

UCH-FC
DOC-F
M 385

**FRAGILIZACION POR SEGREGACION DE IMPUREZAS
A BORDES DE GRANO: UN MODELO TEORICO**

Tesis
entregada a la
Facultad de Ciencias
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al Grado de
Doctor en Ciencias Físicas

por

GASTON MARTINEZ GODOY



Profesor Patrocinante: Dr. Miguel Kiwi T.

02815

Facultad de Ciencias
Universidad de Chile

I N F O R M E D E A P R O B A C I O N
T E S I S D E D O C T O R A D O

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

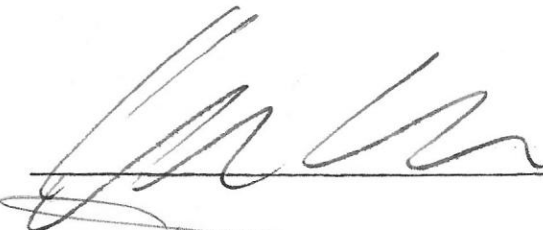
Gastón Guillermo Martínez Godoy

ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de Tesis para el grado de Doctor en Ciencias con Mención en Física en el Examen de Defensa de Tesis rendido el día 24 de Enero de 1989.

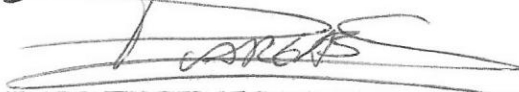
Director de Tesis
Dr. Miguel Kiwi



Comisión Informante de Tesis:
Dr. Luis Moraga



Dr. Patricio Vargas



Prof. Jaime Roessler



*A Ximenita, por su comprensión y
apoyo.*

*A mis Padres, por su preocupación
y aliento.*

*A la memoria de Jaime Ramirez,
por su Amistad.*

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que han influido positivamente en el desarrollo de este trabajo de tesis, cada una en distinta forma pero con igual interés en lograr que lo llevara a feliz término. A todas ellas voy a mis más sinceros agradecimientos.

A mis colegas del Departamento de Física de la Universidad de Tarapacá, en particular a mis amigos Profesores Edmundo Lazo y Julio Pozo con quienes pude discutir aspectos técnicos de mi trabajo.

A todos los Profesores de la Facultad de Física de la Universidad Católica, con quienes tuve el agrado de interactuar durante este último semestre gracias a una invitación de su Sr. Decano Dr. Ricardo Ramírez, la cual fue fundamental en la etapa final de mi trabajo.

A mis Profesores y Amigos del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. Al Dr. Rodrigo Ferrer, gestor del convenio con la UTA y al Prof. Jaime Rössler por sus sabios y técnicos consejos durante el desarrollo de este trabajo.

A mi Maestro y Profesor Guía Dr. Miguel Kiwi, quien me ha brindado además de su ayuda técnica en el trabajo, una constante formación como profesional en este emocionante campo de la Física.

A mis queridos Padres, quienes además de cariño, me han dado techo durante mis estancias en Santiago.

Y a quien me ha dado todo su Amor, comprensión y apoyo y quien también es el motivo de todo este esfuerzo, mi querida Esposa Ximenita.

A todos ellos... *Muchas Gracias !.*

INDICE

	pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	
1.1 Antecedentes	6
1.2 El Cristal Puro	8
1.3 El Borde de Grano	13
CAPITULO 2	
2.1 Densidades locales y estados localizados en el borde de grano	18
2.2 Oscilaciones de carga	23
2.3 Estructura electrónica	24
CAPITULO 3	
3.1 Desorden no diagonal	39
3.2 Desorden diagonal	50
CAPITULO 4	
Energías de fractura	54
CONCLUSIONES	69
APENDICE A	75
APENDICE B	78
REFERENCIAS	72

RESUMEN

Estudiamos el problema de la fragilización de metales de transición causado por impurezas segregadas a bordes de grano. Tal fenómeno es especial ya que, en general, estas impurezas forman compuestos estables con los metales de transición involucrados en el problema.

Dada la complejidad del fenómeno mencionado y la imposibilidad de resolver el problema en forma exacta, formulamos y resolvemos un modelo simplificado de borde de grano con impurezas segregadas. Este consiste en un metal con estructura cúbica simple en el cual todos los átomos de una capa paralela a uno de los ejes principales, son reemplazados por impurezas.

Hacemos uso de la simetría de traslación en la dirección paralela al borde de grano, lo que nos permite describir a los electrones del modelo mediante estados mixtos Bloch-Wannier y utilizar la aproximación de enlace fuerte para encontrar las cantidades de interés. Así planteado el problema es isomorfo al de una cadena unidimensional con una impureza. Esto nos permite encontrar las funciones de Green con técnicas conocidas. De esta forma logramos una descripción adecuada de las propiedades electrónicas en la zona afectada por la capa de impurezas.

Mediante una segunda perturbación evaluamos la energía necesaria para fracturar el cristal entre planos consecutivos paralelos al borde de grano. Obtenemos un acuerdo cualitativo para el grado de cohesión intergranular, cuando comparamos con otros cálculos modelos y con resultados experimentales.

INTRODUCCION

Existen evidencias experimentales de que la segregación de ciertas impurezas a los bordes de grano metálicos produce una disminución de la cohesión intergranular, dejando a estos bordes de grano como el camino de más baja energía para la propagación de fracturas^[1,2,3,4]. Este fenómeno, conocido como *fragilización por templado*, debido a que es el templado lo que dá movilidad a las impurezas para llegar hasta los borde de grano y luego quedarse allí, es contrario a lo esperado, puesto que en general estas impurezas forman compuestos muy estables con los metales afectados por este problema.

Desde el punto de vista de la ingeniería, este fenómeno ha concitado los esfuerzos de muchos investigadores, los que, desde hace unas dos décadas han trabajado utilizando técnicas de variados tipos en la determinación de las causas del fenómeno. Este esfuerzo ha dado buenos resultados ya que la información experimental que existe actualmente en el tema, es amplia y relevante. Lo anterior a causa de que el problema fué detectado inicialmente en los aceros comerciales. En la actualidad se conocen muy bien los elementos fragilizadores y también el papel que juegan, en la fragilización, los distintos elementos que conforman las aleaciones. Lo que falta, es saber cómo eliminar completamente este problema.

La fragilización causada por la acumulación de impurezas en los bordes de grano puede llegar a ser peligrosa, si consideramos que cuando se produce, aparece un mínimo en la curva de dureza del material para una temperatura fácilmente

alcanzable por éste^[6]. Esto puede ocurrir, por ejemplo, en una pieza de acero en pleno trabajo, con desastrosas consecuencias.

La información experimental y su análisis han sido recopiladas en gruesos volúmenes ^[6]. Sin embargo, y con el único objetivo de dar una breve fundamentación realista al desarrollo teórico que presentamos en este trabajo, entregamos a continuación, un resumen con los aspectos experimentales de mayor relevancia para el problema de fragilización.

Las impurezas con mayor capacidad fragilizadora en aceros comerciales son: Fósforo, Estaño, y Antimonio, mientras que en Níquel y sus aleaciones son el Azufre y el Arsénico. En ambos casos se ha detectado, mediante técnicas de *espectroscopía de electrones Auger*, que después de dejar la aleación durante un cierto tiempo a una temperatura entre 450 y 600 grados Celsius, la concentración de estas impurezas aumenta sustancialmente en los bordes de grano, (factores entre 10^4 y 10^5 por sobre la concentración de éstas mismas en el resto del sólido) llegando a valores que por lo general fluctúan desde un 10% y hasta un 40% .También se ha medido que esta alta concentración de impurezas, decae exponencialmente a valores del bulto a unas pocas capas atómicas contadas desde el borde de grano mismo^[7].

La presencia de Carbón en la aleación produce un aumento en la capacidad fragilizadora de algunas impurezas. Lo mismo ocurre con la presencia de metales de transición tales como el Níquel y el Cromo, ambos presente en la mayoría de los aceros^[8].

La extensión transversal de los bordes de grano es pequeña, sólo algunas capas atómicas, y en muchos casos solamente una. Este *espesor* del borde de grano, se ha determinado también mediante espectroscopía de electrones Auger^[9].

Desde el punto de vista de la teoría microscópica de sólidos, el estudio del problema planteado recién comienza. Dado que el borde de grano mismo ya significa un fuerte quiebre en la simetría traslacional del cristal, y que además se ubican en él impurezas cuya distribución espacial no se conoce, resulta claro que, cálculos realistas deberán restringirse al uso de pequeños cúmulos de átomos solamente.

Uno de los primeros cálculos *realistas* fue realizado por Briant y Messmer^[10], quienes mostraron que en todos los casos en que se agrega un impureza fuertemente fragilizadora a un cúmulo de 8 átomos metálicos, (reportan cálculos para Fe y Ni) se produce una transferencia de carga eléctrica desde los átomos metálicos hacia la impureza, dejando de esta forma con carácter heteropolar a los enlaces impureza-metal. Como consecuencia de esta transferencia queda disponible una menor cantidad de carga para los enlaces metálicos más próximos, y por lo tanto éstos se debilitarían. Es importante recalcar que los autores mencionados no calculan las energías de fractura correspondientes, cálculo que resulta necesario para una confirmación de sus conclusiones.

En esta misma línea Eberhat y Vvedensky (1987)^[11], trabajando con cúmulos de 9 átomos metálicos, establecen que la aparición de estados localizados en el borde de grano da una indicación confiable de fractura intergranular en materiales policristalinos puros. Ellos fundamentan su conclusión en la aparición de estos estados en el nivel de Fermi, lo que haría disminuir la estabilidad mecánica del borde de grano respecto del cristal perfecto. Estos autores tampoco calculan energías de fractura para comprobar su conclusión.

El más reciente de estos cálculos realistas fue reportado por Goodwin, Needs y Heine (1988)^[12], quienes utilizan una supercelda formada por 6 capas de 3 átomos

cada una para el cristal puro. Para el cristal con impurezas segregadas sustituyen uno de los átomos metálicos por una impureza. Ellos calculan las energías necesarias para fracturar entre la capa de impurezas y la metálica más próxima, y entre las capas metálicas consecutivas más cercanas a la de impurezas. Luego, comparan éstas con la energía necesaria para fracturar la supercelda sin impureza. El cálculo lo realizan para Al como metal y As y Ga como impurezas y en ambos casos encuentran que éstas refuerzan la cohesión intergranular.

Paralelo a los cálculos realistas en cúmulos finitos se han realizado algunos cálculos para modelos de borde de grano simplificados, pero infinitos^[13]. Estos, en la gran mayoría, utilizan la aproximación de enlace estrecho para describir los electrones de conducción del metal. Algunos tienen como objetivo la identificación de la estructura electrónica y de la topología más estable de bordes de grano puros, en cambio otros intentan esclarecer el problema de la fragilización al menos desde un punto de vista cualitativo. De estos últimos podemos citar un modelo unidimensional de M. Kiwi, G. Martínez y R. Ramírez (1987)^[14], quienes muestran que en una amplia zona del espacio de parámetros el borde de grano desarrolla estados localizados por debajo de la banda. Esto trae como consecuencia que la energía de fractura aumente en el borde de grano mismo, pero, disminuya entre los átomos metálicos más cercanos. Villaseñor, Urias y Morán-López (1984)^[15], utilizando un modelo unidimensional y el teorema de Hellmann-Feynman también encuentran estados localizados en una amplia zona del espacio de parámetros.

El trabajo que a continuación presentamos, es una generalización del modelo unidimensional previamente publicado^[14], pero, con mayores ambiciones que aquel. Si bien está orientado a esclarecer el problema de la fragilización, también se ha

aprovechado de estudiar el problema electrónico que genera una interface bidimensional, en un sistema tridimensional.

El modelo tridimensional, que presentamos en el primer capítulo de este trabajo, intenta tomar en cuenta las cualidades más importantes del problema planteado, es decir: la existencia de una interfase prácticamente bidimensional en un metal tridimensional (el borde de grano), la presencia de impurezas que con cierta concentración ocupan esta interfase, el grado de orden con que las impurezas se distribuyen en ésta capa, y la posibilidad de distintos tipos de enlace entre los átomos extraños y los metálicos.

CAPITULO 1

MODELO

1.1.- Antecedentes

El problema planteado en la introducción pertenece a la rama conocida como Ciencia de los Materiales. Las propiedades físicas, físico-químicas y mecánicas de los materiales son fuertemente determinadas por todo lo que aparta al material de la perfección estructural y de la pureza química, es decir, por los defectos. Desde este punto de vista, podemos decir que la Ciencia de los Materiales es la Ciencia de los defectos.

El fenómeno de la fragilización inter-granular causado por impurezas segregadas a bordes de granos, combina dos grandes clases de defectos: los bordes de grano y las impurezas. Cada uno de éstos dá origen por separado a complejos problemas. Al respecto se han realizado una gran variedad de estudios experimentales y teóricos^[16]. Estos últimos han generado un grado de avance bastante limitado en cuanto a dar respuesta a las grandes interrogantes que plantea cualquier tipo de defecto en un sólido, a saber: ¿Cuáles son las posiciones de los átomos en torno a un defecto? y ¿Qué cambios introducen éstos en la estructura electrónica del sólido?.

Los cambios en la estructura electrónica y la topología de la red, producidos por un defecto, no son independientes entre sí, sin embargo, en algunos casos se pueden estudiar por separado. Por ejemplo, una impureza sustitucional puede modificar

relativamente poco la estructura cristalina local, sin embargo, se puede esperar un fuerte cambio en la estructura electrónica en torno a ésta. En cambio, en un borde de grano es posible establecer *a priori* las posiciones que adoptarán los átomos en la zona de encuentro de dos monocristales que crecen con distintas orientaciones mediante consideraciones que no involucran a la estructura electrónica, en primera instancia. De todas formas, un estudio acabado deberá tomar en cuenta ambos aspectos a la vez.

El problema teórico de una impureza sustitucional en un cristal perfecto ha generado, genera y generará muchas publicaciones^[16], lo cual no nos debe extrañar si recordamos que, por producirse interacciones entre muchas partículas, es necesario recurrir a modelos y aproximaciones que en general son de aplicación restringida. De mayor complicación aún es el estudio de aleaciones debido a la complejidad adicional que resulta de las posibles distribuciones espaciales de los distintos componentes (grado de orden) que la forman.

Por otro lado, el estudio teórico de bordes de grano y superficies libres ha generado también muchas y variadas comunicaciones escritas^[17]. La razón de lo anterior proviene de la imposibilidad de realizar modelos generales. En cambio, deben estudiarse una variedad de casos por separado y con distintos tipos de aproximaciones.

La gran cantidad de interacciones posibles entre las partículas, hace imposible solucionar en forma exacta la ecuación de Schrodinger. Por otro lado del fuerte quiebre de simetría traslacional hace difícil el uso de técnicas para sistemas periódicos. Estas son razones valederas para pensar que cualquier cálculo que intente ser realista deberá utilizar pequeños cúmulos de átomos para modelar el borde de grano impuro. En el caso de cálculos para sistemas infinitos, éstos deberán realizarse perturbativa-

mente sobre sistemas periódicos conocidos.

Lo que presentaremos a continuación es un modelo simplificado, posible de resolver con técnicas conocidas y que presenta las características relevantes del problema real ya mencionado. Los resultados obtenidos nos permitirán discutir tendencias y algunos aspectos cualitativos del problema real; tal discusión se llevará a cabo a la luz de resultados conocidos experimentalmente y a través de la comparación con los cálculos modelos señalados en la introducción.

Nuestro modelo consiste en un metal de transición con estructura cúbica simple, en el cual una capa completa de átomos metálicos son sustituidos por ciertos átomos efectivos que simulan la presencia, en esa capa, de impurezas sustitucionales y también las distintas formas en que estas puedan enlazarse con otras impurezas o con átomos metálicos de las capas más próximas.

Una característica importante del modelo que presentamos, es que introducimos el borde de grano como una perturbación a un metal conocido. De esta forma es posible determinar alguno de los parámetros de la perturbación a partir de primeros principios.

1.2.- El Cristal Puro

Nuestro sistema no perturbado es un metal de transición infinito y con estructura cúbica simple. Estamos interesados fundamentalmente en los electrones d de cada átomo metálico, los cuales forman una banda que puede suponerse igual para todos los elementos de una serie, siendo diferente el nivel de llenado para cada elemento. Esta suposición es conocida como el modelo de banda común y esta bien sustentada por la gran similitud entre las bandas individuales de los distintos elementos^[18]. Por otro

lado, existe consenso en que los electrones d son, en gran medida, los responsables de la fuerte cohesión de los materiales de transición. Los resultados experimentales^[19] muestran una significativa correlación entre energía de cohesión y llenado de banda, prácticamente independiente de la estructura cristalina de cada elemento. Cálculos muy sencillos, utilizando la aproximación de banda común, entregan la tendencia experimental aunque no los valores medidos.

Es muy sencillo encontrar las funciones de Green para este sistema si suponemos que los orbitales d mantienen un carácter localizado en el sólido y que la banda se forma por superposición de estos, al traslaparse los estados pertenecientes a átomos primeros vecinos. Consideramos un único orbital por átomo, el que rotularemos con el vector posición de cada sitio en la red. El Hamiltoniano para los electrones de este sistema es

$$H_0 = \sum_i \epsilon_i |\vec{R}_i\rangle \langle \vec{R}_i| - \sum_i \sum_{h=1}^6 t_{i,i+h} \left\{ |\vec{R}_i\rangle \langle \vec{R}_i + \vec{P}_h| + h.c. \right\} \quad , \quad (1.1)$$

donde \vec{R} está medido respecto a un punto de la red, ϵ_i es la energía del orbital $|\vec{R}_i\rangle$, \vec{P}_h son los seis vectores a primeros vecinos y $t_{i,i+h}$ son los elementos de matriz de H_0 entre orbitales primeros vecinos. Se ha utilizado una notación excesiva en (1.1) con el único fin de una claridad posterior al introducir perturbaciones. En el caso puro $\epsilon_i = \epsilon_0$ y $t_{i,i+1} = t_{MM}$ para todo i . Podemos utilizar la simetría traslacional del cristal y definir una nueva base,

$$|\vec{K}, l\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N_x N_y}} \sum_{\vec{L}_i} e^{i\vec{K} \cdot \vec{L}_i} |\vec{R}_i\rangle \quad , \quad (1.2)$$

donde \vec{R}_i se ha descompuesto en una componente z a lo largo del eje (100) y vectores \vec{L} en el plano perpendicular a éste, es decir $\vec{R}_i = \vec{L}_i + l\hat{k}$, \vec{K} es un vector de la

primera zona de Brillouin de una red cuadrada, $\vec{K} = k_x \hat{i} + k_y \hat{j}$ y tanto k_x como k_y toman valores del intervalo $[-\frac{n\pi}{Na}, +\frac{n\pi}{Na}]$, con $n = 1, 2, 3 \dots N$, donde $N = N_x = N_y$ y a es el parámetro de red. La base definida en (1.2) es conocida como la base mixta Bloch-Wannier y se puede interpretar como funciones de onda de electrones que están deslocalizados en la dirección perpendicular al eje z comportándose como estados extendidos de Bloch en un plano, y a su vez localizados en la l -ésima capa. Reemplazando esta base mixta en (1.1) se puede llegar fácilmente a

$$H_0 = \sum_{\vec{K}} H_0(\vec{K}) \quad , \quad (1.3)$$

con

$$H_0(\vec{K}) = \sum_{l=-N}^N \left\{ (\epsilon_0 + \Lambda_{\vec{K}}) |\vec{K}, l\rangle \langle \vec{K}, l| - t_{MM} (|\vec{K}, l\rangle \langle \vec{K}, l+1| + h.c.) \right\} \quad , \quad (1.4)$$

donde

$$\Lambda_{\vec{K}} = -2t_{MM} (\cos k_x a + \cos k_y a) \quad . \quad (1.5)$$

El Hamiltoniano (1.4) es isomorfo con el de una cadena unidimensional pura, y por lo tanto las funciones de Green se pueden obtener de cualquier texto elemental [20]. Eligiendo ϵ_0 como el nivel cero de energía y tomando $N \rightarrow \infty$ tenemos

$$g_0(z, \vec{K}) \equiv g_{ll}(z, \vec{K}) = \frac{\text{sg}(E - \Lambda_{\vec{K}}/2t_{MM})}{\sqrt{z_{\vec{K}}^2 - 1}} \quad , \quad (1.6)$$

$$g_{lm}(z, \vec{K}) = \lambda^{|l-m|}(z, \vec{K}) g_0(z, \vec{K}) \quad , \quad (1.7)$$

donde,

$$\lambda(z, \vec{K}) = -z_{\vec{K}} + \text{sg}(E - \Lambda_{\vec{K}}/2t_{MM}) \sqrt{z_{\vec{K}}^2 - 1} \quad . \quad (1.8)$$

En las funciones de Green (1.6),(1.7) y (1.8) hemos puesto $z = E + i\eta$, $z_{\vec{K}} = z - \Lambda_{\vec{K}}$ y utilizamos $2t_{MM}$ como unidad de energía. Para obtener las funciones de Green en el espacio directo, basta calcular la transformada de Fourier de las anteriores. Para g_0 , por ejemplo, se tiene

$$g_0^{\vec{L}\vec{L}}(z) = \frac{1}{N_c} \sum_{\vec{K}} g_0(z, \vec{K}) \quad . \quad (1.9)$$

En la ecuación anterior N_c es el número de átomos por capa. Si tomamos el límite $N_c \rightarrow \infty$, para reproducir un cristal infinito, la suma sobre \vec{K} se transforma en

$$g_0(z) = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \iint_{1ZB} g_0(z, \vec{K}) dk_x dk_y \quad . \quad (1.10)$$

En (1.10) hemos eliminado los super-índices $\vec{L}\vec{L}$ ya que todas las cantidades que calcularemos se refieren a átomos ubicados sobre una misma recta perpendicular al plano del borde de grano. Por lo tanto, el factor exponencial en la transformada de Fourier será siempre 1.

Es fácil obtener, de esta forma, la densidad de estados electrónicos y la densidad integrada, entre otras cantidades importantes. Queremos destacar que basta modificar $\Lambda_{\vec{K}}$ para modelar una cadena, una red cuadrada o una red cúbica, esto es

$$\Lambda_{\vec{K}} = -2t_{MM} (\cos k_x a + \cos k_y a) \quad , \quad (1.11a)$$

para la red cúbica simple,

$$\Lambda_{\vec{K}} = -2t_{MM} (\cos k_x a) \quad , \quad (1.11b)$$

para una red cuadrada y

$$\Lambda_{\vec{K}} = 0 \quad , \quad (1.11c)$$

para una cadena lineal.

De esta forma el formalismo que hemos desarrollado es sencillo de aplicar a distintas dimensiones (en redes cuadradas).

