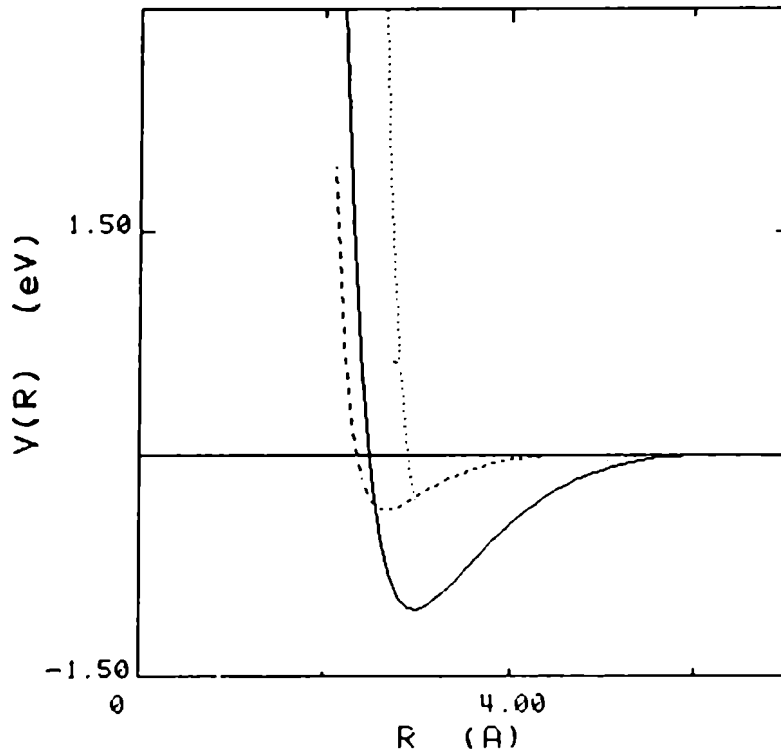


Figura 6.1: Potenciales modificados: Zr-Cu (línea llena), Cu-Cu (línea cortada) y Zr-Zr (línea punteada).

Luego de varias pruebas llegamos a la conclusión de que ninguna de las dos modificaciones produce, por sí sola, una estructura final químicamente “ordenada”. Si partimos de una configuración inicial “ordenada” y utilizamos los potenciales sin modificar, el proceso de relajación elimina la mayor parte del orden inicialmente presente. Por otro lado, los potenciales modificados no producen un ordenamiento apreciable partiendo de una configuración inicial al azar. Esta situación persiste incluso si la densidad se reduce como para permitir una mayor movilidad atómica.

En cambio, si partimos de una configuración ordenada, la mayor parte del orden inicial se mantiene al relajar con los potenciales modificados. Este ha sido el procedimiento utilizado para obtener estructuras con orden químico, de las cuales hemos construido tres ejemplos con $N=100$ para $Zr_{70}Cu_{30}$, $Zr_{50}Cu_{50}$ y $Zr_{30}Cu_{70}$; cuyas características se resumen en la tabla 6.1.

	estructuras sin orden			estructuras con orden		
	x=0.3	x=0.5	x=0.7	x=0,3	x = 0.5	x=0.7
δ (g/cm^3)	6.82	7.20	7.68	6.82	7.20	7.68
Z	12.02	12.34	12.80	11.84	12.44	12.94
Z _{CuCu}	3.0	5.2	8.17	1.3	4.04	7.40
Z _{CuZr}	7.97	6.26	4.16	9.13	7.32	4.89
Z _{ZrCu}	3.41	6.26	9.70	3.91	7.32	11.40
Z _{ZrZr}	9.06	6.96	4.20	8.51	6.20	3.07
η_{AB}	0.00	0.02	0.04	0.19	0.19	0.19

Tabla 6.1

Como puede verse en esta tabla, el número de coordinación total medio (Z) es prácticamente igual en las estructuras con y sin orden. Teniendo en cuenta los cambios en los números de coordinación parciales, podemos considerar que el incremento del orden químico consiste, en promedio, en cambiar la especie de uno de los vecinos en el entorno de cada átomo. El parámetro de orden logrado es $\simeq 20\%$ menor que el inicial, indicando que una parte del ordenamiento se pierde con el proceso de relajación.

Es importante destacar que el tipo de orden logrado no implica mayor uniformidad en los entornos locales. Por el contrario, como puede verse en la figura 6.2, las estructuras con orden presentan una dispersión mayor en la distancia entre vecinos de tipo opuesto, medida por el ancho del primer pico en $g_{ZrCu}(r)$.

En las funciones de distribución típicas de estas estructuras (fig.6.2) se puede ver que los pares de tipo opuesto tienen un peso dominante en el pico de primeros vecinos. La posición de los picos en las parciales no se modifica con respecto a las estructuras sin ordenamiento.

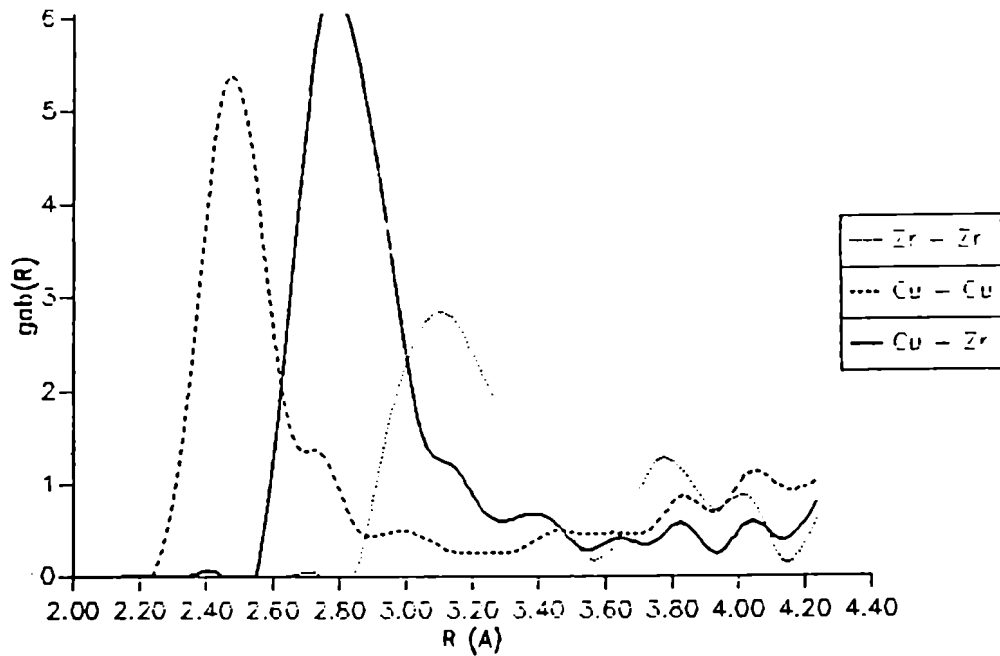


Figura 6.2: Primer pico en las funciones de distribución parciales correspondientes al modelo para $Zr_{30}Cu_{70}$ con OQCA.

Por otro lado, para comparar el grado de relajación de las estructuras con y sin orden calculamos la energía potencial por átomo, utilizando, en ambos casos, los potenciales sin modificar. Los valores obtenidos difieren en menos del 1% lo que indica que la introducción de orden químico con este procedimiento no tiene un costo de energía “repulsiva” apreciable. Podemos considerar que los dos casos representan mínimos locales de la misma energía para el sistema. Para llegar al mínimo ordenado fue necesario guiar al sistema a través del espacio de configuraciones para evitar otros mínimos que son, en su mayoría, desordenados.

Segunda Parte

**METODOS PARA DESCRIBIR
LA ESTRUCTURA ELECTRONICA
EN SISTEMAS AMORFOS METALICOS**

1 Introducción

Esta segunda parte de la tesis está dedicada a la revisión de métodos de aproximación y técnicas de cálculo que puedan ser útiles para la descripción de la estructura electrónica en sistemas amorfos metálicos. Bajo el nombre "estructura electrónica" sintetizamos un conjunto de propiedades que van desde la distribución de niveles de energía de un electrón (densidad de estados, DOS) hasta la distribución de carga electrónica alrededor de cada átomo.

La discusión estará basada implícitamente en la aproximación de Born-Oppenheimer, que congela los grados de libertad de los núcleos atómicos para simplificar el cálculo de los estados electrónicos. Asimismo, toda la información referida a las posiciones atómicas será extraída de los modelos estructurales construidos según se describe en la primera parte de la tesis.

No es difícil imaginar el nivel de complejidad que implica un cálculo de primeros principios en estos sistemas. La principal dificultad está en la imposibilidad, por tratarse de sistemas no-periódicos, de aplicar el teorema de Bloch que permitiría reducir el problema al de unos pocos átomos. En este sentido cabe mencionar que algunos autores (Moruzzi et al., 1983) han intentado representar sistemas amorfos por medio de compuestos cristalinos imaginarios, con unos pocos átomos por celda unidad, para poder entonces aplicar las técnicas de cálculo más precisas de la teoría de bandas. Creemos que, si bien parte de la información obtenida por estos cálculos puede ser útil como punto de partida para otros cálculos, esta idea no es satisfactoria pues se emplea mucho trabajo en definir con precisión una estructura de bandas que ciertamente no corresponde a un sistema amorfo. (Los sistemas cristalinos presentan singularidades en la densidad de estados asociados a transformaciones de simetría que no deben existir en el estado amorfo).

Otras dificultades surgen por tratarse de sistemas formados por metales de transición, para los cuales falla una aproximación sencilla de electrones casi libres basada en la teoría de pseudopotenciales. Por el contrario, fenomenológicamente se encuentra que estos sistemas se describen correctamente postulando la existencia de una banda de electrones fuertemente ligados (Friedel, 1969) que da lugar al modelo de enlaces fuertes también llamado método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Este modelo sólo es de utilidad práctica en su versión parametrizada, lo que le quita la unidad conceptual propia de un método "ab-initio".

Sin embargo, recientes desarrollos teóricos basados en las ideas del método de orbitales "muffin-tin" (LMTO) han permitido encontrar leyes de escala para los parámetros del modelo correspondientes a metales de transición, que relacionan estos parámetros con propiedades atómicas elementales. Describimos los

detalles de esta parametrización en las secciones 2.2 y 2.3.

Nos ocupamos luego de presentar y ejemplificar las distintas técnicas de cálculo que permiten tratar sistemas con desorden topológico y sustitucional. Estas pueden clasificarse en dos grandes grupos:

1. Técnicas del espacio real (sección 3)
2. Técnicas de campo promedio (sección 4)

Las primeras requieren de una configuración atómica modelo y entre ellas se encuentran el método de recurrencia (sección 3.1) y la técnica de diagonalización directa (sección 3.2) que son útiles cuando se estudian propiedades locales para las cuales las fluctuaciones sobre sitios diferentes son importantes. En cambio, las técnicas de campo promedio sólo permiten obtener propiedades medias y no requieren una información completa sobre la estructura atómica. Existen varias teorías que difieren en la manera de aproximar los promedios, algunas de las cuales se describen en las secciones 4.1 y 4.2.

2 En busca de un hamiltoniano

Los sistemas que nos interesan están formados por metales de transición. Estos se caracterizan por tener una capa d incompleta y se ubican en la tabla periódica formando tres series: $3d$ (Ti a Cu), $4d$ (Zr a Pd) y $5d$ (Hf a Pt). El fuerte carácter d de sus estados de valencia es lo que determina la similitud de sus propiedades físicas, tales como energía de cohesión, temperatura de fusión y constantes elásticas que evolucionan en forma parabólica a lo largo de cada serie (Friedel, 1969). Estas propiedades básicas se pueden comprender a partir del modelo de Mott-Slater (Mott y Jones, 1958) para la estructura electrónica de estos materiales. Este consiste en una banda estrecha ($5 \sim 10\text{eV}$) proveniente de los orbitales nd , con una alta densidad de estados, dentro de la cual se ubica el nivel de Fermi y una banda proveniente de los orbitales $(n+1)s$ que se extiende sobre un intervalo mayor de energía (figura 2.1)

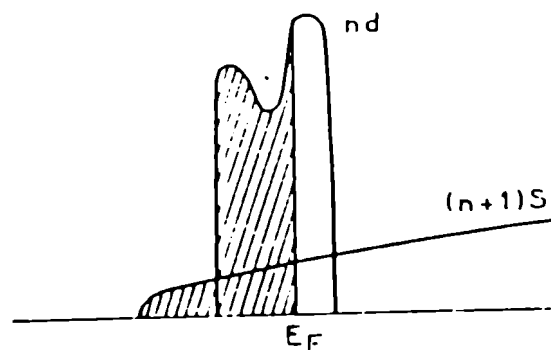


Figura 2.1: Modelo de Mott-Slater para metales de transición.

En primera aproximación es posible despreciar la hibridación entre las dos bandas y tratarlas en forma separada. Muchas propiedades estáticas de sistemas de metales de transición han sido explicadas considerando sólo la banda d (Gautier et al., 1975). Por otro lado, la hibridación $s-d$ puede ser relevante para estudiar propiedades de transporte (Gallager y Grieg, 1982) y en estos casos, puede incluirse mediante un tratamiento perturbativo (Nguyen Manh et al., 1987).

Debido al escaso recubrimiento entre orbitales nd localizados en átomos vecinos, los estados electrónicos en la banda nd son especialmente aptos para ser descriptos como combinación lineal de orbitales atómicos. Esta aproximación, que también se conoce como modelo de enlaces fuertes es la que describimos a continuación.

2.1 El método LCAO

La idea de utilizar una base atómica para desarrollar los estados electrónicos en un sólido es muy antigua (fue utilizada por Bloch en 1928) pero recién adquirió una forma práctica con el trabajo de Slater y Koster en 1954. En la aproximación LCAO los estados de un electrón se expresan como:

$$|\Psi\rangle = \sum_{j\alpha} a_{j\alpha} |\phi_{j\alpha}\rangle \quad (2.1.1)$$

donde $|\phi_{j\alpha}\rangle$ es un orbital atómico del tipo α localizado alrededor del sitio j . En general los $|\phi_{j\alpha}\rangle$ se consideran ortogonales entre sí. Una base mínima sólo incluye los orbitales α ocupados en el estado fundamental del átomo. Los coeficientes $a_{j\alpha}$ se determinan luego utilizando el teorema variacional de Ritz, por la ecuación

$$\sum_{l\beta} \langle \phi_{j\alpha} | H | \phi_{l\beta} \rangle a_{l\beta} = E a_{j\alpha} \quad (2.1.2)$$

donde H es el hamiltoniano de un electrón en el sólido.

Debemos distinguir desde un principio entre el método LCAO “ab-initio” en el que los elementos de matriz $\langle \phi_{j\alpha} | H | \phi_{l\beta} \rangle$ se calculan explícitamente a partir de las funciones de onda atómicas, y el método LCAO “parametrizado”. Es esta última versión la que nos interesa y que fuera introducida por Slater y Koster (1954) como un esquema de interpolación en conexión con cálculos más exactos.

En aquella época los métodos más sofisticados (ondas planas aumentadas (APW) o bien el esquema de Kohn, Korringa y Rostoker (KKR)) sólo se utilizaban para calcular en puntos de alta simetría en el espacio recíproco debido a las dificultades computacionales. La idea de la interpolación es calcular en puntos \vec{k} intermedios utilizando LCAO, para lo cual los elementos de matriz $\langle \phi_{j\alpha} | H | \phi_{l\beta} \rangle$ deben ajustarse en base a los resultados conocidos. El número de parámetros a determinar se ve reducido por las simetrías propias del cristal que relacionan distintos elementos de matriz y considerando no nulos sólo aquellos elementos que unen sitios vecinos.

Sin embargo, los parámetros así obtenidos no son transferibles de un sistema a otro pues dependen de la estructura cristalina. Para evitarlo es necesario hacer algunas hipótesis adicionales:

1. Considerar el potencial total $V(r)$ que siente el electrón como una superposición de potenciales esféricamente simétricos alrededor de cada átomo

$$V(r) = \sum_j v(|\vec{r} - \vec{R}_j|)$$

2. Despreciar las integrales de tres centros, es decir del tipo

$$\langle \phi_{l\alpha} | v(|\vec{r} - \vec{R}_m|) | \phi_{n\beta} \rangle \quad \text{con } l \neq n \neq m$$

Con estas hipótesis las integrales que restan son similares a las que aparecen en el problema de una molécula diatómica.

Antes de proseguir la discusión es conveniente clasificar los parámetros asociados a los elementos de matriz $\langle \phi_{j\alpha} | H | \phi_{j\beta} \rangle$ en tres grupos:

1. $\langle \phi_{j\alpha} | (T + v_j) | \phi_{j\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \epsilon_j^\alpha$ donde T es el operador de energía cinética. ϵ_j^α se puede identificar como el nivel atómico o energía del orbital α en el átomo libre (por ejemplo en la aproximación Hartree-Fock).
2. $\langle \phi_{j\alpha} | \sum_{l \neq j} v_l | \phi_{j\beta} \rangle = C_j^{\alpha\beta}$ que se conocen como integrales de campo cristalino.
3. $\langle \phi_{j\alpha} | (v_j + v_l) | \phi_{l\beta} \rangle = t_{jl}^{\alpha\beta}$ llamadas integrales de salto.

Las integrales de salto $t_{jl}^{\alpha\beta}$ entre dos sitios j, l fijos forman una matriz cuya dimensión es igual al número de orbitales por sitio considerados (5 si sólo se consideran orbitales d y 9 para s, p y d).

Las integrales de campo cristalino producen un desdoblamiento del nivel atómico según el número cuántico azimutal (m) de los orbitales con el mismo impulso angular (l). Este desdoblamiento es en general muy pequeño comparado con el ancho de banda y puede despreciarse.

Si los orbitales en dos sitios se definen tomando al eje $\vec{R}_j - \vec{R}_l$ como eje z , por razones de simetría los únicos elementos de matriz no nulos son aquellos entre orbitales con el mismo número cuántico azimutal (m). Por ejemplo, tomando en cuenta sólo orbitales d quedan entonces tres integrales no nulas que se conocen como $V_{dd\sigma}, V_{dd\pi}, V_{dd\delta}$ (aquí σ, π, δ indican $m = 0, 1, 2$). Estas corresponden a la situación representada en la figura 2.1.1.

Resulta claro que es imposible elegir un sistema de referencia tal que el eje z coincida con la dirección $\vec{R}_j - \vec{R}_l$ para cualquier par de sitios. Es necesario entonces expresar los orbitales definidos según el eje local $\vec{R}_j - \vec{R}_l$ en función de una base equivalente definida según un sistema de referencia externo y expresar los elementos de matriz en esta base de función de las integrales $V_{dd\sigma}, V_{dd\pi}, V_{dd\delta}$. La única información necesaria para hacerlo está en los cosenos directores del eje $\vec{R}_j - \vec{R}_l$ respecto del sistema externo. Las expresiones que resultan para una base con orbitales s, p y d fueron tabuladas por Slater and Koster (1954).

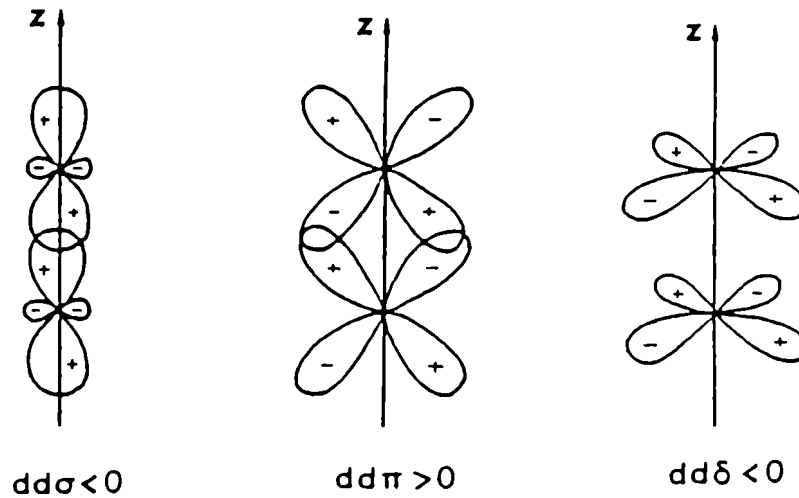


Figura 2.1.1: Representación esquemática de los parámetros de Slater y Koster.

2.2 Aproximaciones y parámetros para metales de transición

El método LCAO cobró mayor interés, no ya como método de interpolación sino como punto de partida para estudiar propiedades electrónicas en sistemas no periódicos a partir del desarrollo de las técnicas de espacio real impulsado por Friedel (Friedel et al., 1964) y Haydock, Heine y Kelly (1972). Como dijéramos, el estudio de la estructura electrónica de sistemas desordenados requiere de un hamiltoniano sencillo que permita la utilización de técnicas no muy costosas (desde el punto de vista computacional) para obtener resultados y, por otro lado, que describa correctamente propiedades de materiales reales. Estos objetivos parecen hoy estar satisfechos para muchos sistemas por el modelo de enlaces fuertes.

En el caso de metales de transición el esquema de parametrización se ha simplificado notablemente en base a leyes de escalas encontradas a través de distintas teorías. Con sólo observar las bandas de los materiales puros calculados por métodos como APW o KKR (Matheiss, 1964; Moruzzi, 1977) se encuentra que son muy similares para una misma estructura. Esto sugiere que hay solamente dos parámetros independientes importantes: el ancho y la posición del centro de la banda d respecto del fondo de la banda s .

La idea de banda canónica surge naturalmente en el formalismo LMTO-ASA (Atomic Sphere Approximation) (Skriver, 1984). En este las celdas de Wigner-Seitz que contienen a cada átomo se reemplazan por esferas de igual

volumen y se desprecia el espacio intersticial. El potencial se supone esférico en el interior de cada celda. Se construyen luego orbitales “muffin-tin” que son solución de la ecuación de Schroedinger para un potencial de la forma

$$V(r) \begin{cases} V(r) & r \leq rs \\ 0 & r > rs \end{cases}$$

Donde s es el radio de la esfera. Fuera de la esfera la solución general es:

$$\Psi_{lm}(\vec{r}) = [A(r/rs)^l + B(r/rs)^{-(l+1)}]Y_l^m(\theta, \phi)$$

Para que el orbital sea bien localizado se sustrae el término $A(r/rs)^l$ y se renormaliza. La idea básica del método es construir ondas de Bloch en base a los orbitales Muffin-tin y requerir que las colas fuera de las esferas correspondientes anulen el término $A(r/rs)^l$ que sobra para que sean solución en $r \leq rs$. De esta condición resulta una ecuación de autovalores para los coeficientes de la expansión de las colas provenientes de esferas vecinas en términos de armónicos esféricos definidos en la celda central. La misma ecuación permite obtener la relación de dispersión $E(\vec{k})$ aunque la dependencia con la energía no es lineal como en los métodos de base fija como el LCAO.

La idea de banda canónica está implícita en las ecuaciones del método LMTO-ASA pues en ella las contribuciones provenientes de la estructura y las provenientes del potencial dentro de la esfera se encuentran separadas. La dependencia con la estructura está en los coeficientes del desarrollo de las colas de los orbitales respecto de otros sitios y la dependencia con el potencial entra a través de la derivada logarítmica de la parte radial de la función de onda en $r = rs$ que a su vez depende de la energía E . Como la dependencia con el potencial es monótona y no se modifica notablemente de un material a otro es posible construir bandas canónicas para una dada estructura independiente del potencial y volumen atómico.

Esta idea sugiere que sólo unos pocos parámetros son necesarios para representar las bandas de estos materiales. Con algunas aproximaciones adicionales es posible encontrar las leyes de escala que deben cumplir los parámetros LCAO. Si se linealiza la dependencia con la energía en las ecuaciones del método ASA se encuentra que estas son matemáticamente equivalentes a la ecuación (2.1.2) del método LCAO (Andersen et al, 1978). La primera conclusión que se extrae es que las integrales $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ y $V_{dd\delta}$ dependen con la distancia como r^{-5} y que en general:

$$V_{ll'm} = C_{ll'm} r^{-(l+l'+1)} \quad (2.2.1)$$

Donde $C_{ll'm}$ para cada especie atómica depende de los índices $ll'm$ pero es independiente del volumen atómico. Esta propiedad es poderosa pues permite

transferir los elementos de matriz de un metal a otro mediante un simple cambio de escala.

Otra propiedad que surge es que los elementos de matriz entre orbitales de distinto tipo están relacionados por:

$$V_{ll'm} = \sqrt{V_{llm}V_{l'l'm}} \quad (2.2.2)$$

Esto es especialmente útil en el caso de aleaciones para obtener las integrales de salto entre átomos de distinto tipo a partir de los parámetros de los materiales puros.

Por otra parte, la ecuación (2.1.3) señala que tendremos dificultades para representar las bandas s en este esquema ya que los elementos de matriz entre orbitales s van como r^{-1} siendo, por lo tanto, de dudosa validez la aproximación de primeros vecinos.

Otra posibilidad es abordar el problema desde la teoría de pseudopotenciales como lo hicieron Harrison (1969) y Moriarty ((1970). Para tratar metales de transición con esta teoría es necesario considerar una base mixta formada por ondas planas (electrones libres) y orbitales atómicos tipo d . Debido a la diferencia entre el potencial atómico y el potencial en el sólido, los electrones libres se acoplan a los orbitales atómicos. Esta diferencia se trata como una perturbación y es posible obtener así el acoplamiento efectivo entre los orbitales d en sitios vecinos. Los elementos de matriz entre orbitales d encontrados de esta manera por Harrison (1980) están dados por

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \left(\frac{r_d^3}{r^5} \right) \quad (2.2.3)$$

donde η_{ddm} es una constante que sólo depende de m y r_d es el radio de los orbitales d , valor que Harrison obtiene para todos los metales de transición ajustando los anchos de banda obtenidos por LMTO-ASA. Nuevamente aparece la dependencia r^{-5} sugerida por los argumentos de LMTO-ASA. En cambio, la teoría de pseudopotenciales sugiere aproximar las bandas s y p como una banda de electrones libres, con una masa efectiva que toma en cuenta los efectos de la hibridización. La expresión para la masa efectiva dada por Harrison es:

$$m_s = m_e \left(1 + \frac{5r_d^3}{\pi r_o^3} \right)^{-1} \quad (2.2.4)$$

donde m_e es la masa del electrón y $4/3\pi r_o^3$ es el volumen atómico. En nuestro trabajo hemos utilizado los parámetros $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ y $V_{dd\delta}$ tabulados por Harrison.

Para representar las bandas s hemos utilizado alternativamente el esquema de electrones libres con masa efectiva y la parametrización en términos de un

modelo de enlaces fuertes. Como veremos, si se desprecia la hibridización $s - d$, la inclusión de los electrones s sólo es importante para determinar la ubicación del nivel de Fermi del sistema.

2.3 Ubicación de los centros de banda en aleaciones

Para completar la descripción del conjunto de parámetros utilizados en el modelo de enlaces fuertes nos referimos ahora a los niveles atómicos (E_d) que fijan la posición relativa de las bandas d . Si nos remitiéramos a la idea original del método LCAO deberíamos tomar estos niveles iguales a la energía del orbital en el átomo libre cuyos valores se pueden encontrar en las tablas de Herman y Skillman (1963). Sin embargo, los cambios de ocupación y forma de los orbitales que tienen lugar en el sólido con respecto al átomo libre producen variaciones en este nivel debido a correlaciones electrónicas no tenidas en cuenta con un hamiltoniano de un electrón. Esto resulta claro a partir de los cálculos de Hodges (1972), quien utiliza la aproximación de átomos renormalizado (RAA) para estimar los centros de las bandas d en metales de transición. En esta aproximación las funciones de onda en el sólido se representan por funciones atómicas truncadas y normalizadas en el interior de la esfera de Wigner Seitz. Hodges supone una configuración $d^{n-1}s$ en el sólido y encuentra que los niveles d se desplazan hacia arriba de 6 a 10 eV con respecto al átomo libre en las series 3d y 4d.

Por otro lado, al considerar una aleación debemos tener en cuenta posibles transferencias de carga que modifiquen la ocupación con respecto a los materiales puros y cambien E_d . Un esquema ampliamente utilizado en la literatura para tratar este problema en forma autoconsistente es suponer para la aleación:

$$E_d = E_d^0 + U_{dd}\Delta_{nd} + U_{sd}\Delta_{ns} \quad (2.3.1)$$

(Gelatt y Ehrenreich 1974; Gautier, Van der Rest y Brouers, 1975) donde E_d^0 es el nivel d correspondiente al metal puro, U_{dd} y U_{sd} son las integrales de Coulomb intraatómicas y Δ_{nd} (Δ_{ns}) dan la variación en la ocupación de los orbitales d (s) con respecto a los metales puros. Este es un tratamiento adecuado cuando se utilizan métodos de campo promedio pero sería sumamente dificultoso obtener la autoconsistencia cuando se utilizan técnicas del espacio real que tratan en forma "exacta" un grupo grande de sitios.

Una aproximación diferente, sugerida por Frota-Pessoa (1983), consiste en suponer transferencia de carga nula en promedio para la aleación. Esta suposición se basa en resultados de cálculos ab-initio (Moruzzi et al., 1983) para

aleaciones A_xZr_{1-x} (con $A \equiv Fe, Cu, Ni, Co, Rh$ y Pd) que indican una transferencia de carga pequeña (menor que $0.2e$).

