

UCH-FC  
DOC-F  
R721

## DIFUSION DE IMPUREZAS LIVIANAS EN METALES

Tesis  
entregada a la  
Universidad de Chile  
en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de  
Doctor en Ciencias con mención en Física

Facultad de Ciencias

por

José Antonio Rogan Castillo

Septiembre, 1994



Director de Tesis: Dr. Miguel Lagos Infante

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION  
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

JOSE ANTONIO ROGAN CASTILLO

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito de tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Física, en el Examen de Defensa de Tesis rendido el Día 5 de Enero de 1995.

Director de Tesis:

Dr. Miguel Lagos I.



---

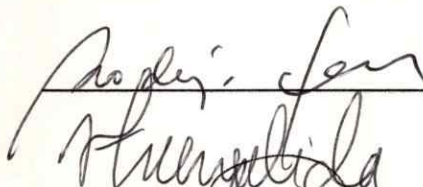
Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dr. Francisco Claro



---

Dr. Rodrigo Ferrer




---

Dr. Victor Fuenzalida



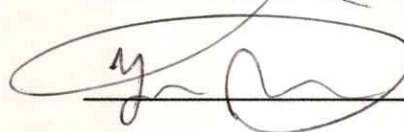
---

Dr. David Gottlieb (Presidente)



---

Dr. Jaime Rössler



---

# Contenidos

Tabla de Contenidos	ii
Resumen	iv
Abstract	vii
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Efectos Estáticos de las Impurezas</b>	<b>12</b>
<b>3 Transporte de Impurezas</b>	<b>19</b>
3.1 El campo de impurezas . . . . .	19
3.2 El espectro de energías . . . . .	23
3.3 Los estados estacionarios de $H_0$ . . . . .	25
<b>4 Transiciones Cuánticas Asistidas por Fonones</b>	<b>30</b>
4.1 Elementos de matriz de operadores de impurezas . . . . .	30
4.2 Probabilidad de transición dependiente de la temperatura . . . . .	33
4.3 Migración de los defectos por efecto túnel . . . . .	37
4.4 Integración en la aproximación de interacción fuerte . . . . .	40
4.5 Criterio para la aproximación de acoplamiento fuerte . . . . .	43
<b>5 Integración en la Zona de Brillouin</b>	<b>45</b>
5.1 El método de Chadi y Cohen . . . . .	47
5.1.1 Puntos especiales para las redes cúbicas . . . . .	51
5.1.2 Red bcc . . . . .	52
5.1.3 Red fcc . . . . .	52
5.2 Método no recursivo . . . . .	53
5.2.1 Conjunto de grado $n$ para la red bcc . . . . .	55
5.2.2 Conjunto de grado $n$ para la red fcc . . . . .	56
5.2.3 Generación computacional . . . . .	59
5.3 Una aplicación sencilla . . . . .	61

5.4	Funciones de Green estáticas . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Difusión Cuántica de Hidrógeno en Metales de Transición bcc</b>	<b>68</b>
6.1	Modelo del pequeño polarón . . . . .	71
6.2	Procedimiento numérico y resultados . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Difusión Cuántica en Metales fcc</b>	<b>78</b>
7.1	Procedimiento numérico y resultados . . . . .	81
<b>8</b>	<b>Fórmula de Interpolación</b>	<b>86</b>
8.1	Resultados . . . . .	87
<b>9</b>	<b>Régimen Difusivo a muy Baja Temperatura</b>	<b>92</b>
9.1	Modelo del pequeño polarón . . . . .	97
9.2	Métodos numéricos y resultados . . . . .	99
<b>10</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>Demostración para la Red bcc</b>	<b>108</b>
A.1	Para $n = 1$ . . . . .	108
A.2	Para $n = 2$ . . . . .	109
A.3	Para $n = m$ . . . . .	110
A.4	Para $n = m + 1$ . . . . .	111
A.4.1	División del conjunto $B^{(m)}$ . . . . .	111
A.4.2	El subconjunto $P_1$ . . . . .	114
A.4.3	El subconjunto $P_2$ . . . . .	116
A.4.4	El subconjunto $P_3$ . . . . .	118
A.4.5	El subconjunto $P_4$ . . . . .	120
A.4.6	El subconjunto $Q_1$ . . . . .	122
A.4.7	El subconjunto $Q_2$ . . . . .	124
A.4.8	El subconjunto $Q_3$ . . . . .	126
A.4.9	El subconjunto $Q_4$ . . . . .	128
A.4.10	El resultado final . . . . .	129
<b>B</b>	<b>Demostración para la Red fcc</b>	<b>131</b>
B.1	Para $n = 1$ . . . . .	131
B.2	Para $n = 2$ . . . . .	132
B.3	Para $n = m$ . . . . .	133
B.4	Para $n = m + 1$ . . . . .	135
B.4.1	El resultado . . . . .	141
	<b>Bibliografía</b>	<b>144</b>

# RESUMEN

Las soluciones sólidas de hidrógeno en los metales de transición Ta, Nb, V, Pd y Ti son especialmente interesantes porque tienen calor de solución positivo y absorben espontáneamente grandes cantidades de hidrógeno, alcanzando concentraciones atómicas cercanas a la unidad. El hidrógeno ocupa en esos metales posiciones intersticiales y, en algunos de ellos, tiene muy pequeña energía de activación efectiva para la difusión; en estos casos el transporte es notablemente rápido.

La difusión del hidrógeno y sus isótopos en el grupo de metales fcc, V, Nb y Ta, tiene un atractivo adicional porque existe considerable evidencia de que ocurre como consecuencia de procesos cuánticos con efecto túnel, asistido por fonones, a través de las barreras de potencial que separan sitios adyacentes de impureza, aun a temperaturas altas. Por otra parte, el coeficiente de difusión es, salvo por una constante numérica, la probabilidad por unidad de tiempo de un salto entre dos sitios de impureza contiguos. Por lo tanto, la medición experimental de los coeficientes de difusión dependientes de la temperatura en estos sistemas provee información sobre los valores de las probabilidades de transición cuánticas entre estados de impureza localizados en sitios diferentes.

La evidencia experimental de la difusión de hidrógeno en los metales de estructura bcc, tales como Cu y Pd, muestra que el transporte está asociado a saltos clásicos por sobre las barreras de potencial. No obstante, experimentos en Cu con muones positivos (que en este contexto pueden ser considerados isótopos livianos de hidrógeno) indican que la migración es de naturaleza cuántica, y ocurre por efecto túnel asistido por fonones, al menos hasta la temperatura ambiente.

Más aún, los datos experimentales de  $\mu^+$  en Cu a bajas temperaturas evidencian una transición a un régimen anómalo de difusión, la que ocurre para  $T \approx 80$  K. Cerca de esta temperatura la difusividad, o tasa de transiciones, tiene un mínimo y comienza a crecer monótonamente al decrecer la temperatura. Próximo a 0.5 K la difusividad se nivela a un valor constante, sugiriendo una movilidad finita a  $T = 0$ . El mismo fenómeno, pero mucho más pronunciado, ha sido observado en KCl.

En esta tesis desarrollamos con cierto detalle la teoría de la difusión cuántica en cristales, incluyendo contribuciones originales. A continuación se calcula, en forma realista, la función auxiliar que determina la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión cuántica  $D(T)$ ; esto se hace con gran precisión numérica. Nos concentramos en el caso de impurezas que ocupan sitios intersticiales de simetrías tetrahédrica y octahédrica en Ta, Nb, V, Cu, Pd y Ni. Esta función depende sólo de la dinámica del cristal anfitrión y determina la forma de la curva  $D(T)$ . Se calculan tablas que pueden ser útiles para el análisis de experimentos futuros. El excelente acuerdo de los coeficientes de difusión calculados con los resultados de los experimentos para hidrógeno en Ta y muones en Cu, demuestran la naturaleza cuántica del transporte en estos sistemas.

El cálculo considera los modos de vibración reales de los cristales. Ellos fueron obtenidos usando modelos de la dinámica de la red que consideran vecinos de hasta el séptimo orden de vecindad. Las constantes de fuerza, obtenidas originalmente en experimentos de *scattering* de neutrones, fueron tomadas de la literatura.

Las integrales sobre las zonas de Brillouin fueron calculadas con un nuevo método, que es esencialmente el de Chadi y Cohen <sup>1</sup> con una forma no recursiva de generar los conjuntos de puntos especiales. El nuevo desarrollo relacionado con el método de integración de Chadi y Cohen constituye una mejora importante, pues el procedimiento recursivo para generar los conjuntos de puntos especiales, original de esos autores, es complicado de manejar en los órdenes de aproximación superiores. En la práctica, esto limita la aplicabilidad del método al quinto grado de aproximación.

Las fórmulas explícitas para los puntos especiales deducidas aquí eliminan esta dificultad.

Las subrutinas de integración y generación de los modos cristalinos fueron probadas calculando las funciones de Green estáticas de una gran cantidad de metales de estructura cúbica y comparando con resultados publicados. Los nuevos resultados obtenidos para estas magnitudes muestran buen acuerdo con los de la literatura. Pequeñas desviaciones son atribuibles a la precisión mucho mayor de los resultados presentes, que fueron obtenidos usando el octavo grado de aproximación de Chadi y Cohen, en lugar del quinto usado en la literatura.

Adicionalmente, se propone una explicación para el origen microscópico de la fase de baja temperatura correspondiente a una alta movilidad, observada en la difusión de muones. Ella supone que el fenómeno está conectado con la tendencia de los estados de impureza localizados en sitios diferentes a desarrollar coherencia cuando el desorden térmico de la red se reduce. Se supone también que la deslocalización se frustra por efecto de la fuerte interacción de la impureza con los fonones y que los estados del defecto se extienden sólo a través de un número finito de celdas cristalinas. En este esquema la migración de las impurezas ocurre por un nuevo mecanismo relacionado con las fluctuaciones de la longitud de coherencia de los estados. Un cálculo realista para muones en Cu sobre la base de estas hipótesis lleva a un extraordinario acuerdo cuantitativo con los experimentos.

# ABSTRACT

Solid solutions of hydrogen in the transition metals Ta, Nb, V, Pd and Ti are specially interesting because they have positive heats of solution and can absorb large amounts of hydrogen, reaching atomic concentrations of order unity. Hydrogen in these metals occupy interstitial positions and, in some of them, has very small effective activation energies for diffusion and the transport is remarkably rapid.

The diffusion of hydrogen and its isotopes in the group of fcc metals, V, Nb and Ta, has additional appeal because there is considerable evidence that it occurs by quantum processes of phonon assisted tunneling through the potential barriers separating adjacent impurity sites, even at high temperatures. On the other hand, the diffusion coefficient is, up to a numerical constant, the probability per unit time of a jump between two adjacent impurity sites. Therefore, experiments measuring the temperature dependent diffusion coefficient in these systems provide data on the quantum transition probability between impurity states located in different sites.

The experimental evidence for hydrogen diffusion in the bcc metals, like Cu and Pd, shows that the transport is associated to classical jumps over the potential barriers. However, experiment indicates that the migration of positive muons, that in this context are light hydrogen isotopes, in Cu up to room temperature is of quantum nature and proceeds by phonon assisted tunneling.

Moreover, the data for  $\mu^+$  in Cu below  $T = 80$  K evidence a transition to an anomalous low temperature diffusion regime. Near this temperature the diffusivity, or hopping rate, has a minimum and starts to increase monotonically with decreasing temperature. Close to 0.5 K it levels off to a constant value, suggesting a finite



mobility down to  $T = 0$ . The same phenomenon, but much enhanced, was observed for muons in KCl.

The theory of phonon assisted quantum diffusion, including original contributions, is reviewed in this thesis from the beginning. Subsequently, the auxiliary function governing the temperature dependence of the small-polaron diffusion coefficient  $D(T)$  was calculated realistically, and with high accuracy, for impurities occupying tetrahedral and octahedral interstitial sites in tantalum, niobium, vanadium, copper, palladium and niquel. This function depends only on the host crystal and determines the shape of the curve  $D(T)$ . Tables of use in the analysis of future experiments are given. The excellent agreement of the calculated diffusion coefficients with experimental results for hydrogen in tantalum and muons in copper demonstrates the quantum nature of the transport in these systems.

The calculations consider the real vibrational modes of the host crystals. They were accomplished using lattice dynamical models that consider neighbors of up to the seventh order of vicinity. The force constants, obtained from elaborate neutron experiments, were taken from the literature.

The integrals over the Brillouin zones were calculated with a new method, which is essentially that of Chadi and Cohen <sup>1</sup> with a non-recursive way to generate the sets of special points. The new development on the Chadi and Cohen method of integration constitutes a major improvement since the recursive procedure for generating the sets of special points, original of these authors, is cumbersome. In practice, this limits the use of the method to at most the 5th degree of approximation. The explicit formulas for the special points derived here eliminate this shortcoming.

The sub-routines of integration and generation of the crystal modes were tested calculating the static Green functions of a number of cubic metals and comparing with published results. The new results obtained for these magnitudes agree well with those of the literature, and small deviations are due to the much better

accuracy of the present results, that employ the 8th set of Chadi and Cohen points instead of the 5th one of the literature.

Additionally, an explanation is put forward for the microscopic origin of the low temperature regime of high mobility observed for muons. It assumes that the phenomenon is connected with the tendency of the impurity states localized in different sites to develop coherence when the thermal disorder of the lattice is reduced. It is also assumed that the delocalization is frustrated by the strong impurity-phonon coupling and the defect states extend over just a small number of lattice cells. In this scheme the migration of the impurities proceeds by a new mechanism related with the time dependent fluctuation of the coherence length of the states. A realistic and accurate numerical calculation for muons in copper on these hypotheses gave striking agreement with experient.

# Capítulo 1

## Introducción

La rica fenomenología asociada a impurezas de hidrógeno diluídas en metales, particularmente Cu, Ni, Pt, Pd, V, Nb y Ta, es motivo de una cantidad de estudios en Física de Sólidos, Ciencia de Materiales y Metalurgia. Aparte de las aplicaciones técnicas actuales o potenciales de estos sistemas ellos presentan también una cantidad de problemas interesantes en la teoría de sólidos. En particular, la gran movilidad de las impurezas de hidrógeno y sus isótopos en V, Nb y Ta sugiere que el transporte de ellas ocurre en estos metales, de estructura cristalográfica bcc, por procesos cuánticos de efecto túnel asistido por fonones.<sup>2</sup> Sobre este punto existe amplio consenso. La situación para los metales de estructura fcc, típicamente Cu, Ni, Pt y Pd, es muy diferente. En ellos la difusión de hidrógeno y sus isótopos más pesados parece ocurrir por procesos clásicos de salto sobre las barreras de potencial que separan a los intersticios de la red cristalina.<sup>2</sup> No obstante, experimentos realizados muestran que la migración de muones positivos en Cu y Al difiere substancialmente de la observada para hidrógeno, deuterio y tritio<sup>3,4,5</sup> en los mismos materiales. La naturaleza cuántica de los procesos de transporte de muones, que en este contexto pueden ser considerados como isótopos de hidrógeno, es bastante clara.

En la teoría cuántica de difusión las impurezas, que normalmente ocupan estados localizados en sitios intersticiales de alta simetría de la red del cristal anfitrión, migran por procesos de efecto túnel a través de las barreras de potencial que separan

sitios adyacentes. A diferencia del efecto túnel elemental a través de una barrera de potencial estática que se describe en los textos de mecánica cuántica, en el caso de las impurezas en un cristal las vibraciones de los iones determina que las barreras de potencial sean objetos dinámicos. De este modo, en un esquema dependiente del tiempo las alturas y espesores de las barreras no serían constantes. La dinámica de la red cristalina cumple entonces un papel esencial en los procesos microscópicos de transporte por efecto túnel y la temperatura tiene un papel más elaborado en este tipo de procesos que el que cumple en los procesos de migración por saltos sobre las barreras. 6-15,19

Por otra parte, la impureza interactúa fuertemente con los iones vecinos y su presencia causa una distorsión local en la red. El reacomodo de los iones vecinos ocurre de modo de minimizar la energía total, dando lugar a una energía elástica de estabilización que favorece la localización. Se acostumbra denominar a este fenómeno, que tiene una relación muy cerrada con el efecto polarónico,<sup>20</sup> como *auto-atrape* del defecto. La impureza distorsiona la red periódica de modo de producir un pozo de potencial al que queda ligada. El transporte implica entonces el traslado de un objeto complejo: la impureza y la distorsión cristalina asociada a su localización. En el lenguaje de la Teoría de Campos el objeto dinámico es la impureza *vestida* con una nube de fonones virtuales que describen a la distorsión.

Aún considerando el fenómeno de *auto-atrape* causado por la naturaleza elástica del cristal, el conjunto de los estados localizados de la impureza es invariante a operaciones de traslación módulo vectores de la red. Desde este punto de vista es esperable que las impurezas se extiendan en forma de ondas de Bloch. En tal caso el transporte no obedecería a una ecuación de difusión sino a una ecuación de propagación. Este comportamiento jamás ha sido observado en partículas más masivas que el electrón, aunque indicios de una posible deslocalización han sido reportados para muones en Cu y KCl.<sup>4,21,22</sup> El problema de cómo la naturaleza propagatoria inherente a estados translacionalmente invariantes se degrada a un movimiento difusivo, asociado a saltos aleatorios entre sitios contiguos, no tiene una respuesta

precisa hoy en día. Sabemos cómo tratar con estados ya sea extendidos sobre toda la red o localizados, pero el tránsito entre ambos extremos, como consecuencia de la modificación de la masa u otro parámetro relevante, es un problema aún no resuelto en la teoría de sólidos.

En todo caso, el hecho de que las impurezas migren obedeciendo a una ecuación de difusión asegura que ellas son esencialmente localizadas. Esto provee un punto de partida para analizar el transporte como transiciones entre estados localizados en sitios diferentes. Estas transiciones pueden ser de dos tipos que en general compiten. La primera modalidad es el mecanismo clásico de difusión por saltos sobre las barreras de potencial entre sitios intersticiales adyacentes. A  $T > 0$  la impureza puede ser excitada por la agitación térmica de los iones vecinos hasta una energía mayor que la de la barrera que separa los sitios, dando así lugar a la transferencia. Se demuestra, más adelante en esta misma sección, que la probabilidad de tal transición es proporcional al coeficiente de difusión  $D_{cl}$ . Es fácil probar que la dependencia con la temperatura  $T$  del coeficiente de difusión sigue la ley

$$D_{cl}(T) = D_0 e^{-\frac{V_B}{k_B T}}, \quad (1.1)$$

en donde  $D_0$  es una constante,  $V_B$  es la altura de la barrera de potencial que separa los sitios intersticiales y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. En un diagrama de Arrhenius, es decir un gráfico de  $\ln D_{cl}(T)$  vs.  $1/T$ , esta ecuación está descrita por una recta cuya pendiente es  $-V_B/k_B$ .

La segunda modalidad es la migración por efecto túnel asistido por fonones. La dependencia con la temperatura del aporte que hacen al coeficiente de difusión los procesos de transporte por efecto túnel ha sido calculada en el contexto de la teoría del pequeño polarón de Holstein.<sup>20</sup> Expresiones explícitas para la difusividad  $D(T)$ , obtenidas sobre la base de que los procesos cuánticos son dominantes, están disponibles en la literatura. 7,12 - 15

La validez de la teoría del pequeño polarón, que en su versión tradicional recurre a la aproximación de Condon y a la separación de Born–Oppenheimer de las variables cristalinas y de impureza,<sup>6</sup> para la difusión de impurezas masivas ha sido cuestionada. Sin embargo, la refinación de la teoría en orden a hacerla aplicable al transporte de especies atómicas<sup>14</sup> lleva a la conclusión de que, en tanto los estados de impureza sean bien localizados y la interacción de ellas con la red sea lineal en los desplazamientos de los iones, las correcciones principales sólo modifican la expresión para  $D(T)$  que da la teoría del pequeño polarón<sup>15</sup> multiplicándola por una constante independiente de la temperatura.

A bajas temperaturas ambos mecanismos de difusión se reconocen fácilmente en los resultados experimentales. En el rango  $T \ll \Theta_D/2$ , en donde  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye, la contribución cuántica se hace independiente de la temperatura<sup>7,12–14</sup> o proporcional a una potencia de ella.<sup>6</sup> Sin embargo, la mayoría de los experimentos se han realizado a temperaturas altas ( $T \gg \Theta_D/2$ ) o intermedias ( $T \approx \Theta_D/2$ ), en que la difusión es más apreciable.<sup>2</sup> A esas temperaturas la contribución de los procesos cuánticos al coeficiente de difusión también adquiere una forma exponencial, similar a la de la ley de Arrhenius (1.1). No obstante, la constante que aparece en lugar de la energía de activación  $V_B$  no es la altura de la barrera de potencial, como en la difusión clásica, sino una cantidad menor.<sup>23</sup> De este modo, la única distinción evidente entre los regímenes de difusión cuántica y clásica a  $T \geq \Theta_D/2$  es la magnitud de la pendiente del diagrama de Arrhenius  $\ln D(T)$  vs.  $1/T$

La combinación de la masa del hidrógeno o sus isótopos con la constante de acoplamiento de su interacción con los iones del metal ponen a estos sistemas en el dominio en el cual el mecanismo cuántico de transporte es el determinante, aun a temperaturas altas.<sup>2,6–18</sup> Esto resulta evidente de observar que las energías de activación efectivas para difusión de hidrógeno observadas en V, Nb y Ta son menores que los valores que arrojan mediciones de la energía de excitación de estados del protón auto-atrapado en intersticios de la red de esos metales. La altura de la barrera de potencial no puede ser menor que la energía del primer estado excitado,

de modo que la interpretación clásica de la energía de activación que da el gráfico de Arrhenius lleva a una contradicción con los experimentos.

En efecto, experimentos de *scattering* inelástico de neutrones muestran que las energías de excitación de estados de hidrógeno en Ta, Nb y V tienen valores en el rango comprendido entre 100 y 200 meV.<sup>24</sup> Mediciones de las transferencias de momentum que experimentan los neutrones en la interacción con muestras conteniendo altas concentraciones de hidrógeno indican que los modos adicionales debidos a los defectos no tienen dispersión,<sup>25</sup> lo cual revela que los hidrógenos vecinos no se acoplan a través de la red. El efecto isotópico del pico inelástico asociado al hidrógeno muestra que los estados son predominantemente armónicos.<sup>26</sup> Otros modos de energía mayor, probablemente fuertemente anarmónicos, se observan en el rango 160–180 meV.<sup>24</sup> El punto importante es que la observación de estados excitados de energía mayor que 100 meV permite concluir que el pozo de potencial que atrapa a la impureza es más profundo que eso. Luego la barrera de potencial, y la energía de activación clásica, debe ser mayor que 100 meV en esos materiales.

Sin embargo la energía de activación efectiva para la difusión de hidrógeno en Ta, Nb y V, medida a  $T < 200$  K, resulta ser de aproximadamente 40, 68 y 45 meV, respectivamente.<sup>27</sup> Por lo tanto, los resultados de experimentos de neutrones y difusión resultan ser inconsistentes si se interpreta a los últimos en la forma clásica.

Por otra parte, el cálculo de la dependencia con la temperatura de la difusión por efecto túnel asistido por fonones puede ser realizado con gran precisión, introduciendo unas pocas hipótesis muy razonables. Los resultados experimentales pueden entonces ser interpretados de modo de obtener de ellos información muy precisa que va más allá del fenómeno específico del transporte de impurezas. En rigor, salvo una constante que sólo depende de la estructura y el parámetro de la red, el coeficiente de difusión es proporcional a la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre dos estados del defecto localizados en sitios contiguos. De este modo, la magnitud macroscópica que caracteriza a la difusión es precisamente el resultado

típico que entrega el formalismo cuántico de matriz de transición.

Esta es una propiedad sencilla pero muy importante para todo lo que sigue. Dado que en la literatura en general se omite su demostración se dedicará un par de párrafos de esta introducción a la derivación de la relación entre constante de difusión y probabilidad de transición para redes fcc y bcc.

Existe cuantiosa evidencia experimental que indica que los sitios intersticiales más estables para impurezas de hidrógeno en redes cúbicas son los de mayor simetría.

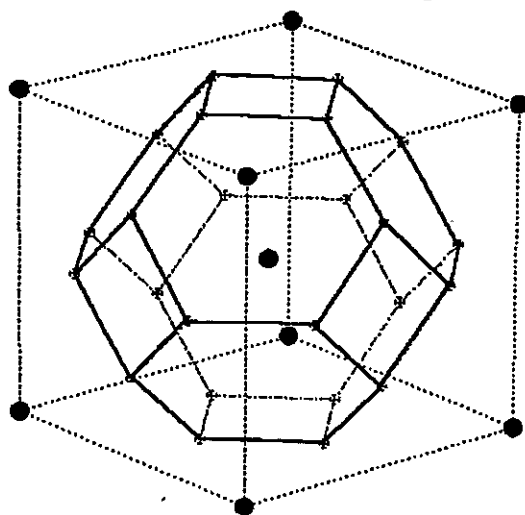


Figura 1.2.- Sitios intersticiales tetrahédricos en estructura cristalina bcc.

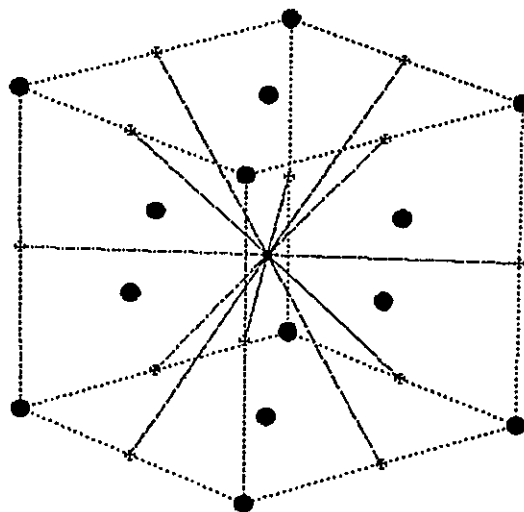


Figura 1.1.- Sitios intersticiales octahédricos en estructura cristalina fcc.

Estos corresponden a sitios octahédricos en redes fcc y tetrahédricos en los cristales de estructura bcc.<sup>28,29</sup> Las Figuras 1.1 y 1.2 muestran ambos tipos de redes indicando los sitios intersticiales más estables. También se indican las uniones entre sitios intersticiales, que determinan los caminos posibles para una impureza que migra a través del cristal. Sea  $w$  la probabilidad por unidad de tiempo de

que la impureza experimente una transición entre dos estados localizados vecinos y  $P(x, y, z, t)$  la probabilidad de encontrarla en un sitio intersticial  $(x, y, z)$  en un tiempo  $t$ . La variación de  $P(x, y, z, t)$  por unidad de tiempo está gobernada por la ecuación



maestra

$$\frac{\partial P(x, y, z, t)}{\partial t} = -n_c w P(x, y, z, t) + w \sum_{\vec{l}} P(x + l_x, y + l_y, z + l_z, t), \quad (1.2)$$

en donde  $n_c$  designa al número de sitios vecinos inmediatos que tiene cada sitio intersticial y  $\vec{l} = (l_x, l_y, l_z)$  denota los vectores que conectan cada sitio con sus  $n_c$  vecinos. El primer término del miembro derecho de (1.2) representa la probabilidad de que la impureza abandone  $(x, y, z)$  por cualquiera de los  $n_c$  caminos en la unidad de tiempo, el segundo término considera la posibilidad de que llegue una impureza a  $(x, y, z)$  desde cualquiera de los sitios vecinos. Para ir al límite continuo, en que el parámetro de red es muy pequeño comparado con las distancias en que  $P$  varía apreciablemente, uno debe expandir  $P(x + l_x, y + l_y, z + l_z, t)$  en serie de Taylor y retener el término no nulo de menor orden. Al realizar esto el término de orden cero se cancela y el de primer orden se anula por la simetría de los vectores  $\vec{l}$ . De este modo, en el límite continuo la ecuación (1.2) se reduce a la ecuación de difusión

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{2} w \sum_{\vec{l}} \left( l_x^2 \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + l_y^2 \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + l_z^2 \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right), \quad (1.3)$$

pues los términos conteniendo derivadas dobles cruzadas también se cancelan por simetría. Los sitios y la disposición geométrica de sus vecinos inmediatos pueden tener una orientación preferencial, tal es el caso de los sitios tetrahédricos en una red bcc. En general en esas situaciones

$$\sum_{\vec{l}} l_x^2 \neq \sum_{\vec{l}} l_y^2 \neq \sum_{\vec{l}} l_z^2, \quad (1.4)$$

y es necesario promediar sobre todas las orientaciones de los sitios, ponderando con las respectivas multiplicidades. Si todas las orientaciones ocurren el mismo número de veces en la celda unitaria, el coeficiente de difusión es

$$D = \frac{1}{2} w \langle \sum_{\vec{l}} l_x^2 \rangle, \quad (1.5)$$

en donde la notación  $\langle \rangle$  indica promediar sobre todas las orientaciones de los sitios. La anterior definición nos lleva a la ecuación

$$\frac{\partial P(x, y, z, t)}{\partial t} = D \nabla^2 P(x, y, z, t). \quad (1.6)$$

Para impurezas octahédricas y tetrahédricas en cristales fcc y bcc, respectivamente, uno tiene para el coeficiente de difusión

$$D = \begin{cases} a^2 w & (\text{sitios octahédricos en fcc}) \\ a^2 w/12 & (\text{sitios tetrahédricos en bcc}). \end{cases} \quad (1.7)$$

La difusión de especies livianas en cristales adquirió un renovado interés con el descubrimiento, relativamente reciente, de una nueva fase difusiva a temperaturas cercanas a  $T = 0$ . Una serie de hermosos experimentos que miden el transporte de muones positivos ocupando posiciones intersticiales en cristales de Cu<sup>4,21</sup> muestra que las partículas adsorbidas permanecen móviles a temperaturas tan bajas como  $T = 0.1$  K. Más aún, la tasa de saltos a temperaturas bajo 50 K aumenta monótonamente conforme decrece la temperatura y cerca de 0.5 K se nivela a un valor que permanece constante al seguir enfriando el cristal.

El transporte parece ocurrir por saltos incoherentes entre estados localizados centrados en sitios intersticiales adyacentes, y obedece luego a una ecuación de difusión. Indicaciones de que el mismo fenómeno ocurre para muones en Al<sup>5</sup> y para hidrógeno en Nb<sup>30</sup> han sido reportadas recientemente. Aunque no existe acuerdo general acerca de la naturaleza microscópica de este régimen de baja temperatura,<sup>31-36</sup> la migración de los muones en Cu sobre  $T = 100$  K claramente procede por eventos de efecto túnel asistido por fonones<sup>37</sup> y ha sido satisfactoriamente explicado en el esquema de la teoría del pequeño polarón.<sup>6,38</sup> Recientemente el mismo régimen anómalo de baja temperatura se observó para muones en KCl.<sup>22</sup> La curva de difusividad *vs.* temperatura en este material es similar a las de muones en Cu, con puntos críticos parecidos, pero el efecto en KCl es mucho más pronunciado. En este último caso el coeficiente de difusión  $D$  es varios órdenes de magnitud mayor a

$T = 0$  que a temperatura ambiente. Se dedicará una sección de esta tesis a cálculos relativos a la fase difusiva de baja temperatura, aunque el tema principal de ella es la difusión por efecto túnel asistido por fonones.

Como se mencionó antes, la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión por efecto túnel puede calcularse con mucha precisión y en forma realista. Aunque la interacción entre una impureza y los iones del cristal, mediada adiabáticamente por los electrones, no es conocida con precisión, ella sólo figura en las expresiones finales en una integral independiente de la temperatura. Las complejidades de la interacción quedan entonces reducidas a un único parámetro, que, por otra parte, tiene un significado físico importante: el promedio cuántico  $F$  de la magnitud de la fuerza que ejerce la impureza sobre un ión vecino del cristal. El ajuste de este parámetro permite conocer experimentalmente esta fuerza. Por otra parte, conociendo  $F$  es posible determinar a través de las funciones de Green estáticas del cristal, en general conocidas y tabuladas, el campo de deformaciones que la impureza produce en su entorno. Estas deformaciones son medibles por métodos independientes, si bien no muy precisos aún, lo cual provee una manera adicional de comprobar la teoría.

A pesar de esto la literatura sobre el tema muestra sólo trabajos que simplifican la dinámica del cristal a modelos simples de Debye y limitan la discusión de resultados a aspectos cualitativos. En general nunca se ha intentado hacer comparaciones cuantitativas con experimentos sobre la base de cálculos que suponen sistemas reales. En esta tesis se aborda esa tarea. Las ecuaciones generales obtenidas para las probabilidades de transición dependientes de la temperatura contienen la dinámica del cristal en expresiones integrales. Para evaluarlas se requiere del conocimiento de las frecuencias y vectores de polarización de los modos vibracionales del cristal anfitrión a través de toda la zona de Brillouin. Las constantes de fuerza de los cristales interesantes para este trabajo son conocidas con mucha precisión hasta el sexto o séptimo orden de vecindad, como resultado del análisis de experimentos de *scattering* inelástico de neutrones, y se encuentran tabuladas en la literatura. Se desarrolló un programa computacional para el cálculo de los modos de vibración a partir de esas

constantes y se reprodujo, a modo de prueba, resultados publicados en la literatura para las frecuencias de esos modos en direcciones especiales de la zona de Brillouin.

El cálculo de los modos de vibración se realiza con mucha exactitud, las constantes de fuerza provienen de experimentos muy precisos, de modo que la principal fuente de error es la integración sobre la zona de Brillouin. La técnica de integración es un aspecto importante porque evaluar la función sub-integral requiere del cálculo de los modos asociados a cada punto de la zona, lo que consume un tiempo de computación apreciable. El método directo de integrar discretizando la zona con una malla cúbica no resulta práctico pues el tiempo de computación crece más de lo razonable cuando aún la precisión es insuficiente. Para superar este problema se utilizó el método de Chadi y Cohen,<sup>1</sup> que emplea un conjunto de puntos especiales que maximizan la precisión.

La dificultad del método de Chadi y Cohen reside en la generación de los puntos especiales. Cada grado de aproximación está asociado a un conjunto de puntos, que se generan en forma recursiva cada uno del anterior. El sistema recursivo original de los autores del método es complejo y se torna impráctico para grados superiores al cuarto. Cálculos que usan este método de integración llegan hasta el quinto grado. Uno de los resultados importantes de esta tesis es el desarrollo de fórmulas explícitas para los conjuntos de puntos especiales de Chadi y Cohen para zonas de Brillouin de redes cúbicas. Esto elimina definitivamente la dificultad de generar los puntos en los grados superiores de aproximación.

En esta tesis se aplican los resultados descritos en los párrafos anteriores, y se desarrollan técnicas computacionales que permiten calcular en forma realista y precisa los coeficientes de difusión cuántica en los diferentes materiales.<sup>16,17,39,40</sup> Estos cálculos operan con los modos cristalinos exactos, que son generados por subrutinas que parten de las constantes de fuerza, obtenidas generalmente de experimentos de scattering de neutrones y tabuladas en la literatura. La comparación de resultados teóricos obtenidos de este modo con experimentos de difusión de hidrógeno en Ta y

Nb, y de muones en Cu, muestra acuerdo excelente. Esto confirma la idea de que los efectos cuánticos son dominantes en esos sistemas.

## Capítulo 2

# Efectos Estáticos de las Impurezas

El propósito de este capítulo es introducir en el tema de los defectos puntuales en redes cristalinas y revisar algunos efectos, tales como el campo de distorsiones que produce el defecto en su entorno y la energía elástica que estabiliza su *auto-atrapa*. También se aprovecha de repasar la dinámica de redes cristalinas monoatómicas. Si bien estos aspectos son bien conocidos y existe bastante literatura sobre ellos, conviene hacer un recuento del tema con el fin de establecer la notación y fundamentar adecuadamente los desarrollos que siguen. Adicionalmente, los métodos numéricos desarrollados para obtener los resultados originales que se mencionan en los capítulos siguientes fueron previamente ensayados en la reproducción de cálculos realizados y publicados previamente por otros autores. Estos cálculos se relacionan con las frecuencias de modos vibracionales de cristales específicos y campos de distorsiones causados por defectos, que son los temas que se tratan a continuación.

El Hamiltoniano de un cristal armónico, que supondremos monoatómico, con una impureza atrapada en un intersticio de la red se escribe

$$H = \sum_{\vec{l}} \frac{P_{\vec{l}}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{l}\vec{p}} \vec{u}_{\vec{l}} \cdot \vec{K}_{\vec{l}-\vec{p}} \cdot \vec{u}_{\vec{p}} + \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{l}} V(\vec{r} - \vec{l} - \vec{u}_{\vec{l}}), \quad (2.1)$$

en donde  $\vec{P}_{\vec{l}}$  es el momentum del ión de la red asociado al sitio  $\vec{l}$  de la red,  $\vec{u}_{\vec{l}}$  es su desplazamiento respecto de  $\vec{l}$ , los vectores  $\vec{p}$  y  $\vec{r}$  denotan el momentum y posición de

la impureza, cuya masa es  $m$ . La masa de los iones es  $M$ , y  $\vec{K}_{\vec{l}}$  es la matriz dinámica del cristal puro, esto es, los coeficientes de segundo orden de la energía de interacción entre los iones. Si no existiera la impureza los sitios  $\vec{l}$  de la red coincidirían con las posiciones de equilibrio de los iones. La impureza modifica esta situación en la forma que se deduce a continuación.

