

UCH-FC
Mag-F
M385

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS Y
FARMACEUTICAS
DEPARTAMENTO DE FISICA

CORRELACION ESPACIAL EN EL MODELO
DE FALICOV RAMIREZ KIMBALL

Tesis para optar al grado de
Magister en Ciencias Físicas.

GASTON MARTINEZ GODOY

PATROCINANTE: PROF. JAIME ROSSLER B.

ENERO 1984

Facultad de Ciencias
Básicas y Farmacéuticas
Universidad de Chile

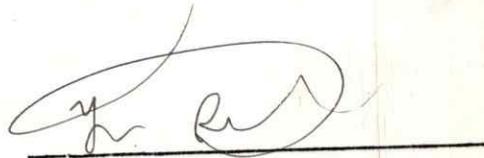
I N F O R M E D E A P R O B A C I O N
T E S I S D E M A G I S T E R

Se informa a la Comisión de Postgrado de la Facultad de Ciencias Básicas y Farmacéuticas que la Tesis de Magister presentada por el Candidato:

GASTON GUILLERMO MARTINEZ GODOY

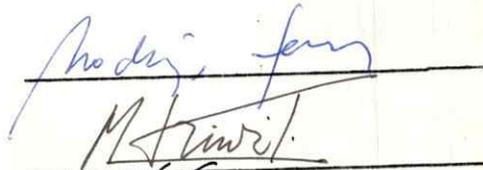
ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito de tesis para el grado de Magister en Ciencias Físicas

Patrocinante de Tesis:
Dn. Jaime Rossler B.

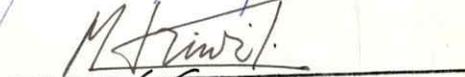


Comisión Informante de Tesis:

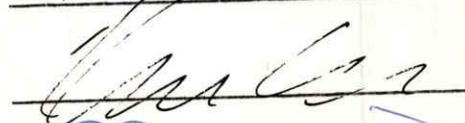
Dr. Rodrigo Ferrer P.



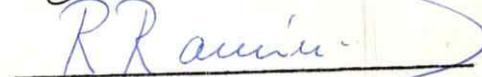
Dr. Miguel Kiwi T.



Dn. Luis Moraga J.



Dr. Ricardo Ramírez L.



A mi esposa Ximenita.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a mi tutor Sr. Jaime Rössler B., quien me propuso este tema y ayudó durante toda la ejecución del mismo con extrema dedicación.

Agradezco también al Dr. Miguel Kiwi por sus valiosos comentarios y discusiones durante el análisis de los resultados de este trabajo.

INDICE DE MATERIAS

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO

I

- I.1: El Modelo de Falicov-Ramírez-Kimball.
I.2: Correlación de corto Alcance.

CAPÍTULO

- II: La aproximación del "Locator coherente" para aleaciones con correlación.

CAPÍTULO

- III: Energía libre de Helmholtz del sistema.
III.1: Caso $T = 0^\circ\text{K}$
III.2: Caso $T \neq 0^\circ\text{K}$
III.2.1: Energía Libre electrónica
III.2.2: Entropía de espines iónicos
III.2.3: Energía interna iónica y entropía configuracional.

CAPÍTULO

- IV: Resultados (1a. Parte)
IV.1: Densidad de Estados
IV.2: Energía Libre de Helmholtz
IV.3: Efecto de la presión
IV.4: Conclusiones

CAPÍTULO

- V: Una generalización al modelo de F.R.K.

CAPÍTULO

- VI: Resultados (2a. Parte)

APÉNDICE A

- La aproximación de Kikuchi
Cálculos Numéricos.

APÉNDICE B

RESUMEN

Se hace un estudio sistemático del efecto de la correlación espacial entre iones en distinto estado de valencia en el modelo de Falicov, Ramírez y Kimball (FRK). Para ello se trabaja con una generalización de Rössler y Lazo a la aproximación del potencial coherente, generalización que incorpora la posibilidad de orden de corto alcance. La entropía configuracional se evalúa usando los métodos de Bethe y Kikuchi en forma combinada,

Posteriormente, se estudia la configuración más estable del sistema a una temperatura y presión determinada, minimizando para ello la energía libre respecto al número de electrones de conducción n_c y el parámetro de orden de corto alcance. Se concluye que a muy bajas temperaturas hay una correlación atractiva entre los iones metálicos en igual estado de valencia, perdiéndose toda correlación al subir la temperatura hasta $T \sim 0.02 W$; W : ancho de bandas. Por otro lado, n_c varía de un modo continuo con la temperatura y la presión cuando la interacción electrón-hueco G es baja, pero para $G \sim 0.4 W$ se tienen transiciones discontinuas en n_c al variar alguno de estos dos parámetros.

Dado que la tendencia a la congregación entre iones de igual valencia lleva a un desequilibrio local de cargas, poco plausible físicamente, nos resulta necesario generalizar el modelo de FRK incluyendo la interacción Coulombiana de largo alcance; un estudio preliminar de esta generalización muestra ahora cierta correlación atractiva entre iones de distinta especie a muy bajas temperaturas, desapareciendo así el desequilibrio local de carga, tan poco plausible físicamente.

INTRODUCCION

En el año 1970, Falicov, Ramírez y Kimball propusieron un modelo teórico (modelo que abreviaremos como FRK) con el propósito de describir las transiciones de fase metal-aislador en compuestos que contienen metales de tierras raras o de transición. A partir de ese momento varios investigadores han analizado el modelo y los distintos resultados obtenidos bajo diferentes aproximaciones han motivado una muy rica controversia.

Ramírez y colaboradores (1970) realizan un estudio numérico del modelo por ellos planteado; para ello hacen uso de la aproximación del cristal virtual, obteniendo con ella transiciones de fase metal-aislador de carácter continuo o discontinuo según los valores elegidos para los parámetros del modelo.

Usando los mismos parámetros de Ramírez et al. (1970), pero trabajando con la aproximación del potencial coherente, Plischke (1972) y Ghosh (1976) sólo obtienen transiciones continuas metal-aislador, no apareciendo transiciones de primer orden. Más tarde, Trias, Ramírez y Kiwi (1979) estudian el mismo modelo reteniendo los 10 primeros momentos en la función de Green de la aleación (la aproximación del potencial coherente reproduce los seis primeros momentos) y concluyen que no existen transiciones bruscas al variar la temperatura. Es importante destacar que el método utilizado por Trias, Ramírez, Kiwi permite cálculos sólo para temperaturas altas y que, como se verá en esta tesis, para temperaturas más bajas sí aparecen transiciones bruscas para ciertos valores de parámetros utilizados por estos autores.

Hasta la fecha no se ha estudiado en forma sistemática, en el contexto del modelo de FRK, el efecto de la co-

rrelación espacial entre iones en distinto estado de valencia. Rössler y Ramírez (1976) encuentran que a bajas temperaturas puede ser más estable un estado donde los iones de distinto estado de valencia se disgregan espacialmente. Sakurai y Schlottmann (1978) argumentan cualitativamente a favor de un orden de corto alcance que tiende a generar superestructuras y a estabilizar la valencia fraccionaria $2/3$. Por último Lazo, Rössler y Moraga estudian este problema utilizando una aproximación muy drástica (la aproximación de Caron-Pratt) y concluyen que existe una tendencia a la disgregación entre iones de distinta valencia para el caso débilmente metálico (pocos electrones de conducción), mientras que en el caso fuertemente metálico habría una tendencia a un orden binario.

Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar la correlación espacial entre los iones en distinto estado de valencia presentes en el sistema. Para ello se hará uso de la teoría de aleación desarrollada por Rössler y Lazo, y que incorpora los efectos de orden de corto alcance de una manera natural, reproduciendo exactamente los límites de alta correlación atractiva y repulsiva, usando dicha teoría como herramienta evaluaremos la energía libre del sistema, F . Minimizando F respecto al grado de correlación interiónica y al número de electrones de conducción presentes en el sistema, conoceremos los valores estables de dichos parámetros para distintas temperaturas y presiones externas. Otro objetivo del presente trabajo es extender el estudio del modelo de FRK a un rango más amplio de valores para los parámetros en él incluidos. Como veremos, ello nos traerá algunas sorpresas.

En el capítulo I presentamos el modelo de FRK, expresándolo de una forma apropiada para tratarlo mediante teoría de aleaciones; también daremos una descripción del orden de corto alcance de una aleación por medio de un parámetro asociado a la correlación de pares.

En el capítulo II mostramos la teoría utilizando en el cálculo de las densidades de estados. Esta teoría, una generalización de la aproximación del potencial coherente para aleaciones binarias con correlación, (Rössler, Lazo, 1981), se presenta sólo en los aspectos que más nos interesan; esto es, en las aproximaciones estadísticas realizadas y en la evaluación final de la función de Green de la aleación.

En el capítulo III se calcula la energía libre de Helmholtz del sistema; se realiza primero el cálculo a $T = 0^\circ\text{K}$. Para temperaturas diferentes de cero se utiliza una entropía configuracional, calculada utilizando las ideas de Bethe-Peierls y Kikuchi (1951). El cálculo de tal entropía se muestra en el final de éste capítulo.

En el capítulo IV mostramos los resultados obtenidos y discutimos posibles transiciones respecto de la presión y temperatura. También discutimos acá la tendencia del sistema a la formación de cúmulos. El desequilibrio local de cargas debido a esta situación nos lleva a plantear una generalización al modelo de FRK, lo que se hace en el capítulo V; allí mostramos una generalización al modelo de FRK en la cual se incluye la interacción Coulombiana de largo alcance. Dicha generalización incluye dos nuevos términos: interacción electrón-electrón en distinto sitio e interacción electrón-electrón intra-atómica. Trabajando estos nuevos términos en la aproximación de Hartree-Fock, se llega a la misma forma del hamiltoniano de FRK, pero ahora los potenciales que ven los electrones de conducción en los diferentes iones deben ser calculados autoconsistentemente.