Para obtener los centros de banda Frota-Pessoa parte de una estimación inicial dada, por ejemplo, por la aproximación RAA; calcula la densidad de estados parcial para cada átomo en la aleación y determina los niveles de Fermi (en forma local) que dan transferencia de carga nula. Si los niveles no coinciden se desplazan los centros de banda en el sentido de reducir la transferencia de carga, en proporción a la separación de los niveles de Fermi y se repite el cálculo. Este procedimiento converge en 2 o 3 iteraciones, siempre considerando un error de 0.05 e en la carga como aceptable. Debe notarse que, en un sistema amorfo, la condición de neutralidad de carga en promedio no implica que haya neutralidad sitio a sitio.

Para reforzar la hipótesis de neutralidad de carga podemos citar el trabajo de Pettifor (1987) quien demuestra que esta suposición, dentro de un modelo de enlaces fuertes, lleva a una descripción consistente de las energías de formación de aleaciones de metales de transición. Pettifor sugiere (Pettifor y Podloucky 1986) que suponer neutralidad de carga (es decir, apantallamiento perfecto) es un primer paso hacia la autoconsistencia y además implica que la contribución de Madelung a la energía total, importante en sistemas iónicos, es despreciable en sistemas metálicos.

3 Técnicas del espacio real

Las técnicas del espacio real reciben este nombre en contraposición con los métodos tradicionales de teoría de bandas, basados en el teorema de Bloch, que utilizan el espacio recíproco (espacio \vec{k}) para resolver el problema electrónico en sistemas periódicos. Estas técnicas han sido diseñadas para aplicarse en aquellos casos en que no existe simetría de traslación, aunque también pueden ser utilizadas en sistemas periódicos.

La idea central detrás de los métodos del espacio real es que el entorno atómico local determina las características principales de la estructura electrónica, mientras que el orden de largo alcance sólo influye en detalles de menor importancia. Por lo tanto, el problema de un sistema infinito se puede reemplazar por el de uno o varios grupos reducidos de átomos (clusters) que contengan los distintos entornos locales del sistema con el peso estadístico adecuado.

Nos referiremos en primer lugar, al método de recurrencia desarrollado por Haydock, Heine y Kelly, hacia los años 70 y que fuera luego implementado para el estudio de muchos problemas no periódicos como superficies (Desjonqueres et al., 1975)), sistemas desordenados unidimensionales (Cohan y Weissmann, 1977). Con este método el problema electrónico se traduce al cálculo de densidades de estados locales (LDOS). Como veremos, cada paso de recurrencia incorpora información sobre una nueva capa de vecinos alrededor del sitio cuya LDOS se quiere conocer. Analizaremos los problemas de convergencia y del número de sitios que son necesarios para obtener una densidad de estados media, en el caso particular de las estructuras amorfas de $Zr_{1-x}Cu_x$.

Describiremos luego la técnica de diagonalización directa que hemos utilizado en forma alternativa y que en algunos casos puede ser conveniente, desde el punto de vista computacional, frente al método de recurrencia. Su utilidad se basa en la baja sensibilidad a las condiciones de borde que tienen los estados electrónicos en un sistema amorfo. Discutiremos la precisión del método en función del tamaño del cluster considerado.

3.1 Método de recurrencia

Este método en su versión tradicional tiene por finalidad estimar la densidad de estados local sobre un orbital $|\phi_j^\alpha\rangle$, cuya definición es:

$$\rho_j^\alpha(E) = \sum_n |\langle \phi_j^\alpha | \Psi_n \rangle|^2 \delta(E - E_n) \quad (3.1.1)$$

donde los $|\Psi_n\rangle$ son los autoestados de H con autovalor E_n . Para esto construye una nueva base ortogonal de estados $|v_n\rangle$ en la cual H es tridiagonal y que se obtiene a partir de los estados $|\phi_j^\circ\rangle$ en forma recursiva. El primer estado en esta nueva base se elige igual al orbital $|\phi_0^\circ\rangle$, sobre el cual se quiere estimar la LDOS, es decir:

$$|v_1\rangle = |\phi_0^\circ\rangle \quad (3.1.2)$$

La aplicación de H sobre $|v_1\rangle$ produce un estado que se puede descomponer en la forma

$$H|v_1\rangle = a_1|v_1\rangle + b_1|v_2\rangle \quad (3.1.3)$$

donde $|v_2\rangle$ es un estado ortogonal a $|v_1\rangle$ por lo tanto:

$$a_1 = \langle v_1|H|v_1\rangle \quad (3.1.4)$$

Por otro lado, si suponemos que $|v_2\rangle$ está normalizado obtenemos:

$$b_1 = \langle v_2|H|v_1\rangle \quad (3.1.5)$$

De la misma forma la acción de H sobre el estado $|v_2\rangle$ da un estado que se puede descomponer como

$$H|v_2\rangle = a_2|v_2\rangle + b_2|v_3\rangle + b'_1|v_1\rangle \quad (3.1.6)$$

la ortogonalidad de los vectores $|v_1\rangle$, $|v_2\rangle$ y $|v_3\rangle$ permite calcular a_2

$$a_2 = \langle v_2|H|v_2\rangle \quad (3.1.7)$$

También sabemos, por la hermiticidad de H y utilizando (3.1.5) que

$$b'_1 = \langle v_1|H|v_2\rangle = \langle v_2|H|v_1\rangle = b_1 \quad (3.1.8)$$

Luego, la expresión (3.1.6) permite calcular b_2 y $|v_3\rangle$. En forma general el estado $|v_{n+1}\rangle$ en la nueva base se obtiene a partir de los estados $|v_n\rangle$ y $|v_{n-1}\rangle$ con la relación de recurrencia:

$$H|v_n\rangle = a_n|v_n\rangle + b_{n-1}|v_{n-1}\rangle + b_n|v_{n+1}\rangle \quad (3.1.9)$$

Utilizando la condición de ortonormalidad $\langle v_n|v_m\rangle = \delta_{nm}$ los coeficientes a_n y b_n se obtienen como

$$a_n = \langle v_n|H|v_n\rangle \quad b_n = \langle v_n|H|v_{n+1}\rangle = \langle v_{n+1}|H|v_n\rangle \quad (3.1.10)$$

Como vemos los coeficientes a_n y b_n son directamente los elementos de matriz de H en la nueva base que adopta la forma tridiagonal

$$H = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & (0) \\ b_1 & a_2 & b_2 & \\ & b_2 & a_3 & \\ (0) & & & \end{pmatrix} \quad (3.1. 11)$$

Se puede decir que el problema es ahora equivalente al de una cadena semi-infinita con energías de sitio a_n e integrales de salto entre primeros vecinos b_n . Es fácil ver también cómo el entorno de vecinos n -ésimos del sitio de partida determina los coeficientes a_n y b_n . Como H sólo acopla orbitales distantes a distancias menores que cierta R_c (típicamente primeros vecinos), $|v_{n+1}\rangle$ que se obtiene a partir de $|\phi_0^o\rangle$ luego de n aplicaciones de H , es combinación sólo de los orbitales en la región $r \leq nR_c$. Por lo tanto, el entorno de un átomo hasta la distancia nR_c es suficiente para determinar los coeficientes a_m, b_m con $m \leq n$.

Una vez obtenidos los coeficientes a_n, b_n resta el problema de obtener la LDOS. Como se demuestra en el apéndice II la densidad local de estados se puede desarrollar como una fracción continua en los coeficientes (a_n, b_n) de la forma:

$$\rho_o^o(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\frac{-1}{\pi} I_m \left[\frac{1}{z - a_1 - b_1^2} \frac{1}{z - a_2 - b_2^2} \frac{1}{z - a_3 - \dots} \right] \right] \quad (3.1. 12)$$

donde $z = E + i\eta$.

En la práctica el desarrollo (3.1.12) sólo se conoce hasta un cierto nivel LL , ya que sólo se calcula un conjunto finito de coeficientes (a_n, b_n) con $n \leq LL$. Por esta razón, si tomamos el límite $\eta \rightarrow 0$ la función $\rho_o^o(E)$ se reduce a un conjunto de N funciones delta de Dirac.

Esta es sin duda una representación grosera de la densidad de estados de un sistema infinito y para mejorarla es necesario aproximar de alguna manera los coeficientes (a_n, b_n) para $n \geq LL$. Esto se conoce como problema de la terminación de la fracción continua y ha sido ampliamente tratado en la literatura (Nex 1978; Weissmann et al., 1983). La experiencia indica que no hay una solución general para este problema y que la terminación más conveniente depende fuertemente del sistema en estudio.

Una solución sencilla y que, como veremos, se adapta al problema de los amorfos metálicos es suponer que los coeficientes convergen a ciertos valores límites a_∞, b_∞ a partir de $n \geq LL$. Como se muestra en el apéndice II, a_∞

determina el centro de la banda y b_∞ está relacionado con el ancho de banda, cuando se trata de un sistema con una única banda.

Es importante señalar que el método de recurrencia está íntimamente relacionado con el método de los momentos (Friedel et al., 1964). Como su nombre lo indica este método tiene como objetivo calcular los momentos de la densidad de estados, definidos por:

$$\mu_j^{\alpha(P)} = \int_{-\infty}^{+\infty} E^P \rho_j^\alpha(E) dE \quad (3.1.13)$$

O bien, utilizando la definición de ρ_j^α :

$$\mu_j^{\alpha(P)} = \langle j\alpha | H^P | j\alpha \rangle \quad (3.1.14)$$

Los momentos tienen una interpretación geométrica sencilla: $\mu_j^{\alpha(P)}$ se puede expresar como la suma de contribuciones de todas las trayectorias cerradas posibles que parten del sitio j y regresan al mismo sitio luego de P saltos. Por esta razón es posible calcular los momentos en forma diagramática, siendo necesario utilizar una computadora para momentos de orden mayor que 3.

La vinculación con el método de recurrencia se debe a que es posible establecer una correspondencia complicada, no lineal, entre los coeficientes a_n y b_n y los momentos de la forma (Turchi, 1984)

$$\begin{aligned} a_n &\equiv a_n(\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_{2n-1}) \\ b_n^2 &= b_n^2(\mu_0, \mu_1, \dots, \mu_{2n}) \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

De esta manera la interpretación geométrica de los momentos sirve también para los coeficientes de la fracción continua. Es decir que calcular los coeficientes a_n y b_n es equivalente a conocer todos los momentos hasta el orden $2n$.

3.2 El método de recurrencia en aleaciones amorfas

En esta sección intentamos definir varios aspectos de índole práctica vinculados con la aplicación del método de recurrencia en el caso de aleaciones amorfas metálicas. Estos aspectos son:

- a) Comportamiento asintótico de los coeficientes (a_n, b_n) y terminación de la fracción continua.
- b) Número de coeficientes (LL) que es necesario calcular para obtener una buena aproximación en las densidades locales de estados.

- c) Efecto de la forma y tamaño del cluster (N) considerado.
- d) Fluctuaciones en la densidad local de estados y número de sitios que es necesario considerar para obtener una densidad de estados media.

En una primera aproximación al problema consideramos un hamiltoniano simplificado, con un único orbital esféricamente simétrico por sitio. Las integrales de salto se tomaron iguales a los parámetros $V_{dd\sigma}$ tabulados por Harrison (1980). El nivel atómico del Zr se tomó como origen de energías y para el correspondiente al Cu se utilizó el valor dado por Frota-Pessoa (1983), ajustado para lograr transferencia de carga nula en $Zr_{41}Cu_{59}$. La lista completa de parámetros utilizados se presenta en la tabla 3.1.1.

Par	E_d eV	$t_{(r)}^{dd}r^5$ eV \AA^5	r_c \AA
Cu-Cu	-4.12	-37.1	2.8
Zr-Cu	-	-113.3	3.1
Zr-Zr	0.0	-345.4	3.4

Tabla 3.1.1: r_c es la distancia de corte en $t^{dd}(r)$

El cluster utilizado en los cálculos de recurrencia está formado por una celda central cúbica con los N átomos que definen la estructura amorfa (obtenida según los procedimientos que describimos en la primera parte), rodeada por 26 celdas idénticas para lograr condiciones periódicas de borde. Es decir que el cluster es un cubo conteniendo $27N$ átomos. Las condiciones periódicas permiten reducir el costo computacional en el cálculo de recurrencia ya que sólo deben guardarse en memoria los elementos de matriz entre los átomos de la celda central y sus vecinos más cercanos (con $r < r_c$).

Existen dos factores debidos a la elección del cluster que pueden afectar los resultados obtenidos: efectos de la periodicidad y efectos de la superficie. Para estudiarlos consideramos estructuras con $N=20$ y $N=100$. En el primer caso los efectos de la periodicidad podrían notarse a partir de los coeficientes a_3 y b_3 , mientras que con $N=100$ sólo a partir de a_4 y b_4 . Por otro lado, los efectos de superficie dependerán de la ubicación del orbital de partida dentro de la celda central, siendo menores para los átomos cerca del centro del cluster.

Debe tenerse en cuenta que, aún cuando la región de vecinos que determina a a_n y b_n exceda un poco los límites del cluster (esto ocurre con $n \geq 4$ para $N=20$ y $n \geq 5$ para $N=100$); los coeficientes calculados serán una buena aproximación a los del sistema infinito siempre que la mayor parte de los caminos cerrados con $2n$ pasos se mantengan dentro del cluster.

La figura 3.2.1 permite ilustrar el comportamiento que siguen los coeficientes a_n y b_n . En ella se grafican los primeros 10 coeficientes que se obtienen partiendo de un sitio de Zr y otro de Cu en una estructura de $Zr_{70}Cu_{30}$ con $N=100$. En ambos casos se observa que los coeficientes convergen rápidamente a valores límites similares, que pueden estimarse en forma aproximada como $a_\infty \simeq -2.5eV$ y $b_\infty^2 \simeq -15eV^2$. Esto permite suponer que los extremos de banda sean comunes para todas las densidades locales de estados.

Para obtener los extremos de banda, y por lo tanto los coeficientes límites a_∞ y b_∞ , con mayor precisión verificamos la integración a la unidad de las densidades locales de estados. Es decir que consideramos como extremos de banda más exactos a aquellos que dan la banda más angosta compatible con la integración a la unidad.

En la figura 3.2.2 se muestra el comportamiento de los coeficientes para un cluster menor ($N=20$). En este caso se observa que los coeficientes b_n decrecen con n aunque suavemente. Este comportamiento es de esperar en un sistema finito que debe tener un espectro discreto y en el que, por lo tanto, el valor límite b_∞ debe ser cero. Para el cluster con $N=100$ este decrecimiento también debe ocurrir pero, al ser más lento, no se observa en los primeros 10 coeficientes.

Es evidente que los efectos de superficie podrían reducirse incorporando nuevas repeticiones periódicas en el cluster. Sin embargo, no resulta obvio que la estructura así introducida en la DOS sea representativa de un sistema amorfo, por lo cual preferimos utilizar un número reducido (8 ó 10) coeficientes calculados y el resto aproximarlos por la terminación constante.

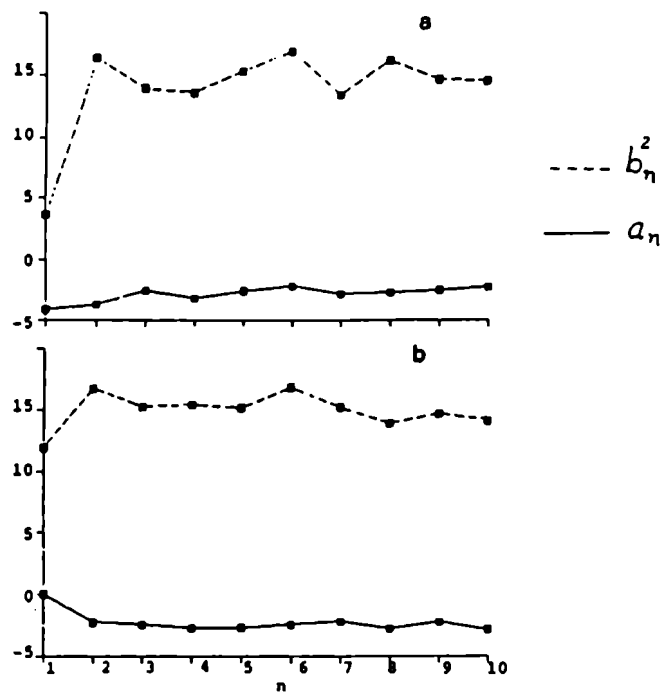


Figura 3.2.1: Comportamiento de los coeficientes a_n y b_n para el cluster con $N=100$: a) sitio de Cu y b) sitio de Zr.

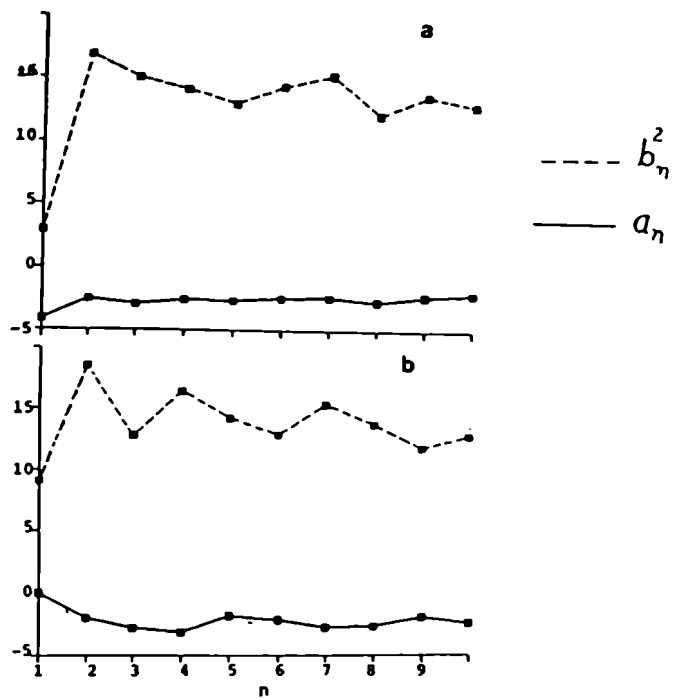


Figura 3.2.2: Idem figura 3.2.1 para $N=20$.

Nos referimos ahora a las densidades locales obtenidas. Las figuras 3.2.3a y 3.2.3b muestran la densidad local en un sitio de Zr y uno de Cu respectivamente, obtenidas con $LL=9$ y $LL=10$. En estas curvas se pueden distinguir una serie de oscilaciones que están directamente relacionadas con el número de niveles en la fracción continua ya que LL es el número de funciones tipo delta (ensanchadas por la terminación) con las que se aproxima la LDOS. La diferencia entre las LDOS obtenidas con $LL=9$ y $LL=10$ es una medida del grado de convergencia alcanzado. Las diferencias son notablemente menores, cuando se trata de propiedades que suponen una integración sobre la DOS.

Por otra parte, nos interesa determinar las fluctuaciones en las LDOS sobre distintos sitios. Para esto calculamos la dispersión en las LDOS para una dada energía sobre 70 sitios de Zr y 30 de Cu y obtuvimos valores que oscilan entre 20 y 40%, en la región del espectro que más interesa (-4 a 2 eV). Esto indica que para obtener una media representativa podemos considerar grupos de unos 10 sitios, con lo cual la dispersión en las medias estaría entre 6 y 12%.

En efecto, las figuras 3.2.4a y 3.2.4b muestran el resultado de promediar sobre dos grupos distintos de 10 átomos pudiéndose observar una gran similitud entre las curvas obtenidas.

También podemos estudiar las fluctuaciones en propiedades de la LDOS integrada. Por ejemplo, para la ocupación por orbital (suponiendo el nivel de Fermi en $E = 0$), dada por

$$q_j = \int_{-\infty}^0 \phi_j(E) dE$$

encontramos una dispersión de $\sim 10\%$ en el Zr y $\sim 1\%$ en los átomos de Cu (mucho menores que las obtenidas en la misma LDOS).

Concluimos entonces que las estructuras amorfas construidas permiten obtener una estadística bastante completa para el estudio de propiedades electrónicas locales.

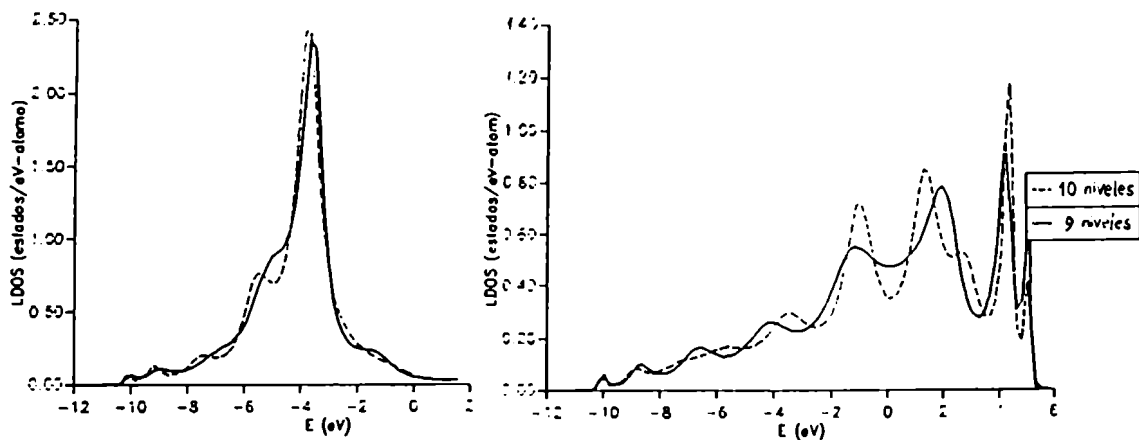


Figura 3.2.3: Densidades de estados locales obtenidas con LL=9 y LL= 10 para a) sitio de Cu y b) sitio de Zr.

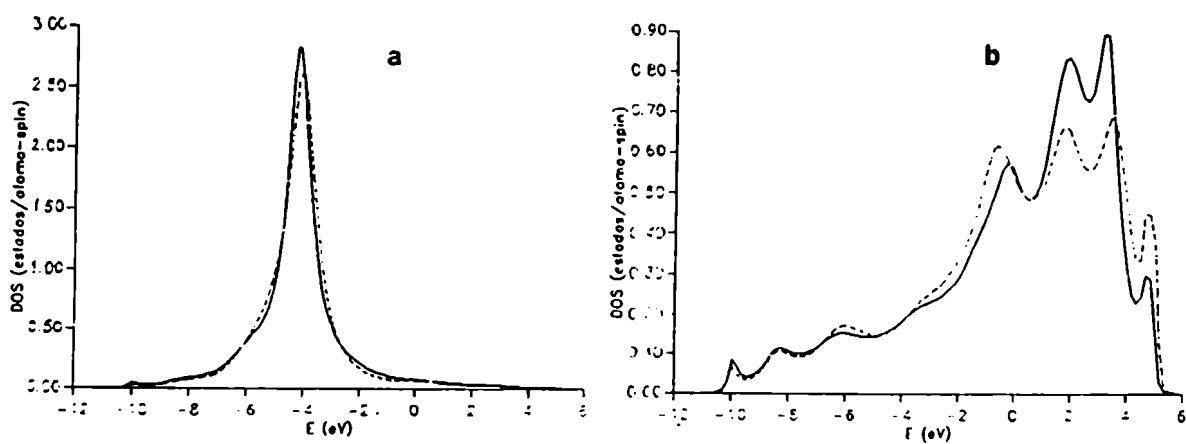


Figura 3.2.4: Promedios de la densidad de estados local sobre distintos grupos de 10 átomos: a) sitios de Cu y b) sitios de Zr.

3.3 Diagonalización directa

Extender el método de recurrencia al caso de 5 orbitales por sitio (para lograr una descripción más completa de los electrones d) no representa una gran dificultad de programación, pero hemos encontrado casos en los que un método más directo resulta conveniente.

La idea de obtener información sobre la estructura electrónica a través de diagonalizar directamente la matriz hamiltoniana puede parecer en principio mucho más costosa (desde el punto de vista computacional) que utilizar el método de recurrencia. Sin embargo esto no es siempre así.

Para verlo es necesario, en primer lugar, comparar la relación entre el tiempo de cómputo y el tamaño del cluster que surge con ambos métodos. Una estimación grosera podría ser que el tiempo va como LLM^2 con el método de recurrencia y como M^3 en el caso de la diagonalización, donde M es el número de orbitales en el cluster, pudiendo considerarse uno o más por sitio. De esta manera, debe existir un tamaño crítico por debajo del cual la diagonalización directa es más conveniente que el método de recurrencia.

Este no es el final del problema, pues si el cluster es demasiado pequeño los resultados serán muy sensibles a las condiciones de borde. Para poner de manifiesto distintas elecciones posibles de las condiciones de borde consideramos al cluster como una supercelda unidad dentro de una estructura periódica (cúbica simple). Podemos entonces construir funciones de Bloch a partir de cada orbital en el cluster

$$|\tilde{\phi}_j^\alpha(\vec{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{l=0}^{N_c} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} |\phi_{jl}^\alpha\rangle \quad (3.3.1)$$

donde \vec{R}_l indica la posición de la celda l -ésima y N_c es el número total de celdas en la estructura periódica. Luego, los elementos de matriz del hamiltoniano proyectado sobre los estados de Bloch quedan de la forma

$$\langle \tilde{\phi}_j^\alpha(\vec{k}) | H | \tilde{\phi}_i^\beta(\vec{k}) \rangle = \langle \phi_j^\alpha | H | \phi_i^\beta \rangle + \sum_{l \neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} \langle \phi_j^\alpha | H | \phi_{il}^\beta \rangle \quad (3.3.2)$$

El segundo término en esta expresión es el que conecta la celda central ($l=0$) con sus celdas vecinas y por lo tanto impone las condiciones de borde. Para estudiar la sensibilidad de los resultados de diagonalización a las condiciones de borde consideramos dos situaciones extremas que se obtienen con $\vec{k} = 0$ (condiciones periódicas) y $\vec{k} = \pi/A(\hat{e}_x + \hat{e}_y + \hat{e}_z)$ (condiciones antiperiódicas) donde A es el lado de la celda.

A continuación presentamos algunos resultados de este estudio para un sistema cristalino ($c - Zr_2Cu$) y para un sistema amorfo ($\alpha - Zr_{50}Cu_{50}$) que

demuestran la posibilidad práctica de utilizar el método de diagonalización directa. Consideramos ahora una base con cinco orbitales por sitio, tomando los parámetros $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ y $V_{dd\delta}$ de Harrison (1980) que se resumen en la tabla 3.3.1.

Par	$V_{dd\sigma}r^5$ eVÅ ⁵	$V_{dd\pi}r^5$ eVÅ ⁵	$V_{dd\delta}r^5$ eVÅ ⁵
Cu-Cu	-37.1	20.1	0
Zr-Cu	-113.3	61.2	0
Zr-Zr	-345.4	186.3	0

Tabla 3.3.1

Ejemplo del Zr_2Cu cristalino

El compuesto Zr_2Cu posee una estructura tetragonal centrada con seis átomos por celda unidad como se presenta en la figura 3.3.1. Hemos realizado cálculos de diagonalización directa para este sistema considerando superceldas de 24 (4 celdas unidad), 54 (9 celdas) y 96 átomos (16 celdas).

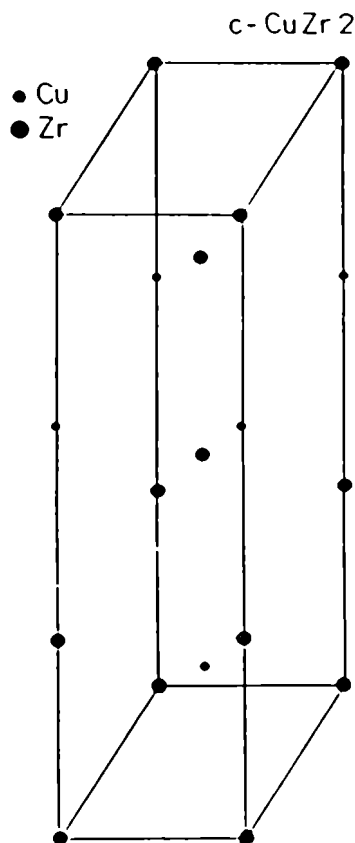


Figura 3.3.1:

Celda unidad en $c - Zr_2Cu$

En todos los casos comparamos los resultados obtenidos para varias propiedades utilizando condiciones periódicas y antiperiódicas. Las propiedades calculadas fueron:

1. Ocupación por orbital dada por

$$n_{\alpha}^j = \sum_{E_n \leq E_F} |\langle \Psi_n | \phi_j^{\alpha} \rangle|^2 \quad (3.3.3)$$

donde $|\Psi_n\rangle$ es el autovector con autovalor E_n .

2. Energía de banda proveniente de los niveles de un electrón (E_b)

$$E_b = \sum_{E_n \leq E_F} E_n \quad (3.3.4)$$

3. Densidad total de estados. Esta puede obtenerse en base al conjunto de autovalores que resultan de la diagonalización utilizando la aproximación

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \sum_n \frac{\eta}{(E - E_n)^2 + \eta^2} \quad (3.3.5)$$

donde η es un ensanchamiento introducido en cada nivel para representar un espectro continuo. Una elección razonable es tomar $\eta \simeq W/M$ donde W es el ancho de banda y M el número total de niveles.

En las propiedades integradas (ocupaciones y energía de banda) encontramos que las diferencias entre las dos condiciones de borde tienden a reducirse a medida que aumentamos el tamaño del cluster, como se muestra en las figuras 3.3.2(a, b y c). Para la supercelda con 96 átomos las diferencias máximas en la ocupación fueron del 6% y en la energía de banda de sólo 0.1%. En la densidad de estados el cambio de condiciones de borde produce cambios en la posición de los picos y el ancho de banda. La figura 3.3.3 muestra las DOS obtenidas para la supercelda con 96 átomos, donde se observa que el extremo inferior de la banda está $\sim 0.7\text{eV}$ por debajo para las condiciones periódicas. Estos resultados indican que para un sistema cristalino la diagonalización directa de una supercelda considerando un único punto \vec{k} puede dar resultados representativos para propiedades integradas y no así para la forma de la curva asociada a la DOS, la cual es bastante sensible a las condiciones de borde.