Introduciendo en el término de energía de interacción entre la impureza y los iones la condición de que  $|\vec{u}_{\vec{l}}|$  es pequeño respecto de las distancias atómicas, y reteniendo sólo el orden menor en la expansión,  $H$  se reduce a

$$H = \sum_{\vec{l}} \frac{P_{\vec{l}}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{l}\vec{p}} \vec{u}_{\vec{l}} \cdot \vec{K}_{\vec{l}-\vec{p}} \cdot \vec{u}_{\vec{p}} + \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{l}} V(\vec{r} - \vec{l}) + \sum_{\vec{l}} \vec{F}_{\vec{l}} \cdot \vec{u}_{\vec{l}}, \quad (2.2)$$

en donde, en rigor, la fuerza  $\vec{F}_{\vec{l}}$  que el ión  $\vec{l}$  ejerce sobre la impureza depende de la posición  $\vec{r}$  de ésta. Desde este punto de vista,  $H$  se separa en un primer término que describe la dinámica del cristal puro, un segundo término que contiene sólo variables de la impureza y que tiene la forma de un Hamiltoniano de Bloch, y un término de interacción que mezcla variables del cristal y el defecto. Sin embargo, si se supone que la impureza está bien localizada, y que su período de oscilación es mucho menor que el de los iones, es posible promediar sobre las posiciones y sustituir  $\vec{F}_{\vec{l}}$  por su valor esperado cuántico

$$\vec{F}_{\vec{l}} = -\langle \vec{\nabla} V(\vec{r} - \vec{l}) \rangle, \quad (2.3)$$

evaluado con respecto al estado de la impureza. Esta aproximación desacopla el Hamiltoniano a costa de eliminar la dinámica del defecto, pero es práctica para determinar los efectos estáticos que éste induce en la red. En el próximo capítulo se aborda el problema en una forma más general con el objeto de estudiar transiciones que implican transporte y excitación de impurezas.

Introduciremos ahora la transformación del *pequeño polarón*

$$\vec{u}_i = \vec{v}_i + \vec{\delta}_i, \quad (2.4)$$

en que  $\vec{\delta}_i$  denota el desplazamiento del ión  $\vec{l}$  a una nueva posición de equilibrio, por efecto de la interacción con la impureza, y  $\vec{v}_i$  representa la oscilación del ión en torno de la posición de equilibrio desplazada. Esta interpretación de los términos se realiza al reemplazar (2.3) en la ecuación (2.2) exigiendo adicionalmente que los vectores  $\vec{\delta}_i$  sean solución del sistema de ecuaciones

$$\sum_{\vec{i}'} \vec{K}_{i-\vec{i}'} \cdot \vec{\delta}_{\vec{i}'} = -\vec{F}_i. \quad (2.5)$$

Haciendo las sustituciones los términos lineales se cancelan y queda

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{i}\vec{i}'} \vec{v}_i \cdot \vec{K}_{i-\vec{i}'} \cdot \vec{v}_{\vec{i}'} - \frac{1}{2} \sum_{\vec{i}\vec{i}'} \vec{\delta}_i \cdot \vec{K}_{i-\vec{i}'} \cdot \vec{\delta}_{\vec{i}'} + H_{\text{imp}}, \quad (2.6)$$

en donde  $H_{\text{imp}}$  es el Hamiltoniano de la impureza sometida a la acción de un potencial periódico ya mencionado en los comentarios de la ecuación (2.2). Debido a la masa de la impureza las bandas asociadas al término  $H_{\text{imp}}$  son muy estrechas, el tiempo de residencia de una impureza en cada sitio es mucho mayor que los períodos de oscilación de los iones y la coherencia se destruye. Los estados de la impureza no están entonces asociados a funciones extendidas de Bloch, sino a funciones localizadas de Wannier. El término

$$E_1 = -\frac{1}{2} \sum_{\vec{i}\vec{i}'} \vec{\delta}_i \cdot \vec{K}_{i-\vec{i}'} \cdot \vec{\delta}_{\vec{i}'}, \quad (2.7)$$

es la energía elástica de localización y representa la contribución de la elasticidad de la red a la energía de *auto-atrapa*. La presencia del defecto deforma a la red en su entorno, esta deformación ocurre de modo de reducir la energía. De esta manera la energía total del sistema es menor que la suma de la energía de vibración de la red no deformada, representada por los dos primeros términos del miembro derecho de la ecuación (2.6), y la energía del defecto en la red rígida, determinada por  $H_{\text{imp}}$ .



La diferencia es  $E_1$ . La energía elástica de localización  $E_1$  contribuye al atrape del defecto. Si éste forma un estado deslocalizado de Bloch, de acuerdo al término  $H_{\text{imp}}$ , la energía desciende en una cantidad igual a la mitad del ancho de la banda y  $E_1$  no aparece en la energía. Si  $E_1$  es mayor que esa magnitud entonces la situación localizada es la más estable y el defecto es atrapado.

El campo de distorsiones  $\{\vec{\delta}_r\}$  de la red cristalina en torno a un defecto está determinado por la ecuación (2.5). Ella puede ser reescrita como

$$\vec{\delta}_r = \sum_{\vec{r}'} \vec{G}_{\vec{r}-\vec{r}'} \cdot \vec{F}_{\vec{r}'}, \quad (2.8)$$

en donde  $\vec{G}_r = (\vec{K}_{r-\vec{r}})^{-1}$  es la inversa de la matriz dinámica del cristal y se conoce como función de Green estática de la red. Más adelante se calcularán funciones de Green estáticas de cristales reales con el fin de comprobar las subrutinas de integración sobre las respectivas zonas de Brillouin, junto con el cálculo numérico de frecuencias y polarizaciones de los modos de vibración de los cristales. Estas magnitudes han sido calculadas con gran precisión por otros autores, de modo que constituyen excelentes medios para evaluar la precisión de los programas desarrollados.

Consideremos ahora la diagonalización del Hamiltoniano

$$H_c = \sum_{\vec{r}} \frac{P_{\vec{r}}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}\vec{r}'} \vec{v}_{\vec{r}} \cdot \vec{K}_{\vec{r}-\vec{r}'} \cdot \vec{v}_{\vec{r}'}, \quad (2.9)$$

del cristal puro. Aunque el procedimiento es usual conviene revisarlo con el objeto de desarrollar la notación y establecer ecuaciones a las que se hará referencia más adelante.

Se define la transformada de Fourier

$$\vec{K}_{\vec{q}} = \sum_{\vec{r}} \vec{K}_{\vec{r}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}, \quad (2.10)$$

de la matriz dinámica. En esta ecuación  $\vec{q}$  recorre la zona de Brillouin del cristal. Los vectores de polarización  $\hat{e}_{\mu\vec{q}}$  y frecuencias  $\omega_{\mu\vec{q}}$  de los modos de vibración de la red se definen como los tres autovectores y autovalores de las matrices  $\vec{K}_{\vec{q}}$ . De este modo

$$\vec{K}_{\vec{q}} \cdot \hat{e}_{\mu\vec{q}} = M \omega_{\mu\vec{q}}^2 \hat{e}_{\mu\vec{q}}, \quad (2.11)$$

donde  $\mu = 1, 2, 3$  numera los autovalores y se denomina en este contexto el índice de rama. Conviene denotar los modos con un único índice, de manera que en adelante escribiremos

$$q \equiv (\mu, \vec{q}), \quad \bar{q} \equiv (\mu, -\vec{q}), \quad (2.12)$$

y se tiene que

$$\omega_q = \omega_{\bar{q}}, \quad \hat{e}_{\bar{q}} = -\hat{e}_q. \quad (2.13)$$

Usando estas definiciones los operadores de posición y momentum de los iones se escriben como combinaciones lineales de los nuevos operadores  $\{a_q\}$  y sus adjuntos en la forma

$$\vec{v}_I = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{I}} \hat{e}_q (a_q - a_q^\dagger), \quad (2.14)$$

y

$$\vec{P}_I = i \sum_q \sqrt{\frac{\hbar MN\omega_q}{2}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{I}} \hat{e}_q (a_q + a_q^\dagger). \quad (2.15)$$

Es fácil comprobar a partir de las relaciones de conmutación canónicas

$$[u_I^{(i)}, P_{\vec{I}}^{(j)}] = i\hbar \delta_{ij} \delta_{I\vec{I}}, \quad [u_I^{(i)}, u_{\vec{I}}^{(j)}] = [P_I^{(i)}, P_{\vec{I}}^{(j)}] = 0, \quad (2.16)$$

que los operadores  $a_q^\dagger, a_q$  cumplen

$$[a_q, a_{q'}^\dagger] = \delta_{qq'}, \quad [a_q, a_{q'}] = 0. \quad (2.17)$$

El reemplazo de las expresiones (2.14) y (2.15) en la ecuación (2.9) transforma a  $H_C$  en el Hamiltoniano de un sistema de  $N$  osciladores desacoplados

$$H_C = \sum_q \hbar \omega_q \left( a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right). \quad (2.18)$$

Conviene poner las expresiones en que interviene la dinámica de la red o, más generalmente, las propiedades elásticas del cristal, en términos de los modos de vibración, pues éstos han sido medidos con mucha precisión para una gran cantidad de sólidos. Las mediciones más completas de las relaciones de dispersión de fonones  $\omega = \omega_\mu(\vec{q})$  han sido obtenidas de experimentos de *scattering* de neutrones con energías en el intervalo térmico. Estos se generan en un reactor de alto flujo y, después de ser colimados y monocromatizados, se hacen incidir sobre el cristal. La medición de la energía y momentum intercambiados entre el neutrón y el sólido permite conocer directamente  $\omega_\mu(\vec{q})$ . El ajuste del modelo del cristal armónico a las curvas de frecuencias experimentales da como resultado las constantes de las fuerzas entre los iones a distinto grado de vecindad. Las relaciones de dispersión son en general suaves pero con estructuras complicadas, de modo que los ajustes requieren mucha precisión. Constantes de fuerzas asociadas a vecinos de hasta sexto y séptimo orden se determinan de este modo.

Pongamos las funciones de Green estáticas en términos de los modos vibratoriales. Escribiendo  $\vec{K}_{\vec{r}}$  en la forma de una suma de productos tensorial de vectores de polarización de los modos y sus duales

$$\vec{K}_{\vec{r}} = \frac{1}{N} \sum_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} M\omega_q^2 |\hat{e}_q\rangle\langle\hat{e}_q|, \quad (2.19)$$

es fácil comprobar que

$$\vec{G}_{\vec{r}} = \sum_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{1}{M\omega_q^2} |\hat{e}_q\rangle\langle\hat{e}_q|, \quad (2.20)$$

satisface

$$\sum_{\vec{r}'} \vec{K}_{\vec{r}-\vec{r}'} \cdot \vec{G}_{\vec{r}'-\vec{r}} = \delta_{\vec{r}} \vec{I}, \quad (2.21)$$

donde  $\vec{I}$  es la identidad del espacio de matrices de  $3 \times 3$ . En una base cartesiana esta ecuación se expresa como

$$G_{\vec{l}}^{ij} = \sum_q \frac{e^{i\vec{q}\cdot\vec{l}}}{M\omega_q^2} (\hat{i} \cdot \hat{e}_q) * (\hat{e}_q \cdot \hat{j}), \quad (2.22)$$

aquí se ha denotado  $\hat{i}$  y  $\hat{j}$  son los vectores unitarios en las direcciones de los ejes cartesianos  $i$  y  $j$ .

La ecuación (2.8) y las matrices  $G_{\vec{l}}^{ij}$  determinan el campo de distorsiones de la red asociado a cualquier conjunto de fuerzas externas que actúen sobre los iones. Las distorsiones tienen un alcance largo, aun en el caso cuando la fuerza se ejerce sobre un único ión. La expresión (2.22) incorpora a todas las interacciones entre los iones y considera luego la propagación de los desplazamientos lejos de la causa externa a la red.

# Capítulo 3

## Transporte de Impurezas

En el capítulo anterior se trató el problema de una única impureza atrapada en un sitio intersticial y se determinó el campo de distorsiones que produce en la red y la energía elástica de localización. Veremos ahora el problema en una forma más general, de modo de considerar los defectos como objetos dinámicos capaces de migrar por el cristal. Aunque el énfasis estará centrado en sistemas diluidos, para los cuales sólo es necesario considerar una única impureza, el tratamiento es general y válido para un campo de defectos que puede estar poblado por un número arbitrario de ellos. El caso de muchas impurezas es interesante porque permite conocer las fuerzas que entre ellos se ejercen los defectos por intermedio de la distorsión de la red. En efecto, cada impureza produce en torno a ella una distorsión elástica de largo alcance, que afecta la dinámica de otras impurezas ubicadas en sitios cercanos.

### 3.1 El campo de impurezas

Consideremos el Hamiltoniano del cristal armónico con una impureza

$$H = \sum_{\vec{l}} \frac{P_{\vec{l}}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{l}, \vec{l}'} \vec{u}_{\vec{l}} \cdot \vec{K}_{\vec{l}-\vec{l}'} \cdot \vec{u}_{\vec{l}'} + \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{l}} V(\vec{r} - \vec{l}) + \sum_{\vec{l}} \vec{F}_{\vec{l}}(\vec{r}) \cdot \vec{u}_{\vec{l}}. \quad (3.1)$$

Esta ecuación difiere de la ecuación (2.2) sólo en que ahora la dependencia de  $\vec{F}_{\vec{l}}$  en la posición  $\vec{r}$  de la impureza se ha escrito explícitamente. El último término de  $H$  tiene entonces el carácter de un término de acoplamiento dinámico entre el cristal y

el defecto.

La descripción en segunda cuantización de la dinámica de las impurezas es particularmente adecuada para abordar este problema. El esquema tradicional para pasar al formalismo de segunda cuantización consiste en definir primero el operador de campo  $\Psi(\vec{r})$  y luego expandirlo en una base ortonormal de funciones de una partícula, las que constituyen los estados en que las partículas son creadas o aniquiladas por los operadores respectivos, que en la expansión de  $\Psi$  figuran como coeficientes.

Dos posibilidades surgen como bases naturales en este caso: la base de funciones extendidas de Bloch,  $\psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r})$ , que diagonaliza al Hamiltoniano periódico

$$H_{\text{imp}} = \frac{p^2}{2m} + \sum_{\vec{l}} V(\vec{r} - \vec{l}), \quad (3.2)$$

que aparece entre los términos de  $H$ , y la base de funciones localizadas de Wannier

$$W_{\alpha}(\vec{r} - \vec{\ell}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\ell}} \psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}), \quad (3.3)$$

correspondiente. Aun cuando  $H_{\text{imp}}$ , que representa a una partícula moviéndose en una red en que los iones están rígidamente pegados a los sitios de equilibrio no deformados, es diagonal en la base de funciones extendidas de Bloch, la base de funciones localizadas de Wannier es la adecuada. En (3.3), los vectores  $\vec{\ell}$  representan sitios intersticiales. En efecto, sabemos que el transporte de las impurezas obedece a una ecuación de difusión, que es consistente con una situación en que las partículas experimentan saltos aleatorios entre estados localizados en sitios vecinos, en los cuales permanecen la mayor parte del tiempo. Si los estados fueran extendidos su transporte sería regido por una ecuación de ondas. La localización es, naturalmente, debida a la acción de los modos elásticos de la red, la cual se deforma de modo de alojar a la impureza. Si bien esto es evidente, la forma precisa como ocurre este efecto, en que la naturaleza propagatoria de la partícula se degrada a un movimiento difusivo al aumentar su masa o la constante de acoplamiento con la red, es un problema abierto en la teoría de sólidos. En un capítulo posterior se volverá sobre este importante tema,

cuando se analicen casos en que parece intervenir la deslocalización parcial de los defectos. Por el momento, aprovechando nuestro conocimiento empírico del sistema, recurriremos a la práctica usual de utilizar la base localizada, que sabemos representa mejor las propiedades de la solución. De este modo, se escribirá

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\alpha\vec{\ell}} c_{\alpha\vec{\ell}} W_{\alpha}(\vec{r} - \vec{\ell}). \quad (3.4)$$

En general se utilizará la notación más compacta

$$\ell \equiv (\alpha, \vec{\ell}), \quad (3.5)$$

siempre cuando no sea necesario distinguir explícitamente los números cuánticos de banda y posición.

En  $H$  no aparecen términos de interacción directa entre las impurezas, de modo que la regla para pasar al esquema de segunda cuantización se escribe simplemente identificando

$$H = \int d^3\vec{r} \Psi^\dagger(\vec{r}) H(\vec{r}) \Psi(\vec{r}), \quad (3.6)$$

en donde  $H(\vec{r})$  denota al operador Hamiltoniano (3.1) en representación de coordenada y  $H$  es el correspondiente operador en el espacio de Fock del campo de impurezas. Este procedimiento incorpora una generalización pues ahora  $H$  opera sobre estados que eventualmente pueden contener muchas impurezas. Las transiciones entre estados de una partícula caracterizados por diferentes números cuánticos  $\ell$  pueden significar excitación de una impureza localizada, salto a un sitio contiguo, o ambos.

Combinando las ecuaciones resulta

$$H = \sum_q \hbar\omega_q \left( a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\ell} \varepsilon_{\alpha} c_{\ell}^\dagger c_{\ell} + \sum_{\ell'\ell} J_{\ell'\ell} c_{\ell'}^\dagger c_{\ell} + H_i, \quad (3.7)$$

en donde

$$\begin{aligned} J_{\ell'\ell} &= t_{\alpha'\alpha(\ell'-\ell)} = \int d^3\vec{r} W_{\alpha'}^*(\vec{r} - \vec{\ell}' + \vec{\ell}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{l}} V(\vec{r} - \vec{l}) \right) W_{\alpha}(\vec{r}), \\ \varepsilon_{\alpha} &= \int d^3\vec{r} W_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{\ell}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{l}} V(\vec{r} - \vec{l}) \right) W_{\alpha}(\vec{r} - \vec{\ell}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

y el término de interacción se escribe

$$H_i = - \sum_{\vec{l}\vec{l}'} \int d^3\vec{r} W_{\alpha'}^*(\vec{r} - \vec{l}') \vec{\nabla} V(\vec{r} - \vec{l}) W_{\alpha}(\vec{r} - \vec{l}) c_{\ell'}^{\dagger} c_{\ell} \cdot \vec{u}_{\vec{r}}. \quad (3.9)$$

La integral que aparece en la ecuación (3.9) contiene tres funciones muy localizadas en centros diferentes. El término dominante es el diagonal, en que  $(\alpha', \vec{l}') = (\alpha, \vec{l})$ . En general, reemplazando los desplazamientos  $\vec{u}_{\vec{r}}$  por una expresión en función de los operadores de fonones (2.14) y la expresión del valor esperado de la fuerza que ejerce la impureza sobre el ión  $\vec{l}$

$$\vec{F}_{\vec{l}-\vec{l}} = - \int d^3\vec{r} |W_{\alpha}(\vec{r} - \vec{l})|^2 \vec{\nabla} V(\vec{r} - \vec{l}), \quad (3.10)$$

el término diagonal de la interacción queda en la forma

$$H_i = \sum_{q\ell} g_{q\ell} c_{\ell}^{\dagger} c_{\ell} (a_q - a_q^{\dagger}), \quad (3.11)$$

en donde

$$g_{q\ell} = e^{i\vec{q}\cdot\vec{\ell}} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_q}} \hat{e}_q \cdot \sum_{\Delta\vec{\ell}} \vec{F}_{\Delta\vec{\ell}} e^{i\vec{q}\cdot\Delta\vec{\ell}}, \quad (3.12)$$

y

$$\Delta\vec{\ell} = \vec{\ell} - \vec{l}. \quad (3.13)$$

El coeficiente diagonal de la interacción tiene las propiedades inmediatas

$$g_{q\ell}^* = -g_{q\ell}, \quad |g_{q\ell}| = g_q. \quad (3.14)$$

En general los términos no diagonales de la interacción pueden ser importantes. La literatura usualmente los desprecia, procedimiento que se conoce como aproximación de Condon. El estudio del problema de la difusión cuántica considerando los términos no diagonales <sup>15</sup>

$$H_i' = \sum_{q\ell'\neq\ell} g_{q\ell'} c_{\ell'}^{\dagger} c_{\ell} (a_q - a_q^{\dagger}), \quad (3.15)$$

lleva a concluir que sus efectos en la dependencia de la difusividad con la temperatura no son muy relevantes en las condiciones en que se realizan los experimentos.



Para efectos de futuros desarrollos conviene separar nuestro Hamiltoniano en la forma

$$H = H_0 + H_1, \quad (3.16)$$

en que

$$H_0 = \sum_q \hbar\omega_q (a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2}) + \sum_\ell \varepsilon_\alpha c_\ell^\dagger c_\ell + \sum_{q\ell} g_{q\ell} c_\ell^\dagger c_\ell (a_q - a_q^\dagger), \quad (3.17)$$

representa a un sistema de impurezas estáticas ligadas a las distorsiones que producen en la red cristalina. En el lenguaje de campos corresponde a partículas *vestidas* de una nube de fonones. El término

$$H_1 = \sum_{\ell'\ell} J_{\ell'\ell} c_{\ell'}^\dagger c_\ell, \quad (3.18)$$

determina la movilidad de las impurezas *vestidas*. A esta parte del Hamiltoniano puede agregarse el término  $H'_1$  de la relación (3.15).

En los párrafos siguientes se determinará el espectro de energías y los estados estacionarios de  $H_0$ , que constituyen los estados en que las impurezas permanecen la mayor parte del tiempo.

## 3.2 El espectro de energías

A pesar de su apariencia sencilla, la diagonalización de  $H_0$  no es inmediata. Sin embargo el espectro de sus autovalores se obtiene de una forma muy directa mediante la transformación a nuevos operadores bosónicos

$$b_q^\dagger = a_q^\dagger + \sum_\ell \frac{g_{q\ell}}{\hbar\omega_q} c_\ell^\dagger c_\ell \quad b_q = a_q - \sum_\ell \frac{g_{q\ell}}{\hbar\omega_q} c_\ell^\dagger c_\ell. \quad (3.19)$$

Despejando  $a_q^\dagger$  y  $a_q$  y reemplazando en (3.17) el operador  $H_0$  adopta la forma aparentemente separada

$$H_0 = \sum_q \hbar\omega_q (b_q^\dagger b_q + \frac{1}{2}) + \sum_\ell \left( \varepsilon_\alpha - \sum_q \frac{|g_q|^2}{\hbar\omega_q} \right) c_\ell^\dagger c_\ell + \sum_{\ell' \neq \ell} \left( \sum_q \frac{g_{q\ell'} g_{q\ell}}{\hbar\omega} \right) c_{\ell'}^\dagger c_{\ell'} c_\ell^\dagger c_\ell. \quad (3.20)$$

La separación entre los operadores de impurezas  $c_\ell$  y los nuevos operadores bosónicos  $b_q$  es puramente formal porque estos operadores no conmutan entre ellos. En efecto, uno tiene las relaciones de conmutación

$$[b_q, b_{q'}] = 0, \quad [b_q, b_{q'}^\dagger] = \delta_{qq'}, \quad (3.21)$$

$$[b_q, c_\ell] = \frac{g_{\bar{q}\ell}}{\hbar\omega_q} c_\ell, \quad [b_q, c_\ell^\dagger] = -\frac{g_{\bar{q}\ell}}{\hbar\omega_q} c_\ell^\dagger \quad (3.22)$$

y

$$[b_q, c_\ell^\dagger c_\ell] = 0, \quad (3.23)$$

que valen sin importar si las impurezas son fermiones o bosones. No obstante, la relación (3.23) muestra que los tres términos de  $H_0$  conmutan entre sí. Luego existe una base de autovectores común a los tres. No es necesario entonces conocer esa base de autovectores para concluir que los autovalores de  $H_0$  corresponden a productos de los autovalores de los operadores  $\nu_q = b_q^\dagger b_q$  y  $n_\ell = c_\ell^\dagger c_\ell$ . De este modo, denotando

$$c_\ell^\dagger c_\ell |\{\nu_q\}\{n_\ell\}\rangle = n_\ell |\{\nu_q\}\{n_\ell\}\rangle, \quad n_\ell = 0, 1, \dots, \quad (3.24)$$

y

$$b_q^\dagger b_q |\{\nu_q\}\{n_\ell\}\rangle = \nu_q |\{\nu_q\}\{n_\ell\}\rangle, \quad \nu_q = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.25)$$

el espectro de energías de  $H_0$  está dado por la relación

$$E_{\{\nu_q\}\{n_\ell\}} = \sum_q \hbar\omega_q \left(\nu_q + \frac{1}{2}\right) + \sum_\ell \left(\varepsilon_\alpha - \sum_q \frac{|g_q|^2}{\hbar\omega_q}\right) n_\ell + \sum_{\ell'\ell} \left(\sum_q \frac{g_{\bar{q}\ell'} g_{q\ell}}{\hbar\omega}\right) n_{\ell'} n_\ell. \quad (3.26)$$

El primer término en esta expresión es la energía de vibración de los iones en torno de las posiciones de equilibrio modificadas, el segundo término corresponde a energías de los defectos en un cristal rígido corregida por la energía de ligazón con las distorsiones locales que ellos producen en la red. El último término del miembro derecho de la ecuación (3.26) expresa la energía de interacción de dos cuerpos mediada por la distorsión de la red entre las impurezas.

En general los números de ocupación  $n_\ell$  pueden tomar cualquier valor natural o cero si las impurezas son bosones. Esto también vale para los desarrollos del resto de este capítulo. Sin embargo, es claro que esto resulta de que no se ha considerado la repulsión entre impurezas ubicadas en un mismo sitio. Convendremos luego en que sólo puede haber ocupación de a lo más una partícula por sitio e impondremos  $n_\ell = 0, 1$ , no importando la estadística de las partículas. Esto equivale a introducir una repulsión intra-sitio infinita.

### 3.3 Los estados estacionarios de $H_0$

Los autovalores de  $H_0$  también pueden obtenerse en forma analítica y exacta, aunque el procedimiento es algo laborioso. Lo que resta de este capítulo se dedica a ese objetivo. En el capítulo siguiente se describe la forma de calcular elementos de matriz, valores medios y promedios térmicos con estos estados, técnicas sin las cuales el conocimiento de los autoestados sería de escasa utilidad.

Conviene partir estableciendo algunas reglas de conmutación entre los diversos operadores que aparecerán luego en las derivaciones. Definiendo

$$G_{q\ell} \equiv \frac{g_{q\ell}^*}{\hbar\omega_q}, \quad (3.27)$$

uno tiene las relaciones exactas

$$\begin{aligned} c_\ell (b_q^\dagger)^n &= (b_q^\dagger + G_{q\ell}^*)^n c_\ell, \\ (b_q^\dagger)^n c_\ell &= c_\ell (b_q^\dagger - G_{q\ell}^*)^n, \\ c_\ell^\dagger (b_q^\dagger)^n &= (b_q^\dagger - G_{q\ell}^*)^n c_\ell^\dagger, \\ (b_q^\dagger)^n c_\ell^\dagger &= c_\ell^\dagger (b_q^\dagger + G_{q\ell}^*)^n, \\ [c_\ell^\dagger c_\ell, b_q] &= 0, \\ [b_q^\dagger b_q, c_\ell^\dagger] &= G_{q\ell} b_q^\dagger c_\ell^\dagger + G_{q\ell}^* c_\ell^\dagger b_q, \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$c_\ell^\dagger c_{\ell'} (b_q^\dagger)^n = (b_q^\dagger - G_{q\ell}^* + G_{q\ell'})^n c_\ell^\dagger c_{\ell'} \quad (3.29)$$

y

$$\begin{aligned}
[b_q^\dagger, c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger] &= \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i}^* c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger, \\
[b_q, c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger] &= \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger.
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Las cuatro primeras ecuaciones (3.28) se demuestran por inducción completa, partiendo de las relaciones de conmutación básicas (3.22). Las ecuaciones (3.29) y (3.30) siguen directamente de las definiciones o de combinaciones de las ecuaciones (3.28).

La estructura del estado fundamental de un cristal con  $n$  impurezas ubicadas en los sitios intersticiales  $\vec{\ell}_1, \vec{\ell}_2, \dots, \vec{\ell}_n$  surge rápidamente de la propiedad

$$\left[ b_q, \exp \left( - \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} b_q^\dagger \right) c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger \right] = 0. \tag{3.31}$$

Denotando al estado fundamental del cristal perfecto, sin impurezas, por el símbolo  $|00\rangle$ , de modo que  $b_q|00\rangle = 0$ , la relación (3.31) lleva a que

$$b_q \prod_{q'} \exp \left( - \sum_{i=1}^n G_{q'\ell_i} b_{q'}^\dagger \right) c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger |00\rangle = 0. \tag{3.32}$$

El vector sobre el que opera  $b_q$  en esta ecuación puede ser considerado entonces como el vacío para los fonones del cristal conteniendo  $n$  impurezas en los estados localizados  $\ell_1, \dots, \ell_n$ .

Para demostrar la relación de conmutación (3.31) escribámosla en la forma

$$\begin{aligned}
[b_q, \exp \left( - \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} b_q^\dagger \right) c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger] &= \left[ b_q, \exp \left( - \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} b_q^\dagger \right) \right] c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger \\
&+ \exp \left( - \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} b_q^\dagger \right) [b_q, c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger].
\end{aligned} \tag{3.33}$$

El primer conmutador del miembro derecho de la ecuación (3.33) se resuelve aplicando la identidad  $[b, f(b^\dagger)] = f'(b^\dagger)$ , válida para todo operador que satisface  $[b, b^\dagger] = 1$  y cualquier función analítica  $f$ . El segundo conmutador se pone en forma explícita sustituyendo la segunda ecuación (3.28). Se comprueba de este modo que los dos

términos que aparecen en el miembro derecho se cancelan.

Combinando el conmutador

$$[b_{q'}^\dagger b_{q'}, (b_q^\dagger)^{\nu_q}] = \nu_q (b_q^\dagger)^{\nu_q} \delta_{qq'}, \quad \nu_q = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.34)$$

con la ecuación (3.32) se obtiene que el vector

$$|\{\nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n\rangle = A \prod_{q'} (b_{q'}^\dagger)^{\nu_{q'}} \exp\left(-\sum_{i=1}^n G_{q'\ell_i} b_{q'}^\dagger\right) c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger |00\rangle, \quad \nu_q = 0, 1, 2, \dots, \quad (3.35)$$

en donde  $A$  es un factor de normalización, satisface a la ecuación (3.25). Puesto que los operadores de número  $c_\ell^\dagger c_\ell$  conmutan con los operadores  $b_q^\dagger$  resulta evidente que el vector  $|\{\nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n\rangle$  también satisface a la ecuación (3.24). De este modo queda demostrado que los vectores (3.35) son los estados estacionarios del sistema descrito por el operador  $H_0$ .

Para finalizar este punto se calculará el factor de normalización  $A$ . Para este efecto basta considerar el estado fundamental vibracional con  $n$  impurezas, es decir, el caso  $\mu_q = 0$ , y evaluar el valor absoluto

$$\langle \{0\} \vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_n | \{0\} \vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_n \rangle = A^2 \langle 00 | c_{\ell_n} \dots c_{\ell_1} \prod_q \exp\left(-\sum_{i=1}^n G_{q\ell_i}^* b_q\right) \exp\left(-\sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} b_q^\dagger\right) c_{\ell_1}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger |00\rangle. \quad (3.36)$$

De acuerdo a la ecuación (3.32), el único término de la expansión de la exponencial en los operadores  $b_q$  que aparece en la ecuación de arriba, y que no se anula al actuar sobre el *ket* de la derecha, es el término en  $(b_q)^0$ ; de este modo

$$\langle \{0\} \vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_n | \{0\} \vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_n \rangle = A^2 \langle 00 | c_{\ell_n} \dots c_{\ell_1} \prod_q \exp\left(-\sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} b_q^\dagger\right) c_{\ell_1}^\dagger \dots c_{\ell_n}^\dagger |00\rangle. \quad (3.37)$$

Por otra parte, de la primera relación (3.28) uno tiene que, para cualquier función analítica  $f$ ,

$$c_\ell f(b_q^\dagger) = f(b_q^\dagger + G_{q\ell}^*) c_\ell. \quad (3.38)$$

Aplicando esto  $n$  veces se demuestra que

$$c_{\ell_n} \cdots c_{\ell_1} \prod_q \exp \left( - \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} b_q^\dagger \right) = \exp \left[ - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n G_{q\ell_i} (b_q^\dagger + G_{q\ell_j}^*) \right] c_{\ell_n} \cdots c_{\ell_1} \quad (3.39)$$

Reemplazando en la ecuación (3.37) y aplicando  $b_q|00\rangle = 0$  hacia la izquierda se obtiene

$$\langle \{0\} \vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_n | \{0\} \vec{\ell}_1 \dots \vec{\ell}_n \rangle = A^2 \prod_q \exp \left( - \left| \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} \right|^2 \right) \langle 00 | c_{\ell_n} \cdots c_{\ell_1} c_{\ell_1}^\dagger \cdots c_{\ell_n}^\dagger | 00 \rangle, \quad (3.40)$$

de modo que

$$A = \prod_q \exp \left( \frac{1}{2} \left| \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} \right|^2 \right). \quad (3.41)$$

Resumiendo, los estados estacionarios del sistema gobernado por el Hamiltoniano  $H_0$ , que describe a un cristal armónico con un número variable  $n$  de impurezas bien localizadas, están dados por la expresión

$$|\{\nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n\rangle = \prod_q \exp \left( \frac{1}{2} \left| \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} \right|^2 \right) \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q}}{\sqrt{\nu_q!}} \exp \left( - \sum_{i=1}^n G_{q\ell_i} b_q^\dagger \right) c_{\ell_1}^\dagger c_{\ell_2}^\dagger \cdots c_{\ell_n}^\dagger | 00 \rangle, \quad (3.42)$$

en donde  $\nu_q = 0, 1, 2, \dots$  y los números cuánticos  $\ell_1 \ell_2 \dots \ell_n$  caracterizan a los estados de las  $n$  impurezas.

Respecto de las excitaciones vibracionales de la red deformada estos estados tienen las propiedades usuales

$$b_q^\dagger |\{\nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n\rangle = \sqrt{\nu_q + 1} |\{\nu_1 \dots (\nu_q + 1) \dots \nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n\rangle \quad (3.43)$$

y

$$b_q |\{\nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n\rangle = \sqrt{\nu_q} |\{\nu_1 \dots (\nu_q - 1) \dots \nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n\rangle, \quad \nu_q \neq 0. \quad (3.44)$$

Sin embargo, si bien los operadores  $c_{\ell}^\dagger$  cuentan correctamente los átomos intersticiales, los operadores  $c_{\ell}^\dagger$  no transforman autoestados de  $H_0$  en nuevos autoestados. Es decir,

$$c_{\ell_{n+1}}^\dagger |\{\nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n\rangle \neq |\{\nu_q\} \ell_1 \ell_2 \dots \ell_n \ell_{n+1}\rangle. \quad (3.45)$$

Esto se debe a que los operadores  $c_i^\dagger$  crean impurezas *desnudas*, sin la nube de fonones virtuales que describe a la distorsión local de la red del cristal. Los resultados obtenidos en este capítulo para los autovalores y autovectores de  $H_0$  son exactos y valen también en el caso de una eventual alta concentración de defectos intersticiales.

## Capítulo 4

# Transiciones Cuánticas Asistidas por Fonones

### 4.1 Elementos de matriz de operadores de impurezas

Como se vió en el capítulo 1, el fenómeno de difusión de las impurezas a través del cristal está asociado a transiciones aleatorias entre estados localizados en sitios diferentes. La impureza permanece en un estado ligado al pozo de potencial intersticial por un tiempo medio mucho mayor que el período que corresponde a la función de onda del estado. Como tales estados localizados no son autoestados de  $H$ , ocurren transiciones a otros estados del mismo tipo. Sin embargo, la condición de permanencia en cada sitio por intervalos largos de tiempo indica que los estados localizados pueden considerarse como aproximadamente estacionarios. Esto sugiere en forma natural el uso de teoría de perturbaciones para tratar las transiciones. La probabilidad de transición por unidad de tiempo puede calcularse con la regla de oro

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H_1|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (4.1)$$



Para aplicar esta ecuación a nuestro problema es preciso evaluar primero los elementos de matriz entre los estados localizados de la impureza ligada al campo de distorsiones de la red, de modo que partiremos demostrando la expresión

$$\langle \{\nu_q + \alpha_q\} \ell' | c_{\ell'}^\dagger c_\ell | \{\nu_q\} \ell \rangle = \prod_q \exp\left(\frac{1}{2} |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2\right) \sqrt{\frac{\nu_q!}{(\nu_q + \alpha_q)!}} (G_{q\ell'} - G_{q\ell})^{\alpha_q} L_{\nu_q}^{(\alpha_q)}(|G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2), \quad (4.2)$$

en donde las funciones

$$L_\nu^{(\alpha)}(x) = \sum_{n=0}^{\nu} (-1)^n \binom{\nu + \alpha}{\nu - n} \frac{x^n}{n!} = \frac{1}{\nu! x^\alpha e^{-x}} \frac{d^\nu}{dx^\nu} (x^{\nu+\alpha} e^{-x}) \quad (4.3)$$

son polinomios generalizados de Laguerre.