En el capítulo VI se muestran algunos resultados preliminares al aplicar este nuevo modelo y se hacen algunos comentarios finales.

CAPITULO I

I.1 EL MODELO DE FALICOV-RAMIREZ-KIMBALL.

Falicov, Ramírez y Kimball (1970) desarrollaron un modelo para entender las transiciones metal-aislador que experimentan diversos compuestos que contienen metales de tierras raras o de transición. El punto de partida de este modelo consiste en asumir que, en principio los electrones de carácter 4f (y en algunos casos los electrones d) no se disponen en el sólido en estados extendidos de Bloch, sino que mantienen su carácter atómico tipo Heitler-London (Ramírez y Falicov, 1971). Más precisamente, al considerar un ión fijo de tierra-rara (o de transición) en el sistema, éste posee una configuración electrónica bien definida, digamos $(4f)^n$ (sin embargo puede darse que un mismo elemento de tierra rara posea dos estados iónicos estables, $(4f)^n$ y $(4f)^{n-1}$; ver comentario más adelante).

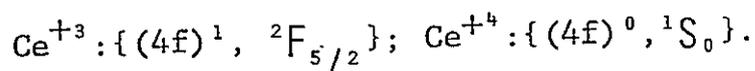
Si los electrones f estuvieran dispuestos en estados extendidos de Bloch, entonces el número de electrones f en un sitio dado no estaría bien definido, sino que fluctuaría en un amplio margen, y por lo tanto la configuración electrónica de tal ión no podría estar fija.

La razón por la cual los electrones f optan por una solución tipo Heitler-London, y no una solución de Bloch, es que el traslape entre funciones de onda f centradas en sitios vecinos de la red es muy baja, de manera que la energía de deslocalización no es suficiente para compensar la repulsión coulombiana causada por las fluctuaciones de carga de sitio en sitio asociada a estados de Bloch.

Si unimos lo anterior al pequeño radio medio de un orbital (4f), entonces cada ión $(4f)^n$ posee un momento angular total bien definido, J_0 (En el caso de elementos de transición se puede considerar que el espín electrónico total del

ión está bien definido y no así el momento angular total, esto debido a que para estos elementos, el campo cristalino es más fuerte que la interacción espín-órbita).

Existen algunos elementos de tierras raras (:TR), como el Sm o el Ce, que al formar distintos compuestos presentan distintas configuraciones iónicas, digamos $(4f)^n$ y $(4f)^{n-1}$, (por ejemplo $\text{Sm}^{+2}(4f)$ y $\text{Sm}^{+3}(4f)^5$; ver tabla I.1); en circunstancias especiales puede darse que ambas configuraciones coexistan en un mismo compuesto, o que se pueda pasar paulatinamente de uno a otro tipo de iones al cambiar las condiciones a que está sometido el sistema (presión, temperatura, porcentaje de impurezas dopantes, Varma 1976). Naturalmente, cada una de estas posibles configuraciones iónicas posee un espín total característico asociado a su estado base; así por ejemplo $\text{Sm}^{+2} : \{(4f)^6, {}^{2S+1}L_J = {}^7F_0\}$; $\text{Sm}^{+3} : \{(4f)^5, {}^6H_{5/2}\}$;



Acá s representa el espín intrínseco electrónico, L al momento orbital ($L = S, P, D, F, G, H, \dots = 0, 1, 2, \dots$) y J al momento angular total o espín del ión.

Según el modelo de Falicov-Ramírez-Kimball (:FRK), la fase aisladora de un compuesto de TR (o de transición) se caracteriza por una banda de valencia llena, una banda de conducción vacía, y los iones TR del compuesto en una configuración $(4f)^n$. La transición a la fase metálica está asociada a procesos de cambio de valencia en los iones TR, $(4f)^n \rightarrow (4f)^{n-1} + e^-$; los electrones resultantes pierden su carácter f localizado y pasan a la banda de conducción. Procesos ulteriores $(4f)^{n-1} \rightarrow (4f)^{n-2} + e^-$ están prohibidos por ser muy costosos energéticamente.

El modelo considerará por lo tanto ambas configuraciones $(4f)^n$ y $(4f)^{n-1}$ para los iones del sistema. Además un cierto número N_c de electrones en la banda de conducción,

TABLA I.1

Elemento	2 ⁺	Configuración 3 ⁺	Electrónica 4 ⁺
La		4f ⁰ (¹ S ₀)	
Ce		4f ¹ (¹ F _{5/2})	4f ⁰ (¹ S ₀)
Pr		4f ² (³ H ₄)	4f ¹ (¹ F _{5/2})
Nd		4f ³ (⁴ I _{9/2})	
Pm		4f ⁴ (⁵ I ₄)	
Sm	4f ⁶ (⁷ F ₀)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	
Eu	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	4f ⁶ (⁷ F ₀)	
Gd		4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	
Tb		4f ⁸ (⁷ F ₆)	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
Dy		4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	
Ho		4f ¹⁰ (⁵ I ₈)	
Er		4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})	
Tm	4f ¹³ (² F _{7/2})	4f ¹² (³ H ₆)	
Yb	4f ¹⁴ (¹ S ₀)	4f ¹³ (² F _{7/2})	
Lu		4f ¹⁴ (¹ S ₀)	

Configuración Electrónica de los estados de oxidación de los elementos de Tierras Raras.

los cuales provienen de los procesos de ionización $(4f)^n \rightarrow (4f)^{n-1}$; por esto que N_c coincide con el número de iones $(4f)^{n-1}$.

Consideraremos entonces una aleación de iones tipo A en estado $(4f)^n$ y iones tipo B en estado $(4f)^{n-1}$ ubicados en los distintos sitios de una red cristalina; llamamos N_A , N_B al número de iones A o B respectivamente; la condición de conservación de carga es $N_c = N_B$.

Separaremos el Hamiltoniano del sistema en dos contribuciones. Primero consideremos la energía cinética de los electrones de la banda de conducción

$$H_0 = \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} a_{\vec{k}, \sigma} \quad (1.1)$$

acá $a_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger}$ es un operador que crea un electrón con pseudo-momento \vec{k} y con espín σ . $\epsilon_{\vec{k}}$ es el autovalor de energía de dicho estado. Podemos expandir $a_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger}$ en términos de estados de Wannier asociados a cada sitio

$$a_{\vec{k}, \sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} c_{j\sigma}^{\dagger} \quad (1.2)$$

acá $c_{j\sigma}^{\dagger}$ crea un estado de Wannier en el sitio \vec{R}_j .

Introduciendo esta transformación en (1.1) se obtiene

$$H_0 = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \quad (1.3)$$

acá t_{ij} es la amplitud de transferencia entre un sitio \vec{R}_i y un sitio \vec{R}_j para un electrón de la banda de conducción.

Llamemos E_f a la energía que es necesario entregar para efectuar cada proceso $(4f)^n \rightarrow (4f)^{n-1} + e^-$ dejando al electrón resultante en el cero de energía, que lo tomaremos como el centro de la banda de conducción. Asumiremos que $E_f > \frac{W}{2}$, con W: ancho de banda; de este modo, aún si el electrón resultante del proceso de ionización se dispone en el fondo de la banda de conducción, el proceso de ionización tiene un costo energético $\Delta = E_f - \frac{W}{2} > 0$; esto al menos mientras ignoremos la interacción que se discute a continuación.

Un ión $(4f)^{n-1}$ presenta una carga positiva extra en comparación a un ión $(4f)^n$ (digamos Sm^{+3} y Sm^{+2} respectivamente); tal "hueco" electrónico interactúa atractivamente con los electrones de la banda de conducción. Incluyamos de momento sólo la interacción entre un hueco y un electrón situados en el mismo sitio y llamémosla -G; la energía asociada a la formación de huecos "f", así como a su interacción con los electrones de conducción viene dada por:

$$H_1 = E_f \sum_i f_i f_i^\dagger - G \sum_{i,\sigma} f_i f_i^\dagger c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (1.4)$$

acá f_i es un operador que crea un hueco en el sitio i, y $f_i f_i^\dagger$ cuenta el número de huecos en el sitio i.

La energía de interacción G será siempre positiva puesto que corresponde a una interacción atractiva entre un hueco de carga +e y un electrón.

La suma de los términos (1.3) y (1.4) constituye el hamiltoniano F.R.K.

$$H = E_f \sum_i f_i f_i^\dagger + \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} C_{i,\sigma}^\dagger C_{j,\sigma} - G \sum_i f_i f_i^\dagger C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma} \quad (1.5)$$

Consideremos transferencia electrónica sólo entre primeros vecinos; esto es, $t_{i,j} = 0$ si (i,j) no son primeros vecinos.

Es fácil ver que $[f_i f_i^\dagger, H] = 0$, de donde deducimos que $f_i f_i^\dagger$ es una constante de movimiento en nuestro problema; dado que $(f_i f_i^\dagger)^2 = f_i f_i^\dagger$, la constante de movimiento $f_i f_i^\dagger = : \alpha_i$ sólo tomará los valores

$$\alpha_i = 1 \quad \text{si en } i \text{ hay un ión tipo B}$$

$$\alpha_i = 0 \quad \text{si en } i \text{ hay un ión tipo A}$$

El hecho que nuestro formalismo permita a lo más un sólo hueco por sitio concuerda con la condición física sobre ausencia de iones $(4f)^{n-2}$, lo último dado el alto costo energético de un segundo proceso de ionización.