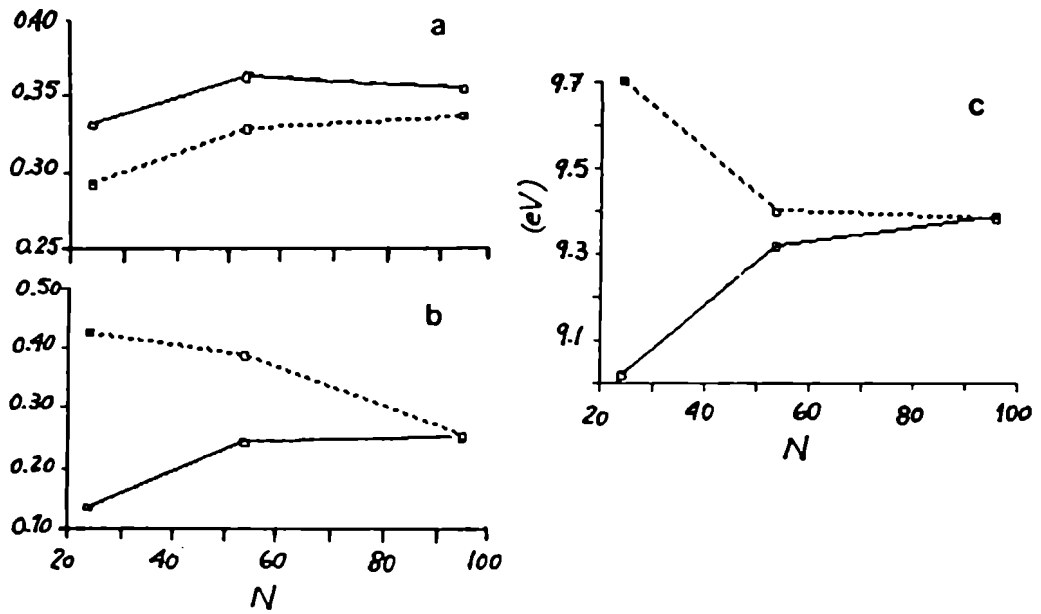


Figura 3.3.2: Propiedades integradas en función del tamaño de la supercelda. a) n_{xy} para el Zr, b) $n_{3z^2-r^2}$ para el Zr y c) E_b .

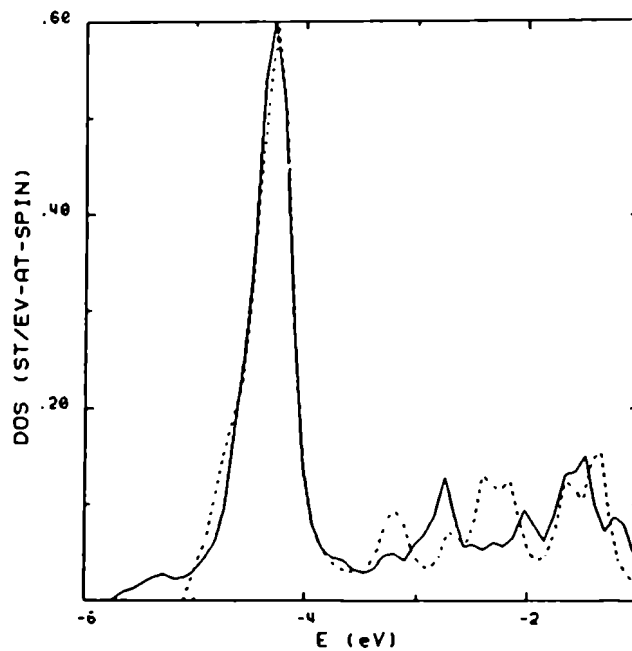


Figura 3.3.3: DOS total para $c-Zr_2Cu$ obtenida por diagonalización con condiciones periódicas (línea llena) y antiperiódicas (línea cortada) de borde.

Para comprender lo que ocurre en un sistema periódico cuando se considera una supercelda formada por varias celdas unidad, nos remitimos al caso de una cadena ordenada con un orbital por celda. En la figura 3.3.4 se representa la estructura de bandas restringida a la primer zona de Brillouin para superceldas formadas por 1, 2 y 4 celdas del sistema original, de longitud a .

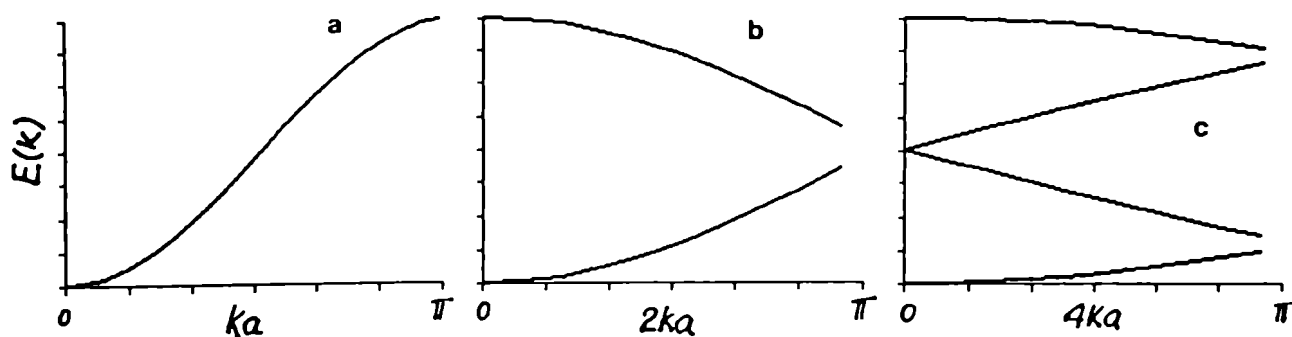


Figura 3.3.4: Estructura de bandas para una cadena lineal con: a) un sitio por celda, b) dos sitios por celda y c) cuatro sitios por celda.

Resulta claro que el punto $k=0$ contiene cada vez más información sobre otros puntos de la zona de Brillouin original (que se extiende entre $-\pi/a$ y π/a) a medida que se aumenta el tamaño de la supercelda. Por lo tanto una diagonalización de una supercelda suficientemente grande puede considerarse equivalente a un barrido eficiente de la zona de Brillouin.

Ejemplo del $Zr_{50}Cu_{50}$ amorfo

La figura 3.3.5 muestra las densidades de estados obtenidas para una estructura con $N=100$, utilizando condiciones de borde periódicas y antiperiódicas. A diferencia de lo que ocurre en el caso cristalino, en este caso las modificaciones en la DOS al cambiar las condiciones de borde son insignificantes. En especial, la región del pico del Cu permanece inalterada mientras que diferencias sólo un poco más pronunciadas se observan en la región de estados con mayor amplitud en los átomos de Zr.

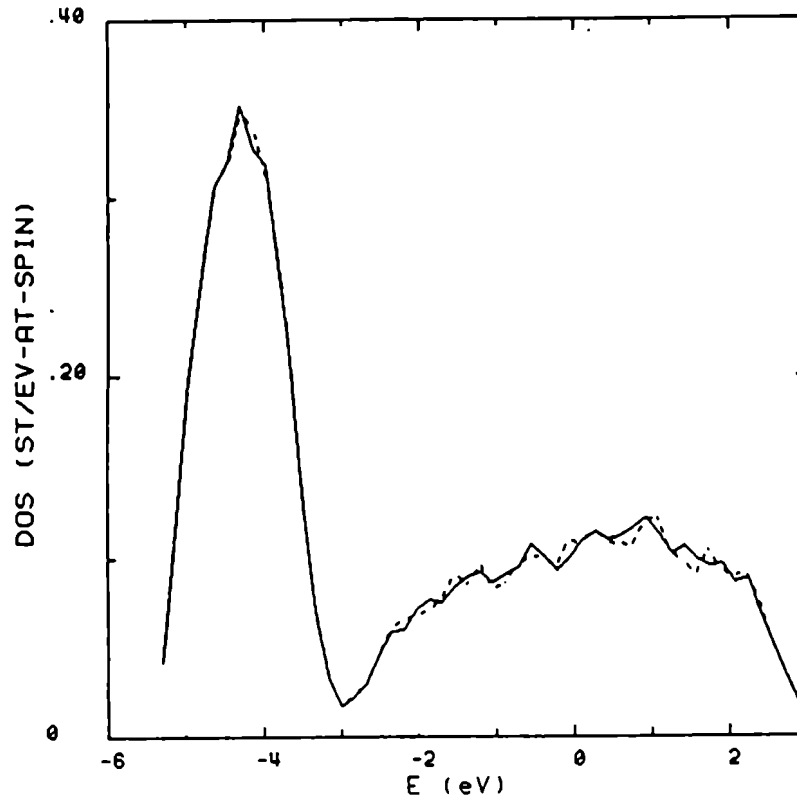


Figura 3.3.5: DOS total para $Zr_{50}Cu_{50}$ amorfo obtenida por diagonalización con condiciones periódicas (línea llena) y antiperiódicas (línea cortada) de borde.

La insensibilidad de los niveles de energía a las condiciones de borde puede interpretarse como una manifestación de cierto grado de localización en las funciones de onda. En efecto, Edwards y Thouless (1972) han demostrado que la variación en los niveles de energía al cambiar las condiciones de borde de periódicas a antiperiódicas, según una dirección determinada, está relacionada con la conductancia del sistema y por lo tanto con el carácter de las autofunciones. Su demostración se basa en que el cambio en las condiciones de borde es equivalente a una transformación de gauge, de la forma

$$p_x \rightarrow (p_x - \hbar K) \quad (3.3.6)$$

la cual, si $K = n2\pi/A$, corresponde a condiciones periódicas y si $K = (2n + 1)\pi/A$, corresponde a condiciones antiperiódicas. Esta transformación incorpora nuevos términos en el hamiltoniano, específicamente

$$\left(\frac{\hbar K}{m} \right) p_x + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (3.3.7)$$

que pueden tratarse en forma perturbativa. A segundo orden en K los corri-

mientos en los niveles debidos a esta perturbación están dados por

$$\Delta E_n = \frac{\hbar^2 K^2}{m^2} \sum_{n'} \frac{|\langle \Psi_n | p_x | \Psi_{n'} \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (3.3.8)$$

Es esta expresión la que puede, bajo ciertas aproximaciones, relacionarse con la fórmula de Kubo para la conductividad (Kubo, 1957)

$$\sigma(E_f) \propto \sum_{nn'} |\langle \Psi_n | p_x | \Psi_{n'} \rangle|^2 \delta(E_n - E_f) \delta(E_{n'} - E_f) \quad (3.3.9)$$

No nos interesa aquí dar detalles sobre la deducción de Edwards y Thouless. Lo que sí puede verse fácilmente a través de la expresión (3.3.8) es que los corrimientos se anulan (o son exponencialmente pequeños) en el caso de estados localizados. Para esto, los elementos de matriz del impulso se pueden escribir en función de los elementos de matriz de la posición usando la relación

$$p_x = \frac{m}{i\hbar} [H, x] \quad (3.3.10)$$

de donde $\langle \Psi_n | p_x | \Psi_{n'} \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_n - E_{n'}) \langle \Psi_n | x | \Psi_{n'} \rangle$

Si $|\Psi_n\rangle$ es un estado localizado podemos considerar $x|\Psi_n\rangle \simeq x_l|\Psi_n\rangle$ donde l indica el sitio de mayor amplitud para Ψ_n . Luego los elementos de matriz $\langle \Psi_n | p_x | \Psi_{n'} \rangle$ con $n \neq n'$ son aproximadamente nulos y por esta razón también se anula el corrimiento ΔE_n .

En conclusión los ejemplos anteriores muestran que el método de diagonalización directa puede utilizarse para superceldas de unos 100 átomos dando resultados confiables para las propiedades integradas en sistemas cristalinos y también para la DOS en el caso de sistemas amorfos.

4 Técnicas de campo promedio

El objetivo de una teoría de campo promedio consiste, como su nombre lo indica, en reemplazar el medio real (desordenado) por un campo efectivo uniforme que reproduzca las propiedades medias del sistema original. En general, este objetivo no puede alcanzarse sino a costa de una serie de aproximaciones que limitan el rango de validez de las teorías.

Para el caso de electrones en sistemas desordenados se han desarrollado distintas teorías que se adaptan a los distintos tipos de desorden que pueden presentarse. Así, tenemos varias aproximaciones para tratar el caso del desorden sustitucional entre las que se destaca la aproximación del potencial coherente (CPA Coherent Potential approximation) introducida por Taylor (1967) y Soven (1967). El CPA es una aproximación de "single site" en el sentido que fija el potencial en un sitio y promedia sobre las configuraciones de los átomos de alrededor. En su versión original el CPA no permite tratar el desorden extradiagonal (desorden en las integrales de salto del hamiltoniano de enlaces fuertes) y tampoco considera la posibilidad de correlaciones entre los niveles atómicos de sitios vecinos (orden de corto alcance). En los últimos años se desarrollaron varias extensiones del método que intentan tomar en cuenta estos aspectos (para un review ver Economou, 1983)

El problema electrónico en vidrios o líquidos metálicos es de los más complicados ya que el desorden es tanto sustitucional como topológico y no puede despreciarse el orden de corto alcance. Para estos sistemas existen algunas aproximaciones del tipo "single site", de las cuales las más estudiadas son la de Ishida y Yonezawa (1973) y la aproximación de medio efectivo (EMA, Effective Medium Approximation) de Roth (1974) que describimos en la sección siguiente.

La teoría de Roth es considerada como la más exacta pero es mucho más difícil de resolver numéricamente. Por esto se han propuesto algunas simplificaciones a las ecuaciones del EMA (Dagens J.Phys. F 15, 2121 (85)) que nosotros hemos extendido al caso de aleaciones. Estas simplificaciones se describen en la sección 4.2.

Existen varias razones que hacen atractivas a las teorías de campo promedio:

1. No requieren información estructural completa como las técnicas del espacio real. Como veremos, la información necesaria como entrada en los cálculos de EMA o en la aproximación LY está contenida en las funciones de distribución parciales, la densidad y la composición de la aleación.
2. Las propiedades medias del sistema se expresan en forma analítica, a través de un conjunto de ecuaciones no-lineales. Esto abre la posibilidad

de incorporar términos en el hamiltoniano que describan la interacción electrón-electrón, ya que resulta sencillo realizar un cálculo autoconsistente.

3. Las teorías "single site" se pueden considerar como el primer orden en un desarrollo perturbativo en el parámetro $1/Z$, donde Z es el número de coordinación medio de la estructura (Roth, 1975). Por esta razón se las considera adecuadas para sistemas metálicos donde $Z \simeq 12$.

Nosotros nos propusimos probar estas teorías en el caso de aleaciones amorfas de metales de transición para las cuales no existía experiencia previa. Para determinar su exactitud comparamos los resultados con cálculos hechos por el método de recurrencia. Estos resultados se presentan en la sección 4.3.

4.1 Descripción de las teorías

La presentación dada en esta sección es una recopilación de los trabajos de Ishida y Yonezawa (1973), Roth (1974 y 1975) y Yonezawa y Watabe (1975). Las distintas teorías se basan en el formalismo de la función de Green, que se define como

$$\mathcal{G}(z) = (z - H)^{-1} \quad (4.1.1)$$

Para simplificar la exposición nos remitimos al caso de metales puros, descritos por un hamiltoniano de enlaces fuertes con un orbital por sitio de la forma

$$H = \sum_i \epsilon |i\rangle \langle i| + \sum_{i \neq j} t_{ij} (|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) |i\rangle \langle j| \quad (4.1.2)$$

Si consideramos la parte no diagonal del hamiltoniano como una perturbación, la función de Green puede desarrollarse como

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_o + \mathcal{G}_o V \mathcal{G}_o + \mathcal{G}_o V \mathcal{G}_o V \mathcal{G}_o + \dots \quad (4.1.3)$$

donde $\mathcal{G}_o = (z - H_o)^{-1}$, siendo H_o la parte diagonal de H en la base de sitios. La expresión que resulta para las componentes $\mathcal{G}_{ij}(z)$ de la función de Green es:

$$\mathcal{G}_{ij}(z) = \delta_{ij} L(z) + (1 - \delta_{ij}) L t_{ij} L + \sum_{l \neq i,j} L t_{il} L t_{lj} L + \dots \quad (4.1.4)$$

donde $\tilde{t}(\vec{R} - \vec{R}') = t(\vec{R} - \vec{R}')g(\vec{R} - \vec{R}')$.

Con el fin de establecer con mayor claridad las aproximaciones involucradas en cada teoría es conveniente representar el desarrollo perturbativo en forma diagramática. Para esto existen una serie de reglas (Roth, 1975):

- cada sitio (\vec{R}) se representa por un punto
- cada integral de salto ($t(\vec{R} - \vec{R}')$) se representa por una flecha que une los puntos \vec{R} y \vec{R}'
- cada función de distribución ($g(\vec{R} - \vec{R}')$) es una línea entrecortada que une los puntos \vec{R} y \vec{R}'
- un diagrama con p puntos y m líneas lleva un factor $n^p L^{m+1}$
- los diagramas cerrados (sin puntos libres) llevan un factor $\delta(\vec{R} - \vec{R}')$
- finalmente se debe integrar sobre todos los sitios.

La figura 4.1.1 muestra todos los diagramas cerrados, que son los que contribuyen a la renormalización del locador, hasta cuarto orden y la figura 2 muestra los diagramas abiertos a tercer orden que dan el desarrollo de la parte no diagonal de la función de Green.

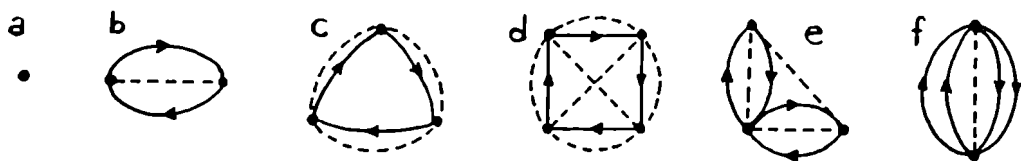


Figura 4.1.1

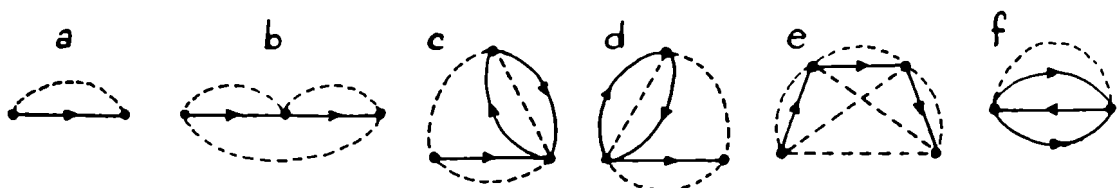


Figura 4.1.2

Diagramas como el (f) en la fig.4.1.1 o el (f) en la fig.4.1.2 se denominan de scattering múltiple y son despreciados en las aproximaciones de single site como el EMA o la teoría de IY.

Como veremos, la teoría IY y el EMA difieren en la forma de tomar en cuenta las correlaciones entre sitios. Las funciones de distribución que aparecen

junto con una integral de salto conectando el mismo par de sitios se denominan correlaciones "en cadena". En caso contrario se denominan correlaciones "fuera de la cadena" y se descomponen tomando $g(R) = 1 + h(R)$, con $h(R)$ representada por una línea punteada. Esto se ilustra en la figura 4.1.3.

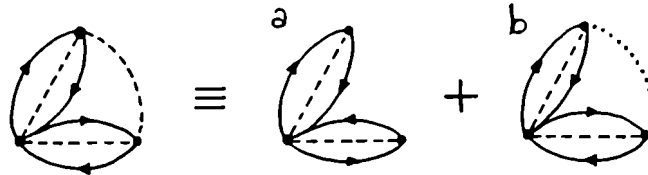


Figura 4.1.3

Los diagramas cerrados se pueden clasificar a su vez en vinculados (linked) y desvinculados. Estos últimos son aquellos que se separan en dos o más partes al quitar el punto \vec{R} . Como ejemplo tenemos los diagramas de la figura 4.1.3 (el (b) es vinculado y el (a) es desvinculado). Si llamamos Σ a la suma de diagramas vinculados, se puede demostrar que la serie completa de diagramas cerrados se genera por una serie geométrica en Σ . Luego el locador renormalizado está dado por:

$$\tilde{L} = L(z - \Sigma) = (z - \epsilon - \Sigma)^{-1} \quad (4.1.9)$$

Por otro lado, los diagramas abiertos se clasifican en reducibles e irreducibles. Los reducibles son aquellos que contienen diagramas cerrados unidos a un solo punto, como el que se muestra en la figura 4.1.4 (a). Es fácil ver que se puede sumar todo un conjunto de diagramas reemplazando el locador desnudo (L) por el locador renormalizado \tilde{L} (figura 4.1.4(b)). De esta manera sólo resta sumar la serie de diagramas irreducibles.

Para esto se define una interacción renormalizada $M(\vec{R} - \vec{R}')$, que se representa por una línea gruesa y que permite generar los diagramas para $G(\vec{R}, \vec{R}')$ como una serie geométrica, como se muestra en la figura 4.1.4(c). Luego, si transformamos Fourier, se obtiene:

$$G_{\vec{k}} = n\tilde{L}(1 - n\tilde{L}M_{\vec{k}})^{-1} \quad (4.1.10)$$

Si suponemos, por el momento, que $M_{\vec{k}}$ es conocida es posible escribir una ecuación que vincula $M_{\vec{k}}$ con Σ , cuya expresión diagramática se muestra en la figura 4.1.4(d):

$$\Sigma = \frac{n}{8\pi^3} \int d^3k \tilde{t}_{\vec{k}} \tilde{L}(t_{\vec{k}} + M_{\vec{k}} G_{\vec{k}} M_{\vec{k}}) \quad (4.1.11)$$

donde $t_{\vec{k}}$ ($\tilde{t}_{\vec{k}}$) es la transformada de Fourier de $t(\vec{R})$ ($\tilde{t}(R)$).

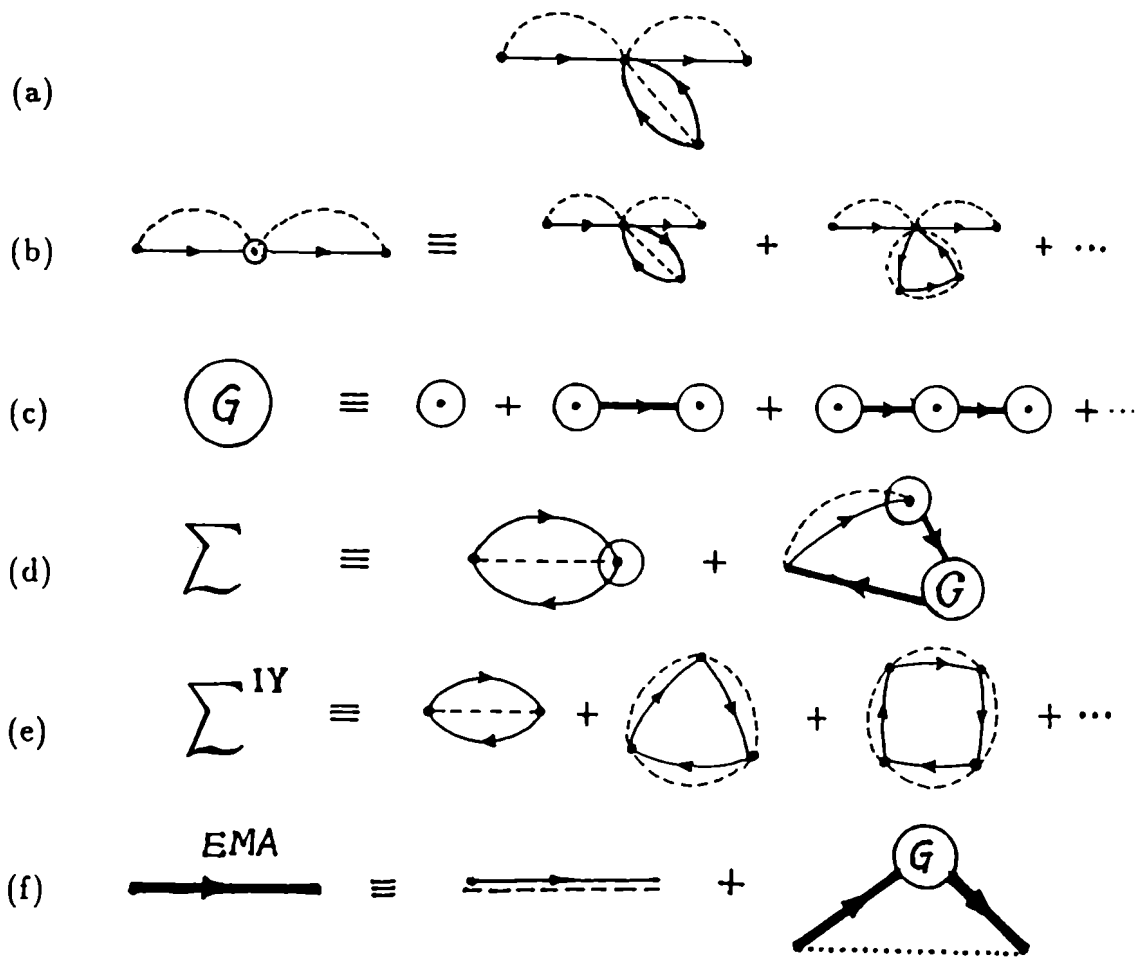


Figura 4.1.4

Es ahora, en la definición de $M_{\vec{k}}$, cuando las dos teorías se diferencian. La teoría IY se obtiene simplemente tomando $M_{\vec{k}} = \tilde{t}_{\vec{k}}$, con lo cual se desprecian todas las correlaciones que no sean "en cadena". La autoenergía Σ contiene, en la teoría IY, los diagramas del tipo que se ilustran en la figura 4.1.4(e). En cambio, el EMA intenta tomar en cuenta, además, correlaciones "fuera de la cadena", renormalizando la interacción a través de la ecuación:

$$M_{\vec{k}} = \tilde{t}_{\vec{k}} + \frac{n}{8\pi^3} \int d^3k' h(\vec{k} - \vec{k}') M_{\vec{k}'} G_{\vec{k}'} M_{\vec{k}}, \quad (4.1.12)$$

cuya expresión diagramática se muestra en la figura 4.1.4(f).

Para dar una idea del tipo de correlaciones que no son tomadas en cuenta dentro del EMA consideremos el diagrama (d) de la figura 4.1.1. Si utilizamos la descomposición $g(R) = 1 + h(R)$ para las correlaciones fuera de la cadena, este diagrama se descompone en los cuatro diagramas que muestra la figura 4.1.5.

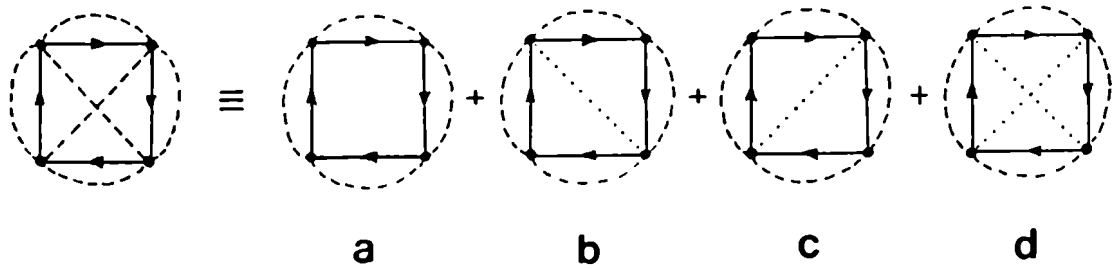


Figura 4.1.5

Notar que estos cuatro diagramas corresponden a cada uno de los términos en el producto:

$$g(R_{ij})g(R_{mh}) = 1 + h(R_{mh}) + h(R_{ij}) + h(R_{ij})h(R_{mh})$$

El último término (diagrama d), que contiene correlaciones fuera de la cadena "cruzadas", se desprecia en el EMA. Yonezawa y Watabe (1975) muestran que este tipo de diagramas están fuera del alcance de una aproximación tipo "single site".