El resultado de aplicar el operador  $c_{\ell'}^\dagger c_\ell$  sobre un estado localizado, luego de reemplazar la expresión explícita del estado (3.42) y la propiedad general (3.29) es

$$\begin{aligned} c_{\ell'}^\dagger c_\ell | \{\nu_q\} \ell \rangle &= c_{\ell'}^\dagger c_\ell \prod_q \exp\left(\frac{1}{2} |G_{q\ell}|^2\right) \frac{(b_q^\dagger)^{\nu_q}}{\sqrt{\nu_q!}} \exp(-G_{q\ell} b_q^\dagger) c_\ell^\dagger |00\rangle \\ &= \prod_q \exp\left(\frac{1}{2} |G_{q\ell}|^2\right) \frac{(b_q^\dagger - G_{q\ell'}^* + G_{q\ell}^*)^{\nu_q}}{\sqrt{\nu_q!}} \exp[-G_{q\ell} (b_q^\dagger - G_{q\ell'}^* + G_{q\ell}^*)] c_{\ell'}^\dagger |00\rangle. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Multiplicando por la identidad

$$\prod_q \exp(-G_{q\ell'} b_q^\dagger) \exp(G_{q\ell'} b_q^\dagger) \quad (4.5)$$

se construye con los elementos del miembro derecho de la ecuación anterior el estado fundamental  $|\{0\} \ell'\rangle$  del cristal con una impureza en estado  $\ell'$ . Resulta

$$\begin{aligned} c_{\ell'}^\dagger c_\ell | \{\nu_q\} \ell \rangle &= \prod_q \exp\left(-\frac{1}{2} |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2\right) \frac{(b_q^\dagger - G_{q\ell'}^* + G_{q\ell}^*)^{\nu_q}}{\sqrt{\nu_q!}} \exp[(b_q^\dagger - G_{q\ell'}^* + G_{q\ell}^*)] |0 \ell'\rangle. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Multiplicando por la izquierda por  $|\{\nu_q + \alpha_q\} \ell'\rangle$  de modo de completar el *bracket* queda

$$\begin{aligned} \langle \{\nu_q + \alpha_q\} \ell' | c_{\ell'}^\dagger c_{\ell} | \{\nu_q\} \ell \rangle &= \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \right) \\ \times \langle \{0\} \ell' | \frac{b_q^{\nu_q + \alpha_q}}{\sqrt{(\nu_q + \alpha_q)!}} \frac{(b_q^\dagger - G_{q\ell'}^* + G_{q\ell}^*)^{\nu_q}}{\sqrt{\nu_q!}} \exp \left[ (G_{q\ell'}^* - G_{q\ell}^*) b_q^\dagger \right] | 0 \ell' \rangle. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Para evaluar explícitamente esta expresión apliquemos la propiedad

$$\langle 0 | b^\nu F(b^\dagger) | 0 \rangle = F^{(\nu)}(0), \quad (4.8)$$

que rige para cualquier función analítica  $F$ , a la ecuación (4.7), la que escribiremos en la forma

$$\begin{aligned} \langle \{\nu_q\} \ell | c_{\ell}^\dagger c_{\ell'} | \{\nu_q + \alpha_q\} \ell' \rangle &= \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_q |G_{q\ell} - G_{q\ell'}|^2 \right) \\ \times \langle \{0\} \ell | \prod_q \frac{b_q^{\nu_q}}{\sqrt{\nu_q!}} \frac{(b_q^\dagger - G_{q\ell'}^* + G_{q\ell}^*)^{(\nu_q + \alpha_q)}}{\sqrt{(\nu_q + \alpha_q)!}} \exp \left[ (G_{q\ell}^* - G_{q\ell'}^*) b_q^\dagger \right] | \{0\} \ell \rangle. \end{aligned} \quad (4.9)$$

El miembro izquierdo de esta ecuación se ha obtenido conjugando y el derecho intercambiando en la ecuación (4.7)  $\{\nu_q\}$  con  $\{\nu_q + \alpha_q\}$  y  $\ell$  con  $\ell'$ . Reemplazando

$$\begin{aligned} F(b^\dagger) &= (b^\dagger + G^*) e^{-G b^\dagger} \\ &= G^{-(\nu + \alpha)} e^{|G|^2} [G(b^\dagger + G^*)]^{\nu + \alpha} e^{-G(b^\dagger + G^*)} \end{aligned} \quad (4.10)$$

y poniendo  $y = (b^\dagger + G^*)$  se obtiene

$$F^{(\nu)}(0) = G^\nu \frac{d^\nu F(y)}{dy^\nu} \Big|_{y=|G|^2} = G^{-\alpha} e^{|G|^2} \frac{d^\nu}{dy^\nu} \left( y^{\nu + \alpha} e^{-y} \right) \Big|_{y=|G|^2}, \quad (4.11)$$

de modo que

$$\langle 0 | b^\nu (b^\dagger + G^*)^{\nu + \alpha} e^{-G b^\dagger} | 0 \rangle = \nu! (G^*)^\alpha L_\nu^{(\alpha)}(|G|^2). \quad (4.12)$$

Aplicando este resultado a la ecuación (4.9) se obtiene que

$$\begin{aligned} \langle \{\nu_q\} \ell | c_\ell^\dagger c_{\ell'} | \{\nu_q + \alpha_q\} \ell' \rangle &= \prod_q \exp\left(-\frac{1}{2} |G_{q\ell} - G_{q\ell'}|^2\right) \\ \times \frac{1}{\sqrt{\nu_q!}} \frac{1}{\sqrt{(\nu_q + \alpha_q)!}} \nu_q! (G_{q\ell'}^* - G_{q\ell}^*)^{\alpha_q} L_{\nu_q}^{(\alpha_q)}(|G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2). \end{aligned} \quad (4.13)$$

La ecuación (4.2) resulta finalmente de conjugar la relación (4.13).

## 4.2 Probabilidad de transición dependiente de la temperatura

Al reemplazar directamente los estados inicial y final del sistema interactuante, en que tanto el estado del defecto como el de la red cristalina pueden en general variar, en la ecuación (4.1) para la probabilidad de transición por unidad de tiempo se obtiene un resultado que contiene un exceso de información. En efecto, sólo los números cuánticos que caracterizan al estado de impureza son relevantes. Los números de ocupación de fonones no son medidos ni antes ni después de las transiciones. La magnitud interesante es entonces la probabilidad de transición por unidad de tiempo dependiente de la temperatura

$$w_{\ell'\ell}(T) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\{\nu'_q\}} \sum_{\{\nu_q\}} \frac{1}{Q_T} \exp\left(-\frac{E_{\{\nu_q\}}}{k_B T}\right) |\langle \{\nu'_q\} \ell' | H_1 | \{\nu_q\} \ell \rangle|^2 \delta(E_{\ell'\{\nu'_q\}} - E_{\ell\{\nu_q\}}), \quad (4.14)$$

en que la tasa de transiciones se suma sobre todos los posibles estados vibracionales del cristal, iniciales y finales, ponderando los estados iniciales con su probabilidad termodinámica. En la ecuación (4.14)

$$E_{\ell\{\nu_q\}} = \epsilon_\ell - \sum_q \frac{|G_{q\ell}|^2}{\hbar\omega_q} + \sum_q \hbar\omega_q \nu_q \quad (4.15)$$

es la energía de la impureza ligada a la distorsión que produce en la red y

$$Q_T = \sum_{\{\nu_q\}} \exp\left(-\frac{E_{\{\nu_q\}}}{k_B T}\right) = \prod_q \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T}\right)\right]^{-1} \quad (4.16)$$

es la función de partición de los estados vibracionales.

Sustituyendo en (4.14) las ecuaciones (4.15) y (4.16), haciendo uso de la identidad

$$\delta(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(\frac{i}{\hbar} E t\right), \quad (4.17)$$

denotando  $\nu'_q = \nu_q + \alpha_q$  y reemplazando la ecuación (4.2) se obtiene

$$\begin{aligned} w_{\ell\ell}(T) &= \left|\frac{J_{\ell\ell}}{\hbar}\right|^2 Q_T^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_{\ell\ell} t\right) \sum_{\{\nu_q\}} \sum_{\{\alpha_q\}} \prod_q \exp\left[-\left(\frac{\hbar\omega_q}{k_B T} \nu_q + i\omega_q \alpha_q t\right)\right] \\ &\times \exp\left(-|G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2\right) \frac{\nu_q!}{(\nu_q + \alpha_q)!} (G_{q\ell'} - G_{q\ell})^{2\alpha_q} \left[L_{\nu_q}^{(\alpha_q)}(|G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2)\right]^2, \quad (4.18) \end{aligned}$$

en donde  $E_{\ell\ell}$  representa la diferencias de energía entre estados del defecto, es decir, la parte independiente de  $\nu_q$  en la ecuación (4.15). La identidad

$$x^\alpha e^{-x} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\nu!}{\Gamma(\nu + \alpha + 1)} \left[L_\nu^{(\alpha)}(x)\right]^2 t^\nu = t^{-\frac{\alpha}{2}} (1-t)^{-1} \exp\left(x \frac{1+t}{1-t}\right) I_\alpha\left(2x \frac{\sqrt{t}}{1-t}\right), \quad (4.19)$$

en donde  $I_\alpha$  denota a la función de Bessel modificada de orden  $\alpha$ , permite evaluar la suma sobre  $\nu_q$ . La ecuación (4.18) adopta entonces la forma

$$\begin{aligned} w_{\ell\ell}(T) &= \left|\frac{J_{\ell\ell}}{\hbar}\right|^2 \prod_q \exp\left[-|G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right)\right] \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_{\ell\ell} t\right) \\ &\times \sum_{\alpha_q=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} + i\omega_q t\right) \alpha_q\right] I_{\alpha_q}\left[|G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \operatorname{cosech}\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right)\right], \quad (4.20) \end{aligned}$$

con lo que la integral sobre  $t$  puede ser resuelta. Queda

$$\begin{aligned}
 w_{\ell\ell}(T) &= \frac{2\pi}{\hbar} |J_{\ell\ell}|^2 \exp \left[ - \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \\
 &\times \prod_q \sum_{\alpha_q=-\infty}^{\infty} \exp \left( - \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \alpha_q \right) I_{\alpha_q} \left[ |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \operatorname{cosech} \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \\
 &\times \delta \left( E_{\ell\ell} - \sum_q \hbar\omega_q \alpha_q \right), \quad (4.21)
 \end{aligned}$$

donde  $J_{\ell\ell}$  es el elemento de matriz anteriormente definido en la relación (3.8). Esta expresión es útil en los casos en que se desea conocer las contribuciones de procesos que involucran un determinado número de fonones. Cada término de la suma de arriba corresponde a un proceso elemental, los números  $\alpha_q$  representan el número neto de fonones  $q$  que son intercambiados en ese proceso. De este modo, el término en que  $\alpha_q = 0$ , para todo  $q$ , es la contribución elástica. En los casos de interacción débil es usual conservar sólo los términos de 0 y 1-fonón, es decir, aquellos en que

$$\sum_q |\alpha_q| = 0, 1. \quad (4.22)$$

Cuando la interacción es fuerte la expresión (4.21) no es práctica. En estos casos es preferible volver a la ecuación (4.20) y resolver la suma usando la función generadora de las funciones modificadas de Bessel

$$\exp \left[ \frac{1}{2} x(t + 1/t) \right] = \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} t^\alpha I_\alpha(x). \quad (4.23)$$

De esta manera ella se transforma en

$$\begin{aligned}
 w_{\ell\ell}(T) &= \left| \frac{J_{\ell\ell}}{\hbar} \right|^2 \exp \left[ - \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left( \frac{i}{\hbar} E_{\ell\ell} t \right) \\
 &\times \exp \left[ \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \operatorname{cosech} \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \cosh \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} + i\omega_q t \right) \right]. \quad (4.24)
 \end{aligned}$$

Las ecuaciones (4.21) y (4.24) constituyen las expresiones más generales para la probabilidad de transición. Los números cuánticos  $\ell$  y  $\ell'$  caracterizan estados

de un defecto formado por una impureza intersticial localizada ligada al campo de distorsiones que produce en la red. Si  $\ell$  y  $\ell'$  difieren en el índice de banda  $\alpha$ , y no en el sitio intersticial, entonces  $w_{\ell\ell'}(T)$  representa a la probabilidad de excitación del defecto. En particular, interpretando  $H_1$  como el término de interacción con un campo externo, la expresión (4.24) determina los espectros de absorción y emisión de energía del campo externo. Este tipo de aplicación, algo separada del tema principal de esta tesis, se describe en detalle, por ejemplo, en el trabajo de M. Lagos, R. Monreal y J. Rogan,<sup>41</sup> en donde se calcula las bandas de absorción y emisión de fotones por centros-F en algunos haluros alcalinos. Antes de pasar a la difusión conviene probar una propiedad interesante. Consideremos la función

$$\begin{aligned}
 F(E; T) &= \exp \left[ - \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \\
 &\times \prod_q \sum_{\alpha_q=-\infty}^{\infty} \exp \left( - \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \alpha_q \right) I_{\alpha_q} \left[ |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \operatorname{cosech} \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \\
 &\times \delta \left( E - \sum_q \hbar\omega_q \alpha_q \right) \\
 &= \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left[ - \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left( \frac{i}{\hbar} Et \right) \\
 &\times \exp \left[ \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \operatorname{cosech} \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \cosh \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} + i\omega_q t \right) \right]. \quad (4.25)
 \end{aligned}$$

La primera de estas expresiones permite evaluar la integral

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} dE F(E; T) &= \exp \left[ - \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \\
 &\times \prod_q \sum_{\alpha_q=-\infty}^{\infty} \exp \left( - \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \alpha_q \right) I_{\alpha_q} \left[ |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \operatorname{cosech} \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

Reemplazando la función generadora (4.23) se obtiene directamente que

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE F(E; T) = 1, \quad (4.27)$$

de modo que la función  $F(E; T)$  es una distribución normalizada.

Transformaciones simples permiten escribir  $F(E; T)$  en la forma alternativa

$$F(E; T) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) \exp\left[-2 \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right) \text{sen}^2\left(\frac{1}{2}\omega_q t\right)\right] \\ \times \exp\left[-i \sum_q |G_{q\ell'} - G_{q\ell}|^2 \text{sen}(\omega_q t)\right], \quad (4.28)$$

que probará ser útil más adelante.

### 4.3 Migración de los defectos por efecto túnel

En el caso de la difusión por procesos de efecto túnel asistido por fonones las transiciones relevantes son aquellas en que el defecto, inicialmente en un estado localizado de energía mínima, pasa a un estado equivalente localizado en un sitio vecino. De este modo

$$\ell = (\alpha, \vec{\ell}), \quad \ell' = (\alpha, \vec{\ell} + \Delta\vec{\ell}), \quad E_{\ell'\ell} = 0. \quad (4.29)$$

Puesto que las transiciones no cambian  $\alpha$  este índice será omitido en lo que sigue. Tenemos además que, revisando la definición de  $G_{q\ell}$ , estos coeficientes resultan depender de  $\vec{\ell}$  sólo a través de un factor de fase. Escribiremos

$$G_{q\vec{\ell}} = G_q e^{-i\vec{q}\cdot\vec{\ell}}. \quad (4.30)$$

Luego

$$|G_{q\vec{\ell}+\Delta\vec{\ell}} - G_{q\vec{\ell}}|^2 = 2|G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q}\cdot\Delta\vec{\ell})] \quad (4.31)$$

y la probabilidad de transición por unidad de tiempo

$$w_{\Delta\vec{\ell}}(T) = \left|\frac{J_{\ell'\ell}}{\hbar}\right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[-\sum_q 4|G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q}\cdot\Delta\vec{\ell})] \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right) \text{sen}^2\left(\frac{1}{2}\omega_q t\right)\right] \\ \times \exp\left[i \sum_q 2|G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q}\cdot\Delta\vec{\ell})] \text{sen}(\omega_q t)\right] \quad (4.32)$$

queda así expresada en términos de los parámetros relevantes para el problema de la difusión en cristales.

La integral (4.32) es, sin embargo, divergente. Como ella es esencialmente  $F(0; T)$ , y  $F$  es una distribución normalizada, la divergencia debe tener un carácter no físico y ser removible. Para regularizar la integral es preciso interpretarla físicamente y determinar el origen de la divergencia. Para ello observemos que el valor absoluto de la función sub-integral

$$\begin{aligned} \Lambda(t) = & \exp \left[ - \sum_q 4 |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta \vec{\ell})] \coth \left( \frac{\hbar \omega_q}{2k_B T} \right) \text{sen}^2 \left( \frac{1}{2} \omega_q t \right) \right] \\ & \times \exp \left[ i \sum_q 2 |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta \vec{\ell})] \text{sen}(\omega_q t) \right], \end{aligned} \quad (4.33)$$

no tiende a cero cuando  $|t|$  tiende a infinito, sino a una constante. En efecto, si  $|t| \gg 2\pi/\omega_D$ , en donde  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye del cristal, entonces los factores  $\text{sen}^2(\omega_q t/2)$  y  $\text{sen}(\omega_q t)$  que aparecen en las sumas sobre  $q$  en el exponente oscilan muy rápidamente al recorrer  $\vec{q}$  la zona de Brillouin. Luego, al sumar sobre todos los modos  $q$  los factores oscilantes pueden ser reemplazados por sus valores medios

$$\text{sen}^2(\omega_q t/2) \rightarrow \frac{1}{2}, \quad \text{sen}(\omega_q t) \rightarrow 0. \quad (4.34)$$

Uno tiene entonces la forma asintótica para  $t$  grande

$$\Lambda(t) \approx \exp \left[ - \sum_q 2 |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta \vec{\ell})] \coth \left( \frac{\hbar \omega_q}{2k_B T} \right) \right] \quad \text{si } t \gg \frac{2\pi}{\omega_D} \quad (4.35)$$

y, de este modo, resulta ser  $\Lambda(\infty)$  proporcional a la intensidad de la línea de 0-fonón que, de acuerdo a la ecuación (4.21), es

$$\begin{aligned} w_{\ell\ell}^{(0)}(T) = & \frac{2\pi}{\hbar} |J_{\ell\ell}|^2 \exp \left[ -2 \sum_q |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta \vec{\ell})] \coth \left( \frac{\hbar \omega_q}{2k_B T} \right) \right] \\ & \times I_0 \left[ -2 \sum_q |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta \vec{\ell})] \text{cosech} \left( \frac{\hbar \omega_q}{2k_B T} \right) \right]. \end{aligned} \quad (4.36)$$



La relación entre (4.35) y (4.36) resulta de recordar que  $I_0(0) = 1$  y de comprobar que

$$|G_q|^2 = 1 + O(N^{-2}). \quad (4.37)$$

De este modo la integral (4.32) resulta ser divergente porque la función sub-integral  $\Lambda(t)$  no se anula en  $t = \infty$ . El origen de la divergencia es el término de 0-fonón, es decir, la contribución de los procesos de transporte que ocurren sin intercambio de energía entre la impureza y la red cristalina. Tales procesos están relacionados con la propagación coherente de los defectos, y no con la difusión incoherente de ellos. La teoría de perturbaciones usada aquí, que considera una base de estados localizados, no es adecuada para tratar la propagación coherente. La expresión correcta para la probabilidad de transporte incoherente, o difusión, se obtiene entonces de restar la contribución de 0-fonón (4.34) a la ecuación (4.32). Resulta la expresión

$$\begin{aligned} w_{\Delta \vec{\ell}}^{\text{inc}}(T) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \exp \left[ -2 \sum_q |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta \vec{\ell})] \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\{ \exp \left[ 2 \sum_q |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta \vec{\ell})] \right. \right. \\ &\times \left. \left. \text{cosech} \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \cosh \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} + i\omega_q t \right) \right] - 1 \right\}. \quad (4.38) \end{aligned}$$

En la práctica, cuando el acoplamiento de las impurezas con los fonones es fuerte la contribución de los procesos de 0-fonón es despreciable y la corrección que regulariza a la integral puede ser omitida.

La ecuación (4.38) fue obtenida antes por Flynn y Stoneham <sup>6</sup> utilizando la aproximación adiabática para la dinámica de la impureza. El criterio para la aplicabilidad de la aproximación adiabática, o separación de Born Oppenheimer de variables asociadas a partículas de masas muy diferentes, en este caso se escribe  $(m/M)^{1/2} \ll 1$ , en donde  $m$  y  $M$  son la masa de la impureza y de un ión de la red, respectivamente. Este criterio predice una precisión de alrededor de 10 % para el caso de impurezas de hidrógeno en un cristal típico, lo cual es un valor relativamente

pobre. No obstante, la precisión real de la ecuación es mucho mayor que lo que permite suponer el criterio de Born Oppenheimer. La deducción mostrada aquí parte de hipótesis mucho menos restrictivas que la aproximación adiabática. Aparte de las simplificaciones implícitas en la forma del Hamiltoniano inicial, sólo se supone que las impurezas permanecen en sitios localizados durante intervalos de tiempo largos comparados con los períodos de las funciones de onda de esos estados. Se supone además que los defectos no son excitados a niveles de energía superiores. La primera suposición surge naturalmente del hecho experimental de que los defectos migran por difusión, la segunda se justifica porque se requiere una energía del orden de 1000 K para alcanzar un estado excitado de impureza. El que la expresión final sea equivalente a la obtenida de la aproximación de Born Oppenheimer se debe a que esta última constituye una condición suficiente, pero no necesaria, que lleva a un resultado con un error mucho menor que el que ella predice.

#### 4.4 Integración en la aproximación de interacción fuerte

El módulo de la función sub-integral de la expresión (4.32) para  $w_{\Delta\vec{\ell}}(T)$

$$|\Lambda(t)| = \exp \left[ - \sum_q 4|G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})] \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \text{sen}^2 \left( \frac{1}{2}\omega_q t \right) \right], \quad (4.39)$$

satisface

$$|\Lambda(0)| = 1, \quad |\Lambda(t)| < 1 \quad \text{para} \quad |t| > 0, \quad (4.40)$$

pues el exponente en la ecuación (4.39) es nulo en  $t = 0$  y negativo para todo  $t \neq 0$ . Luego  $|\Lambda(t)|$  tiene un máximo absoluto en  $t = 0$ . Si el acoplamiento impureza-fonón es fuerte los coeficientes  $g_{q\ell}$ , y consecuentemente los factores  $G_q$ , son grandes. Si ellos son suficientemente grandes la región en torno del máximo en  $t = 0$  será dominante. En un intervalo relativamente pequeño en torno de  $t = 0$  el valor absoluto de los exponentes alcanzan valores mucho mayores que la unidad y la función subintegral  $\Lambda(t)$

cae al valor asintótico (4.35). Este valor, por otra parte, tiende a cero rápidamente al crecer las constantes de acoplamiento impureza-fonón, de modo que en el caso de acoplamiento fuerte puede ser despreciado. La probabilidad de transición adopta entonces la forma (4.32).

Supongamos que el máximo de  $\Lambda(t)$  en  $t = 0$  es tal que esa función se hace despreciablemente pequeña fuera del intervalo

$$|t| < t_0, \quad (4.41)$$

en donde

$$\omega_D t_0 \ll \frac{\pi}{2} \quad (4.42)$$

y  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye del cristal. Más adelante se deducirá el significado físico de esta condición. La desigualdad (4.42) permite sustituir las funciones seno que figuran en la ecuación (4.32) por los argumentos de ellas. De este modo resulta que la probabilidad de transición por unidad de tiempo

$$\begin{aligned} w_{\Delta\vec{\ell}}(T) &= \left| \frac{J_{\Delta\vec{\ell}}}{\hbar} \right|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[ - \sum_q |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})] \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \omega_q^2 t^2 \right] \\ &\times \exp \left[ i \sum_q 2|G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})] \omega_q t \right], \end{aligned} \quad (4.43)$$

adopta la forma de la integral de Fourier de una distribución Gaussiana.

La integral (4.43) puede ser resuelta exactamente, se obtiene

$$w_{\Delta\vec{\ell}} = \frac{|J_{\Delta\vec{\ell}}|^2}{2\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{k_B E_a f(T)}} \exp \left( - \frac{E_a}{k_B f(T)} \right), \quad (4.44)$$

en donde

$$E_a = \frac{1}{2} \sum_q \hbar\omega_q |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})] \quad (4.45)$$

cumple el papel de una energía de activación efectiva y

$$f(T) = \frac{1}{4k_B E_a} \sum_q (\hbar\omega_q)^2 |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})] \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right) \quad (4.46)$$

es una función auxiliar que resulta no depender de la naturaleza de la partícula que se difunde, sino sólo de la geometría y dinámica del cristal. En efecto, la influencia de la interacción de la partícula que migra con la red esta contenida íntegramente en  $E_a$ . Reemplazando la expresión explícita de  $G_q$

$$G_q = \frac{F}{\sqrt{2MN\hbar\omega_q^3}} \sum_l e^{i\vec{q}\cdot\vec{l}} \hat{l} \cdot \hat{e}_q \quad (4.47)$$

en (4.45) se obtiene la energía de activación efectiva en términos del módulo  $F$  de la fuerza que ejerce la impureza sobre un ión vecino de la red. Resulta

$$E_a = F^2 \sum_q \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})}{2MN\omega_q^2} \left| \sum_l e^{i\vec{q}\cdot\vec{l}} \hat{l} \cdot \hat{e}_q \right|^2. \quad (4.48)$$

Se ha supuesto aquí que las fuerzas son centrales, de modo que  $\vec{F} = F\hat{l}$ . Reemplazando  $G_q$  en (4.46) se obtiene una expresión explícita de la función auxiliar

$$f(T) = \frac{\hbar F^2}{2k_B E_a} \sum_q \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})}{2MN\omega_q} \left| \sum_l e^{i\vec{q}\cdot\vec{l}} \hat{l} \cdot \hat{e}_q \right|^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right). \quad (4.49)$$

Las ecuaciones (4.44), (4.45) y (4.46) determinan la difusión de defectos por efecto túnel asistido por fonones. Para redes cúbicas la relación entre  $w_{\Delta\vec{r}}$  y el coeficiente de difusión  $D(T)$  es

$$D(T) = \zeta a^2 w_{\Delta\vec{r}}, \quad (4.50)$$

en donde  $a$  es el parámetro de la red y  $\zeta$  es la constante numérica que fue determinada en el capítulo 1. Reemplazando (4.44) en (4.50), se obtiene

$$D(T) = \frac{D_o}{\sqrt{f(T)}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B f(T)}\right), \quad (4.51)$$

donde se han reagrupado todas las constantes en  $D_0$ .

La función auxiliar  $f(T)$  tiene la propiedad

$$f(T) \rightarrow T \quad \text{si} \quad T \gg \frac{1}{2}\Theta_D, \quad (4.52)$$

en donde  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye del cristal. En consecuencia, el coeficiente de difusión cuántico a temperaturas altas sigue una ley exponencial de la misma forma que en la difusión clásica por saltos sobre las barreras de potencial que separan los diferentes sitios intersticiales. No obstante, el parámetro  $E_a$  no es la altura de la barrera, sino una cantidad apreciablemente menor. La propiedad (4.52) permite determinar fácilmente  $E_a$  de datos experimentales pues es la pendiente de la curva  $\ln D(T)$  vs.  $1/T$  en el límite de temperaturas altas. El conocimiento experimental de  $E_a$  permite determinar la fuerza  $F$  que ejerce el defecto sobre los iones vecinos a través de la ecuación (4.48). Esta fuerza se relaciona, a su vez, con la deformación del cristal en torno del defecto por las funciones de Green estáticas estudiadas en el capítulo 2.

Para evaluar las expresiones se requiere determinar los modos de vibración del cristal anfitrión, de modo de obtener tanto las frecuencias  $\omega_q$  como los vectores de polarización  $\hat{e}_q$  de ellos. En la práctica las constantes  $J_{\Delta\ell}$  y  $E_a$  son parámetros empíricos. En un diagrama de Arrhenius  $J_{\Delta\ell}$  cumple el papel de un simple desplazamiento vertical de la curva.

## 4.5 Criterio para la aproximación de acoplamiento fuerte

La integración aproximada ensayada en la sección anterior supone que el acoplamiento es suficientemente fuerte para garantizar que la función sub-integral contribuye a la integral sólo en el intervalo definido por las relaciones (4.41) y (4.42). Debemos ahora poner la condición (4.42) en términos más prácticos.

Para que la aproximación se cumpla debe ser el ancho del máximo de  $\Lambda(t)$  en torno de  $t = 0$  mucho menor que el intervalo de integración  $t_0$ . Sustituyendo el ancho cuadrático

$$\sigma^2 = \left[ \sum_q \omega_q^2 |G_q|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta \vec{\ell})] \coth \left( \frac{\hbar \omega_q}{2k_B T} \right) \right]^{-1}, \quad (4.53)$$

de la función sub-integral  $\Lambda(t)$  en aproximación Gaussiana que figura en la integral (4.43) en

$$\sigma \ll t_0 \ll \frac{\pi}{2\omega_D} \quad (4.54)$$

y, recordando la definición (4.46) de  $f(T)$ , resulta finalmente que

$$f(T) \gg \frac{k_B \Theta_D^2}{\pi^2 E_a}, \quad (4.55)$$

en la relación (4.54)  $\omega_D = k_B \Theta_D / \hbar$  es la frecuencia de Debye.

La desigualdad (4.55) garantiza la precisión de la integración aproximada realizada al final de la sección anterior y establece un criterio para el caso de acoplamiento fuerte. Los sistemas interesantes en general cumplen con la condición (4.55) adecuadamente en todo el rango de temperaturas. Puesto que  $f(T)$  es monótonamente creciente con  $T$ , si se satisface

$$f(0) \gg \frac{k_B \Theta_D^2}{\pi^2 E_a}, \quad (4.56)$$

entonces las ecuaciones para interacción fuerte se cumplen con buena exactitud para toda temperatura.

## Capítulo 5

# Integración en la Zona de Brillouin

Para hacer comparaciones cuantitativas con experimentos, los coeficientes de difusión deben ser calculados suponiendo sistemas reales. Las ecuaciones (4.45) y (4.46) deducidas en el capítulo anterior contienen la dinámica del cristal en expresiones integrales. Para evaluarlas debemos conocer las frecuencias y vectores de polarización de los modos vibracionales del cristal anfitrión a través de toda la zona de Brillouin. El cálculo de los modos de vibración puede ser realizado con mucha exactitud a partir de las constantes de fuerza de los distintos cristales obtenidas experimentalmente por otros autores y tabuladas en la literatura. Estas constantes de fuerza, medidas hasta el sexto o séptimo orden de vecindad, provienen de experimentos de *scattering* inelástico de neutrones muy precisos, de modo que, en la práctica, la principal fuente de error del cálculo es la integración sobre la zona de Brillouin.

La técnica de integración es un aspecto muy importante porque de ella depende la rapidez y precisión de los cálculos. Para realizar la integral se requiere el cálculo de los modos asociados a cada punto de la zona en la que es evaluada la función sub-integral. Dependiendo del número de puntos, esto puede consumir un tiempo de cómputo considerable. El método directo de integrar discretizando la zona con una malla cúbica no resulta práctico pues el tiempo de computación crece más

dé lo razonable cuando aún la precisión es insuficiente para que la comparación con resultados experimentales tenga sentido. Para superar este problema se utilizó el método de integración de Chadi y Cohen,<sup>1</sup> que emplea un conjunto relativamente pequeño de puntos especiales que maximizan la precisión.

La dificultad del método de Chadi y Cohen reside en la generación de los puntos especiales. Cada grado de aproximación está asociado a un conjunto de puntos, que se generan en forma recursiva cada uno del anterior. El sistema recursivo original de los autores del método es complejo y laborioso, de modo que se torna impráctico para grados superiores al cuarto. De hecho, cálculos que usan este método de integración llegan, a lo más, hasta el cuarto o el quinto grado, acusando esta dificultad que surge en la búsqueda de mayor precisión. Uno de los resultados importantes de esta tesis es el desarrollo de fórmulas explícitas, no recursivas, para los conjuntos de puntos especiales de Chadi y Cohen asociados a zonas de Brillouin de redes cúbicas. Esto elimina definitivamente la dificultad de generar los puntos en los grados superiores de aproximación.

En este capítulo expondremos una breve fundamentación del método de integración de Chadi y Cohen, para luego mostrar de manera explícita los conjuntos de puntos para redes cúbicas de forma no recursiva. Se ilustra el sistema con una aplicación sencilla de ellos, para finalizar con un cálculo más elaborado de funciones de Green estáticas de Ta, Nb, V, Ni, Pt, Pd y Cu. En estos cálculos se usaron constantes de fuerza obtenidas antes de experimentos de neutrones y las integrales se resolvieron con conjuntos de Chadi y Cohen de grado 8. Esto pudo lograrse gracias a la nueva forma no recursiva. Se comparan los resultados numéricos con los mejores valores de estas funciones de Green dados en la literatura, los que fueron calculados con el quinto conjunto de puntos y una fórmula de extrapolación construída *ad-hoc*. El acuerdo obtenido es excelente.

La demostración de la equivalencia del método recursivo con nuestros resultados explícitos la relegamos a los apéndices en favor de la fluidez de la lectura.



## 5.1 El método de Chadi y Cohen

Es muy frecuente en física del estado sólido que los resultados queden expresados en términos de promedios de funciones periódicas del vector de onda sobre la zona de Brillouin. La evaluación explícita de tales resultados es usualmente complicada y requiere de un conocimiento del valor de la función en cada uno de los puntos  $\vec{k}$  de la zona de Brillouin. Si la función depende, como es usual, de los modos vibracionales la evaluación de ella puede ser complicada y consumir un tiempo de computación apreciable. En la práctica, los valores de la función son conocidos o determinados sobre un conjunto discreto en la zona y los valores de los otros puntos se encuentran mediante algún tipo de aproximación o método de interpolación. Usualmente, para obtener una buena precisión en los cálculos es necesario conocer la función en un gran número de puntos del espacio  $\vec{k}$ .

La idea de encontrar un punto en la zona de Brillouin para el cual la función evaluada en este punto represente el valor del promedio de la función sobre toda la zona, ha sido ampliamente acariciada en la física matemática asociada a la materia condensada. Existen trabajos previos <sup>42-44</sup> en los cuales se logran resultados parciales, ya sea con uno o varios puntos, en cálculos específicos de promedio de densidad electrónica o energía. Sin embargo, hasta el trabajo de Chadi y Cohen <sup>1</sup> no existía una respuesta definitiva al problema. Ellos demuestran que un punto como el deseado no existe y que la mejor primera aproximación se logra con un par de puntos en el caso de redes fcc y bcc. Además, proveen de un método para encontrar sucesivos conjuntos de puntos que mejoran la precisión. A continuación reproducimos lo esencial de sus desarrollos.