La integral sobre la primera zona de Brillouin es en general difícil de realizar debido a las singularidades de las funciones de Green en el espacio recíproco (ver ecuación 1.6). Hemos realizado una adaptación al método de Cuningham^[21] para realizar estas integrales. Tal método consiste en la elección de puntos de alta simetría en la zona de Brillouin bi-dimensional, los cuales son los más eficientes para obtener buenas aproximaciones de los promedios de funciones periódicas sobre dicha zona. En todo caso, es necesario utilizar un número distinto de puntos según la mayor o menor suavidad de la función a promediar.

1.3 El Borde De Grano

Tal como fue planteado en 1.1, el borde de grano es modelado como una perturbación $V_{bg}(\vec{K})$ al Hamiltoniano (1.4). Acá es bueno hacer notar que tal perturbación la suponemos periódica en la capa que simulará el borde de grano, lo que permite introducirla directamente al Hamiltoniano \vec{K} -dependiente. Utilizando la base mixta de Bloch-Wannier ya definida en la ecuación (1.2), la perturbación se escribe como

$$V_{bg}(\vec{K}) = \tilde{\epsilon}_I(\vec{K})|\vec{K}, 0\rangle\langle\vec{K}, 0| + \Delta t_1 \left(|\vec{K}, 0\rangle\langle\vec{K}, 1| + |\vec{K}, 0\rangle\langle\vec{K}, -1| + h.c. \right) , \quad (1.12)$$

donde $\Delta t_1 \equiv (1 - t_{IM}/t_{MM})/2$ y

$$\tilde{\epsilon}_I(\vec{K}) \equiv \epsilon_I - \frac{\Lambda_{\vec{K}}}{2t_{MM}} \left(1 - \frac{t_{II}}{t_{MM}} \right) . \quad (1.13)$$

Al sumar esta perturbación al Hamiltoniano del sistema inicial puro obtenemos

$$H(\vec{K}) = H_0(\vec{K}) + V_{bg}(\vec{K}) , \quad (1.14)$$

de tal forma que, el primer término de (1.12) cambia la energía del orbital metálico por la de un nuevo orbital efectivo, ϵ_I , y cambia también las integrales no diagonales entre los nuevos orbitales primeros vecinos y entre éstos y sus primeros vecinos metálicos por t_{II} y t_{IM} respectivamente. Según la notación de (1.12), el borde de grano ocupará la capa rotulada con $l = 0$. Cabe hacer notar que estos orbitales efectivos forman una banda bi-dimensional en el borde de grano, y por lo tanto t_{II} y ϵ_I pueden pensarse también como parámetros que regulan el ancho y el centro de esta banda



bi-dimensional, respectivamente. De igual forma t_{IM} regula la hibridización de ésta con las bandas metálicas vecinas. Teniendo en cuenta lo anterior podemos dar valores a estos parámetros que reproduzcan distintas situaciones físicas en el borde de grano, las que serán discutidas más adelante.

Para encontrar las funciones de Green del sistema perturbado hemos utilizado un método recientemente desarrollado por nosotros para sistemas unidimensionales (se presenta en el apéndice A). Estas resultan ser

$$G_{00}(z, \vec{K}) = \frac{1}{(z_{\vec{K}} + t_1^2 \lambda(z, \vec{K}) - \tilde{\epsilon}_I)} \quad , \quad (1.15)$$

$$G_{0m}(z, \vec{K}) = \lambda^{|m|} t_1 G_{00} \quad , \quad (1.16)$$

$$G_{mm}(z, \vec{K}) = g_0 (1 - \lambda^{|2m|}) + t_1^2 \lambda^{|2m|} G_{00} \quad , \quad (1.17)$$

y

$$G_{m,m+1}(z, \vec{K}) = \lambda G_{mm} \quad , \quad (1.18)$$

para $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. En las expresiones anteriores $t_1 \equiv t_{IM}/t_{MM}$.

A partir de las expresiones (1.15) a (1.18) es posible obtener las densidades locales de estados electrónicos para átomos pertenecientes al borde de grano y también para átomos de las capas metálicas. Podemos, por lo tanto, conocer la cantidad de estados ocupados en cada sitio, es decir, la carga eléctrica por sitio. Todo lo anterior dependerá, obviamente, de los parámetros de la perturbación, los cuales tienen amplios rangos de variación. Sin embargo, existe una primera condición que debe cumplirse al agregar la perturbación al sistema puro y ésta es que debe mantenerse

la neutralidad global de carga antes y después de aplicada la perturbación. La neutralidad del sistema inicial está asegurada mediante la adecuada elección del nivel de Fermi, E_F ; éste debe cumplir la ecuación de consistencia

$$10 \int_{-\infty}^{E_F} \rho^0(E) dE = Z_M \quad , \quad (1.19)$$

donde Z_M es el número de electrones d por átomo y $\rho^0(E)$ es la densidad local de estados en un sitio cualquiera del cristal puro. El factor 10 proviene de la degeneración de spin y de que estamos asumiendo la misma banda para los cinco orbitales d . Al introducir la perturbación (1.12) se produce una diferencia en el número total de estados ocupados debido a la deformación local de las bandas en las capas más afectadas por la perturbación, las que ahora tendrán ocupación distinta y en general oscilante, respecto a la ocupación de un sitio alejado del borde de grano. Tales oscilaciones son esperadas en los metales debido al re-arreglo de la densidad electrónica, particularmente en el sitio perturbado. Si bien localmente es esperable cierta transferencia de carga el sistema debe permanecer globalmente neutro. Esto se consigue exigiendo que

$$10 \int_{-\infty}^{E_F} \Delta D(E) dE = \Delta Z \quad , \quad (1.20)$$

donde, $\Delta D(E)$ es la diferencia entre las densidades globales del sistema perturbado y el sistema puro, ΔZ es la diferencia en el número de estados ocupados (número de electrones) producida por la perturbación. La ecuación (1.20) es conocida como la regla de suma de Friedel y no establece otra cosa que la conservación de la carga eléctrica.

La densidad global de estados para el sistema puro es fácil de calcular debido a la total equivalencia entre todos los sitios del cristal, no así la del sistema perturbado.

Sin embargo, la diferencia entre ambas se obtiene con relativa facilidad a partir de la ecuación de Dyson^[22] para el Greeniano perturbado (ver apéndice B). Teniendo en consideración lo expuesto en el apéndice B, la ecuación (1.20) puede escribirse como

$$-\frac{1}{\pi}\eta_{bg}(E_F, t_{IM}, t_{II}, \epsilon_I) = \frac{\Delta Z}{10} \quad , \quad (1.21)$$

donde η_{bg} es el desfase producido por el borde de grano. Dado que hemos mantenido la simetría traslacional paralela al borde de grano, es posible obtener el lado izquierdo de (1.21) como el promedio sobre la primera zona de Brillouin cuadrada, del desfase \vec{K} -dependiente

$$\eta_{bg}(E_F, \vec{K}, t_{IM}, t_{II}, \epsilon_I) = \arg \det(1 - V_{bg} g_0) \quad , \quad (1.22)$$

donde V_{bg} y g_0 son matrices asociadas a la perturbación y a las funciones de Green del cristal puro, respectivamente. Dado que la perturbación actúa directamente sobre tres capas, estas matrices son de dimensión 3×3 . Un cálculo directo nos lleva a

$$\eta_{bg}(z, \vec{K}, t_{IM}, t_{II}, \epsilon_I) = \arg [(z_{\vec{K}} + t_1^2 \lambda - \tilde{\epsilon}_I) g_0] \quad . \quad (1.23)$$

Dado que E_F queda determinado por Z_M , (el número de electrones d del metal puro), quedan tres parámetros que se pueden variar para que se cumpla autoconsistentemente la ecuación (1.21). Puesto que ϵ_I es la energía del orbital efectivo de los átomos del borde de grano, y puesto que se espera un apantallamiento del potencial creado por éstos, es que hemos decidido utilizar este ϵ_I como parámetro autoconsistente de la ecuación (1.21). La hipótesis anterior ha sido empleado con cierto éxito por otros investigadores en estudios *tight-binding* de efectos de impurezas en metales de transición^[23].

variaremos intentando modelar distintos grados de hibridización entre orbitales de impurezas entre sí y entre éstos y orbitales metálicos. Los efectos de variar estos parámetros sobre las propiedades electrónicas del borde de grano y su vecindad, serán presentados en los siguientes capítulos.

CAPITULO 2

2.1 Densidades locales y estados localizados en el borde de grano.

La densidad de estados electrónicos proyectada sobre un átomo perteneciente a la l -ésima capa de nuestro cristal permite conocer la densidad local de estados, DLE, en tal sitio. Esta resulta ser

$$\rho_l(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ll}(E + i0^+) \quad , \quad (2.1)$$

donde las funciones de Green $G_{ll}(z)$ son las transformadas de Fourier de las correspondientes funciones de Green \vec{K} -dependientes (15) y (17) del capítulo anterior. De la misma forma podemos obtener la DLE para un átomo metálico cualquiera, la que llamaremos $\rho_0(E)$. Esta es conocida^[24], posee bordes de banda en $E = \pm 6t_{MM}$ y singularidades de Van Hove en $E = \pm 2t_{MM}$.

Al perturbar el sistema puro mediante 1.12, la densidad de estados cambiará principalmente en el borde de grano mismo y en menor medida en las capas vecinas a éste. La magnitud del cambio y el número de capas afectadas dependerá de los parámetros que lo caracterizan. Especial interés reviste el caso en que aparecen estados localizados en el borde de grano, tales estados forman, en general, bandas bidimensionales, las que se superponen con la banda de estados totalmente extendidos.

El cálculo que presentamos a continuación tiene dos objetivos: primero, mostrar como aparecen estas bandas de estados localizados y segundo, obtener expresiones

que permiten reducir en buena medida (aproximadamente un factor 4) el tiempo computacional necesario para evaluar las distintas cantidades que deben sumarse sobre la primera zona de Brillouin de una red cuadrada.

Los estados localizados para cada \vec{K} están dados por los polos de la función de Green respectiva, en el caso del borde de grano debemos utilizar la ecuación (1.15). Los polos de G_{00} deben cumplir

$$z_{\vec{K}}^L + t_1^2 \lambda(z_{\vec{K}}^L) - \tilde{\epsilon}_I(\vec{K}) = 0 \quad , \quad (2.2)$$

cuyas soluciones son

$$z_{\vec{K}}^L = -\tilde{\epsilon}_I w \pm \sqrt{\tilde{\epsilon}_I^2 w^2 + \frac{t_1^4 + \tilde{\epsilon}_I^2}{2t_1^2 - 1}} \quad , \quad (2.3a)$$

donde se ha definido

$$w \equiv \frac{1 - t_1^2}{2t_1^2 - 1} \quad , \quad (2.3b)$$

y ya que los polos están en el eje real, podemos adoptar la definición $z_{\vec{K}}^L \equiv E_{\vec{K}}^L$, para estas energías, los que en principio dependen de \vec{K} .

Para elegir las soluciones físicamente correctas utilizamos un método gráfico, ya que la parte real de la función de Green es bivaluada fuera de la banda de estados extendidos. En la figura 2.1 se muestra tal método, el que consiste en superponer la recta $\tilde{\epsilon}_I/t_1^2 + (1 - t_1^{-2})z_{\vec{K}}$ con la parábola $\pm\sqrt{z_{\vec{K}}^2 - 1}$, que se ha elegido con el signo negativo para $z_{\vec{K}} < 0$ y positivo para $z_{\vec{K}} > 0$, con el fin de que la función de Green sea bien comportada en infinito.

Por otro lado, la banda de estados extendidos esta dada por el dominio donde $\text{Im}G_{00} \neq 0$; esto es, $-1 < E_{\vec{K}} < +1$, para \vec{K} fijo.

La densidad de estados para el estado localizado está dada por el residuo de la función de Green en dicho polo, esto es, para \vec{K} fijo

$$\rho(E_{\vec{K}}^L) = \text{Res} \left\{ G_{00}(E_{\vec{K}}^L) \right\} = \left[\frac{1}{1 + t_1^2 \frac{d\lambda}{dE_{\vec{K}}}} \right]_{E_{\vec{K}} = E_{\vec{K}}^L} \quad (2.4)$$

de la definición de $\lambda(z_{\vec{K}})$, ecuación (8), se obtiene

$$\frac{d\lambda}{dz_{\vec{K}}} = -\lambda g_0 \quad , \quad (2.5)$$

lo que lleva a

$$\rho(E_{\vec{K}}^L) = \frac{\sqrt{(E_{\vec{K}}^L)^2 - 1}}{(1 - t_1^2) \sqrt{(E_{\vec{K}}^L)^2 - 1} + t_1^2 E_{\vec{K}}^L} \quad (2.6)$$

Utilizando (2.2) se llega a

$$\rho(E_{\vec{K}}^L) = \frac{\sqrt{(E_{\vec{K}}^L)^2 - 1}}{\tilde{\epsilon}_I - E_{\vec{K}}^L + \sqrt{(E_{\vec{K}}^L)^2 - 1}} \quad (2.7)$$

Por lo tanto, la densidad local de estados en el b-g esta dada por

$$\rho_0(E_{\vec{K}}) = \rho(E_{\vec{K}}^L) \delta(E_{\vec{K}} - E_{\vec{K}}^L) + \rho_0^{\text{banda}}(E_{\vec{K}}) \quad , \quad (2.8)$$

donde $\rho_0^{\text{banda}}(E_{\vec{K}})$ es la DLE de los estados totalmente extendidos. Integrando (2.8) sobre la primera zona de Brillouin, se obtiene,

$$\rho_0(E) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \iint_{1ZB} \rho(E_{\vec{K}}^L) \delta(E_{\vec{K}} - E_{\vec{K}}^L) dk_x dk_y + \rho_0^{\text{banda}}(E) \quad (2.9)$$

En el caso $t_{II} = t_{MM}$, $E_{\vec{K}}^L$ no depende de \vec{K} (ver ec. 2.3 y 1.13) y por lo tanto

$$\rho_0(E) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \rho(E^L) \iint_{1ZB} \delta(E_{\vec{K}} - E^L) dk_x dk_y + \rho_0^{\text{banda}}(E) \quad , \quad (2.10)$$

donde el primer término del lado derecho no es otra cosa que la

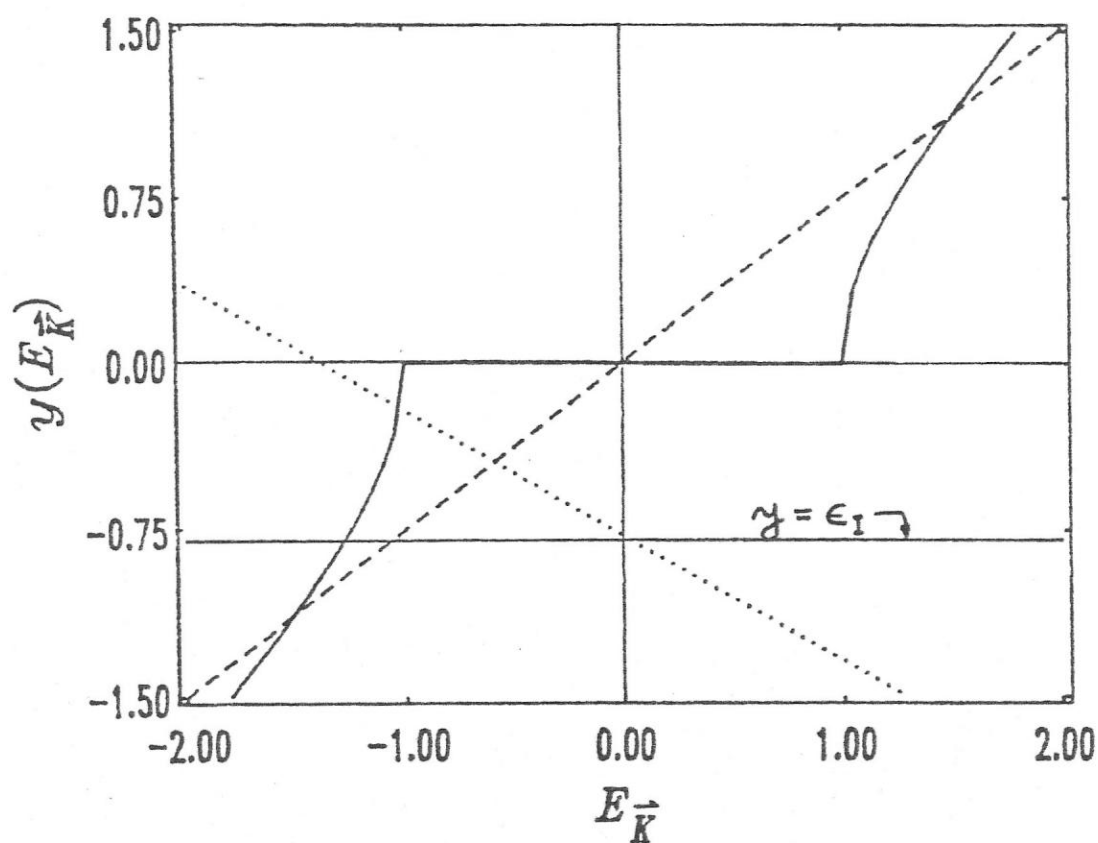


Figura 2.1: Método gráfico para encontrar los polos $G_{00}(z, \vec{K})$. La curva continua

es la función $\sqrt{E_{\vec{K}}^2 - 1}$; las rectas corresponden a $\tilde{\epsilon}_I/t_1^2 + (1 - t_1^{-2})E_{\vec{K}}$ con

---: $\epsilon_I = 0.0, t_{II} = t_{MM}, t_{IM} = 2t_{MM}$,

.....: $\epsilon_I = 0.2, t_{II} = t_{MM}, t_{IM} = t_{MM}/2$,

—: $\epsilon_I = -0.8, t_{II} = t_{IM} = t_{MM}$

densidad 2-D de una red cuadrada centrada en E^L y multiplicada por el residuo de la función de Green en tal polo. En el caso en que $t_{II} \neq t_{MM}$ esta banda de estados localizados se deforma y cambia de ancho. En la figura 2.2 mostramos un gráfico de la densidad local en el b-g donde se aprecia el carácter 2-D de la banda de estados localizados.

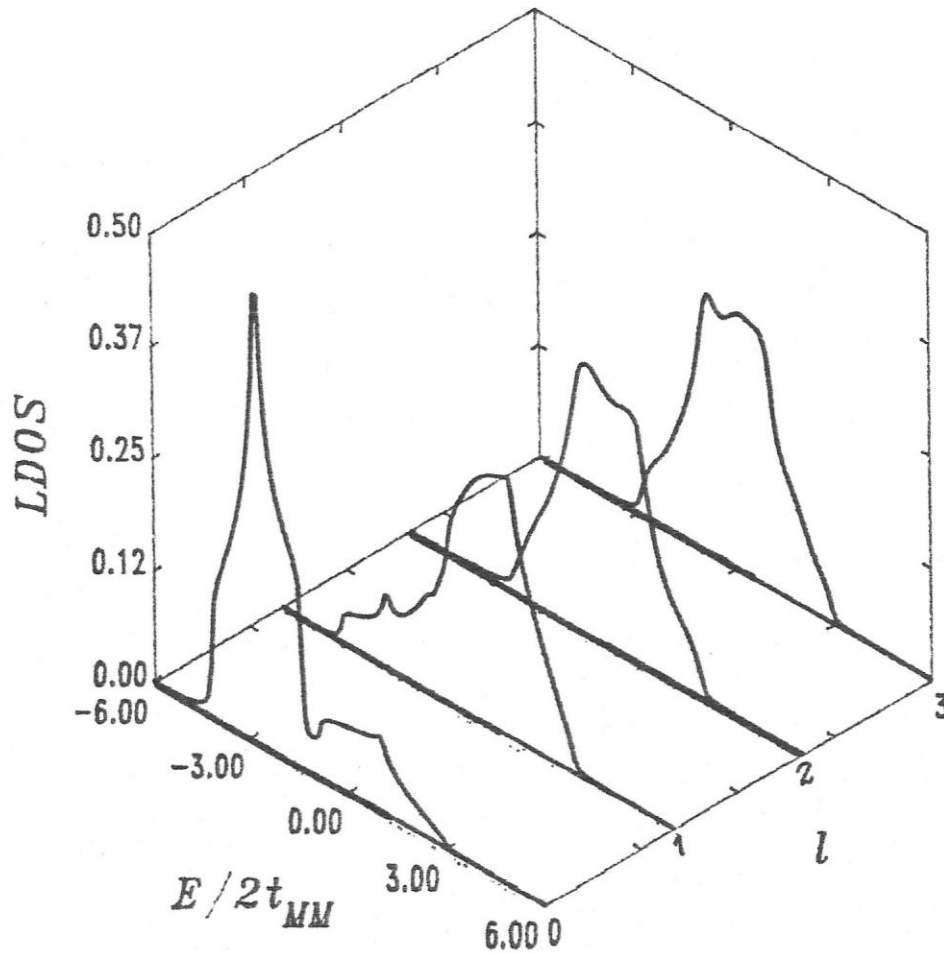


Figura 2.2: Densidad local de estados electrónicos para átomos pertenecientes a la capa l . Se puede apreciar el carácter bi-dimensional de la banda de estados localizados en el borde de grano (capa 0). Acá $t_{IM} = 2.0$, $t_{II} = 0.6$, $\epsilon_I = -2.0$.

2.2 Oscilaciones de carga en el b-g

Debido a la deformación de las densidades locales y a la aparición de estados localizados, la carga electrónica por átomo sufre desviaciones respecto a la neutralidad local. Tales desviaciones son en general oscilatorias y responden a la presencia de impurezas que modifican localmente el potencial eléctrico que ven los electrones de conducción; éstos tratarán de apantallar este potencial produciéndose oscilaciones en la densidad electrónica^[25]. Para cuantificarlas definimos la siguiente diferencia:

$$\Delta n_l \equiv n_l - Z_\alpha \quad , \quad (2.11)$$

donde n_l es la ocupación electrónica del orbital para un átomo de la capa l ,

$$n_l = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_l(E) dE \quad , \quad (2.12)$$

$\alpha = I$ si $l = 0$ y $\alpha = M$ en otro caso.

La diferencia (2.11) identifica el exceso o déficit de carga por átomo para la capa l (se ha omitido la carga del electrón). Z_M es la ocupación del orbital de un átomo metálico en el sistema puro, por lo tanto se obtiene de la ecuación (1.19), y Z_I identifica la ocupación electrónica en el borde de grano. Para esta última ocuparemos el siguiente modelo:

$$Z_I = Z_M + x(n_I - Z_M) \quad (2.13)$$

donde n_I es el número de electrones que cada impureza aporta a la banda de conducción.