En resumen, las ecuaciones que definen el EMA son la (4.1.9), (4.1.10), (4.1.11) y (4.1.12), que forman un sistema de ecuaciones integrales no-lineales acopladas cuya resolución numérica es bastante difícil. En cambio, la teoría IY se obtiene a partir de las ecuaciones del EMA tomando $h(\vec{k}) = 0$ en la ecuación (4.1.12), lo cual simplifica en gran medida su resolución. Resulta claro entonces que ambas teorías coinciden en el límite de completo desorden. Finalmente debemos notar que la densidad de estados está dada por:

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(\bar{L}) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}\left(\frac{1}{E - \epsilon - \Sigma}\right) \quad (4.1.13)$$

A pesar de que el EMA constituye una aproximación más completa al problema (incluye un número mayor de diagramas distintos que la teoría IY), ambas teorías dan sólo los primeros cuatro momentos de la densidad de estados en forma exacta, cuyas expresiones son (Roth, 1975).

$$\begin{aligned} \mu^0 &= 1 \\ \mu^1 &= 0 \\ \mu^2 &= \frac{n}{8\pi^3} \int \bar{H}_{\vec{k}} H_{\vec{k}} d^3k \\ \mu^3 &= \frac{n^2}{8\pi^3} \int \bar{H}_{\vec{k}}^3 d^3k \end{aligned} \quad (4.1.14)$$

4.2 Extensión al caso de aleaciones y simplificación del EMA

La extensión de las teorías al caso de aleaciones binarias líquidas con integrales de salto dependientes de la especie fue hecha por Movaghar y Miller (1975) y Roth (1975). Una manera sencilla de hacerlo es utilizando las ideas de Blackman, Esterling y Beck (1971) quienes introdujeron matrices de 2 x 2 para resolver el problema del CPA con desorden no-diagonal. En nuestro problema es necesario introducir las matrices:

$$L(z) = \begin{pmatrix} x_A & 0 \\ z - \epsilon_A & z_D \\ 0 & z - \epsilon_D \end{pmatrix} G_k = \begin{pmatrix} G_k^{AA} & G_k^{AB} \\ G_k^{BA} & G_k^{BB} \end{pmatrix} t_k = \begin{pmatrix} t_k^{AA} & t_k^{AB} \\ t_k^{BA} & t_k^{BB} \end{pmatrix} \quad (4.2.1)$$

y análogamente para $M_{\bar{k}}$ y $\bar{t}_{\bar{k}}$. Luego, se puede demostrar (Roth, 1975) que las ecuaciones que definen al EMA son las mismas que en el caso de un solo constituyente pero reemplazando cada elemento por la matriz correspondiente y teniendo en cuenta la no-conmutatividad del producto matricial:

$$G_k = \bar{L}(1 - nM_k\bar{L})^{-1} \quad (4.2.2)$$

$$\bar{L}_\alpha(z) = L_\alpha(z - \Sigma_\alpha) \quad (4.2.3)$$

$$\Sigma_\alpha = \frac{n}{8\pi^3} \int d^3k [\bar{t}_k \bar{L}(t_k + M_k G_k M_k)_{\alpha\alpha}] \quad (4.2.4)$$

$$M_k^{\alpha\beta} = \bar{t}_k^{\alpha\beta} + \frac{n}{8\pi^3} \int d^3k' h_{\alpha\beta}(k' - k) (M_{k'} G_{k'} M_{k'})_{\alpha\beta} \quad (4.2.5)$$

con $\alpha \equiv A, B$ y $\beta \equiv A, B$.

Nuevamente las ecuaciones IY se obtienen reemplazando M_k por \bar{t}_k en las ecuaciones (4.2.2.) y (4.2.4).

Es evidente que la resolución numérica de las ecuaciones del EMA se complica aún más en el caso de aleaciones. Para lograr una versión simplificada hemos seguido las ideas de Dagens (1985), quien propone una renormalización aproximada de la interacción en reemplazo de la ecuación (4.1.12). La extensión natural de la idea de Dagens al caso de aleaciones es reemplazar las ecuaciones (4.2.5) por la ecuación matricial (Levy Yeyati y Weissmann, 1988)

$$M_k = \bar{t}_k + nX_k(M_k G_k M_k) \quad (4.2.6)$$

donde X_k es una matriz de 2 x 2, función de k que debe elegirse de manera de reproducir el término de tercer orden exacto en la expansión de las autoenergías

Σ_α en términos del operador L . Como demostramos en el apéndice III este término está dado por:

$$\Sigma_\alpha^{(3)} = \frac{n^2}{8\pi^3} \int d^3k [t_k L (X_k + 1) \bar{t}_k L \bar{t}_k]_{\alpha\alpha} \quad (4.2.7)$$

mientras que el término de tercer orden exacto es:

$$\Sigma_\alpha^{(3)}(exacto) = \frac{n^2}{8\pi^3} \int d^3k [\bar{t}_k L \bar{t}_k L \bar{t}_k]_{\alpha\alpha} \quad (4.2.8)$$

Por lo tanto, uno debe elegir $X_k = (t_k L)^{-1} \bar{t}_k L - 1$ para reproducir el resultado exacto.

La ventaja esencial de esta aproximación es que la resolución numérica se simplifica pues reemplazamos una ecuación integral no-lineal por otra que no es integral. Esta se puede ahora resolver por simple iteración. La convergencia es más rápida cuando se utiliza la siguiente expresión, equivalente a la ecuación (4.2.6):

$$M_k = [1 - n(X_k + 1)M_k \bar{L} + n\bar{t}_k \bar{L}]^{-1} \bar{t}_k \quad (4.2.9)$$

que se obtiene luego de un poco de álgebra matricial.

Por otro lado, debido a la naturaleza puramente matemática de la aproximación no resulta muy claro cuáles son sus límites de validez. Sólo podemos decir, comparando las ecuaciones (4.2.5) y (4.2.6) que la aproximación será mejor cuando M_k dependa suavemente con k ; o cuando las funciones $h_{\alpha\beta}(k)$ se aproximen a una $\delta(k)$, lo cual corresponde a una función de distribución $g_{\alpha\beta}(R)$ con poca estructura (límite de completo desorden).

Los resultados que se presentan en la sección siguiente sirven para aclarar la cuestión de los límites de validez de esta aproximación, que llamaremos EMA simplificada (SEMA).

4.3 Resultados de campo promedio en aleaciones amorfas metálicas

Los cálculos de prueba que se presentan aquí fueron realizados para el mismo sistema ($Zr_{70}Cu_{30}$ amorfo) y utilizando el mismo conjunto de parámetros que se utilizaron en la sección 3.2 con el método de recurrencia. Además de los elementos que definen el hamiltoniano, los parámetros de entrada en los cálculos de campo medio son la densidad (n), las concentraciones (x_α) y las funciones de distribución parciales ($g_{\alpha\beta}(r)$).

Hemos estudiado la influencia de distintas aproximaciones en las $g_{\alpha\beta}(r)$ comenzando por funciones constantes por trazos que reproducen las distancias medias de primeros vecinos y los números de coordinación parciales promedio de la estructura modelo. En la figura 4.3.1. se muestran las funciones de distribución aproximadas y las que se obtienen directamente a partir del modelo. Consideramos dos casos:

- (a) La región de primeros vecinos se define como $r < 4.0\text{\AA}$ para los tres tipos de par de par
- (b) El pico de primeros vecinos se ajusta separadamente para cada tipo de par pero con el mismo ancho.

Como puede verse en la figura, la aproximación (b) representa una situación de mayor definición en el orden de corto alcance para los pares Cu-Cu y Cu-Zr.

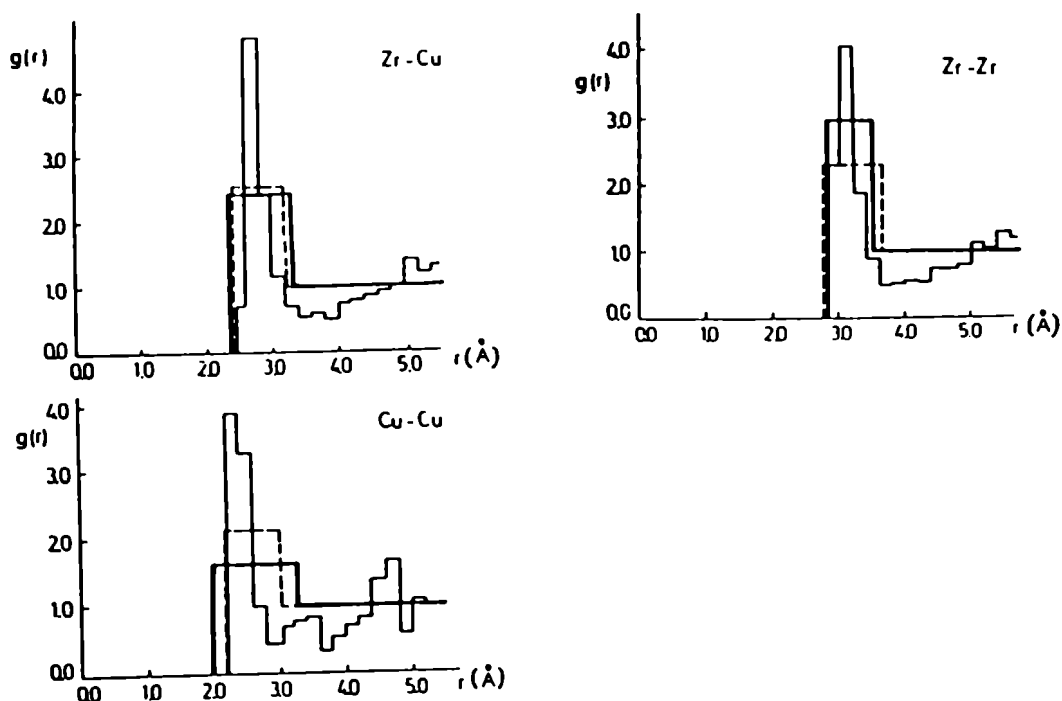


Figura 4.3.1: Funciones de distribución parciales $g_{\alpha\beta}$. El histograma fue obtenido a partir del modelo y las aproximaciones (a) y (b) se representan por la línea gruesa y la cortada respectivamente.

La aproximación constante por trazos para las $g_{\alpha\beta}$ permite obtener los elementos $\bar{i}_k^{\alpha\beta}$ en forma analítica, cuyo comportamiento como función de k se muestra en la figura 4.3.2.

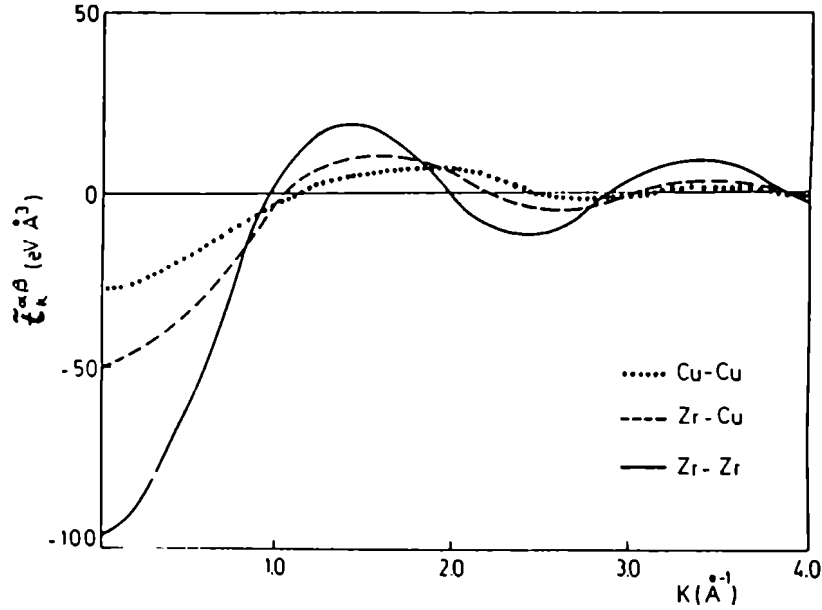


Figura 4.3.2: Comportamiento de las interacciones $\tilde{t}_k^{\alpha\beta}$ en función de k .

Para integrar las ecuaciones (4.2.4) ó (4.2.5) en la práctica sólo es necesario considerar una región $k < k_{max}$, donde k_{max} se elige de manera que $\tilde{t}_{k_{max}}^{\alpha\beta} \simeq \tilde{t}_{k=0}^{\alpha\beta} 10^{-4}$.

Las autoenergías Σ_A y Σ_B se obtienen fácilmente dentro de la teoría IY por simple iteración de las ecuaciones (4.2.4), a partir de una estimación inicial elegida arbitrariamente. Una elección razonable es tomar los valores Σ_A y Σ_B correspondientes a una energía cercana. Luego, con una pequeña parte imaginaria sumada a E ($\sim 0.01eV$) unas pocas iteraciones son suficientes, excepto en los bordes de banda donde la convergencia es más lenta.

En cambio, los cálculos en SEMA presentan una dificultad numérica mayor porque las interacciones renormalizadas deben obtenerse simultáneamente con las autoenergías. En cada iteración se obtiene entonces un nuevo valor para Σ_A, Σ_B y los elementos $M_k^{\alpha\beta}$ correspondientes a un muestreo adecuado de la región $0 \leq k \leq k_{max}$. Encontramos necesario un número mayor de iteraciones para valores de k pequeños pues allí la convergencia de los $M_k^{\alpha\beta}$ es más lenta. En algunos casos y para determinadas energías no se pudo alcanzar la autoconsistencia completa.

En las figuras 4.3.3. y 4.3.4 mostramos los resultados de IY y SEMA para la densidad total de estados de la aleación obtenidos utilizando las aproximaciones (a) y (b) en las $g_{\alpha\beta}(r)$. Se observa que el pico correspondiente al Cu se incrementa en el caso (b) respecto al caso (a) para ambos métodos. Por otro lado, en el resultado de IY para el caso (b) tiende a aparecer un pseudogap en $E \simeq -3.5eV$. Esta es una estructura espúrea que puede reflejar la existencia de estados localizados que no son bien descriptos por las teorías tipo "single site". También el resultado de SEMA presenta esta característica, aunque menos pronunciada. La región marcada en la figura 4.3.4 corresponde al rango de energías para el cual se encontraron problemas de convergencia en el caso (b).

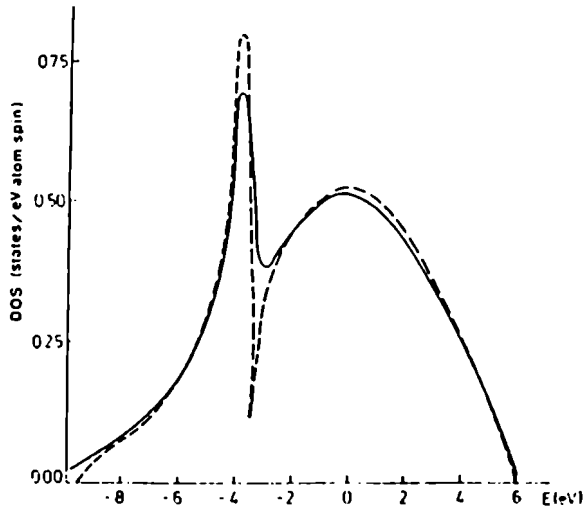


Figura 4.3.3: DOS total en la teoría IY la línea llena corresponde a la aproximación (a) y la cortada a la aproximación (b).

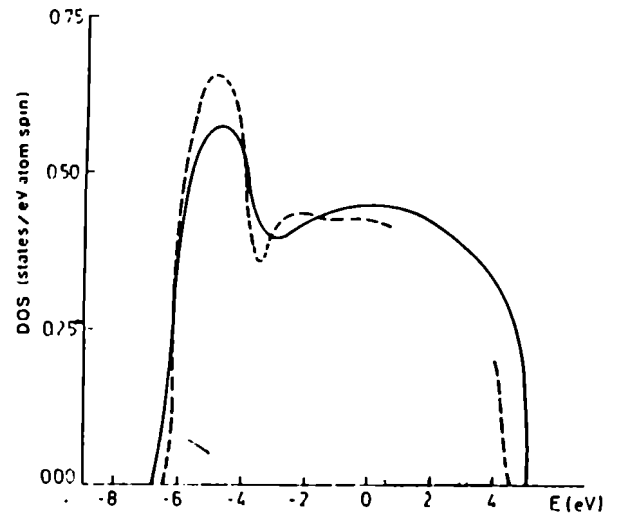


Figura 4.3.4: Idem figura 4.3.3 para SEMA

La figura 4.3.5. permite comparar las densidades de estados en IY y SEMA obtenidas con la aproximación (a) en las $g_{\alpha\beta}(r)$, con el resultado obtenido por el método de recurrencia. Observamos que el ancho de banda dado por IY es mayor y más próximo al que resulta por el método de recurrencia. La DOS en IY presenta una "cola" en el borde inferior de la banda, mientras que la DOS en SEMA muestra un borde de banda abrupto, que es característico en cálculos tipo CPA. La posición del pico del Cu también es diferente para ambos métodos.

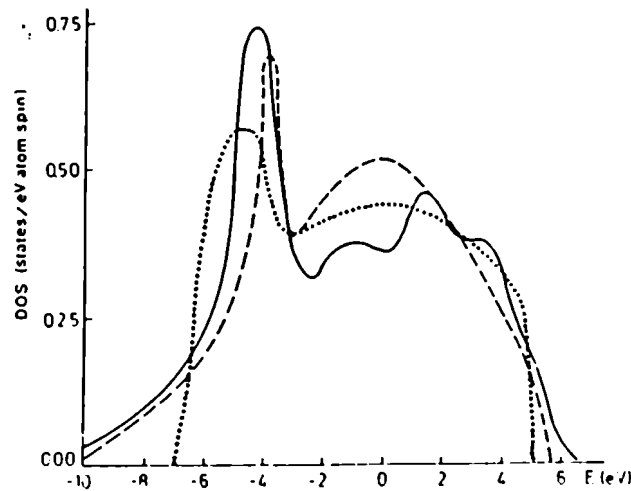


Figura 4.3.5: DOS total en IY (línea cortada) y SEMA (línea punteada) comparadas con el resultado obtenido por el método de recurrencia.

Presentamos por último, los resultados de campo promedio obtenidos utilizando las funciones de distribución más realistas, que se muestran como histogramas en la figura 4.3.1.. Es interesante destacar que estas funciones corresponden a un incremento del OTCA con respecto a las aproximaciones (a) y (b), pues presentan picos de primeros vecinos más pronunciados. En la figura 4.3.6 se comparan estos resultados con la DOS dada por el método de recurrencia. En este caso ambas teorías dan la posición correcta del pico del Cu. La "cola" en el borde inferior de la banda y el ancho de banda total se reducen apreciablemente en la DOS dada por la teoría IY, incrementándose el valor de la DOS alrededor de los niveles atómicos del Zr y del Cu. El pseudogap en $E \simeq -3.5eV$ es ahora bien visible para ambas teorías y nuevamente se encuentran problemas de convergencia para SEMA en la banda del Zr.

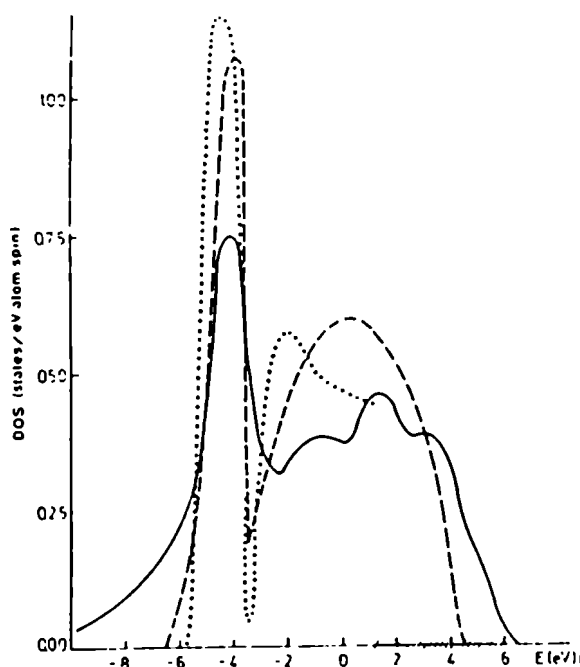


Figura 4.3.6: Idem figura 4.3.5 para funciones de distribución más realistas.

Las principales conclusiones que podemos extraer de estos resultados son:

- Las DOS calculadas en campo promedio son sensibles a algunas características de las funciones de distribución tales como la posición, ancho y altura del pico de primeros vecinos, mientras que otros detalles son irrelevantes ya que no introducen nueva estructura en la DOS.
- Cuando se incrementa el OTCA los picos de la DOS se vuelven más pronunciados y tiende a aparecer un pseudogap entre las bandas de Cu y Zr.

- El método SEMA borra las “colas” que aparecen en los cálculos de IY, como fuera reportado por otros autores (M.Aloisio et al, 1981) que compararon resultados de EMA con IY para el caso de metales puros.
- Las ecuaciones de SEMA son de mayor dificultad numérica y presentan problemas de convergencia en los casos con fuerte orden de corto alcance.
- Las teorías de campo promedio aquí estudiadas no tienen la exactitud necesaria para brindar resultados cuantitativos, pero sí pueden servir para estudiar tendencias en forma cualitativa. En particular, podrían utilizarse para calcular la energía de banda en un esquema como el propuesto por Pasturel y Hafner (1986), lo que permitiría estudiar la tendencia al ordenamiento químico en aleaciones amorfas.

Tercera Parte

**APLICACION DE LOS METODOS
Y MODELOS PROPUESTOS
AL CALCULO DE PROPIEDADES
ELECTRONICAS**

1 Efectos de la relajación estructural

El fenómeno de relajación estructural es una de las características fundamentales que identifican a los vidrios metálicos. Existe abundante evidencia experimental sobre modificaciones en propiedades mecánicas (Chen et al., 1970), eléctricas (Koch et al., 1983), térmicas (Ravex et al., 1984) y magnéticas (Gibbs y Hygate, 1986) que tienen lugar luego de tratamientos térmicos. Estos cambios estarían reflejando modificaciones en la estructura que llevarían al sistema a un estado más estable con respecto al estado en el cual fue "atrapado" en su fabricación. El problema tiene interés tanto desde el punto de vista tecnológico, por la necesidad de obtener materiales cuyas propiedades no se degraden con el tiempo, como también desde el punto de vista básico, para comprender la física de sistemas metaestables.

Por otro lado, las propiedades superconductoras en vidrios metálicos han despertado un particular interés desde los comienzos de la investigación en este campo (Johnson, 1983). En muchos casos se encuentra que la temperatura de transición superconductoras (T_c) es mayor en el amorfo que en el sistema cristalino correspondiente, indicando que la estructura electrónica se altera significativamente por la ausencia de orden de largo alcance. El primer estudio sistemático en metales de transición amorfos fue realizado por Collver y Hammond (1973) quienes estudiaron la variación de T_c en función del número de electrones de valencia por átomo (e/a) para la serie 4d. Ya en 1957, Mathias había descrito en estos términos la sistemática de la superconductividad en metales de transición cristalinos. Los dos resultados se muestran en la figura 1.1.

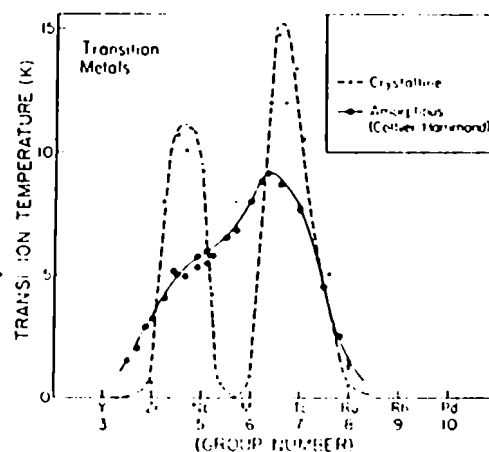


Figura 1.1: T_c en función de e/a para metales de transición amorfos y cristalinos (tomada de Johnson, 1983).

En el caso cristalino se observan claramente dos picos en $e/a \approx 4.5$ y $e/a \approx 6.5$ que semejan la variación de la densidad de estados en el nivel de Fermi a medida que se llena la banda d (ver p.ej. Moruzzi, 1983)

Un modelo microscópico simple y efectivo para explicar la superconductividad en metales de transición fue propuesto por Varma y Dynes (1976). Este se basa en un modelo de enlaces fuertes no ortogonal para describir los electrones d , que desprecia la hibridización $s - d$. El resultado principal de Varma y Dynes es una expresión del parámetro λ que gobierna la fórmula McMillan para T_c (McMillan, 1968); en términos de la densidad de estados ($\rho(E_F)$), el ancho de banda (W) y el solapamiento entre orbitales (S):

$$\lambda \approx \rho(E_F)W(1 \pm S)$$

donde el signo positivo (negativo) vale para E_F en la mitad superior (inferior) de la banda.

De aquí se deduce que, en la medida en que W es una constante para una dada serie de metales de transición y mientras E_F se mantiene en una de las dos mitades de la banda $\rho(E_F)$ es el principal parámetro que determina T_c .

A partir de estos resultados se han realizado numerosos trabajos experimentales (Koch et al., 1983; Ravex et al., 1984) y teóricos (Fujiwara, 1979; Kahnna et al., 1978) con el objetivo de comprender diferentes propiedades superconductoras observadas en vidrios metálicos. Así, recientes trabajos (Missell et al., 1983; Frota-Pessoa, 1983; Ching et al., 1984) han permitido explicar el comportamiento de T_c con la concentración en aleaciones amorfas del tipo $Zr_{1-x}M_x$ (con $M = Cu, Rh, Pd$) mediante cálculos de la densidad de estados.

Los primeros cálculos en aleaciones amorfas metálicas se basaron en un modelo de banda rígida que consiste en superponer las densidades de estados de los materiales puros en estado amorfo (que podían conocerse a partir de los cálculos de Kahnna y colaboradores) con pesos correspondientes a la concentración de cada componente. Este modelo fue luego superado por varios otros esquemas de cálculo que permiten tomar en cuenta la hibridización entre las bandas de los distintos componentes de la aleación (Frota-Pessoa, 1983; Ching et al., 1983; Nguyen Manh et al., 1986).

Otro problema interesante se plantea con la observación de una reducción sistemática de T_c en $Zr_{1-x}Cu_x$ amorfo luego de tratamientos térmicos (Civale et al., 1983). Es de esperar que estos cambios en T_c puedan ser explicados en base a cálculos electrónicos, de la misma manera que lo fuera el comportamiento con la concentración. Esta ha sido la motivación inicial de nuestro estudio acerca de los efectos de la relajación estructural sobre propiedades electrónicas (Levy Yeyati y Weissmann, 1986) que se describe a continuación.

1.1 Un modelo para el $Zr_{70}Cu_{30}$ amorfo

En el sistema $Zr_{1-x}Cu_x$ amorfo las mayores variaciones en T_c inducidas por tratamientos térmicos se observan para $x = 30\%$ (al menos en muestras obtenidas por splat-cooling) (Civale et al., 1983). Esta es la razón por la cual elegimos esta concentración para iniciar el estudio.

Como indicamos en la sección 4 de la primera parte, nuestra idea ha sido utilizar distintas configuraciones atómicas obtenidas en el proceso de relajación para construir las estructuras amorfas modelo, como escenario para estudiar los efectos de la relajación estructural.

Es conveniente presentar aquí una caracterización detallada del orden local en las configuraciones atómicas a utilizar (la caracterización general de las estructuras amorfas construidas fue presentada en la sección 5 de la primera parte). En la tabla 1.1.1 se muestran los resultados obtenidos para los números y distancias medias de primeros vecinos para cada tipo de par, así como la dispersión en las distancias. (Estos valores fueron obtenidos definiendo una distancia máxima de primeros vecinos distinta para cada tipo de par (2.8 Å para Cu-Cu, 3.1 Å para Cu-Zr y 3.4 Å para Zr-Zr)). El valor de la energía potencial por átomo (U) puede tomarse como una medida del grado de relajación de cada configuración.

N = 20					N = 100				
U (eV/at)	par A-B	Z_{AB}	$\langle r \rangle$ Å	σ_R Å	U (eV/at)	par A-B	Z_{AB}	$\langle r \rangle$ Å	σ_R Å
-4.62	Zr-Cu	3.00	2.77	0.09	-3.89	Zr-Cu	2.44	2.71	0.14
	Cu-Cu	0.67	2.82	0.16		Cu-Cu	1.93	2.65	0.30
	Zr-Zr	6.86	2.99	0.18		Zr-Zr	6.23	2.98	0.19
-5.23	Zr-Cu	3.14	2.81	0.09	-5.02	Zr-Cu	2.73	2.76	0.12
	Cu-Cu	1.33	2.59	0.13		Cu-Cu	2.00	2.56	0.25
	Zr-Zr	7.29	3.09	0.12		Zr-Zr	7.17	3.10	0.14
-5.52	Zr-Cu	3.29	2.85	0.07	-5.39	Zr-Cu	2.89	2.80	0.09
	Cu-Cu	1.00	2.65	0.05		Cu-Cu	2.60	2.60	0.17
	Zr-Zr	8.14	3.14	0.11		Zr-Zr	7.71	3.13	0.12

Tabla 1.1.1

En base a estos números podemos decir que la relajación estructural se manifiesta, dentro de nuestro modelo, como un aumento de los números de

coordinación y distancias medios. Al mismo tiempo, la relajación produce una reducción significativa en las desviaciones respecto de los valores medios.

Es importante destacar que, contrariamente a lo que podría suponerse, el proceso de relajación no lleva hacia una estructura similar a la de un compuesto cristalino cercano como el $c - Zr_2Cu$. En este, por ejemplo, no existen pares $Cu - Cu$ cercanos, siendo la distancia entre pares de este tipo más próximos de 3.22 Å. La transformación que lleva de las estructuras amorfas construidas a la del $c - Zr_2Cu$ requiere de grandes modificaciones en el orden químico de corto alcance y por lo tanto de energías mucho mayores a las que están en juego en el proceso de relajación.

El siguiente paso consiste en definir un esquema de cálculo para la estructura electrónica apropiado para este problema. Para esto debemos tener en cuenta que, si bien las propiedades superconductoras están relacionadas con la densidad de estados media, que podría estudiarse en un esquema de campo promedio, el problema resulta especialmente atractivo para estudiar también las fluctuaciones en la densidad de estados local a fin de relacionarlas con características de los diferentes entornos atómicos presentes en el sistema amorfo.

Por esta razón hemos optado por utilizar el método de recurrencia junto con un hamiltoniano simplificado que considera un orbital por sitio, tal como se describe en la sección 3.2 de la segunda parte. Esto permite una extremada rapidez en términos computacionales así como también simplifica el posterior análisis de los resultados. En una siguiente etapa del estudio incluimos un segundo orbital por sitio para representar a los electrones s y estudiamos el efecto de la hibridización $s - d$ sobre la densidad de estados. Para esto utilizamos la parametrización de Harrison ya descrita en la segunda parte.