De este modo, el hamiltoniano (1.5) toma la forma:

$$H = E_f N_B + \sum_{\langle i \neq j \rangle, \sigma} t_{ij} C_{i,\sigma}^\dagger C_{j,\sigma} - G \sum_{i,\sigma} \alpha_i C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma} \quad (1.6)$$

acá

$$N_B \equiv \sum_i f_i f_i^\dagger = \sum_i \alpha_i$$

A diferencia de la aproximación de campo medio (M.F.T.) utilizada por F.R.K., nosotros asociamos a cada sitio una energía de interacción distinta dependiendo del tipo

de ión que en él exista. Nuestro Hamiltoniano resulta ser el de electrones que ven potenciales que dependen del estado de valencia que posea el ión ubicado allí. De ahora en adelante no incluiremos el término $E_f N_B$, que si bien depende de la concentración de iones en el estado B ($4f^{N-1}$), no depende de la forma en que estén distribuidos estos iones en la red. Este término lo sumaremos directamente a la energía interna del sistema.

El juego de valores $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \alpha_N\}$ determinará la configuración de una aleación particular, en la cual existirán N_B iones de tipo B y $N_A = N - N_B$ iones de tipo A.

Para una concentración dada $X_B = N_B/N$ existirán muchas aleaciones posibles. Designemos por A al conjunto $\{\alpha_i\}$ que caracteriza a una cualquiera de estas aleaciones. El Hamiltoniano de esta aleación será, según (1.6) y comentario posterior:

$$H(A) = \sum_{\langle i \neq j \rangle} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - \sum_{i,\sigma} G\alpha_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \quad (1.7)$$

A cada aleación particular le corresponderá un juego de autofunciones y las correspondientes autoenergías

$$H(A) \longleftrightarrow \left\{ \psi_\nu(A) \longleftrightarrow \epsilon_\nu(A) \right\}$$

y por tanto la densidad de estados electrónicos del sistema

$$D(E, A) = \sum_{\nu} \delta(E - \epsilon_\nu(A)) \quad (1.8)$$

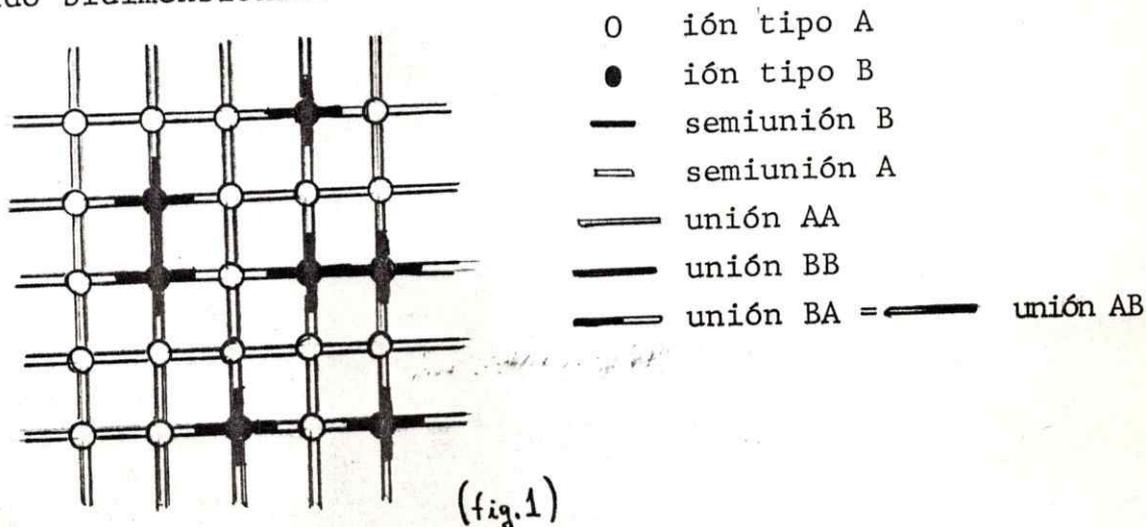
también dependerá de la aleación particular.

Los cálculos realizados hasta ahora con el modelo de F.R.K. no han tomado en cuenta la posibilidad de correlación atractiva o repulsiva entre los dos tipos de iones, sino que han trabajado como si se tratara de una aleación al azar (Plischke 1972; Trias, Ramírez y Kiwi 1979), o a lo más han hecho consideraciones cualitativas respecto a la correlación (Lazo, Rössler y Moraga 1980 y citas allí incluidas). Nosotros queremos innovar en este aspecto; para ello debemos empezar por definir un parámetro que describa el orden existente entre los iones de ésta. Definiremos en lo que sigue un parámetro que regula el ORDEN DE CORTO ALCANCE en una aleación.

I.2 CORRELACIÓN DE CORTO ALCANCE.

Consideremos el conjunto $\Omega(N, N_A)$ de todas las aleaciones que posean N_A iones A y N_B iones B; existirán $\frac{N!}{N_A! N_B!}$ aleaciones en este conjunto. Consideremos ahora dentro de este grupo un subgrupo $\Omega(N, N_A, N_{AB})$ que además posea un número fijo N_{AB} de pares de iones A-B primeros vecinos entre sí.

Las aleaciones $\Omega(N, N_A, N_{AB})$ poseen una "correlación" bien definida entre iones primeros vecinos. Precisemos el significado de esta última afirmación; consideremos una aleación particular como la que muestra la fig. 1, que hemos dibujado bidimensional.



Sea Z el número de coordinación (o número de primeros vecinos) de la red ($Z = 4$ para la red cuadrada de la figura). Existen NZ semiuniones, y por tanto $\frac{NZ}{2}$ uniones en el cristal; entre ellas hay N_{AA} uniones A-A, N_{AB} uniones A-B y N_{BB} uniones B-B; luego

$$\frac{NZ}{2} = N_{AA} + N_{AB} + N_{BB} \quad (1.9)$$

Consideremos un átomo A y elijamos al azar uno cualquiera de sus Z primeros vecinos; llamemos $P_{A,A}$ a la probabilidad que tal vecino sea de tipo A, y $P_{A,B}$ a la probabilidad que el primer vecino sea B. De un modo análogo se definen $P_{B,A}$ y $P_{B,B}$.

Empecemos por recordar la definición de probabilidad de un cierto evento i , $P_i = \frac{[\text{Número de casos en que ocurre } i]}{[\text{Número total de casos considerados}]}$.

Evaluemos $P_{A,A}$; acá el número total de casos considerados corresponde a $N_A Z$: número de semiuniones que parten de un átomo A, y el número de casos favorables es $2 N_{AA}$: número de semiuniones asociadas a un par A-A primer vecino, i.e.

$$P_{A,A} = \frac{2 N_{AA}}{Z N_A} \quad (1.10)_a$$

Del mismo modo concluimos

$$P_{B,B} = \frac{2 N_{BB}}{Z N_B} \quad (1.10)_b$$

Para evaluar $P_{A,B}$ notamos que acá el número de casos posibles coincide con $N_A \cdot Z$: número de semiuniones A, mientras que los casos favorables son aquellos en que la semiunión A proviene de un enlace A-B, i.e. hay N_{AB} casos favorables:

$$P_{A,B} = \frac{N_{AB}}{Z N_A} \quad (1.10)_c$$

Análogamente $P_{B,A} = \frac{N_{AB}}{Z N_B} \quad (1.10)_d$

El número total de semiuniones A es $N_A \cdot Z$ y deben estar repartidas entre N_{AB} semiuniones que pertenecen a uniones tipo AB y $2 N_{AA}$ semiuniones que pertenecen a uniones tipo AA, por lo tanto

$$N_A = \frac{N_{AB}}{Z} + \frac{2 N_{AA}}{Z} \quad (1.11)_a$$

De idéntica forma se obtiene para N_B

$$N_B = \frac{N_{AB}}{Z} + \frac{2 N_{BB}}{Z} \quad (1.11)_b$$

De (1.9) (1.10) y (1.11) se desprenden las siguientes relaciones obvias:

$$\left. \begin{aligned} N_A + N_B &= N \\ P_{A,A} + P_{A,B} &= 1 \\ P_{B,B} + P_{B,A} &= 1 \end{aligned} \right\} (1.12)_{a,b,c}$$

Usando que $N_{AB} = N_{BA}$, las definiciones $X_A = N_A/N$, $X_B = N_B/N$, y las relaciones (1.10)_{c,d} concluimos

$$X_A \cdot P_{A,B} = X_B \cdot P_{B,A} \quad (1.13)$$

Las ecuaciones (1.12)_{b,c} y (1.13) constituyen tres ligazones entre las cuatro probabilidades condicionales $P_{\alpha,\beta}$ que hemos definido. En vista de esto basta un parámetro extra (aparte de X_B y $X_A = 1 - X_B$) para describir las cuatro probabilidades $P_{\alpha,\beta}$; introducimos para tal efecto el llamado parámetro de correlación de Cowley (1951) mediante dicho parámetro, que denotaremos por γ , tenemos

$$\begin{bmatrix} P_{A,A} & P_{A,B} \\ P_{B,A} & P_{B,B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_A + \gamma X_B & X_B(1-\gamma) \\ X_A(1-\gamma) & X_B + \gamma X_A \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

El rango de γ está determinado por la condición $0 \leq P_{\alpha,\beta} \leq 1$, resultando ser, $-\text{Min}\{X_A/X_B, X_B/X_A\} \leq \gamma \leq 1$.

De esta manera, fijar el número de iones tipo A y el número de pares AB será totalmente equivalente a fijar la

concentración X_A y la correlación γ .

Para clarificar el rol del parámetro γ estudiaremos algunos casos:

1er CASO. - $\gamma = 0$

De (1.14) obtenemos que

$$\left. \begin{array}{ll} P_{A,A} = X_A & P_{A,B} = X_B \\ P_{B,A} = X_A & P_{B,B} = X_B \end{array} \right\} \quad (1.15)$$

es decir, la naturaleza de cualquier ión no influye en la de sus primeros vecinos. Decimos por tanto que $\gamma = 0$ corresponde a "Ausencia de correlación", es decir, los iones tipo A y B ocupan posiciones al azar en el cristal.