Nos restringiremos a funciones periódicas del vector de onda de variación suave, con periodicidad  $\vec{G}$ , en donde  $\vec{G}$  es cualquier vector de la red recíproca. Si  $g(\vec{k})$  es una de tales funciones ella puede ser expandida en la serie de Fourier

$$g(\vec{k}) = f_o + \sum_{m=1}^{\infty} g_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}, \quad (5.1)$$

donde los  $\vec{R}_m$  son vectores de la red real. A partir de  $g(\vec{k})$  se puede construir una función  $f(\vec{k})$  que tenga la simetría completa de la red, a saber,

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{n_T} \sum_i g(T_i \vec{k}), \quad (5.2)$$

en donde las operaciones  $T_i$  recorren todo el grupo puntual de simetría  $T$  de la red y  $n_T$  es el número de elementos en  $T$ . Podemos expresar  $f(\vec{k})$  de la forma

$$f(\vec{k}) = f_o + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}), \quad (5.3)$$

en donde

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{|\vec{R}|=C_m} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (5.4)$$

La suma que aparece en (5.4) es sobre todos los vectores equivalentes  $\vec{R}$  relacionados unos con otros a través de una operación del grupo de simetría  $T$ . Los vectores en la red están ordenados, puesto que  $0 < C_m \leq C_{m+1}$ . La ecuación (5.4) asocia cada  $A_m(\vec{k})$  con una "particular" capa de vectores de la red. Los  $A_m(\vec{k})$  son funciones reales que pueden ser escritas en términos de sumas y productos de cosenos y satisfacen las siguientes relaciones:

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{ZB}} A_m(\vec{k}) d^3k = 0, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (5.5)$$

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{ZB}} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d^3k = N_n \delta_{mn}, \quad (5.6)$$

$$A_m(\vec{k} + \vec{G}) = A_m(\vec{k}), \quad (5.7)$$

$$A_m(T\vec{k}) = A_m(\vec{k}), \quad (5.8)$$

$$A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) = \sum_j a_j(n, m) A_j(\vec{k}). \quad (5.9)$$

En estas expresiones  $\Omega$  es el volumen de la celda primitiva,  $N_n$  es el número de vectores de la red en la capa  $n$ ,  $\vec{G}$  es cualquier vector de la red recíproca,  $T$  es cualquier

elemento del grupo puntual de simetría, y los coeficientes  $a_j(n, m)$  son enteros los cuales pueden ser determinados por una elección específica de  $n$  y  $m$ . Se define

$$A_0(\vec{k}) = 1 \quad (5.10)$$

tal que  $a_j(n, m)$  está definido para  $j, m, n \geq 0$ . Se entiende por el promedio de  $f$  sobre la zona de Brillouin,  $\bar{f}$ , a la magnitud

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{ZB}} f(\vec{k}) d^3k. \quad (5.11)$$

Usando (5.3) y (5.5) se encuentra  $\bar{f} = f_o$ . El promedio sobre la zona de Brillouin de  $g(\vec{k})$  en (5.1) es obviamente también igual a  $f_o$ . A continuación se presenta un método para obtener un valor aproximado de la integral en la ecuación (5.11) mediante una suma de un número finito de puntos  $\vec{k}$  óptimamente elegidos. Esta aproximación puede hacerse tan precisa como se desee.

El valor exacto de la integral en (5.11) podría obtenerse inmediatamente si existiera un punto  $\vec{k}_o$  para el cual se satisficiera

$$A_m(\vec{k}_o) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (5.12)$$

para  $N = \infty$ . Entonces, usando (5.3) se tendría inmediatamente  $\bar{f} = f_o = f(\vec{k}_o)$ . Un punto con esta propiedad no existe. Los coeficientes de la expansión  $f_m$  normalmente caen rápidamente en magnitud cuando  $m$  es grande, por lo que se requiere que la ecuación (5.12) sea satisfecha para un valor finito de  $N$ .

Para satisfacer (5.12) con valores grandes de  $N$  necesitamos un esquema que incluya muchos puntos  $\vec{k}_i$  en la zona de Brillouin. Sí se imponen las condiciones

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (5.13)$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad (5.14)$$

a los puntos  $\vec{k}_i$  y sus factores de peso  $\alpha_i$  se puede fácilmente mostrar, usando (5.3), (5.13) y (5.14), que el promedio de  $f(\vec{k})$  sobre la zona de Brillouin,  $f_o$ , es

$$f_o = \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\vec{k}_i) - \sum'_m \sum_i \alpha_i f_m A_m(\vec{k}_i), \quad (5.15)$$

en donde la prima en la suma sobre  $m$  indica que se excluye a los  $m$  para los cuales  $A_m(k)$  satisface (5.13). El primer  $f_m$  que aparece en (5.15) es  $f_{N+1}$ . Dado que los coeficientes  $f_m$  de la expansión caen rápidamente en magnitud cuando  $m$  crece, al hacer  $N$  en (5.13) suficientemente grande la relación

$$f_o \approx \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\vec{k}_i) \quad (5.16)$$

constituye una buena aproximación. La ecuación (5.16) presenta una manera simple de calcular el promedio de una función periódica  $f(\vec{k})$  sobre la zona de Brillouin. Sólo se necesita conocer los valores de  $f(\vec{k})$  para cierto conjunto de puntos en el espacio  $\vec{k}$ . Definimos los puntos especiales como el mínimo conjunto de puntos que satisfacen (5.13) para un valor dado de  $N$ . Falta sólo encontrar como generar los conjuntos de puntos que satisfacen (5.13) para un  $N$  suficientemente grande para hacer el error tan pequeño como se desee.

Sean los puntos  $\vec{k}_1$  y  $\vec{k}_2$  tales que satisfacen  $A_m(\vec{k}) = 0$  para ciertos valores de  $m$ , que serán denotados por  $\{N_1\}$  para  $\vec{k}_1$  y por  $\{N_2\}$  para  $\vec{k}_2$ . A partir de estos dos puntos se puede generar un nuevo conjunto de puntos que satisficará (5.13) para  $m$  igual a  $\{N_1\}$  o bien a  $\{N_2\}$ . Se puede mostrar que los nuevos puntos  $\vec{k}_i$  se relacionan con  $\vec{k}_1$  y  $\vec{k}_2$  por

$$\vec{k}_i = \vec{k}_1 + T_i \vec{k}_2, \quad (5.17)$$

con

$$\alpha_i = \text{constante} \quad (5.18)$$

y con  $T_i$  recorriendo todas las operaciones del grupo puntual de simetría de la red. La demostración explícita de (5.17) se incluye en el apéndice del trabajo original de Chadi y Cohen <sup>1</sup>. Los nuevos puntos  $\vec{k}_i$  generados de esta manera pueden ser usados, en un proceso similar, para generar conjuntos de puntos más grandes que satisfagan (5.13) para valores de  $N$  cada vez mayores. En cada proceso cada uno de los puntos originales engendra nuevos puntos, los cuales siempre pueden ser transformados a puntos equivalentes dentro de la parte irreducible de la zona de Brillouin debido a que los  $A_m(\vec{k})$  satisfacen (5.7) y (5.9). Si se realiza esta reducción los puntos resultantes no tendrán todos idénticos factores de peso, debido a que varios puntos originales pueden ser transformados en sólo un punto en la zona irreducible. Si el punto  $\vec{k}_2$  en (5.17) es un punto de alta simetría la aplicación de las operaciones  $T_i$  del grupo, no generarán muchos elementos. Sin embargo, cuando este no es el caso, el número de puntos generados al aplicar (5.17) puede crecer rápida y significativamente.

### 5.1.1 Puntos especiales para las redes cúbicas

En las siguientes dos subsecciones daremos la forma de los dos primeros conjuntos para las redes de estructura bcc y fcc, así como los puntos a considerar para llevar a cabo el método recursivo que nos permita obtener el conjunto de grado  $n + 1$  a partir del de grado  $n$ , para ambas redes. De esta manera queda de manifiesto que para obtener, por ejemplo, el quinto conjunto de puntos especiales,  $n = 5$ , debemos obtener los cuatro anteriores.

Todos los puntos dados a continuación están expresados en unidades de  $2\pi/a$ , en donde  $a$  es el parámetro de la red cúbica simple *madre* de la fcc y bcc. Los factores de pesos relativos serán denotados por  $\alpha_i$  y, naturalmente, están normalizados, de modo que  $\sum_i \alpha_i = 1$ .

### 5.1.2 Red bcc

El primer conjunto de puntos especiales para esta red consta de dos elementos, a saber

$$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \alpha_1 = \frac{1}{2}; \quad \vec{k}_2 = \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \alpha_2 = \frac{1}{2}. \quad (5.19)$$

Si a cada uno de los dos puntos del primer conjunto le aplicamos (5.17), usando todas las operaciones del grupo de simetría de la red sobre el punto  $\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$  obtenemos 16 nuevos puntos. Al reducir estos puntos a la zona irreducible de Brillouin de la red bcc obtenemos el segundo conjunto que consta de sólo 8 puntos distintos, pero con factores de peso diferentes entre si.

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= \left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_1 &= \frac{1}{16}; & \vec{k}_2 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_2 &= \frac{3}{16} \\ \vec{k}_3 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_3 &= \frac{3}{16}; & \vec{k}_4 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right), & \alpha_4 &= \frac{1}{16} \\ \vec{k}_5 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_5 &= \frac{3}{16}; & \vec{k}_6 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_6 &= \frac{3}{16} \\ \vec{k}_7 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right), & \alpha_7 &= \frac{1}{16}; & \vec{k}_8 &= \left(\frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_8 &= \frac{1}{16}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

En forma general, el conjunto  $n + 1$  de puntos o vectores se genera sumado los 8 vectores  $(\pm 1/2^{n+2}, \pm 1/2^{n+2}, \pm 1/2^{n+2})$  a cada vector del conjunto  $n$ . El factor de peso de cada punto corresponde a  $1/8$  del peso del punto a partir del cual fue generado.

### 5.1.3 Red fcc

El primer conjunto de puntos especiales para esta red consta, también, de dos elementos

$$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \alpha_1 = \frac{1}{4}; \quad \vec{k}_2 = \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \alpha_2 = \frac{3}{4}. \quad (5.21)$$

Si a cada uno de los dos puntos del primer conjunto le aplicamos (5.17), usando todas las operaciones del grupo de simetría de la red sobre el punto  $\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$ , obtenemos 16 nuevos puntos. Al reducir estos puntos a la zona irreducible de Brillouin de la red fcc obtenemos el segundo conjunto, que en este caso consta de 10

puntos distintos con sus respectivos factores de peso.

$$\begin{aligned}
 \vec{k}_1 &= \left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_1 &= \frac{1}{32}; & \vec{k}_2 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_2 &= \frac{3}{32} \\
 \vec{k}_3 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_3 &= \frac{3}{32}; & \vec{k}_4 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right), & \alpha_4 &= \frac{1}{32} \\
 \vec{k}_5 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_5 &= \frac{3}{32}; & \vec{k}_6 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_6 &= \frac{6}{32} \\
 \vec{k}_7 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right), & \alpha_7 &= \frac{3}{32}; & \vec{k}_8 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_8 &= \frac{3}{32} \\
 \vec{k}_9 &= \left(\frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_9 &= \frac{3}{32}; & \vec{k}_{10} &= \left(\frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_{10} &= \frac{6}{32}.
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

En forma general, el conjunto  $n + 1$  de puntos o vectores se genera sumado de los 8 vectores  $(\pm 1/2^{n+2}, \pm 1/2^{n+2}, \pm 1/2^{n+2})$  a cada vector del conjunto  $n$ . El factor de peso de cada punto corresponde a  $1/8$  del peso del punto a partir cual fue generado.

## 5.2 Método no recursivo

En la sección anterior se mostró el algoritmo recursivo a partir de un conjunto conocido de grado menor. Al generar estos nuevos conjuntos de mayor grado podemos mejorar la precisión en la evaluación de las integrales. Para las redes bcc y fcc el método de generar el conjunto  $n + 1$  consiste en sumar los 8 vectores,  $(\pm 1/2^{n+2}, \pm 1/2^{n+2}, \pm 1/2^{n+2})$ , a cada vector del conjunto  $n$ . Lo anterior representa la aplicación de (5.17), usando todas las operaciones del grupo de simetría sobre el vector  $(1/2^{n+2}, 1/2^{n+2}, 1/2^{n+2})$ , para generar el conjunto  $n + 1$ . Obtenido el nuevo conjunto debemos reducir estos puntos a la parte irreducible de la zona de Brillouin. Esta reducción se realiza aplicando las operaciones del grupo de simetría y sumando vectores de la red recíproca si los puntos generados caen fuera de la zona. Hecho esto se reagrupan los puntos, evitando repeticiones, y se reevalúan los factores de peso relativos. Cuando los sucesivos conjuntos son generados en un computador la operación de reducción y de reasignación de los pesos se hace completamente impracticable. Incorporar subrutinas de reducción de zona y reasignación de pesos complica los programas y aumentan considerablemente el tiempo de cómputo. Si no se realizan estas operaciones los conjuntos de puntos crecen enormemente y rápidamente se hacen inmanejables para cualquier máquina. La dificultad de utilizar en forma eficiente

el elegante método de Chadi y Cohen para la evaluación de promedios sobre la zona de Brillouin radica en el problema anterior.

Tener una expresión explícita de todos los vectores con sus respectivos pesos para el  $n$ -ésimo conjunto de puntos, sin necesidad de realizar el algoritmo recursivo, permitiría usar conjuntos de mayor grado en forma directa, lo cual se traduciría en un incremento de la precisión en la evaluación de las integrales deseadas. Al disponer de esta forma genérica de los conjuntos el tiempo de computador necesario para generar el conjunto deseado se reduciría a valores marginales comparados con el cálculo en sí. Usando el método no recursivo que presentamos a continuación la generación de cualquiera de los diez primeros conjuntos toma sólo segundos en cualquier máquina de la actualidad. Esta significativa reducción inicial del tiempo de cómputo posibilita una evaluación con un conjunto de grado superior, que demorará más por tener más elementos, pero será mucho más precisa. Más adelante, en este mismo capítulo, mostraremos cuán notablemente mejora la precisión al aumentar el grado del conjunto utilizado para la evaluación de la integral. Se incluye, además, un ejemplo de subrutina para generar los diversos conjuntos que ilustra lo simple que es programar la generación de los puntos para cualquier  $n$ . Lo anterior es importante ya que las expresiones analíticas, mostradas en las siguientes secciones, podrían dejar una falsa impresión de una excesiva dificultad en su utilización práctica.

Podemos ver que la remoción de la recursividad original del método de integración de Chadi y Cohen lo transforma en una herramienta de aproximación mucho más útil y fácil de usar. Esto, junto con lo frecuente del problema de evaluar integrales en la zona de Brillouin en la física de sólidos, hace que los resultados presentados en este capítulo trasciendan el contexto específico de la difusión de impurezas en cristales. Los métodos desarrollados son de gran valor para ser usado en diversos problemas de física del sólido que involucran la evaluación de promedios sobre la zona de Brillouin.

La manera en que se obtuvo la forma genérica de los vectores de cualquier



conjunto de Chadi y Cohen de grado  $n$  para ambas redes no fue necesariamente deductiva a partir del algoritmo recursivo. Por lo tanto, se escribirán las expresiones generales explícitas de los conjuntos de puntos especiales y luego se demostrará por inducción completa que ellos son equivalentes a los que resultan de la aplicación del procedimiento recursivo. A continuación damos las formas genéricas de los conjuntos de puntos especiales para dos redes cúbicas, la bcc y la fcc. Todos los vectores se expresan en unidades de  $2\pi/a$ , en donde  $a$  es el parámetro de la red. Las demostraciones de la equivalencia de los métodos para ambas redes se incluyen en los apéndices A y B de esta tesis.

### 5.2.1 Conjunto de grado $n$ para la red bcc

El conjunto de puntos especiales de grado  $n$  para el caso de la red bcc, que denotaremos por  $B^{(n)}$ , lo hemos separado en dos subconjuntos. El primer subconjunto,  $B_1^{(n)}$ , tiene la forma

$$B_1^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, 2^{n-1} \\ y j = 1, 2, \dots, i \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}, \quad (5.23)$$

Designaremos por  $\alpha(n; i, j, \ell)$  a los pesos relativos para cada punto, caracterizado por  $(i, j, \ell)$  y el grado  $n$  del conjunto. Los valores para este subconjunto son

$$\alpha(n; i, j, \ell) = \frac{3(1 - \delta_{ij}) + 3(1 - \delta_{j\ell}) + \delta_{i\ell}}{2 \times 8^{n-1}}. \quad (5.24)$$

El segundo subconjunto,  $B_2^{(n)}$ , es

$$B_2^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{n-1} + 1, 2^{n-1} + 2, \dots, 2^n \\ y j = 1, 2, \dots, 2^n + 1 - i \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}, \quad (5.25)$$

y los pesos para cada punto son

$$\alpha(n; i, j, \ell) = \frac{3(1 - \delta_{i+j, 2^{n+1}}) + 3(1 - \delta_{j\ell}) + \delta_{j\ell}\delta_{i+j, 2^{n+1}}}{2 \times 8^{n-1}}. \quad (5.26)$$

El número total de puntos de  $B^{(n)} = B_1^{(n)} \cup B_2^{(n)}$ , viene dado por

$$|B^{(n)}| = \frac{2^{n-1}(2^{n-1} + 1)(2^{n-1} + 2)}{3}. \quad (5.27)$$

Estas expresiones para el conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $n$  para la red de estructura bcc, es válida para cualquier valor de  $n$ . Su evaluación, en todos los casos, es directa a partir de las definiciones. La demostración, por inducción sobre  $n$ , de que el conjunto propuesto  $B^{(n)}$  es el  $n$ -ésimo conjunto de puntos de Chadi y Cohen se reproduce en el apéndice A. En este apéndice se demuestra que para  $n = 1$  y  $n = 2$  los conjuntos  $B^{(1)}$  y  $B^{(2)}$  corresponden a los originales dados en (5.19) y (5.20), respectivamente. Luego, se supone válido como conjunto de grado  $n$  a  $B^{(n)}$  y se le suman los ocho vectores  $(\pm 1/2^{n+2}, \pm 1/2^{n+2}, \pm 1/2^{n+2})$  a cada vector. Se llevan los puntos resultantes a la parte irreducible de la zona de Brillouin, obteniéndose el conjunto  $B^{(n+1)}$ . Lo anterior demuestra la equivalencia de ambos métodos. Esta demostración la dividimos en dos partes, en cada una de ellas se toman subconjuntos de puntos que comparten un mismo factor de peso, se le asigna  $1/8$  del peso original al punto generado, se actualizan los factores a medida que se hace el proceso de reducción de zona para, finalmente, encontrar una expresión para los factores de peso de los nuevos puntos completamente análoga a la expresión predicha para el conjunto  $B^{(n+1)}$ .

### 5.2.2 Conjunto de grado $n$ para la red fcc

En el caso de la red fcc el conjunto de puntos especiales de grado  $n$ , que denotaremos por  $F^{(n)}$ , es más complejo, por lo que hemos debido separarlo en siete subconjuntos. El primero de ellos,  $F_1^{(n)}$ , es

$$F_1^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, 2^{n-1} \\ y j = 1, 2, \dots, i \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}; \quad (5.28)$$

el segundo subconjunto es

$$F_2^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{n-1} + 2, 2^{n-1} + 4, \dots, 2^n \\ y j = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{n-2} - \frac{i}{2} \\ y \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}; \quad (5.29)$$

el tercero es

$$F_3^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{n-1} + 2, 2^{n-1} + 4, \dots, 3 \times 2^{n-2} \\ y j = 3 \times 2^{n-2} - \frac{i}{2} + 1, 3 \times 2^{n-2} - \frac{i}{2} + 2, \dots, i \\ y \ell = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{n-1} + 1 - i - j \end{array} \right\}; \quad (5.30)$$

el cuarto es

$$F_4^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 3 \times 2^{n-2} + 2, 3 \times 2^{n-2} + 4, \dots, 2^n \\ y j = 3 \times 2^{n-2} - \frac{i}{2} + 1, 3 \times 2^{n-2} - \frac{i}{2} + 2, \dots, 3 \times 2^{n-1} - i \\ y \ell = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{n-1} + 1 - i - j \end{array} \right\}; \quad (5.31)$$

el quinto subconjunto es

$$F_5^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{n-1} + 1, 2^{n-1} + 3, \dots, 2^n - 1 \\ y j = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{n-2} - \frac{i-1}{2} \\ y \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}; \quad (5.32)$$

el sexto subconjunto es

$$F_6^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{n-1} + 1, 2^{n-1} + 3, \dots, 3 \times 2^{n-2} - 1 \\ y j = 3 \times 2^{n-2} - \frac{i-1}{2} + 1, 3 \times 2^{n-2} - \frac{i-1}{2} + 2, \dots, i \\ y \ell = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{n-1} + 1 - i - j \end{array} \right\}; \quad (5.33)$$

y el séptimo es

$$F_7^{(n)} = \left\{ \frac{1}{2^{n+1}} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i = 3 \times 2^{n-2} + 1, 3 \times 2^{n-2} + 3, \dots, 2^n - 1 \\ y j = 3 \times 2^{n-2} - \frac{i-1}{2} + 1, 3 \times 2^{n-2} - \frac{i-1}{2} + 2, \dots, 3 \times 2^{n-1} - i \\ y \ell = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{n-1} + 1 - i - j \end{array} \right\}. \quad (5.34)$$

Para todos estos subconjuntos los pesos relativos asociados a cada punto vienen dados por la expresión

$$\alpha(n; i, j, \ell) = \frac{3(1 - \delta_{ij}) + 3(1 - \delta_{j\ell}) + \delta_{i\ell}}{4 \times 8^{n-1}}, \quad (5.35)$$

siendo el número total de puntos de  $F^{(n)} = \bigcup_{\mu=1}^7 F_{\mu}^{(n)}$ , del conjunto de grado  $n$

$$|F^{(n)}| = \frac{2^{n-1}(2^n + 1)(2^{n-1} + 1)}{3}. \quad (5.36)$$

Estas relaciones para el conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $n$  para la red de estructura fcc es válida para cualquier valor de  $n$ . Sin embargo, su evaluación para  $n = 1$  y  $2$  debe hacerse tomando algunas precauciones. En el caso  $n = 1$  el intervalo que recorren varios de los subíndices que definen los diferentes subconjuntos carecen de sentido, al hacerse fraccionarios, ser mayores que el límite de  $2^n$ , en este caso  $2$ , ser negativos o nulos. El primer subconjunto no tiene problemas de este tipo. En el cuarto sólo se debe considerar el límite superior en todos los índices, es decir,  $i = 2$ ,  $j = 1$ ,  $\ell = 1$ . En los restantes subconjuntos, los subíndices toman valores fraccionarios, por lo que no se consideran. Para el caso  $n = 2$  la situación es similar, siendo esta vez el límite superior igual a  $4$ . El primero, segundo y quinto subconjunto no tienen problemas. En los intervalos para los índices del tercer y sexto subconjunto aparecen índices anómalos, los cuales no se consideran. Para el cuarto y séptimo subconjunto sólo se debe considerar el límite superior en el índice  $i$ , es decir,  $i = 4$  e  $i = 3$ , respectivamente. Para  $n = 3$  en adelante la evaluación es directa, desapareciendo cualquier tipo de irregularidad en los intervalos.

La demostración por inducción completa sobre  $n$  de que el conjunto propuesto  $F^{(n)}$  es el  $n$ -ésimo conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen para la red fcc se muestra en el apéndice B. La forma en que la demostración se realiza es análoga a la propuesta para el caso de la red bcc.

### 5.2.3 Generación computacional

Para finalizar esta sección, presentamos un ejemplo de subrutina que permite generar los conjuntos de puntos especiales de cualquier grado para ambos tipos de redes. A continuación, reproducimos un programa realizado en lenguaje FORTRAN 77:

```
C      EJEMPLO DE PROGRAMA QUE GENERA LOS CONJUNTOS DE PUNTOS ESPECIALES
C      DE CHADI Y COHEN PARA REDES BCC Y FCC.
```

```
      CHARACTER RED*3
      WRITE(*,600)
      READ(*,601) RED
      WRITE(*,602)
      READ(*,*) NSET

      N=2*(NSET+1)
      IF(RED.EQ.'BCC'.OR.RED.EQ.'bcc') THEN
        RED='BCC'
        NPESO=2 * 8 * *(NSET-1)
        LIM=N
      ELSEIF(RED.EQ.'FCC'.OR.RED.EQ.'fcc') THEN
        RED='FCC'
        NPESO=4 * 8 * *(NSET-1)
        LIM=3*(2 * *NSET)
      ELSE
        WRITE(*,*) 'ERROR en TIPO de RED, no es BCC ni FCC'
        STOP
      ENDIF

      OPEN(UNIT=3,FILE='SALIDA.DAT',STATUS='NEW')
      WRITE(3,603) NSET, RED
      JC=0
      NM1=N-1

      DO 101 I1=1, NM1, 2
        DO 102 I2=1, I1, 2
          DO 103 I3=1, I2, 2
```

```

IF(RED.EQ.'BCC') THEN
  IS=I1+I2
ELSE
  IS=I1+I2+I3
ENDIF
IF(IS.GT.LIM) GOTO 500
IF(I1.EQ.I2.AND.I2.EQ.I3) THEN
  IP=1
ELSEIF(I2.EQ.I3) THEN
  IP=3
IF(RED.EQ.'BCC'.AND.IS.EQ.N) IP=1
ELSEIF(I1.EQ.I2) THEN
  IP=3
IF(RED.EQ.'BCC'.AND.IS.EQ.N) IP=1
ELSE
  IP=6
IF(RED.EQ.'BCC'.AND.IS.EQ.N) IP=3
ENDIF
JC=JC+1
WRITE(3,604) I1, I2, I3, N, IP, NPESO
500      CONTINUE

103      CONTINUE
102      CONTINUE
101      CONTINUE

WRITE(3,605) JC
CLOSE(UNIT=3)
STOP
600      FORMAT(2X,'INGRESE TIPO DE RED DESEADA = ')
601      FORMAT(2X,'INGRESE EL N DEL CONJUNTO DESEADO = ')
602      FORMAT(A3)
603      FORMAT(2X,'CONJUNTO DE GRADO ',I5,' DE CHADI Y COHEN PARA RED ',A3,/)
604      FORMAT(2X,(' ',I3,',',I3,',',I3,')*1/',I3,' PESO = ',I3,/',I5)
605      FORMAT(2X,/,',EL NUMERO TOTAL DE VECTORES ES = ',I9')
END

```

Como se puede apreciar, el programa es extremadamente sencillo, y el proceso de generar los distintos conjunto desde el punto de vista de la programación no presenta ninguna dificultad. Este hecho no es inmediato de las definiciones de los conjuntos dadas en la sección anterior. Por lo tanto, presentar el listado de un programa parece del todo justificado. La sencillez radica en que evaluar los conjuntos antes mencionados, resulta equivalente a considerar todos los posibles tríos de enteros impares, excluyendo aquellos que no satisfacen ciertas condiciones, y luego multiplicarlos por el factor adecuado. La primera condición que deben satisfacer los tríos de impares es:  $p_1 + p_2 \leq 2^{n+1}$  para las redes bcc y  $p_1 + p_2 + p_3 \leq 3 \times 2^n$  en redes fcc, donde  $p_i$  es la componente  $i$  del trío. Las restricciones anteriores aseguran que los puntos estén dentro de las zonas de Brillouin respectivas de ambas redes. La otra

condición a satisfacer es que  $p_1 \geq p_2 \geq p_3 > 0$ , lo cual asegura que los puntos están en la 48-ava parte irreducible de la zona de Brillouin en ambas redes. Los factores de peso dependen de la simetría del punto, es decir, del número de puntos distintos generados al aplicar las operaciones del grupo. En el caso bcc se debe corregir esta regla si los puntos caen exactamente sobre el borde de la zona,  $p_1 + p_2 = 2^{n+1}$ .

### 5.3 Una aplicación sencilla

Una aplicación sencilla, pero interesante, consiste en comparar valores de integrales evaluadas analíticamente en la zona de Brillouin con los resultados aproximados obtenidos usando el método de Chadi y Cohen. Este tipo de comparación se realiza para ambas redes, bcc y fcc, y para diferentes valores de  $n$ . Este ejemplo, a pesar de ser muy simple, ilustra muy bien como mejora la precisión en función del grado del conjunto usado y muestra la importancia de realizar la integral con el conjunto del más alto grado posible. Sin embargo, de algún  $n$  en adelante, los errores por redondeo de la máquina comenzarán a ser más relevantes que el error inherente al método. Nuestra experiencia muestra que cuando se trabaja con precisión simple el error tiene un mínimo en torno a  $n = 6$ , sin embargo, en el caso de precisión doble este mínimo está más allá de  $n = 10$ , como se verá en lo siguiente.

La función a promediar sobre la zona que hemos elegido es  $f(\vec{k}) = k^2$ . Esta función tiene la dificultad de no ser analítica en los bordes de zona, lo cual implica una convergencia de Fourier lenta, de modo que es una prueba más dura que el uso de una función verdaderamente periódica. Sin embargo, dada su simplicidad, tiene la ventaja que podemos evaluar los promedios sobre ambas redes en forma analítica, dando como resultado

$$I_B = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{ZB bcc}} k^2 d^3k = \frac{3}{8} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2, \quad I_F = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\text{ZB fcc}} k^2 d^3k = \frac{19}{32} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2. \quad (5.37)$$

En estas expresiones  $\Omega$  es el volumen de la celda primitiva y  $a$  corresponde al parámetro

de red. Las integrales se realizan sobre las respectivas zonas de Brillouin para ambas redes. Los valores exactos dados en unidades de  $(2\pi/a)^2$  para estas integrales son

$$I_B = 0.375, \quad I_F = 0.59375. \quad (5.38)$$

A continuación construimos una tabla con los valores encontrados al evaluar las integrales usando el método de integración de Chadi y Cohen para conjuntos de puntos cuyo grado varía desde  $n = 1$  hasta  $n = 10$ . Comparamos con los valores exactos (5.38) y tabulamos el error porcentual en cada caso. Además, se incluye el número de puntos de cada conjunto usado para la evaluación, dados por las ecuaciones (5.27) y (5.36), para el caso bcc y fcc, respectivamente.

$n$	$ B^{(n)} $	$I_B$	Error	$ F^{(n)} $	$I_F$	Error
1	2	0.43750000	16.66667 %	2	0.56250000	5.26316 %
2	8	0.39062500	4.16667 %	10	0.58593750	1.31579 %
3	40	0.37890625	1.04167 %	60	0.59179688	0.32895 %
4	240	0.37597656	0.26042 %	408	0.59326172	0.08224 %
5	1632	0.37524414	0.06510 %	2992	0.59362793	0.02056 %
6	11968	0.37506104	0.01628 %	22880	0.59371948	0.00514 %
7	91520	0.37501526	0.00407 %	178880	0.59374237	0.00129 %
8	715520	0.37500382	0.00102 %	1414528	0.59374809	0.00032 %
9	5658112	0.37500095	0.00025 %	11250432	0.59374952	0.00008 %
10	45001728	0.37500024	0.00006 %	89740800	0.59374988	0.00002 %

Tabla 5.1.- El promedio de  $k^2$  sobre la zona de Brillouin, en redes bcc ( $I_B$ ) y fcc ( $I_F$ ), obtenidos usando el método de Chadi y Cohen para diferentes grados ( $n$ ) de los conjuntos de puntos. Los valores están en unidades de  $(2\pi/a)^2$ .

Estos cálculos fueron realizados con doble precisión y, como se puede ver de la tabla, los errores por redondeo no son significativos para  $n \leq 10$ . Lo anterior se justifica en que el error porcentual como función de  $n$  es monótonamente decreciente para los valores usados. Al estudiar como varía la precisión al aumentar  $n$  vemos que el error disminuye aproximadamente en un factor 1/4 al pasar de un conjunto al conjunto siguiente. A pesar de que no se justifica extrapolar las conclusiones anteriores basadas en este cálculo tan sencillo, podemos formarnos una primera idea sobre la precisión



de este método para futuras evaluaciones. El incluir el número de puntos de cada conjunto nos ayuda a estimar como va a variar el tiempo de computación al pasar de un conjunto a otro.

## 5.4 Funciones de Green estáticas

En esta sección usaremos el método de integración de Chadi y Cohen con conjuntos de grado 8 para evaluar funciones de Green estáticas de diferentes metales. Las funciones de Green estáticas se presentaron en el capítulo 2, relación (2.22).

Conocer las funciones de Green estáticas y la ecuación (2.8) permite determinar el campo de distorsiones de la red asociado a cualquier conjunto de fuerzas que actúen sobre los iones. Comparamos nuestros resultados con los obtenidos por MacGillivray y Sholl <sup>45</sup> que usan el método de Chadi y Cohen con conjuntos de grado 5 y un procedimiento de extrapolación construido especialmente, que mejora la precisión. Nos interesa realizar estos cálculos y comparaciones con el fin de comprobar las subrutinas de integración sobre las respectivas zonas de Brillouin, junto con el cálculo numérico de frecuencias y vectores de polarización de los modos de vibración de los cristales. Utilizamos un conjunto de grado alto para realizar los cálculos con el objeto de tener valores comparables con los extrapolados y por otra parte contribuir con resultados de mayor precisión que los mostrados en la literatura.

A continuación presentamos dos tablas con los valores del trabajo de MacGillivray y Scholl, columna etiquetada por "A" y los correspondientes resultados obtenidos en esta tesis, columna etiquetada por "B". Reproducimos sólo los valores distintos de cero de  $G_{\Gamma}^{ij}$  dados en unidades de  $10^{-2}$  [m/N]. Los diferentes metales son agrupados por su estructura, correspondiendo la Tabla 5.2 a vanadio, niobio y tantalio, metales bcc, y la Tabla 5.3 a níquel, paladio, platino y cobre, metales fcc.

$2\vec{l}/a$	$ij$	Vanadio		Niobio		Tantalio	
		A	B	A	B	A	B
(0,0,0)	11,22,33	1.523	1.569	1.399	1.573	1.065	1.063
(1,1,1)	11,22,33	0.468	0.490	0.507	0.587	0.339	0.337
	23,13,12	0.084	0.088	0.070	0.077	0.070	0.070
(2,0,0)	11	0.432	0.451	0.511	0.631	0.259	0.258
	22,33	0.335	0.353	0.384	0.427	0.257	0.256
(2,2,0)	11,22	0.329	0.343	0.354	0.400	0.228	0.227
	33	0.208	0.221	0.251	0.231	0.157	0.156
	12	0.050	0.051	0.053	0.062	0.052	0.052
(3,1,1)	11	0.304	0.317	0.315	0.421	0.197	0.195
	22,33	0.220	0.232	0.241	0.232	0.156	0.154
	23	-0.004	-0.003	0.0003	-0.001	0.002	0.002
	13,12	0.032	0.034	0.034	0.041	0.024	0.024
(2,2,2)	11,22,33	0.241	0.247	0.258	0.266	0.178	0.177
	23,13,12	0.040	0.046	0.030	0.032	0.041	0.041
(4,0,0)	11	0.242	0.253	0.315	0.340	0.140	0.138
	22,33	0.173	0.185	0.184	0.185	0.116	0.115
(3,3,1)	11,22	0.206	0.211	0.229	0.235	0.146	0.144
	33	0.144	0.152	0.167	0.150	0.114	0.112
	23,13	0.006	0.015	0.009	0.005	0.009	0.009
	12	0.044	0.038	0.041	0.050	0.041	0.041
(4,2,0)	11	0.233	0.240	0.271	0.309	0.147	0.146
	22	0.178	0.189	0.194	0.188	0.123	0.122
	33	0.150	0.158	0.162	0.146	0.108	0.107
	12	0.039	0.037	0.038	0.051	0.031	0.031
(4,2,2)	11	0.203	0.211	0.230	0.251	0.136	0.134
	22,33	0.148	0.154	0.163	0.150	0.108	0.107
	23	0.010	0.014	0.008	0.003	0.009	0.009
	13,12	0.025	0.028	0.026	0.027	0.023	0.023
(3,3,3)	11,22,33	0.155	0.161	0.166	0.154	0.115	0.114
	23,13,12	0.021	0.026	0.017	0.010	0.024	0.024

Tabla 5.2.- Valores no nulos de  $G_I^{ij}$  en unidades de  $10^{-2}$  [m/N] para algunos metales bcc. Las columnas "A" son los valores obtenidos por MacGillivray y Scholl y las columnas "B" corresponden a cálculos de esta tesis.

$2\vec{l}/a$	$ij$	Níquel		Paladio		Platino		Cobre	
		A	B	A	B	A	B	A	B
(0,0,0)	11,22,33	1.112	1.111	1.371	1.340	1.068	1.068	1.616	1.614
(1,1,0)	11,22	0.328	0.327	0.488	0.474	0.367	0.370	0.508	0.506
	33	0.264	0.263	0.406	0.397	0.284	0.283	0.412	0.410
	12	0.114	0.114	0.156	0.156	0.120	0.121	0.180	0.180
(2,0,0)	11	0.177	0.176	0.273	0.255	0.222	0.224	0.258	0.257
	22,33	0.177	0.176	0.293	0.286	0.204	0.205	0.285	0.283
(2,1,1)	11	0.184	0.183	0.279	0.267	0.215	0.217	0.284	0.282
	22,33	0.165	0.164	0.253	0.243	0.172	0.171	0.259	0.257
	23	0.021	0.021	0.048	0.053	0.037	0.039	0.040	0.040
	13,12	0.039	0.039	0.071	0.072	0.049	0.047	0.066	0.066
(2,2,0)	11,22	0.173	0.172	0.248	0.238	0.176	0.175	0.267	0.265
	33	0.133	0.132	0.188	0.175	0.120	0.118	0.203	0.201
	12	0.062	0.062	0.092	0.086	0.059	0.061	0.106	0.106
(3,1,0)	11	0.124	0.123	0.179	0.171	0.154	0.153	0.176	0.175
	22	0.123	0.122	0.188	0.181	0.129	0.128	0.193	0.191
	33	0.117	0.115	0.170	0.161	0.115	0.115	0.180	0.178
	12	0.019	0.019	0.035	0.032	0.023	0.023	0.033	0.033
(2,2,2)	11,22,33	0.125	0.124	0.197	0.192	0.142	0.141	0.197	0.195
	23,13,12	0.030	0.030	0.065	0.065	0.038	0.035	0.053	0.053
(3,2,1)	11	0.123	0.122	0.185	0.178	0.141	0.142	0.189	0.187
	22	0.116	0.115	0.178	0.171	0.122	0.120	0.184	0.182
	33	0.103	0.102	0.148	0.141	0.101	0.101	0.159	0.157
	23	0.014	0.014	0.030	0.030	0.018	0.018	0.026	0.026
	13	0.018	0.018	0.033	0.032	0.019	0.018	0.030	0.030
	12	0.034	0.034	0.058	0.055	0.036	0.037	0.059	0.059
	(4,0,0)	11	0.093	0.092	0.128	0.129	0.121	0.123	0.124
	22,33	0.094	0.093	0.140	0.133	0.096	0.095	0.148	0.146
(3,3,0)	11,22	0.112	0.111	0.165	0.156	0.115	0.113	0.176	0.174
	33	0.086	0.085	0.115	0.107	0.080	0.080	0.131	0.129
	12	0.039	0.039	0.058	0.054	0.034	0.036	0.068	0.068

Tabla 5.3.- Valores no nulos de  $G_{\vec{l}}^{ij}$  en unidades de  $10^{-2}$  [m/N] para algunos metales fcc. Las columnas "A" son los valores obtenidos por MacGillivray y Scholl y las columnas "B" corresponden a cálculos de esta tesis.