Como veremos, a pesar de su simplicidad, el modelo reproduce correctamente las principales características de las densidades de estados obtenidas experimentalmente.

1.2 Análisis de las densidades de estados obtenidas

Hemos elegido dos configuraciones atómicas para estudiar el efecto de la relajación sobre la densidad de estados ($U = -5.23$ eV y $U = -5.52$ eV para $N=20$ y $U = -5.02$ eV y $U = -5.39$ eV para $N=100$). Los resultados para la DOS total media se muestran en las figuras 1.2.1 y 1.2.2. Comparados con resultados experimentales obtenidos por fotoemisión (UPS), como los de Oelhafen (1983), mostrados en la figura 1.2.3, las DOS calculadas reproducen correctamente la posición del pico del Cu, el ancho de banda y la forma general de la curva.

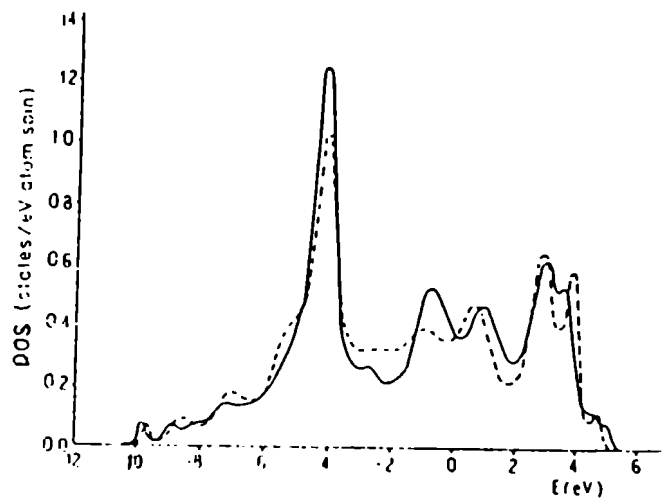


Figura 1.2.1: DOS total media para distintas configuraciones del sistema con $N=20$. Línea cortada para $U=-5.23$ eV y llena para $U=-5.54$ eV.

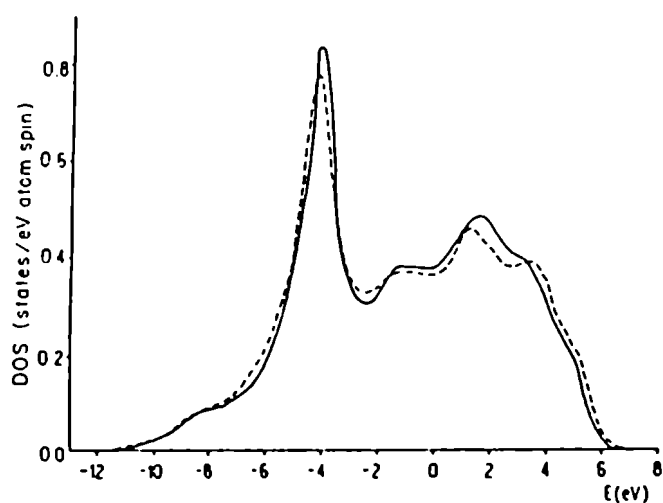


Figura 1.2.2: DOS total media para distintas configuraciones del sistema con $N=100$. Línea cortada para $U=-5.02$ eV y llena para $U=-5.39$ eV.

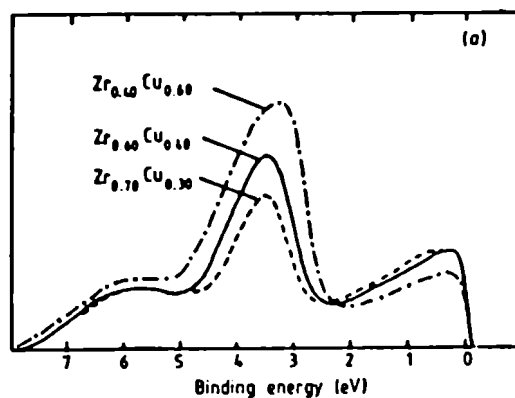


Figura 1.2.3: Resultados de fotoemisión dados por Oelhafen (1983).

Las diferencias entre los resultados para $N=20$ y $N=100$ se deben a efectos de la periodicidad y superficie en los clusters utilizados, ya discutidos en la sección 3.2 de la segunda parte. A pesar de esto es posible identificar claramente en ambos casos los efectos de la relajación: baja la DOS media en el centro de la banda ($E \approx -2\text{eV}$) y se incrementa la altura del pico en el nivel atómico del Cu ($E \approx -4\text{eV}$).

Estos efectos se pueden comprender más claramente estudiando las densidades de estados locales. Como ejemplo, las figuras 1.2.4 y 1.2.5 muestran las DOS locales en dos sitios del Cu donde puede verse que no sólo el pico se vuelve más pronunciado, sino también que las diferencias entre los dos sitios se reducen con la relajación.

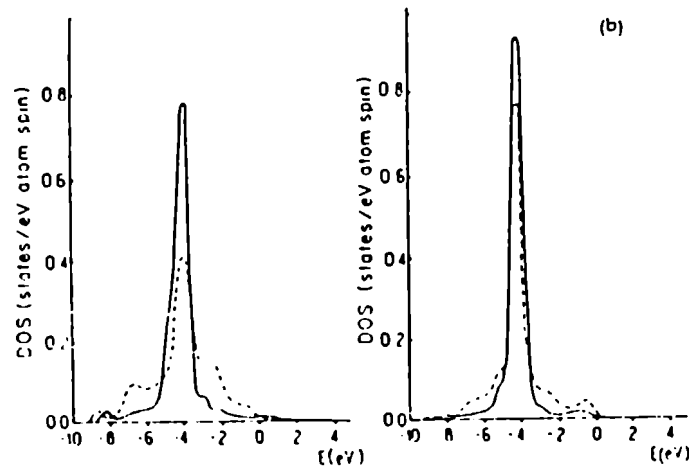


Figura 1.2.4: LDOS en sitios de Cu ($N=20$). a) $U=-5.23\text{ eV}$ y b) $U=-5.54\text{ eV}$.

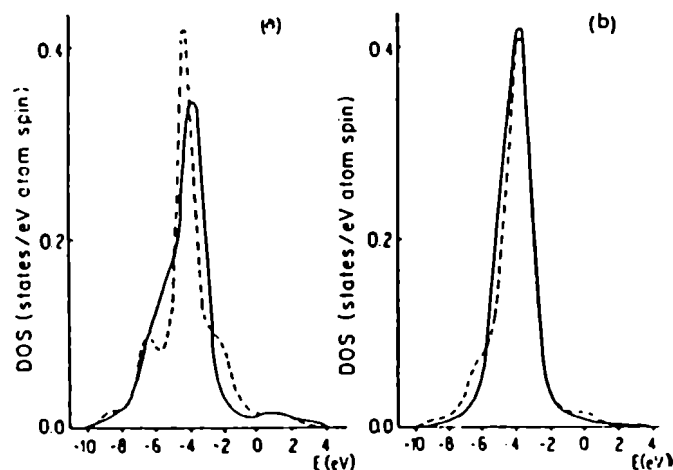


Figura 1.2.5: LDOS en sitios de Cu ($N=100$). a) $U=-5.02\text{ eV}$ y b) $U=-5.39\text{ eV}$.

Este último punto puede ilustrarse con mayor precisión a través de la dispersión en la DOS local en cada especie, calculada para la energía correspondiente al nivel atómico, cuyos valores se dan en la tabla 1.2.1

especie	$\langle \rho_\alpha(E_d^\alpha) \rangle$ (est./eV-atom)		$\sigma\rho_\alpha(E_d^\alpha)$ (%)	
	U = - 5.02 eV	U = - 5.39 eV	U = - 5.02 eV	U = - 5.39 eV
Cu	0.852	0.919	29.8	23.3
Zr	0.424	0.451	42.2	37.7

Tabla 1.2.1

Por otro lado, hemos buscado correlaciones entre las LDOS y varias características del entorno atómico de corto alcance. En particular encontramos que las DOS locales en los sitios del Cu son particularmente sensibles a modificaciones en la región de primeros vecinos. En la figura 1.2.6 se grafica $\rho_i(E = a_\infty)$ para varios sitios del Cu en función del primer coeficiente b_{1i}^2 de la fracción continua correspondiente. Debe tenerse en cuenta que este coeficiente está relacionado con el entorno local, siendo su fórmula:

$$b_{1i}^2 = \sum_{j \neq i} t_{ij}^2$$

como puede deducirse de la expresión (3.2.5) de la segunda parte.

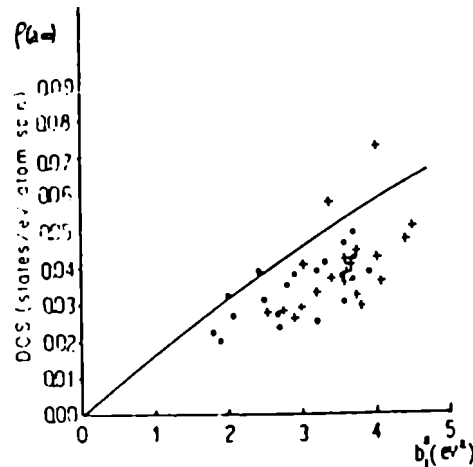


Figura 1.2.6: $\rho_i(E = a_\infty)$ en función de b_{1i}^2 para sitios de Cu en el sistema con $N=100$. Los puntos corresponden a $U=-5.39$ eV y las cruces a $U=-5.02$ eV. La línea llena se obtuvo a partir de la expresión 1.2.1.

La correlación entre ρ_i y b_{1i} puede entenderse considerando una aproximación muy local para el desarrollo en fracción continua, que suponga $a_{ni} = a_\infty$ y $b_{ni} = b_\infty$ para $n \geq 2$. De esta manera la resulta la expresión:

$$\rho_i(a_\infty) = \frac{1}{\pi} \frac{(b_{1i}^2/b_\infty)}{(a_\infty - a_{1i})^2 + (b_{1i}^2/b_\infty)^2} \quad (1.2.1)$$

Esta relación se representa en la figura 1.2.6 como una línea llena. La desviación respecto de este comportamiento se debe a la influencia de vecinos más alejados que los primeros y, como es de esperar, resulta más importante a medida que aumenta b_{1i}^2 .

Observando la figura 1.2.6 podemos interpretar el efecto de la relajación sobre la DOS local en los sitios del Cu de la siguiente manera: en las configuraciones más relajadas la distancia media entre primeros vecinos es mayor y por lo tanto, debido a la fuerte dependencia de t_{ij} con la distancia, b_{1i} es menor en promedio. Esto da lugar a estados más localizados alrededor del Cu, con un pico más pronunciado en el nivel atómico del Cu y una densidad de estados más baja en el centro de la banda.

1.3 Determinación del nivel de Fermi. Tratamiento de electrones s

Para determinar el nivel de Fermi (E_F) de la aleación es necesario incorporar a los electrones s en el esquema anterior. Comenzamos por considerar la aproximación propuesta por Harrison de electrones libres con una masa efectiva (m_s), dada por la ecuación (2.2.4) de la segunda parte. En esta aproximación la densidad de estados s para cada especie está dada por una expresión de la forma:

$$\rho_\alpha^s(E) = \frac{\Omega}{N2\pi^2\hbar^3} \sqrt{2m_s^3(E - E_\alpha - E_d^\alpha)} \quad (1.3.1)$$

donde Ω/N es el volumen atómico E_d^α es el nivel atómico para los orbitales d y E_α corresponde al extremo inferior de la banda s medido respecto de E_d^α . Para determinar E_α Harrison se basa en cálculos de banda en la aproximación ASA de Andersen y Jepsen (1977). Los valores de m_s y E_α que resultan para Zr y Cu se muestran en la tabla 1.3.1

α	m_s/m_e	E_α (eV)
Zr	0.554	- 7.17
Cu	0.854	- 5.90

Tabla 1.3.1

De esta manera, el nivel de Fermi de la aleación estará dado por la condición:

$$2 \int_{-\infty}^{E_F} \rho(E) dE = 4x_{Zr} + 11x_{Cu} \quad (1.3.2)$$

donde $\rho(E) = \sum_{\alpha} x_{\alpha}(\rho_{\alpha}^d(E) + \rho_{\alpha}^s(E))$.

En la tabla 1.3.2. presentamos los resultados para E_F y las ocupaciones de los distintos orbitales por especie obtenidos en esta aproximación para una configuración atómica típica. Vemos que resulta una transferencia de carga neta del Zr al Cu (la carga en exceso en los átomos de Cu, es en promedio de 0.52e). Asimismo, la ocupación de la banda de electrones libres es de 1.9e para el Cu y 0.56e para el Zr; valores que se apartan de los resultados obtenidos por ASA (Andersen et al., 1984) para los metales puros, que predicen una ocupación de la banda sp casi constante e igual a 1.4 ± 0.1 a lo largo de las series $3d$ y $4d$. Teniendo en cuenta que los cálculos de primeros principios realizados por Moruzzi y colaboradores (1983) para aleaciones de metales de transición también indican una ocupación de la banda sp entre 1.2 y 1.6, debemos concluir que existen fallas en la parametrización de Harrison para la banda de electrones libres.

Es por esto que en la tabla 1.3.2 también incluimos los valores que resultan de determinar el nivel de Fermi suponiendo distintas ocupaciones medias de la banda sp .

\bar{n}_s	n_s^{Cu}	n_s^{Zr}	n_d^{Cu}	n_d^{Zr}	E_F (eV)	$\rho(E_F)$ (estados eV atom spin)
0.96	1.90	0.56	9.57	3.17	- 1.08	0.477
1.2			9.48	2.87	- 1.21	0.445
1.4			9.27	2.66	- 1.44	0.416
1.7	-	-	8.97	2.36	- 1.99	0.390

Tabla 1.3.1: la primera fila corresponde a la parametrización de Harrison para la banda de electrones libres. Las restantes corresponden a distintas ocupaciones fijas para la banda sp de la aleación.

Obtenemos así un rango dentro del cual debe estar E_F , que va desde -1.5eV a -1.0eV aproximadamente. Por otro lado, los resultados de fotoemisión indican que E_F se encuentra a 3.2eV por encima del pico del Cu (Oelhafen et al., 1983) en razonable acuerdo con nuestros resultados. También los valores obtenidos para $\rho(E_F)$ resultan cercanos a las estimaciones experimentales de Altounian y Strom-Olsen (1984) que indican 0.474 estados/eV-atom-spin en $Zr_{70}Cu_{30}$.

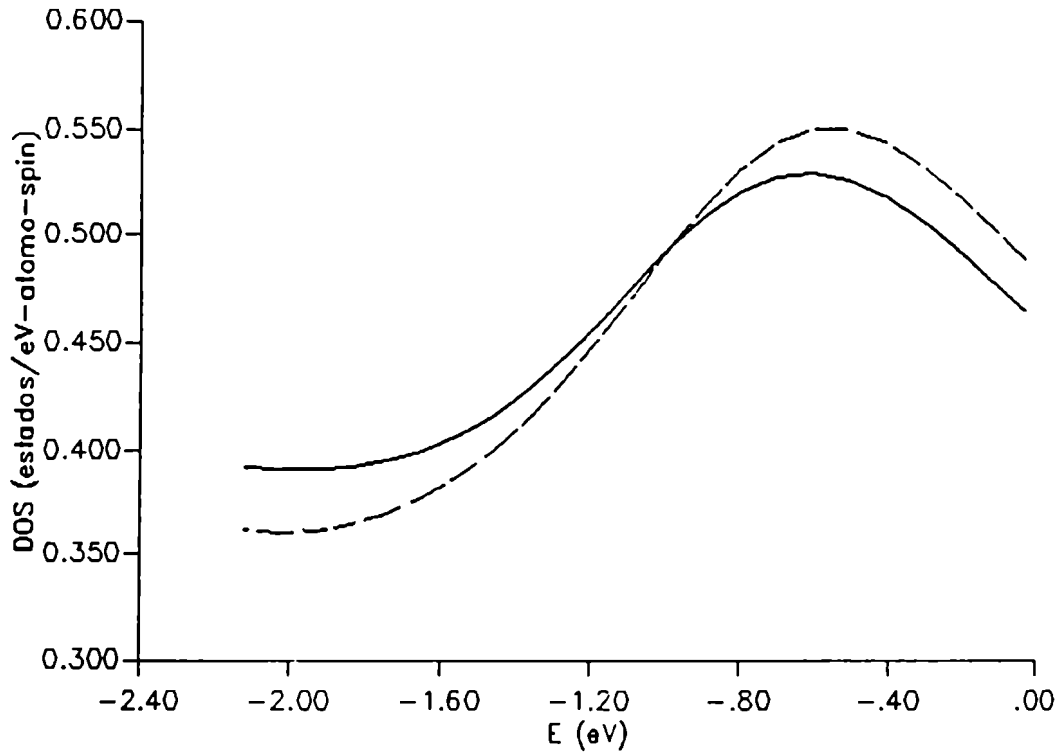


Figura 1.3.1: DOS total media de la figura 1.2.2 ampliada en la región correspondiente a E_F .

En la figura 1.3.1 se muestra el efecto de la relajación sobre la DOS total en la región donde se ubica E_f . Dadas las aproximaciones de nuestro modelo, resulta difícil asegurar el sentido de la variación de $\rho(E_F)$ con la relajación ya que E_F se encuentra próximo al punto de cruce de las dos curvas. Sin embargo, las variaciones en T_c observadas experimentalmente son pequeñas ($\sim 10\%$) (Civale et al.) por lo cual una reducción en $\rho(E_f)$ de unos pocos por cientos daría cuenta del efecto observado.

Otro esquema posible para introducir los electrones s consiste en ampliar la base del modelo de enlaces fuertes, considerando un segundo orbital por sitio y tomar en cuenta la hibridización $s - d$. El nivel atómico correspondiente a este orbital se toma coincidente con el nivel atómico E_a^d y las integrales de salto parametrizados por Harrison (1980) son de la forma:

$$V_{s\sigma} = -1.4\hbar^2/m_e r^2$$

Para obtener los elementos de matriz entre orbitales de distinto tipo utilizamos la expresión (2.2.2) de la segunda parte.

La DOS total media que resulta en este caso se muestra en la figura 1.3.2.

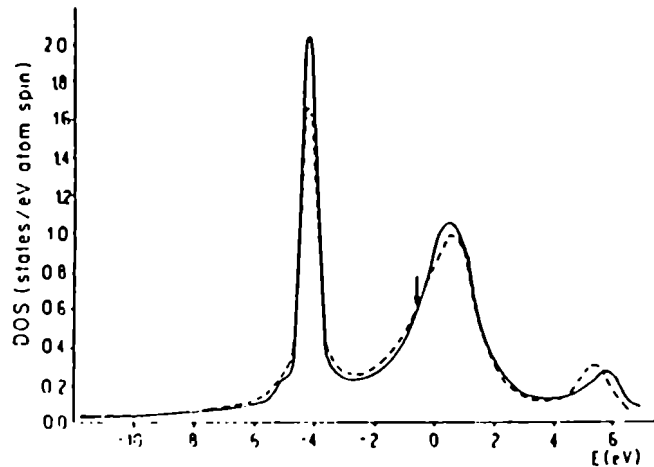


Figura 1.3.2: DOS media total obtenida tomando en cuenta la hibridización sd para las mismas configuraciones de la figura 1.2.1.

Se observa que la mezcla entre orbitales s extiende el ancho total de la banda y produce una resonancia en el nivel atómico del Cu más pronunciada. La DOS parcial en el Zr es la más afectada por la hibridización, que elimina gran parte de su estructura, como puede verse comparando las figuras 1.3.2 y 1.2.1. A pesar de estos cambios siguen presentes los mismos efectos de la relajación antes descritos, aunque menos pronunciados.

Es importante indicar que los efectos de la hibridización están bastante amplificados en este modelo debido a que no se considera la direccionalidad de los orbitales d .

1.4 Conclusiones

En este primer intento de aproximación a un problema experimental concreto, hemos propuesto un modelo sencillo tanto para describir los cambios en la estructura atómica que ocurren durante la relajación térmica, como para calcular la estructura electrónica de la aleación. Esto nos ha permitido obtener una impresión cualitativa de lo que puede ocurrir en sistemas reales, en particular sobre el efecto que pequeñas modificaciones en el entorno atómico tienen sobre la densidad de estados local.

Por otro lado, hemos dado argumentos para explicar la variación de T_c con la relajación estructural: la ubicación de E_F próxima a un mínimo en la DOS total media, que se profundiza con la relajación, podría provocar una reducción en $\rho(E_f)$ del orden de magnitud apropiado para dar cuenta de la reducción en T_c observada.

Además, el sistema estudiado puede considerarse como representativo de una gran variedad de vidrios metálicos basados en Zr junto con un metal de transición tardío (Ni, Pd, Rh, etc.); que poseen una estructura electrónica similar. En todos ellos los experimentos de fotoemisión (Moruzzi et al. 198) revelan que los estados electrónicos forman dos bandas bien distinguibles, y que E_F se encuentra próximo al mínimo de la DOS definido por la superposición de ambas bandas. Por lo tanto, el mismo tipo de argumentos que se desprenden de este trabajo serían aplicables.

Para finalizar, existen varias simplificaciones que podrían afectar los resultados aquí obtenidos. Entre ellas nos parece interesante mencionar dos:

1. Despreciar las variaciones de la densidad en el proceso de relajación.
2. Representar los orbitales d mediante un único orbital con simetría esférica.

Con respecto al primer punto los experimentos indican un aumento pequeño en la densidad, menor al 1% (Gibbs y Hygate). Podemos estimar el efecto que esto tendría sobre la DOS suponiendo una compresión homogénea que reduzca todas las distancias en la misma proporción. Luego, tomando en cuenta la dependencia de las integrales de salto con la distancia, la variación en $\rho(E)$ en un modelo de banda rígida estaría dada por:

$$\Delta\rho(E)/\rho(E) \approx -\frac{5}{3}\Delta\delta/\delta$$

Por lo cual para $\Delta\delta/\delta < 0.01$ se obtendría $\Delta\rho/\rho < 0.02$. Sin embargo, la reducción observada en T_c implica, de acuerdo a la fórmula de McMillan, una disminución en $\rho(E_F)$ del orden del 3% (Civale et al., 1983) que no puede explicarse sólo por el efecto de la densidad.

En cuanto al segundo punto hemos verificado en cálculos posteriores que una representación más detallada de los estados electrónicos considerando una base con 5 orbitales por sitio no modifica en forma cualitativa las observaciones realizadas en este trabajo.

2 Distribución del gradiente de campo eléctrico en aleaciones amorfas metálicas

Una de las limitaciones a nuestro conocimiento sobre la estructura atómica de sistemas amorfos proviene de la carencia de técnicas experimentales que permitan obtener información sobre las correlaciones en las posiciones atómicas de orden superior en forma directa.

Esta carencia se intenta superar, al menos en parte, a través de técnicas indirectas, entre las cuales se destacan las técnicas de interacciones hiperfinas, que han comenzado a utilizarse en los últimos años (Maurer y Friedt, 1986). Las mismas aprovechan la interacción de ciertos núcleos con el campo creado por las cargas que lo rodean para extraer información sobre su entorno. Entre ellas podemos citar: la espectroscopía magnética nuclear (RMN), el efecto Mossbauer, mediciones de correlaciones angulares perturbadas dependientes del tiempo (TDPAC), etc. Todas estas técnicas permiten determinar el gradiente de campo eléctrico (GCE) que sienten los núcleos en cada sitio del sólido.

Es en la interpretación de estos experimentos donde las especulaciones teóricas cobran un papel fundamental: desde la formulación de modelos simplificadores que permitan discernir entre varias situaciones posibles hasta la predicción cuantitativa del resultado experimental.

En particular, la estimación teórica del gradiente de campo eléctrico (GCE) creado por las nubes electrónicas sobre el núcleo, es un problema de larga data que sirve para poner a prueba funciones de onda obtenidas por distintos métodos. Su extremada dificultad radica en que el valor exacto del GCE depende fuertemente de la forma de las funciones de onda cerca del núcleo, que en algunos sistemas sólidos puede diferir notablemente con respecto al átomo libre.

Este es el caso de los metales de transición donde, si bien se han realizado grandes progresos en la teoría últimamente (Blaha y Schwartz, 1988); no existe acuerdo definitivo sobre el origen de la contribución más importante al GCE (Das y Schmidt, 1986).

Se comprenderá entonces que estamos lejos de obtener resultados "exactos" para el GCE en sistemas metálicos no-periódicos, para los cuales es impensable (por ahora) realizar cálculos ab-initio. Sin embargo, aunque el desorden complica el problema por un lado, por el otro abre una nueva posibilidad que es la de estudiar la distribución relativa del GCE en lugar de intentar determinar su valor absoluto. Es de esperar que el GCE en el sistema amorfo se modifique al pasar de un sitio a otro reflejando las diferencias en el entorno atómico local. De esta manera, podemos imaginar que existe una cierta correspondencia entre

los distintos modelos para la estructura atómica del amorfo y los parámetros que definen la distribución del GCE.

Para establecer esta correspondencia es necesario contar con un esquema de cálculo sencillo que permita determinar el GCE en forma aproximada. Una primerísima aproximación es la de suponer como válido un modelo de cargas puntuales. Aunque el modelo ciertamente falla para calcular la magnitud del GCE en metales (Lindgren, 1986) provee un punto de partida apropiado para estimar su distribución relativa.

En este sentido es de gran relevancia el trabajo de Czjzek y colaboradores (1981) quienes obtienen una expresión analítica para la distribución de las componentes principales del tensor GCE, suponiendo que las cargas se distribuyen al azar sobre capas esféricas alrededor del núcleo sonda. Bajo estas hipótesis es posible aplicar el teorema central del límite para obtener la distribución estadística de los invariantes del tensor. Si denotamos por V_{zz} , V_{yy} y V_{xx} a las componentes del tensor en un sistema de ejes principales (con $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$) y definimos $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, la expresión dada por Czjzek es:

$$P(V_{zz}, \eta) = \frac{V_{zz}^4 \eta (1 - \eta^2/9)}{\sqrt{2\pi} \sigma^5} \exp \left[- \frac{V_{zz}^2 (1 + \eta^2/3)}{2\sigma^2} \right] \quad (2..1)$$

donde σ determina el promedio de $|V_{zz}|$ y también el ancho de la distribución. Una expresión similar pero que contiene dos parámetros ajustables en lugar de uno, y que se utiliza para ajustar resultados de TDPAC (Heubes et al., 1979) es:

$$P(V_{zz}, \eta) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\eta}{\Delta_{zz}} \exp \left[- \frac{(|V_{zz}| - V_{zz}^o)^2}{2\Delta_{zz}^2} \right] \quad (2..2)$$

donde V_{zz}^o es el valor medio de $|V_{zz}|$ y Δ_{zz} es el ancho de la distribución.

Esta expresión ha sido utilizada por Mendoza-Zélis y colaboradores para interpretar mediciones de TDPAC en $Zr_{68}Hf_2Cu_{30}$ amorfo. En estas experiencias el ^{181}Hf que, sustituye al Zr , decae por β a ^{181}Ta y provee la radiación apropiada para los experimentos de TDPAC. En ellas se encuentra que el valor de V_{zz}^o adecuado para el amorfo es un orden de magnitud mayor que el valor medido en el compuesto cristalino Zr_2Cu y que la dispersión relativa Δ_{zz}/V_{zz}^o es del 36%. Los resultados de Mendoza-Zélis et al., nos brindan una excelente oportunidad para poner a prueba los modelos construidos para la estructura atómica de estas aleaciones y el trabajo que presentamos en esta sección (Levy Yeyati et al., 1988a) ha sido planificado en esta dirección.

En el trabajo de Czjzek la aproximación de cargas puntuales es justificada mediante una relación empírica, establecida por Raghavan y Kaufman (1975) que muestra cierta proporcionalidad entre el valor experimental del GCE en

varios compuestos y el valor que se obtiene por cargas puntuales. Sin embargo, mediciones posteriores compiladas por Vianden (1983) mostraron que esta relación no se cumple en la mayoría de los sistemas formados por metales de transición.

Por esta razón, es necesario avanzar más allá del modelo de cargas puntuales, pero manteniendo un nivel de simplicidad que permita tratar sistemas no-periódicos. En la siguiente sección mostramos cómo puede lograrse este objetivo a partir del modelo de enlaces fuertes.

2.1 Cálculos de GCE en el modelo de enlaces fuertes

En un sistema de coordenadas cartesianas las componentes del tensor GCE sobre un núcleo en el origen están formalmente dadas por:

$$V_{\alpha\beta} = k \left[\int \rho(\vec{r}) \left(\frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2}{r^5} \right) d^3r - \sum_l Z_l \left(\frac{3X_\alpha^l X_\beta^l - \delta_{\alpha\beta} R_l^2}{R_l^5} \right) \right] \quad (2.1.1)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad electrónica total (tomando en cuenta los electrones de valencia y del carozo iónico), Z_l es la carga del núcleo en \vec{R}_l y $k = -|e|/4\pi\epsilon_0$.