2do CASO. - $\gamma = 1$

De (1.14) se desprende que

$$\left. \begin{array}{ll} P_{A,A} = 1 & P_{A,B} = 0 \\ P_{B,A} = 0 & P_{B,B} = 1 \end{array} \right\} \quad (1.16)$$

Es decir, como primer vecino cada ión tendrá un ión de su mismo tipo, tendiendo por lo tanto a agruparse todos los iones A en un solo conglomerado, y los iones tipo B en otro, dando lugar a dos subsistemas independientes, que a lo más intercambian electrones. Llamaremos al caso $\gamma = 1$ "DISGREGACION".

$$\underline{\text{3er CASO.}} \quad \gamma = - \min \left\{ \frac{X_A}{X_B}, \frac{X_B}{X_A} \right\}$$

Por simplicidad tomemos $X_A = X_B = 1/2$, esto nos lleva a $\gamma = -1$ y las siguientes probabilidades condicionales

$$\left. \begin{array}{ll} P_{A,A} = 0 & P_{A,B} = 1 \\ P_{B,A} = 1 & P_{B,B} = 0 \end{array} \right\} \quad (1.17)$$

Estas relaciones (1.17) nos indican que todos los iones tipo A tendrán como primer vecino uno tipo B y viceversa. Esto conduce a la formación de superestructuras en redes que poseen topología no frustrada (cúbica simple, b.c.c.....). En el caso unidimensional correspondería a una cadena ..ABABABAB....

Podemos decir finalmente que la densidad de estados electrónicos que depende de la aleación particular (rel. 1.8) será función de la concentración de una de las especies y de la correlación entre ellas.

$$D(E,A) = D(E, X_B, \dagger)$$

En el siguiente capítulo mostraremos un método para calcular estas densidades de estado a partir del hamiltoniano (1.7).

CAPITULO II

LA APROXIMACIÓN DEL "LOCATOR COHERENTE" PARA ALEACIONES CON CORRELACIÓN.

Como ya se dijo en el Capítulo I, es necesario calcular la densidad de estados electrónicos de nuestro sistema tomando en cuenta la correlación espacial entre especies distintas de nuestra aleación. Para esto decidimos utilizar una generalización de la conocida aproximación del potencial coherente, C.P.A. de Soven (1967) para una aleación con orden de corto alcance. Esta generalización, llamada "Aproximación del Locator Coherente en aleaciones con orden de corto alcance" (ALC-OCA); Rössler y Lazo, 1981), posee las siguientes características:

- Es una aproximación "de un sitio", de carácter autoconsistente, y que en el caso de una aleación al azar (sin correlación) se reduce a C.P.A.
- Reproduce en forma exacta los límites de alta correlación entre las dos especies, tanto en el caso de correlación atractiva como repulsiva.
- Sólo se necesita determinar un parámetro complejo (asociado a la autoenergía de la función de Green) para determinar autoconsistentemente la densidad de estados electrónicos para cada energía.
- El formalismo empleado es independiente de la dimensionalidad del cristal, en contraste con tratamientos unidimensionales (como "Rössler, Martínez y Kiwi, 1980). Este también reproduce los casos de cristal puro correctamente, esto contrasta con los tratamientos con Red de Bethe (Falicov e Ynduvian, 1975; Ballard y Young, 1978).

Desarrollaremos en forma abreviada la aproximación de Rössler y Lazo; con ello pretendemos aclarar la hipótesis

y aproximaciones involucradas en el cálculo de las densidades de estado de nuestra aleación.

Nuestro Hamiltoniano (1.7), es el hamiltoniano de una sola partícula puesto que $f_i f_i^+$ es un buen número cuántico y ha sido reemplazado por sus autovalores (rel. (1.7)). Conociendo por lo tanto el espectro de energías de una sola partícula, podremos luego hacer el análisis estadístico haciendo uso de la distribución de Fermi-Dirac, pues las partículas son electrones en nuestro caso.

Trabajamos en la aproximación de una banda el problema de una aleación $A = \{\sigma(i) | i=1 \dots N\}$; acá i es un sitio atómico con un ión de tipo $\sigma(i) = A$ ó B

$$\begin{aligned} \check{H}(A) &= \sum_i V_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i \neq j} t_{ij} |i\rangle \langle j| \\ &= \check{V}(A) + \check{T}(A) \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\text{acá: } V_i = V_{\sigma(i)} = -G\alpha_i = \begin{cases} -G & \text{si en el sitio } i \text{ hay un ión } B \\ 0 & \text{si en el sitio } i \text{ hay un ión } A \end{cases}$$

$|i\rangle$: representa un estado de Wannier en el sitio i

Recordemos que $\alpha_i = f_i f_i^+ = 1$ si $\sigma(i) = B$, $\alpha_i = 0$ si $\sigma(i) = A$.

Consideremos la función de Green de nuestra aleación

$$\check{G}(E, A) = [E - \check{H}(A)]^{-1} \quad (2.2)$$

Consideremos además un operador que llamaremos "Locator" de la aleación definido por:

$$\check{\lambda}(A) = [E - \check{V}(A)]^{-1} \quad (2.3)$$

Usemos el hecho que V es diagonal en la base de Wannier, y escribamos $\lambda(A) = \sum_i [E - V_i]^{-1} |i\rangle\langle i|$; expandimos $\check{G}(E,A)$ de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle i | \check{G}(E,A) | j \rangle &= \delta_{ij} \lambda_i + \lambda_i t_{ij} \lambda_j + \dots \\ &+ \sum_{h_1, h_2, \dots, h_s} \lambda_i t_{i h_1} \lambda_{h_1} t_{h_1 h_2} \lambda_{h_2} \dots t_{h_s j} \lambda_j + \dots \end{aligned} \quad (2.4)$$

acá hemos definido $\lambda_i = \lambda_{\sigma(i)} = [E - V_i]^{-1}$, y lo llamaremos Locator atómico en i . Las amplitudes de transferencia t_{ij} las llamaremos interactores.

La densidad de estados electrónicos de la aleación, en función de las densidades locales será

$$D(E,A) = \frac{1}{N} \sum_i D_i(E,A) \quad (2.5)$$

donde

$$D_i(E, A) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \langle i | \check{G}(E - i\delta, A) | i \rangle \right\}_{\delta \rightarrow 0^+}$$

es la densidad local de estados en el sitio i .

Consideremos ahora, un conjunto Ω de aleaciones en vez de una particular, por ejemplo el conjunto de todas las aleaciones con N_A sitios "A", $N_B = N - N_A$ sitios "B" y N_{AB} pares "A-B" de sitios primeros vecinos. A cada aleación A le otorgaremos un peso estadístico $P(A)$. La densidad de estados local del conjunto Ω será

$$D_{i,\alpha}(E) = \frac{1}{X_\alpha} \sum_A P(A) \delta_{\sigma(i),\alpha} D_i(E, A) \quad (2.6)$$

recordemos que $X_\alpha = N_\alpha/N$ (concentración de iones de tipo α ; $\alpha = A, B$), mientras que $D(E) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i,\alpha} X_\alpha D_{i,\alpha}(E)$.

De una manera similar podemos definir una función de Green del conjunto.

$$G_{ij}^{\alpha\beta}(E) = \frac{1}{X_\alpha} \sum_A P(A) \delta_{\sigma(i),\alpha} \delta_{\sigma(j),\beta} \langle i | \check{G} | j \rangle \quad (2.7)$$

obviamente $[G_{ij}^{\alpha\beta}(E)]_{i=j} = \int_{\alpha\beta} G_{ii}^{\alpha\beta}(E)$ ya que el tipo de ión en el sitio i es fijo para cada aleación.

Assumiendo simetría traslacional para nuestro conjunto, podemos concluir que la densidad local de estados no dependerá del sitio mismo sino del tipo de ión que existe en él; es decir, $D_{i,\alpha}(E) = D_\alpha(E)$ y por lo tanto

$$D(E) = X_A \cdot D_A(E) + X_B \cdot D_B(E) \quad (2.8)$$

Asimismo la simetría translacional garantiza que $G_{ij}^{\alpha\beta} = G_{|i-j|}^{\alpha\beta}$. Esta última relación nos dice que la función de Green (2.7) es diagonal respecto al pseudomomento en una base de Bloch:

$$G_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} G_{\vec{k}}^{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} G_{\vec{k}}^{\alpha\beta} \quad (2.9)$$

relaciones similares se cumplen para las demás cantidades que dependen de dos sitios, t_{ij} , $P_{ij}^{\alpha\beta}$, etc.

Utilicemos la expansión (2.4) en el promedio (2.7);

queda

$$G_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{ij}^{\alpha\beta} \lambda_{\alpha} + \lambda_{\alpha} P_{i,j}^{\alpha\beta} t_{ij} \lambda_{\beta} + \lambda_{\alpha} \sum_{l_1, \sigma_1} P_{i,l_1}^{\alpha, \sigma_1, \beta} \times \\ \times t_{il_1} \lambda_{\sigma_1} t_{l_1 j} \lambda_{\beta} + \dots + \lambda_{\alpha} \sum_{l_1, \sigma_1, l_2, \sigma_2, \dots} P_{i, l_1, l_2, \dots, l_s, j}^{\alpha, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_s, \beta} \times \\ \times t_{il_1} \lambda_{\sigma_1} t_{l_1 l_2} \lambda_{\sigma_2} \dots \lambda_{\sigma_s} t_{l_s j} \lambda_{\beta} + \dots \quad ; \quad (2.10)$$

$$\text{acá } \delta_{ij}^{\alpha\beta} = \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \text{ y}$$

$$P_{i, l_1, \dots, l_s, j}^{\alpha, \sigma_1, \dots, \sigma_s, \beta} = \frac{1}{X_{\alpha}} \sum_A P(A) \delta_{\sigma_1(i), \alpha} \dots \delta_{\sigma_s(l_s), \alpha} \dots \delta_{\sigma_s(j), \beta} \quad (2.11)$$

representa la probabilidad condicional de tener iones de tipo $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_s, \beta$ en sitios l_1, l_2, \dots, l_s, j si es que en el sitio i existe un ión tipo α .