En (2.13) estamos suponiendo que en el borde de grano se estabiliza una aleación binaria bi-dimensional $M_{1-x}I_x$ donde M=Metal de transición e I=Impureza. También suponemos que las impurezas son sustitucionales, es decir, por cada impureza eliminamos un átomo metálico del borde de grano.

Dado el carácter local de la perturbación podemos suponer que el nivel de Fermi del sistema total (tri-dimensional) se mantiene constante. El centro de la banda bi-dimensional del borde de grano será modificado hasta que se cumpla la regla de suma de Friedel (ecuación 1.20). Cuando esto ocurra esta banda contendrá aproximadamente Z_I electrones. Decimos aproximadamente ya que se desarrollarán las oscilaciones de carga dadas por la ecuación (2.11). Globalmente el sistema permanecerá neutro gracias a la determinación de ϵ_I en forma autoconsistente.

El modelo anterior supone un enlace preponderantemente metálico entre las impurezas y los átomos del sistema puro, es decir, las impurezas aportan todos sus electrones de valencia a la banda de conducción del metal puro. Puesto que en general ϵ_I toma valores distintos de cero, es probable que se desarrollen estados localizados en el borde de grano. Estos estados forman bandas bi-dimensionales tal como se discutió en (2.1). Para lograr estados totalmente localizados, debemos exigir $t_{II} \rightarrow 0$ quitándole, de esta forma, movilidad a los electrones en la dirección paralela al borde de grano. En todo caso, estos estados localizados tienen ocupación distinta según los parámetros utilizados. Una completa discusión acerca de este modelo y sus resultados se presenta al final de este capítulo.

2.3 Estructura Electrónica del Borde de Grano

Presentamos a continuación algunos resultados que consideramos importantes, puesto que muestran las características electrónicas que se desarrollan en el borde de grano y las capas metálicas vecinas para distintos valores de los parámetros del Hamiltoniano perturbado.

Para empezar suponemos $t_{II} = t_{IM} = t_{MM}$, es decir, el borde de grano queda

caracterizado solamente por el valor del parámetro autoconsistente ϵ_I , el cual, debe cumplir la ecuación (1.20) para Z_M y Z_I dados. Para Z_I se utiliza el modelo (2.13).

En la figura 2.3, se muestran los valores de ϵ_I *versus* el número de electrones d del metal, Z_M para distintos valores de n_I ($n_I=2,3,4,5$ y 6) y para una concentración de impurezas del 30% ($x=0.3$) en el borde de grano. Este valor para la concentración lo mantenemos fijo para todos los calculos que presentamos en este trabajo. Podemos destacar que los valores de ϵ_I se mantienen acotados, aún para valores grandes de $|Z_M - n_I|$ a diferencia de lo que ocurre en el caso de una impureza en un metal de transición fcc, para el cual Dejonqueres y Spanjard^[26] encuentran que ϵ_I diverge cuando $|Z_M - n_I| > 4$. Tal divergencia les lleva a transferencias de carga que también divergen cuando la diferencia entre las valencias del metal y de la impureza es apreciable.

En nuestro caso el parámetro ϵ_I mueve el centro de toda una banda bi-dimensional y por lo tanto, modifica notoriamente a la DLE en el borde de grano, lo que permite entonces que variaciones pequeñas de ϵ_I redunden en un aumento o disminución de los estados ocupados en esa zona. En cambio, en el tratamiento de una impureza de Desjonqueres et al, ϵ_I representa el nivel de un sólo orbital que está en una red fcc. En esta red cada átomo posee alta coordinación, lo cual lo conecta bastante con el resto del cristal. Al no permitir variación en el hopping de esta impureza con sus primeros vecinos, se hace difícil mover en forma adecuada la DLE en la impureza para cambiar la capacidad de la porción ocupada de ésta.

Los valores de ϵ_I que entregamos en la figura 2.3, muestran una tendencia cualitativamente correcta. Si la impureza aporta más carga que los átomos metálicos, ϵ_I resulta menor que ϵ_0 (que hemos fijado en cero). De esta forma los sitios de

impureza resultan atractivos para los electrones. En el caso contrario, es decir si la impureza aporta menos carga que los átomos metálicos, ϵ_I se hace repulsivo para los electrones en tal sitio. En cuanto a la magnitud de ϵ_I , podemos apreciar que para Z_M entre 2 y 8 electrones, ésta se mantiene por bajo 0.5, en nuestras unidades esto equivale a 1/12 del ancho de la banda del metal puro, lo cual es bastante adecuado si consideramos que la diferencia de energía entre un orbital $3d$ en el Fe y uno $3p$ en el P es aproximadamente medio ancho de banda del Fe.

En las figuras 2.4a y 2.4b mostramos los valores del exceso o déficit de carga por átomo de la capa l , Δn_l , versus Z_M calculados mediante (2.11). Las principales características de estas transferencias de carga son la alternación en el signo capa a capa y el decaimiento de ésta prácticamente a cero al alejarse unas 3 capas del borde de grano. La magnitud de estas oscilaciones de carga es en general menor que el 5% y presentan una estructura que depende de n_I . Es así que existen rangos de valores de Z_M para los cuales, el borde de grano atrapa carga y otros en que la repele. Estos rangos cambian si cambia n_I . Si consideramos por ejemplo, $Z_M = 5$, notamos que para impurezas con $n_I = 5$ no existe transferencia de carga, en cambio con $n_I = 2$, se produce una significativa transferencia desde el borde de grano y desde la capa metálica número 2, hacia la capa metálica número 1.

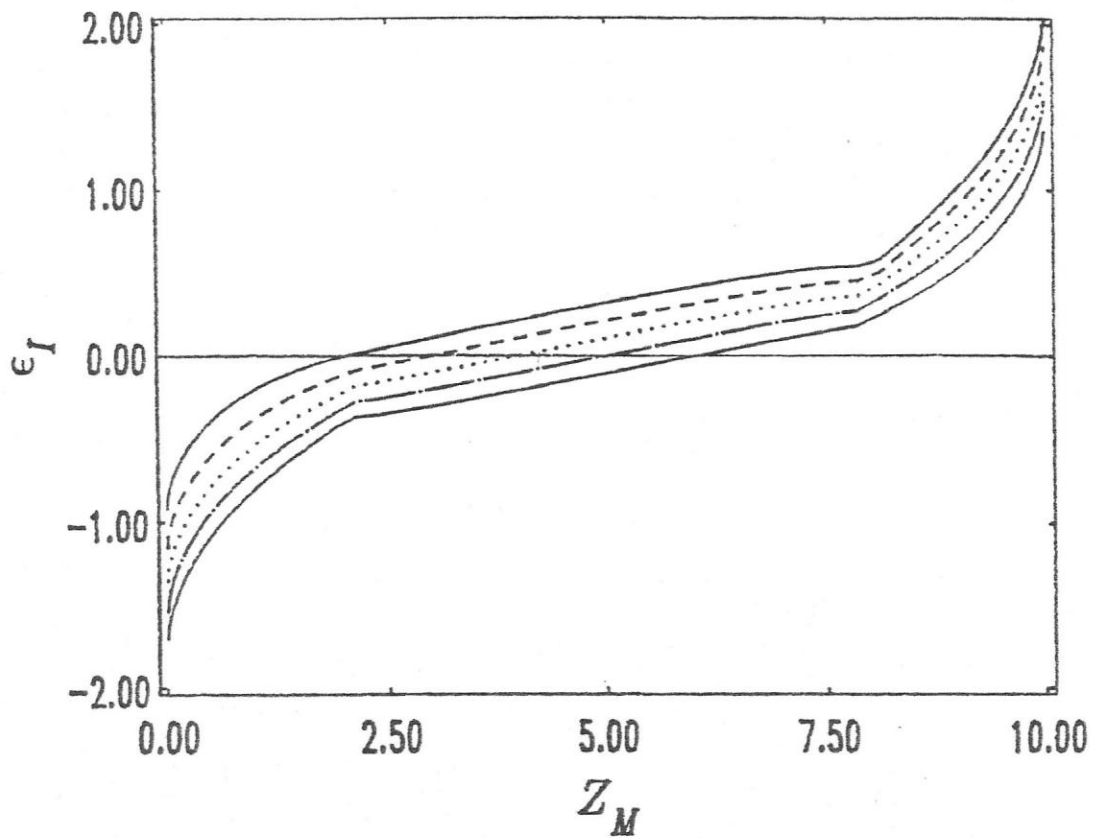


Figura 2.3: Energía por sitio autoconsistente para los átomos de borde de grano, ϵ_I , versus ocupación de la banda d del metal puro, Z_M . Para todas las curvas $t_{II} = t_{MM} = t_{IM}$. La curva continua de arriba corresponde a $n_I = 2$, las demás en orden hacia abajo a $n_I = 3, 4, 5$ y 6.

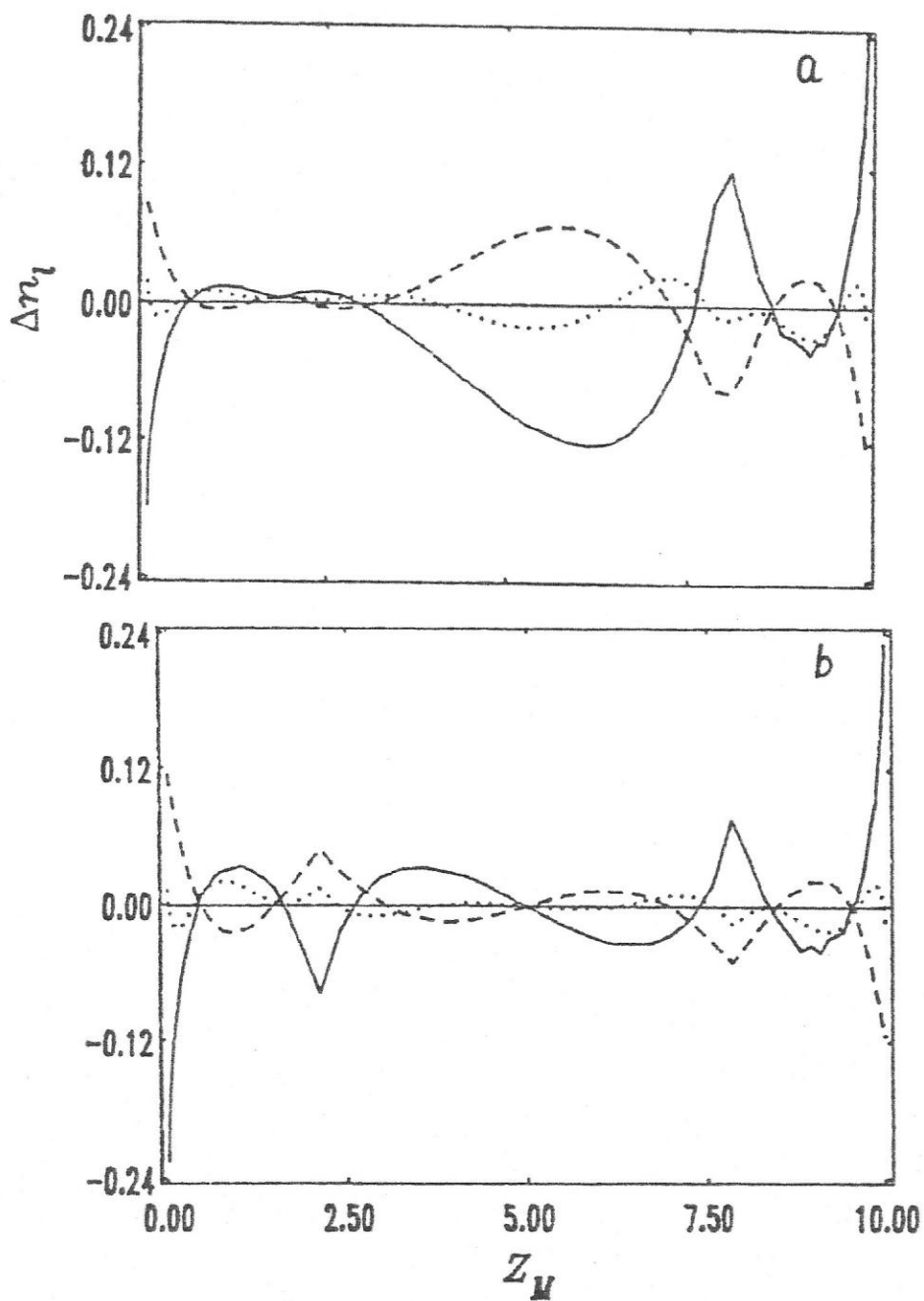


Figura 2.4: Exceso o déficit de carga para un átomo de la capa l , Δn_l , versus Z_M . La curva continua es para $l = 0$, la segmentada para $l = 1$ y la de puntos para $l = 2$. Los demás parámetros igual que en la figura anterior. El panel a corresponde a $n_l = 2$ y el b a $n_l = 5$.

Para $Z_M > 7$, es decir para metales con banda casi llena, los efectos debidos a distintos n_I (distintas impurezas) son prácticamente iguales. Importante de destacar es una zona alrededor de $Z_M = 8$ electrones, en la cual el borde de grano atrapa bastante carga a expensas de las capas metálicas 1 y 2. Esto ocurre para todos los n_I utilizados.

En las figuras 2.5a y 2.5b mostramos las DLE para los casos mencionados, $Z_M = 5$ con $n_I = 2$ y $Z_M = 8$ con $n_I = 2$. Vemos que para $Z_M = 8$ a la DLE del borde de grano le aparecen un peak por debajo del nivel de Fermi ($E_F = 1.9$) y por sobre éste si $Z_M = 5$ ($E_F = 0.0$). Por lo tanto para el primer caso esperamos mayor cohesión intergranular. Tal conjetura se comprueba al calcular las energías de fractura en el capítulo 4.

Modificamos ahora la integral de hopping, t_{IM} , entre el orbital efectivo del borde de grano y el orbital metálico de la capa vecina más próxima. Al aumentarlo respecto a t_{MM} (ver figura 2.6), encontramos que la pendiente de ϵ_I versus Z_M está invertida respecto al caso $t_{IM} = t_{MM}$, de tal forma que ahora ϵ_I se hace positivo para valores bajos de Z_M y viceversa. Lo anterior es causado por el ensanchamiento de la DLE del borde de grano, la cual posee ahora bandas de estados localizados, como las comentadas en 2.1 (ver figura 2.8).

La transferencia de carga en este caso, ver figura 2.7a y 2.7b, muestra dos rangos de Z_M separados por un valor $Z_{M,C}$. Para éstos se cumple que $\Delta n_0 < 0$ si $Z_M < Z_{M,C}$, y $\Delta n_0 > 0$ si $Z_M > Z_{M,C}$. Para Δn_1 ocurre exactamente lo contrario.

El valor $Z_{M,C}$ depende de la valencia de la impureza si t_{II} y t_{IM} se mantienen fijos. Para $n_I = 5$, $Z_{M,C} = 5$ y para $n_I < 5$, $Z_{M,C} > 5$, es decir, para impurezas de valencia menores que 5 aparece todo un rango de metales de transición, con más

de la mitad de la banda llena, que atrapan carga en el borde de grano a expensas de las capas metálicas vecinas. Para metales de transición con menos de la mitad de la banda llena, el efecto será el contrario.

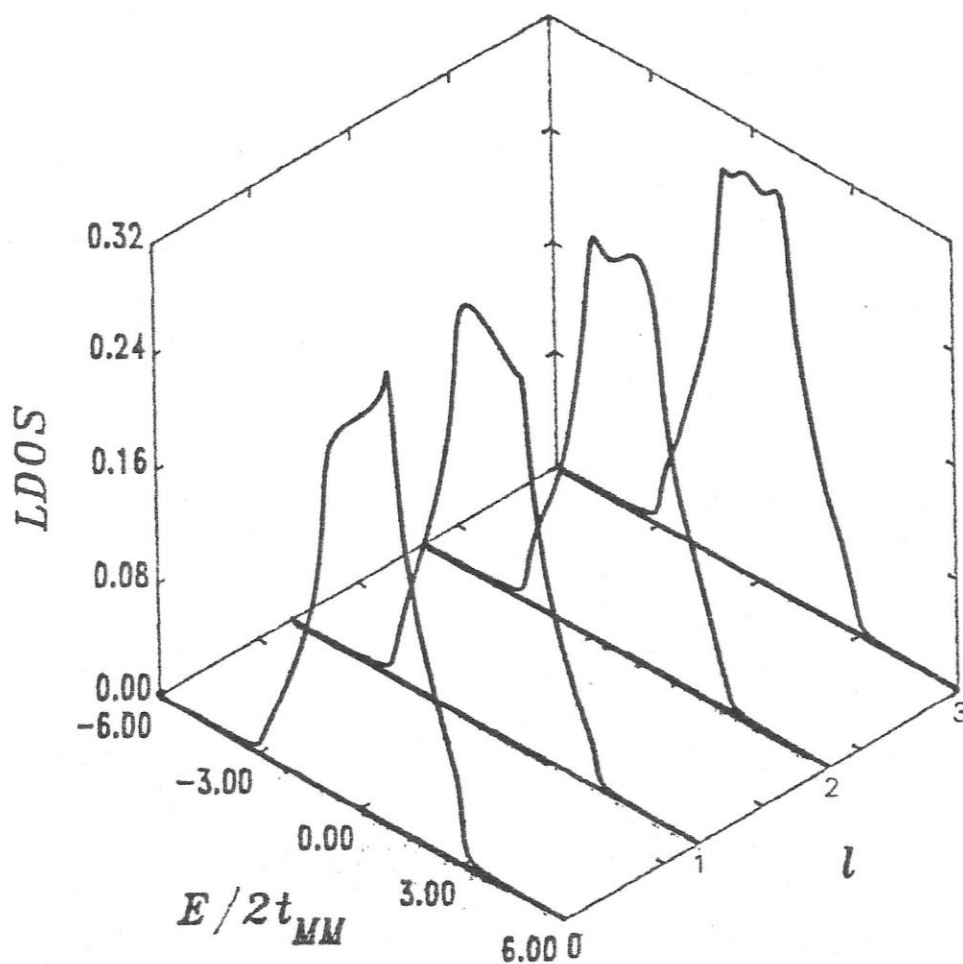


Figura 2.5a: DLE para átomos de la capa l . Acá $z_M = 5.0$ y $n_I = 2$, lo que corresponde a un nivel de Fermi en $E=0.0$. Los demás parámetros se mantienen igual que en la figura anterior.

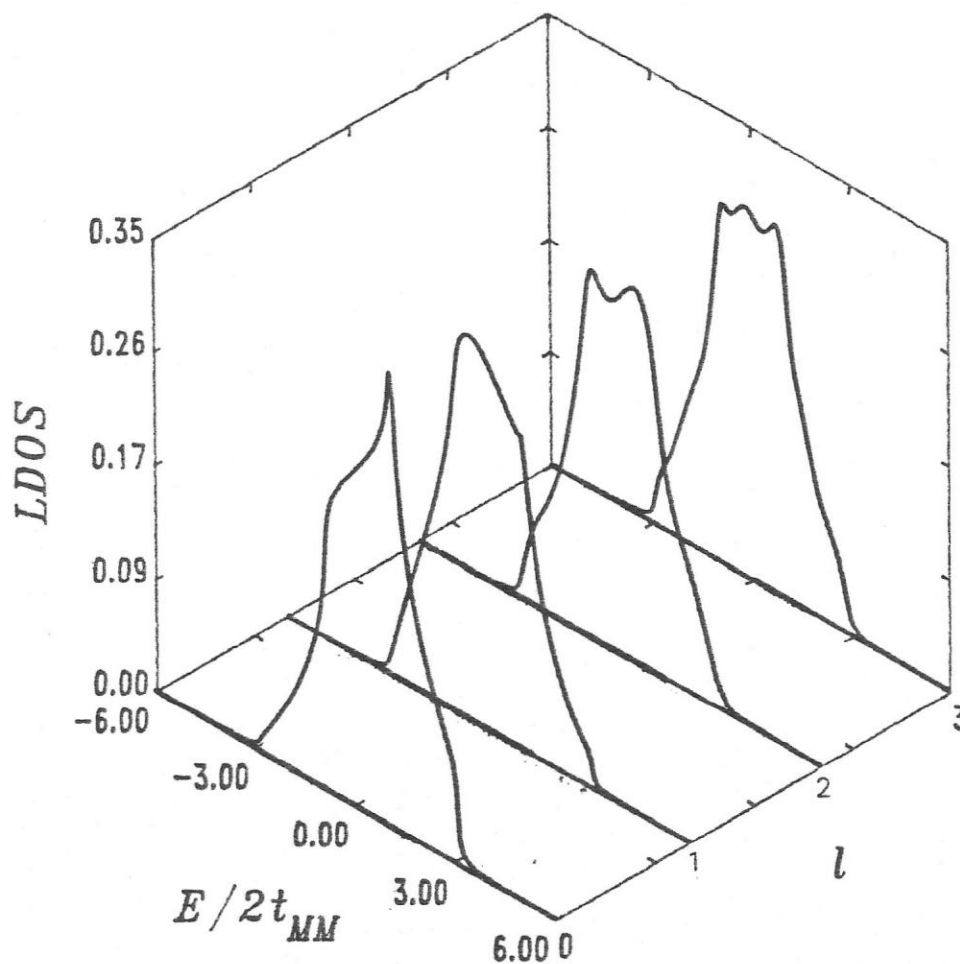


Figura 2.5b: DLE para átomos de la capa l . Acá $z_M = 8.0$ y $n_I = 2$, lo que corresponde a un nivel de Fermi en $E=1.9$. Los demás parámetros se mantienen igual que en la figura anterior.