En sistemas metálicos es usual tomar en cuenta sólo los electrones de valencia en forma explícita y considerar la contribución de las capas electrónicas cerradas por medio de factores de apantallamiento $\gamma(r)$ y γ_∞ . Por lo tanto, la ecuación 2.1.1. se transforma en (Das y Schmidt 1986):

$$V_{\alpha\beta} = k \left[\int [1 - \gamma(r)] \rho_v(\vec{r}) \left(\frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2}{r^5} \right) d^3r - (1 - \gamma_\infty) \sum_m \xi_m \left(\frac{3X_\alpha^m X_\beta^m - \delta_{\alpha\beta} R_m^2}{R_m^5} \right) \right] \quad (2.1.2)$$

donde $\rho_v(\vec{r})$ es la densidad electrónica de valencia y ξ_m el número de electrones de valencia en el sitio m . El factor $\gamma_\infty = \lim_{r \rightarrow \infty} \gamma(r)$ se conoce como factor de Sternheimer y mide el gradiente inducido sobre un ion por cargas totalmente externas al mismo.

En metales de transición $\rho_v(\vec{r})$ puede descomponerse en una contribución debido a electrones d y otra debida a electrones s . Consideramos a los electrones d en el modelo de enlaces fuertes despreciando la hibridización $s - d$, es decir que el estado d correspondiente al autovalor λ se expresa como

$$|\Psi(\lambda)\rangle = \sum_{j\mu} c_j^\mu(\lambda) |\phi_j^\mu\rangle \quad (2.1.3)$$

donde $|\phi_j^\mu\rangle$ es un orbital atómico en el sitio j del tipo μ ($\mu \equiv xy, x^2 - y^2, xz, yz, 3z^2 - r^2$). Por otro lado, los electrones s se pueden considerar como libres con una masa efectiva que incluya el efecto de la hibridización, como se describe en la segunda parte. Por lo tanto, en este esquema, la densidad s es uniforme y no contribuye al GCE. De todas maneras, estudiaremos luego la influencia del apantallamiento de las cargas iónicas debido a los electrones s .

Reemplazando 2.1.3 en 2.1.1. y despreciando el solapamiento entre orbitales atómicos en sitios vecinos (suponemos que la base de orbitales atómicos es ortogonal) el GCE se puede separar en dos contribuciones: un término local $V_{\alpha\beta}^{loc}$ y un término de red $V_{\alpha,\beta}^{red}$; dados por:

$$V_{\alpha\beta}^{loc} = k \sum_{\mu\nu} \left[\int_{-\infty}^{E_F} c_o^{\mu*}(\lambda) c_o^\nu(\lambda) d\lambda \right] \langle \phi_o^\mu | \frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2}{r^5} | \phi_o^\nu \rangle \quad (2.1.4)$$

$$V_{\alpha\beta}^{red} = -k(1 - \gamma_\infty) \sum_{m \neq o} q_m \left[\frac{3X_\alpha^m X_\beta^m - \delta_{\alpha\beta} R_m^2}{R_m^5} \right] \quad (2.1.5)$$

donde $q_m = \xi_m - \int_{-\infty}^{E_F} \sum_\mu |c_m^\mu(\lambda)|^2 d\lambda$.

En 2.1.4 hemos despreciado el factor $\gamma(r)$ que es pequeño para metales de transición (Piecuch y Janot, 1977).

El origen de la contribución local se debe a la distorsión, con respecto a la simetría esférica que sufren los electrones d alrededor del átomo en el origen, inducida por la presencia de los vecinos. El término de red toma en cuenta la contribución directa de los átomos vecinos, considerados como cargas puntuales. No es posible, como sugieren algunos autores (Amaral et al., 1984), despreciar en principio el término de red frente al término local ya que, si bien las cargas pueden ser pequeñas, su contribución está amplificada por el factor $1 - \gamma_\infty$ que es grande para metales de la serie 4d (del orden de 30 en Zr, según Piecuch y Janot (1977)).

La expresión 2.1.4 para la contribución local se puede simplificar notablemente realizando la integración sobre las variables angulares en los elementos de matriz entre orbitales atómicos. Este trabajo ya fue realizado por otros autores (Amaral et al., 1984, Petrilli y Frota Pessoa 1985) en el caso de sistemas cristalinos con simetría axial, para los cuales el tensor GCE es diagonal cuando se toma el eje z coincidente con el eje c del cristal. En este caso se anulan los elementos de matriz entre orbitales de distinto tipo y $V_{\alpha\beta}^{loc}$ puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
V_{xx}^{loc} &= \frac{2}{7}k \langle r^{-3} \rangle (n_{xy} - 2n_{yz} + n_{zx} + n_{x^2-y^2} - n_{3z^2-r^2}) \\
V_{yy}^{loc} &= \frac{2}{7}k \langle r^{-3} \rangle (n_{xy} + n_{yz} - 2n_{zx} + n_{x^2-y^2} - n_{3z^2-r^2}) \\
V_{zz}^{loc} &= \frac{2}{7}k \langle r^{-3} \rangle (-2n_{xy} + n_{yz} + n_{zx} - 2n_{x^2-y^2} + 2n_{3z^2-r^2}) \quad (2.1.6)
\end{aligned}$$

donde $\langle r^{-3} \rangle$ es la integral

$$\int_0^\infty \frac{\rho_d^2(r)}{r^3} r^2 dr$$

siendo $\rho_d(r)$ la parte radial de los orbitales d atómicos y $n_\mu = \int_{-\infty}^{E_f} |c_\mu^\mu(\lambda)|^2 d\lambda$ la ocupación del orbital $|\phi_\mu^\mu \rangle$.

En un material amorfo el tensor GCE cambia de un sitio al otro y no es posible definir a priori un conjunto de ejes principales para cada sitio. Es necesario entonces calcular *todos* los elementos del tensor (diagonales y no diagonales) y diagonalizarlo en cada sitio. Para obtener las integrales involucradas en los elementos no diagonales recurrimos a propiedades de los armónicos esféricos, como se muestra en el apéndice 4, resultando las expresiones:

$$\begin{aligned}
V_{xy}^{loc} &= \frac{1}{7}k \langle r^{-3} \rangle (-2\sqrt{3} \langle xy, 3z^2 - r^2 \rangle + 3 \langle zx, yz \rangle) \\
V_{yz}^{loc} &= \frac{1}{7}k \langle r^{-3} \rangle (\sqrt{3} \langle yz, 3z^2 - r^2 \rangle - 3 \langle yz, x^2 - y^2 \rangle + 3 \langle xy, zx \rangle) \\
V_{zx}^{loc} &= \frac{1}{7}k \langle r^{-3} \rangle (\sqrt{3} \langle zx, 3z^2 - r^2 \rangle + 3 \langle zx, x^2 - y^2 \rangle + 3 \langle yz, xy \rangle) \quad (2.1.7)
\end{aligned}$$

donde

$$\langle \mu, \nu \rangle = 2 \int_{-\infty}^{E_f} \text{Re}[c_\mu^{\mu*}(\lambda)c_\nu^\nu(\lambda)] d\lambda$$

En el caso sin simetría axial también se modifican las expresiones 2.1.6 (para los elementos diagonales); debiéndose sumar a V_{yy}^{loc} y restar a V_{xx}^{loc} el término $\frac{2}{7}k \langle r^{-3} \rangle \langle x^2 - y^2, 3z^2 - r^2 \rangle$.

Vemos que la información necesaria para el cálculo del GCE se concentra en los coeficientes $c_j^\mu(\lambda)$ de los autovectores, además de las constantes $\langle r^{-3} \rangle$ y γ_∞ . Para obtener los $c_j^\mu(\lambda)$, utilizamos el método de diagonalización directa descrito en la segunda parte que, como fuera demostrado, resulta apropiado para un cluster de 100 átomos con 5 orbitales por sitio.

Vale la pena destacar que también es posible utilizar un procedimiento basado exclusivamente en el método de recurrencia. El mismo resulta demasia-

do costoso en el caso amorfo pues requiere evaluar elementos no diagonales de la función de Green para obtener las componentes $\langle \mu, \nu \rangle$ que intervienen en las expresiones 2.1.7. Sin embargo el método es útil para estudiar la convergencia del GCE, en función del número de niveles y su sensibilidad con respecto a la ubicación del nivel de Fermi del sistema.

2.2 Convergencia de las contribuciones local y de red al GCE

Hemos estudiado la convergencia de las dos contribuciones al GCE en los sitios de Zr en el sistema amorfo $Zr_{70}Cu_{30}$ y el cristalino Zr_2Cu . Comenzamos por analizar la contribución de red dada por la ecuación 2.1.5, tomando en cuenta los vecinos del sitio de interés a distancias menores que una cierta R_{MAX} . En la figura 2.2.1 se grafica V_{zz}^{red} (en unidades arbitrarias) en función de R_{MAX} para el Zr en Zr_2Cu y para un sitio característico del amorfo.

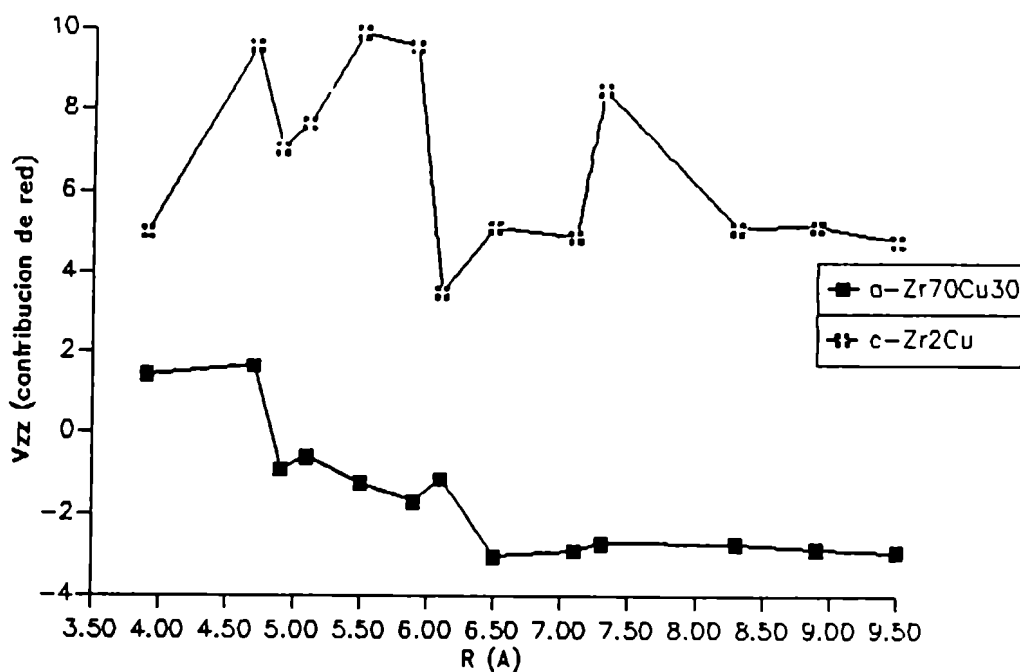


Figura 2.2.1: Convergencia de la contribución de red en $c-Zr_2Cu$ y $Zr_{70}Cu_{30}$ amorfo.

Se observa que V_{zz}^{red} presenta mayores fluctuaciones en función de R_{MAX} para el sistema cristalino. En este caso encontramos que $R_{MAX} \approx 12\text{\AA}$ asegura una convergencia razonable (dentro de una precisión del 5%), mientras que en el caso amorfo un valor más pequeño ($R_{MAX} \approx 10\text{\AA}$) es suficiente.

Estas observaciones indican que la contribución de red no es una propiedad muy local, sino que depende de un entorno que incluye hasta terceros o cuartos vecinos.

Para estudiar la convergencia de la contribución local utilizamos el método de recurrencia que permite asociar el tamaño del entorno considerado con el número de niveles en la fracción continua. La tabla 2.2.1. presenta los resultados obtenidos para la magnitud Δn_d (definida como $\Delta n_d = -2n_{xy} + n_{yz} + n_{zx} - 2n_{x^2-y^2} + 2n_{3z^2-r^2}$ y que es proporcional a V_{zz}^{loc}); en función del número de niveles LL. Para evaluar las ocupaciones n_μ hemos supuesto que el nivel de Fermi se encuentra fijo en -1.2 eV (dentro de la región más probable para E_F determinada en la sección anterior).

LL	Zr en $c - Zr_2Cu$	Δn_d	
		Zr en $a - Zr_{70}Cu_{30}$	
		sitio 5	sitio 78
1	- .047	- .021	- .166
2	- .042	- .155	- .182
3	- .013	- .134	- .269
4	- .054	- .110	- .233
5	- .073	- .110	- .250
6	- .051	- .124	- .229
7	- .032	- .126	- .241
8	- .052	- .138	- .241
9	- .044	- .134	- .239
10	- .061	- .136	- .230

Tabla 2.2.1

En el amorfo fueron escogidos dos sitios que representan la tendencia observada en todos los sitios analizados y que indican una convergencia rápida en función de LL. Puede verse que ya con LL=2 se obtiene el signo y el orden de magnitud correctos. En cambio, en el cristalino nuevamente las fluctuaciones relativas son mayores y sólo a partir de LL=4 se obtienen valores próximos al resultado correcto.

La contribución local al GCE depende de un delicado balance entre las ocupaciones de los distintos orbitales. Es válido, por lo tanto, preguntarse por

la sensibilidad de estos cálculos respecto a la ubicación de E_F .

La figura 2.2.2 representa la variación de la magnitud Δn_d en función de E_F , para los sitios de Zr analizados en la tabla 2.2.1, tomando $LL=10$. (Consideramos E_F en la región entre -1.5eV y 0.5eV).

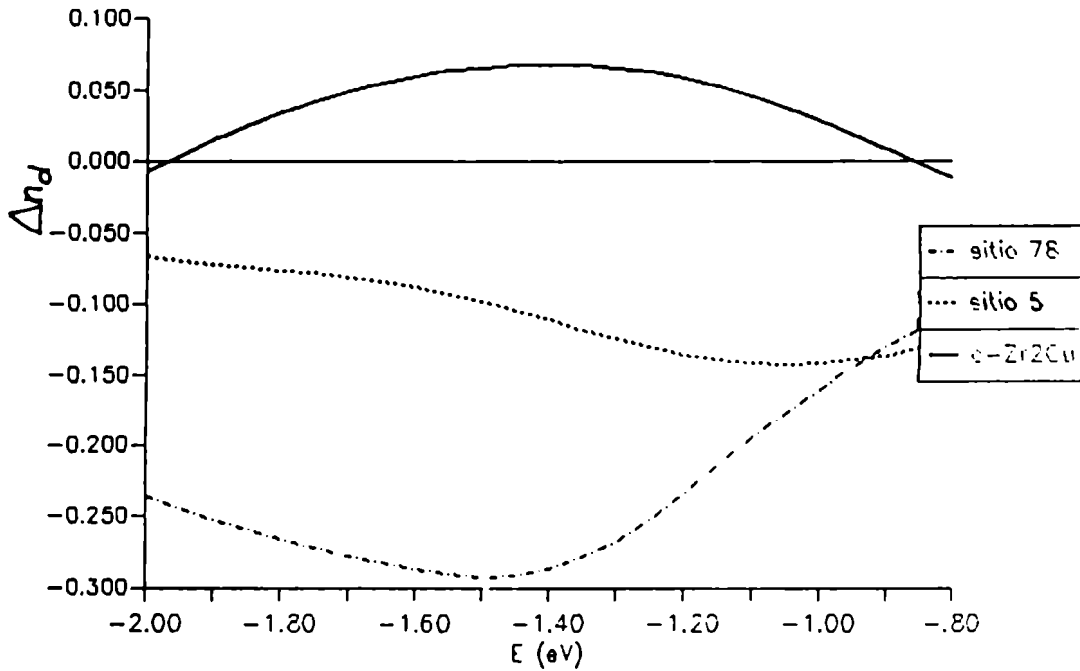


Figura 2.2.2: Δn_d en función de E_F .

Se observa que Δn_d correspondiente al sistema cristalino tiene un cambio de signo para $E_F \sim -0.9\text{eV}$, por lo cual el cálculo del GCE local es, en este caso, bastante sensible a la ubicación de E_F . Por otro lado, en los sitios del amorfo Δn_d es casi siempre mayor (en módulo) y no tiene cambios de signo en esta región. Se espera entonces que las distribuciones obtenidas sean estables respecto de la ubicación de E_F .

2.3 Distribuciones relativas de las componentes V_{zz} y η

Dentro de nuestro esquema para calcular el GCE, las contribuciones local y de red no están necesariamente correlacionadas. Si se diagonalizan por separado las dos contribuciones en cada sitio se encuentra que los ejes principales no coinciden, ni siquiera en forma aproximada. Por esta razón hemos analizado

por separado cada contribución sin tomar en cuenta su valor absoluto, para luego, en una etapa final, introducir las constantes $\langle r^{-3} \rangle$ y $1 - \gamma_\infty$ que determinan el peso relativo de cada una en el GCE total.

En las figuras 2.3.1 y 2.3.2 mostramos las distribuciones obtenidas para la componente de mayor módulo de las contribuciones diagonalizadas (V_{zz}) y para el parámetro de asimetría. Siguiendo a Czjzek y colaboradores denotamos por $Q(V_{zz}) = \int_0^1 P(V_{zz}, \eta) d\eta$ y $R(\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} P(V_{zz}, \eta) dV_{zz}$ a estas distribuciones.

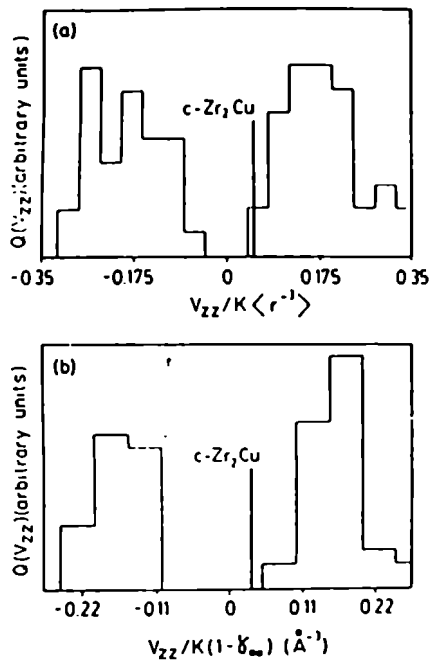


Figura 2.3.1: Distribuciones de V_{zz}

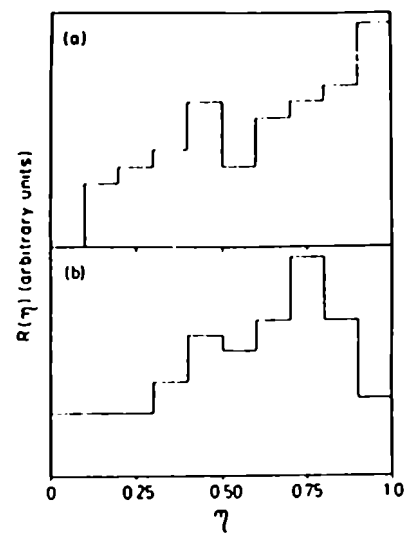


Figura 2.3.2: Distribuciones de η

(en ambos casos a) contribución local y b) contribución de red)

Una observación importante es que, tanto en la contribución local como en la de red, los valores correspondientes al $c - Zr_2Cu$ son muy improbables para la aleación amorfa. Así, por ejemplo, en $c - Zr_2Cu$ $\eta = 0$ mientras que en el amorfo los sitios con valores pequeños de η son relativamente pocos.

Por otro lado, las distribuciones obtenidas siguen el comportamiento previsto por expresiones del tipo 2.1 y 2.2, que indican las siguientes características:

- i) $Q(V_{zz})$ es una función bimodal, simétrica respecto de $V_{zz} = 0$, lo que determina una equiprobabilidad para signos opuestos en V_{zz} .
- ii) los valores alrededor de $V_{zz} = 0$ y $\eta = 0$ tienen probabilidad baja o nula.

iii) $R(\eta)$ es aproximadamente lineal en η , de donde resulta $\langle \eta \rangle \approx 2/3$.

Además, la dispersión relativa en $|V_{zz}|$ que resulta de nuestro modelo para las contribuciones local y de red está muy próxima del valor 0.36 que ajusta los resultados experimentales de Mendoza-Zelis y colaboradores.

2.4 Resultados para el GCE total

En esta sección discutimos cómo se comparan nuestros resultados con los valores experimentales para $\langle |V_{zz}^{tot}| \rangle$.

En primer lugar debemos asignar valores a las constantes $\langle r^{-3} \rangle$ y $1 - \gamma_\infty$. La primera se puede obtener por integración numérica a partir de la función de onda atómica para los orbitales 4d del Zr, tabuladas por Herman y Skillman. Otra posibilidad es utilizar directamente los valores de $\langle r^{-3} \rangle$ dados por otros autores como Piecuch y Janot (1977). Hemos verificado que por integración se obtienen valores próximos a los de Piecuch y Janot, que sugieren $\langle r^{-3} \rangle_{4d} = 14.5 \text{ \AA}^{-3}$ para Zr^{2+} . Tomamos también de estos autores el valor $1 - \gamma_\infty = 29$ para Zr.

En este cálculo consideramos los electrones s en la aproximación de electrón libre parametrizada por Harrison. Como vimos en la sección anterior esta aproximación da, en promedio, una transferencia de carga neta del Zr al Cu, con $\langle q_{Zr} \rangle = 0.3$ y $\langle q_{Cu} \rangle = -0.6$.

Para calcular la contribución de red hemos considerado dos situaciones extremas:

- a) despreciar el apantallamiento de las cargas iónicas debido a los electrones s .
- b) considerar la carga s dentro de la carga iónica.

Tanto en el cristalino como en el amorfo *en promedio*, la configuración electrónica que resulta es $(4d)^{3.2} (5s)^{0.5}$ para el Zr y $(3d)^{9.7} (4s)^{1.9}$ para el Cu, por lo cual las cargas medias en el caso a) son $\langle q_{Zr} \rangle = 0.8$ y $\langle q_{Cu} \rangle = 1.3$. Las aproximaciones a) y b) deben considerarse como posibles cotas entre las cuales se ubica el resultado correcto.

En la tabla 2.4.1 se resumen los resultados de nuestros cálculos en comparación con los experimentales. En $\langle |V_{zz}^{loc}| \rangle$ y $\langle |V_{zz}^{red}| \rangle$ las contribuciones local y de red se diagonalizan en cada sitio en forma separada y luego se promedian; mientras que en $\langle |V_{zz}^{tot}| \rangle$ se suman las dos contribuciones en cada sitio, se diagonalizan y luego se promedian.

La razón para mostrar todos estos promedios en forma separada es señalar que *cada uno* de ellos es mayor para el amorfo que para el cristalino.

Al comparar nuestros números con los experimentales debe tenerse en cuenta la diferencia entre utilizar sondas de *Zr* y *Hf*. Para esto, en base a mediciones TDPAC de la frecuencia cuadrupolar de ^{90}Zr y ^{181}Hf en *Zr* (fase α) (Vianden, 1983), se deduce que la sonda de *Hf* produce una amplificación de 1.5 sobre el GCE en los sitios de *Zr*. Físicamente esta amplificación proviene de la diferencia entre los orbitales 4*d* del *Zr* y 5*d* del *Hf*; y también de la diferencia entre los factores de Sternheimer de los dos elementos.

		q_{Cu}	q_{Zr}	$\frac{\Delta_{zz}}{\langle V_{zz} \rangle}$	$\langle \eta \rangle$	$\langle V_{zz}^{red} \rangle$	$\langle V_{zz}^{loc} \rangle$	$\langle V_{zz}^{tot} \rangle$
		10^{17}V/cm^2						
$\alpha-$ $Zr_{70}Cu_{30}$	(a)	1.3	0.8	0.3	0.64	6.6	3.8	5.9
	(b)	-0.6	0.3	0.26	0.63	4.4	3.8	6.6
	exp.			0.36	0.67			8.4
$c-$ Zr_2Cu	(a)	1.3	0.8	0	0	1.1	0.9	2.0
	(b)	-0.6	0.3	0	0	1.8	0.9	0.9
	exp.			0	0	-	-	0.69

Tabla 2.4.1

Vemos que nuestros cálculos reproducen el orden de magnitud correcto de los resultados experimentales, aún tomando en cuenta la diferencia entre las sondas de *Hf* y *Zr*.

Creemos sin embargo que no es conveniente dar demasiada relevancia a los valores numéricos precisos ya que se trata de un cálculo muy aproximado, que sólo puede dar cuenta de diferencias cualitativas importantes.

2.5 Conclusiones

Hay dos grupos principales de conclusiones que surgen del presente trabajo. Las primeras se refieren a la estructura atómica del sistema amorfo considerado y permiten dar sustento a los modelos que hemos construido para representarla. Las distribuciones obtenidas para las componentes principales V_{zz} y η del GCE (figuras 2.3.1 y 2.3.2) no dejan lugar a dudas sobre la imposibilidad de encontrar

en el amorfo entornos altamente simétricos, como el de Zr en $c - Zr_2Cu$. En este sentido encontramos un notable acuerdo con los resultados experimentales de Mendoza-Zélis y colaboradores, tanto desde el punto de vista de la relación entre los valores correspondientes al amorfo y al cristalino; como respecto a la dispersión relativa del GCE en el amorfo.

Consideramos ahora las conclusiones que se refieren al esquema de cálculo propuesto para obtener el GCE. Es bien sabido que es muy difícil obtener un acuerdo cuantitativo entre los GCE medidos y los calculados por diferentes métodos (Lindgren, 1986; Ponnambalan y Jena, 1984). Además, como indicamos en la introducción existe actualmente una gran controversia acerca de cuál debe ser la contribución mas importante al GCE en metales de transición. Por lo tanto, no debemos esperar reproducir con precisión los números que resultan de la experiencia.

El nuestro es un esquema parametrizado que divide al GCE en una contribución local, debida a asimetrías en la ocupación de los orbitales d en el sitio; y una contribución de red debida a los átomos vecinos considerados como cargas puntuales.

Mostramos que la parte local está determinada por un entorno muy reducido que en el caso amorfo puede circunscribirse a primeros y segundos vecinos solamente. En cambio, para la parte de red interesan también vecinos mas lejanos.

Resulta alentador haber reproducido con este esquema el orden de magnitud correcto para el GCE total. Para avanzar en este sentido, el conocimiento experimental del signo de V_{zz} en $c - Zr_2Cu$ nos brindaría una información muy valiosa para testear nuestros resultados.

Una continuación natural de este trabajo sería estudiar el comportamiento del GCE en función de la concentración de Cu en las aleaciones de $Zr - Cu$. Existen algunos resultados experimentales en $Hf_{1-x}Cu_x$ amorfo, obtenidos por TDPAC (Damonte, 1988) que indican que $\langle |V_{zz}| \rangle$ se reduce linealmente con x , de manera similar al comportamiento observado para $\rho(E_F)$ en estas aleaciones (Altounian y Strom-Olsen, 1983). En cambio, otros autores (Eiffert et al., 1982) encuentran un comportamiento opuesto en $Zr_{1-x}Cu_x$ por NMR.

Debemos señalar que en nuestro esquema no existe una relación evidente entre el GCE y $\rho(E_F)$, pues no sólo los estados electrónicos alrededor de E_F contribuyen al GCE sino también los que se encuentran a energías menores. Es más, nuestros resultados preliminares indican que las variaciones en $\langle |V_{zz}| \rangle$ son opuestas a las que se producen en $\rho(E_F)$.

Esperamos en el futuro contar con mas resultados experimentales sobre este problema, así como también con un conocimiento mas acabado sobre el origen del GCE en metales, lo que nos permitirá mejorar el esquema de parametrización aquí propuesto.

3 Ordenamiento químico y estructura electrónica

Como vimos en la sección 5.3 de la primera parte, el problema de determinar en forma experimental el orden químico de corto alcance (OQCA) en aleaciones amorfas presenta grandes dificultades. En principio sólo podemos asegurar que el OQCA depende tanto de los componentes que forman la aleación como de su concentración.

Un enfoque teórico de este problema resulta atractivo ya que podría esclarecer sobre posibles ordenamientos y su estabilidad relativa. En este sentido, una primera aproximación fue propuesta por Pasturel y Hafner (1986) para aleaciones Ni_xTi_{1-x} y Ni_xZr_{1-x} basándose en un modelo de enlaces fuertes con un orbital por sitio para describir la estructura electrónica. Estos autores utilizan el método de reemplazar la estructura atómica real por una red de Bethe (ver por ejemplo, Robbins y Falicov 1984) con un entorno de primeros vecinos equivalente al de una red fcc. Las distancias se suponen fijas para cada tipo de par y las distintas configuraciones del entorno local son tratadas en una aproximación de medio efectivo.

En la misma dirección se encuentra el trabajo de Nguyen y colaboradores (1986) en aleaciones $Zr_{1-x}Ni_x$ y $Zr_{1-x}Cu_x$ que incluye una descripción más detallada de las bandas s y d , tomando en cuenta la hibridización.

En estos trabajos la estructura atómica es simplificada en función de facilitar un tratamiento autoconsistente de la estructura electrónica. Nuestra idea, en cambio, parte de la posibilidad de construir estructuras modelo más realistas (sección 6, primera parte) en las que se toma en cuenta la interacción entre orden químico y orden topológico.

Como se recordará, los requerimientos de empaquetamiento denso compiten con el ordenamiento químico cuando los "diámetros" de las dos especies son bien distintos, como es el caso de $Zr - Cu$ y $Zr - Ni$. La introducción de OQCA en nuestras estructuras se realiza de manera tal que no se afectan la densidad y las distancias medias entre átomos, lo que permite distinguir los efectos sobre la estructura electrónica provenientes únicamente de cambios en el OQCA.