Las referencias de las constantes y modelos de fuerzas usados para los diferentes metales se resumen en la siguiente tabla.

Metal	Modelo de fuerza y autores
V	Modelo general de fuerzas a séptimos vecinos. Collela y Batterman. <sup>46</sup>
Nb	Modelo general de fuerzas a séptimos vecinos. Powell <i>et al.</i> <sup>47</sup>
Ta	Modelo general de fuerzas a séptimos vecinos. Woods. <sup>48</sup>
Ni	Modelo general de fuerzas a cuartos vecinos. Birgeneau <i>et al.</i> <sup>49</sup>
Pd	Modelo de fuerzas de simetría axial a octavos vecinos. Miiller y Brockhouse. <sup>50</sup>
Pt	Modelo de fuerzas de simetría axial a sextos vecinos. Dutton <i>et al.</i> <sup>51</sup>
Cu	Modelo general de fuerzas a octavos vecinos. Nilsson y Rolandson. <sup>52</sup>

Tabla 5.4.- Detalle de los modelos de las constantes de fuerzas y referencias para los diferentes metales.

Nuestros resultados, obtenidos directamente integrando con conjuntos de grado ocho, presentan buen acuerdo con los valores extrapolados de MacGillivray y Sholl. El error porcentual varía entre el 2% y el 3% para la mayoría de las funciones de Green de los diferentes metales, salvo en el caso del Nb. En este caso, debemos hacer la salvedad que los cálculos de MacGillivray y Sholl se realizaron utilizando constantes de fuerzas menos precisas que las usadas por nosotros. De hecho, ellos utilizan los valores dados en una publicación de Sharp,<sup>53</sup> en el que utiliza un modelo general de fuerzas a quintos vecinos para evaluar las constantes y nosotros utilizamos un trabajo de Powell *et al.*,<sup>47</sup> con un modelo general de fuerzas a séptimos vecinos. Por tanto, en el caso del Nb, esperamos que nuestros resultados sean más representativos que los cálculos de MacGillivray y Sholl. En general el buen acuerdo en el cálculo de las funciones de Green estática para diferentes metales cumple nuestro objetivo de

comprobar la buena precisión de nuestras subrutinas de integración junto con la eficiencia en el cálculo numérico de frecuencias y vectores de polarización de los modos de vibración en nuestros programas. Verificado este punto, estamos en condiciones de abocarnos al objetivo más específico de esta tesis, la evaluación del coeficiente de difusión cuántico para hidrógeno en diferentes materiales y su comparación con mediciones experimentales.

## Capítulo 6

# Difusión Cuántica de Hidrógeno en Metales de Transición bcc<sup>†</sup>

En este capítulo aplicaremos el formalismo desarrollado en los capítulos 2, 3 y 4 y el método de integración mostrado en el capítulo anterior al problema de difusión de hidrógeno en metales de estructura bcc. Los metales de transición como tantalio, niobio y vanadio, entre otros, son especialmente interesantes ya que pueden absorber grandes cantidades de hidrógeno, alcanzando valores para la concentración atómica del orden de la unidad.<sup>2</sup> El transporte de los hidrógenos intersticiales es particularmente rápido en estos metales y caracterizado por pequeños valores de la energía de activación efectiva para la difusión. La difusión de hidrógeno y sus isótopos en el grupo de metales V b ( V, Nb y Ta) poseen un especial interés porque parece ser de naturaleza cuántica, aún a altas temperaturas. Este punto es ampliamente comentado y justificado en la introducción de esta tesis.

Las mediciones disponibles del coeficiente de difusión  $D(T)$  en función de la temperatura se analizarán mediante el formalismo desarrollado en los primeros capítulos de esta tesis. Sin embargo, a pesar de que usaremos la teoría del pequeño polarón levantaremos la restricción de que sólo los estados de menor energía de las

---

<sup>†</sup>Trabajo publicado bajo el título "Quantum Diffusion of Hydrogen in B.C.C. Transition Metals". J. Rogan and M. Lagos, *Phys. Stat. Sol (b)* **183**, 375 (1994).

impurezas participen en la migración de éstas. Debido a que a altas energías las barreras de potencial se estrechan, la probabilidad de atravesarla por efecto túnel se incrementa apreciablemente. Esto compite con la menor población de los estados excitados de la impureza. No obstante, considerando uno y otro efecto la tasa de transferencia entre estos estados excitados pueden ser suficientemente grande como para dominar la difusión a  $T \neq 0$ .<sup>15-17</sup> Bajo las anteriores hipótesis la dependencia en la temperatura del coeficiente de difusión  $D(T)$  toma la forma de un promedio ponderado

$$D(T) = \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \right]^{-1} \left[ D_a(T) + \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) D_b(T) \right], \quad (6.1)$$

entre las contribuciones de dos estados, caracterizados por los índices  $a$  y  $b$ . El estado  $a$  es el más estable y  $\Delta E$  es la energía de excitación del estado  $b$ .

La teoría de transporte cuántica ajusta muy bien los datos disponibles para Ta en el intervalo de temperatura  $15 \text{ K} < T < 250 \text{ K}$ <sup>54,55</sup> sobre la base de un modelo de dos estados en el cual se supone que los estados metaestables del hidrógeno poseen simetría octahédrica y energía de excitación de  $\Delta E = 14 \text{ meV}$ , siendo estos los que dominan el proceso de transporte. Este modelo fue sugerido por cálculos teóricos para la energía del hidrógeno en metales bcc,<sup>16,56</sup> haciendo la suposición adicional que el régimen que ocurre a  $T > 250 \text{ K}$  es gobernado por saltos clásicos sobre las barreras. De esta manera se extendió el ajuste a un intervalo de temperatura entre  $15 \text{ K}$  y  $500 \text{ K}$ .<sup>16</sup>

El que no existan mediciones para otros metales bcc a  $T < 90 \text{ K}$  en que se pueda aplicar la teoría confiere una especial importancia al sistema de hidrógeno diluido en tantalio.<sup>54</sup> El acuerdo entre la teoría fenomenológica y los experimentos ha sido subsecuentemente mejorado interpretando el régimen de altas temperaturas como transporte cuántico entre sitios de simetría tetrahédrica, en lugar de difusión clásica.<sup>17</sup> El coeficiente de difusión cambia rápidamente con la temperatura, por ejemplo,  $D(T)$  para hidrógeno en tantalio varía siete órdenes de magnitud en el intervalo de temperatura entre  $15 \text{ K}$  y  $500 \text{ K}$ . Por lo anterior, el ajuste de curvas teóricas a

datos experimentales es un asunto altamente no trivial, volviéndose extremadamente sensible a variaciones de los parámetros y a la precisión numérica de los cálculos.

El modelo descrito anteriormente, que adjudica una simetría octahédrica al estado con energía  $\Delta E = 14$  meV, parece natural desde el punto de vista de los cálculos realizados por Puska y Nieminen.<sup>56</sup> Sin embargo, esto implica que la ocupación de sitios intersticiales tetrahédricos y octahédricos es comparable a temperatura ambiente, lo cual no se compadece con las mediciones actualmente disponibles para soluciones de Hidrógeno en Ta, V y Nb, que parecen indicar que los hidrógenos se localizan sólo en sitios intersticiales de simetría tetrahédrica.<sup>28</sup> Además, recientes experimentos realizados por Flik<sup>29</sup> sobre el decaimiento de piones positivos auto-atrapados en Ta muestran en forma bastante concluyente que estas partículas, que para nuestros propósitos pueden considerarse isótopos del hidrógeno, ocupan sitios tetrahédricos. Consecuente con lo último el coeficiente de difusión de hidrógeno en tantalio puede ser igualmente bien ajustado suponiendo que ambos estados, el fundamental y el excitado, que compiten en el transporte de los hidrógenos intersticiales, se ubican en sitios con simetría tetrahédrica. Esto se mostrará más adelante, en este capítulo.

A pesar del buen acuerdo entre nuestra teoría y los resultados experimentales, logrado con unos pocos parámetros ajustables, la difusión de hidrógeno en tantalio está lejos de ser entendida por completo. No es claro aún si estados más complicados de las impurezas deben ser considerados o si el mismo proceso de salto continúa siendo válido en la región de bajas temperaturas. Hay considerable evidencia experimental que el hidrógeno atrapado por impurezas intersticiales en Nb forma estados de *tunneling* extendidos sobre cuatro o más sitios intersticiales.<sup>57,58</sup> No es claro aún en estos estudios el papel que juegan impurezas de oxígeno, si son esenciales al fenómeno de deslocalización o simplemente evitan la precipitación de los hidrógenos a una fase ordenada.

Como se puede ver de lo anterior, las soluciones de hidrógeno en metales de



transición bcc presentan situaciones que aún no están del todo bien comprendidas. Ciertamente, el análisis de la difusión de defectos es una valiosa herramienta para adquirir información microscópica sobre estas situaciones.

En este capítulo presentaremos cálculos muy precisos de la funciones auxiliares  $f(T)$  que gobiernan la dependencia térmica del coeficiente de difusión, evaluado en el modelo del pequeño polarón, para vanadio, niobio y tantalio. Estas funciones auxiliares sólo dependen del metal específico que aloja al hidrógeno. La especie particular que difunde entra en la expresión del coeficiente de difusión a través de un factor pre-exponencial y en la energía de activación efectiva. Nuestro propósito principal es proveer de una herramienta teórica para el análisis de futuros experimentos. Como un ejemplo, examinamos el modelo de dos estados para la difusión de hidrógeno en tantalio.

## 6.1 Modelo del pequeño polarón

El coeficiente de difusión en un modelo que involucra dos estados viene dado por el promedio ponderado mostrado en la ecuación (6.1). Los coeficientes de difusión para cada uno de los estados tienen la forma encontrada en nuestros desarrollos en el capítulo 4, ecuaciones (4.48), (4.49) y (4.51), en este caso podemos escribirlos como

$$D_s(T) = \frac{D_{o(s)}}{\sqrt{f_s(T)}} \exp\left(-\frac{E_{a(s)}}{k_B f_s(T)}\right), \quad (6.2)$$

donde el subíndice  $s$  caracteriza a los dos estados involucrados en la transición,

$$E_{a(s)} = F^2 \sum_q \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell}_s)}{2MN\omega_q^2} \left| \sum_{\vec{l}_s} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}_s} \hat{l}_s \cdot \hat{e}_q \right|^2, \quad (6.3)$$

y  $f_s(T)$  es la función auxiliar de  $T$  cuya forma explícita sólo depende de la estructura y dinámica del cristal. Ella viene dada por

$$f_s(T) = \frac{\hbar F^2}{2k_B E_{a(s)}} \sum_q \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell}_s)}{2MN\omega_q} \left| \sum_{\vec{l}_s} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}_s} \hat{l}_s \cdot \hat{e}_q \right|^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right), \quad (6.4)$$

en donde, si recordamos la notación,  $q = (\mu, \vec{q})$  caracteriza el modo del cristal de índice de rama  $\mu$ , vector de onda  $\vec{q}$ , frecuencia  $\omega_q$  y vector de polarización  $\hat{e}_q$ , y  $\ell_s = (\alpha, \vec{\ell}_s)$  etiqueta un estado de impureza de la banda con índice  $\alpha$  localizado en el sitio intersticial  $\vec{\ell}_s$ . El vector  $\vec{\ell}_s$  conecta una posición intersticial con el sitio iónico vecino y  $\Delta\vec{\ell}_s$  conecta dos sitios intersticiales vecinos. La fuerza ejercida por una impureza de hidrógeno sobre los iones vecinos del cristal la hemos supuesto central, y su magnitud es denotada por  $F$ . El error relativo de las ecuaciones anteriores para  $E_{\alpha(s)}$  y  $f_s(T)$ , a partir del criterio de validez dado en la ecuación (4.56), es

$$\eta = \left( \frac{k_B \Theta_D^2}{\pi^2 E_{\alpha(s)} f_s(0)} \right)^2. \quad (6.5)$$

En todos los casos de interés este valor resulta ser muy pequeño.

De (6.3) y (6.4) tenemos que

$$f_s(T) \approx T, \quad T \gg \theta_D/2, \quad (6.6)$$

y entonces  $E_{\alpha(s)}$  juega el papel de una energía efectiva de activación para temperaturas mayores que  $\theta_D/2$ , en la práctica esto se aplica también para  $T \approx \theta_D/2$ .

A continuación, mostramos resultados muy precisos para las funciones auxiliares  $f_s(T)$  en el caso de difusión octahédrica y tetrahédrica en Ta, Nb y V, junto con las correspondientes razones  $E_{\alpha(s)}/F^2$  entre la energía de activación efectiva y la fuerza ejercida por la impureza sobre los iones vecinos del cristal. Esta razón es muy importante ya que permite determinar  $F$  a partir de los parámetros del ajuste. La comparación de los valores de  $F$  obtenidos de esta manera y los determinados de observar las distorsiones de la red que acompañan el defecto, pueden constituir una rigurosa prueba de las suposiciones del modelo. Debemos mencionar que los resultados dados en la próxima sección son más precisos que los previamente publicados en otros trabajos<sup>16,17</sup> para impurezas intersticiales en tantalio.

## 6.2 Procedimiento numérico y resultados

Como se vió en el capítulo anterior, la mayor fuente de error en este tipo de cálculo está en la integración sobre la zona de Brillouin, ya que las frecuencias y vectores de polarización para los modos del cristal pueden ser determinadas en forma muy precisa. Para la integración usamos el método de Chadi y Cohen con un conjunto de puntos especiales de quinto grado, obtenido con nuestro método no recursivo, lo cual disminuyó notablemente los tiempos de cómputo. Como mencionamos anteriormente, nuestros programas fueron primero probados con el cálculo de funciones de Green estáticas, obteniéndose buen acuerdo con los resultados de MacGillivray y Sholl, como previamente se mostró.

La Tabla 6.1 muestra  $E_{a(s)}/F^2$  para difusión tetrahédrica y octahédrica en tantalio, niobio y vanadio. Las Tablas 6.2 y 6.3 contienen resultados numéricos para las correspondientes funciones auxiliares  $f_s(T)$ . Estos resultados fueron obtenidos insertando los modos vibracionales del tantalio, del niobio y del vanadio, calculados usando un modelo de fuerzas hasta séptimos vecinos, en las expresiones (6.3) y (6.4). El modelo y constantes de fuerzas usados en los cálculos de los modos del cristal son los utilizados por Woods,<sup>48</sup> Powell *et al.*,<sup>47</sup> y Collela y Batterman<sup>46</sup> al ajustar sus datos de neutrones y rayos X. Los datos mostrados en las Tablas 6.2 y 6.3 difieren de los previamente publicados<sup>16,17</sup> para los mismos materiales, por unos pocos grados a temperatura nula. La diferencia, debida a la mejora en la precisión numérica del presente cálculo, se hace cada vez más pequeña a medida que la temperatura se eleva.

Metal	$E_{a(s)}/F^2 [10^{-3} \text{s}^2 \text{kg}^{-1}]$	
	tetrahédricos	octahédricos
Tantalio	1.738	3.402
Niobio	2.077	3.864
Vanadio	2.520	4.676

Tabla 6.1.- Razón entre la energía de activación efectiva y el cuadrado de la fuerza ejercida por la impureza sobre los iones.

$T$ [K]	V	Nb	Ta
0	138.52	112.72	87.32
10	138.52	112.72	87.32
20	138.53	112.76	87.44
30	138.66	113.05	88.19
40	139.13	114.02	90.17
50	140.23	115.98	93.56
60	142.17	119.04	98.21
70	145.01	123.14	103.88
80	148.71	128.13	110.34
90	153.20	133.88	117.42
100	158.38	140.24	124.98
110	164.15	147.12	132.92
120	170.44	154.41	141.17
130	177.16	162.05	149.65
140	184.25	169.98	158.33
150	191.66	178.15	167.17
160	199.33	186.52	176.14

$T$ [K]	V	Nb	Ta
170	207.24	195.06	185.23
180	215.35	203.75	194.42
190	223.07	221.49	203.68
200	232.07	221.49	213.02
210	240.64	230.51	222.42
220	249.33	239.62	231.87
230	258.13	248.80	241.36
240	267.02	258.04	250.90
250	275.98	267.34	260.47
260	285.03	276.69	270.07
270	294.14	286.09	279.71
280	303.31	295.53	289.37
290	312.53	305.01	299.05
300	321.81	314.52	308.75
310	331.12	324.06	318.47
320	340.48	333.63	328.21
330	349.88	343.22	337.96

Tabla 6.2.- Función auxiliar  $f_s(T)$  (en K) para la difusión de impurezas livianas ocupando sitios tetrahédricos en vanadio, niobio y tantalio.

$T$ [K]	V	Nb	Ta
0	130.61	106.28	82.33
10	130.61	106.28	82.34
20	130.64	106.35	82.53
30	130.84	106.79	83.53
40	131.51	108.05	85.90
50	132.93	110.40	89.71
60	135.26	113.88	94.74
70	138.50	118.37	100.74
80	142.61	123.74	107.50
90	147.49	129.82	114.83
100	153.04	136.48	122.61
110	159.15	143.62	130.73
120	165.74	151.15	139.14
130	172.74	159.00	147.76
140	180.08	167.12	156.56
150	187.71	175.45	165.51
160	195.59	183.97	174.58

$T$ [K]	V	Nb	Ta
170	203.69	192.65	183.76
180	211.97	201.46	193.02
190	220.41	210.39	202.36
200	228.99	219.41	211.75
210	237.70	228.53	221.21
220	246.51	237.72	230.71
230	255.41	246.97	240.26
240	264.40	256.29	249.84
250	273.47	265.66	259.45
260	282.61	275.07	269.09
270	291.80	284.53	278.76
280	301.05	294.02	288.45
290	310.35	303.55	298.17
300	319.69	313.11	307.90
310	329.07	322.69	317.64
320	338.49	332.30	327.41
330	347.95	341.94	337.19

Tabla 6.3.- Función auxiliar  $f_s(T)$  (en K) para la difusión de impurezas livianas ocupando sitios octahédricos en vanadio, niobio y tantalio.

El comportamiento de  $f_s(T)$  a bajas temperaturas ha probado ser crítico al ajustar las curvas teóricas con los datos experimentales. La Figura 6.1 muestra un nuevo ajuste de los datos disponibles para Ta<sup>54,55</sup> bajo la suposición de que el primer estado excitado tiene simetría octahédrica. La Figura 6.2 corresponde a un análisis similar pero considerando simetría tetrahédrica para ambos estados involucrados. Sólo se muestra la región de bajas temperaturas, ya que ambos mecanismos propuestos dan prácticamente el mismo ajuste para los datos de alta temperatura. Los datos experimentales de bajas temperatura difieren en un factor dos en la Figura 6.1 y 6.2. Esto es por que los datos entre 15 K y 30 K fueron obtenidos de la medición del tiempo  $\tau$  que pasa una impureza en el sitio <sup>28</sup> y  $D_{\text{oct}} = 2D_{\text{tet}}$  para el mismo valor de  $\tau$ .

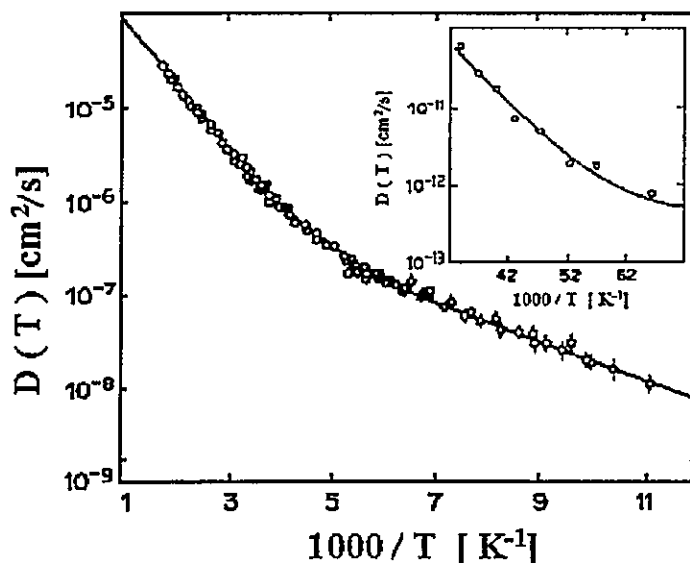


Figura 6.1.- Coeficiente de difusión de hidrógeno en tantalio. La línea continua representa la ecuación (6.1), donde  $D_a$  y  $D_b$  se evalúan en el modelo del pequeño polarón fórmula (6.2), y  $f_s(T)$  se toma de los resultados mostrados en las Tablas 6.2 y 6.3. Los estados  $a$  y  $b$  se suponen localizados en sitios tetrahédricos y octahédricos, respectivamente. Los datos experimentales para la región de alta temperatura fueron tomados de Qi *et al.*,<sup>55</sup> y los de baja temperatura, que aparecen en el recuadro, son de Weidinger y Peichl<sup>54</sup>, además, son multiplicados por 2 para reinterpretarlos como difusión octahédrica.

Los parámetros del ajuste que muestra la Figura 6.1 son:  $\Delta E = 14.48$  meV,  $E_{a(\text{oct})} = 51.35$  meV,  $E_{a(\text{tet})} = 174.5$  meV,  $D_{o(\text{oct})} = 1.84 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{1/2}$ , y  $D_{o(\text{tet})} = 3.65 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{1/2}$ . Estos valores muestran pequeñas diferencias con sus correspondientes publicados previamente,<sup>17</sup> lo cual se debe a la mayor precisión de los presentes cálculos. La curva de la Figura 6.2, para la cual se supuso que ambos estados, fundamental y excitado, están en sitios tetrahédricos (denotados por subíndices 0 y 1, respectivamente), fue obtenida con la siguiente elección de los parámetros:  $\Delta E = 17.66$  meV,  $E_{a(\text{tet } 1)} = 49.20$  meV,  $E_{a(\text{tet } 2)} = 175.1$  meV,  $D_{o(\text{tet } 1)} = 1.84 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{1/2}$ , y  $D_{o(\text{tet } 2)} = 3.65 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{1/2}$ .

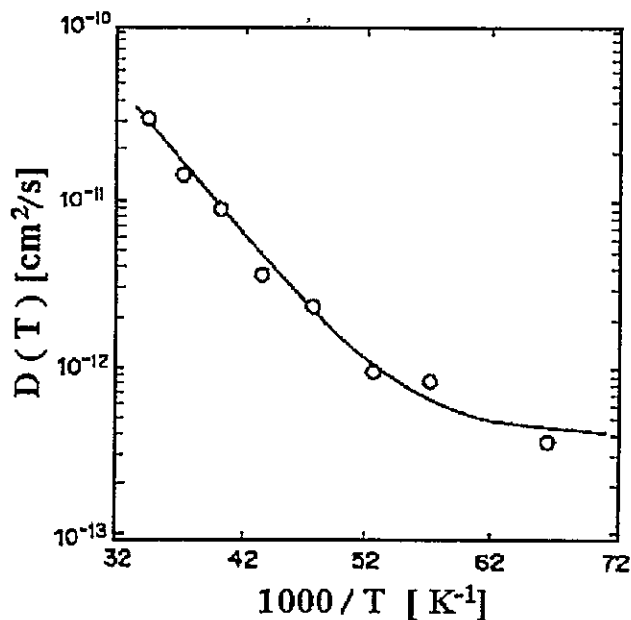


Figura 6.2.— Igual que la Figura 6.1, pero suponiendo que los dos estados involucrados en el transporte de hidrógeno están localizados en sitios tetrahédricos. No se muestra el ajuste para altas temperaturas porque resulta ser prácticamente el mismo que el de la Figura 6.1.

La aplicación de nuestros cálculos de  $f_s(T)$  para la difusión de H en Ta confirma que el modelo de dos estados puede explicar la difusión tanto a baja como alta temperatura, en el esquema de la teoría del pequeño polarón. Sin embargo, la naturaleza y simetría de los estados involucrados no puede ser determinada desde

este punto de vista fenomenológico. Además, experimentos sobre la dependencia de la temperatura de la difusión de  $\mu^+$  en Cu y KCl muestran la existencia de un curioso régimen de difusión a muy baja temperatura, que aun no se entiende bien.<sup>4,21,22</sup> Este interesante aspecto de la difusión de muones en Cobre será abordado en detalle en un capítulo posterior. En el presente no hay una manera de asegurar que eventualmente tal régimen de difusión anómala pudiera presentarse para H en Ta a muy bajas temperaturas, pero esto no puede ser confirmado ni descartado, pues hasta la fecha sólo hay información en el intervalo de 15 K a 90 K. De todas formas, la información sobre  $f_s(T)$ , dada en este trabajo, constituye una útil herramienta para el análisis de futuros experimentos de difusión e identifica, claramente, el régimen difusivo asociado al modelo del pequeño polarón.

## Capítulo 7

# Difusión Cuántica en Metales fcc<sup>†</sup>

En este capítulo estudiaremos la difusión cuántica en algunos metales de estructura fcc aplicando el formalismo del pequeño polarón. Acorde a nuestros anteriores resultados, el promedio térmico de la probabilidad por unidad de tiempo,  $w_{\Delta\vec{\ell}}(T)$ , de la transición entre dos estados de impurezas localizados en sitios intersticiales contiguos,  $\vec{\ell}$  y  $\vec{\ell} + \Delta\vec{\ell}$ , es proporcional al coeficiente de difusión  $D(T)$ . La constante de proporcionalidad depende sólo de la geometría de la red. Esta factor geométrico fué evaluado en el primer capítulo, ecuación (1.7). Para ocupación octahédrica en un cristal anfitrión de estructura fcc, el coeficiente de difusión está relacionado con  $w_{\Delta\vec{\ell}}(T)$  y con el tiempo medio  $\tau(T)$  que permanece la impureza en el sitio por

$$D(T) = a^2 w_{\Delta\vec{\ell}}(T) = \left(\frac{a^2}{12}\right) \left(\frac{1}{\tau(T)}\right), \quad (7.1)$$

en donde  $a$  es el parámetro de la red.

El coeficiente de difusión, la energía de activación efectiva y la función auxiliar  $f(T)$  tienen la forma encontrada en nuestros previos desarrollos, ecuaciones (4.48), (4.49) y (4.51), las que reescribimos como:

---

<sup>†</sup>Trabajo publicado bajo el título "Quantum diffusion in F.C.C. metals". J. Rogan and M. Lagos, *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 5627 (1990).



$$D(T) = \frac{D_0}{\sqrt{f(T)}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B f(T)}\right), \quad (7.2)$$

en donde

$$E_a = F^2 \sum_q \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})}{2MN\omega_q^2} \left| \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{l}} \hat{l} \cdot \hat{e}_q \right|^2, \quad (7.3)$$

y  $f(T)$ , la función auxiliar de  $T$  cuya forma explícita sólo depende de la estructura y dinámica del cristal, viene dada por

$$f(T) = \frac{\hbar F^2}{2k_B E_a} \sum_q \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})}{2MN\omega_q} \left| \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{l}} \hat{l} \cdot \hat{e}_q \right|^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right). \quad (7.4)$$

La notación es la misma utilizada en el capítulo anterior. La fuerza ejercida por una impureza de hidrógeno sobre los iones vecinos del cristal la hemos supuesto central, y su magnitud es denotada por  $F$ .

Las ecuaciones para  $E_a$  y  $f(T)$  anteriormente escritas suponen que se cumple el criterio de validez dado por la relación (4.56), que asegura que el error que introduce la integración aproximada sobre el tiempo es despreciable. Un análisis más fino lleva a establecer como cota para el error relativo de  $f(T)$

$$\eta = \left( \frac{k_B \Theta_D^2}{\pi^2 E_a f(0)} \right)^2. \quad (7.5)$$

Mientras  $\eta \ll 1$  las ecuaciones (7.2), (7.3) y (7.4) se mantienen válidas hasta  $T = 0$ .

En la mayoría de los casos de interés  $\eta < 0.01$  y se espera que las ecuaciones (7.2)–(7.4) describan adecuadamente la contribución cuántica a la difusión de impurezas livianas. El punto es si esta contribución predomina sobre la difusión clásica, debida a saltos por encima de la barrera, para un sistema específico. Para  $T > \Theta_D/2$ , en donde  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye del cristal anfitrión,  $f(T)$  llega

a ser proporcional a  $T$  y (7.2) toma la forma de una ley de Arrhenius con la energía de activación efectiva  $E_a$ . La mayoría de los experimentos han sido realizados en este intervalo de temperaturas y la naturaleza cuántica o clásica del proceso microscópico no emerge directamente de los datos. Sin embargo, se espera que la energía de activación efectiva  $E_a$  sea menor que la altura de las barreras entre sitios intersticiales, por lo tanto, la observación de pendientes pequeñas en el diagrama de Arrhenius sugiere fuertemente de que los mecanismos cuánticos dominan la difusión.<sup>19</sup>

Se acepta ampliamente que la difusión de hidrógeno en metales bcc como el Ta, Nb o V, para los cuales  $E_a < 70$  meV, puede adjudicarse a procesos cuánticos, como vimos en el capítulo anterior. La situación en metales fcc es bastante diferente. La difusión de hidrógeno en Pd, Cu y Ni tiene energías de activación efectiva de 230, 403 y 408 meV, respectivamente, y parece ocurrir por procesos clásicos.<sup>2</sup> Sin embargo, la información experimental sobre migración de muones positivos en cobre difiere substancialmente de la del hidrógeno y sus isótopos más pesados. Gurevich *et al.*<sup>3</sup> reportan una energía de activación efectiva de  $E_a = 46$  meV para la difusión de muones positivos en Cu en el intervalo de temperatura  $77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , es decir, diez veces más pequeña que la energía de activación efectiva para protones en el mismo metal. La naturaleza cuántica de la difusión a temperatura ambiente de los muones en cobre parece ser evidente. Se debe hacer notar que, en este contexto, los muones positivos pueden ser considerados como isótopos livianos del hidrógeno, la razón de masas entre el muón y el protón es de 0.2. Es esperable que esta conclusión acerca de la naturaleza cuántica de la difusión de una especie tan liviana como el muón pueda ser aplicada a otros metales de estructura fcc.

Es importante mencionar que para este sistema de  $\mu^+$  en Cu a temperaturas por debajo de los 90 K, existe evidencia, tanto experimental<sup>4</sup> como teórica,<sup>31-35</sup> de un régimen distinto de difusión. El nuevo régimen difusivo tendría que ver con la tendencia de los estados de la impureza a deslocalizarse a más de un sitio cuando se reduce el desorden térmico de la red. Este régimen diferente será abordado en un capítulo posterior, analizando en este capítulo sólo el régimen difusivo cuántico

convencional.

A continuación, mostramos resultados muy precisos para la función auxiliar  $f(T)$  que gobierna la dependencia térmica del coeficiente de difusión junto con las correspondientes razones  $E_a/F^2$  para cobre, paladio, níquel y platino. La determinación de la razón  $E_a/F^2$  puede ser de interés práctico pues nos permite conocer la fuerza que la impureza ejerce sobre los iones vecinos del cristal a partir de  $E_a$ , magnitud que se obtiene como parámetro del ajuste a los datos experimentales de difusión. La fuerza  $F$  puede ser obtenida independientemente a partir de experimentos de difracción que miden la distorsión local causada por los defectos. A pesar de que este tipo de estudios no es generalmente muy preciso la comparación de resultados es útil para poner a prueba la teoría. Como un ejemplo, aplicaremos nuestros resultados al ajuste de datos experimentales del tiempo medio  $\tau(T)$  que permanece un muón positivo en un intersticio octahédrico en cobre.<sup>59</sup>

## 7.1 Procedimiento numérico y resultados

La Tabla 7.1 contiene nuestros resultados de la función auxiliar  $f(T)$  para Cu, Pd, Ni y Pt y la Tabla 7.2 muestra los respectivos valores de  $E_a/F^2$  para estos materiales. Estos resultados los obtenemos al introducir los respectivos modos vibracionales de cada uno de los metales e integrando sobre la zona de Brillouin las ecuaciones (7.3) y (7.4). Los modos vibracionales fueron determinados a partir de un modelo general de fuerzas para la red dinámica, considerando hasta los octavos vecinos, y con las constantes de fuerzas obtenidas por Nilsson y Rolandson,<sup>52</sup> Müller y Brockhouse,<sup>50</sup> Birgeneau *et al.*<sup>49</sup> y Dutton *et al.*<sup>51</sup> a partir de sus experimentos de *scattering* de neutrones.

Como ya hemos visto, en este tipo de cálculos la mayor fuente de error y la etapa que consume el mayor tiempo de computador es la integración sobre la zona de Brillouin. Para la integración usamos el método de Chadi y Cohen con un conjunto de puntos especiales de quinto grado, obtenido con nuestro método no recursivo, lo

cual disminuyó notablemente los tiempos de cálculo en el computador, y asegura una buena precisión. En este caso los resultados de la integración con el conjunto de orden cuatro y con el de orden cinco fueron prácticamente los mismos, de lo cual inferimos que la integración en este grado de precisión no introduce un error significativo. Previo a realizar estos cálculos, nuestros programas fueron probados evaluando funciones de Green estáticas para estos materiales, obteniendo buen acuerdo con los resultados de MacGillivray y Sholl, como mostramos en el capítulo 5. A continuación se reproducen las tablas para la función auxiliar  $f(T)$  y  $E_a/F^2$ .

$T$ [K]	Pd	Cu	Ni	Pt
0	134.94	149.02	179.35	111.14
10	134.94	149.02	179.35	111.14
20	134.95	149.03	179.35	111.17
30	135.05	149.07	179.36	111.46
40	135.50	149.34	179.45	112.47
50	136.63	150.09	179.77	114.51
60	138.65	151.58	180.53	117.67
70	141.60	153.90	181.90	121.86
80	145.44	157.09	183.96	126.94
90	150.08	161.07	186.75	132.77
100	155.41	165.78	190.24	139.21
110	161.34	171.11	194.38	146.15
120	167.77	176.99	199.11	153.51
130	174.63	183.34	204.38	161.20
140	181.85	190.09	210.11	169.18
150	189.37	197.18	216.26	177.39
160	197.15	204.58	222.77	185.81
170	205.16	212.23	229.60	194.38
180	213.37	220.10	236.71	203.11
190	221.74	228.17	244.07	211.96
200	230.26	236.41	251.66	220.91
220	247.66	253.32	267.39	239.08
240	265.46	270.69	283.75	257.55
260	283.58	288.45	300.61	276.24
280	301.96	306.50	317.87	295.11

Tabla 7.1.- Valores para la función auxiliar  $f_s(T)$  (en K) para el paladio, el cobre, el níquel y el platino.

Cristal	$E_a/F^2$ [erg dyn <sup>-2</sup> ]
Paladio	$6.599 \times 10^{-6}$
Cobre	$9.129 \times 10^{-6}$
Níquel	$6.855 \times 10^{-6}$
Platino	$5.258 \times 10^{-6}$

Tabla 7.2.- Razón entre la energía de activación efectiva para impurezas octahédricas y el cuadrado de la fuerza ejercida por la impureza sobre los iones.