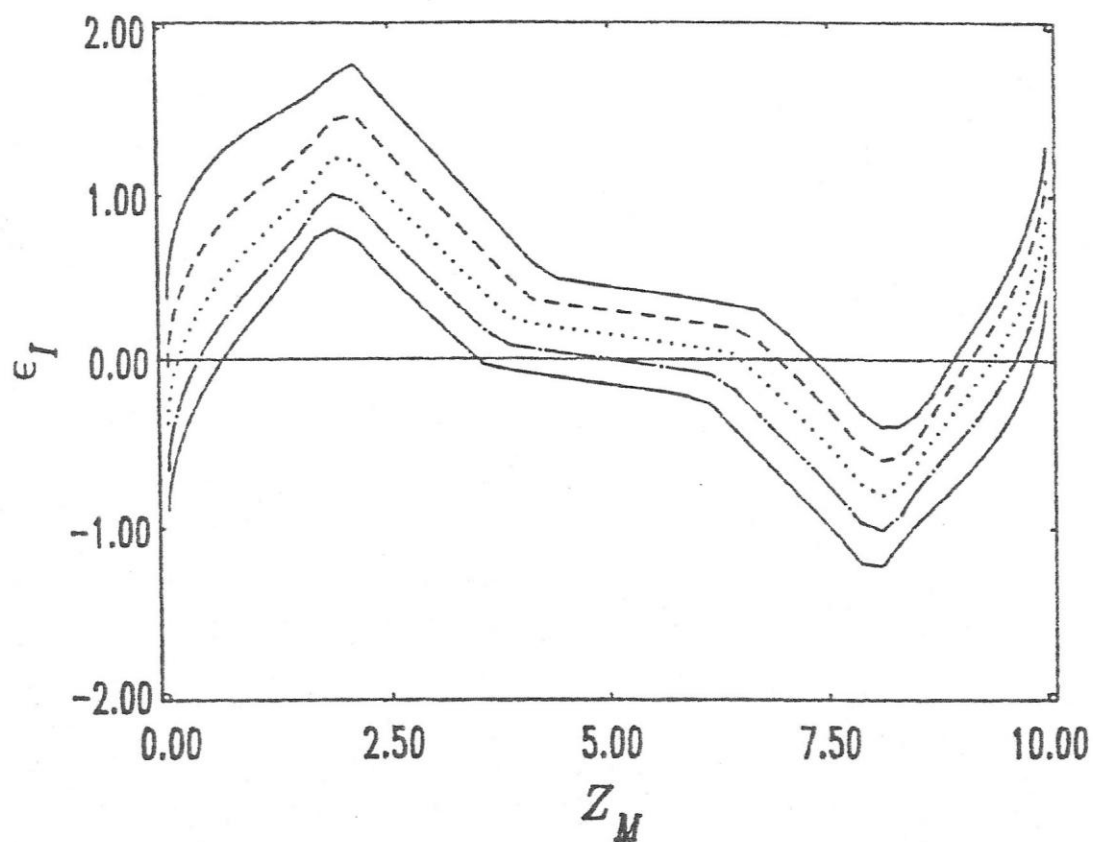


Figura 2.6: Energía por sitio autoconsistente para los átomos de borde de grano, ϵ_I , versus ocupación de la banda d del metal puro, Z_M . Para todas las curvas $t_{II} = t_{MM} = 5t_{IM}$. La curva continua de arriba corresponde a $n_I = 2$, las demás en orden hacia abajo a $n_I = 3, 4, 5$ y 6.

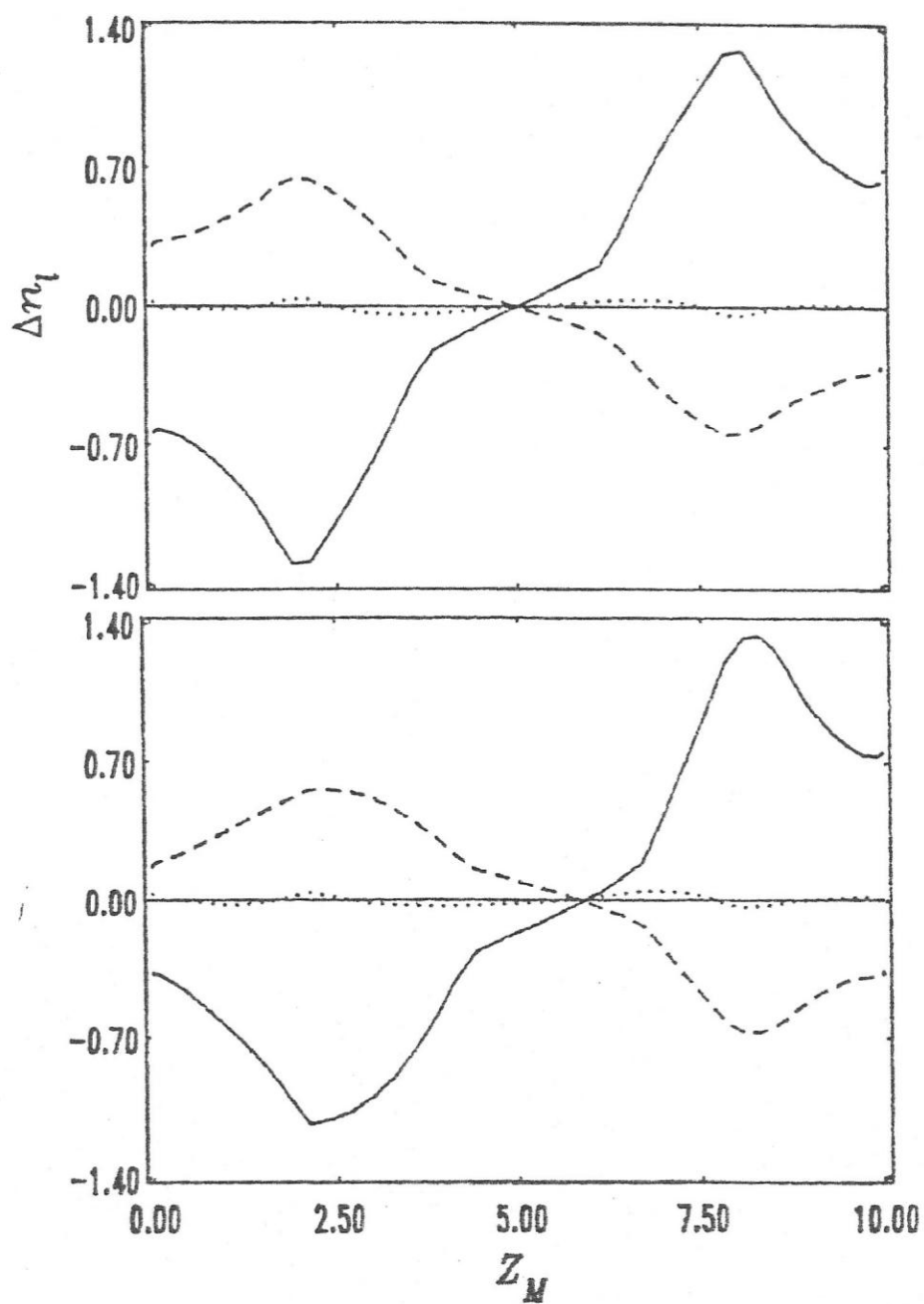


Figura 2.7: Exceso o déficit de carga para un átomo de la capa l , Δn_l , versus Z_M . La curva continua es para $l = 0$, la segmentada para $l = 1$ y la de puntos para $l = 2$. Los demás parámetros igual que en la figura anterior. El panel a corresponde a $n_l = 2$ y el b a $n_l = 5$.

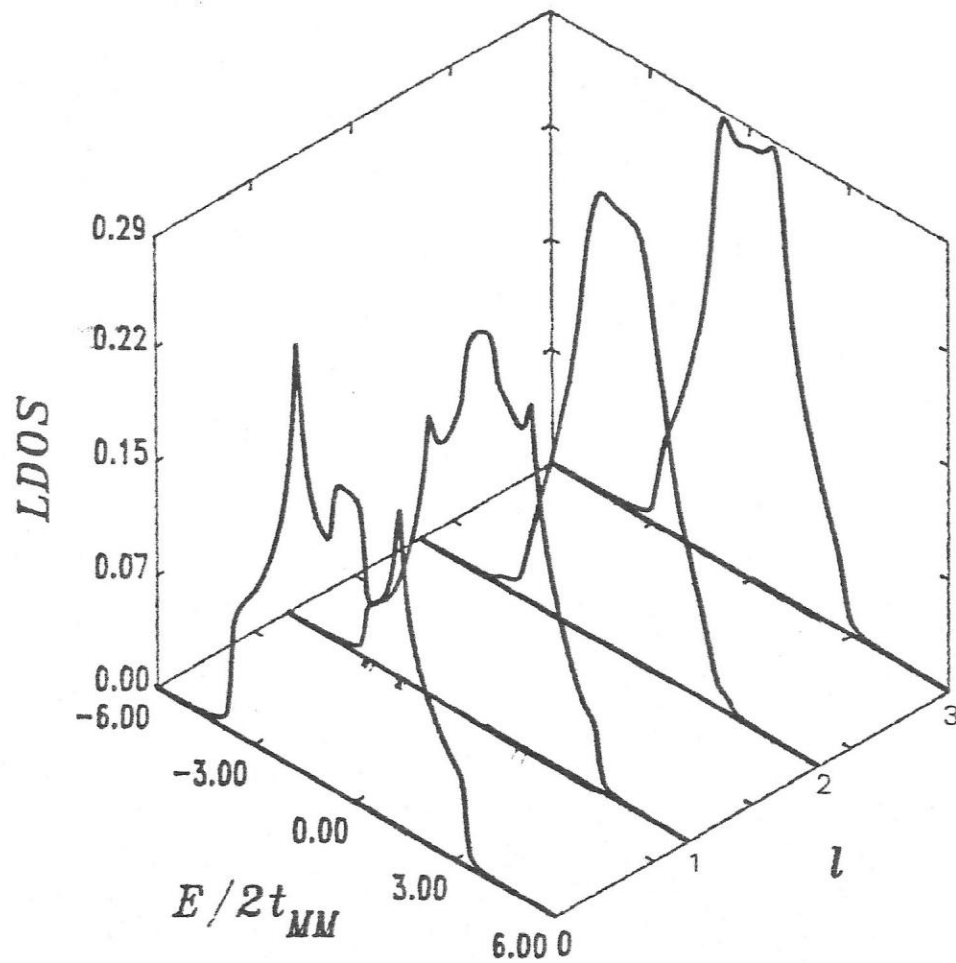


Figura 2.8: DLE para átomos de la capa l . Acá $z_M = 8.0$ y $n_l = 2$, lo que corresponde a un nivel de Fermi en $E=1.9$. Los demás parámetros se mantienen igual que en la figura anterior.

Para simular la posibilidad de que los átomos del borde de grano y sus vecinos metálicos más próximos queden más distanciados que dos átomos metálicos entre sí, tomamos $t_{IM} = t_{MM}/2$. Este valor de t_{IM} menor que t_{MM} permite estudiar también el caso en que el orbital efectivo en el borde de grano sea más localizado. Como ya hemos visto, la localización puede provenir del efecto de las impurezas.

En el gráfico 2.9 mostramos los valores de ϵ_I versus Z_M para este caso. Todas las curvas para diferentes n_I se acercan entre sí y sus pendientes aumentan respecto al caso $t_{IM} = t_{MM}$. Lo primero es una clara indicación de que el efecto se hace menos dependiente del valor de la valencia de la impureza ubicada en el borde de grano.

La transferencia de carga, muestra un comportamiento contrario al caso $t_{IM} > t_{MM}$ (ver figura 2.10), es decir, para valores de Z_M menores que un cierto $Z_{M,C}$, el borde de grano atrapa carga y para valores de Z_M mayores que $Z_{M,C}$ éste muestra déficit de carga. En la capa metálica vecina, ocurre exactamente lo contrario. El valor $Z_{M,C}$ depende poco de n_I y se encuentra muy cercano a $Z_M = 5$.

En la misma figura 2.10 podemos apreciar que Δn_2 es pequeño en todo el rango de Z_M y que presenta bastante estructura.

En la figura 2.11 se muestran las DLE para este caso con $z_M = 8$. La DLE en la capa 0 muestra un fuerte carácter bi-dimensional y por consiguiente es más angosta que la del metal puro. Esto hace que los estados con energía cerca de cero estén muy poblados, por lo tanto, pequeñas variaciones del centro de esta banda hará cambiar bastante el número de estados ocupados.

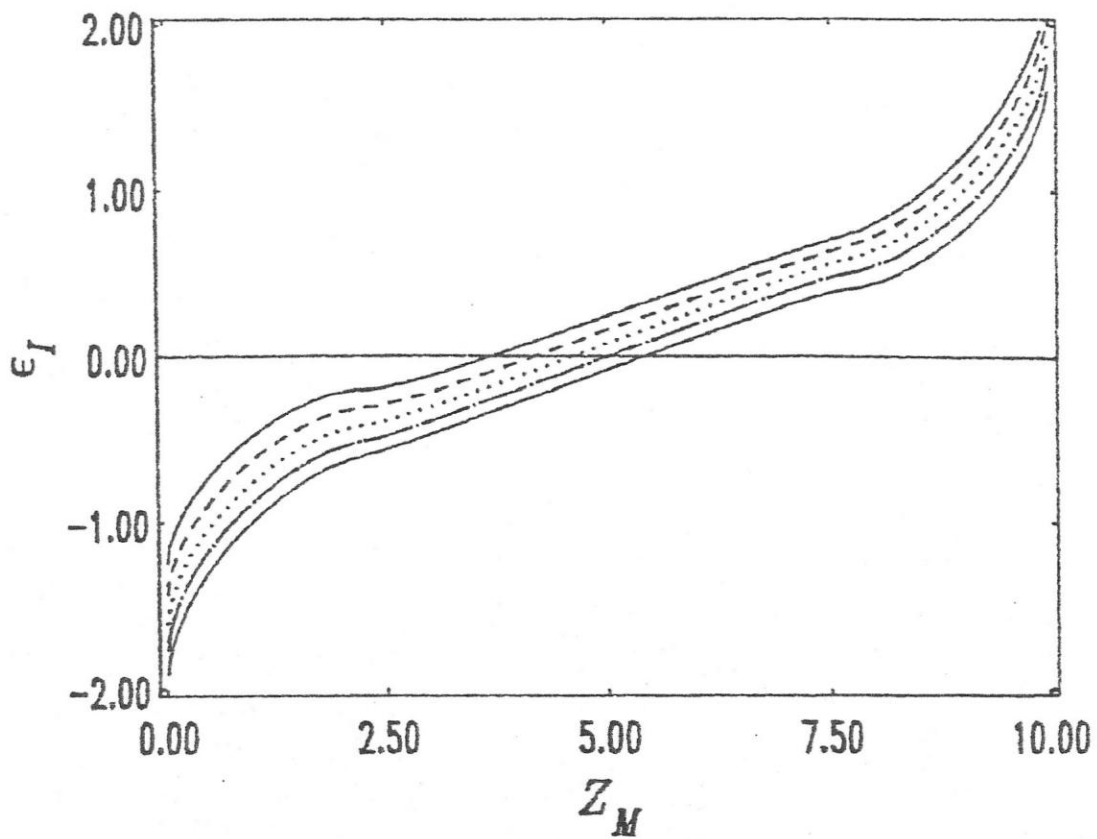


Figura 2.9: Energía por sitio autoconsistente para los átomos de borde de grano, ϵ_I , versus ocupación de la banda d del metal puro, Z_M . Para todas las curvas $t_{II} = t_{MM}$ y $t_{IM} = t_{MM}/2$. La curva continua de arriba corresponde a $n_I = 2$, las demás en orden hacia abajo a $n_I = 3, 4, 5$ y 6.

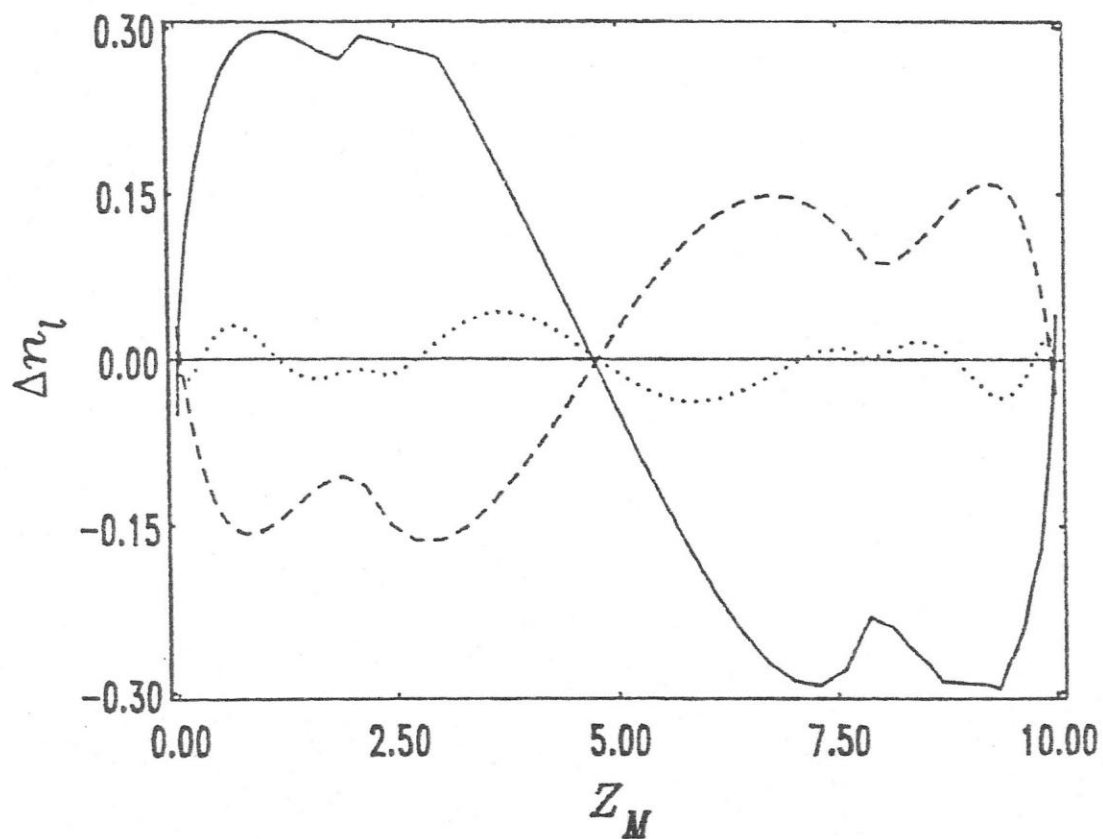


Figura 2.10: Exceso o déficit de carga para un átomo de la capa l , Δn_l , versus Z_M . La curva continua es para $l = 0$, la segmentada para $l = 1$ y la de puntos para $l = 2$. Los demás parámetros se mantienen igual que en la figura anterior.

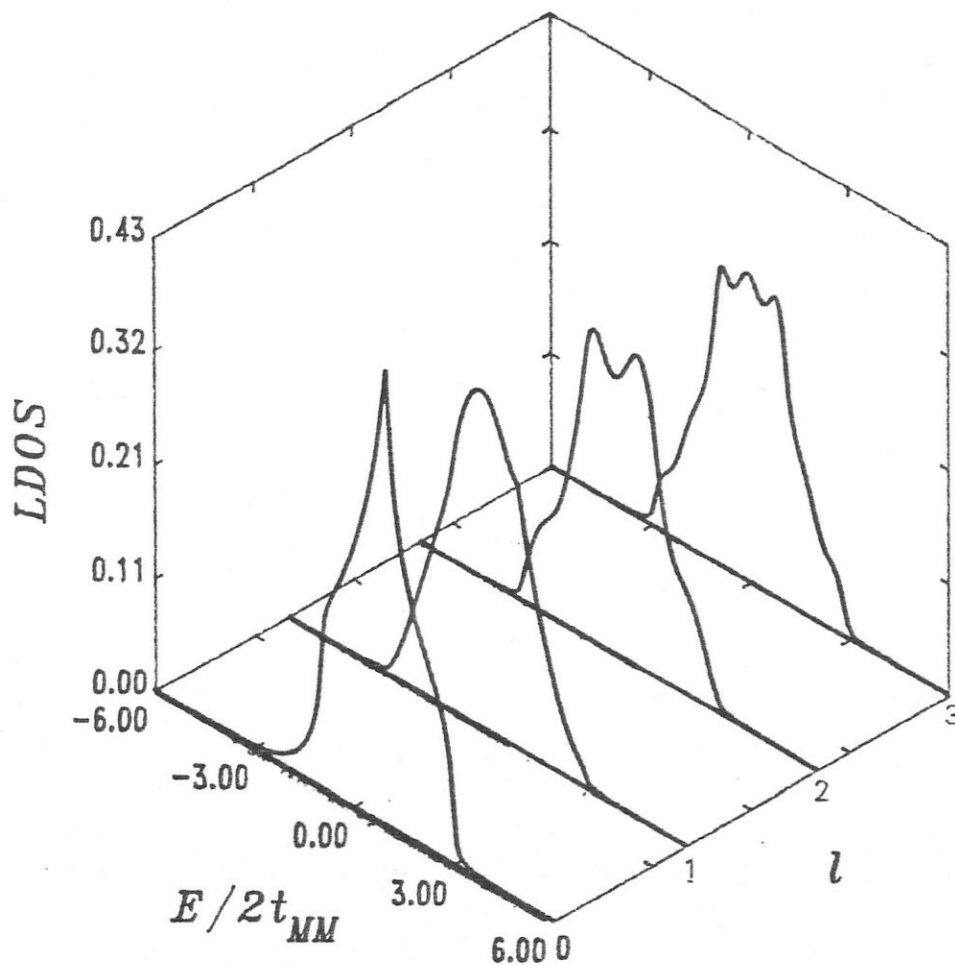


Figura 2.11: DLE para átomos de la capa l . Acá $z_M = 8.0$ y $n_I = 2$, lo que corresponde a un nivel de Fermi en $E=1.9$. Los demás parámetros se mantienen igual que en la figura anterior.

CAPITULO 3

DESORDEN EN EL BORDE DE GRANO

3.1 Desorden no diagonal

Gracias al formalismo utilizado en el desarrollo de este trabajo, es posible interpretar nuestro modelo como la interacción entre una aleación binaria $M_{1-x}I_x$ bidimensional y capas metálicas puras, paralelas y a ambos lados de ésta. La aleación binaria simula el borde de grano, y las infinitas capas metálicas a ambos lados de ella, simulan los granos (monocristales) puros, los cuales hemos asumido sin desorientación relativa.

Los estados mixtos Bloch-Wannier definidos en (1.2) describen a los electrones de cada una de estas capas. Cada estado posee un espectro de energías dependiente de \vec{K} , el que obtenemos al hacer $t_{l,l+1} = 0$ en (1.1) y utilizar la base (1.2). Este resulta ser

$$\epsilon_{\vec{K}}^0 = \epsilon_0 + 2t_{MM}(\cos k_x a + \cos k_y a) \quad , \quad (3.1)$$

para todas las capas metálicas. De forma similar y tomando en cuenta la perturbación (1.12), tenemos

$$\epsilon_{\vec{K}}^{bg} = \epsilon_I + 2t_{II}(\cos k_x a + \cos k_y a) \quad , \quad (3.2)$$

para la relación de dispersión en el borde de grano.

Las relaciones de dispersión anteriores corresponden a bandas de sistemas *tight-*

binding bi-dimensionales, cuyos únicos dos parámetros son los elementos de matriz diagonales, ϵ_0 y ϵ_I , que corresponden a los centros de banda, y las integrales de hopping, t_{MM} y t_{II} , que corresponden a 1/8 del ancho total de cada banda.