En este trabajo nos concentramos en aleaciones del tipo $Zr_{1-x}M_x$, siendo M un metal de transición tardío ($M \equiv Cu, Ni$) y $x=30, 50$ y 70 . Utilizamos un hamiltoniano de enlaces fuertes en la parametrización de Harrison para las integrales de salto entre orbitales d . Los centros de banda se determinan para lograr transferencia de carga nula aproximada en promedio. Los detalles de la parametrización se describen en la sección 3.1.

Para discutir la estabilidad relativa de los distintos ordenamientos es necesario contrar con un esquema de aproximación para obtener la energía total.

Para esto contamos con la experiencia de varios autores (Ducastelle 1970, Pettifor 1987, Robbins y Falicov 1984) que se han basado en el modelo de enlaces fuertes para estudiar los mecanismos de cohesión en metales de transición. En la sección 3.2 describimos estas aproximaciones.

Finalmente, en la sección 3.3 presentamos los resultados para la DOS en estas aleaciones, dando especial atención al efecto del OQCA. En particular, discutimos la estabilidad de los posibles ordenamientos y buscamos correlaciones con el entorno local que expliquen el comportamiento observado.

3.1 Parámetros a utilizar. Elección de centros de banda

Los parámetros $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ y $V_{dd\delta}$ que determinan las integrales de salto dados por Harrison (1980) fueron ya presentados en la sección 2 de la segunda parte. Debemos destacar que, dado que las estructuras atómicas fueron construidas para modelar aleaciones de Zr-Cu, y siendo los radios atómicos de Ni y Cu metálicos bastante próximos ($R_{Ni} = 1.24\text{\AA}$ y $R_{Cu} = 1.28\text{\AA}$), las mismas estructuras son apropiadas para modelar también el sistema Zr-Ni. Para corregir por la diferencia entre R_{Cu} y R_{Ni} los parámetros $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ y $V_{dd\delta}$ para Ni-Ni se multiplican por un factor $(R_{Ni}/R_{Cu})^5$. Esta aproximación fue ya utilizada por Duarte y Frota-Pessoa (1988).

En este trabajo consideramos que la ocupación de la banda sp se mantiene fija en 1.4e, suposición basada en resultados de cálculos de primeros principios (Andersen 1985, Moruzzi 1984). Esta aproximación difiere de lo que se obtiene con la parametrización de Harrison (utilizada en el trabajo anterior), que arroja una ocupación distinta para la banda sp del Zr ($\approx 0.6e$) y del Cu ($\approx 1.9e$).

El centro de la banda d se toma como origen de energías y el correspondiente para la otra especie se ajusta de manera de lograr transferencia de carga nula (aproximada) en promedio. Esta suposición, que también se basa en los resultados de Andersen y Moruzzi, nos permite eliminar la incerteza sobre las variaciones en E_d^{σ} para distintas concentraciones.

Para obtener una primera estimación de E_d^{σ} realizamos cálculos para compuestos cristalinos que cubren el rango de concentraciones a estudiar. En la tabla 3.1.1 se describen las estructuras consideradas y los valores obtenidos para E_d^{Cu} y E_d^{Ni} . Los parámetros de red fueron tomados del trabajo de Moruzzi et al. (1984).

compuesto	estructura	a (Å)	E_d (eV)
$ZrCu_3$	$CuAu_3$ (fcc)	3.91	- 2.8
$ZrNi_3$	$CuAu_3$ (fcc)	3.86	- 1.8
$ZrCu$	$ClCs$ (bcc)	3.26	- 4.0
$ZrNi$	$ClCs$ (bcc)	3.23	- 2.1
Zr_3Cu	$CuAu_3$ (fcc)	4.24	- 3.8
Zr_3Ni	$CuAu_3$ (fcc)	4.21	- 2.5

Tabla 3.1.1

3.2 Energía total en el modelo de enlaces fuertes

El esquema más sencillo para describir la cohesión en metales de transición consiste en suponer que la energía total del sólido se puede descomponer como (Ducastelle, 1970):

$$E_T = E_{rep} + E_{liga} \quad (3.2.1)$$

donde E_{rep} se considera como suma de potenciales de pares de corto alcance (en general se supone una dependencia con la distancia como R^{-n} con $n=8-10$) y E_{liga} es la contribución atractiva, que en el modelo de enlaces fuertes está dada por:

$$E_{liga} = \int_{-\infty}^{E_F} E\rho(E)dE - E_{el-el} + E_{ion-ion} \quad (3.2.2)$$

El primer término en esta expresión representa la suma de niveles de energía de un electrón y E_{el-el} proviene de la interacción efectiva entre electrones (en la aproximación de Hartree-Fock), que debe sustraerse por haber sido contada dos veces en el primer término. $E_{ion-ion}$ proviene de la interacción coulombiana efectiva entre iones.

Desde un punto de vista más riguroso, una separación de la energía total de la forma 3.2.1 puede justificarse (Harris, 1985) a partir de la teoría de la funcional densidad (Kohn y Sham, 1965) cuando la densidad de carga total se aproxima por una superposición de densidades de carga atómicas. Como señala Pettifor (1987) esta es justamente la suposición fundamental en el modelo de enlaces fuertes.

El término E_{el-el} ha sido parametrizado (Gautier et al., 1975) para permitir un tratamiento autoconsistente dentro del modelo de enlaces fuertes; descomponiéndolo en un término intraatómico (E_{el-el}^{intra}) y un término interatómico

(E_{el-el}^{inter}). Este último se asocia con $E_{ion-ion}$, de donde resultan las expresiones (Robbins y Falicov 1984):

$$E_{el-el}^{intra} = \frac{1}{2} \sum_{j\mu\nu} U_{\mu\nu}^j n_{j\nu} n_{j\mu} \quad (3.2.3)$$

$$-E_{el-el}^{inter} + E_{ion-ion} = \sum_i (\xi_i + \frac{1}{2} \Delta n_i) \sum_j \frac{e^2 \Delta n_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (3.2.4)$$

donde $n_{j\nu}$ es la ocupación del orbital $|j\nu\rangle$, ξ_i es el número de electrones de valencia del átomo i -ésimo, $\Delta n_i = \xi_i - n_i$ da la carga neta y $U_{\mu\nu}^j$ es la interacción efectiva en el sitio (directa y de intercambio) entre electrones en los orbitales $|j\mu\rangle$ y $|j\nu\rangle$. La expresión 3.2.4 se conoce como energía de Madelung y vemos que los términos $E_{ion-ion}$ y $-E_{el-el}^{inter}$ se cancelan cuando hay neutralidad de carga.

Para discutir la estabilidad relativa de dos distintos ordenamientos químicos en una aleación nos interesa la magnitud $\Delta E^{ord} = E_T^{ord} - E_T^{des}$ donde E_T^{ord} corresponde a la estructura con $\eta_{AB} > 0$ (con OQCA) y E_T^{des} corresponde a $\eta_{AB} \approx 0$ (sin OQCA). Esta magnitud estará compuesta de varias contribuciones:

- i) ΔE_{rep} Por la manera en que fue introducido el OQCA en las estructuras modelo, la energía dada por los potenciales tipo Lennard-Jones no fue modificada y por esta razón podemos despreciar esta contribución.
- ii) ΔE_{banda} Corresponde a la diferencia en la suma de niveles de un electrón.
- iii) ΔE_{el-el}^{intra} Depende de variaciones en la ocupación de los distintos orbitales en cada átomo.
- iv) $-\Delta E_{el-el}^{inter} + \Delta E_{ion-ion}$ Puede despreciarse en la hipótesis de transferencia de carga nula.

Sin embargo, cuando la transferencia de carga es sólo nula en promedio, las fluctuaciones debidas a los diferentes entornos locales pueden dar una contribución no despreciable.

En este trabajo prestaremos atención especial al término ΔE_{banda} . Es evidente que para determinar las contribuciones 3) y 4) con precisión es crucial la autoconsistencia en la carga, que está fuera de nuestro alcance en un cálculo para un grupo grande de átomos.

3.3 Resultados

Para obtener una caracterización global del efecto del orden químico sobre la estructura electrónica utilizamos el método de diagonalización directa (sección 3 de la segunda parte). En las tablas 3.3.1 y 3.3.2 se resumen las principales características de los resultados obtenidos para los sistemas Zr-Cu y Zr-Ni respectivamente utilizando las estructuras amorfas modelo con y sin orden químico descriptas en la primera parte.

Se observa que la transferencia de carga media se aparta, aunque levemente, del valor nulo esperado. En el caso de $Zr_{30}Ni_{70}$ fue necesario corregir el valor inicial $E_d^{Ni} = -1.6$ eV al valor -1.8 eV que da efectivamente transferencia de carga nula en promedio para la estructura sin OQCA. La dispersión en las distribuciones de carga es importante para los átomos de Zr y Ni (del orden de $1e$), no así para el Cu (del orden de $0.3e$).

$Zr_{1-x}Cu_x$	sin OQCA			con OQCA			
	0.3	0.5	0.7	0.3	0.5	0.7	
x							
E_F (eV)	-1.38	-1.16	-0.84	-1.35	-1.09	-0.57	
E_{banda} (eV/at)	-7.99	-11.44	-10.65	-7.97	-11.46	-10.64	
W (eV)	7.88	8.00	6.70	7.87	7.96	6.70	
$\langle Q \rangle$	Zr	0.01	-0.14	-0.18	0.01	0.11	-0.11
	Cu	0.2	-0.13	0.07	-0.02	0.11	0.04
σ_Q	Zr	1.47	1.96	1.64	1.53	1.66	2.21
	Cu	0.24	0.28	0.38	0.19	0.24	0.42
$\rho(E_F)$	Zr	0.515	0.420	0.260	0.515	0.410	0.295
	Cu	0.035	0.040	0.075	0.085	0.040	0.070
	TOT	0.550	0.460	0.335	0.550	0.450	0.365

Tabla 3.3.1: Energía de Fermi (E_F), energía de banda por átomo (E_{banda}), ancho de banda (W), cargas medias (Q), dispersión en la distribución de cargas (σ_Q) y densidad de estados en E_F ($\rho(E_F)$) mostrando la contribución de cada especie para $Zr_{1-x}Cu_x$.

$Zr_{1-x}Ni_x$		sin OQCA			con OQCA		
x		0.3	0.5	0.7	0.3	0.5	0.7
E_F (eV)		-1.42	-1.04	-0.75	-1.35	-1.01	-0.75
E_{banda} (eV/at)		-5.94	-6.90	-7.13	-5.96	-6.94	-7.18
W (eV)		7.23	6.80	6.33	7.27	6.92	6.38
$\langle Q \rangle$	Zr	0.0	0.09	0.0	0.01	0.03	-0.21
	Ni	0.0	-0.1	0.0	-0.03	0.03	0.09
σ_Q	Zr	1.38	1.09	0.85	1.42	1.11	1.23
	Ni	0.48	0.88	1.28	0.57	0.90	1.22
$\rho(E_F)$	Zr	0.450	0.285	0.160	0.500	0.320	0.115
	Ni	0.205	0.435	0.665	0.175	0.270	0.405
TOT		0.660	0.690	0.830	0.662	0.595	0.520

Tabla 3.3.2: Idem Tabla 3.3.1 para el sistema Zr-Ni.

Por otro lado, encontramos el mismo comportamiento de $\rho(E_f)$ en función de concentración ya descrito por otros autores (Frota-Pessoa 1985, Nguyen et al. 1986, Ching et al. 1984). Notamos que, a diferencia de lo que ocurre en el sistema Zr-Cu, en Zr Ni la banda del metal tardío da una contribución importante a $\rho(E_f)$. Resulta interesante señalar que el comportamiento decreciente $\rho(E_f)$ con x en $Zr_{1-x}Ni_x$ observado experimentalmente (Altounian y Strom Olsen 1983) sólo se reproduce considerando las estructuras con OQCA. Una observación similar fue sugerida anteriormente por Duarte y Frota-Pessoa (1988).

Las figuras 3.3.1 y 3.3.2 muestran la DOS total y local media por átomo para la banda d en las aleaciones $Zr_{30}Cu_{70}$ y $Zr_{30}Ni_{70}$ respectivamente. Elegimos mostrar esta concentración pues en ella los efectos de la inclusión de OQCA son más notorios. En general, estos efectos son pequeños pero presentan una tendencia bien definida, que puede ser resumida en los siguientes puntos:

- i) El pico correspondiente al metal tardío se angosta y crece su altura en las estructuras con OQCA
- ii) La DOS total se reduce en la región de energías ubicadas entre los niveles atómicos
- iii) Se observa un aumento de la DOS alrededor del nivel atómico del Zr.

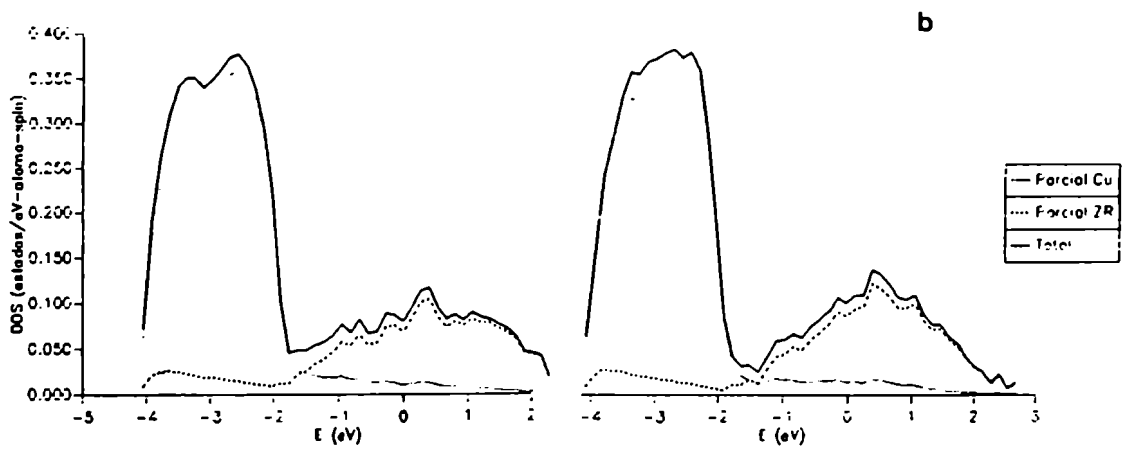


Figura 3.3.1: DOS total media y parciales por especie para la estructura de $Zr_{30}Cu_{70}$ amorfo a) sin OQCA b) con OQCA.

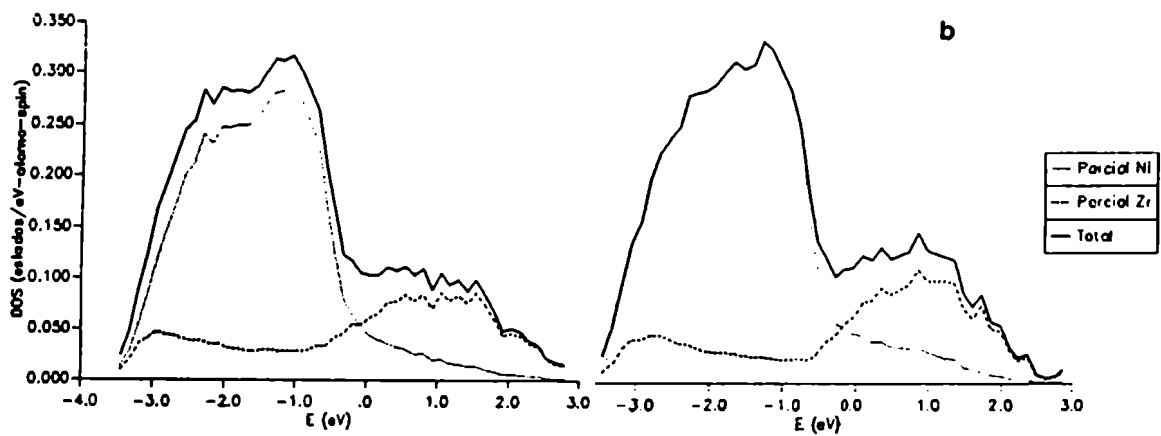


Figura 3.3.2: Idem figura 3.3.1 para $Zr_{30}Ni_{70}$ amorfo.

El punto i) aparece más claramente en el sistema Zr-Cu, donde los niveles atómicos están más separados. Por otra parte, en Zr-Ni la introducción de OQCA produce un aumento en el ancho total de la banda d (ver tabla 3.3.2) y parte de los estados del Ni en el pico principal son transferidos a energías más altas (ver figura 3.3.2).

Pasamos ahora a considerar la energía de banda y su posible influencia sobre ΔE_T^{ord} . En la figura 3.3.3 se grafica ΔE_{banda} en función de concentración, en base a los resultados presentados en las tablas 3.3.1 y 3.3.2.

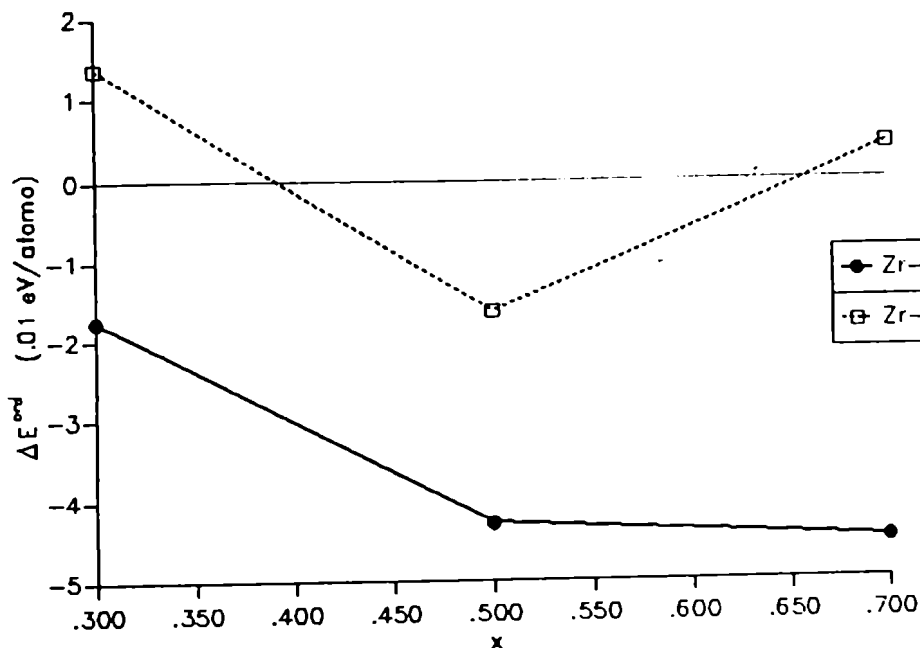


Figura 3.3.3: ΔE_{banda} en función de concentración para $Zr_{1-x}Cu_x$ y $Zr_{1-x}Ni_x$

Como puede verse, esta magnitud es bastante pequeña (del orden de .01 a .05 eV/átomo) si se la compara con valores típicos para el calor de formación de estas aleaciones (del orden de 1 a 2 eV/átomo). En particular, en el sistema Zr-Cu resulta difícil por esta razón establecer una tendencia clara. En cambio, para Zr-Ni las diferencias son mayores y van en el sentido de favorecer el ordenamiento químico a medida que aumenta la concentración de Ni.

Para estudiar posibles correlaciones con el entorno atómico local resulta conveniente descomponer la energía de banda en contribuciones por sitio, utilizando la densidad local de estados. Para esto definimos la magnitud E_{banda}^i dada por:

$$E_{banda}^i = - \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_d^i) \rho_i(E) dE \quad (3.3.1)$$

donde E_d^i es el nivel atómico de la especie en el sitio i -ésimo. La DOS local se puede obtener mediante el método de recurrencia (sección 3.1 segunda parte) y se puede comprobar que la magnitud E_{banda}^i está principalmente determinada por los primeros coeficientes en la fracción continua. La convergencia es aquí similar a la descrita en la sección anterior para la contribución local al GCE.

Encontramos que, tanto en el sistema Zr-Ni como en Zr-Cu, E_{banda}^i en los sitios del metal tardío (M) se puede correlacionar razonablemente con el parámetro $\langle t_{ab}^2 \rangle Z_{ab}$, que mide la interacción media con los átomos de Zr en el entorno local (ver figura 3.3.4). El parámetro $\langle t_{ab}^2 \rangle$ se obtiene promediando las integrales de salto que conectan el sitio del M con los Zr vecinos.

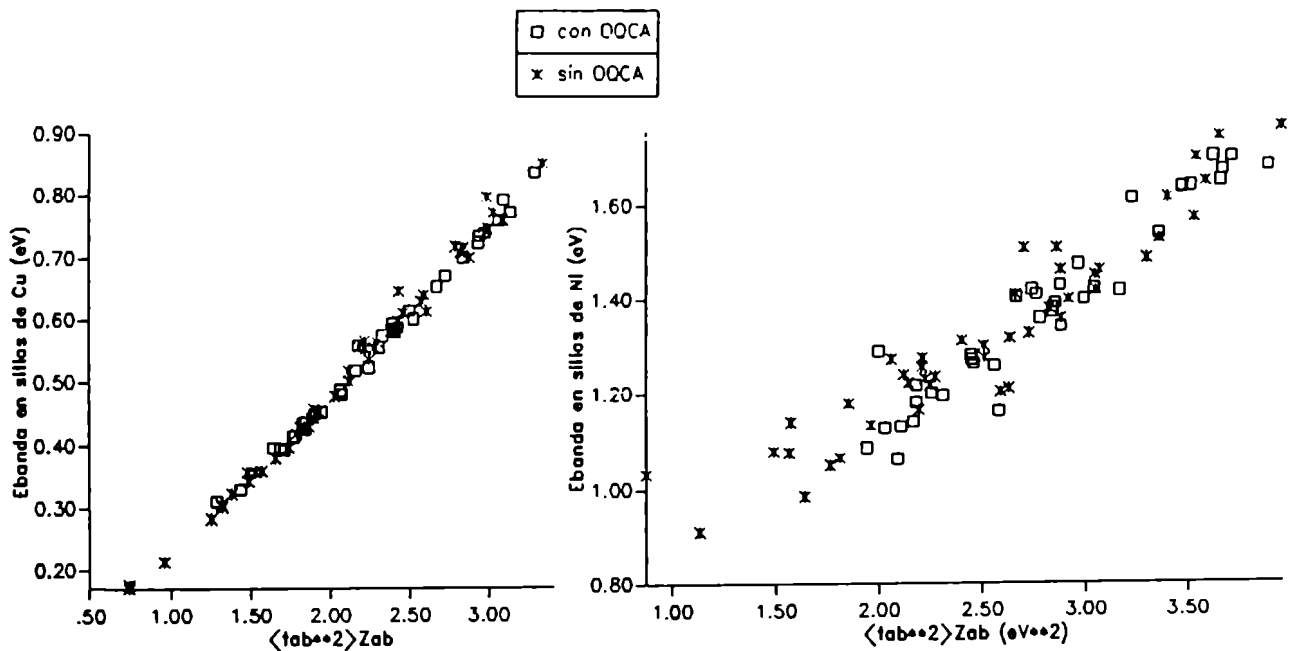


Figura 3.3.4: ΔE_{banda}^i en función del parámetro $\langle t_{ab}^2 \rangle Z_{ab}$ para a) sitios de Cu en $Zr_{50}Cu_{50}$ y b) sitios de Ni en $Zr_{50}Ni_{50}$

En las estructuras con OQCA la distribución de $\langle t_{ab}^2 \rangle$ se modifica de tal manera que su valor más probable aumenta y por lo tanto E_{banda}^i crece en promedio.

La diferencia entre Zr-Cu y Zr-Ni radica en el rango de variación de la magnitud E_{banda}^i que es mayor para Zr-Ni (≈ 1.0 eV) que para Zr-Cu (≈ 0.5

eV). Esto se debe a que la banda del *Cu* se encuentra casi completa y por lo tanto las fluctuaciones en el entorno local la afectan en menor medida.

3.4 Conclusiones

En el presente trabajo hemos analizado los efectos de la inclusión de un *cierto tipo* de orden químico sobre la estructura electrónica. Los modelos construidos con y sin OQCA son compatibles con los mismos potenciales interatómicos; lo que nos ha permitido despreciar la contribución de la parte repulsiva de la energía total en ΔE_T^{ord} .

No hemos intentado evaluar los términos debidos a la interacción electrón-electrón, aunque suponemos que su importancia debe ser reducida dentro de la aproximación de transferencia de carga nula.

Consideramos que, en este caso, la contribución principal a ΔE_T^{ord} proviene de la energía de banda que, como vimos, tiene un comportamiento diferente en el sistema *Zr - Cu* que en el *Zr - Ni*. Así el OQCA se favorecería en *Zr - Ni* debido a la mayor hibridización que existe entre las bandas de las dos especies.

La posible existencia de un ordenamiento químico importante en estas aleaciones marca un límite para los modelos que se construyen en base a empaquetamientos al azar de esferas rígidas, sugiriendo la necesidad de incorporar nuevos aspectos de la estructura electrónica en las fuerzas interatómicas supuestas.

CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones Generales

Son muchos los problemas que hemos abordado en nuestro intento por comprender la estructura atómica y las propiedades electrónicas de los sistemas amorfos metálicos:

En primer lugar, nos ocupamos de la construcción de modelos para la estructura atómica y de su caracterización, tomando como ejemplo a las aleaciones del tipo $Zr_{1-x}Cu_x$. Mostramos que el método de dinámica molecular juntamente con una elección apropiada para los potenciales interatómicos permite obtener un acuerdo razonable con algunas propiedades medibles, tales como la densidad y las funciones de distribución parciales.

Estudiamos en detalle, para sistemas con distinto número de átomos y concentraciones, el proceso de relajación que lleva desde una configuración inicial al azar hasta uno de los posibles mínimos locales del potencial, utilizando herramientas especiales tales como la partición de Voronoi. Comprobamos que los entornos locales en las estructuras así obtenidas no guardan relación directa con compuestos cristalinos de composición similar.

Asimismo hemos caracterizado estas estructuras desde el punto de vista del orden químico de corto alcance y diseñamos un procedimiento para obtener sistemas con un grado máximo de orden químico, compatibles con los mismos potenciales interatómicos y la misma densidad.

Para describir la estructura electrónica de esta clase de aleaciones utilizamos técnicas del espacio real y de campo promedio, cuyo punto de partida es el modelo de enlaces fuertes.

Dentro del primer grupo de técnicas, el método de recurrencia nos permitió determinar el tamaño de las fluctuaciones en propiedades electrónicas locales y definir muestras representativas sobre las cuales promediar. También mostramos que puede utilizarse el método de diagonalización directa para grupos de ~ 100 átomos con una base con cinco orbitales por sitio, sin que los resultados se vean afectados sensiblemente por cambios en las condiciones de borde.

Por otro lado, hemos investigado técnicas de campo promedio que toman en cuenta tanto el desorden sustitucional como el topológico presente en sistemas amorfos. Para ello debimos extender algunas aproximaciones conocidas al caso de aleaciones y como prueba realizamos cálculos para el sistema $Zr - Cu$. Encontramos que estas técnicas no tienen la precisión necesaria como para determinar la densidad de estados electrónicos en forma cuantitativa, pero sí pueden

utilizarse para estudiar tendencias en propiedades que dependen de la DOS en forma integrada.

Como aplicación de los métodos y modelos propuestos hemos calculado diversas propiedades electrónicas vinculadas a problemas experimentales concretos:

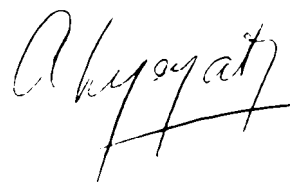
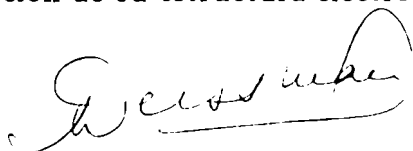
- Efectos de la relajación estructural sobre la densidad de estados en $\alpha - Zr_{70}Cu_{30}$.
- Distribución del gradiente de campo eléctrico.
- Correlaciones entre el orden químico y la estructura electrónica en aleaciones Zr-Cu y Zr-Ni.

Para el primer problema consideramos un modelo sencillo, que representa la relajación estructural que ocurre en sistemas reales y estudiamos las modificaciones que el mismo induce sobre las densidades de estados locales. Esto nos ha permitido encontrar argumentos para explicar la variación observada en propiedades superconductoras en aleaciones amorfas luego de tratamientos térmicos. Comprobamos, por otra parte, que el modelo de enlaces fuertes simplificado a un orbital por sitio puede reproducir con buena aproximación la DOS que se obtiene por experiencias de fotoemisión.

Para estudiar la distribución del gradiente de campo eléctrico hemos establecido un esquema de cálculo, basado en el modelo de enlaces fuertes, que supera la aproximación de cargas puntuales utilizada en trabajos previos. En este esquema el GCE se descompone en una contribución electrónica, de carácter claramente local, y una contribución de red debida a posibles transferencias de carga. Las distribuciones obtenidas para las componentes principales del GCE sobre los sitios de Zr en $Zr_{70}Cu_{30}$ amorfo presentan un notable acuerdo con resultados experimentales e indican una marcada diferencia entre la estructura amorfa y la de compuestos cristalinos de composición similar.

En cuanto al tercer problema, hemos identificado los efectos que produce la inclusión de orden químico sobre los niveles electrónicos. En el caso de las aleaciones Zr-Ni el orden puede favorecerse energéticamente debido a la importante hibridización que existe entre las bandas de los dos constituyentes.

En términos generales podemos afirmar que el conjunto de verificaciones directas e indirectas presentadas en esta tesis dan sustento a los modelos atómicos construidos para representar los sistemas amorfos estudiados y avalan una descripción de su estructura electrónica basada en el modelo de enlaces fuertes.