Para evaluar la función de Green del conjunto de aleaciones con X_{α} fijo, tendríamos que conocer una gran cantidad de información estadística, a saber, todas las probabi-

lidades (2.11). En orden a reducir el número de parámetros para describir el conjunto de aleaciones, haremos la siguiente aproximación:

$$P_{i, l_1 \dots l_s, j}^{\alpha, \sigma_1 \dots \sigma_s, \beta} = P_{i l_1}^{\alpha \sigma_1} P_{l_1 l_2}^{\sigma_1 \sigma_2} \dots P_{l_s j}^{\sigma_s \beta} \quad (2.12)$$

para el caso especial en que i, l_1, l_s, j sean todos sitios diferentes; en la relación anterior $P_{\ell \ell'}^{\sigma \sigma'} = P_{\ell, \ell'}^{\sigma, \sigma'}$ es la función correlación de pares, es decir, mide la probabilidad condicional de que en ℓ' exista un ión tipo σ' si es que en el sitio ℓ existe un ión de tipo σ .

Los parámetros $P_{ij}^{\alpha\beta} = P_{i-j}^{\alpha\beta} = P_{ji}^{\alpha\beta}$ están ligados por las relaciones obvias

$$\sum_{\beta} P_{ij}^{\alpha\beta} = 1 \quad \text{y} \quad X_{\alpha} P_{ij}^{\alpha\beta} = X_{\beta} P_{ji}^{\beta\alpha};$$

así, para $i-j$ fijo pueden expresarse en términos del parámetro de Cowley δ_{ij} a través de la relación matricial

$$\begin{bmatrix} P_{ij}^{AA} & P_{ij}^{AB} \\ P_{ij}^{BA} & P_{ij}^{BB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_A + \delta_{ij} X_B & X_B(1 - \delta_{ij}) \\ X_A(1 - \delta_{ij}) & X_B + \delta_{ij} X_A \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

Así, tal como planteábamos en el capítulo anterior, estamos describiendo a nuestra aleación a través de los parámetros macroscópicos de concentración X_B (ó $X_A = 1 - X_B$) y de correlación δ_{ij} .

La aproximación (2.12) describe en forma correcta a la aleación sin correlación, $\chi_{ij} = 0$, y los límites de disgregación ($\gamma_{ij} \rightarrow 1$) y formación de super-estructuras ($X_A = \frac{1}{2}$; $\gamma_{ij} = -1$ para i, j primeros vecinos). Asimismo, dicha relación es correcta en una red unidimensional.

Introduciremos en este momento la aproximación utilizada en nuestro modelo. Para esto recordemos del capítulo I, que la amplitud de transferencia entre sitios distintos (i, j), se considerará no nula sólo en el caso en que (i, j) sean sitios primeros vecinos. Esto equivale a suponer que el traslape de las funciones de Wannier centradas en sitios (i, j) es apreciable sólo cuando estos sitios son primeros vecinos entre sí.

En vista de lo anterior la relación (2.12) la supondremos válida sólo si (i, l_1), (l_1, l_2), ... (l_s, j) son primeros vecinos entre sí.

Pongamos $\gamma_{ij} = \gamma$ y $P_{ij}^{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}$ cuando los sitios i y j son primeros vecinos entre sí; entonces la relación matricial (2.13) se convierte en rel. (1.14).

Al introducir la aproximación (2.12) en la función de Green (2.10), y utilizando una técnica diagramática para expandir cada término de dicha expresión, se logra obtener una expansión adecuada para la densidad de estados, sólo después de retener términos que no involucren interacción simultánea ("Crossed Scattering") entre un electrón y varios centros. Es importante destacar que al retener términos de interacción con "un solo átomo", convierten a esta teoría en una teoría de "un sitio", que describe correctamente los estados electrónicos ligados en torno a un ión (A o B) en el límite en que la concentración de la especie (A o B) tiende a cero.

El detalle del cálculo, que omitiremos, está hecho con toda rigurosidad en el trabajo de J. Rössler y E. Lazo

(1981). Las relaciones allí obtenidas, y las cuales nosotros usaremos son las siguientes:

$$g^{\alpha}(E, X_B, \epsilon) = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{Z(E) + (1-\epsilon)(E + V_d - V_A - V_B)}{Z(E) + (1-\epsilon)\Psi^+} \right] F(\Psi^-) \quad (2.14)$$

acá $\alpha = A$ o B indica la especie iónica

$$V_A = 0$$

$$V_B = -G, \text{ según (2.1)}$$

$$\Psi^{\pm} = \left(\frac{1}{2\epsilon} \right) \left\{ E + Z(E) - V_0 + \epsilon(E - \bar{V}) \right. \\ \left. \pm \left[(E + Z(E) - V_0 - \epsilon(E - \bar{V}))^2 + 4\epsilon X_A X_B (V_A - V_B)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$\text{acá } \bar{V} = X_A \cdot V_A + X_B V_B$$

$$V_0 = X_A \cdot V_B + X_B V_A$$

$Z(E)$ es un parámetro complejo que obedece la siguiente ecuación

$$[Z(E) + (1-\epsilon)\Psi^+] F(\Psi^+) = [Z(E) + (1-\epsilon)\Psi^-] F(\Psi^-) \quad (2.16)$$

y $F(\Psi)$ es la función de Green desnuda (del cristal puro)

$$F(\Psi) = \frac{1}{N} \sum_{\nu} \frac{1}{[\Psi - \epsilon_{\nu}]} \quad (2.17)$$

Para $F(\psi)$ ocupamos un ajuste de la densidad de estados de una red cúbica simple en la aproximación de enlace estrecho ("tight-binding"). Tal ajuste representa fielmente la situación planteada en el modelo estudiado.

Evaluando luego $Z(E)$ mediante (2.16) y (2.15), obtenemos la densidad total de estados

$$D(E, X_0, V) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left(\mathcal{G}^A(E, X_0, V) \cdot X_A + \mathcal{G}^B(E, X_0, V) \cdot X_B \right) \quad (2.18)$$

Para el caso sin correlación ($\gamma = 0$), las ecuaciones que se obtienen son las siguientes:

$$\mathcal{G}^\alpha(E, X_0) = \left[\frac{E + Z + V_\alpha - V_A - V_B}{E + Z - V_0} \right] F(\mathcal{L}) \quad (2.19)$$

y la ecuación para el parámetro complejo Z

$$1 = \left[\frac{(E + Z - V_A)(E + Z - V_B)}{E + Z - V_0} \right] F(\mathcal{L}) \quad (2.20)$$

donde

$$\mathcal{L} = \frac{(E + Z - V_A)(E + Z - V_B)}{(E + Z - V_0)} - Z \quad (2.21)$$

La densidad total de estados en este caso, se obtiene utilizando (2.18).

Gráficos de algunas de las densidades obtenidas por éste método se presentan en el capítulo de resultados.

CAPITULO III

ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ DE LA ALEACIÓN.

Conociendo ya la densidad de estados electrónicos de nuestra aleación, debemos buscar el estado más estable respecto de X_B y γ para diferentes temperaturas. Esto se logra minimizando la energía libre de Helmholtz del sistema.

III.1 CASO $T = 0^\circ \text{K}$:

En este caso la evaluación de la energía libre se realiza fácilmente, ya que a temperatura nula sólo estarán ocupados los estados energéticos hasta el nivel de Fermi. Por tanto la energía libre de Helmholtz será

$$F(X_B, \gamma) = 2N \int_{E_B}^{E_F = \mu_0} E \cdot D(E, X_B, \gamma) dE + NX_B E_F$$

acá hemos sumado la energía envuelta en los procesos de ionización $(4f)^n \rightarrow (4f)^{n-1} + e^-$ (ver capítulo I, rel. (1.4)) a la energía interna electrónica. En la ec. (3.1) E_B indica la energía más baja en la banda, E_F es la energía del nivel Fermi (que a $T = 0^\circ\text{K}$ coincide con el potencial químico del sistema μ_0), y el factor 2 se debe a la degeneración de espín de cada electrón.

Para calcular el potencial químico μ_0 , ocuparemos el hecho de que los electrones de conducción (en nuestro modelo) provienen todos de la transición $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} + e$. Esto queda expresado en la siguiente ecuación de consistencia (conservación de la carga).

$$X_B = n_c = 2 \int_{E_B}^{\mu_0} D(E, X_B, \gamma) dE \quad (3.2)$$

Tal como en (3.1) el factor 2 obedece a la degeneración de espín de los electrones en la banda de conducción.

Conociendo la densidad de estados, la solución numérica de la ecuación (3.2) se obtiene mediante una integración trapezoidal combinada con una interpolación lineal.

III. CASO $T \neq 0^\circ \text{K}$:

Para este caso sigue valiendo una ecuación de consistencia similar a (3.2), que ahora toma la forma

$$X_B = 2 \int_{E_B}^{E_T} D(E, X_B, \gamma) \frac{dE}{[1 + e^{-\beta(E-\mu)}]} \quad (3.3)$$

acá $\beta = 1/k_B T$ y E_B y E_T son los valores más bajos y más altos de la banda de energías; de esta ecuación se obtiene el potencial químico $\mu = \mu(T, X_B, \gamma)$ mediante un algoritmo computacional que corrige sobre el valor de $\mu(T = 0^\circ \text{K})$.