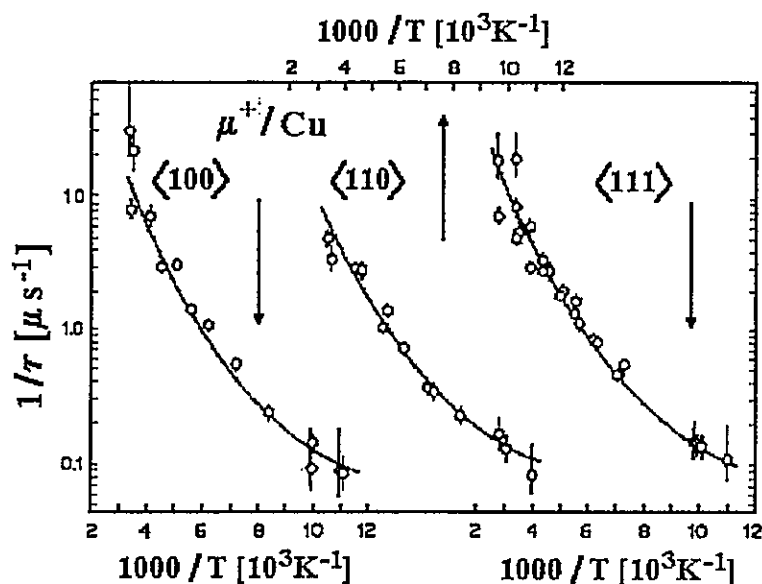


Figura 7.1.- El inverso del tiempo medio  $\tau$  que permanece un muon en un sitio octahédrico del cobre para un campo magnético externo a lo largo de las direcciones cristalográficas  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ . Los círculos representan datos experimentales.<sup>59</sup> La línea continua representa el ajuste por (7.6) con  $f(T)$  tomada de la Tabla 7.1 y los parámetros de la Tabla 7.3. Las escalas para las diferentes orientaciones del campo magnético se ubican abajo, arriba y abajo del cuadro respectivamente.

La Figura 7.1 muestra los datos de  $1/\tau(T)$  para muones en Cu<sup>59</sup> junto con el ajuste dado por la ecuación

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{A}{\sqrt{f(T)}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B f(T)}\right), \quad (7.6)$$

con  $f(T)$  tomado de la Tabla 7.1. Los parámetros que nos permiten ajustar los datos experimentales son  $A$  y  $E_a$ , sus respectivos valores para el ajuste presentado en la Figura 7.1 son listados en la Tabla 7.3. El ajuste de las tres curvas, las cuales corresponden a las tres orientaciones del campo magnético externo a lo largo de las direcciones de simetría cristalográfica, es notable.

Dirección	$E_a$ [meV]	$A$ [ $\mu\text{s}^{-1}\text{K}^{1/2}$ ]
$\langle 100 \rangle$	143	$3.85 \times 10^{-4}$
$\langle 110 \rangle$	125	$1.23 \times 10^{-4}$
$\langle 111 \rangle$	132	$1.89 \times 10^{-4}$

Tabla 7.3.— Parámetros para (7.6) que dan el ajuste mostrado en la Figura 7.1 para los datos de Schilling.<sup>59</sup>

El campo magnético externo no debiera influir significativamente en la difusión y su presencia es sólo parte del arreglo experimental,<sup>59</sup> destinado a la medición de la tasa de saltos entre sitios de impureza. El método consiste en polarizar los muones mediante un campo externo para luego medir la razón de depolarización, la que se relaciona con las transferencias entre sitios contiguos. Luego debemos promediar sobre las orientaciones del campo para obtener un valor representativo. El promedio de  $E_a$  sobre las tres orientaciones es  $\overline{E_a} = 133$  meV, y haciendo uso de la Tabla 7.2 obtenemos que la fuerza ejercida por un muón intersticial sobre los iones vecinos del cobre es  $F = 1.53 \times 10^{-4}$  [dinas]. De las funciones de Green tabuladas en la Tabla 5.3 tenemos que  $\delta = 9.98 \times 10^{-5} F$  [unidades cgs], en donde  $\delta$  es el corrimiento del ión de cobre más cercano a la posición intersticial octahédrica. En nuestro caso  $\delta = 0.15$  Å. Esto corresponde a un desplazamiento de 8 % de la distancia al sitio que ocupa el muón, lo cual se compara razonablemente bien con el valor experimental de Camani *et al.*<sup>60</sup>

Reemplazando  $E_a$  y  $f(0) = 149$  K en (7.5) obtenemos  $\eta = 0.003$ , es decir, un error despreciable a  $T = 0$ . Lo anterior, marca una importante diferencia con respecto al análisis previo de los datos de Schilling *et al.*<sup>59</sup> basados en un tratamiento menos preciso del modelo del pequeño polarón,<sup>9</sup> el que rápidamente pierde precisión

para  $T < \Theta_D/2$ .<sup>12,13</sup> Las ecuaciones (7.2)-(7.4) constituyen una herramienta mucho más segura para la interpretación de los datos.

## Capítulo 8

### Fórmula de Interpolación<sup>†</sup>

En este capítulo presentamos parte de una publicación<sup>61</sup> en colaboración con otro grupo que trabaja en difusión de hidrógeno. En los capítulos anteriores se expresó el coeficiente de difusión en función de la energía de activación efectiva  $E_a$  y la función auxiliar  $f(T)$ , ecuaciones (4.48), (4.49) y (4.51),

$$D(T) = \frac{D_o}{\sqrt{f(T)}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B f(T)}\right), \quad (8.1)$$

en donde

$$E_a = \sum_q \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})}{2MN\omega_q^2} \left| \sum_n e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_n} \vec{F}_n \cdot \hat{e}_q \right|^2, \quad (8.2)$$

y la función auxiliar  $f(T)$ , cuya forma explícita sólo depende de la estructura y dinámica del cristal, está dada por

$$f(T) = \frac{\hbar}{2k_B E_a} \sum_q \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})}{2MN\omega_q} \left| \sum_n e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_n} \vec{F}_n \cdot \hat{e}_q \right|^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_q}{2k_B T}\right). \quad (8.3)$$

La notación es la misma utilizada en los capítulos anteriores. En este caso no se hace ninguna suposición sobre la forma que tiene la fuerza ejercida por una impureza de

---

<sup>†</sup>Parte del trabajo publicado bajo el título "Quantum diffusion in transition metals". P. Vargas, L. Miranda, L. Rodriguez, M. Lagos and J. Rogan, *J. Less Comm. Metals* 172-174, 557 (1991). Además, fue presentado en *International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*, Banff, Alberta, Canadá, Septiembre, 1990, como trabajo invitado.



hidrógeno sobre los iones vecinos del cristal.

La función auxiliar  $f(T)$ , ecuación (8.3), gobierna la dependencia térmica del coeficiente de difusión. Conocerla permite ajustar el coeficiente de difusión a eventuales datos experimentales dependientes de la temperatura. Por esta razón hemos dado tablas de los valores de la función para los diferentes casos, Tablas 6.2, 6.3 y 7.1, para difusión tetrahédrica y octahédrica en cristales de estructura bcc y difusión octahédrica en cristales fcc, respectivamente. Sin embargo, las tablas dadas contienen una lista de valores discretos de la función, los cuales pudieran ser insuficientes para utilizarlas en algún contexto específico. Con la dificultad adicional que calcular la función para otros valores de la temperatura es un proceso altamente no trivial y demoroso. Lo anterior sugiere que una fórmula de interpolación analítica dependiente de unos pocos parámetros sería una herramienta muy útil, que eliminaría estos problemas. Tendría la ventaja adicional de poder ser incorporada directamente en los programas de ajuste. Si bien es cierto que una fórmula de interpolación no es tan precisa, su uso puede estar del todo justificado en una primera etapa de ajuste si la forma de ella es simple.

## 8.1 Resultados

Reescribimos la función auxiliar  $f(T)$  de una forma más sugerente

$$f(T) = T \left\langle \frac{\hbar\omega_q}{2k_bT} \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_bT} \right) \right\rangle, \quad (8.4)$$

en donde los paréntesis  $\langle \dots \rangle$  significan un promedio sobre los modos normales y la zona de Brillouin, con la función de peso

$$\rho(q) = \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})}{2MN\omega_q^2} \left| \sum_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}_n} \vec{F}_n \cdot \hat{e}_q \right|^2 / \sum_{q'} \frac{\text{sen}^2(\frac{1}{2}\vec{q}' \cdot \Delta\vec{\ell})}{2MN\omega_{q'}^2} \left| \sum_n e^{i\vec{q}' \cdot \vec{l}_n} \vec{F}_n \cdot \hat{e}_{q'} \right|^2, \quad (8.5)$$

la cual es positiva y normalizada. Estas expresiones son equivalentes a la combinación de las ecuaciones (8.2) y (8.3). Suponiendo un modelo muy simple que considere

sólo fuerzas a primeros vecinos de la impureza y un modelo de Debye isotrópico para la evaluación de las sumas sobre los modos se puede fácilmente ver que  $\rho(q)$  es una función de  $q$  monótonamente creciente hasta que alcanza su máximo en las cercanías de  $q_D$ , el vector de onda de Debye ( $q_D = 6\pi^2 N/V)^{1/3}$ . Luego decrece formando un máximo muy ancho en torno de ese valor de  $q$ .

Cuando  $T \rightarrow 0$ ,  $\coth(\hbar\omega_q/2k_B T) \rightarrow 1$ , con lo que en la ecuación (8.4)  $f(T) \rightarrow \langle \hbar\omega_q/2k_B \rangle$ . Aplicando el teorema del valor medio es muy simple ver que  $f(T) \rightarrow \Theta = \text{constante}$  si  $T \rightarrow 0$ , siendo  $\Theta$  un parámetro tal que  $\Theta < \Theta_D/2$ , en donde  $\Theta_D$  es la temperatura de Debye del material.

Por otra parte, si  $T \gg \Theta_D$  entonces  $\coth(\hbar\omega_q/2k_B T) \rightarrow 2k_B T/\hbar\omega_q$ . Esto significa que  $f(T) \rightarrow T$  cuando  $T \gg \Theta_D$ . Este comportamiento asintótico nos conduce a ensayar la siguiente expresión analítica para  $f(T)$

$$f(T) = \Theta \coth\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (8.6)$$

en donde  $\Theta$  es una constante del orden de  $\Theta_D/2$ , la cual depende del cristal anfitrión y de la simetría del sitio que ocupa la impureza. La manera de determinar  $\Theta$  en cada caso es evaluarla a partir del valor exacto de  $f(0)$ . De esta manera, la ecuación (8.6) es una expresión analítica que nos permite extrapolar valores para  $f(T)$  si conocemos el valor exacto de  $f(0)$ .

Las Figuras 8.1 y 8.2 muestran la diferencia  $100 \times (f_{\text{exacta}} - f(T))/f_{\text{exacta}}$  para el tantalio, vanadio y niobio como cristales anfitriones, suponiendo ambos tipos de ocupación, tetrahédricas y octahédricas, respectivamente. La Figura 8.3, por su parte, muestra los mismos resultados para el caso de anfitriones fcc, con ocupación octahédrica. Se ha realizado este tipo de gráfico porque si se grafica  $f_{\text{exacta}}$  junto con  $f(T)$ , dada por la expresión analítica de la ecuación (8.6), no es posible distinguir la diferencia entre ellas en una escala razonable. Cuando nos referimos a  $f_{\text{exacta}}$  entendemos la evaluación de (8.3) usando los verdaderos modos normales de vibración, es

decir, la evaluación que hemos hecho en los dos capítulos anteriores.

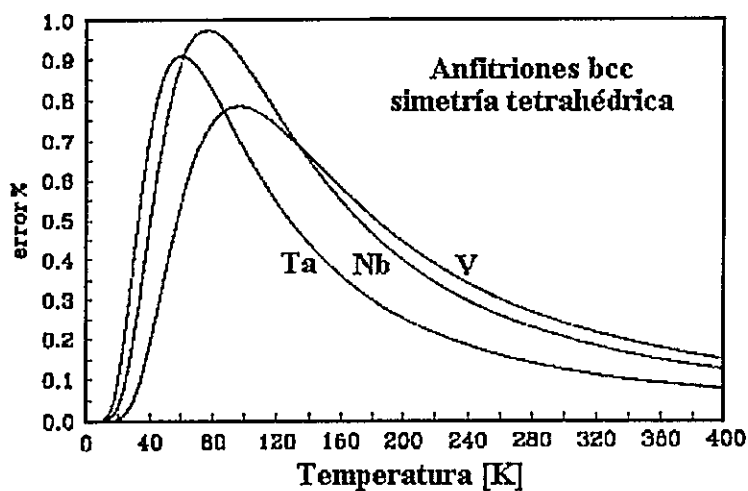


Figura 8.1.-  $100 \times (f_{\text{exacta}} - f(T)) / f_{\text{exacta}}$  para el tantalio, el vanadio y el niobio, todas redes bcc, suponiendo ocupación tetrahédrica para la impureza.

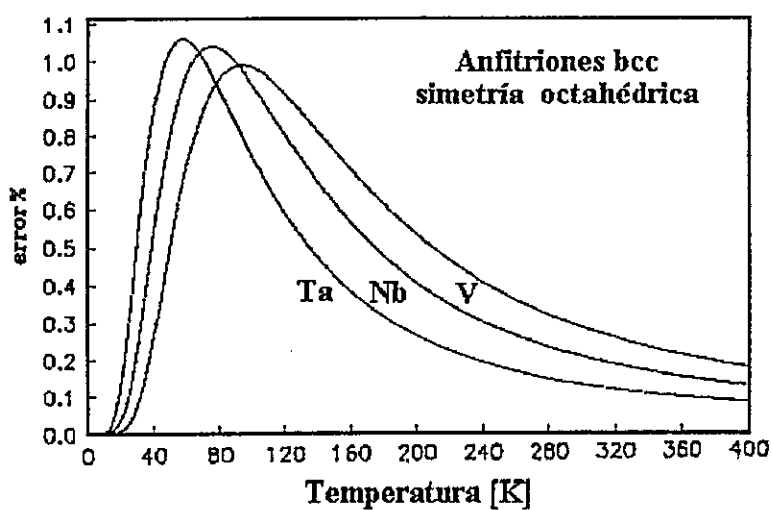


Figura 8.2.-  $100 \times (f_{\text{exacta}} - f(T)) / f_{\text{exacta}}$  para el tantalio, el vanadio y el niobio, todas redes bcc, suponiendo ocupación octahédrica para la impureza.

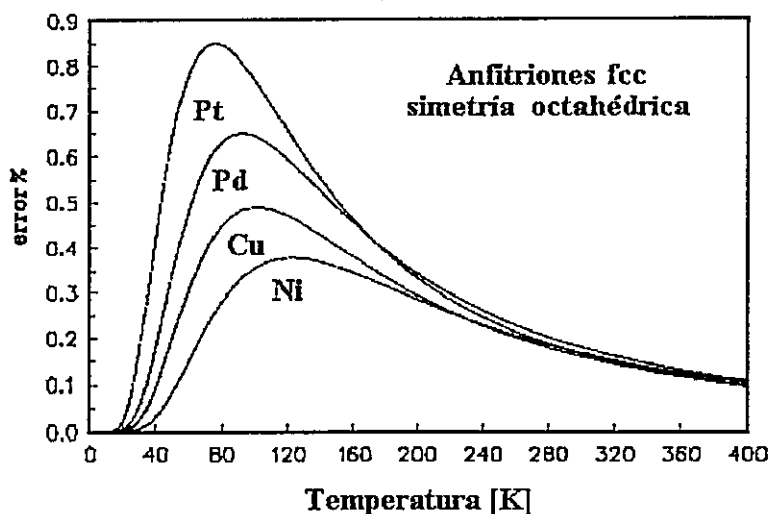


Figura 8.3.-  $100 \times (f_{\text{exacta}} - f(T)) / f_{\text{exacta}}$  para el cobre, el paladio, el níquel y el platino, todas redes fcc, suponiendo ocupaciones octahédrica para la impureza.

Resumimos en dos tablas los valores que toma la constante  $\Theta$  de la ecuación (8.6), para todos los casos mostrados en las figuras. La Tabla 8.1 muestra los valores para el caso que el anfitrión sea bcc para los dos tipos de ocupación, tetrahédrica y octahédrica. Por su parte, la Tabla 8.2 contiene los valores en el caso de anfitrión es fcc y la ocupación es de tipo octahédrica.

Metal	$\Theta$	
	tetrahédricos	octahédricos
Tantalio	88.386	81.161
Niobio	112.658	106.345
Vanadio	138.698	130.666

Tabla 8.1.- Valores del parámetro  $\Theta$  de la ecuación (8.6) que dan las curvas mostradas en las Figura 8.1 y 8.2 con cristales anfitriones del tipo bcc para ambas ocupaciones, tetrahédrica y octahédrica.

Metal	$\Theta$
Paladio	134.94
Cobre	149.02
Níquel	179.35
Platino	111.14

Tabla 8.2.— Valores del parámetro  $\Theta$  de la ecuación (8.6) que dan las curvas mostradas en la Figura 8.3 con cristales anfitriones del tipo fcc para ocupación octahédrica.

Como se puede apreciar de las figuras, la aproximación de  $f_{\text{exacta}}$  con la fórmula dada en (8.6) es muy buena. Esto significa que, contando con (8.6) disponemos de una expresión analítica que nos permite encontrar valores para la función  $f(T)$  en forma sencilla y efectiva. Sin embargo, hemos podido determinar el valor de  $\Theta$ , el parámetro de la aproximación, sólo gracias a que conocemos la evaluación "exacta" de  $f(0)$ , y la calidad de la aproximación por el conocimiento logrado en los capítulos anteriores de las funciones  $f(T)$  para los distintos materiales. A pesar de este hecho, la expresión dada en (8.6) es una útil herramienta, dada su increíble sencillez y precisión, para ajustes de datos de difusión en materiales para los cuales ya se ha calculado  $f(T)$  con los modos vibracionales reales.

## Capítulo 9

# Régimen Difusivo a muy Baja Temperatura

Como mencionamos en el capítulo 7, el sistema de muones en Cobre a temperaturas por debajo de los 90 K presenta evidencias de un régimen distinto de difusión. En el presente capítulo abordaremos el problema de este nuevo régimen difusivo.

Una serie de hermosos experimentos en que miden propiedades de transporte de muones positivos ocupando sitios intersticiales en Cobre,<sup>4,21</sup> muestran que los muones mantienen movilidad no nula a temperaturas tan bajas como  $T = 0.1$  K. Más aún, la razón de salto bajo los 50 K se incrementa monótonamente cuando se disminuye la temperatura. Cerca de los 0.5 K se nivela a un valor constante, sugiriendo una movilidad finita a  $T = 0$ . El transporte parece ocurrir por saltos incoherentes entre sitios intersticiales adyacentes, obedeciendo de esta manera una ley de difusión. El mismo fenómeno ha sido observado, recientemente, para muones en KCl<sup>22</sup> e indicaciones de su presencia han sido reportadas para muones en Aluminio e hidrógeno en Niobio<sup>5</sup>. A pesar de que un acuerdo general sobre la naturaleza de este régimen difusivo a bajas temperaturas no ha sido alcanzado aún,<sup>31,33,34,36</sup> la migración de muones en Cobre sobre  $T = 100$  K claramente se debe a efecto túnel asistido por fonones<sup>37,62</sup> y es bien entendida en el esquema de la teoría del pequeño polarón,<sup>6,38</sup> lo cual quedó de manifiesto en el capítulo 7 de esta tesis.

El aparente cruce entre dos regímenes difusivos, junto con la dependencia térmica anormal del coeficiente de difusión a bajas temperaturas, sugieren que los estados cuánticos de las impurezas sufren un cambio cualitativo cuando se reduce el desorden térmico de la red. Si consideramos que, a pesar de la interacción con los modos elásticos de la red, el conjunto de estados de la impureza es invariante ante operaciones de translación cristalinas, es esperable que las impurezas puedan extenderse como ondas de Bloch.<sup>36</sup> Sin embargo, nunca han sido observados movimientos de acuerdo a la teoría de bandas para partículas más pesadas que electrones. La pregunta de cómo la naturaleza propagatoria, inherente a estados con invariancia translacional, se degrada a un movimiento a saltos carece de una respuesta precisa en el presente.

En este contexto, la diferencia entre partículas livianas y masivas la hace la magnitud de la interacción de estas con los modos del cristal. Aunque sabemos cómo tratar con ambos estados localizados o extendidos en el cristal, el tránsito entre estas dos condiciones extremas por la modificación de la masa de las impurezas o del acoplamiento partícula-fonón, es aún un problema abierto en física del estado sólido. Presumiblemente, este caso intermedio corresponde al régimen difusivo a baja temperatura de muones en Cobre<sup>4,21</sup> y KCl.<sup>22</sup> Si esta conjetura es correcta estamos frente a un problema que carece de una solución general. Para abordarlo no tenemos otra alternativa que depender de algunos argumentos físicos. Parece muy claro que el origen microscópico del régimen de baja temperatura con alta movilidad está conectado con la tendencia de los estados localizados de la impureza en diferentes sitios a desarrollar coherencia cuando se reduce el desorden térmico de la red.<sup>36</sup> Sin embargo, los experimentos muestran que los defectos no se propagan libremente, como en un movimiento de acuerdo a la teoría de bandas, sino que obedecen una ecuación de difusión. Esto indica que la deslocalización es sólo parcial y que los estados de impurezas se extienden sobre un número finito de celdas sin perder la coherencia cuántica. En este esquema la migración de las impurezas puede adjudicarse a un nuevo mecanismo provisto por la fluctuación temporal del largo de coherencia de los

estados. Para explicar esto, denotemos por  $(\vec{l}, n)$  un estado centrado en el sitio  $\vec{l}$  y extendido sobre  $n$  sitios. Con esta notación consideremos, por ejemplo, la doble transición entre estados de diferente largo

$$(l, n) \longrightarrow (l + 1/2, n + 1) \longrightarrow (l + 1, n), \quad (9.1)$$

donde hemos supuesto sólo una dimensión para simplificar la notación. El resultado neto del proceso descrito por (9.1) es la translación del estado al sitio vecino. De esta manera, mientras la longitud de coherencia se mantenga finita y no sea una constante de movimiento, el centroide del paquete de ondas que describe la impureza podría tener un movimiento difusivo mientras el estado evoluciona con un movimiento tipo *gusano*.

El cálculo del ancho de banda de las impureza *vestidas* por la nube de fonones, asociados a la distorsión local de la red que ellas producen, da una pista para entender lo que limita el largo de coherencia y frustra la libre propagación. Nosotros realizamos tales cálculos para muones intersticiales en Cobre usando el ingenioso método presentado por McMullen.<sup>10</sup> El procedimiento considera un modelo *tight-binding* más todos los términos de interacción impureza-fonón que son invariante a translaciones por vectores de la red. El ancho de banda, así evaluado, depende del número de excitación de los modos del cristal. El promedio térmico de los modos de vibración produce un ancho de banda dependiente de la temperatura que tiene un máximo a  $T = 0$  y cae exponencialmente a cero a  $T \approx 20$  K. De lo anterior obtenemos que el ancho de banda de las impurezas *vestidas* es cuatro órdenes de magnitud menor que el valor  $4J$ , que sería el esperable sin acoplamiento con los modos del cristal. Por otra parte, el *splitting* del espectro por efecto de la deslocalización de la impureza a lo largo de unos pocos sitios es del orden del coeficiente transferencia de *tight-binding*  $J$ , es decir, mucho mayor que el ancho de banda. La separación es simétrica con respecto a la energía del estado localizado y así mide la reducción de energía asociada a la deslocalización. De esta manera los estados deslocalizados llegan a ser estadísticamente menos estables que aquellos extendidos sobre un número finito de sitios.



Nosotros suponemos que el mecanismo de migración que domina en el régimen de difusión de baja temperatura está asociado con transiciones entre estados de impureza que tienen distinto grado de deslocalización. Esto implica energías de transferencia del orden de  $J$  con el *baño* de fonones. Sin embargo, es muy poco realista pensar en la energía de los estados de impureza como niveles perfectamente definidos porque el acoplamiento de ellos con los modos del cristal es ciertamente fuerte. Una transición en que cambia repentinamente el tamaño efectivo de la impureza involucra una fuerte modificación de la distorsión de la red y es entonces esperable que sea acompañada de la creación de muchos fonones. Desde un punto de vista formal, tales procesos de tipo multifonónico guardan una cercana relación con la excitación y desexcitación de los centros-F en cristales aisladores. 41,63

Los centros-F son electrones atrapados en vacancias catiónicas de un cristal iónico. La excitación de los electrones cambia considerablemente su distribución espacial y, consecuentemente, la distorsión local de la red. El fuerte acoplamiento electrón-fonón asociado ensancha los niveles de energía de los electrones a anchos de varias decenas de eV. 63 Nosotros podemos esperar que algo similar le suceda a los niveles de nuestra impureza intersticial. La experiencia adquirida de los cuantiosos esfuerzos, tanto teóricos como experimentales, realizados en el pasado en el estudio de las bandas de centros-F, puede ser entonces aplicada aquí. 41,63

El ensanchamiento producido por los fonones de los niveles de la impureza es del orden de magnitud de la contribución elástica a la energía de auto-atrape, cuyos valores son típicamente del orden de 0.1 eV, y es mucho mayor que la separación producida por deslocalización, la cual es cercana a 1 K para  $\mu^+$  en Cu. De esta manera, cada transferencia de una impureza al sitio vecino está asociada a un proceso como el mostrado en la expresión (9.1). Los estados involucrados no están asociados a estrechos niveles de energía, sino a bandas ensanchadas, con un ancho dependiente de la temperatura. Tal como sucede para centros-F, la dependencia del ancho de banda con la temperatura está dada por 41,63

$$[\Gamma(T)]^2 = \sum_q \omega_q^2 A_q \coth \left( \frac{\hbar \omega_q}{2k_B T} \right), \quad (9.2)$$

en donde los coeficientes  $A_q$  no dependen de  $T$  y  $\omega_q$  es la frecuencia del modo  $q$ .

Sin embargo, hay una importante diferencia física entre nuestro problema y el de las bandas-F. Mientras, este último, involucra energías de excitación mucho mayores que la energía de Debye, los niveles de impureza están separados por energía del orden de 1 K. En consecuencia, los niveles de impureza están inmersos en las bandas de fonones y resuenan con los modos de la misma energía. De esta manera, podemos quedarnos sólo con los modos resonantes y despreciar el resto. Considerando sólo los estados extendidos sobre dos sitios, que se espera sean los de mayor movilidad, los modos con frecuencia

$$\omega_q = \frac{2J}{\hbar}, \quad (9.3)$$

donde  $J$  es el elemento de matriz de transferencia de *tight-binding*, son los que más contribuyen. Entonces el ancho de banda se puede expresar como

$$\Gamma(T) = \gamma \sqrt{\coth \left( \frac{J}{k_B T} \right)}, \quad (9.4)$$

en donde  $\gamma$  es una constante.

En las siguientes secciones calcularemos el transporte de  $\mu^+$  en Cu usando la teoría de difusión del pequeño polarón, desarrollada en los capítulos previos, considerando esta vez ambas contribuciones, la coherente y la incoherente. Sobre esta base realizaremos cálculos muy precisos para luego comparar con datos experimentales disponibles en la literatura. Para hacer significativa esta comparación cuantitativa, hemos enfatizado el cuidado en la precisión computacional, considerando los modos vibracionales reales del Cobre e implementado la mejor integración posible sobre la zona de Brillouin. El notable acuerdo de los resultados con los experimentos sugiere muy fuertemente que el régimen difusivo de baja temperatura está basado en procesos

coherentes del tipo explicado en los párrafos anteriores. Un trabajo, relativamente reciente, de Stamp y Zhang,<sup>36</sup> justifica el régimen de baja temperatura por la deslocalización de Bloch de los muones. Nosotros estamos de acuerdo con la idea de una deslocalización, pero sólo de tipo parcial, acompañada de un ensanchamiento, debido a fonones, de los niveles de energía de la impureza. De hecho, nuestros resultados presentan un mejor acuerdo con los datos experimentales, explicando cuantitativamente, incluso la región plana cercana a  $T = 0$ . Nuestra impresión es que la discusión del origen microscópico del régimen difusivo de baja temperatura está sólo comenzando, y este trabajo es un aporte en ese sentido.

## 9.1 Modelo del pequeño polarón

Consideremos ahora el problema de difusión. La teoría del pequeño polarón da la probabilidad de transición por efecto túnel asistido por fonones entre dos estados de impurezas localizados en sitios intersticiales adyacentes,  $\vec{\ell}$  y  $\vec{\ell} + \Delta\vec{\ell}$ . Esta probabilidad ya fue evaluada en la ecuación (4.24), la cual reescribimos usando la condición y notación dada en (4.29), y reemplazado en ella, las ecuaciones (3.27), (4.30) y (4.31), obtenemos

$$w_{\Delta\vec{\ell}}(T) = \left| \frac{J}{\hbar} \right|^2 \exp \left[ - \sum_q 2 \left| \frac{g_q}{\hbar\omega_q} \right|^2 (1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})) \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right] \times \int_{-t_0}^{t_0} dt \exp \left[ \sum_q 2 \left| \frac{g_q}{\hbar\omega_q} \right|^2 [1 - \cos(\vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell})] \left( \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \cos(\omega_q t) + i \text{sen}(\omega_q t) \right) \right]. \quad (9.5)$$

De la ecuación (3.12), tenemos que

$$|g_q| = F \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_q}} \left| \hat{e}_q \cdot \sum_{\vec{l}} \hat{l} e^{i\vec{q} \cdot \vec{l}} \right|, \quad (9.6)$$

es el coeficiente diagonal impureza-fonón en el esquema de acoplamiento lineal,  $MN$  es la masa del cristal,  $q = (\mu, \vec{q})$  caracteriza el modo cristalino de la rama  $\mu$ , con vector de onda  $\vec{q}$ , frecuencia  $\omega_q$  y vector de polarización  $\hat{e}_q$ . Como antes, el símbolo  $J$  representa la energía de transferencia de la barrera de energía potencial. La constante

$F$  es la fuerza media, que hemos supuesto central, ejercida por la impureza sobre un ión vecino.

Si los estados de impurezas tienen energía bien definida entonces  $t_0 = \infty$  y la integral temporal que aparece en la ecuación (9.5) diverge. Sin embargo, si los niveles de la impureza no son *deltas* de Dirac, sino que tienen una descomposición espectral en energía de un ancho pequeño  $\Gamma$ , entonces la integración debe ser hecha sobre un intervalo finito  $(-t_0, t_0)$ , con

$$t_0 = \frac{2\pi\hbar}{\Gamma}. \quad (9.7)$$

Esta es la forma usual de escribir la probabilidad de transferencia del pequeño polarón (9.5), separando los términos divergentes con  $t_0$ . De esta manera

$$w(T) = w_0(T) + w_1(T), \quad (9.8)$$

donde  $w_0(T)$  es el término referido en la literatura como razón incoherente de transición.<sup>6,38</sup> Este término converge rápidamente para  $t_0 \rightarrow \infty$  y desaparece para  $T = 0$ . En el intervalo de temperatura de interés  $w_0(T)$  crece muy rápidamente con  $T$ . El segundo término

$$w_1(T) = 2 \left| \frac{J}{\hbar} \right|^2 W(T) t_0, \quad (9.9)$$

en donde

$$W(T) = \exp \left[ - \sum_q 2 \left| \frac{g_q}{\hbar\omega_q} \right|^2 (1 - \cos \vec{q} \cdot \Delta\vec{\ell}) \coth \left( \frac{\hbar\omega_q}{2k_B T} \right) \right], \quad (9.10)$$

diverge con  $t_0$ . De la misma manera,  $w_1(T)$  diverge cuando el ancho intrínseco de los niveles de la impureza  $\Gamma$  desaparece. El coeficiente  $W(T)$  es finito a  $T = 0$ , y se mantiene aproximadamente constante cuando se incrementa  $T$  hasta cierta temperatura, la cual en nuestro caso es del orden de 50 K, y luego cae rápidamente a cero para temperaturas más altas, siendo siempre muy pequeño, aún a  $T = 0$ . Si consideramos

$t_0$  finito, pero mucho mayor que cualquier tiempo característico del sistema, hay una temperatura a la cual las dos contribuciones  $w_0(T)$  y  $w_1(T)$  se cruzan. En la región de altas temperaturas  $w_1(T)$  puede ser despreciado. El procedimiento usual para regularizar la integral (9.5) simplemente no considera  $w_1(T)$  y retiene sólo la parte incoherente  $w_0(T)$  de la razón de transición, la cual se evalúa suponiendo  $t_0 = \infty$ . Por lo cual, en la práctica, esperaríamos que este procedimiento convencional falle para temperaturas por debajo de la temperatura de cruce.

La aparición de un pequeño ancho intrínseco  $\Gamma$  en los niveles de la impureza no es un hecho tan sorprendente o inesperado. Nuestra hipótesis básica es que, entre las varias posible causas, la contribución dominante a  $\Gamma$  viene de la formación de un sistema de dos niveles resonante con los modos del cristal. Por lo tanto, la dependencia térmica del ancho está de acuerdo a la ecuación (9.4). El punto central es ahora la precisión numérica y veracidad del cálculo de la dependencia en la temperatura de la razón de transferencia bajo nuestras hipótesis. Una buena precisión nos permitirá someter estas hipótesis a la rigurosa prueba de ajustar los datos experimentales.

## 9.2 Métodos numéricos y resultados

Nuestro principal interés en los próximos párrafos son los aspectos técnicos de la evaluación de  $w_0(T)$  y  $w_1(T)$ . Efectuaremos esta tarea considerando los modos cristalinos exactos del Cobre y realizaremos una integración sobre la zona de Brillouin con alta precisión numérica. Sin embargo, la evaluación numérica con los verdaderos modos vibracionales de las integrales sobre la zona de Brillouin y sobre el tiempo puede involucrar desmesurados tiempos de cómputo. Por esta razón, utilizamos el método aproximado de integración explicado en el capítulo 4 para manejar la integral sobre el tiempo.<sup>7,14</sup> Esta aproximación es válida para acoplamiento fuerte con los modos del cristal, el cual es realmente nuestro caso, y se espera que sea muy precisa, particularmente en el régimen de altas temperaturas.<sup>7,13,14</sup> De esta manera el término incoherente se reduce a<sup>7,14</sup>

$$w_0(T) = \frac{J^2}{2\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{k_B E_a f(T)}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B f(T)}\right). \quad (9.11)$$

La función auxiliar  $f(T)$  y la razón  $E_a/F^2$ , como ya vimos, dependen sólo de la geometría del sitio intersticial, la estructura del cristal y los modos vibracionales del material anfitrión. Ellas ya las hemos calculado y han sido tabuladas con gran precisión para ocupación octahédrica en Cobre y otros metales fcc en el capítulo 7. De estos resultados anteriores, tenemos que la energía de activación efectiva, cuando el cristal anfitrión es Cobre, tiene el valor

$$E_a = 9.129 \times 10^{-6} F^2 [\text{Unidades CGS}]. \quad (9.12)$$

Hemos calculado  $W(T)$  con los mismos cuidados en la precisión. Tanto el modelo de fuerzas utilizado como el método de integración involucrado están ampliamente descritos en el capítulo antes mencionado.

Las dos contribuciones  $w_0(T)$  y  $w_1(T)$  dominan el régimen de alta y baja temperatura, respectivamente. Los resultados dependen de tres parámetros ajustables:  $J$ ,  $F$  y  $\gamma$ . Sin embargo, dos de ellos,  $J$  y  $F$ , se determinan en el régimen de alta temperatura, dominado por la contribución de  $w_0(T)$ . Por lo tanto, el régimen de baja temperatura tiene un único parámetro libre,  $\gamma$ , el cual en la práctica es sólo un factor de escala para  $w_1(T)$ . Esta contribución es dominante a temperaturas por debajo de 80 K, así el parámetro  $\gamma$ , en un gráfico logarítmico sólo desplaza la curva sin afectar su forma, la cual está completamente determinada por  $J$  y  $F$ . Estos dos parámetros, en realidad, provienen de un ajuste independiente de la ecuación (9.11) a razones de transición experimentales en el régimen de alta temperatura, con datos para  $T > 100$  K. Por lo tanto, tan pronto como la forma de la curva se obtiene, los resultados teóricos para el régimen difusivo de baja temperatura no tienen parámetro ajustable.

Como vimos en el primer capítulo, un sitio octahédrico en una red fcc tiene doce sitios vecinos, por lo tanto, el inverso  $\nu = 1/\tau$  del tiempo medio que la impureza

permanece en un sitio es entonces

$$\nu(T) = 12 w(T). \quad (9.13)$$

En particular, la contribución de baja temperatura toma la forma

$$\nu_1(T) = C W(T) \sqrt{\tanh\left(\frac{J}{k_B T}\right)}, \quad (9.14)$$

en donde  $C$  es una constante relacionada con  $J$  y  $\gamma$ .