El hecho de que los estados del borde de grano estén rotulados con un vector de onda bi-dimensional refleja una simetría traslacional paralela a cada capa, y en general no es compatible con la suposición de un aleación. De hecho las bandas (1.2) no pueden cambiar de forma como ocurre en una aleación, sólo es posible variarles su centro y su ancho. Sin embargo, en una primera aproximación, como por ejemplo, la del cristal virtual^[27], la banda de una aleación binaria mantiene la forma y cambia su ancho y su centro.

Consideramos la aleación $M_{1-x}I_x$ y llamemos ϵ_a al centro de la banda de un plano formado sólo de impurezas. El centro de la banda 2-D metálica es ϵ_0 . Según la aproximación del cristal virtual el centro de la banda correspondiente a la aleación se ubica en $((1-x)\epsilon_0 + x\epsilon_a)$, y el ancho también resulta ser el promedio ponderado de los anchos de las bandas de cada componente de la aleación por separado.

En nuestro caso el centro de la banda bi-dimensional de la capa 0 lo estamos calculando en forma autoconsistente y tomando en cuenta la interacción con las capas metálicas puras de los lados. Sin embargo, el parámetro t_{II} que regula el ancho de esta banda impura lo podemos variar pensando en esta aproximación del cristal virtual para la aleación. Por lo tanto, estudiaremos las posibilidades de que el ancho de banda de las impurezas solas, formando una red bi-dimensional, sea mayor y también menor que el ancho de la banda bi-dimensional metálica pura. Para esto utilizaremos $t_{II} = 2.0$ y 0.2 para estudiar los casos mencionados, lo que implica que consideraremos la banda de las impurezas solas como bastante mayor y bastante

menor que la del metal puro respectivamente.

Queda planteada la idea de modelar el borde de grano como una aleación bi-dimensional interactuando con el resto del cristal. De hacerlo, conviene utilizar una aproximación que tome en cuenta además de la estequiometría de la aleación, el orden con que se distribuyen los componentes. Sabemos que si se produce una superestructura bi-dimensional (en el caso de $x=1/2, 1/3, 1/4$, etc), se abrirán brechas prohibidas en la banda de la aleación. En cambio si se produce una segregación total de los constituyentes, la banda final será la superposición de las bandas de cada componente. Tales efectos los entrega, por ejemplo, la aproximación del potencial coherente C.P.A. y algunas generalizaciones de ésta para el problema de aleaciones con orden de corto alcance^[28]. Estos efectos, entre otros, podrían resultar interesantes cuando se conecte esta capa con el resto del cristal.

Analizamos a continuación, los efectos de la variación del parámetro t_{II} sobre la estructura electrónica en el borde de grano y sus vecindad.

Como primer caso, utilizamos $t_{II} = 2.0$, lo que corresponde a suponer que las energías de los orbitales de impureza y metálicos difieren en aproximadamente un ancho de banda metálica, y que las integrales de hopping entre componentes de la aleación se mantienen en el valor t_{MM} . En la figura 3.1a mostramos el valor de ϵ_I autoconsistente versus Z_M para $n_I = 2$ y $n_I = 6$.

En este caso los valores de ϵ_I mantienen un mismo signo para todo el rango de Z_M . Tal signo depende de n_I , salvo para $n_I = 5$, para el cual la curva correspondiente es antisimétrica en torno a $\epsilon_I = 0$ (no se muestra en el gráfico). Si $n_I < 5$, entonces $\epsilon_I > 0$ para todo Z_M . Para $n_I > 5$, ocurre lo contrario. La magnitud de ϵ_I , aumenta si la diferencia $|n_I - 5|$ lo hace. Lo anterior es causado por la alta deslocalización de

los electrones del borde de grano en la dirección paralela al plano que lo contiene, efecto que los localizará a la vez, en la dirección perpendicular a éste. Este efecto queda claro al observar la DLE para los átomos del borde de grano (ver fig. 3.3a), ya que disminuyen los estados más deslocalizados (estados con energías cercanas a $E = 0$) y aparece una banda de estados localizados, en el borde de grano, por abajo de la banda de estados totalmente extendidos ($E = -3$).

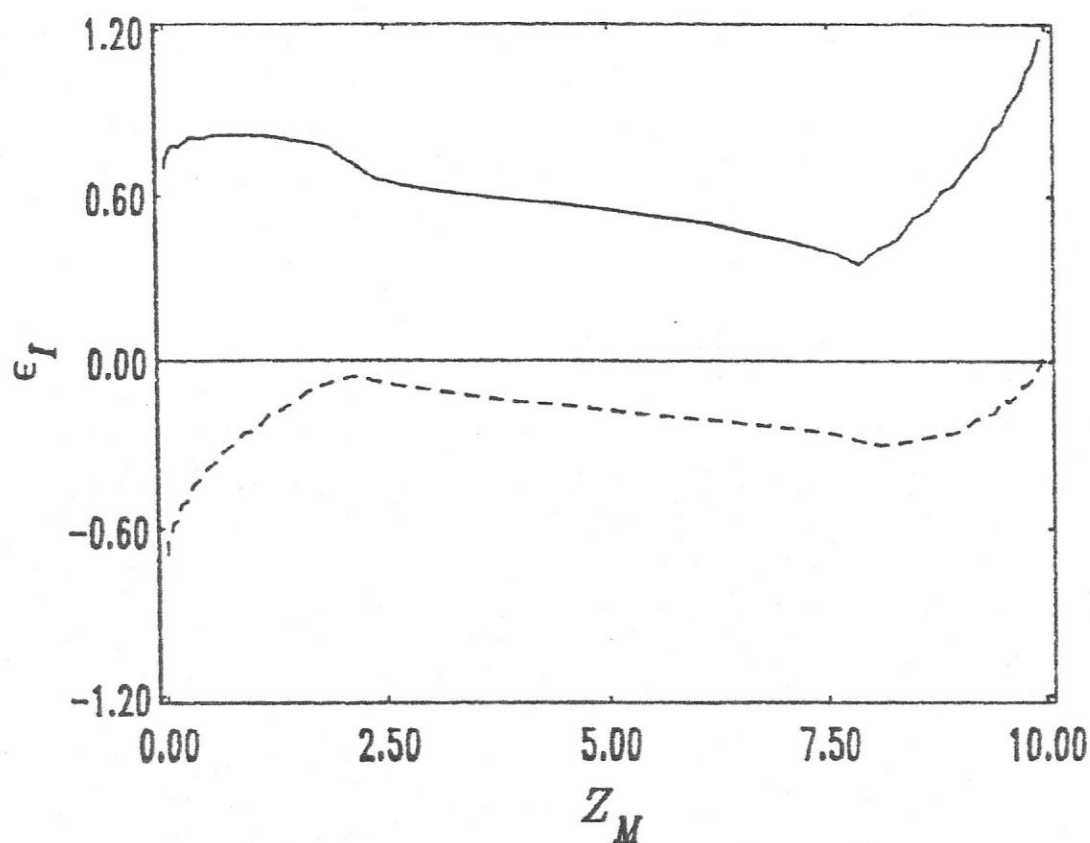


Figura 3.1a: Energía por sitio autoconsistente para los orbitales del borde de grano, ϵ_I , versus el número de electrones d por átomo metálico, Z_M . Caso $t_{II} = 2t_{MM}$, $t_{IM} = t_{MM}$; $n_I = 2$: curva continua; $n_I = 6$: curva segmentada.

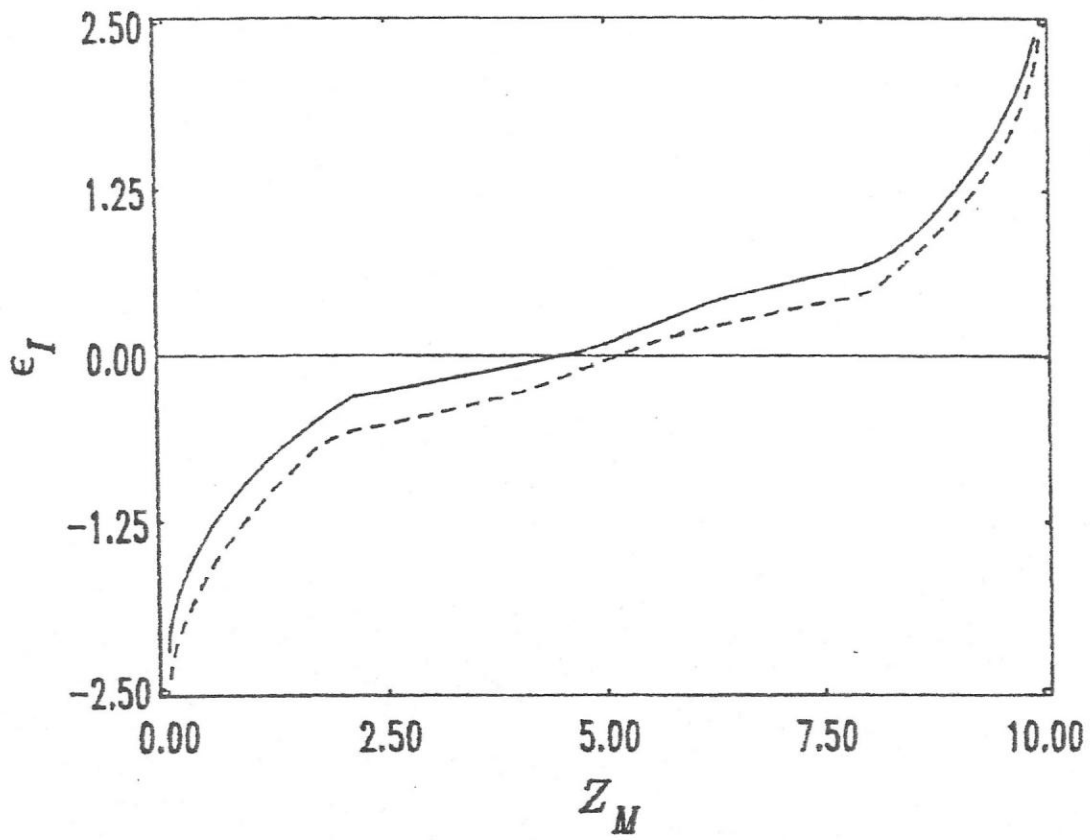


Figura 3.1b: Mismos parámetros que la figura 3.1a salvo $t_{II} = 0.2t_{MM}$.

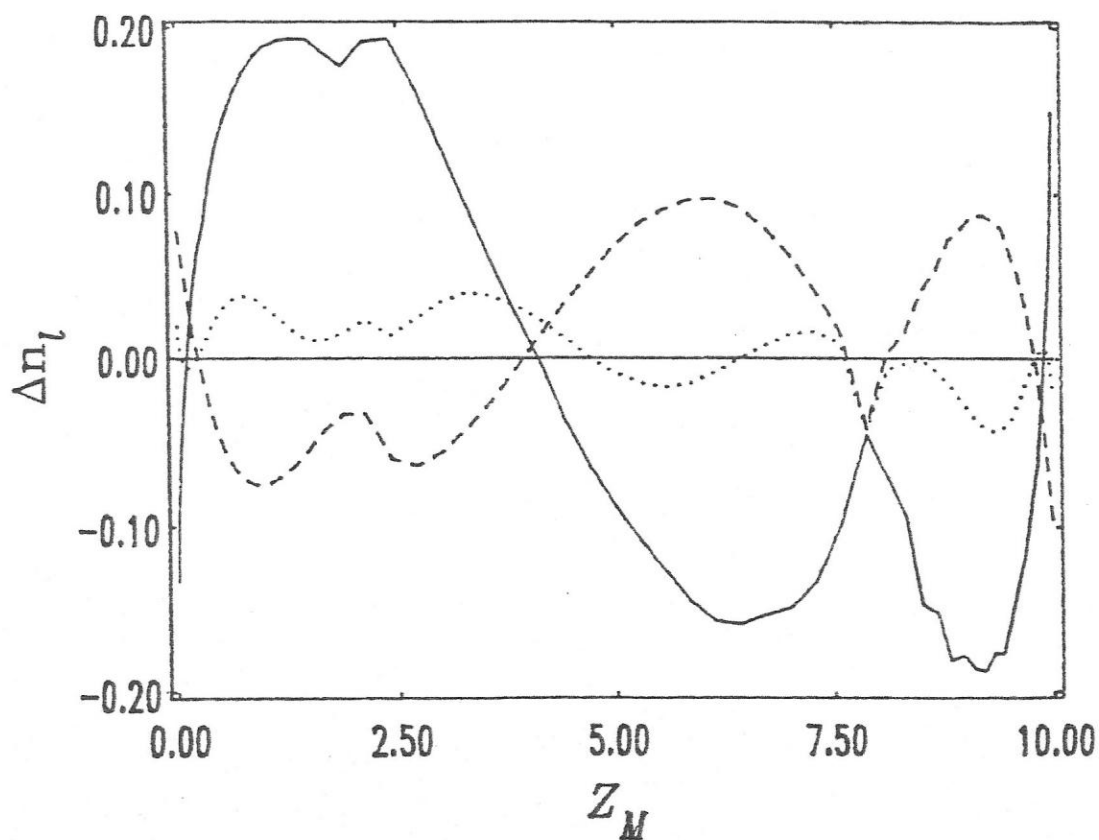


Figura 3.2a: Exceso o déficit de carga para un átomo de la capa l versus Z_M , para los mismos parámetros de figura 3.1a. $l = 0$ (borde de grano): línea continua; $l = 1$: línea segmentada; $l = 2$: línea de puntos.

Las unidades de ambas escalas son, número de electrones.

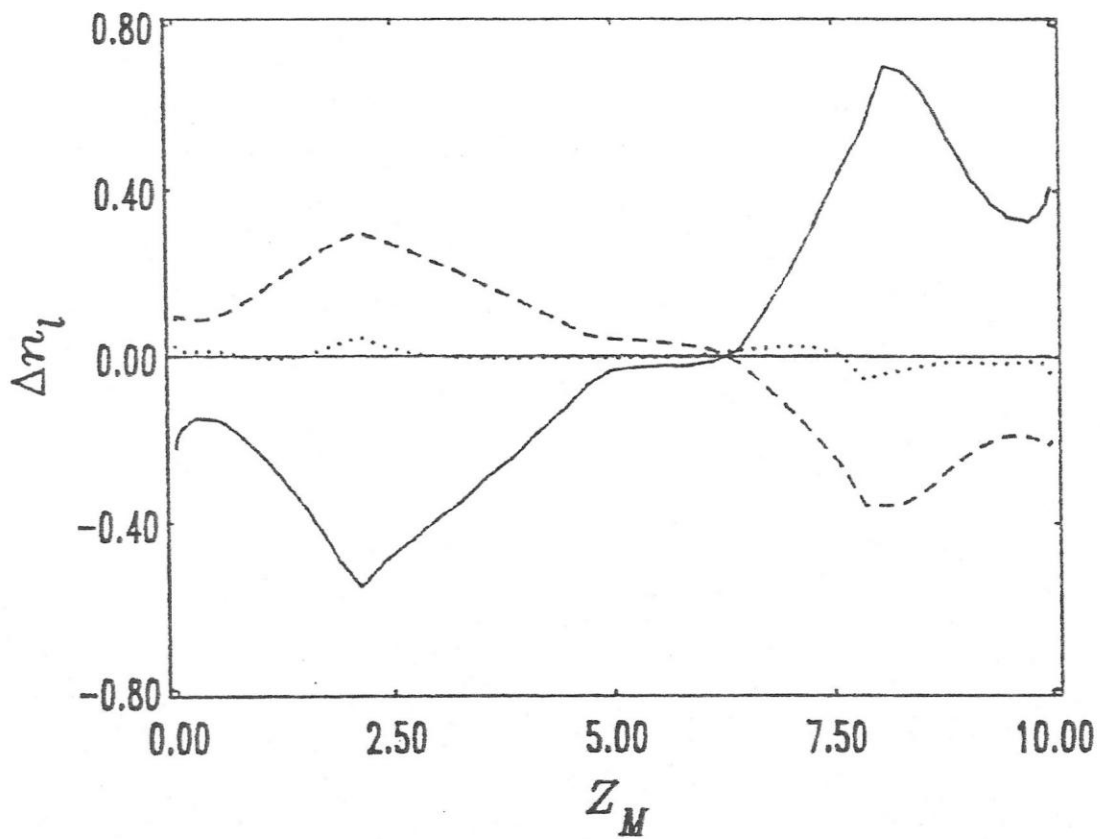


Figura 3.2b: Mismos parámetros que la anterior, salvo que ahora, $t_{II} = 0.2t_{MM}$.

En la figura 3.2a mostramos las oscilaciones de carga Δn_l para el borde de grano ($l = 0$) y las capas metálicas vecinas ($l = 1, 2$), para impurezas con $n_I = 2$. El comportamiento general en este caso, es bastante similar a lo que ocurre cuando $t_{IM} < t_{MM}$, caso que fué analizado en el capítulo anterior (ver fig. 2.7b), salvo en torno a valores de Z_M igual a 8 electrones, para los cuales la transferencia de carga entre capas, tiende a anularse. La oscilaciones de carga en este caso no sobrepasan el 10% y muestran alternación en el signo entre el borde de grano y las capas metálicas primeras vecinas.

En caso que los electrones estén bastante localizados en las direcciones paralelas al borde de grano, asignamos a éstos una banda bi-dimensional más angosta que los de las capas metálicas puras. Esto lo hacemos tomando $t_{II} = 0.2t_{MM}$ y manteniendo $t_{IM} = t_{MM}$. Este efecto puede provenir de un enlace con carácter covalente dentro del plano del borde de grano, pero manteniendo un carácter metálico con las capas puras de los lados. Las curvas de la figura 3.1b muestran los valores de ϵ_I para este caso. Notamos que el comportamiento de este parámetro autoconsistente es similar al caso $t_{IM} > t_{MM}$ (ver fig. 2.6a). Las oscilaciones de carga para este caso están graficadas en la figura 3.2b, y su similitud con el caso comentado, es notable (ver fig. 2.7b).

En la figura 3.3b mostramos algunas DLE para el caso anterior. Se puede apreciar allí el angostamiento de la banda en el borde de grano, la que adquiere un cierto carácter uni-dimensional. Esto a su vez, hace subir bastante la densidad de los estados con energías cercanas a $E = 0$.

El análisis anterior nos lleva a concluir que para efectos de la transferencia de carga, Δn_l , y del nivel autoconsistente, ϵ_I , se produce una equivalencia inversa entre

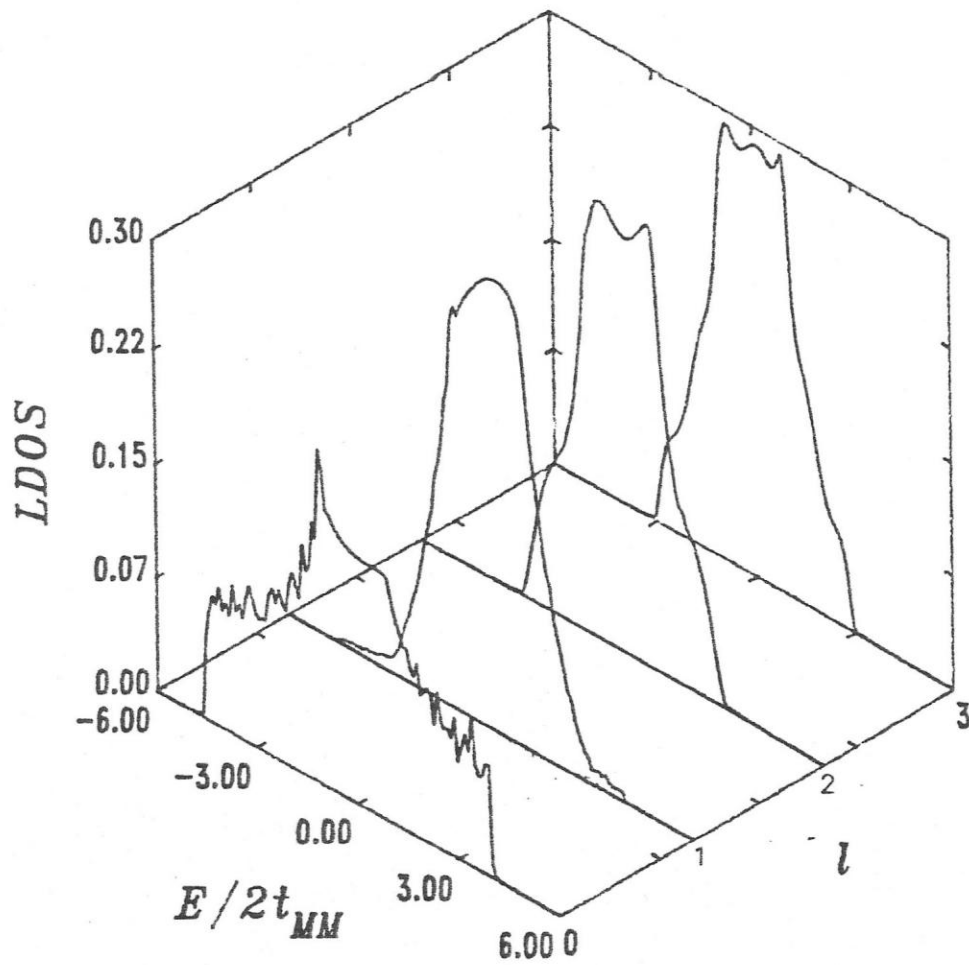


Figura 3.3a: DLE para átomos pertenecientes a la capa l . Acá $Z_M = 8$; $n_I = 2$; $t_{IM} = t_{MM}$; $t_{II} = 2t_{MM}$. El nivel de Fermi está en $E = 1.9$. Nota: La estructura que aparece en DLE del bode de grano, es parte del ruido numérico al utilizar un muestreo menor (500 puntos) en la primera zona de Brillouin.