La energía libre de Helmholtz $F = U - TS$ la separaremos en tres contribuciones básicas

III.2. ENERGÍA LIBRE ELECTRÓNICA.

Consideremos el conjunto de los $X_B N$ electrones en estados no localizados, es decir, aquellos que provienen de la transformación de un ión A en uno de menor carga B. La

energía libre de este conjunto será (Huang; "Statistical Mechanics")

$$F_{\text{ELEC.}}(X_B, \mu, T) = X_B \cdot N \mu(T) - k_B T \log Q \quad (3.4)$$

donde

$$Q = \prod_{\nu} (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu(T))}) \quad (3.5)$$

es la función de gran partición del sistema formado por los electrones, y $\{\epsilon_{\nu}\}$ son las energías monoeléctricas asociadas al hamiltoniano (1.7). De rel. (3.5) sigue

$$\begin{aligned} \log Q &= \sum_{\nu} \log (1 + e^{-\beta(\epsilon_{\nu} - \mu)}) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_{\nu} \delta(E - \epsilon_{\nu}) \log (1 + e^{-\beta(E - \mu)}) \end{aligned}$$

y ya que $D(E) = \frac{1}{N} \sum_{\nu} \delta(E - \epsilon_{\nu})$ es la densidad de estados electrónicos, rel. (1.8), obtenemos

$$\log Q = N \int_{-\infty}^{+\infty} D(E, X_B, \mu) \log (1 + e^{-\beta(E - \mu)}) \quad (3.5)_b$$

Reemplazando en (3.4) concluimos finalmente

$$F_{\text{ELEC.}}(X_B, T) = N \left\{ X_B \cdot \mu(T) - 2k_B T \times \int_{E_B}^{E_T} dE D(E) \log(1 + e^{-\beta(E-\mu)}) \right\}$$

III.2.2 ENTROPÍA DE ESPINES IÓNICOS.

Llamemos S_A y S_B a los valores para el espín total (orbital e intrínseco) de los iones tipo A y B respectivamente. Estos espines podrán orientarse equiprobablemente de $(2s + 1)$ formas cada uno (se ignora todo tipo de interacciones magnéticas); si consideramos ahora los N_A espines A y N_B espines B de nuestra aleación tendremos

$$M = (2S_A + 1)^{N_A} \cdot (2S_B + 1)^{N_B} \quad (3.7)$$

configuraciones posibles. Cada una de estas configuraciones poseen la misma energía, ya que no estamos considerando interacciones entre los espines ni tampoco interacciones con un campo magnético. Utilizando una conocida relación mecánico-estadística obtenemos para la entropía de estos espines iónicos

$$\begin{aligned} S_{\text{ESPIN}}(X_B) &= k_B \log M \\ &= k_B N \{ \log(2S_A + 1) + X_B \log(2) \} \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde

$$g = \left(\frac{2S_B + 1}{2S_A + 1} \right) \quad (3.9)$$

es la multiplicidad de espín de los iones tipo B respecto a los iones de tipo A.

En nuestros cálculos numéricos no consideraremos el término $\log(2S_A + 1)$ en (3,8) puesto que no depende de los parámetros de interés a temperatura fija.

III.2.3 ENERGÍA INTERNA Y ENTROPÍA CONFIGURACIONAL.

Estamos considerando dos configuraciones posibles para cada ión de nuestro sistema: $(4f)^n$ y $(4f)^{n-1}$, y estamos llamando E_f a la energía necesaria para efectuar el proceso $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} + e^-$, de tal forma que el electrón quede en el cero de la banda de conducción s-d. De esta forma la energía de los N_A iones $4f^n$ y N_B iones $4f^{n-1}$ es (salvo una constante) $N_B E_f = X_B E_f \equiv U_{\text{iónica}}$.

Al introducir correlación en el modelo F.R.K. es necesario calcular la entropía del sistema debido a las distintas configuraciones que pueden adoptar los iones A y B en una red cúbica simple, para una concentración X_B y una cierta correlación γ .

Para el caso sin correlación ($\gamma = 0$) el número de configuraciones equivalentes para NX_B iones tipo B y $NX_A = N - NX_B$ iones tipo A, es $\frac{N!}{N_B! N_A!}$; la entropía configuracional en este caso se calcula fácilmente mediante la fórmula de Stirling, obteniéndose

$$S_{\text{CONF.}}(X_B, \gamma=0) = -k_B N \{ X_B \log X_B + X_A \log X_A \} \quad (3.10)$$

Sin embargo, al introducir cierta correlación entre iones primeros vecinos exigiendo que, de estos N_A iones A y N_B iones B existan N_{AB} pares "A-B" de iones primeros vecinos (ver final cap. I), el número de configuraciones equivalentes $\Gamma(N, N_A, N_{AB})$ será imposible de calcular en forma exacta, y por lo tanto tampoco lo será la entropía configuracional $S_{\text{CONF}}(X_B, \gamma) = k_B \log \Gamma(N, N_A, N_{AB})$.

En vista de lo anterior, presentaremos a continuación una muy buena aproximación para el cálculo de esta entropía configuracional; aproximación basada en los métodos de Bethe-Peierls (ver Huang "Statistical Mechanics") y Kikuchi (1951).

Utilizando las ideas de Bethe-Peierls, reemplazaremos nuestro cristal por un cúmulo de 8 iones dispuestos en un cubo (fig. III.1) y el resto del cristal lo simulará un campo efectivo actuando sobre los iones del cúmulo.

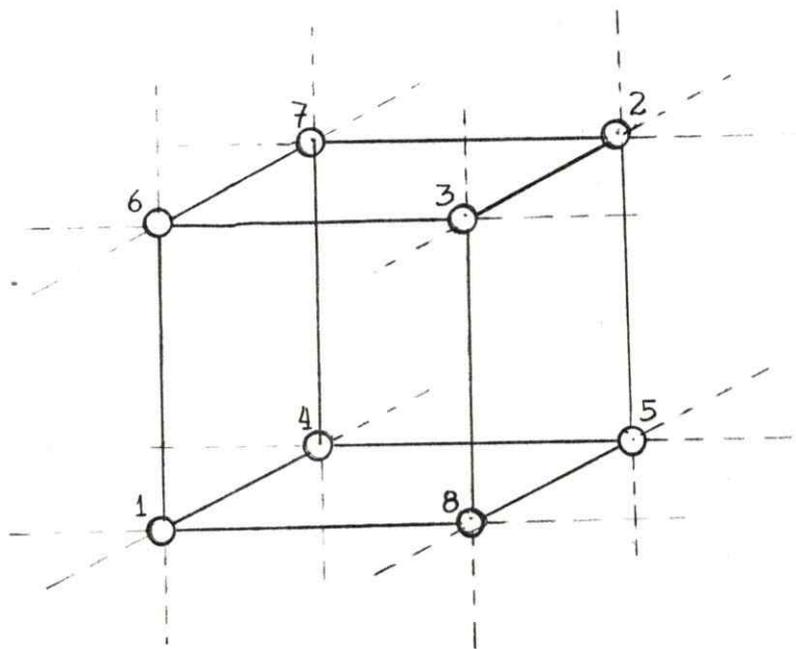


FIG. III.1

Cúmulo de 8 átomos para la aprox. de Bethe-Peierls.

Describamos este cúmulo mediante un hamiltoniano tipo Ising; la variable α enumerará los 8 sitios del cubo, y definimos la variable σ_α que toma los valores $+1$ ó -1 según el sitio α posea un ión de tipo A o B respectivamente. Sea h el campo efectivo que describe la acción del resto del cristal sobre el cúmulo; por lo tanto será $h\sigma_\alpha = \pm h$ la energía asociada al efecto de dicho campo sobre el ión α .

Sea J la energía de interacción entre un par de iones primeros vecinos A-A o B-B y $-J$ la de un par A-B.

Al enumerar los iones de acuerdo a la fig. III.1, la energía del cúmulo la podemos escribir como:

$$E\{\sigma_\alpha\} = h \cdot \sum_{\alpha=1}^8 \sigma_\alpha + J \left\{ (\sigma_1 + \sigma_3 + \sigma_5 + \sigma_7) \times \right. \\ \left. \times (\sigma_2 + \sigma_4 + \sigma_6 + \sigma_8) - \sigma_1\sigma_2 - \sigma_3\sigma_4 - \sigma_5\sigma_6 - \sigma_7\sigma_8 \right\}$$

y definiendo

$$m \equiv \sum_{\alpha=1}^8 \sigma_\alpha$$

$$\Gamma \equiv \sum_{\lambda, j=1}^4 \sigma_{2\lambda-1} \sigma_{2j} (1 - \delta_{\lambda j})$$

se obtiene

$$E\{\sigma_\alpha\} = E(m, \Gamma) = mh + \Gamma J \quad (3.13)$$

El peso estadístico de una configuración $\{\sigma_\alpha\}$, del cubo dependerá sólo de m y Γ , y viene dado por

$$P(m, \Gamma) = e^{-\beta \cdot E(m, \Gamma)} = \xi^m \eta^\Gamma \quad (3.14)_a$$

donde $\beta = 1/k_B T$, $\xi = e^{-\beta h}$, $\eta = e^{-\beta J}$. Acá ξ juega el rol de una "fugacidad", permitiendo controlar los valores de X_B y X_A en el cúmulo.

Llamemos $d(m, \Gamma)$ al número de configuraciones del cubo con m y Γ fijos; $d(m, \Gamma)$ corresponde a la degeneración asociada a una energía $E(m, \Gamma)$ del cubo. La constante de normalización de la probabilidad (3.14a) viene dada por

$$f(\xi, \eta) = \sum_{m, \Gamma} d(m, \Gamma) \xi^m \eta^\Gamma \quad (3.14)_b$$

donde la suma se extiende a todas las configuraciones posibles del cubo. En la tabla III.1 enumeramos las distintas configuraciones equivalentes de un cubo, indicando los valores de m , Γ y $d(m, \Gamma)$ para cada caso.