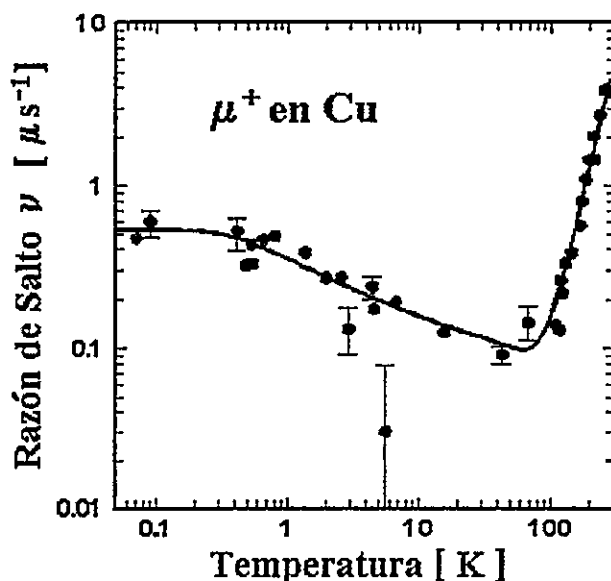


Figura 7.1.- Gráfico de la razón de salto  $\nu(T)$ , de muones difundiendo en Cobre, mostrando los dos regímenes difusivos. Los datos experimentales son debidos a Kadono *et al.*,<sup>4</sup> Clawson *et al.*<sup>21</sup> y Grebinnik *et al.*<sup>62</sup> La línea sólida representa  $\nu(T) = 12[w_0(T) + w_1(T)]$ . Los parámetros  $J$  y  $F$  fueron obtenidos por el ajuste de  $w_0$ , como el dado en la ecuación (9.11), con datos de altas temperaturas. Para  $T < 80$  K el término  $w_1$  es el dominante. El único parámetro ajustable de este trabajo es un factor de escala, el cual no afecta la forma supuesta para la curva en un gráfico logarítmico.

Procedimos primero a ajustar la ecuación (9.11) a los datos de alta temperatura sin campo magnético para la difusión de muones en Cu reportados por Grebinnik

*et al.*<sup>62</sup> y Kadono *et al.*<sup>4</sup> Obtuvimos un muy buen ajuste para valores de los parámetros:  $J = 0.396$  K y  $F = 1.418 \times 10^{-4}$  [dinas]. Insertando estos valores en la ecuación (9.14) y sumando la contribución de alta temperatura  $\nu_0(T) = 12 w_0(T)$  obtuvimos los resultados representados por la línea continua mostrada en la Figura 9.1. Los datos experimentales que aparecen en la Figura 9.1 son debidos a Kadono *et al.*,<sup>4</sup> Clawson *et al.*<sup>21</sup> y Grebinnik *et al.*<sup>62</sup> La constante  $C = 4.5 \times 10^{13}$  s<sup>-1</sup> fué obtenida de la razón experimental de transición cercana a  $T = 0$ . Como fué discutido anteriormente, la forma calculada para la razón de transición dependiente de la temperatura en el régimen de baja temperatura no tiene parámetros ajustables. Esta excelente concordancia con los experimentos, junto con la exitosa predicción de la temperatura de cruzamiento entre los dos regímenes, evidencian que los estados de muones bajo  $T = 80$  K son estados de *tunneling* extendidos sobre sitios intersticiales adyacentes.



# Capítulo 10

## Conclusiones

En este capítulo resumimos los resultados y las conclusiones más importantes de este trabajo. El propósito de esta tesis fue estudiar el problema de difusión de partículas livianas en metales. A diferencia de otros trabajos publicados anteriormente, nuestro objetivo fue no hacer simplificaciones en la dinámica del cristal ni limitar la discusión a aspectos cualitativos, sino desarrollar un formalismo y elaborar los procedimientos numéricos de modo de permitir comparaciones cuantitativas con mediciones experimentales. Lo anterior tiene la dificultad de que, además de incluir la dinámica real del metal anfitrión, debemos ser capaces de evaluar computacionalmente nuestra expresiones en forma muy precisa.

El método desarrollado, basado en la teoría del pequeño polarón, nos permite llegar a fórmulas cerradas para la difusión cuántica de impurezas. Además, se obtienen expresiones generales para la probabilidad de transición asistida por fonones entre estados de impurezas, con aproximaciones que resultan muy naturales al problema. Aunque no hacemos uso de la aproximación adiabática, nuestros resultados muestran una factorización similar a la que tal aproximación introduce desde la partida. Esto prueba que la separación de Born-Oppenheimer es adecuada para este problema, aunque no se cumpla el criterio de que la razón entre las masas de la impureza y los iones del cristal sea pequeña.

Por otra parte, hemos resuelto la integral respecto del tiempo que aparece en la expresión para la probabilidad de transferencia y se ha obtenido una fórmula compacta en función de las relaciones de dispersión y vectores de polarización de los modos vibracionales del cristal anfitrión. Además, aportamos un criterio de validez para la integración aproximada, el cual muestra que el método de integración es adecuado para todos los casos de interés.

Las ecuaciones generales obtenidas para las probabilidades de transición dependientes de la temperatura contienen la dinámica del cristal en expresiones integrales sobre la zona de Brillouin. Debido a esto, tuvimos que utilizar un método de integración numérica muy preciso. El método elegido fue el de Chadi y Cohen,<sup>1</sup> que emplea un conjunto de puntos especiales que maximizan la precisión. La dificultad de este método reside en la generación de los puntos especiales. Cada grado de aproximación está asociado a un conjunto de puntos, que se generan en forma recursiva del anterior. Uno de los resultados importantes de esta tesis es el desarrollo de fórmulas explícitas no recursivas para los conjuntos de puntos especiales de Chadi y Cohen para zonas de Brillouin de redes cúbicas. Esto elimina definitivamente la dificultad de generar los puntos especiales para los grados superiores de aproximación, que ha sido la principal limitación práctica del método.

La remoción de la recursividad original del método de integración de Chadi y Cohen lo transforma en una herramienta de aproximación mucho más útil y fácil de usar. Esto, junto con lo frecuente del problema de evaluar integrales en la zona de Brillouin en la física de sólidos, hace que este resultados trasciendan el contexto específico de la difusión de impurezas en cristales. Los métodos desarrollados son de gran valor para ser usados en diversos problemas de física del sólido que involucran la evaluación de promedios sobre la zona de Brillouin.

La facilidad de nuestro algoritmo no recursivo nos permitió estudiar la precisión del método de Chadi y Cohen. Analizar como varía ésta en función del grado del conjunto utilizado para la evaluación, comparando con integrales resueltas

analíticamente, hasta con conjuntos de décimo grado. Concluimos, de este estudio, que los errores de redondeo, inherentes al cálculo numérico, se manifiestan al evaluar con el grado sexto o séptimo en precisión simple y no son importantes en doble precisión, por lo menos, hasta el décimo grado. La prueba del método de integración realizada integrando la función  $k^2$  es más severa que las constituidas por integrales que aparecen en problemas físicos reales, pues considera una función no derivable en el borde de zona, lo que reduce la convergencia de la serie de Fourier.

Otro resultado importante, apoyado en el método no recursivo, fue la tabulación de las funciones de Green estáticas para algunos metales, Ta, Nb y V de estructura bcc y Ni, Pd, Pt y Cu de estructura fcc, Tablas 5.2 y 5.3, respectivamente. Estas funciones fueron evaluadas en el octavo grado de aproximación. El mejor resultado que se disponía en la literatura para estas magnitudes había sido obtenido sólo con el conjunto de Chadi y Cohen de quinto grado y una fórmula de extrapolación.

La función auxiliar  $f(T)$  que, de acuerdo a nuestros desarrollos, gobierna la dependencia térmica del coeficiente de difusión fue calculada con gran precisión para una serie de metales. Conocerla es muy útil pues permite analizar los datos experimentales. Con este propósito entregamos las Tablas 6.2, 6.3 y 7.1 que muestran  $f(T)$  entre 0 y 300 K, para Ta, Nb y V, considerando impurezas con ocupación tanto tetrahédrica como octahédrica, y Ni, Pd, Pt y Cu con ocupación octahédrica. También encontramos una fórmula explícita que relaciona la energía de activación efectiva con las distorsiones de la red. Los valores obtenidos de los respectivos ajustes de datos experimentales para la energía de activación efectiva, para los ya mencionados materiales, se muestran en las Tablas 6.1 y 7.2.

Como una prueba final de nuestro formalismo y técnicas de evaluación ajustamos distintos conjuntos de datos experimentales de difusión. Por una parte, obtuvimos un ajuste notable, con un modelo de dos estados, de las mediciones en Tantalio. Sin embargo, desde el punto de vista de nuestro análisis no fue posible determinar la simetría de los estados de impureza involucrados. En el caso de los metales de es-

estructura fcc, en los cuales la difusión de hidrógeno se considera de naturaleza clásica, ajustamos datos de muones positivos difundiendo en cobre. El modelo desarrollado probó ser del todo adecuado para describir el caso  $\mu^+$  en Cu, lográndose un excelente acuerdo con los resultados de experimentos en la región de temperatura sobre 100 K. A temperaturas inferiores el sistema ingresa a un nuevo régimen difusivo.

Debido a la importancia de la función auxiliar  $f(T)$  desarrollamos una fórmula de interpolación para ella. La forma encontrada es muy sencilla y puede utilizarse para interpolar o, alternativamente, reemplazar las tablas dadas, en el análisis de datos experimentales. Si bien es cierto que la fórmula de interpolación requiere inicialmente de conocer los valores "exactos" de  $f(T)$ , ella resume en forma sencilla y muy exacta, con un único parámetro, las tablas obtenidas para esas funciones.

Finalmente, ensayamos una explicación para el régimen difusivo de muy baja temperatura observado para muones positivos en Cu y KCl. Las nuevas hipótesis, y nuestro ya probado formalismo y método de evaluación numérico, nos permitió reproducir teóricamente los datos experimentales para el transporte de  $\mu^+$  en Cu, en la región de bajas temperaturas, hasta  $T = 0$ . Este régimen de difusión de baja temperatura observado para los muones, en que la movilidad permanece finita, y aún creciente, hasta  $T = 0$ , ha provocado una cantidad de explicaciones contradictorias. El acuerdo cuantitativo de nuestros cálculos con los experimentos hasta  $T = 0$  y la predicción de la temperatura de la transición al régimen normal permite afirmar que el fenómeno se debe a la deslocalización parcial de los defectos y el ensanchamiento de los niveles de impureza por efecto de su interacción con los modos cristalinos, como establecen nuestras hipótesis iniciales.

Creemos, con este trabajo, haber cubierto varios de los aspectos más importantes del problema de difusión de especies livianas en metales cristalinos. Además, haber aportado valiosas herramientas, tanto teóricas como técnicas, que puedan servir en el análisis de futuros experimentos. Sin embargo, debemos mencionar que este tema dista mucho de estar cerrado o completamente entendido. En particular, el

estudio de la naturaleza del régimen difusivo de muy baja temperatura, y su aparente conexión con la deslocalización de partículas más pesadas que electrones en cristales sólidos, tiene extraordinarias proyecciones.

# Apéndice A

## Demostración para la Red bcc

En este apéndice se demuestra que la forma genérica del conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $n$  para la red de estructura bcc, dada en el capítulo 5 ecuaciones (5.23)–(5.27) es equivalente a haber aplicado  $n$  veces el método recursivo. La demostración se hará por inducción completa sobre el grado del conjunto denotado por  $n$ .

### A.1 Para $n = 1$

Veamos si la forma general del conjunto de grado  $n$  se cumple cuando  $n = 1$ . Los subconjuntos  $B_1^{(1)}$  y  $B_2^{(1)}$ , que componen el conjunto  $B^{(1)}$ , toman la siguiente forma

$$B_1^{(1)} = \left\{ \frac{1}{2^2} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid i = 1, j = 1 \text{ y } \ell = 1 \right\}, \quad (\text{A.1})$$

con un factor de peso, evaluado a partir de la ecuación (5.24)

$$\alpha(n = 1; 1, 1, 1) = \frac{3(1 - \delta_{1,1}) + 3(1 - \delta_{1,1}) + \delta_{1,1}}{2} = \frac{1}{2}, \quad (\text{A.2})$$

y

$$B_2^{(1)} = \left\{ \frac{1}{2^2} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid i = 2, j = 1 \text{ y } \ell = 1 \right\}, \quad (\text{A.3})$$

con un peso

$$\alpha(n = 1; 2, 1, 1) = \frac{3(1 - \delta_{3,3}) + 3(1 - \delta_{1,1}) + \delta_{1,1}\delta_{3,3}}{2} = \frac{1}{2}. \quad (\text{A.4})$$

El número total de elementos del conjunto  $B^{(1)}$ , está dado por la ecuación (5.27), y es

$$|B^{(1)}| = \frac{1(1+1)(1+2)}{3} = 2. \quad (\text{A.5})$$

Al reescribir los elementos del conjunto  $B^{(1)}$  y sus pesos, obtenemos

$$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \alpha_1 = \frac{1}{2}; \quad \vec{k}_2 = \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \alpha_2 = \frac{1}{2}, \quad (\text{A.6})$$

que corresponde exactamente al conjunto propuesto por Chadi y Cohen para el grado 1, ecuación (5.19). Lo anterior significa que nuestra fórmula general se cumple para  $n = 1$ .

## A.2 Para $n = 2$

Evaluemos la forma genérica del conjunto de grado  $n$  en el caso  $n = 2$ . Los subconjuntos  $B_1^{(2)}$  y  $B_2^{(2)}$ , que componen el conjunto  $B^{(2)}$ , en este caso son

$$B_1^{(2)} = \left\{ \frac{1}{2^3} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i=1, j=1 \text{ y } \ell=1; i=2, j=1 \text{ y } \ell=1; \\ i=2, j=2 \text{ y } \ell=1; i=2, j=2 \text{ y } \ell=2 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.7})$$

con factores de pesos para los diferentes puntos

$$\alpha(n=2; i, j, \ell) = \frac{3(1-\delta_{ij}) + 3(1-\delta_{j\ell}) + \delta_{i\ell}}{16}. \quad (\text{A.8})$$

y

$$B_2^{(2)} = \left\{ \frac{1}{2^3} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i=3, j=1 \text{ y } \ell=1; i=3, j=2 \text{ y } \ell=1; \\ i=3, j=2 \text{ y } \ell=2; i=4, j=1 \text{ y } \ell=1 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.9})$$

con pesos

$$\alpha(n=2; i, j, \ell) = \frac{3(1-\delta_{i+j, 2^{n+1}}) + 3(1-\delta_{j\ell}) + \delta_{j\ell}\delta_{i+j, 2^{n+1}}}{16}. \quad (\text{A.10})$$

El número total de puntos del conjunto  $B^{(2)}$  es

$$|B^{(2)}| = \frac{2(2+1)(2+2)}{3} = 8. \quad (\text{A.11})$$

Si se reescribe los elementos del conjunto  $B^{(2)}$  con sus pesos, tenemos

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= \left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_1 &= \frac{1}{16}; & \vec{k}_2 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_2 &= \frac{3}{16} \\ \vec{k}_3 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_3 &= \frac{3}{16}; & \vec{k}_4 &= \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right), & \alpha_4 &= \frac{1}{16} \\ \vec{k}_5 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_5 &= \frac{3}{16}; & \vec{k}_6 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_6 &= \frac{3}{16} \\ \vec{k}_7 &= \left(\frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}\right), & \alpha_7 &= \frac{1}{16}; & \vec{k}_8 &= \left(\frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right), & \alpha_8 &= \frac{1}{16}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Este conjunto es el mismo que el propuesto por Chadi y Cohen para el grado 2, ecuación (5.20), confirmando que fórmula general se cumple también para  $n = 2$ .

### A.3 Para $n = m$

Suponemos que el conjunto de Chadi y Cohen de grado  $n = m$ , donde  $m$  es un entero arbitrario, corresponde a la forma genérica evaluada en  $n = m$ . Hecha esta suposición, el conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $n$  es  $B^{(m)}$ , compuesto por dos subconjuntos  $B_1^{(m)}$  y  $B_2^{(m)}$  que pueden ser expresados de la siguiente forma

$$B_1^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, 2^{m-1} \text{ y} \\ j = 1, 2, \dots, i \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}, \quad (\text{A.13})$$

con sus respectivos factores de pesos para cada punto,

$$\alpha(m; i, j, \ell) = \frac{3(1 - \delta_{ij}) + 3(1 - \delta_{j\ell}) + \delta_{i\ell}}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.14})$$

y el segundo subconjunto,  $B_2^{(m)}$ , es

$$B_2^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{m-1} + 1, 2^{m-1} + 2, \dots, 2^m \text{ y} \\ j = 1, 2, \dots, 2^m + 1 - i \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}, \quad (\text{A.15})$$



en donde sus pesos relativos son

$$\alpha(m; i, j, \ell) = \frac{3(1 - \delta_{i+j, 2^{m+1}}) + 3(1 - \delta_{j\ell}) + \delta_{j\ell}\delta_{i+j, 2^{m+1}}}{2 \times 8^{m-1}}. \quad (\text{A.16})$$

El número total de elementos del conjunto  $B^{(m)} = B_1^{(m)} \cup B_2^{(m)}$  es

$$|B^{(m)}| = \frac{2^{m-1}(2^{m-1} + 1)(2^{m-1} + 2)}{3}. \quad (\text{A.17})$$

## A.4 Para $n = m + 1$

Se encontrará a continuación el conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $m + 1$ . El algoritmo recursivo original indica que para obtener dicho conjunto debemos sumar los ocho vectores  $(\pm 1/2^{m+2}, \pm 1/2^{m+2}, \pm 1/2^{m+2})$  a cada vector del conjunto de Chadi y Cohen de grado  $m$ , de acuerdo a lo supuesto en la sección anterior este conjunto corresponde a  $B^{(m)}$ . Una vez hecha las sumas se deben llevar los puntos resultantes a la parte irreducible de la zona de Brillouin para obtener el conjunto de grado  $m + 1$ .

### A.4.1 División del conjunto $B^{(m)}$

Antes de hacer el mencionado proceso, reordenamos el conjunto  $B^{(m)}$  de una manera más adecuada para tal propósito. Dividimos  $B^{(m)}$ , el primer subconjunto de  $B^{(m)}$ , en cuatro subconjuntos  $P$ . Cada subconjunto  $P$  se caracteriza porque todos los puntos que pertenecen a él comparten un mismo valor para el factor de peso. Escribamos a continuación cada uno de los cuatro subconjuntos  $P$  indicando el valor del factor de peso en cada caso y su respectivo número de elementos. El subconjunto  $P_1$  lo definimos como

$$P_1 = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i - 1, 2i - 1, 2i - 1) \mid i = 1, 2, \dots, 2^{m-1} \right\}, \quad (\text{A.18})$$

en donde el peso de todos los puntos que pertenecen a  $P_1$  es

$$\alpha(P_1) = \frac{1}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.19})$$

y el número total de puntos es

$$|P_1| = 2^{m-1}. \quad (\text{A.20})$$

El subconjunto  $P_2$  es

$$P_2 = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2i-1, 2\ell-1) \mid i = 2, 3, \dots, 2^{m-1} \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, i-1 \right\}, \quad (\text{A.21})$$

el peso de todos los puntos de  $P_2$  es

$$\alpha(P_2) = \frac{3}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.22})$$

y su número total de elementos

$$|P_2| = 2^{m-2}(2^{m-1} - 1). \quad (\text{A.23})$$

El tercer subconjunto,  $P_3$  está dado por

$$P_3 = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2j-1, 2j-1) \mid i = 2, 3, \dots, 2^{m-1} \text{ y } j = 1, 2, \dots, i-1 \right\}, \quad (\text{A.24})$$

el peso que comparten todos los puntos que pertenecen a  $P_3$  es

$$\alpha(P_3) = \frac{3}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.25})$$

y el número total de elementos de  $P_3$  es

$$|P_3| = 2^{m-2}(2^{m-1} - 1). \quad (\text{A.26})$$

Finalmente, el cuarto subconjunto,  $P_4$  es

$$P_4 = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i = 3, 4, \dots, 2^{m-1} \text{ y} \\ j = 2, 3, \dots, i-1 \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j-1 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.27})$$

con un factor de peso común para todos sus elementos de

$$\alpha(P_4) = \frac{6}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.28})$$

y un número total de elementos

$$|P_4| = \frac{2^{m-2}(2^{m-1} - 2)(2^{m-1} - 1)}{3}. \quad (\text{A.29})$$

Sobre el segundo subconjunto de  $B^{(m)}$ , denominado  $B^{(m)2}$ , se hará una división similar, obteniéndose cuatro subconjuntos que denotaremos por  $Q$ . Nuevamente, los elementos que pertenecen a cada uno de estos subconjuntos comparten un mismo valor para el factor de peso. El primer subconjunto  $Q_1$  tiene la forma

$$Q_1 = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i - 1, 2^{m+1} + 1 - 2i, 2^{m+1} + 1 - 2i) \mid i = 2^{m+1} + 1, 2^{m+1} + 2, \dots, 2^m \right\}, \quad (\text{A.30})$$

en donde el peso de todos los puntos que pertenecen a  $Q_1$  es

$$\alpha(Q_1) = \frac{1}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.31})$$

y su número total de puntos es

$$|Q_1| = 2^{m-1}. \quad (\text{A.32})$$

El segundo subconjunto,  $Q_2$  es

$$Q_2 = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i - 1, 2^{m+1} + 1 - 2i, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{m+1} + 1, 2^{m+1} + 2, \dots, 2^m \\ \text{y } \ell = 1, 2, \dots, 2^m - i \end{array} \right\}, \quad (\text{A.33})$$

el peso de todos los elementos de  $Q_2$  es

$$\alpha(Q_2) = \frac{3}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.34})$$

y el número total de elementos

$$|Q_2| = 2^{m-2}(2^{m-1} - 1). \quad (\text{A.35})$$

El tercer subconjunto,  $Q_3$  está dado por

$$Q_3 = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2j - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{m+1} + 1, 2^{m+1} + 2, \dots, 2^m - 1 \\ \text{y } j = 1, 2, \dots, 2^m - i \end{array} \right\}, \quad (\text{A.36})$$

el peso que comparten todos los puntos es

$$\alpha(Q_3) = \frac{3}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.37})$$

y su número total de elementos

$$|Q_3| = 2^{m-2}(2^{m-1} - 1). \quad (\text{A.38})$$

Finalmente, el cuarto subconjunto de esta división  $Q_4$  es

$$Q_4 = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{m+1} + 1, 2^{m+1} + 2, \dots, 2^m - 2 \text{ y} \\ j = 1, 2, \dots, 2^m - i \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j - 1 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.39})$$

con un factor de peso común para todos sus elementos de

$$\alpha(Q_4) = \frac{6}{2 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{A.40})$$

y un número total de elementos

$$|Q_4| = \frac{2^{m-2}(2^{m-1} - 2)(2^{m-1} - 1)}{3}. \quad (\text{A.41})$$

En una etapa inicial consideramos los primeros cuatro subconjuntos, etiquetados por  $P$  y le aplicamos el algoritmo propuesto. Luego lo haremos con los cuatro siguientes, que hemos llamado  $Q$ .

#### A.4.2 El subconjunto $P_1$

Debemos hacer

$$P_1 + \left( \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}} \right) \quad (\text{A.42})$$

lo que nos genera 8 conjuntos, que denotaremos de la siguiente forma compacta,

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-1, 4i-1) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-1, 4i-3) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-3, 4i-1) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-3, 4i-3) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-1, 4i-1) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-1, 4i-3) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-3, 4i-1) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-3, 4i-3) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.43})
 \end{aligned}$$

En la notación que estamos usando  $i \in A$  significa  $i = 1, 2, \dots, 2^{m-1}$ ,  $\alpha$  es el factor de peso de todos los puntos que integran el conjunto, y corresponde a  $1/8$  del peso que tenían los puntos que los generaron. El número de elementos de cada conjunto es  $2^{m-1}$ . A continuación utilizamos las operaciones de simetría del grupo puntual de la red para llevar todos los elementos de los anteriores conjuntos a la parte irreducible de la zona de Brillouin. En el caso de los subconjuntos  $P$  ningún elemento cae fuera de la zona de Brillouin. Haciendo esta operación los conjuntos se reducen a los sólo los siguientes

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-1, 4i-1) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-1, 4i-3) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-3, 4i-3) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-3, 4i-3) \mid i \in A \right\} && \text{con } \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.44})
 \end{aligned}$$

Estos conjuntos pueden ser escritos considerando un índice distinto para cada componente de la siguiente forma.

$$M_1 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 1, 2, \dots, 2^m - 1, \\ j' = i' \text{ y } \ell' = j' \end{array} \right\}, \quad (\text{A.45})$$

$$M_2 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2, 4, \dots, 2^m, \\ j' = i' - 1 \text{ y } \ell' = j' \end{array} \right\}, \quad (\text{A.46})$$

$$M_3 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2, 4, \dots, 2^m, \\ j' = i' \text{ y } \ell' = j' - 1, j' \end{array} \right\}. \quad (\text{A.47})$$

Es fácil ver que los factores de peso para todos los puntos, caracterizados por  $i', j'$  y  $\ell'$ , de los tres conjuntos corresponden

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{i'j'}) + 3(1 - \delta_{j'\ell'}) + \delta_{i'\ell'}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.48})$$

El número total de puntos considerando los tres conjuntos es

$$\left| \bigcup_{\nu=1}^3 M_\nu \right| = 2^{m+1}, \quad (\text{A.49})$$

se hace notar que la intersección entre los conjuntos  $M$  es vacía.

### A.4.3 El subconjunto $P_2$

Apliquemos el algoritmo recursivo a  $P_2$

$$P_2 + \left( \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}} \right) \quad (\text{A.50})$$

lo que nos genera 8 conjuntos, que escribimos como

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-1, 4l-1) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-1, 4l-3) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-3, 4l-1) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-3, 4l-3) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-1, 4l-1) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-1, 4l-3) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-3, 4l-1) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-3, 4l-3) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.51})
\end{aligned}$$

Se usa  $i \in A$  y  $l \in B$  para compactar  $i = 2, 3, \dots, 2^{m-1}$  y  $l = 1, 2, \dots, i-1$ ,  $\alpha$  corresponde al factor de peso de los puntos que integran el conjunto. El número de elementos de cada los conjunto es  $(2^{m-1} - 1)2^{m-2}$ . A continuación se llevan todos los elementos de los conjuntos a la parte irreducible de la zona de Brillouin, reduciendose los conjuntos a los sólo los siguientes

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-1, 4l-1) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-1, 4l-3) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-3, 4l-1) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4i-3, 4l-3) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-3, 4l-1) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4i-3, 4l-3) \mid i \in A \text{ y } l \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.52})
\end{aligned}$$

Estos conjuntos pueden ser escritos considerando un índice distinto para cada componente de la siguiente forma

$$M_4 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3, 5, \dots, 2^m - 1, \\ j' = i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 1 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.53})$$

$$M_5 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2, 4, \dots, 2^m, \\ j' = i' - 1 \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 1 \end{array} \right\} \quad (\text{A.54})$$

$$M_6 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 4, 6, \dots, 2^m, \\ j' = i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 2 \end{array} \right\}. \quad (\text{A.55})$$

Los factores de peso para todos los puntos, caracterizados por  $i'$ ,  $j'$  y  $\ell'$ , de los tres conjuntos corresponden

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{i'j'}) + 3(1 - \delta_{j'\ell'}) + \delta_{i'\ell'}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.56})$$

El número total de puntos considerando los tres conjuntos es

$$\left| \bigcup_{\nu=4}^6 M_\nu \right| = 3 \times 2^{m-1}(2^{m-1} - 1), \quad (\text{A.57})$$

nuevamente la intersección entre los conjuntos  $M$  es vacía.

#### A.4.4 El subconjunto $P_3$

Seguimos con el subconjunto  $P_3$ , haciendo

$$P_3 + \left( \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}} \right) \quad (\text{A.58})$$

lo que nos genera 8 conjuntos, que podemos escribir como



$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.59})
\end{aligned}$$

Se usa  $i \in A$  y  $j \in B$  para compactar  $i = 2, 3, \dots, 2^{m-1}$  y  $j = 1, 2, \dots, i-1$ ,  $\alpha$  corresponde al factor de peso de los puntos que integran el conjunto. El número de elementos de cada los conjunto es  $(2^{m-1} - 1)2^{m-2}$ . A continuación se llevan todos los elementos de los conjuntos a la parte irreductible de la zona de Brillouin, reduciendose los conjuntos a los sólo los siguientes

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\} & \text{con } \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.60})
\end{aligned}$$

Estos conjuntos pueden ser escritos considerando un índice distinto para cada componente de la siguiente forma

$$M_7 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 4, 6, \dots, 2^m, \\ j' = 2, 4, \dots, i' - 2 \text{ y } \ell' = j' - 1, j' \end{array} \right\}, \quad (\text{A.61})$$

$$M_8 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3, 5, \dots, 2^m - 1, \\ j' = 2, 4, \dots, i' - 1 \text{ y } \ell' = j' - 1, j' \end{array} \right\}, \quad (\text{A.62})$$

$$M_9 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 4, 6, \dots, 2^m, \\ j' = 1, 3, \dots, i' - 3 \text{ y } \ell' = j' \end{array} \right\}, \quad (\text{A.63})$$

$$M_{10} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3, 5, \dots, 2^m - 1, \\ j' = 1, 3, \dots, i' - 2 \text{ y } \ell' = j' \end{array} \right\}. \quad (\text{A.64})$$

Los factores de peso para todos los puntos correspondientes a los cuatro conjuntos son

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{i'j'}) + 3(1 - \delta_{j'\ell'}) + \delta_{i'\ell'}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.65})$$

El número total de puntos considerando los cuatro conjuntos es

$$\left| \bigcup_{\nu=7}^{10} M_\nu \right| = 3 \times 2^{m-1}(2^{m-1} - 1), \quad (\text{A.66})$$

siendo siempre la intersección entre los conjuntos  $M$  vacía.

#### A.4.5 El subconjunto $P_4$

Finalizamos la primera parte con  $P_4$ , haciendo

$$P_4 + \left( \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}} \right) \quad (\text{A.67})$$

lo que nos genera 8 conjuntos, que podemos escribir como

$$\begin{aligned}
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4\ell-1) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4\ell-3) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4\ell-1) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4\ell-3) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4\ell-1) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4\ell-3) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4\ell-1) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
 & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4\ell-3) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.68})
 \end{aligned}$$

Se usa  $i \in A$ ,  $j \in B$  y  $\ell \in C$  para compactar  $i = 2, 4, \dots, 2^{m-1}$ ,  $j = 2, 3, \dots, i-1$  y  $\ell = 1, 2, \dots, j-1$ ,  $\alpha$  corresponde al factor de peso de los puntos que integran el conjunto. El número de elementos de cada los conjunto es  $(2^{m-1}-2)(2^{m-1}-1)2^{m-2}/3$ . En este caso no hay elementos que se repitan o estén fuera de la parte irreducible de la zona de Brillouin. Se reescriben los conjuntos considerando un índice distinto para cada componente de la siguiente forma

$$M_{11} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i'-1, 2j'-1, 2\ell'-1) \mid \begin{aligned} & i' = 5, 7, \dots, 2^m - 1, \\ & j' = 3, 5, \dots, i' - 2 \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 1 \end{aligned} \right\}, \quad (\text{A.69})$$

$$M_{12} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i'-1, 2j'-1, 2\ell'-1) \mid \begin{aligned} & i' = 5, 7, \dots, 2^m - 1, \\ & j' = 4, 6, \dots, i' - 1 \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 2 \end{aligned} \right\}, \quad (\text{A.70})$$

$$M_{13} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i'-1, 2j'-1, 2\ell'-1) \mid \begin{aligned} & i' = 6, 8, \dots, 2^m, \\ & j' = 3, 5, \dots, i' - 3 \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 1 \end{aligned} \right\}, \quad (\text{A.71})$$

$$M_{14} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 6, 8, \dots, 2^m, \\ j' = 4, 6, \dots, i' - 2 \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 2. \end{array} \right\}. \quad (\text{A.72})$$

Los factores de peso para todos los puntos correspondientes a los cuatro conjuntos son

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{i'j'}) + 3(1 - \delta_{j'\ell'}) + \delta_{i'\ell'}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.73})$$

El número total de puntos considerando los cuatro conjuntos es

$$\left| \bigcup_{\nu=11}^{14} M_\nu \right| = \frac{(2^{m-1} - 2)(2^{m-1} - 1)2^{m+1}}{3}, \quad (\text{A.74})$$

manteniéndose la intersección entre los conjuntos  $M$  vacía.

#### A.4.6 El subconjunto $Q_1$

Se debe continuar haciendo la operación de suma y reducción con los conjuntos  $Q$ . Se parte por  $Q_1$  haciendo

$$Q_1 + \left( \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}} \right) \quad (\text{A.75})$$

lo que nos genera 8 conjuntos, que denotaremos de la siguiente forma compacta,

$$\begin{array}{l} \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 1, 2^{m+2} + 3 - 4i, 2^{m+2} + 3 - 4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\ \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 1, 2^{m+2} + 3 - 4i, 2^{m+2} + 1 - 4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\ \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 1, 2^{m+2} + 1 - 4i, 2^{m+2} + 3 - 4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\ \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 1, 2^{m+2} + 1 - 4i, 2^{m+2} + 1 - 4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\ \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 3, 2^{m+2} + 3 - 4i, 2^{m+2} + 3 - 4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \\ \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 3, 2^{m+2} + 3 - 4i, 2^{m+2} + 1 - 4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}, \end{array}$$

$$\left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+1-4i, 2^{m+2}+3-4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m},$$

$$\left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+1-4i, 2^{m+2}+1-4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.76})$$

En la notación que estamos usando  $i \in A$  significa  $i = 2^{m-1} + 1, 2^{m-1} + 2, \dots, 2^m$ ,  $\alpha$  es al factor de peso de todos los puntos que integran el conjunto, y corresponde a  $1/8$  del peso que tenían los puntos que los generaron. El número de elementos de cada conjunto es  $2^{m-1}$ . Entre los previos conjuntos existen puntos que caen fuera de la zona de Brillouin, los vectores asociados se caracterizan por que la suma de sus dos primeras componentes es  $> 2^{m+2}$ . Tales vectores deben ser desplazados en un vector de la red recíproca,  $(-1, -1, 0)$ , para encontrar los puntos equivalentes dentro de la zona. Hecha esta translación utilizamos las operaciones de simetría del grupo puntual de la red para llevar todos los puntos a la parte irreductible de la zona de Brillouin. Haciendo esta operación los nuevos conjuntos son

$$\left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 2^{m+2}+1-4i, 2^{m+2}+1-4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m},$$

$$\left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+3-4i, 2^{m+2}+3-4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{1}{2 \times 8^m},$$

$$\left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+3-4i, 2^{m+2}+1-4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m},$$

$$\left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+1-4i, 2^{m+2}+1-4i) \mid i \in A \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.77})$$

Estos conjuntos pueden ser escritos considerando un índice distinto para cada componente de la siguiente forma

$$N_1 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid i' = 2^m + 2, 2^m + 4, \dots, 2^{m+1}, \right.$$

$$\left. j' = 2^{m+1} + 1 - i' \text{ y } \ell' = j' \right\}, \quad (\text{A.78})$$

$$N_2 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 1, \right.$$

$$\left. j' = 2^{m+1} + 1 - i' \text{ y } \ell' = j' - 1, j' \right\}, \quad (\text{A.79})$$

$$N_3 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 1, \right.$$

$$\left. j' = 2^{m+1} - i' \text{ y } \ell' = j' \right\}. \quad (\text{A.80})$$

Es fácil ver que los factores de peso para todos los puntos, caracterizados por  $i'$ ,  $j'$  y  $\ell'$ , de los tres conjuntos corresponden

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{j'\ell'}) + 3(1 - \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}) + \delta_{j'\ell'} \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.81})$$

El número total de puntos de los considerando tres conjuntos es

$$\left| \bigcup_{\nu=1}^3 N_{\nu} \right| = 2^{m+1}, \quad (\text{A.82})$$

se hace notar que la intersección entre los conjuntos  $N$  es vacía.