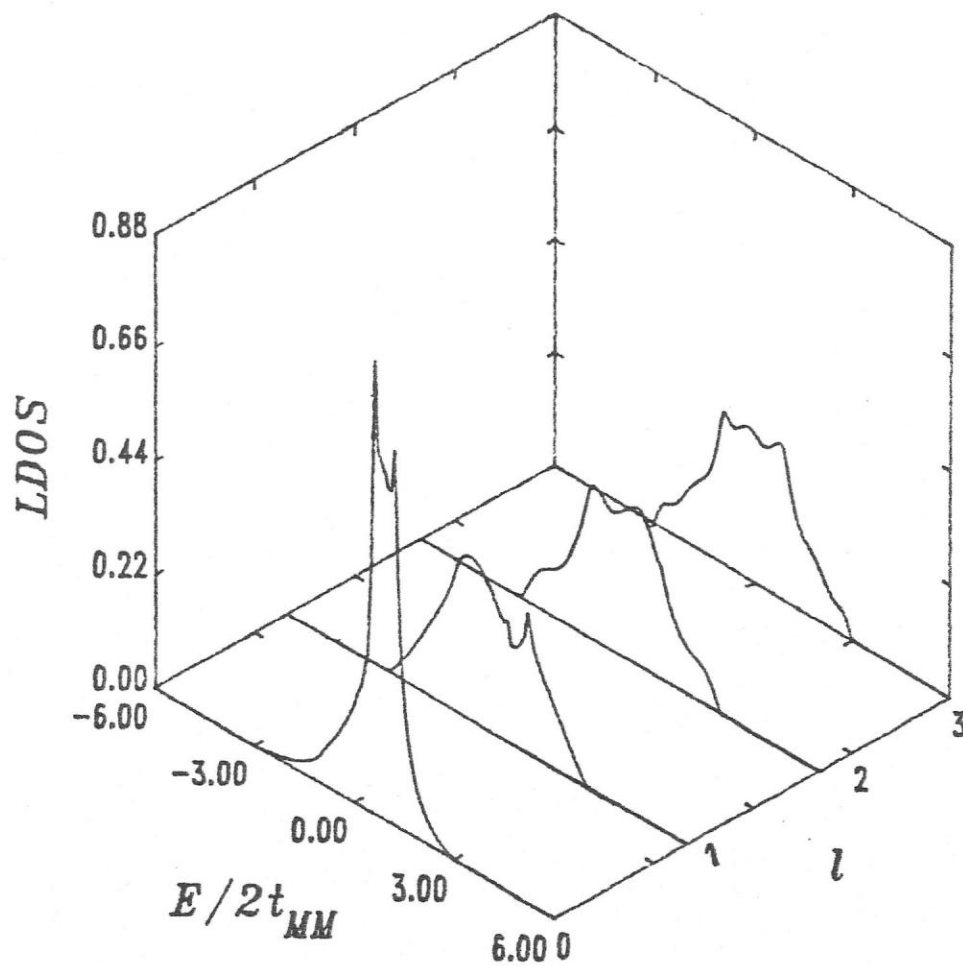


Figura 3.3b: Idem figura anterior, salvo $t_{II} = 0.2t_{MM}$.

los efectos producidos por cambios en t_{II} , y los producidos por cambios en t_{IM} . Respecto a los posibles cambios en las energías de cohesión, producidos por modificaciones de éstos parámetros, esta equivalencia se discutirá en el próximo capítulo.

3.2 Desorden Diagonal

Si bien se ha determinado, con mediciones cristalográficas^[29], y con simulaciones computacionales^[30], que el borde de grano en metales puros mantiene un carácter cristalino, no está claro aún, lo que ocurre cuando en el borde del grano se ubica un porcentaje de impurezas sustitucionales suficientes como para formar una aleación.

Químicamente, la aleación puede ser binaria, pero, si la distribución espacial de las impurezas es desordenada y los orbitales de éstas difieren en energía respecto de los metálicos, podemos esperar una distribución también desordenada de las energías por sitio, es decir, de los elementos de matriz diagonales. Lo anterior, se debe a los distintos apantallamientos que sufrirá un ión debido los vecinos más próximos, los cuales, como ya dijimos, estarán desordenados.

Suponemos que las autoenergías por sitio $\epsilon_{m,0}$ del borde de grano, se distribuyen de acuerdo a las siguientes probabilidades.

$$P_m(\epsilon_{m,0}) = \frac{\Gamma}{\pi((\epsilon_{m,0} - \epsilon_I)^2 + \Gamma^2)} \quad , \quad (3.3)$$

donde m barre todos los sitios de la capa 0, ϵ_I es el centro y Γ la dispersión promedio de la distribución.

La distribución (1.3) permite obtener un promedio de las funciones de Green para el sistema con la capa desordenada. Rodríguez y Weisz (1986)^[31] lo logran realizando una generalización al modelo de Lloyd (1969)^[32]. Ellos concluyen que las funciones de Green se mantienen inalteradas, salvo que la autoenergía \vec{K} -dependiente

de la capa afectada debe contener ahora una parte imaginaria. Esto es,

$$\tilde{\epsilon}_I^D(\vec{K}) = \tilde{\epsilon}_I(\vec{K}) - i\Gamma \quad , \quad (3.4)$$

donde el superíndice D indica desorden, $\tilde{\epsilon}_I(\vec{K})$ ya fue definido en (1.13) y Γ en (3.3).

Nosotros realizamos un cálculo para el caso $t_{II} = t_{IM} = t_{MM}$, suponiendo una dispersión que hiciera notar el efecto del desorden, $\Gamma = 0.5$ (este valor se tomó del trabajo de Rodríguez et al.), y el centro de la distribución en $\epsilon_I/2$, puesto que ϵ_I ya contempla la existencia de una cierta concentración de impurezas.

Los valores utilizados para ϵ_I , fueron los mismos que para el caso cristalino, por lo tanto, no pudimos exigir neutralidad de carga al introducir el desorden diagonal. Esto hace que las transferencias de carga entre las capas, no se anulen al sumarlas todas. Por otro lado, el modelo de Lloyd no entrega bordes de banda definidos en la capa afectada por el desorden, lo que hace que las integrales de la densidad local de estados en esta capa no se puedan calcular con precisión. Sin embargo, los resultados obtenidos entregan tendencias importantes, como por ejemplo, el hecho de que el borde de grano atrapa una notoria carga para todo el rango de Z_M , lo que queda claro al observar la figura 3.4, donde se grafican las oscilaciones de carga versus el llenado de banda del metal puro.

En la figura 3.5 mostramos las DLE para el caso mencionado y un valor $Z_M = 8$. Tanto para la figura anterior como para ésta se ha utilizado $n_I = 2$. Podemos apreciar como el desorden suaviza todas las singularidades de las bandas afectadas. Este efecto se propaga incluso a las capas metálicas vecinas.

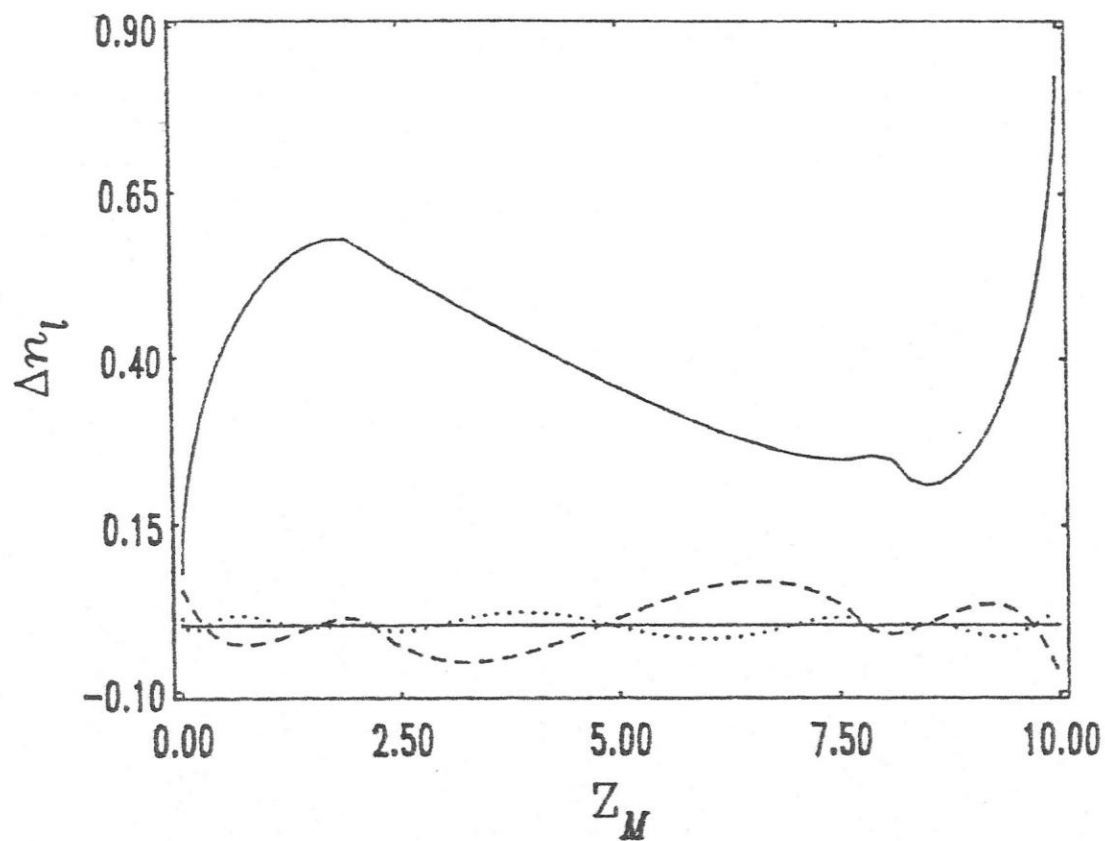


Figura 3.4: Exceso o déficit de carga para un átomo de la capa l versus número de electrones d del metal puro. Los parámetros son: $t_{IM} = t_{II} = t_{MM}$; $n_l = 2$. Acá Δn_l se evaluó integrando las DLE modificadas con el modelo de Lloyd (ver texto).

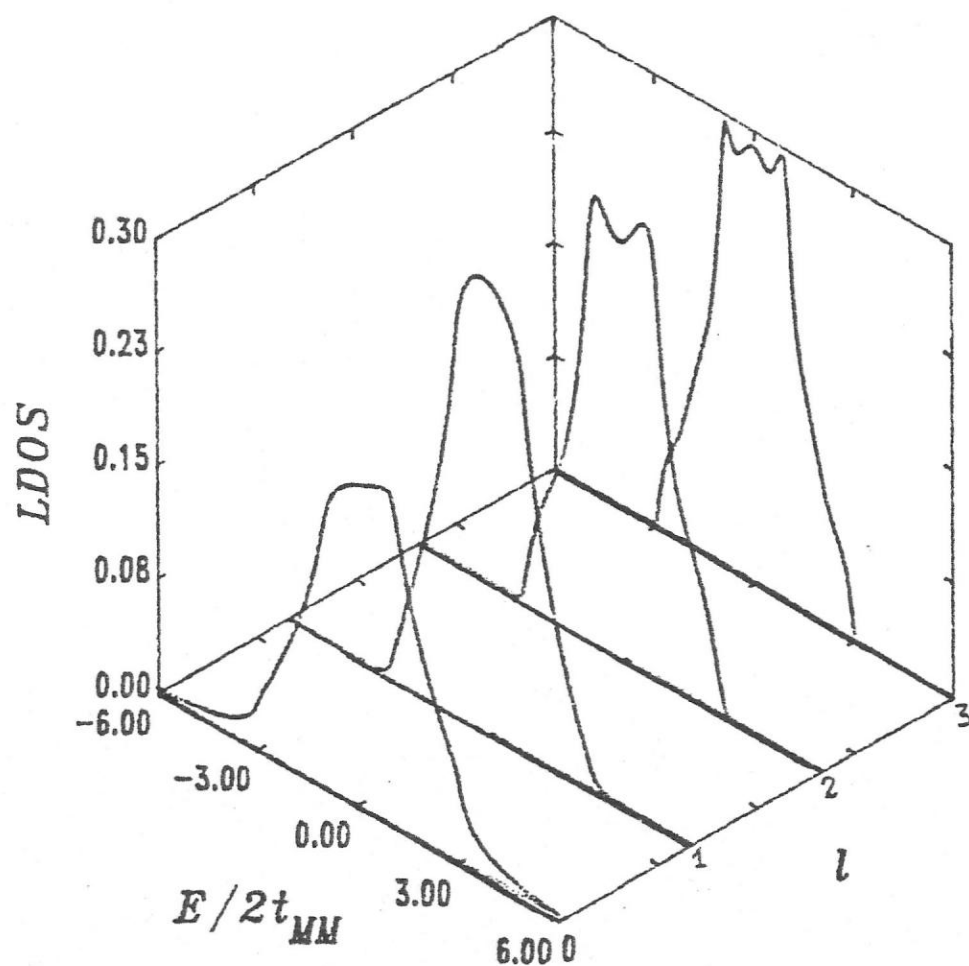


Figura 3.5: DLE para átomos de la capa l . Acá se ha supuesto un desorden Lorentziano de las energías por sitio, con centro en $\epsilon_l = 0.25$ y dispersión media igual a $\Gamma = 0.5$. Todo en unidades de $2t_{MM}$. Los demás parámetros son los mismos de la figura anterior. El nivel de Fermi está en $E = 1.9$.

CAPITULO 4

ENERGIAS DE FRACTURA

Estamos interesados en los cambios de la energía de cohesión inter-granular frente a las variaciones de los parámetros que caracterizan nuestro modelo de borde de grano. En éste, la zona inter-granular comprende las capas cuya densidad de estados electrónicos ha sido notoriamente modificada respecto al sistema puro. Por lo tanto, para obtener conclusiones acerca de la posible fragilización inter-granular, estudiamos la energía de cohesión entre capas adyacentes de esta zona.

Tal como planteamos en el comienzo del capítulo 1, estamos suponiendo que gran parte de la energía de cohesión en los metales de transición, proviene de los electrones $3d$, los cuales mantienen un cierto grado de localización al formar el metal. Por lo tanto, asumimos que los principales efectos en la variación de la energía de cohesión provienen de los cambios en la estructura de las bandas electrónicas, producidos por la presencia del borde de grano con impurezas.

La energía de cohesión entre dos capas consecutivas la evaluamos como la energía necesaria para fracturar el cristal entre estas mismas capas.

Para simular la fractura sumamos al Hamiltoniano \vec{K} -dependiente (1.14) la siguiente perturbación:

$$V_{j,r}^{(l)}(\vec{K}) = t_{l,l+1} \left\{ |\vec{K}, l\rangle \langle \vec{K}, l+1| + |\vec{K}, l+1\rangle \langle \vec{K}, l| \right\} \quad , \quad (4.1)$$

la cual elimina todas las integrales de hopping entre los átomos pertenecientes a las

capas l y $l + 1$. De esta forma el cristal infinito original se divide en dos cristales semi-infinitos, ambos con una superficie libre.

El costo energético de la perturbación (4.1) se calcula a partir de las expresiones generales deducidas en el apéndice B, para lo cual necesitamos evaluar primero el siguiente desfasaje:

$$\eta_{fr}^{(l)}(z, \vec{K}) = \arg \det(1 - \mathbf{V}_{fr}^{(l)} \mathbf{G}) \quad , \quad (4.2)$$

donde $\mathbf{V}_{fr}^{(l)}$ y \mathbf{G} son las matrices asociadas a la perturbación (4.1) y a las funciones de Green del sistema con impurezas (ecuaciones 1.14.a a 1.18) respectivamente. La energía de fractura para cada \vec{K} es (ver apéndice B)

$$\Delta E_{fr}^{(l)}(E_F, \vec{K}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \eta_{fr}^{(l)}(E + i0^+, \vec{K}) dE \quad . \quad (4.3)$$

Para obtener la transformada de Fourier de (4.3) utilizamos, una vez más, el método de Cunningham para muestrear la zona de Brillouin cuadrada. Finalmente, la energía necesaria para producir la fractura es

$$\Delta E_{fr}^{(l)}(E_F) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^2 \iint_{1zB} \Delta E_{fr}^{(l)}(E_F, \vec{K}) dk_x dk_y \quad . \quad (4.4)$$

Para el caso especial del sistema cúbico simple puro, $t_{l,l+1} = t_{MM}$ y $\mathbf{G} = \mathbf{g}_0$, tenemos

$$\eta_{fr,p}(z, \vec{K}) = \arg \left[1 + \frac{z \vec{K}}{\sqrt{z_{\vec{K}}^2 - 1}} \right] \quad , \quad (4.5)$$

donde el sub-índice p identifica a este como el desfasaje producido al fracturar el cristal puro. El término entre paréntesis rectos de la expresión (4.5) posee parte imaginaria para valores de $z_{\vec{K}}$ en el eje real que cumplen $|z_{\vec{K}}| \leq 1$. En tal caso se tiene

$$\eta_{fr,p}(E, \vec{K}) = -\text{tg}^{-1} \left[\frac{E_{\vec{K}}}{\sqrt{1 - E_{\vec{K}}^2}} \right] \quad , \quad (4.6)$$

donde $E_{\vec{K}} = E - \Lambda_{\vec{K}}$. Un cálculo directo nos lleva a,

$$\Delta E_{j,r,p}(E_F, \vec{K}) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\pi}{2} - \tilde{E}_F \sin^{-1}(\tilde{E}_F) - \sqrt{1 - \tilde{E}_F^2} \right) , \quad (4.7)$$

con la siguiente definición para \tilde{E}_F :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_F &= +1 & \text{si} & & E_F + \Lambda_{\vec{K}} > 1 & , \\ \tilde{E}_F &= -1 & \text{si} & & E_F + \Lambda_{\vec{K}} < 1 & , \\ \tilde{E}_F &= E_F + \Lambda_{\vec{K}} & \text{otros casos} & & & . \end{aligned} \quad (4.8)$$

Para obtener finalmente (4.7) en el espacio directo promediamos sobre el conjunto de puntos especiales de la primera zona de Brillouin respetando las restricciones (4.8). Lo anterior se realizó variando el nivel E_F , de tal forma de tener la energía de fractura entre planos paralelos (del tipo [100]) para los distintos elementos de la serie 3d. Obtuvimos la curva simétrica de la figura 4.1.

Para el caso impuro, el desfase generalizado es

$$\eta_{j,r}^{(l)}(z, \vec{K}) = \arg \left[1 - \frac{t_{l,l+1}^2 G_{l,l}(z, \vec{K}) \lambda(z, \vec{K})}{2} \right] , \quad (4.9)$$

donde, $G_{l,l}$ y λ fueron definidos previamente en las ecuaciones (1.15 a 1.18) y (1.8), respectivamente.

No es posible encontrar expresiones cerradas para la integral de (4.9) respecto a E , por lo que hicimos una integración numérica. Esta se realizó para cada uno de los \vec{K} elegidos, mediante el método de Cuningham, en la primera zona de Brillouin.

Finalmente, y ya que estamos interesados en la diferencia de energías de fractura del sistema con impurezas, respecto al sistema puro, conviene definir lo siguiente:

$$\delta E_{0-1}(E_F) \equiv \Delta E_{j,r}^{(0)} - \Delta E_{j,r,p} , \quad (4.10a)$$

$$\delta E_{1-2}(E_F) \equiv \Delta E_{fr}^{(1)} - \Delta E_{fr,p} \quad (4.10b)$$

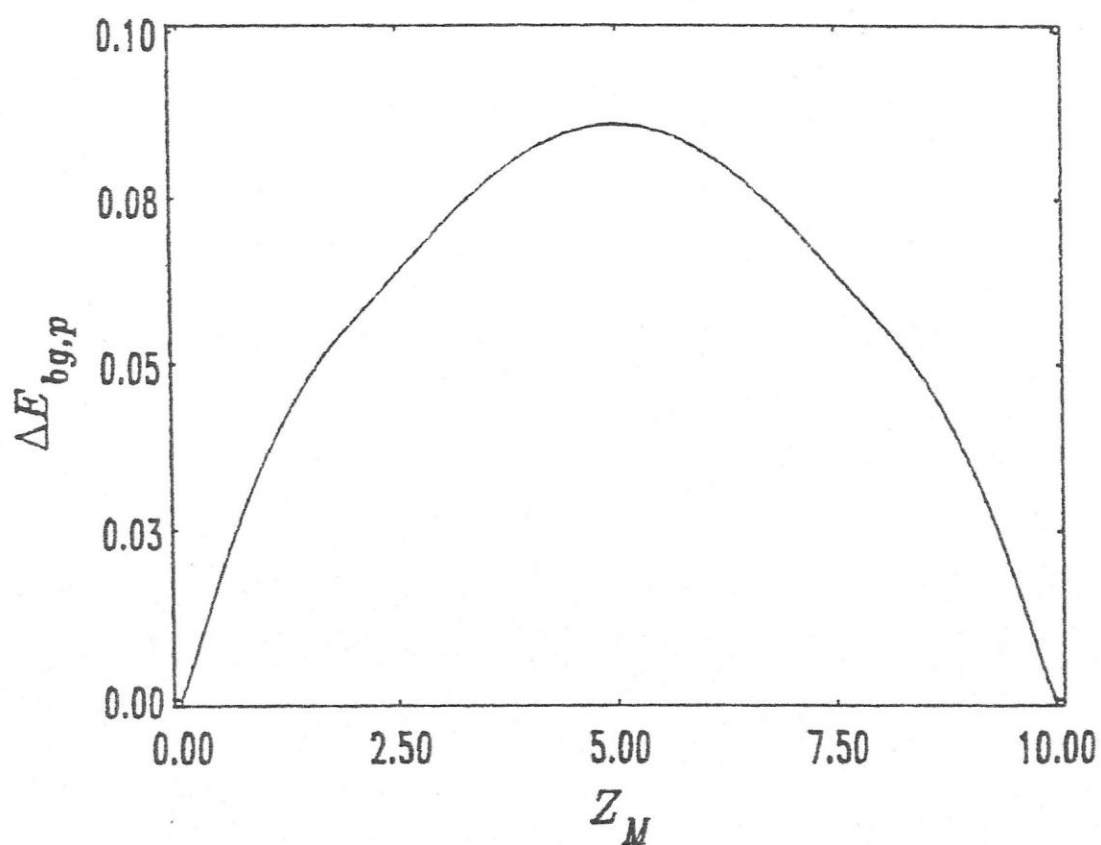


Figura 4.1: Energía de fractura *versus* número de electrones d , z_M , para el cristal cúbico simple puro.

Utilizando los valores obtenidos para las expresiones anteriores podemos determinar si la cohesión aumenta o disminuye entre capas adyacentes. Si $\delta E_{l-m} > 0$, la cohesión entre las capas l y m se ve aumentada respecto al caso puro, si $\delta E_{l-m} < 0$ ésta disminuye respecto al caso puro, y si $\delta E_{l-m} = 0$, no hay cambios en la cohesión.

La perturbación (4.1), además de producir un cambio en la energía del sistema puede producir también una diferencia en el número total de estados ocupados. Tal diferencia se localiza en la zona directamente afectada, y por lo tanto un corrimiento parejo del nivel de Fermi en todo el cristal no soluciona el problema físico que significan los fuertes campos eléctricos producidos por los desbalances de carga en la zona perturbada. Una forma de mantener constante el número de estados ocupados y al mismo tiempo permitir una redistribución de la carga, es relajar algún parámetro local de tal forma que absorba la diferencia producida por la perturbación. Tal parámetro debe calcularse en forma autconsistente de tal forma que se cumpla alguna regla de suma. En nuestro caso ésta resulta ser la de Friedel.

Nosotros elegimos dejar a la integral de hopping entre la superficie libre, creada después de la fractura, y la primera capa hacia el interior del cristal, como el parámetro local autoconsistente. Dado que uno de los cristales semi-infinitos contiene el borde de grano utilizamos un parámetro distinto para cada mitad. Para la mitad del cristal que queda pura obtuvimos interesantes resultados al relacionar las integrales de hopping con las distancias interplanares. Tales resultados nos permitieron desarrollar un modelo de relajación superficial en metales^[33].