La función $f(\xi, \eta)$ es la función de partición del cúmulo y cada término de ella representa la probabilidad de cierta configuración con m y Γ fijos.

Puesto que el cúmulo debe representar lo que le ocurre a todo el cristal, imponemos las siguientes condiciones:

$$X_A - X_B = \frac{1}{\beta} \langle m \rangle \quad (3.15)_a$$

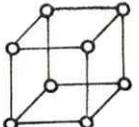
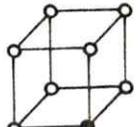
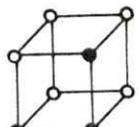
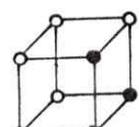
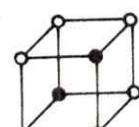
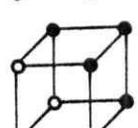
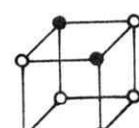
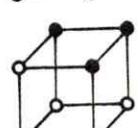
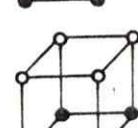
CONFIGURACION	m	r	d(mr)	CONFIGURACION	m	r	d(mr)
	8	12	1		-8	12	1
	6	6	8		-6	6	8
	4	4	12		-4	4	12
	2	2	24		-2	2	24
	4	0	16		0	0	32
	4	0			0	0	
	2	-2	24		-4	0	16
	0	-4	30		-4	0	
	0	-4			0	4	6
	-2	-6	8		2	-6	8

FIG. III.1

CONFIGURACION	m	r	d(m,r)	CONFIGURACION	m	r	d(m,r)
	0	-12	2		-2	-2	24

CONFIGURACION	Z _i	β _i	CONFIGURACION	Z _i	β _i
	Z ₁	1		Z ₆	1
	Z ₂	4		Z ₅	4
	Z ₃	4		Z ₄	2

CONFIGURACION	Prob.	ε _i	CONFIGURACION	Prob.	ε _i
	P _{AA}	1		X _A	1
	P _{AB}	2		X _B	1
	P _{BB}	1			

FIG. III.1 (CONTINUACION)

Configuraciones utilizadas en la evaluación de la entropía mediante el método de Kikuchi.

NOTA: $d(m,r)$, β_i y ϵ_i indican número de configuraciones equivalentes.

$$\frac{(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB})}{(NZ/2)} = \frac{1}{12} \langle \Gamma \rangle \quad (3.15)$$

acá $\langle \rangle$ representa el promedio estadístico y $NZ/2$ es el número de uniones entre primeros vecinos del cristal.

Usando relaciones (1.10) tenemos que,

$$\frac{(N_{AA} + N_{BB} - N_{AB})}{(NZ/2)} = 1 - 4X_A X_B (1 - \lambda) \equiv \lambda \quad (3.16)$$

Por otro lado utilizando (3.14)_{a,b} el promedio de los parámetros m y Γ sobre todas las configuraciones posibles será:

$$\langle m \rangle = \frac{1}{f(\xi, \eta)} \sum_{m, \Gamma} m \xi^m \eta^\Gamma d(m, \Gamma) \quad (3.17)_a$$

$$\langle \Gamma \rangle = \frac{1}{f(\xi, \eta)} \sum_{m, \Gamma} \Gamma \xi^m \eta^\Gamma d(m, \Gamma) \quad (3.17)_b$$

Con estas relaciones y (3.15) es fácil de obtener

$$X_A - X_B = \frac{1}{8} \left[\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \log f(\xi, \eta) \right] \quad (3.18)_a$$

$$y \quad \lambda = \frac{1}{12} \left[\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \log f(\xi, \eta) \right] \quad (3.18)_b$$

En el sistema de ecuaciones (3.18) sólo aparecen la concentración X_B y la correlación γ como parámetros macroscópicos ($X_A = 1 - X_B$); por lo tanto al resolverlo obtendremos ξ y η como función de X_B y γ .

En este punto ya conocemos (en forma aproximada) la probabilidad de cada una de las $2^8 = 256$ configuraciones del cubo (nuestro cúmulo microscópico). A partir de estas probabilidades evaluaremos la entropía configuracional del sistema macroscópico haciendo uso de la aproximación de Kikuchi (1951).

La aproximación de Kikuchi (ver Apéndice A, rel. (A.14) entrega una expresión para la entropía de un sistema macroscópico en función de las probabilidades de las distintas configuraciones de un cúmulo microscópico, cúmulo que en nuestro caso se trata de un cubo. Tal expresión es

$$S_{\text{CONF.}} = k_B N \left\{ S_{\text{CUBO}} - 3 S_{\text{CUADRADO}} + 3 S_{\text{DÍMERO}} - S_{\text{PUNTO}} \right\} \quad (3.19)$$

donde S_{cubo} , S_{cuadrado} , $S_{\text{dímero}}$ y S_{punto} están definidas en (A.15)_{a,b,c,d} a través de las probabilidades de configuración que presentan cada uno de estos cúmulos básicos. Utilizando nuestra tabla III.1 y las definiciones allí empleadas, junto a (A.15)_{a,b,c,d} obtenemos:

$$S_{\text{PUNTO}} = - \left[X_A \log X_A + X_B \log X_B \right] \quad (3.20)_a$$

$$S_{\text{DÍMERO}} = - \left[P_{AA} \log P_{AA} + P_{BB} \log P_{BB} + 2 P_{AB} \log P_{AB} \right] \quad (3.20)_b$$

$$S_{\text{CUADRADO}} = - \left[\sum_{i=1}^6 \beta_i z_i \log(z_i) \right] \quad (3.20)_c$$

$$S_{\text{CUBO}} = \left[\sum_{\xi} d_{\xi}(2,2,2) P_{\xi}(2,2,2) \log P_{\xi}(2,2,2) \right] \quad (3.20)_d$$

donde hemos agrupado configuraciones equivalentes ante operaciones de simetría: (los coeficientes β_i y $d_{\xi}(2,2,2)$ representan el número de configuraciones equivalentes de un cuadrado y un cubo respectivamente). En vez de evaluar los $P_{\xi}(2,2,2)$ maximizando S_{conf} (lo cual representa un enorme trabajo numérico pues hay 22 coef. $P_{\xi}(2,2,2)$ independientes), usaremos la aproximación de Bethe-Peierls para su evaluación; de acuerdo a rels. (3.14)_{a,b} se tiene

$$P_{\xi}(2,2,2) = P(m, \Gamma) = \frac{\xi^m \eta^{\Gamma}}{f(\xi, \eta)} \quad (3.21)$$

ahora sólo tenemos 18 configuraciones no equivalentes (ver tabla III.1). Ahora rel. (3.20)_d toma la forma:

$$S_{\text{CUBO}} = - \left[\sum_{m, \Gamma} \frac{d(m, \Gamma) \xi^m \eta^\Gamma}{f(\xi, \eta)} \log \left(\frac{\xi^m \eta^\Gamma}{f(\xi, \eta)} \right) \right] \quad (3.22)$$

expresión que podemos arreglar y dejar como,

$$S_{\text{CUBO}} = - \left[\log f(\xi, \eta) - \left\{ \log(\xi) \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \log(\eta) \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right\} \log f(\xi, \eta) \right]$$

y gracias a las relaciones (3.18)_{a, b} obtenemos finalmente

$$S_{\text{CUBO}} = - \left[\log f(\xi, \eta) - 8(X_A - X_B) \log(\xi) - 12\lambda \log(\eta) \right] \quad (3.23)$$

Para calcular S_{cuadrado} utilizaremos las configuraciones del cubo tal como lo indica la relación (A.16)_b,

$$\begin{aligned} Z_1 = P_n \left[\begin{array}{c} \circ \\ \circ \\ \circ \\ \circ \end{array} \right] &= P_n \left[\begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \circ \quad \circ \\ \circ \quad \circ \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] + 2P_n \left[\begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \circ \quad \circ \\ \circ \quad \bullet \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] \\ &+ 4P_n \left[\begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \circ \quad \circ \\ \circ \quad \bullet \\ \circ \quad \bullet \end{array} \right] + 4P_n \left[\begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \circ \quad \circ \\ \bullet \quad \circ \\ \bullet \quad \circ \end{array} \right] + 4P_n \left[\begin{array}{c} \circ \quad \circ \\ \circ \quad \circ \\ \bullet \quad \bullet \\ \bullet \quad \bullet \end{array} \right], \end{aligned}$$

es decir

$$Z_1 = \frac{1}{f(\xi, \eta)} \left\{ \xi^8 \eta^{12} + \eta^4 + 4 \left[\xi^6 \eta^6 + \xi^2 \eta^2 + \xi^4 \eta^4 \right] + 2 \xi^4 \right\} \quad (3.24)$$

Al observar la tabla III.1 nos damos cuenta que Z_6 corresponde a una configuración Z_1 donde se han cambiado los átomos A por los B. Otro tanto ocurre para Z_5 y Z_2 . Por lo tanto

$$Z_6(\xi, \eta) = Z_1(\xi^{-1}, \eta); \quad Z_5(\xi, \eta) = Z_2(\xi^{-1}, \eta) \quad (3.25)$$

evaluemos Z_2, Z_3 y Z_4

$$Z_2 = \frac{1}{f(\xi, \eta)} \left\{ \eta^6 \xi^6 + \eta^4 \xi^4 + \eta^2 (2 \xi^2 + \xi^{-2}) + 3 \eta^{-2} \xi^2 + \eta^{-4} + \eta^{-6} \xi^2 + 3(\xi^4 + 1) \right\} \quad (3.26)$$

$$Z_3 = \frac{1}{f(\xi, \eta)} \left\{ \eta^4 (\xi^4 + \xi^{-4} + 1) + 3 \eta^{-4} + 2(\eta^2 + \eta^{-2}) \times (\xi^2 + \xi^{-2}) + 2 \right\} \quad (3.27)$$

$$Z_4 = \frac{1}{f(\xi, \eta)} \left\{ \eta^{-12} + 2(\eta^{-6} + \eta^{-2})(\xi^2 + \xi^{-2}) + 5 \eta^{-4} + \xi^4 + \xi^{-4} \right\} \quad (3.28)$$

Para obtener la entropía configuracional de nuestra aleación debemos resolver el sistema de ecuaciones (3.17) para valores de X_B y γ fijos; luego evaluar S_{cubo} , rel. (3.23); S_{cuadr} , rels. (3.24) a la (3.28); $S_{\text{dímero}}$, rel. (3.20)_b y S_{punto} , rel. (3.20)_a. Con esto, el valor de la entropía configuracional estará dado por (3.19).