#### A.4.7 El subconjunto $Q_2$

Aplicamos el algoritmo recursivo a  $Q_2$ , de manera que se debe evaluar

$$Q_2 + \left( \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}} \right) \quad (\text{A.83})$$

lo que nos genera 8 conjuntos, que escribimos como

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 2^{m+2}+3-4i, 4\ell-1) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 2^{m+2}+3-4i, 4\ell-3) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 2^{m+2}+1-4i, 4\ell-1) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 2^{m+2}+1-4i, 4\ell-3) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+3-4i, 4\ell-1) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+3-4i, 4\ell-3) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+1-4i, 4\ell-1) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 2^{m+2}+1-4i, 4\ell-3) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.84}) \end{aligned}$$

En donde  $i \in A$  y  $\ell \in B$  es  $i = 2^{m-1} + 1, 2^{m-1} + 2, \dots, 2^m$  y  $\ell = 1, 2, \dots, 2^m - i$ ,  $\alpha$  corresponde al factor de peso de los puntos que integran el conjunto. El número

de elementos de cada los conjunto es  $(2^{m-1} - 1)2^{m-2}$ . Nuevamente debemos primero trasladar los puntos que caen fuera de la zona antes de llevar todos los puntos resultantes a la parte irreducible de la zona de Brillouin, reduciendose a los nuevos conjuntos

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 1, 2^{m+2} + 1 - 4i, 4\ell - 1) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 1, 2^{m+2} + 1 - 4i, 4\ell - 3) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 1, 2^{m+2} + 3 - 4i, 4\ell - 1) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 1, 2^{m+2} + 3 - 4i, 4\ell - 3) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 3, 2^{m+2} + 1 - 4i, 4\ell - 1) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i - 3, 2^{m+2} + 1 - 4i, 4\ell - 3) \mid i \in A \text{ y } \ell \in B \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.85}) \end{aligned}$$

Estos conjuntos pueden ser escritos considerando un índice distinto para cada componente de la siguiente forma

$$N_4 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{aligned} & i' = 2^m + 2, 2^m + 4, \dots, 2^{m+1}, \\ & j' = 2^{m+1} + 1 - i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 1 \end{aligned} \right\}, (\text{A.86})$$

$$N_5 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{aligned} & i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 1, \\ & j' = 2^{m+1} + 1 - i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 2 \end{aligned} \right\}, (\text{A.87})$$

$$N_6 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{aligned} & i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 1, \\ & j' = 2^{m+1} - i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 1 \end{aligned} \right\}. \quad (\text{A.88})$$

Los factores de peso para todos los puntos,

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{j'\ell'}) + 3(1 - \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}) + \delta_{j'\ell'} \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.89})$$

El número total de puntos considerando los tres conjuntos es

$$\left| \bigcup_{\nu=4}^6 N_{\nu} \right| = 3 \times 2^{m-1} (2^{m-1} - 1). \quad (\text{A.90})$$

#### A.4.8 El subconjunto $Q_3$

Seguimos con el subconjunto  $Q_3$ , haciendo

$$Q_3 + \left( \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}} \right) \quad (\text{A.91})$$

lo que nos genera 8 conjuntos, que podemos escribir como

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}. \end{aligned} \quad (\text{A.92})$$

Aquí  $i \in A$  y  $j \in B$  es  $i = 2^{m-1} + 1, 2^{m-1} + 2, \dots, 2^m - 1$  y  $j = 1, 2, \dots, 2^m - i$ . El número de elementos de cada los conjunto es  $(2^{m-1} - 1)2^{m-2}$ . Debemos primero trasladar los puntos que caen fuera de la zona antes de llevarlos a la parte irreductible de la zona de Brillouin, reduciendose a los nuevos conjuntos

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4j-1) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\
& \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4j-3) \mid i \in A \text{ y } j \in B \right\}, \alpha = \frac{3}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.93})
\end{aligned}$$

Estos conjuntos pueden ser escritos considerando un índice distinto para cada componente de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
N_7 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i'-1, 2j'-1, 2\ell'-1) \mid i' = 2^m + 2, 2^m + 4, \dots, 2^{m+1} - 2, \right. \\
\left. j' = 2, 4, \dots, 2^{m+1} - i' \text{ y } \ell' = j' - 1, j' \right\}, \quad (\text{A.94})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_8 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i'-1, 2j'-1, 2\ell'-1) \mid i' = 2^m + 2, 2^m + 4, \dots, 2^{m+1} - 2, \right. \\
\left. j' = 1, 3, \dots, 2^{m+1} - 1 - i' \text{ y } \ell' = j' \right\}, \quad (\text{A.95})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_9 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i'-1, 2j'-1, 2\ell'-1) \mid i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 3, \right. \\
\left. j' = 2, 4, \dots, 2^{m+1} - 1 - i' \text{ y } \ell' = j' - 1, j' \right\}. \quad (\text{A.96})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{10} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i'-1, 2j'-1, 2\ell'-1) \mid i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 3, \right. \\
\left. j' = 1, 3, \dots, 2^{m+1} - 2 - i' \text{ y } \ell' = j' \right\}, \quad (\text{A.97})
\end{aligned}$$

Los factores de peso para todos los puntos correspondientes a los cuatro conjuntos son

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{j'\ell'}) + 3(1 - \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}) + \delta_{j'\ell'} \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.98})$$

El número total de puntos considerando los cuatro conjuntos es

$$\left| \bigcup_{\nu=7}^{10} N_{\nu} \right| = 3 \times 2^{m-1} (2^{m-1} - 1). \quad (\text{A.99})$$

#### A.4.9 El subconjunto $Q_4$

Finalizamos esta segunda parte con  $Q_4$ , haciendo

$$Q_4 + \left( \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}}, \pm \frac{1}{2^{m+2}} \right) \quad (\text{A.100})$$

lo que nos genera 8 conjuntos, que podemos escribir como

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4\ell-1) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-1, 4\ell-3) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4\ell-1) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-1, 4j-3, 4\ell-3) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4\ell-1) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-1, 4\ell-3) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4\ell-1) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}, \\ & \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(4i-3, 4j-3, 4\ell-3) \mid i \in A, j \in B \text{ y } \ell \in C \right\}, \alpha = \frac{6}{2 \times 8^m}. \end{aligned} \quad (\text{A.101})$$

Se usa la notación  $i \in A$  y  $j \in B$  para representar  $i = 2^{m-1} + 1, 2^{m-1} + 2, \dots, 2^m - 2$ ,  $j = 1, 2, \dots, 2^m - i$  y  $\ell = 1, 2, \dots, j - 1$ . El número de elementos de cada los conjunto es  $(2^{m-1} - 2)(2^{m-1} - 1)2^{m-2}/3$ . En este caso no hay puntos que se repitan o estén fuera de la parte irreductible de la zona de Brillouin. Se reescriben los conjuntos considerando un índice distinto para cada componente de la siguiente forma

$$\begin{aligned} N_{11} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid i' = 2^m + 2, 2^m + 4, \dots, 2^{m+1} - 4, \right. \\ \left. j' = 2, 4, \dots, 2^{m+1} - i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 2 \right\}, \quad (\text{A.102}) \end{aligned}$$

$$N_{12} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 2, 2^m + 4, \dots, 2^{m+1} - 4, \\ j' = 1, 3, \dots, 2^{m+1} - 1 - i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 1 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.103})$$

$$N_{13} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 5, \\ j' = 2, 4, \dots, 2^{m+1} - 1 - i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 2 \end{array} \right\}. \quad (\text{A.104})$$

$$N_{14} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}}(2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 5, \\ j' = 1, 3, \dots, 2^{m+1} - 2 - i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' - 1 \end{array} \right\}, \quad (\text{A.105})$$

Los factores de peso para todos los puntos correspondientes a los cuatro conjuntos son

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{j'\ell'}) + 3(1 - \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}) + \delta_{j'\ell'}\delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.106})$$

El número total de puntos considerando los cuatro conjuntos es

$$\left| \bigcup_{\nu=11}^{14} N_\nu \right| = \frac{(2^{m-1} - 2)(2^{m-1} - 1)2^{m+1}}{3}, \quad (\text{A.107})$$

Todos los conjuntos  $N$  anteriores tiene la intersección entre los ellos vacía.

#### A.4.10 El resultado final

Finalizada la operación de suma y reducción sobre los conjuntos  $P$  y los conjuntos  $Q$  podemos resumir nuestros resultados. Consideremos el conjunto  $R_1$  definido como la unión entre todos los conjuntos  $M_\nu$  con  $\nu = 1, 2, \dots, 13, 14$ , y el conjunto  $R_2$  definido como la unión entre todos los conjuntos  $N_\nu$  con  $\nu = 1, 2, \dots, 13, 14$ . Se hace notar que la intersección entre todos estos subconjuntos es vacía. La forma del conjunto  $R_1$  es

$$R_1 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 1, 2, \dots, 2^m \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}. \quad (\text{A.108})$$

Los pesos relativos para cada punto, caracterizado por  $(i', j', \ell')$  son

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{i'j'}) + 3(1 - \delta_{j'\ell'}) + \delta_{i'\ell'}}{2 \times 8^m} \quad (\text{A.109})$$

y el número total de puntos de  $R_1 = \bigcup_{\nu=1}^{14} M_\nu$ , viene dado por

$$|R_1| = \frac{2^{m-1}(2^m + 1)(2^m + 2)}{3}. \quad (\text{A.110})$$

El segundo conjunto,  $R_2$ , es

$$R_2 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 1, 2^m + 2, \dots, 2^{m+1} \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, 2^{m+1} + 1 - i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}, \quad (\text{A.111})$$

y los respectivos pesos para cada punto son

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}) + 3(1 - \delta_{j'\ell'}) + \delta_{j'\ell'} \delta_{i'+j', 2^{m+1}+1}}{2 \times 8^m}. \quad (\text{A.112})$$

El número total de puntos de  $R_2 = \bigcup_{\nu=1}^1 4N_\nu$ , viene dado por

$$|R_2| = \frac{2^{m-1}(2^m + 1)(2^m + 2)}{3}. \quad (\text{A.113})$$

Los conjuntos  $R_1$  y  $R_2$  corresponden exactamente a  $B_1^{(m+1)}$  y  $B_2^{(m+1)}$ , respectivamente. Por lo tanto, estos conjuntos son el primer y el segundo subconjunto predicho por nuestra forma general que componen el conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $m + 1$ . Haciendo uso de que  $m$  es arbitrario, lo anterior demuestra que nuestra fórmula genérica es equivalente al método recursivo y predice el conjunto de Chadi y Cohen para cualquier grado.

## Apéndice B

### Demostración para la Red fcc

En este apéndice se demuestra que la forma genérica del conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $n$  para la red de estructura fcc, dada en el capítulo 5 ecuaciones (5.28)–(5.36) es equivalente a haber aplicado  $n$  veces el método recursivo. La demostración se hará por inducción completa sobre el grado del conjunto denotado por  $n$ .

#### B.1 Para $n = 1$

Veamos si la forma general del conjunto de grado  $n$  se cumple cuando  $n = 1$ . En este caso el intervalo que recorren varios de los subíndices que definen los diferentes subconjuntos que integran  $F^{(1)}$  carecen de sentido, al hacerse fraccionarios, ser mayores que el límite de  $2^n$ , en este caso 2, ser negativos o nulos. El primer subconjunto  $F_1^{(1)}$  no tiene problemas de este tipo y adopta la forma

$$F_1^{(1)} = \left\{ \frac{1}{2^2} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid i = 1, j = 1 \text{ y } \ell = 1 \right\}, \quad (\text{B.1})$$

con un factor de peso, evaluado a partir de la ecuación (5.35)

$$\alpha(n = 1; 1, 1, 1) = \frac{3(1 - \delta_{1,1}) + 3(1 - \delta_{1,1}) + \delta_{1,1}}{4} = \frac{1}{4}. \quad (\text{B.2})$$

En el cuarto  $F_4^{(1)}$  se debe considerar sólo el límite superior para todos los índices, es decir,

$$F_4^{(1)} = \left\{ \frac{1}{2^2} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid i = 2, j = 1 \text{ y } \ell = 1 \right\}, \quad (\text{B.3})$$

con un peso

$$\alpha(n = 1; 2, 1, 1) = \frac{3(1 - \delta_{2,1}) + 3(1 - \delta_{1,1}) + \delta_{2,1}}{4} = \frac{3}{4}. \quad (\text{B.4})$$

En los restantes subconjuntos, los índices son anómalos, por lo que no se consideran. El número total de elementos de ambos conjunto está dado por la ecuación (5.36), y es

$$|B^{(1)}| = \frac{1(2+1)(1+1)}{3} = 2. \quad (\text{B.5})$$

Al reescribir los elementos del conjunto  $F^{(1)}$  y sus pesos, obtenemos

$$\vec{k}_1 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \alpha_1 = \frac{1}{4}; \quad \vec{k}_2 = \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \quad \alpha_2 = \frac{3}{4}. \quad (\text{B.6})$$

Estos puntos corresponden exactamente al conjunto propuesto por Chadi y Cohen para el grado 1 para una red fcc, ecuación (5.21). Lo anterior significa que nuestra fórmula general se cumple para  $n = 1$ .

## B.2 Para $n = 2$

Se evalúa a continuación nuestra fórmula general en el caso  $n = 2$ . En este caso también aparecen índices carentes de sentido en las definiciones de los 7 subconjuntos que integran  $F^{(2)}$ . El primero, segundo y quinto subconjunto no tienen problemas. En los intervalos para los índices del tercer y sexto subconjunto aparecen índices anómalos, los cuales no se consideran. Para el cuarto y séptimo subconjunto sólo se debe considerar el límite superior en el índice  $i$ , es decir,  $i = 4$  e  $i = 3$ , respectivamente. Los correspondientes subconjuntos son

$$F_1^{(2)} = \left\{ \frac{1}{2^3} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 1, j = 1 \text{ y } \ell = 1; i = 2, j = 1 \text{ y } \ell = 1; \\ i = 2, j = 2 \text{ y } \ell = 1; i = 2, j = 2 \text{ y } \ell = 2 \end{array} \right\}, \quad (\text{B.7})$$

$$F_2^{(2)} = \left\{ \frac{1}{2^3} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid i = 4, j = 1 \text{ y } \ell = 1 \right\}, \quad (\text{B.8})$$

$$F_4^{(2)} = \left\{ \frac{1}{2^3} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid i = 4, j = 2 \text{ y } \ell = 1 \right\}, \quad (\text{B.9})$$

$$F_5^{(2)} = \left\{ \frac{1}{2^3} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 3, j = 1 \text{ y } \ell = 1; i = 3, j = 2 \text{ y } \ell = 1; \\ i = 3, j = 2 \text{ y } \ell = 2 \end{array} \right\}, \quad (\text{B.10})$$

$$F_7^{(2)} = \left\{ \frac{1}{2^3} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid i = 3, j = 3 \text{ y } \ell = 1 \right\}. \quad (\text{B.11})$$

Al reescribir los elementos del conjunto  $F^{(2)}$  con sus respectivos pesos, adoptan la siguiente forma

$$\begin{array}{ll} \vec{k}_1 = \left( \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right), & \alpha_1 = \frac{1}{32}; & \vec{k}_2 = \left( \frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right), & \alpha_2 = \frac{3}{32} \\ \vec{k}_3 = \left( \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8} \right), & \alpha_3 = \frac{3}{32}; & \vec{k}_4 = \left( \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \right), & \alpha_4 = \frac{1}{32} \\ \vec{k}_5 = \left( \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right), & \alpha_5 = \frac{3}{32}; & \vec{k}_6 = \left( \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8} \right), & \alpha_6 = \frac{6}{32} \\ \vec{k}_7 = \left( \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \right), & \alpha_7 = \frac{3}{32}; & \vec{k}_8 = \left( \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8} \right), & \alpha_8 = \frac{3}{32} \\ \vec{k}_9 = \left( \frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right), & \alpha_9 = \frac{3}{32}; & \vec{k}_{10} = \left( \frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8} \right), & \alpha_{10} = \frac{6}{32}. \end{array} \quad (\text{B.12})$$

Estos vectores corresponden exactamente a los propuestos por Chadi y Cohen para el grado 2, ecuación (5.22), confirmando que nuestra fórmula general se cumple también para  $n = 2$ .

### B.3 Para $n = m$

Suponemos que el conjunto de Chadi y Cohen de grado  $n = m$ , donde  $m$  es un entero arbitrario, corresponde a la nuestra fórmula general evaluada en  $n = m$ . Hecha esta suposición, el conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $n$  es  $F^{(m)}$ , compuesto por siete subconjuntos que son expresados de la siguiente forma

$$F_1^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i - 1, 2j - 1, 2\ell - 1) \mid \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, 2^{m-1} \text{ y} \\ j = 1, 2, \dots, i \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}, \quad (\text{B.13})$$

$$F_2^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{m-1} + 2, 2^{m-1} + 4, \dots, 2^m \text{ y} \\ j = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-2} - \frac{i}{2} \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}, \quad (\text{B.14})$$

$$F_3^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{m-1} + 2, 2^{m-1} + 4, \dots, 3 \times 2^{m-2} \text{ y} \\ j = 3 \times 2^{m-2} - \frac{i}{2} + 1, 3 \times 2^{m-2} - \frac{i}{2} + 2, \dots, i \text{ y} \\ \ell = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} + 1 - i - j \end{array} \right\}, \quad (\text{B.15})$$

$$F_4^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i = 3 \times 2^{m-2} + 2, 3 \times 2^{m-2} + 4, \dots, 2^m \text{ y} \\ j = 3 \times 2^{m-2} - \frac{i}{2} + 1, 3 \times 2^{m-2} - \frac{i}{2} + 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} - i \text{ y} \\ \ell = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} + 1 - i - j \end{array} \right\}, \quad (\text{B.16})$$

$$F_5^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{m-1} + 1, 2^{m-1} + 3, \dots, 2^m - 1 \text{ y} \\ j = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-2} - \frac{i-1}{2} \text{ y } \ell = 1, 2, \dots, j \end{array} \right\}, \quad (\text{B.17})$$

$$F_6^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i = 2^{m-1} + 1, 2^{m-1} + 3, \dots, 3 \times 2^{m-2} - 1 \text{ y} \\ j = 3 \times 2^{m-2} - \frac{i-1}{2} + 1, 3 \times 2^{m-2} - \frac{i-1}{2} + 2, \dots, i \text{ y} \\ \ell = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} + 1 - i - j \end{array} \right\}, \quad (\text{B.18})$$

$$F_7^{(m)} = \left\{ \frac{1}{2^{m+1}} (2i-1, 2j-1, 2\ell-1) \mid \begin{array}{l} i = 3 \times 2^{m-2} + 1, 3 \times 2^{m-2} + 3, \dots, 2^m - 1 \text{ y} \\ j = 3 \times 2^{m-2} - \frac{i-1}{2} + 1, 3 \times 2^{m-2} - \frac{i-1}{2} + 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} - i \text{ y} \\ \ell = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} + 1 - i - j \end{array} \right\}. \quad (\text{B.19})$$



Para todos los anteriores subconjuntos los pesos relativos asociados a cada punto vienen dados por la expresión

$$\alpha(m; i, j, \ell) = \frac{3(1 - \delta_{ij}) + 3(1 - \delta_{j\ell}) + \delta_{i\ell}}{4 \times 8^{m-1}}, \quad (\text{B.20})$$

siendo el número total de elementos de  $F^{(m)} = \bigcup_{\mu=1}^7 F_{\mu}^{(m)}$ , del conjunto de grado  $n = m$

$$|F^{(m)}| = \frac{2^{m-1}(2^m + 1)(2^{m-1} + 1)}{3}. \quad (\text{B.21})$$

#### B.4 Para $n = m + 1$

A continuación se encontrará el conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $m + 1$  utilizando el algoritmo recursivo original. Lo anterior significa que para obtener dicho conjunto debemos sumar a cada punto del conjunto de Chadi y Cohen de grado  $m$  los ocho vectores  $(\pm 1/2^{m+2}, \pm 1/2^{m+2}, \pm 1/2^{m+2})$ , como se supuso en la sección anterior este conjunto corresponde a  $F^{(m)}$ . Una vez hecha las sumas se deben llevar los puntos resultantes a la parte irreducible de la zona de Brillouin para obtener el conjunto de grado  $m + 1$ . Esta vez no todos los conjuntos que presentaremos están trasladados dentro de la zona de Brillouin, el resultado de este proceso no se presenta en forma explícita, por razones de espacio. El vector utilizado para trasladar los puntos que caen fuera de la zona es  $(1, 1, 1)$ . Todos los conjuntos comparten la misma forma para el factor de peso, y en el apéndice anterior ya se mostró como transforman, por tanto el factor de peso será omitido hasta el final.

Observando que este conjunto es igual al conjunto  $B_1^{(m)}$ , diferenciándose sólo en una constante en el factor de peso. Teniendo en cuenta esto, el resultado del proceso sobre  $F_1^{(m)}$  nos da

$$G_1 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 1, 2, \dots, 2^m \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.22})$$

Al hacer las sumas y reducción de zona para el conjunto  $F_2^{(m)}$  obtenemos

$$G_2 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 4, 2^m + 8, \dots, 2^{m+1} \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.23})$$

$$G_3 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 3, 2^m + 7, \dots, 2^{m+1} - 1 \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} - 1 \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.24})$$

Para el subconjunto  $F_3^{(m)}$  obtenemos

$$G_4 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 4, 2^m + 8, \dots, 3 \times 2^{m-1} \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 2, \dots, i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.25})$$

$$G_5 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 3, 2^m + 7, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 1 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 3, \dots, i' - 1 \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.26})$$

$$G_6 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 3, 2^m + 7, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 1 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 2, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 4, \dots, i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.27})$$

$$G_7 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 3, 2^m + 7, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 1 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.28})$$

$$G_8 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 4, 2^m + 8, \dots, 3 \times 2^{m-1} \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 2, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 4, \dots, i' \text{ y} \\ \ell' = 3 \times 2^m + 2 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.29})$$

este conjunto está fuera de la zona de Brillouin, en un paso posterior debemos trasladarlo.

Para el subconjunto  $F_4^{(m)}$  se tiene

$$G_9 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 4, 3 \times 2^{m-1} + 8, \dots, 3 \times 2^{m-1} \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 2, \dots, 3 \times 2^m - i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.30})$$

$$G_{10} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 3, 3 \times 2^{m-1} + 7, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 1 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 3, \dots, 3 \times 2^{m-1} - i' - 1 \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.31})$$

$$G_{11} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 3, 3 \times 2^{m-1} + 7, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 1 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 2, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 4, \dots, 3 \times 2^{m-1} - i' - 2 \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.32})$$

$$G_{12} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 3, 3 \times 2^{m-1} + 7, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 1 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.33})$$

$$G_{13} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 4, 3 \times 2^{m-1} + 8, \dots, 3 \times 2^{m-1} \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 2, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 4, \dots, 3 \times 2^m - i' \text{ y} \\ \ell' = 3 \times 2^m + 2 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.34})$$

este conjunto está fuera de la zona de Brillouin, en un paso posterior debemos trasladarlo.

Para el subconjunto  $F_5^{(m)}$  resultan

$$G_{14} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 2, 2^m + 6, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 2 \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.35})$$

$$G_{15} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 1, 2^m + 5, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 3 \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.36})$$

$$G_{16} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 2, 2^m + 6, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 2 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 1 \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.37})$$

$$G_{17} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 2, 3 \times 2^{m-1} + 6, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 2 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 1 \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.38})$$

$$G_{18} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 2, 2^m + 6, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 2 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 1 \text{ y } \ell' = 3 \times 2^m + 2 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.39})$$

$$G_{19} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 2, 3 \times 2^{m-1} + 6, \dots, 2^{m+1} - 2 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 1 \text{ y } \ell' = 3 \times 2^m + 2 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.40})$$

los dos últimos conjunto están fuera de la zona de Brillouin, deberán ser trasladados.

En el caso del subconjunto  $F_6^{(m)}$  se tiene

$$G_{20} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 2, 2^m + 6, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 2 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 2, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 3, \dots, i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.41})$$

$$G_{21} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 1, 2^m + 5, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 3 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 2, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 4, \dots, i' - 1 \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.42})$$

$$G_{22} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 1, 2^m + 5, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 3 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 3, \dots, i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.43})$$

$$G_{23} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 2, 2^m + 6, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 2 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 3, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 5, \dots, i' \text{ y} \\ \ell' = 3 \times 2^m + 2 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.44})$$

este conjunto está fuera de la zona de Brillouin, en un paso posterior debemos trasladarlo.

Para el subconjunto  $F_7^{(m)}$  se obtiene

$$G_{24} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 2, 3 \times 2^{m-1} + 6, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 2 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 2, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 3, \dots, 3 \times 2^m - i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.45})$$

$$G_{25} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 1, 3 \times 2^{m-1} + 5, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 3 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 2, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 4, \dots, 3 \times 2^{m-1} - i' - 1 \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.46})$$

$$G_{26} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 1, 3 \times 2^{m-1} + 5, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 3 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 3, \dots, 3 \times 2^{m-1} - i' - 2 \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.47})$$

$$G_{27} = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 2, 3 \times 2^{m-1} + 6, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 2 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 3, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 5, \dots, 3 \times 2^m - i' \text{ y} \\ \ell' = 3 \times 2^m + 2 - i' - j' \end{array} \right\}, \quad (\text{B.48})$$

este conjunto está fuera de la zona de Brillouin, en un paso posterior debemos trasladarlo.

#### B.4.1 El resultado

Finalizada la operación de suma y reducción sobre los conjuntos  $F$ , debemos trasladar los puntos que caen fuera de la zona usando un vector de la red recíproca, este es un largo y complejo proceso que no reproduciremos por razones de espacio. Realizado lo anterior podemos resumir nuestros resultados. Hacemos notar que la intersección entre todos estos subconjuntos es vacía. La primer conjunto de los resultados que denotaremos  $R_1$  es el exactamente el conjunto  $G_1$ , ecuación (B.22), que tiene la forma

$$R_1 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 1, 2, \dots, 2^m \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, i' \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.49})$$

El conjunto  $R_2$  resulta de la unión de  $G_2$  y  $G_{14}$ , ecuaciones (B.23) y (B.35), y tiene una forma

$$R_2 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 2, 2^m + 4, \dots, 2^{m+1} \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + y \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.50})$$

El conjunto  $R_3$  resulta de la unión de  $G_4$ ,  $G_{16}$  y  $G_{20}$ , ecuaciones (B.25), (B.37) y (B.41), y tiene una forma

$$R_3 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 2, 2^m + 4, \dots, 3 \times 2^{m-1} \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 2, \dots, i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} + 1 - i' - j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.51})$$

El conjunto  $R_4$  resulta de la unión de  $G_9$ ,  $G_{17}$  y  $G_{24}$ , ecuaciones (B.30), (B.47) y (B.45), y tiene una forma

$$R_4 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 2, 3 \times 2^{m-2} + 4, \dots, 2^{m+1} \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i'}{2} + 1, 3 \times 2^{m-2} - \frac{i'}{2} + 2, \dots, 3 \times 2^m - i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.52})$$

El resto de los conjunto es el resultado de la unión de algunos bien definidos con una mezcla de puntos producto de las translaciones. El conjunto  $R_5$  resulta de la unión de  $G_2$ ,  $G_7$ ,  $G_{12}$  y  $G_{15}$ , ecuaciones (B.23), (B.28), (B.33) y (B.36) más vectores trasladados, y tiene una forma

$$R_5 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 2^{m+1} - 1 \text{ y} \\ j' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} \text{ y } \ell' = 1, 2, \dots, j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.53})$$



El conjunto  $R_6$  resulta de la unión de  $G_5$ ,  $G_6$ ,  $G_{21}$  y  $G_{22}$ , ecuaciones (B.26), (B.27), (B.42) y (B.43) más vectores trasladados, y tiene la forma

$$R_6 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 2^m + 1, 2^m + 3, \dots, 3 \times 2^{m-1} - 1 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 2, \dots, i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.54})$$

El conjunto  $R_7$  resulta de la unión de  $G_{10}$ ,  $G_{11}$ ,  $G_{25}$  y  $G_{26}$ , ecuaciones (B.31), (B.32), (B.46) y (B.47) más vectores trasladados, y tiene la forma

$$R_7 = \left\{ \frac{1}{2^{m+2}} (2i' - 1, 2j' - 1, 2\ell' - 1) \mid \begin{array}{l} i' = 3 \times 2^{m-1} + 1, 3 \times 2^{m-1} + 3, \dots, 2^{m+1} - 1 \text{ y} \\ j' = 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 1, 3 \times 2^{m-1} - \frac{i' - 1}{2} + 2, \dots, 3 \times 2^m - i' \text{ y} \\ \ell' = 1, 2, \dots, 3 \times 2^m + 1 - i' - j' \end{array} \right\}. \quad (\text{B.55})$$

Para todos los anteriores conjuntos los pesos relativos asociados a cada punto vienen dados por la expresión

$$\alpha(i', j', \ell') = \frac{3(1 - \delta_{i'j'}) + 3(1 - \delta_{j'\ell'}) + \delta_{i'\ell'}}{4 \times 8^m}, \quad (\text{B.56})$$

siendo el número total de elementos de  $R = \bigcup_{\mu=1}^7 R_\mu$ ,

$$|R| = \frac{2^m(2^{m+1} + 1)(2^m + 1)}{3}. \quad (\text{B.57})$$

Los conjuntos  $R_1$  a  $R_7$  corresponden exactamente a  $F_1^{(m+1)}$  a  $F_7^{(m+1)}$ , respectivamente. Por lo tanto, estos conjuntos son los subconjuntos predicho por nuestra forma general que forman el conjunto de puntos especiales de Chadi y Cohen de grado  $m+1$ . Haciendo uso de que  $m$  es arbitrario, lo anterior demuestra que nuestra fórmula genérica es equivalente al método recursivo y predice el conjunto de Chadi y Cohen para cualquier grado, también en el caso de una red fcc.

## Bibliografía

- [1] D. J. Chadi y Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [2] Los libros: G. Alefeld and J. Völk, Eds., *Hydrogen in metals*, vols. I and II, y los volúmenes 28 y 29 de *Topics in applied physics* (Springer, New York, 1978), constituyen referencias clásicas en el tema. Desarrollos posteriores a 1978 se encuentran en las publicaciones que se listan a continuación. Un resumen de los avances logrados hasta la fecha en el estudio de la difusión cuántica de intersticiales livianos se puede encontrar, por ejemplo, en M. Lagos, *Solid State Commun.* **69**, 11 (1989).
- [3] I. I. Gurevich, E. A. Maleshko, I. A. Muratova, B. A. Nikolsky, V. S. Roganov, V. I. Selivanov y B. V. Sokolov, *Phys. Lett.* **40A**, 143 (1972).
- [4] R. Kadono, J. Imazato, K. Nishiyama, K. Nagamine, T. Yamazaki, D. Richter y J. M. Welter, *Phys. Lett. A* **109**, 61 (1985).
- [5] O. Hartmann, E. Karlsson, E. Wäckelgard, R. Wäppling, D. Richter, R. Hempelmann y T. O. Niinikoski, *Phys. Rev. B* **37**, 4425 (1988). H. Wipf, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **164**, 953 (1989).
- [6] C. P. Flynn y A. M. Stoneham, *Phys. Rev. B* **1**, 3966 (1970).
- [7] A. Seeger y H. Teichler, en: *La diffusion dans les milieux condensés - théories et applications*, 19e Colloque de Métallurgie, Vol. 1, INSTN (Saclay, Francia, 1976).
- [8] E. Gorham-Bergeron, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 146 (1976).
- [9] H. Teichler, *Phys. Lett.* **64A**, 78 (1977).
- [10] T. McMullen, *Solid State Commun.* **35**, 221 (1980); T. McMullen y B. Bergersen, *Solid State Commun.* **28**, 31 (1978).
- [11] D. Emin, M. I. Baskes y W. D. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 791 (1979).
- [12] M. Lagos, *Phys. Lett.* **95A**, 47 (1983).
- [13] Jiu-Shown Shie, *Phys. Rev. B* **30**, 5566 (1984).

- [14] M. Lagos, *Solid State Commun.* **50**, 777 (1984).
- [15] M. Lagos, *Solid State Commun.* **69**, 11 (1989).
- [16] M. Lagos y H. Cerón, *Solid State Commun.* **65**, 535 (1988).
- [17] L. Miranda, P. Vargas, H. Cerón y M. Lagos, *Phys. Lett.* **131A**, 445 (1988).
- [18] H. R. Schober y A. M. Stoneham, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2307 (1988).
- [19] Ver, por ejemplo, el artículo de K. W. Kehr en la página 197 de la referencia 1.
- [20] T. Holstein, *Ann. Phys. (N.Y.)*, **8**, 343 (1959).
- [21] C. W. Clawson, K. M. Crowe, S. S. Rosenblum, S. E. Kohn, C. Y. Wang, J. L. Smith y J. H. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 114 (1983).
- [22] R. F. Kiefl, R. Kadono, J. H. Brewer, G. M. Luke, H. K. Yen, M. Celio y E. J. Ansaldo, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 792 (1989).
- [23] Una prueba formal de esto es dada en los próximos capítulos.
- [24] A. Magerl, J. J. Rush y J. M. Rowe, *Phys. Rev. B* **33**, 2093 (1986), y las referencias en él.
- [25] V. Lottner, A. Kollmar, T. Springer, W. Kress, H. Bilz & W. D. Teuchert, en **Lattice Dynamics**, editado por M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1978); N. Stump, G. Alefeld y D. Tochetti, *Solid State Commun.* **19**, 805 (1976).
- [26] J. J. Rush, A. Magerl, J. M. Rowe, J. M. Harris y J. L. Provo, *Phys. Rev. B* **24**, 4903 (1981).
- [27] Artículo de T. Springer, pág. 75 de *Hydrogen in metals I and II*, (Editado por G. Alefeld y J. Völk), Springer, Berlin (1978).
- [28] Ver por ejemplo: E. O. Wollan, J. W. Cable y W. C. Koehler, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1141 (1963); V. F. Petrunin, S. K. Dolukhanyan, M. Zemlyanov, S. V. Marchenko y P. P. Parshin, *Sov. Phys. Solid State* **23**, 1126 (1981); H. D. Carstanjen, *Phys. Stat. Sol. (a)* **59**, 11 (1980); S. T. Picraux, *Nucl. Instr. Methods* **182/183**, 413 (1981); A. L. Companion, F. Liu y D. P. Onwood, *J. Less Comm. Metals* **107**, 131 (1985).
- [29] G. Flik, Tesis de Doctorado, Universidad de Stuttgart (1983).
- [30] H. Wipf, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **164**, 953 (1989).
- [31] J. Kondo, *Physica* **125B**, 279 (1984).

- [32] K. Yamada, A. Sakurai y M. Takeshige, *Prog. Theor. Phys.* **70**, 73 (1983).
- [33] K. Yamada, *Prog. Theor. Phys.* **72**, 195 (1984).
- [34] M. Sassetti, E. Galleani d'Agliano y F. Napoli, *Physica B* **154**, 359 (1989).
- [35] M. Sassetti, P. Saracco, E. Galleani d'Agliano y F. Napoli, *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **77**, 491 (1989).
- [36] P. C. E. Stamp y C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1902 (1991).
- [37] J. Rogan y M. Lagos, *J. Phys.: Cond. Matter* **2** 5627 (1990).
- [38] Yu. Kagan y M. I. Klinger, *J. Phys. C* **7**, 2791 (1974).
- [39] P. Vargas, L. Miranda y M. Lagos, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **164**, 975 (1989).
- [40] J. Rogan y M. Lagos, *Phys. Stat. Sol. (b)* **183**, 375 (1994).
- [41] M. Lagos, R. Monreal y J. Rogan, *Phys. Stat. Sol.* **168** 341 (1991).
- [42] D. J. Chadi y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **7**, 692 (1973).
- [43] J. D. Joannopoulos y M. L. Cohen, *J. Phys. C* **6**, 1572 (1973).
- [44] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7**, 5212 (1973).
- [45] I. R. MacGillivray y C. A. Sholl, *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**, 23 (1983).
- [46] R. Collela y B. W. Batterman, *Phys. Rev. B* **1**, 3913 (1970).
- [47] B. M. Powell, P. Martel y A. D. B. Woods, *Can. J. Phys.* **55**, 1601 (1977).
- [48] A. D. B. Woods, *Phys. Rev.* **131**, A781 (1964).
- [49] R. J. Biergeneau, J. Coredes, G. Dolling y A. D. B. Woods, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 271 (1964).
- [50] A. P. Müller y B. N. Brockhouse, *Can. J. Phys.* **49**, 704 (1971).
- [51] D. H. Dutton, B. N. Brockhouse y A. P. Müller, *Can. J. Phys.* **50**, 2915 (1972).
- [52] G. Nilsson y S. Rolandson, *Phys. Rev. B* **7**, 2393 (1973).
- [53] R. I. Sharp, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 2723 (1969).
- [54] A. Weidinger y R. Peichl, *Phys. Rev. Letters* **54**, 1683 (1985).
- [55] Zh. Qi, J. Völk, R. Lässer y H. Wenzl, *J. Phys. F* **13**, 2053 (1983).

- [56] M. J. Puska y R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **59**, 5382 (1984).
- [57] D. B. Poker, G. G. Setser, A. V. Granato y H. B. Birnbaum, *Phys Rev. B* **29**, 622 (1984); y las referencias en él.
- [58] G. Bellessa, *Phys. Rev. B* **32**, 5481 (1985).
- [59] H. Schilling, M. Camani, F. N. Gygax, W. Rüegg y A. Schenck, *J. Phys. F: Met. Phys.* **12**, 875 (1982).
- [60] M. Camani, F. N. Gygax, W. Rüegg, A. Schenck y H. Schilling, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 836 (1977).
- [61] P. Vargas, L. Miranda, L. Rodriguez, M. Lagos y J. Rogan, *J. Less Comm. Metals* **172-174**, 557 (1991).
- [62] V. G. Grebinnik, I. I. Gurevich, V. A. Zhukov, A. P. Manych, E. A. Maleshko, I. A. Muratova, B. A. Nikol'skii, V. I. Selianov and V. A. Suetin, *Sov. Phys. JETP* **41**, 777 (1976).
- [63] J. J. Markham, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 956 (1959).