La relajación del hopping superficial resuelve el problema de la no conservación del número de estados ocupados, pero agrega una energía extra a la energía de fractura. Tal energía de relajación resultó ser un porcentaje alto de la de fractura, lo

cual es poco confiable ya que para las energías de relajación en metales, se reportan valores pequeños comparados con las energías de cohesión^[19]. Además, algunos cálculos preliminares mostraron que la diferencia en esta energía de relajación entre el sistema puro y el sistema con impurezas, es despreciable. Por lo anterior decidimos no tomar en cuenta esta contribución a la energía de fractura.

Los resultados que obtuvimos para las energías de fractura mostraron ser bastantes estables ante la variación de los parámetros del modelo. A continuación entregamos los que consideramos más relevantes para obtener conclusiones cualitativas del problema.

Evaluamos δE_{0-1} y δE_{1-2} para nuestro modelo fijando los parámetros de la misma forma que lo hicimos en los capítulos 2 y 3. Así es fácil tener una visión de las características de las DLE y de la cohesión entre capas para un mismo juego de parámetros.

Hemos dejado fuera δE_{2-3} ya que resultó ser suficientemente pequeña comparada con el error de nuestros cálculos. Este error no es fácil de estimar debido al método de Cuningham empleado. Comparaciones de densidades integradas hasta valores conocidos, por ejemplo media banda, nos permitieron estimar éste como menor que un 1% en zonas apartadas de las singularidades de las respectivas funciones en el espacio \vec{K} . Cerca de estas singularidades, el error aumenta un poco, lo que se puede apreciar a simple vista en diferentes gráficos.

Para evaluar específicamente las energías de fractura utilizamos del orden de 10.000 puntos en la primera zona de Brillouin, es decir, una precisión mayor que para las DLE, para las cuales utilizamos cerca de 1000 puntos solamente.

Para comenzar estudiamos el caso en que $t_{II} = t_{IM} = t_{MM}$, $n_I = 2$ y $n_I = 6$.

Las curvas correspondientes para δE_{0-1} y δE_{1-2} están en la figura 4.2a y 4.2b.

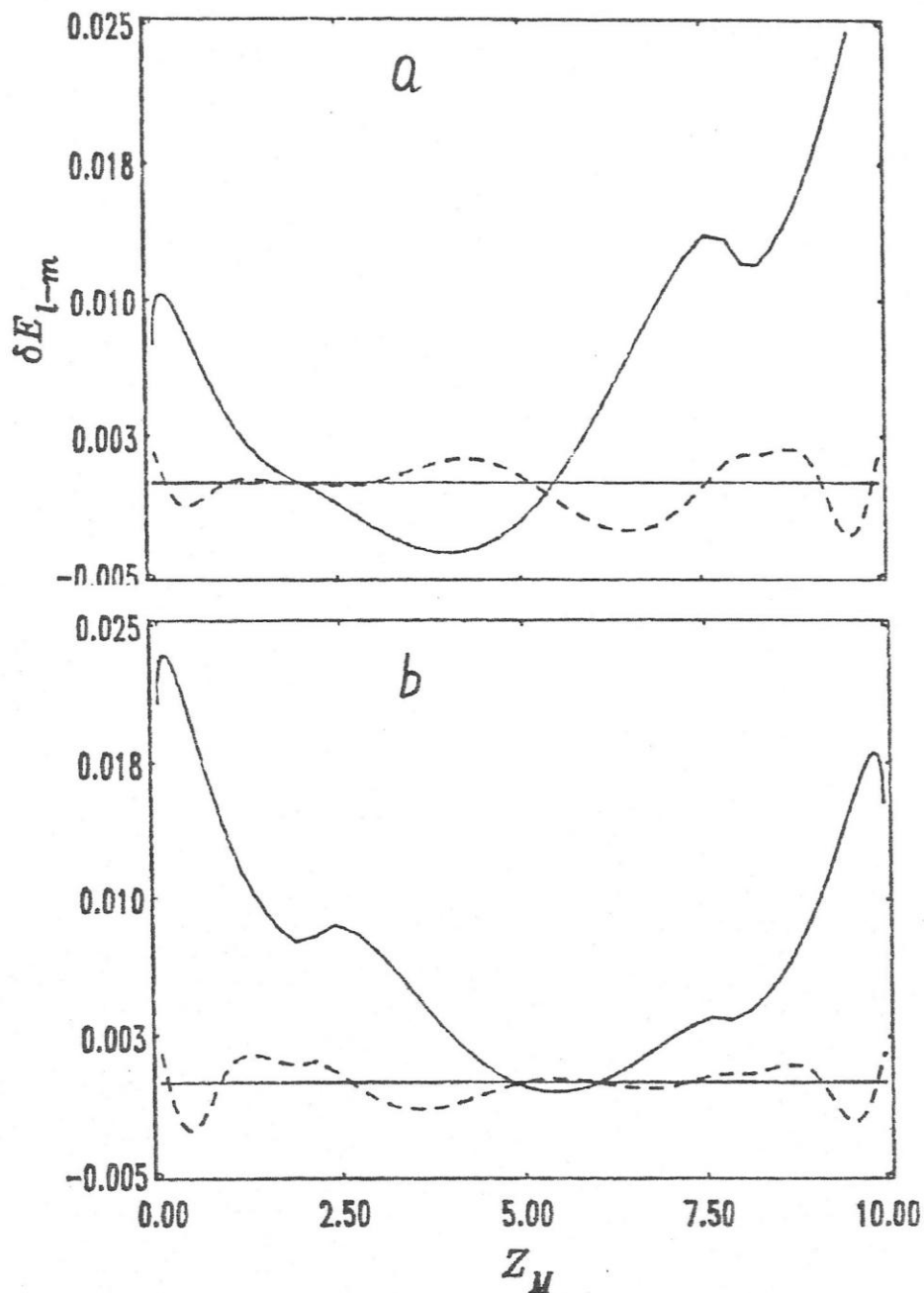


Figura 4.2: δE_{l-m} versus número de electrones d del metal, z_M . La curva continua es para fractura entre capas 0-1 y la de trazos entre capas 1-2. Los parámetros son $t_{II} = t_{IM} = t_{MM}$. El panel a es para $n_I = 2$ mientras que el b es para $n_I = 6$.

La curva para $n_I = 2$ entrega un detalle importante, existe fragilización entre las capas 0 y 1 para Z_M desde 3 y hasta 5 electrones y entre las capas 1 y 2 para Z_M en el intervalo 6 a 7 electrones. También existe una región de Z_M entre 8 y 9 electrones donde claramente no hay fragilización, y una última región en torno a $Z_M = 9$ electrones para la cual disminuye la cohesión entre las capas metálicas 1 y 2. En el caso $n_I = 6$ la unión 0-1 se ve reforzada prácticamente para todo el rango de Z_M y sólo existe debilitamiento entre las capas 1 y 2 para Z_M cerca de 9 electrones al igual que para el caso $n_I = 2$. Para valores bajos de Z_M no estamos haciendo análisis debido a que los metales involucrados en el fenómeno de fragilización poseen todos más de 3 electrones.

En la figura 4.3a se muestran las curvas de δE_{l-m} para el caso $t_{II} = t_{MM}$, $t_{IM} = 2.0t_{MM}$ y $n_I = 2$. En la figura 4.3b se amplifica la curva δE_{1-2} . Este caso es importante ya que obedece a los modelos planteados por los metalurgistas en cuanto a que si aumenta la cohesión 0-1 (Impureza-Metal) disminuye la cohesión entre las capas metálicas siguientes (1-2). Tal situación aparece clara en nuestro cálculo y ocurre para Z_M entre 3 y 7 electrones. Este efecto es notable para elementos con banda casi semi-llena. Para metales con banda casi-llena no existe fragilización, en este caso. Para otros valores de n_I cambia un poco la posición del mínimo de δE_{1-2} pero se mantiene la misma tendencia.

El caso en que $t_{IM} = 0.5t_{MM}$ tal vez es el menos interesante pues se parte de una situación de baja cohesión entre el borde de grano y la capa metálica vecina (ver figura 4.4). Sin embargo es destacable el hecho que la cohesión 1-2 se refuerza para algunos valores de Z_M .

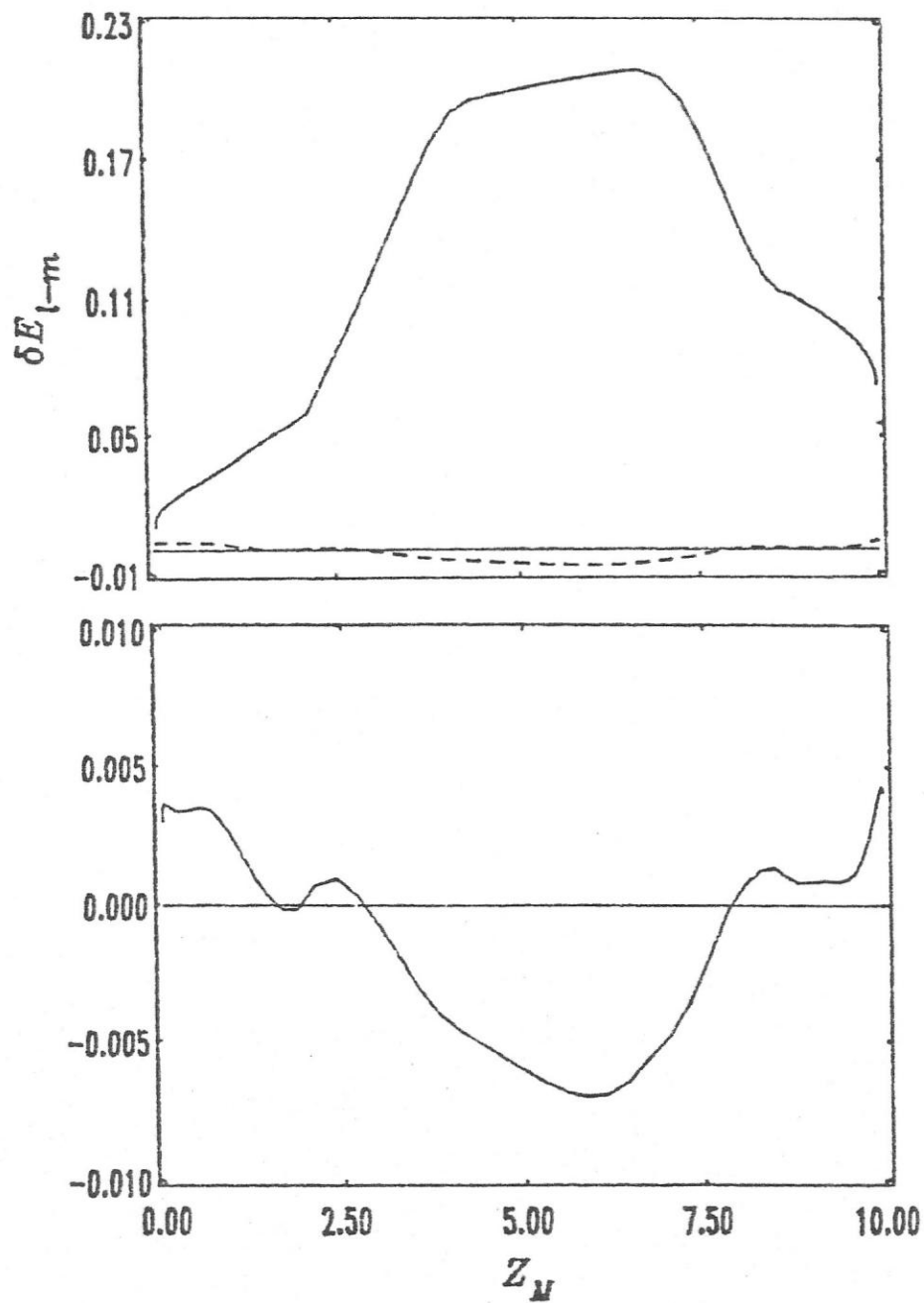


Figura 4.3: δE_{l-m} versus número de electrones d del metal, z_M . La curva continua es para fractura entre capas 0-1 y la de trazos entre capas 1-2. Los parámetros son $t_{II} = t_{MM}$, $t_{IM} = 2t_{MM}$ y $n_I = 2$. El panel b muestra una ampliación de δE_{1-2} .

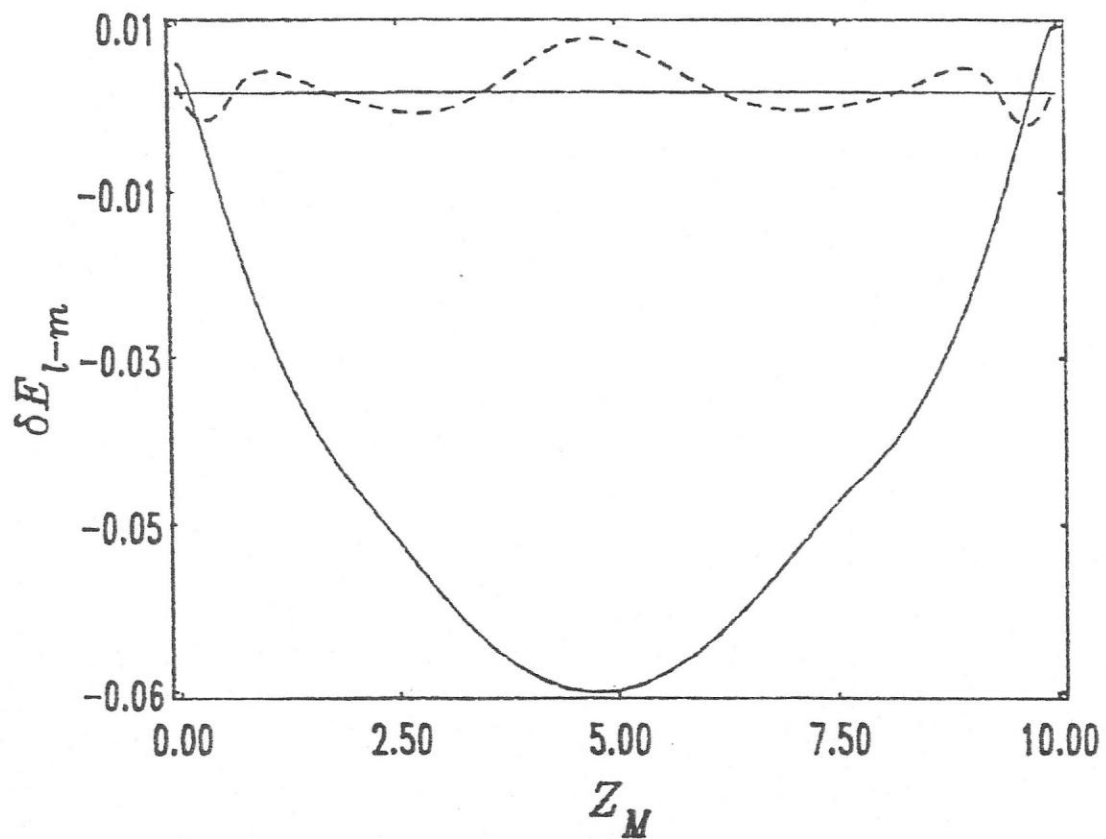


Figura 4.4: δE_{l-m} versus número de electrones d del metal, z_M . La curva continua es para fractura entre capas 0-1 y la de trazos entre capas 1-2. Los parámetros son $t_{II} = t_{MM}$, $t_{IM} = 0.5t_{MM}$ y $n_I = 2$.

Para los casos en que modificamos t_{II} , obtuvimos la misma equivalencia inversa con las modificaciones de t_{IM} . Esto queda claro al observar las figuras 4.5 y 4.6 ya que si $t_{II} < t_{MM}$ se obtiene el mismo comportamiento que para $t_{IM} > t_{MM}$ (ver figura 4.3), en cambio si $t_{II} > t_{MM}$ la semejanza es con el caso $t_{IM} < t_{MM}$ (ver figura 4.4).

Finalmente, calculamos δE_{i-m} en el caso con desorden diagonal (ver figura 4.7) comentado en el capítulo anterior. Lo que obtenemos es un notable aumento en la fragilización 0-1 respecto al caso cristalino (ver figura 4.2b). También aumenta el rango de Z_M para el cual existe una disminución en la energía de cohesión 0-1, y aparece una región de valores de Z_M para los cuales existe decohesión 0-1 y 1-2 al mismo tiempo.

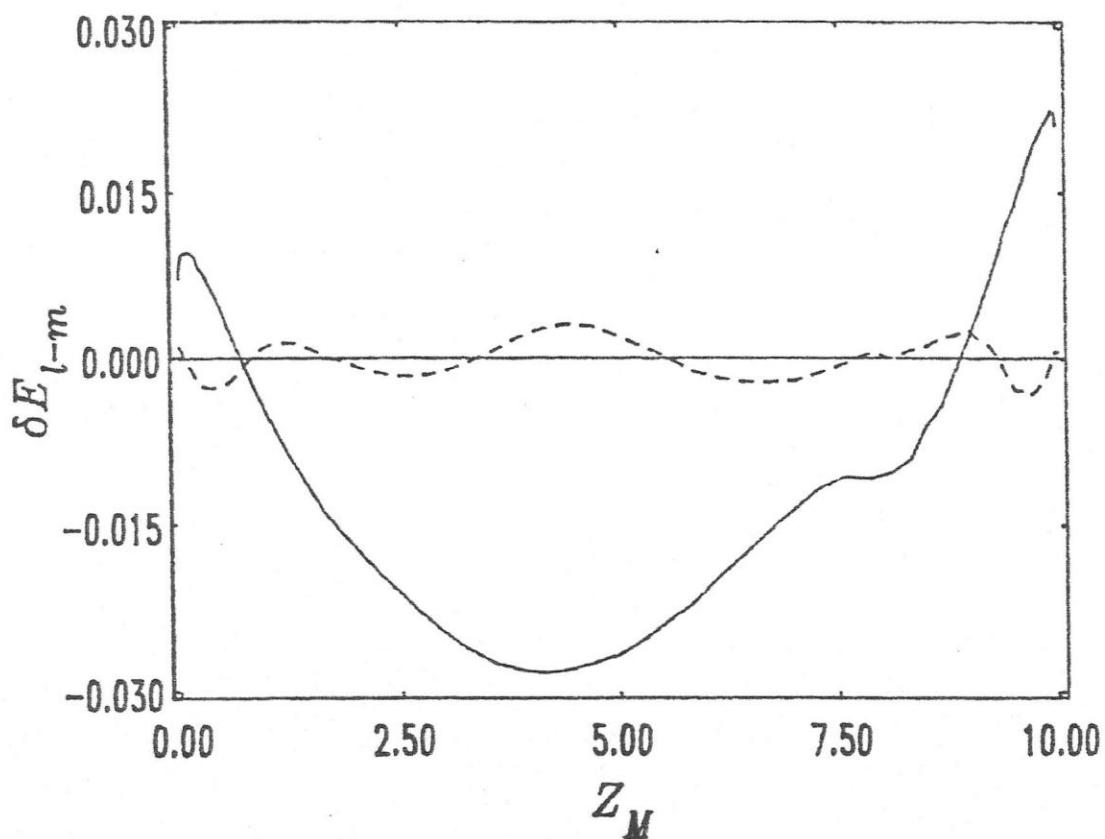


Figura 4.5: δE_{l-m} versus número de electrones d del metal, z_M . La curva continua es para fractura entre capas 0-1 y la de trazos entre capas 1-2. Los parámetros son $t_{II} = 2t_{MM}$, $t_{IM} = t_{MM}$ y $n_I = 2$.

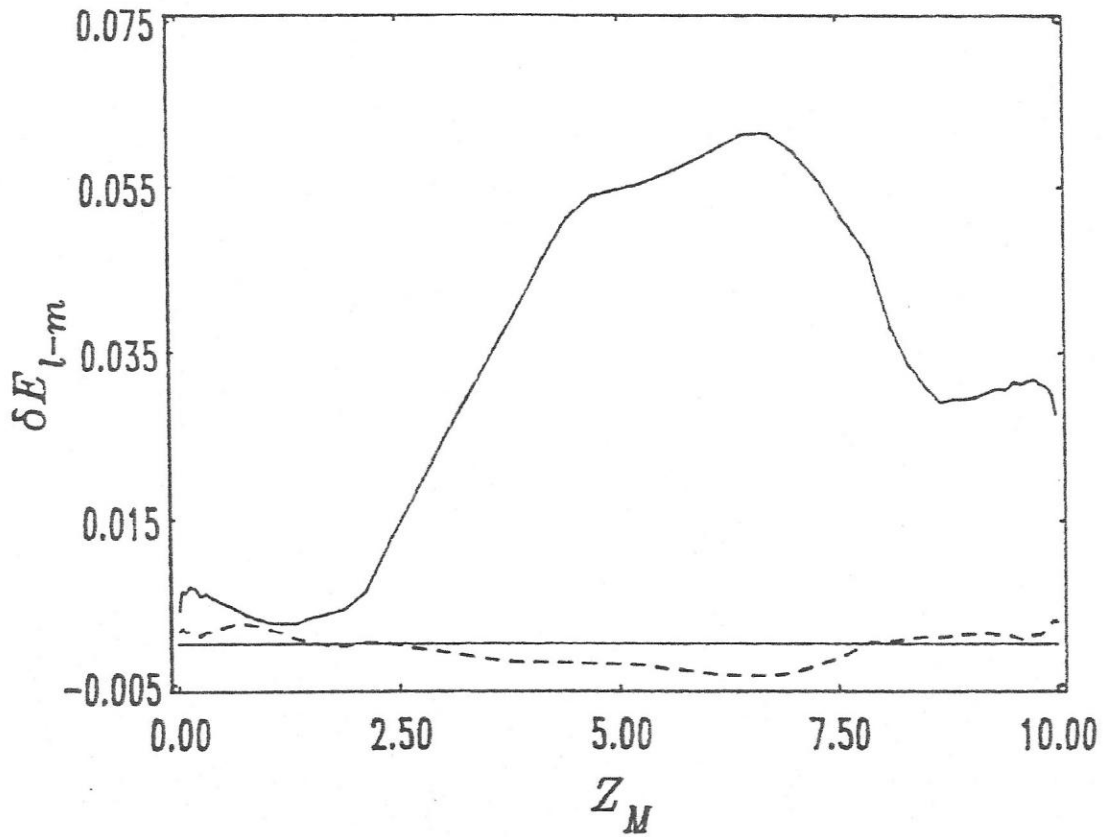


Figura 4.6: δE_{l-m} versus número de electrones d del metal, z_M . La curva continua es para fractura entre capas 0-1 y la de trazos entre capas 1-2. Los parámetros son $t_{II} = 0.2t_{MM}$, $t_{IM} = t_{MM}$ y $n_I = 2$.