Apéndice I. Algoritmo para obtener los poliedros de Voronoi

En el algoritmo propuesto por Finney (1979) cada poliedro se determina comenzando por encontrar la ubicación de sus vértices. Como cada punto sobre una cara asociada a un par de átomos i - j equidista de ambos i y j , la intersección de tres caras i - j , j - k , k - l , es un punto equidistante de los cuatro átomos asociados (i,j,k,l) . Esta intersección define un vértice del poliedro, cuyas coordenadas (x,y,z) deben, por lo tanto, satisfacer el sistema de ecuaciones

$$(x_p - x)^2 + (y_p - y)^2 + (z_p - z)^2 = r^2 \quad (p \equiv i, j, k, l) \quad (\text{A.I.1})$$

donde r es la distancia entre el vértice y los cuatro sitios (i,j,k,l) . Este sistema se reduce fácilmente a tres ecuaciones lineales:

$$x_p^2 - x_i^2 + y_p^2 - y_i^2 + z_p^2 - z_i^2 + 2[(x_i - x_p)x + (y_i - y_p)y + (z_i - z_p)z] = 0 \quad (p \equiv j, k, l) \quad (\text{A.I.2})$$

que deben resolverse para todas las combinaciones $(ijkl)$ que tengan posibilidades de definir un vértice. En principio tendríamos $\binom{N}{4}$ posibles combinaciones, pero de todas ellas sólo un subconjunto debido a sitios no más distantes entre sí que una cierta R_c definirá los vértices válidos.

Por un lado, una vez obtenidas las coordenadas de cada vértice, debe chequearse que el mismo se encuentre más próximo al sitio i que a cualquier otro sitio. Para acelerar el proceso de chequeo sólo se consideran los sitios dentro de una esfera de radio R_s alrededor del sitio i . Los valores apropiados para R_c y R_s se determinan por ensayo y error, verificando que los poliedros así definidos "cierren" según el criterio que veremos a continuación.

Para determinar las caras y los lados del poliedro a partir de sus vértices se utilizan los números que identifican los sitios $(ijkl)$ asociados. El índice i es común para todos los vértices en el poliedro centrado en el sitio i y puede ignorarse. Luego, todos los vértices en una misma cara tendrán otro índice común, con lo que restan sólo pares de índices. Si estos pares se ordenan cíclicamente comenzando por un vértice cualquiera, dos vértices vecinos unidos por un lado deberán tener un otro índice en común.

Un ejemplo de cómo se organizan los vértices en función de los sitios asociados se muestra en la figura A.I.1

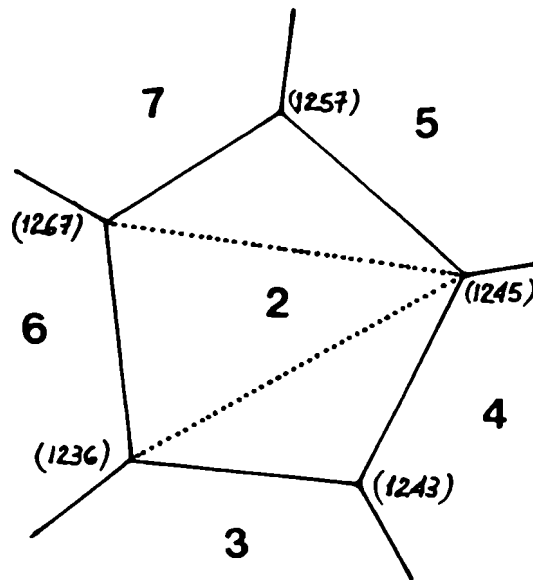


Figura A.I.1: Ordenamiento de los vértices en una cara pentagonal. Los números grandes indican los sitios asociados a las caras y los grupos (ijkl) indican los sitios asociados a los vértices. El poliedro está centrado en el sitio 1.

Resulta claro que la condición para que una cara “cierre” es que, descontando los índices asociados al centro del poliedro y a la cara en cuestión, el resto de los índices debe aparecer por lo menos en dos vértices. Luego, la condición para que el poliedro completo cierre es que el número total de vértices (V), el número de caras (C) y el número de lados (L) satisfagan la relación de Euler:

$$C + V - L = 2 \quad (\text{A.I.3})$$

Por último, las áreas de las caras se pueden calcular subdividiéndolas en áreas triangulares (por ejemplo, como se señala con línea de puntos en la figura A.I.1). El volumen subtendido por cada cara se obtiene sumando los volúmenes de los tetraedros formados por estas bases triangulares y el centro del poliedro como cuarto vértice del tetraedro. El volumen total del poliedro surge de la suma sobre los volúmenes subtendidos por todas las caras.

Apéndice II. Expresión de la LDOS como fracción continua

Si definimos la función de Green como el operador $G(E) = [E - H]^{-1}$ la densidad local de estados $\rho_o^\alpha(E)$ sobre el orbital $|\phi_o^\alpha\rangle$ está vinculada con el elemento $\langle \phi_o^\alpha | G(E) | \phi_o^\alpha \rangle$ mediante la ecuación:

$$\rho_o^\alpha(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} [Im \langle \phi_o^\alpha | G(E + i\eta) | \phi_o^\alpha \rangle] \quad (\text{A.II.1})$$

Como vimos en la sección 3.1 (segunda parte) el hamiltoniano en la base $\{|v_n\rangle\}$ generada a partir de $|v_1\rangle \equiv |\phi_o^\alpha\rangle$ por el método de recurrencia, adopta la forma tridiagonal:

$$H = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & & (0) \\ b_1 & a_2 & b_2 & \\ & b_2 & a_3 & \\ (0) & & & \dots \end{pmatrix} \quad (\text{A.II.2})$$

Sea D el determinante de la matriz $E - H$ y D_n ($n=1,2,3,\dots$) los determinantes de las matrices obtenidas luego de eliminar las filas y columnas 1 a n en $E - H$. Por las reglas de inversión de matrices sabemos que:

$$\langle \phi_o^\alpha | G(E) | \phi_o^\alpha \rangle = \langle v_1 | G(E) | v_1 \rangle = D_1 / D \quad (\text{A.II.3})$$

Realizando la expansión por columnas del determinante D_n podemos escribir una relación de recurrencia para D_n como:

$$D_n = (E - a_{n+1})D_{n+1} - b_{n+1}^2 D_{n+2} \quad (\text{A.II.4})$$

Luego la expresión A.II.3 se convierte en una fracción continua por sucesivas aplicaciones de la ecuación A.II.4.:

$$\langle \phi_o^\alpha | G(E) | \phi_o^\alpha \rangle = \frac{D_1}{(E - a_1)D_1 - b_1^2 D_2} = \frac{1}{(E - a_1) - b_1^2 \frac{D_2}{D_1}} \quad (\text{A.II.5})$$

se obtiene así la expresión (3.1.12) de la sección 3.1 (segunda parte) que da el siguiente desarrollo para la LDOS:

$$\rho_o^\alpha(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\frac{-1}{\pi} Im \left[\frac{1}{z - a_1 - b_1^2} \frac{1}{z - a_2 - b_2^2} \frac{1}{z - a_3 - \dots} \right] \right] \quad (\text{A.II.6})$$

donde $z = E + i\eta$.

Describimos ahora la terminación constante de la fracción continua, que consiste en suponer $(a_n, b_n) = (a_\infty, b_\infty)$ para $n > N$. En este caso el resto $t(E)$ se puede evaluar en forma analítica:

$$t(E) = \frac{1}{E - a_{N+1} - b_{N+1}^2} \Big| \frac{1}{E - a_{N+2} - b_{N+2}^2} \Big| \dots = \frac{1}{E - a_\infty - b_\infty^2 t(E)} \quad (\text{A.II. 7})$$

la solución que resulta para $t(E)$ es:

$$t(E) = \frac{1}{2b_\infty^2} \left[(E - a_\infty) - \sqrt{(E - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2} \right] \quad (\text{A.II. 8})$$

La segunda solución, correspondiente a la raíz positiva, se rechaza pues $t(E)$ debe anularse para $E \rightarrow \pm\infty$.

Los límites del espectro continuo (límites de banda) están dados por la región de energías en la cual $t(E)$, y por lo tanto $G(E)$, tiene una parte imaginaria no nula, es decir $E \in (a_\infty - 2b_\infty, a_\infty + 2b_\infty)$. Por lo tanto, a_∞ fija el centro de la banda y $2b_\infty$ es el semiancho total de la banda.

Apéndice III. Desarrollo a tercer orden de las autoenergías en la aproximación SEMA

Llamamos $\Sigma_\alpha^{(n)}$ al término n-ésimo en la expansión de la autoenergía en potencias del locador L . Para obtener esta expansión es conveniente expresar M_k y G_k en forma explícita en términos de L . A partir de las ecuaciones (4.2.2) y (4.2.6) de la segunda parte, resulta:

$$\begin{aligned} M_k &= t_k + nX_k \bar{t}_k L \bar{t}_k + \dots \\ G_k &= L + nLM_k L + n^2 LM_k LM_k L + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.III. 1})$$

Combinando estas expresiones con la expresión (4.2.4) de la segunda parte para la autoenergía Σ_α se obtiene:

$$\begin{aligned} \Sigma_\alpha &= \frac{n}{8\pi^3} \int d^3 k \bar{t}_k L \bar{t}_k + \frac{n^2}{8\pi^3} \int d^3 k \bar{t}_k L \bar{t}_k L \bar{t}_k + \\ &+ \frac{n^2}{8\pi^3} \int d^3 k \bar{t}_k L X_k \bar{t}_k L \bar{t}_k + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.III. 2})$$

de donde sigue:

$$\begin{aligned} \Sigma_\alpha^{(2)} &= \frac{n}{8\pi^3} \int d^3 k \bar{t}_k L t_k \\ \Sigma_\alpha^{(3)} &= \frac{n^2}{8\pi^3} \int d^3 k \bar{t}_k L (X_k + 1) t_k L \bar{t}_k \end{aligned} \quad (\text{A.III. 3})$$

Por otro lado, la expresión exacta de estos términos se puede deducir directamente a partir de los diagramas de la figura 4.1.1 (segunda parte)

$$\begin{aligned} \Sigma_\alpha^{(2)}(\text{exacto}) &= \frac{n}{8\pi^3} \int d^3 k \bar{t}_k L t_k \\ \Sigma_\alpha^{(3)}(\text{exacto}) &= \frac{n^2}{8\pi^3} \int d^3 k \bar{t}_k L \bar{t}_k L \bar{t}_k \end{aligned} \quad (\text{A.III. 4})$$

Apéndice IV. Integración sobre variables angulares en la contribución local al GCE

En la expresión (2.1.4) de la tercera parte, que da la contribución local $V_{\alpha\beta}^{loc}$ a los elementos del tensor GCE, intervienen elementos de matriz de la forma

$$\langle \phi_o^\nu | \frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta}}{r^5} | \phi_o^\mu \rangle \quad (\text{A.IV.1})$$

Tanto el operador tensorial como los orbitales atómicos se pueden expresar en términos de armónicos esféricos de segundo orden Y_2^m de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \phi_o^\mu(\vec{r}) &= \rho_d(r) \Psi_\mu(\Omega) \\ \Psi_{xy} &= (Y_2^2 - Y_2^{-2})/\sqrt{2i} & \Psi_{yz} &= (Y_2^1 - Y_2^{-1})/\sqrt{2i} \\ \Psi_{zx} &= (Y_2^{-1} - Y_2^1)/\sqrt{2i} & \Psi_{z^2-y^2} &= (Y_2^2 - Y_2^{-2})/\sqrt{2} & \Psi_{3z^2-r^2} &= Y_2^0 \end{aligned} \quad (\text{A.IV. 2})$$

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta} &= (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2)/r^5 \\ V_{xy} &= 3i\sqrt{\frac{2\pi}{15}}(Y_2^{-2} - Y_2^2) & V_{yz} &= 3i\sqrt{\frac{2\pi}{15}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) \\ V_{zx} &= 3\sqrt{\frac{2\pi}{15}}(Y_2^{-1} - Y_2^1) & V_{zz} &= 3\sqrt{\frac{2\pi}{15}}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) - \sqrt{\frac{4\pi}{5}}Y_2^0 \\ V_{yy} &= -[3\sqrt{\frac{2\pi}{15}}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) + \sqrt{\frac{4\pi}{5}}Y_2^0] & V_{zz} &= \sqrt{\frac{16\pi}{5}}Y_2^0 \end{aligned} \quad (\text{A.IV. 3})$$

De esta manera, los elementos A.IV.1 pueden factorizarse como:

$$\langle \phi_o^\nu | \frac{3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r^2}{r^5} | \phi_o^\mu \rangle = \langle r^{-3} \rangle_d \int_{4\pi} \Psi_\mu(\Omega) V_{\alpha\beta} \Psi_\nu(\Omega) d\Omega \quad (\text{A.IV.4})$$

Para efectuar la integración es posible utilizar la propiedad de composición de armónicos esféricos (Messiah), que para el caso particular $l_1 = l_2 = l_3$ se expresa como:

$$\int Y_2^{m_1} Y_2^{m_2} Y_2^{m_3} d\Omega = (-)^{m_3+m_2} \sqrt{\frac{5}{14\pi}} \langle 2m_1 m_2 | 2^- m_3 \rangle \quad (\text{A.IV.5})$$

donde $\langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l m \rangle$ es un coeficiente de Clebsch-Gordon.

Luego por las reglas de selección ($m_1 + m_2 + m_3 = 0$ para que $\langle 22m_1m_2|2^-m_3 \rangle \neq 0$) es fácil, aunque laborioso, identificar aquellos elementos de matriz que no se anulan. Los únicos coeficientes de Clebsch-Gordon no nulos que es necesario conocer son:

$$\begin{aligned} \langle 2200|20 \rangle &= -\sqrt{\frac{2}{7}} & (\text{A.IV. 6}) \\ \langle 222^-2|20 \rangle &= -\sqrt{\frac{2}{7}} \\ \langle 221^-1|20 \rangle &= -\sqrt{\frac{1}{14}} \\ \langle 22^-12|2^-1 \rangle &= -\sqrt{\frac{3}{7}} \end{aligned}$$

y los que se obtienen por permutaciones y cambios de signo de los m 's, que se relacionan con los anteriores usando las propiedades:

$$\begin{aligned} \langle 22^-m_1^-m_2|2^-m_3 \rangle &= \langle 22m_1m_2|2m_3 \rangle & (\text{A.IV. 7}) \\ \langle 22m_2m_1|2m_3 \rangle &= \langle 22m_1m_2|2m_3 \rangle \\ \langle 22m_3^-m_2|2m_1 \rangle &= (-)^{m_2} \langle 22m_1m_2|2m_3 \rangle \\ \langle 22^-m_1^-m_3|2m_2 \rangle &= (-)^{m_1} \langle 22m_1m_2|2m_3 \rangle \end{aligned}$$

Referencias

- Alder, B.J. y Wainwright, T.E., J.Chem.Phys. **33**, 1439 (1960).
- Altounian, Z. y Strom Olsen, J.O., Phys.Rev. **B27**, 4149 (1983).
- Aloisio, M.,Singh,V.A.y Roth,L.M., J.Phys.F.: Met.Phys. **11**, 1823 (1981).
- Amaral, L.,Livi,F.P. y Gomes,A.A, Annais da Academia Brasileira de Ciencias **56**, 17 (1984)
- Andersen,H.C., J.Chem.Phys. **72**, 2384 (1980)
- Andersen,O.K. y Jepsen,O.,Physica **91B**, 317 (1977)
- Andersen, O.K., Kose W. y Nohl, H., Phys.Rev. **B17**, 1209 (1978).
- Andersen, O.K., Jepsen, O. y Goetzel, D., "Ihighlights of Condensed Matter Theory", North Holland, Amsterdam (1985).
- Balescu, R., "Equilibrium and Non-equilibrium Statistical Mechanics", Wiley-Interscience (1975).
- Bennett,C.H., J.Appl.Phys., **43**, 2727 (1970).
- Bernal, J.D., Nature **188**, 910 (1960).
- Bernal, J.D., Proc.Roy.Soc. **A280**, 299 (1964).
- Blackman,A., Esterling,D.M. y Beck,W.F., Phys.Rev. **B4**, 2412 (1971).
- Blaha, P., Schwarz, K. y Dederichs P., Phys.Rev. **B 37**, 2792 (1988).
- Cargill,G.S. III, J.Appl.Phys. **41**, 12 (1970).
- Cargill,G.S. III, Solid State Physics **30**, 227 (1975).
- Cargill,G.S. III y Spaepen, F., J.Non-Cryst.Sol. **43**, 91 (1981).
- Civale, L., de la Cruz F. y Luzuriaga J., Solid State Commun. **48**, 389 (1983).
- Cohan, N.V. y Weissmann, M., J.Phys. **C 10**, 393 (1977).
- Collver, M.M. y Hammond, R.H., Phys.Rev.Lett. **30**, 92 (1973).

- Czjzek, G., Fink, J., Gotz, F., Schmidt, H., Coey, J.M.D., Rebouillat J.P.,Lienard,A., Phys.Rev. B **23**, 2513 (1981).
- Chen, H.S. Leamy, H.J. y Barmatz, M., J.non-cryst.solids **5** 44 (1970).
- Chen, H.S. y Waseda, Y., Phys.Stat.Sol. (a) **51**, 593 (1979).
- Ching, W.Y., Song, L.W. y Jaswal, S.S., Phys.Rev. B **30**, 544 (1984).
- Das, T.P. y Schmidt, P.C., Z.Naturforsch **41** a, 47 (1986).
- Dagens L., J.Phys. F.Met.Phys. **15**, 2121 (1985).
- Desjonqueres, M.C. y Cyrot-Lackman, F., J.Phys. F.Met.Phys. **36**, L45 (1975).
- Duarte, J. y Frota-Pessoa, S., Z.Phys.Chem.B, **157**, 503 (1988).
- Ducastelle, F., J.Phys. (Osary, Francia), **31**, 1055 (1970).
- Edwards, J.T. y Thouless D.J., J.Phys. C **5**, 807 (1972).
- Economou, E.N. en "Green functions in Quantum Physics", Cap.7, Springer Verlag, Serie Solid-State Sciences **7**, Berlin (1983)
- Egami, T., J.Mater.Sci. **13**, 2587 (1978).
- Finney, J.L., Proc.Roy.Soc. **319A**, 495 (1970).
- Finney,J.L., Nature **226**, 309 (1977)
- Finney, J.L., J.Comp.Phys., **32**, 137 (1979).
- Friedel, J., Lenglard, P. y Leman, G., J.Phys.Chem.Sol. **25**, 781 (1964).
- Friedel, J., "The Physics of Metals " , Cap.1,Cambridge University Press (1969)
- Frota Pessoa, S., Phys.Rev. B**28**, 3753 (1983).
- Fujiwara, T., J.Phys. F:Met.Phys. **9**, 2011 (1979).
- Gautier, F., Van der Rest y Brouers, F., J.Phys. F.Met.Phys. **5**, 1884 (1975)
- Gaskell, P.H., J.Non-Cryst.Sol. **32**, 207 (1979a).

- Gellatt, C.D. y Ehrenreich, H., Phys.Rev. **B10**, 398 (1974)
- Grabow, M.H. y Andersen, H.C., J.Non-Cryst.Sol. **75**, 225 (1985).
- Gibbs, M.R. y Hygate, G., J.Phys. F.Met.Phys. **16**, 809 (1986).
- Harris, R. y Lewis, J.L., Phys.Rev. **B 25**, 4997 (1982).
- Harris, J., Phys.Rev.B **31**, 1770 (1985).
- Harrison, W.A., Phys.Rev. **181**, 1036 (1969).
- Harrison, W.A. en "Electronic Structure and the Properties of Solids", Freeman, San Francisco (1980)
- Haydock, R., Heine, V. y Kelly, M.J., J.Phys. **C5**, 2485 (1972).
- Heine, V. y Weaire, D., Solid State Physics, **24**, 250 (1970).
- Herman, F., y Skillman, S. en "Atomic Structure Calculations", Prentice Hall, New Jersey (1963).
- Heubes, P., Korn, D., Schatz, G. y Zibold, G., Phys.Lett. **74A**, 267 (1979).
- Hodges, L., Watson, R.E. y Ehrenreich, H., Phys.Rev. **B5**, 3953 (1972).
- Huang, K. en "Statistical Mechanics", Wiley, New York (1963).
- Ishida, Y. y Yonezawa, F., Prog.Theor.Phys. **49**, 731 (1973).
- Jaswal, S.S. y Ching, W.Y., Phys.Rev. **B26**, 1064 (1982).
- Johnson, W.L. en "Glassy Metals I" Cap.9, Springer Verlag, Berlin (1981).
- Kahna, S.N. y Cyrot-Lackmann, F., Phil.Mag. **B38**, 197 (1978).
- Kelton, K.F. y Spaepen, F., Phys.Rev. **B30**, 5516 (1984),
- Kiang, T., Z. Astrophys. **64**, 443 (1966).
- Kimura, M. y Yonezawa, F. en "Topological Disorder in Condensed Matter", Spring Verlag, Berlin (1983).
- Kirkpatrick, S., Gellatt, C.D.Jr. y Vecchi, M.P., Science **220**, 671 (1983).
- Klein, M.L., Ann.Rev.Phys.Chem. **36**, 525 (1986).

- Kobayashi, S., Maeda, K. y Takeuchi, S., J.Phys.Soc.Jpn. **48**, 1147 (1980).
- Kobayashi, S. y Takeuchi, S., J.Phys.F: Met.Phys. **14**, 23 (1984).
- Koch, C.C., Kroeger, D.H., Lin, J.S. y Scarbough, J.O., Phys.Rev. **B27** 1586 (1983)
- Kohn, W., y Sham, J.L., Phys.Rev. **140**, A1133 (1965).
- Kubo, R. J.Phys.Soc.Jpn. **12**, 570 (1957)
- Kudo, T., Mizoguchi, T., Watanabe, N., Niimura, M., Misawa, M., y Suzuki, K., J.Phys.Soc.Jpn. **45**, 1773 (1978)
- Lamparter, P., Steeb, S. y Grallath, E., Z.Naturforsch **38a**, 1210 (1983)
- Lefebvre, S., Quivy, A. Brigot, J., Calvayrac, Y. y Bellisent, R., J.Phys.F: Met.Phys., **15**, L99 (1985).
- Levy Yeyati, A. y Weissmann, M., Phys.Rev. **B35**, 2714 (1986).
- Levy Yeyati, A., Weissmann, M., y López García, A.R., Phys.Rev.B **37**, 1608 (1988a).
- Levy Yeyati, A. y Weissmann, M. Phys.Rev. **B38**, 10926 (1988)
- Liénard, A., Phys.Rev.B **23**, 2513 (1981).
- Lindgren, B., Phys.Rev.B **34**, 648 (1986).
- Luzuriaga, J., Phys.Rev.B **35**, 3625 (1987).
- Machlin, E.S. Acta Metall. **22**, 95 (1974)
- Matheiss, L.F., Phys.Rev. **134**, A970 (1964).
- Mathias, B.T., en "Progress in Low Temperature Physics", Interscience, New York (1957), Vol.2.
- Maurer, M. y Friedt, J.M., Hyp.Int. **27**, 135 (1986).
- McMillan, W.L., Phys.Rev. **167**, 331 (1968).
- Meijering, J.L., Philips Res.Rep. **8**, 270 (1953).

- Mendoza Zelis, L.A., Dameonte, L., Bibiloni, A.G., Desimoni, J. y Lopez Garcia, A.R. *Phys.Rev.* **B34** , 6503 (1986)
- Missell, F.P., Frota-Pessoa, S., Wood, J., Tyler, J. y Keem, J.E., *Phys.Rev.B* **27**, 596 (1983).
- Mizguchi, T., Yoda, S., Akutsu, S., Yamada, S., Nishioka, J., Suemasa, T. y Watanabe N., en "Rapidly Quenched Metals" pag 483, Elsevier (1985).
- Moriarty, J.A., *Phys.Rev.B* **1**, 1363 (1970)
- Moriarty, J.A., *Phys.Rev.B* **26**, 1754 (1982).
- Moriarty, J.A., *Phys.Rev.Lett.* **55**, 1502 (1985).
- Moruzzi, V.L., Williams, A.R., y Janak, J.F., *Phys.Rev.B* **15**, 2854 (1977).
- Moruzzi, V.L., Williams, A.R., y Janak, J.F., "Calculated Electronic Properties of Metals", Pergamon (1978)
- Moruzzi, V.L., Oelhafen, P., Williams, A.R., Lapka, R., Guntherodt, H. y Kubler, J., *Phys.Rev.B* **27**, 2049 (1983).
- Mott, N.F. y Jones, H. en "The theory of the properties of metals and alloys", Dover Publications Inc. (1958).
- Movaghar, B. y Miller, D., *J.Phys.F.Met.Phys.* **5**, 261 (1975).
- Nelson, D., *Phys.Rev.B* **28** 5515 (1983)
- Nex, C.M.M., *J.Phys.A* **11**, 653 (1978).
- Nguyen Manh, D., Mayou, D., Morgan, G.J. y Pasturel, A., *J.Phys.F: Met.Phys.* **17**, 999 (1987).
- Nguyen Manh, D., Mayou, D., Cyrot-Lackmann, F. y Pasturel, A., *J.Phys.F: Met.Phys.* **17**, 1309 (1987).
- Oelhafen, P., "Glassy Metals II", ed. H.J.Guntherodt y H.Beck (Springer Verlag, Berlin), p.283 (1983).
- Parrinello, M. y Rahman, A., *Phys.Rev.Lett.* **45**, 1196 (1980).
- Pasturel, A. y Hafner, J., *Phys.Rev.B* **34**, 8357 (1986).
- Pettifor, D.G., *J.Phys.C.*, **3**, 367 (1970).

- Pettifor, D.G., y Podloucky, R., J.Phys.C, **19**, 315 (1986).
- Pettifor, D.G., Solid State Physics, Vol.40, 43 (1987).
- Petrilli, H., y Frota-Pessoa, S., J.Phys.F **15**, 2307 (1985).
- Piecuch, M. y Janot, C., Hyp.Int. **5**, 69 (1977).
- Raghavan, P. y Kaufman, E.N., Phys.Rev.Lett. **34**, 1280 (1975).
- Rahman, A., Phys.Rev.Lett. **12**, 575 (1964).
- Rahman, A., Mandell, J.J. y Mac Tague, J.P., J.Chem.Phys. **64**, 1564 (1976).
- Ravex, A., Lasjaunias, J.C. y Bethoux, U., J.Phys. F: Met.Phys. **14**, 329 (1984).
- Reichl, L.E., "A modern course in Statistical Physics", University of Texas Press, (1980).
- Roth, L.M., Phys.Rev.B **9**, 2376 (1974).
- Roth, L.M., Phys.Rev.B **11**, 3769 (1975).
- Ruff, I. y Baranyai, A., J.Chem.Phys. **85**, 365 (1986).
- Sadoc, J.F., Dixmier, J. y Guinier, A.J., J.Non-Cryst.Sol. **12**, 46 (1973).
- Sadoc, J.F. y Mosseri, R., en "Topological Disorder in Condensed Matter", pag.30, Springer Verlag, Berlin 1983.
- Sadoc, A., Cavayrac, Y., Quivy, A., Harmelin, H. y Flank, A.H. et al., J.Non-Cryst.Sol. **61-62**, 109 (1984)
- Sadoc, A., y Calvayrac, J.Non-Cryst.Sol. **88**, 242 (1986).
- Slater, J.C. y Koster, G.F., Phys.Rev. **94**, 1498 (1954).
- Samwer, K. y Lasjaunias, J.C., Solid.St.Comm. **51**, 93 (1984).
- Singwi, K., Tosi, M.P., Land, R.H. y Sjolander, A., Phys.Rev. **176**, 589 (1968).
- Skriver, H.L. en "The LMTO method", Springer Verlag, Serie Solid-State Sciences, **41**, Berlin (1984).

- Soven, P., Phys.Rev. **156**, 809 (1967).
- Street, W.B., Tildesley, D.J. y Saville, G. Mol.Phys. **35**, 639 (1978).
- Taylor, D.W., Phys.Rev. **156**, 1017 (1967)
- Tosi, M.P. en "Introduction to Liquid Metals" (Notas sobre el curso dictado en el Spring College on Materials Sciences organizado por el ICTP en Trieste) (1987).
- Turchi, P., Tesis de Doctorado, Universidad de Paris VI (1984).
- Varma, C.M. y Dynes R.C. en "Superconductivity in *d* and *f* Band Metals". Plenum Press, New York (1976).
- Verlet, L., Phys.Rev., **165**, 201 (1968).
- Vianden, R., Hyp.Int. **15/16**, 1081 (1983).
- Von Heimendahl, L., J.Phys.F:Met.Phys. **5**, L141 (1985).
- Waseda, Y. y Masumoto, T., Z.Phys. B **21**, 235 (1975)
- Waseda, Y., en "Novel application of anomalous (resonance) X-ray scattering for structural characterization of Disordered Materials", Springer Verlag, Berlin (1984).
- Weissmann, M. y Cohan, N.V. en "Ordering in Two Dimensions", Elsevier, North Holland, (1980).
- Weissmann, M., Kiwi, M. y Trias, A., Phys.Rev.B **28**, 1859 (1983).
- Wendt, H.R. y Abraham, F., Phys.Rev.Lett. **41**, 1244 (1978).
- Yonezawa, F. y Watabe, K., Phys.Rev.B **11**, 4746 (1975).
- Ziman, J.M., en "Models of disorder", Cambridge University Press, Cambridge, (1979).