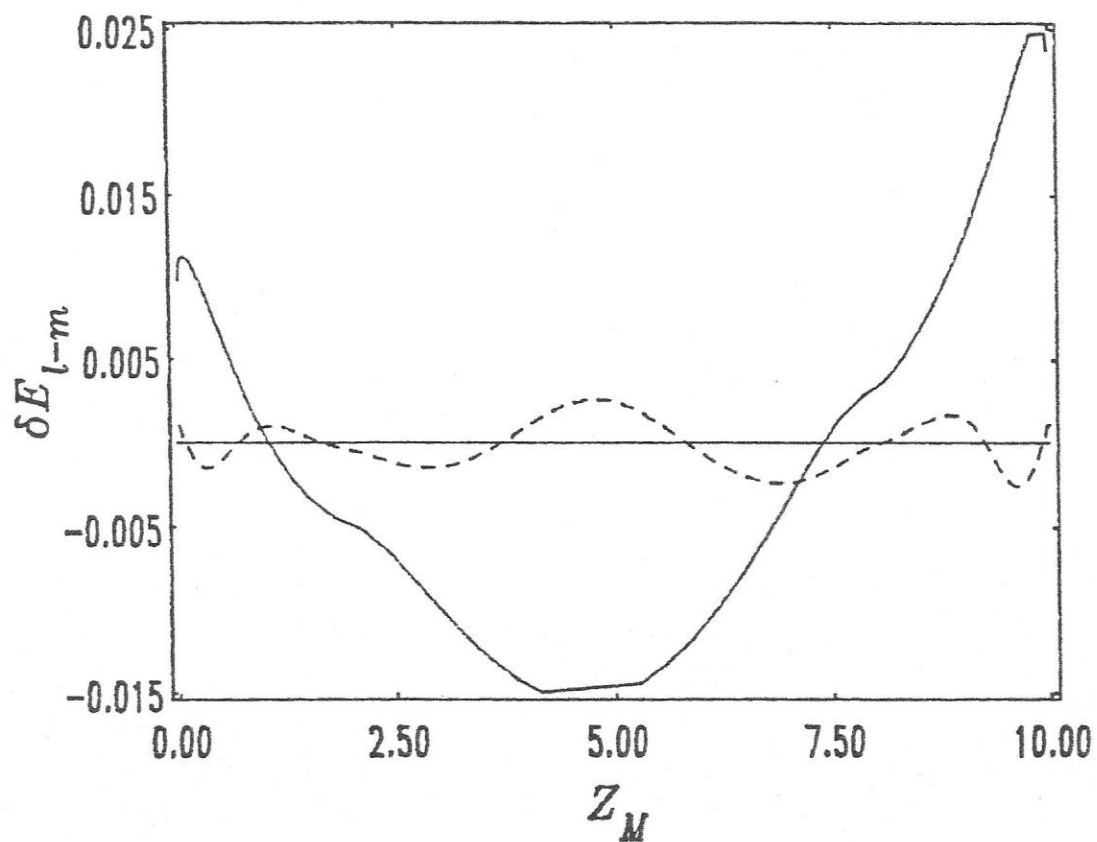


Figura 4.7: δE_{l-m} versus número de electrones d del metal, z_M para el caso con desorden diagonal. La curva continua es para fractura entre capas 0-1 y la de trazos entre capas 1-2. Los parámetros son $t_{II} = t_{MM}$, $t_{IM} = t_{MM}$ y $n_l = 2$.

CONCLUSIONES

El modelo presentado entrega resultados estables frente a las variaciones de los parámetros que lo caracterizan. Esto permite obtener algunas conclusiones generales que entregamos a continuación.

En primer lugar, queremos destacar la aparición de una equivalencia entre los efectos que producen las variaciones de los parámetros t_{IM} y t_{II} , tanto para las características electrónicas como para la cohesión intergranular de nuestro modelo. Esta equivalencia, que relaciona el crecimiento de t_{IM} con la disminución de t_{II} y viceversa, se mostró en los capítulos 3 y 4.

Este efecto es importante en los modelos de fragilización, y de hecho W. Losch^[34] utilizando ideas semicuantitativas de enlaces en moléculas, plantea varias posibilidades para los mecanismos que producen fragilización inter-granular. Dos de éstos se refieren justamente a los efectos que hacemos referencia. El primero propone un debilitamiento de los enlaces entre las capas metálicas 1 y 2, debido al reforzamiento de los enlaces entre la capa con impurezas y sus vecinas metálicas (capas 0 y 1). El segundo propone un debilitamiento de los enlaces 0-1, causado por el reforzamiento de los enlaces entre los átomos de la capa 0 (capa con impurezas).

De los anteriores, el segundo mecanismo resulta natural de la equivalencia a que hacemos mención y proviene a la vez, de una situación física que se puede dar si en el borde de grano se forma una fase bi-dimensional con bastante traslape entre orbitales primeros vecinos.

El aumento de t_{IM} respecto a t_{MM} (dejando $t_{II} = t_{MM}$) junto con hacer más ancha la DLE en el borde de grano, localiza una cierta cantidad de estados en la dirección perpendicular al plano que contiene a éste. Lo anterior es causa de la aparición de una banda de estados localizados por bajo el borde inferior de la DLE para el sistema puro (ver figura 2.8). Por otro lado la disminución de t_{II} respecto a t_{MM} (manteniendo ahora $t_{IM} = t_{MM}$), hace más angosta la DLE en el borde de grano con el consiguiente aumento sustancial de la cantidad de estados con energías cercanas a $E = 0$. Esta cantidad disminuye al valor del grueso prácticamente al pasar a la capa metálica vecina. Este fenómeno se conoce como resonancia, y también localiza una cierta cantidad de estados en el borde de grano.

Una resonancia se produce cuando aparecen singularidades de la función de Green dentro del corte. Esto hace aumentar localmente los estados con tal energía. La característica tri-dimensional de nuestro modelo, hace que esta singularidad se transforme en una banda dentro de la banda de estados totalmente extendidos tal como se puede apreciar en la figura 3.3b.

En el caso $t_{IM} < t_{MM}$ se produce una localización via una resonancia en la banda, lo que se hace equivalente al caso $t_{II} > t_{MM}$ para el cual se produce localización via banda de estados localizados, es decir polo de la función de Green fuera del corte.

Respecto a la fragilización podemos entonces establecer los siguientes mecanismos posibles:

Reducción en la cohesión entre las capas metálicas más cercanas a la capa con impurezas (capas 1 y 2), causadas por un aumento en la cohesión entre la capa con impurezas y la capa metálica vecina (capas 0 y 1). Esto vale para metales que tienen

entre 3 y 7 electrones (ver figura 3.3) y prácticamente para cualquier impureza con valencia entre 2 y 6.

Reducción de la cohesión 0-1 debido a la presencia de impurezas de valencia baja ($n_I \approx 2$) en metales de transición con pocos electrones d (entre 3 y 4) y, reducción de la cohesión 1-2 para el mismo tipo de impurezas pero para metales que poseen entre 4 y 6 electrones d . Dentro de este mismo mecanismo en el que no se ha prejuiciado distintas integrales de hopping, sino que se ha calculado autoconsistentemente la energía por sitio de los orbitales de impureza, aparece una disminución de la cohesión 1-2 para metales de transición con aproximadamente 9 electrones d y prácticamente independiente de la valencia de la impureza.

Reducción de la cohesión 1-2 causada por un aumento del hopping entre impurezas. Este efecto es bastante pronunciado para el valor de t_{II} que hemos elegido, el que produce fragilización para Z_M entre 1 y 8 electrones y casi independiente de la valencia de la impureza.

Y finalmente, reducción de la cohesión 1-2 debido a la estabilización de una aleación desordenada en el borde de grano. Este efecto también es bastante notorio y afecta a metales con Z_M entre 2 y 6 electrones (para los parámetros que hemos utilizado).

Queremos hacer notar que en la mayoría de los casos estudiados aparece una fragilización intergranular mediada por alguno de los mecanismos detallados anteriormente. La posibilidad de un reforzamiento intergranular se ve reducida, aunque no totalmente descartada en nuestro modelo.

REFERENCIAS

- [1] *Treatise on Materials Science and Technology*, 25, ed. by C. L. Briant and S. K. Banerji, Academic Press (1984).
- [2] W. Losch, *Acta Metall.*, 27, 567 (1979).
- [3] M. P. Seah, *Surf. Sci.* 53, 168 (1975).
- [4] M. Guttman, *Surf. Sci.* 53, 213 (1975).
- [5] C. L. Briant and S. K. Banerji en *Treatise on Materials Science and Technology* 25, ed. by C. L. Briant and S. K. Banerji pág. 21. Academic Press (1984).
- [6] Colecciones de trabajos como los de referencias [5] y [7].
- [7] D. F. Stein and L. A. Heldt, *Interfacial Segregation*. Papers presented at a Seminar of the Materials Science Division of the American Society for Metals, pág. 239 (1977).
- [8] Véase referencia [2].
- [9] R. W. Balluffi *Interfacial Segregation*. Papers presented at a Seminar of the Materials Science Division of the American Society for metals, pág. 193 (1977).
- [10] Briant and Messmer, *Phil. Mag. B* 42, 569 (1980) y *Treatise on Materials Science and Technology*, 25, ed. by C. L. Briant and S. K. Banerji, pág. 53. Academic Press (1984).
- [11] M. E. Eberhart and D. D. Vvedensky, *Phys. Rev. Lett.* 58, 61 (1987).
- [12] L. Goodwin, R. J. Needs, and V. Heine, *Phys. Rev. Lett.* 60, 61 (1988).
- [13] C. E. T. Goncalves da Silva, *Solid State Comm.* 35, 611 (1980). E. Anda, W.

- Losch, N. Majlis and E. Ure, *Acta Metall.* **30**, 611 (1982).
- [14] M. Kiwi, Gastón Martínez and R. Ramírez, *Acta Metall.* **34**, 1583 (1987).
- [15] P. Villaseñor-González, J. Urias and J. L. Morán-López, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 381 (1984).
- [16] John R. Smith and John Ferrante, *Phys. Rev. B* **34**, 2238 (1986). A. Mauger, J. C. Bourgouin, G. Allan and M. Lanoo, A. bourret and L. Billard, *Phys. Rev. B* **35**, 1267 (1987).
- [17] *Les Joints de Grains dans le Materiaux*, ed. por M. Aucouturier. Les Editions de Physique (1984).
- [18] *The Structure and Properties of Matter*, ed. por T. Matsubara, pág. 162. Springer (1982).
- [19] W. Kohn, Apuntes sobre Energías de Cohesión, (1970).
- [20] E. N. Economou, *Greens Functions in Quantum Physics*, pág. 79. Springer (1983).
- [21] S. L. Cunningham, *Phys. Rev. B* **10**, 4988 (1974).
- [22] Veáse por ejemplo E. N. Economou, *Greens Functions in Quantum Physics*, pág. 97. Springer (1983).
- [23] Veáse por ejemplo, M. C. Desjonqueres and F. Cyrot-Lackmann, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 1368 (1975).
- [24] E. N. Economou, *Greens Functions in Quantum Physics*, pág. 86. Springer (1983).
- [25] *The Structure and Properties of Matter*, ed. por T. Matsubara, pág. 171. Springer (1982).
- [26] M. C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Phys. Rev. B* **35**, 952 (1987).

- [27] Véase por ejemplo, *Models of Disorder*, ed. por J. M. Ziman. Academic Press (1982)
- [28] G. Martínez, J. Rossler and M. Kiwi, *Solid. State Comm.* **53** (1985).
- [29] R. W. Balluffi, *Interfacial Segregation*. Papers presented at a Seminar of the Materials Science Division of the American Society for Metals, pág. 200 (1977).
- [30] V. Pontikis, en *Les Joints de Grains dans le Materiaux*, pág. 149 (1984).
- [31] D. E. Rodrigues and J. F. Weisz, *Phys Rev. B* **34**, 2306 (1986).
- [32] P. Lloyd, *J. Phys. C* **2**, 1717 (1969). Véase también ref. [27].
- [33] G. Martínez, M. Kiwi and J. Rossler, *Surface Relaxation in Metals*, preprint (1988).
- [34] W. Losch, *Acta Metall.* **27**, 1885 (1979).

APENDICE A

Funciones de Green para un sistema 1-D con desorden diagonal y no diagonal

Consideremos el siguiente Hamiltoniano de un electrón, en la aproximación de enlace estrecho,

$$\hat{H} = \sum_{j=-N}^N \{ \epsilon_j |j\rangle\langle j| + t_{j,j+1} [|j\rangle\langle j+1| + |j+1\rangle\langle j|] \} , \quad (\text{A.1})$$

donde ϵ_j y $t_{j,j+1}$ son las integrales,

$$\epsilon_j = \langle j|H|j\rangle , \quad (\text{A.2})$$

y

$$\begin{aligned} t_{j,j+1} &= \langle j|H|j+1\rangle \\ &= \langle j+1|H|j\rangle , \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

y $|j\rangle$ es un orbital localizado, rotulado con un índice que indica el sitio sobre la red uni-dimensional. Cada estado puede estar rotulado además por otros números cuánticos, pero por simplicidad asumiremos que j ya los contiene a todos.

El Greeniano para H se define como

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{(z - \hat{H})} , \quad (\text{A.4})$$

cuyos elementos de matriz, las funciones de Green, se obtienen a partir de la definición anterior. Utilizando (A.1) y (A.2) se encuentra que deben obedecer la siguiente ecuación de movimiento:

$$(z - \epsilon_j)G_{ij} = \delta_{ij} + t_{j,j-1}G_{i,j-1} + t_{j,j+1}G_{i,j+1} \quad , \quad (\text{A.5})$$

donde hemos llamado,

$$G_{ij}(z) \equiv \langle i | \hat{G}(z) | j \rangle \quad . \quad (\text{A.6})$$

La relación (A.5) para i fijo y j variable entre $-N$ y $+N$, constituye un conjunto finito de ecuaciones acopladas para las funciones G_{ij} . Las condiciones de borde en este caso están dadas por la constante de acoplamiento $t_{i,i+1}$. Para el caso finito se tiene $t_{N,N+1} = t_{-N,-N-1} = 0$.

Llamemos $t_i^+ \equiv t_{i,i+1}$ y $t_i^- \equiv t_{i,i-1}$. Definamos además,

$$\xi_j^+ \equiv \frac{G_{ij+1}}{G_{ij}} \quad , \quad (\text{A.7a})$$

y

$$\xi_j^- \equiv \frac{G_{ij-1}}{G_{ij}} \quad , \quad (\text{A.7b})$$

Con esto la ecuación (A.5) toma la forma,

$$(z - \epsilon_j) = t_j^+ \xi_j^+ + \frac{t_j^-}{\xi_{j-1}^+} \quad , \quad (\text{A.8})$$

para $i \neq j$. Para (A.8) debe cumplirse además que $G_{ij} \neq 0$.

Realizando un poco de álgebra sobre (A.8) y utilizando la definición (A.7) se llega a,

$$t_j^+ \xi_{j+1}^- = \frac{(t_j^+)^2}{z - \epsilon_j - t_j^- \xi_j^-} \quad , \quad (\text{A.9a})$$

y

$$t_j^- \xi_{j-1}^+ = \frac{(t_j^-)^2}{z - \epsilon_j - t_j^+ \xi_j^+} , \quad (\text{A.9b})$$

Utilizando el hecho trivial que,

$$t_j^\pm = t_{j\pm 1}^\mp , \quad (\text{A.10})$$

podemos definir

$$\Omega_j^\pm \equiv t_j^\pm \xi_j^\pm , \quad (\text{A.11})$$

con lo cual (A.9) queda

$$\Omega_{j-1}^+ = \frac{(t_j^-)^2}{z - \epsilon_j - \Omega_j^+} , \quad (\text{A.12a})$$

y

$$\Omega_{j+1}^- = \frac{(t_j^+)^2}{z - \epsilon_j - \Omega_j^-} , \quad (\text{A.12b})$$

Las expresiones anteriores son fracciones continuadas que toman en cuenta la distribución de ϵ y t hacia ambos lados del sitio j . Para sistemas finitos, son fracciones continuadas que terminan cuando aparece un hopping nulo. Para sistemas infinitos y periódicos, es posible resolver (A.12a) y (A.12b) como una ecuación algebraica para Ω_j asociado a la periodicidad .

Para obtener la función de Green diagonal en el sitio j , tomamos (A.5) para $i = j$ y utilizamos las relaciones (A.12a) y (A.12B) se obtiene

$$G_{jj}(z) = \frac{1}{z - \epsilon_j - \Omega_j^+ - \Omega_j^-} . \quad (\text{A.13})$$

APENDICE B

Método perturbativo sobre la Función de Green

Consideremos un sistema cuyo Hamiltoniano no perturbado es \hat{H}_0 . El operador Greeniano para este sistema es

$$\hat{g}_0(z) = \frac{1}{z - \hat{H}_0} \quad . \quad (\text{B.1})$$

Consideremos a continuación una perturbación \hat{V} sobre este sistema inicial, de tal forma que el nuevo Hamiltoniano es $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$. A su vez el nuevo Greeniano cumplirá,

$$\hat{G}(z) = \frac{1}{z - \hat{H}_0 - \hat{V}} \quad . \quad (\text{B.2})$$

Utilizando (B.1) se obtiene.

$$\hat{G} = \frac{1}{\hat{g}_0^{-1} - \hat{V}} \quad , \quad (\text{B.3})$$

y luego

$$\hat{G} = \hat{g}_0 + \hat{g}_0 \hat{V} \hat{G} \quad , \quad (\text{B.4})$$

que es conocida como la ecuación de Dyson. De (B.4) podemos despejar \hat{G} del tal forma que,

$$\hat{G} = \hat{g}_0 + \hat{g}_0 \hat{T} \hat{g}_0 \quad , \quad (\text{B.5})$$

con

$$\hat{T} = \left(1 - \hat{V} \hat{g}_0\right)^{-1} \hat{V} \quad (\text{B.6})$$

Estamos interesados en las diferencias de las trazas de \hat{G} y \hat{g}_0 . Por lo tanto utilizamos una base de estados localizados de Wannier y evaluamos la diferencia entre

las funciones de Green diagonales como,

$$\Delta G_{ll} \equiv G_{ll} - g_{ll} = \sum_{r,s} g_{ls} T_{sr} g_{rl} \quad , \quad (\text{B.7})$$

siempre que la matriz $[\langle r|(1 - \hat{V}\hat{g}_0)|s\rangle]$ se pueda invertir. La suma en (B.7) se extiende al espacio perturbativo. La traza de (B.7) es

$$\text{Tr}(\Delta G_{ll}) = \sum_l \Delta G_{ll} = \sum_l \sum_{r,s} g_{ls} T_{sr} g_{rl} \quad , \quad (\text{B.8})$$

ocupemos la conocida propiedad:

$$\sum_l g_{ls} g_{rl} = -\frac{\partial g_{sr}}{\partial z} \quad , \quad (\text{B.9})$$

con lo anterior, (B.8) queda,

$$\text{Tr}(\Delta G_{ll}) = -\sum_{r,s} T_{rs} \frac{\partial g_{rs}}{\partial z} \quad , \quad (\text{B.10})$$

Ahora bien, utilizando (B.6) se obtiene,

$$\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial z} = -\frac{\partial \mathbf{T}^{-1}}{\partial z} \quad , \quad (\text{B.11})$$

donde \mathbf{g} y \mathbf{T} son matrices correspondiente a \hat{g}_0 y \hat{T} . Con ésto obtenemos,

$$\text{Tr}(\Delta G_{ll}) = +\sum_{r,s} T_{rs} \frac{\partial T_{sr}^{-1}}{\partial z} \quad . \quad (\text{B.12})$$

La matriz \mathbf{T} es simétrica, ya que \mathbf{V} y \mathbf{g} lo son. Por lo tanto, podemos poner (B.12) como,

$$\text{Tr}(\Delta G_{ll}) = +\sum_{r,s} T_{rs} \frac{\partial T_{rs}^{-1}}{\partial z} \quad , \quad (\text{B.13})$$

$$= \text{Tr} \left[\mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{T}^{-1}}{\partial z} \right] \quad . \quad (\text{B.14})$$

Todo lo anterior tiene sentido con la condición que la matriz \mathbf{T} sea invertible, por lo tanto tenemos que,

$$\mathbf{T}\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{1} \quad , \quad (\text{B.15})$$

y

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial z} \mathbf{T}^{-1} + \mathbf{T} \frac{\partial \mathbf{T}^{-1}}{\partial z} = \mathbf{0} \quad , \quad (\text{B.16})$$

lo que nos sirve para escribir (B.19) de la siguiente forma,

$$\text{Tr}(\Delta G_{II}) = -\text{Tr} \left[\mathbf{T}^{-1} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial z} \right] \quad , \quad (\text{B.17})$$

donde hemos utilizado el hecho de que la traza es cíclica. El lado derecho de (B.17) es la traza de una derivada logarítmica, por lo tanto ,

$$\text{Tr}(\Delta G_{II}) = -\text{Tr} \left[\frac{\partial \log \mathbf{T}}{\partial z} \right] \quad , \quad (\text{B.18a})$$

$$= -\frac{\partial \log [\det \mathbf{T}]}{\partial z} \quad . \quad (\text{B.18b})$$

Finalmente utilizando las propiedades del logaritmo, la definición de \mathbf{T} (ec.B.6) y el hecho de que \mathbf{V} no depende de z , se tiene,

$$\text{Tr}(\Delta G_{II}) = \frac{\partial \log [\det(1 - \mathbf{V}\mathbf{g})]}{\partial z} \quad . \quad (\text{B.19})$$

Nos interesa evaluar el costo energético de la perturbación \mathbf{V} , que en función de $\text{Tr}(\Delta G_{II})$ vale (ver ref. 25)

$$\Delta E(E_F) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} (E - E_F) \text{Tr}(\Delta G_{II}) dE \quad , \quad (\text{B.20})$$

y también la diferencia en el número de estados ocupados.

$$\Delta N(E_F) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \text{Tr}(\Delta G_{II}) dE \quad . \quad (\text{B.21})$$

Definamos,

$$D \equiv |D|e^{i\eta} = \det(1 - \mathbf{Vg}) \quad , \quad (\text{B.22})$$

donde $\eta = \eta(E_F)$ es la fase del complejo D . Con esta definición es fácil evaluar (B.20) y (B.21). Se obtiene

$$\Delta E(E_F) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \eta(E) dE \quad , \quad (\text{B.23})$$

y

$$\Delta N(E_F) = -\frac{1}{\pi} \eta(E_F) \quad . \quad (\text{B.24})$$

que son las relaciones varias veces utilizadas en el trabajo precedente.