Finalmente, la energía libre de Helmholtz a $T = 0^\circ\text{K}$ para la aleación será:

$$F(X_B, \gamma) = N \left\{ X_B (\mu(T) + E_f) - 2k_B T \int_{E_B}^{E_T} dE D(E) \times \right. \\ \left. \times \log [1 + e^{-\beta(E-\mu)}] - k_B T X_B \log(q) \right. \\ \left. - T S_{\text{CONF}}(X_B, \gamma) \right\} \quad (3.29)$$

La entropía (3.19) presenta las siguientes propiedades físicas:

- i) Se anula en casos de orden total $\gamma = \pm 1$
- ii) Es simétrico respecto a $\gamma = 0$ para $X_A = X_B = \frac{1}{2}$
- iii) Tiene su máximo valor para el máximo desorden $\gamma = 0$
- iv) Para $\gamma \rightarrow 0$, S_{conf} reproduce hasta la quinta potencia de γ la expansión exacta de la entropía configuracional de una red cúbica.

Los gráficos III.2 muestran S_{conf} para diversos valores de X_B y γ .

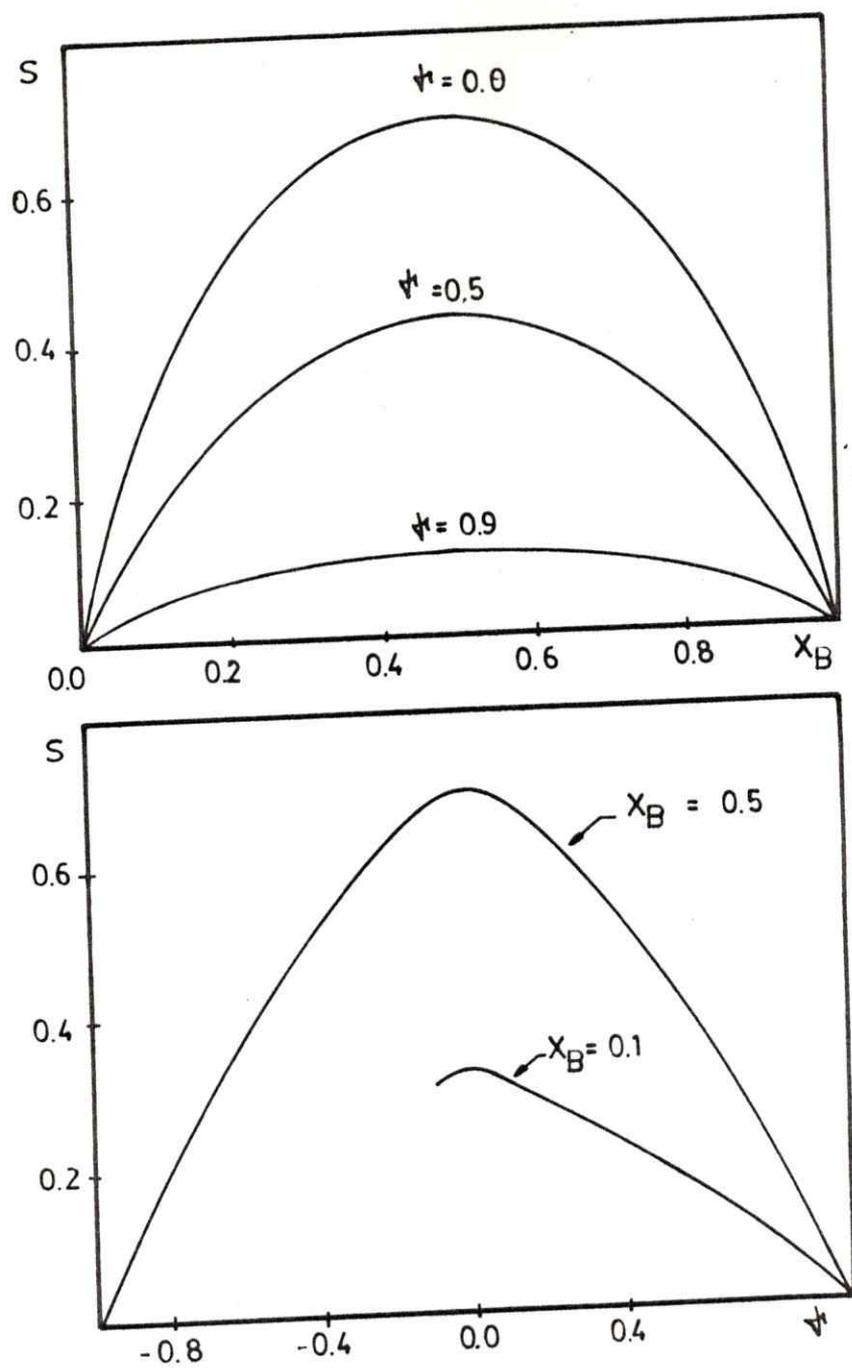


FIG. III.2

Entropía configuracional por sitio utilizando el método de Kikuchi.

NOTA: La unidad para la entropía es la constante de Boltzmann, k_B .

CAPITULO IV

RESULTADOS (1ra. PARTE).

En este capítulo presentaremos los resultados obtenidos con la teoría hasta aquí desarrollada.

IV.1 DENSIDAD DE ESTADOS.

Al introducir correlación interiónica en el análisis del modelo de F.R.K., la densidad de estados electrónicos del sistema pasa a depender fuertemente del parámetro de Cowley γ , el cual se definió a través de (1.14) justamente para parametrizar el grado de correlación existente entre los distintos iones que forman nuestra aleación. También dependerá de la concentración de iones de tipo B (o de tipo A), a través del parámetro X_B ($\sigma X_A = 1 - X_B$).

Los análisis del modelo de F.R.K. previos al nuestro emplean densidades de estados que sólo dependen de la concentración de iones B en el sistema, tal es el caso de, Plischke (1972), Ghosh (1976), Trias, Ramírez, Kiwi (1979). En cada uno de estos análisis los iones de distinto tipo se suponen ubicados al azar en el cristal.

La densidad de estados de nuestra aleación depende también de los potenciales V_A y V_B asociados a los iones de tipo A y B que ocupan los distintos sitios del cristal. Nosotros hemos re-ubicado el cero de energía, de tal forma que $V_A = 0$ y $V_B = -G$, donde $G > 0$ mide la energía de interacción (atractiva), entre un electrón libre y un ión tipo B: $(4f)^{n-1}$ que posee una carga positiva extra (un hueco) respecto del ión A. Elegimos $G = (21.4/70)W$, con $W = 12t$: ancho de bandas; esto se hace para confrontar nuestros resultados con la bibliografía existente. Por ejemplo, Ramírez y colab. (1970) utilizando la aproximación del campo medio (M.F.T.) obtienen

transición metal-aislador de primer orden para este valor de G . En cambio otros autores, utilizando técnicas de aleación más sofisticadas que M.F.T., han ocupado este mismo valor de G en distintos análisis del modelo de F.R.K. y la mayoría de ellos no encuentra tales transiciones; podemos nombrar a Plischke (1972), Ghosh (1976), Trias, Ramirez, Kiwi (1979) entre otros. De este modo el valor que hemos elegido para G permitirá comparar nuestros resultados con trabajos anteriores sobre el tema.

Para obtener numéricamente la densidad de estados $D(E, X_B, \gamma)$ hemos construido una subrutina que evalúa la función de Green $F(\psi)$ de la red cúbica simple pura; con tal subrutina hemos implementado un programa para resolver la ecuación (2.16) con respecto a la variable compleja $Z(E)$; una vez conocido el valor de $Z(E)$ se obtiene inmediatamente $D(E, X_B, \gamma)$ mediante rels. (2.14) y (2.18). Hemos calculado las densidades de estado para al menos 85 valores distintos de X_B y γ . X_B de 0,1 a 0,9 y γ de -0,9 hasta +0,9 en pasos de 0,1. En las figuras IV,1 a IV,3 mostramos algunos resultados.

A continuación discutimos el comportamiento general de la densidad de estados al variar X_B y γ .

Para $\gamma = 1$, la concentración X_B sólo puede tomar el valor $X_B = 1/2$, obteniéndose en dicho caso una super-estructura tipo NaCl. Esto último permite una evaluación directa de la densidad de estados que, lleva a

$$D(E, \gamma=1, X_B=1/2) = \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{E-V_A}}{\sqrt{E-V_B}} + \frac{\sqrt{E-V_B}}{\sqrt{E-V_A}} \right] D_0(\sqrt{(E-V_A)(E-V_B)}) \quad (4.1)$$

donde $D_0(E)$ es la densidad de estados del cristal puro $V_A = V_B = 0$; la energía para la cual $D(E) \neq 0$ está en el

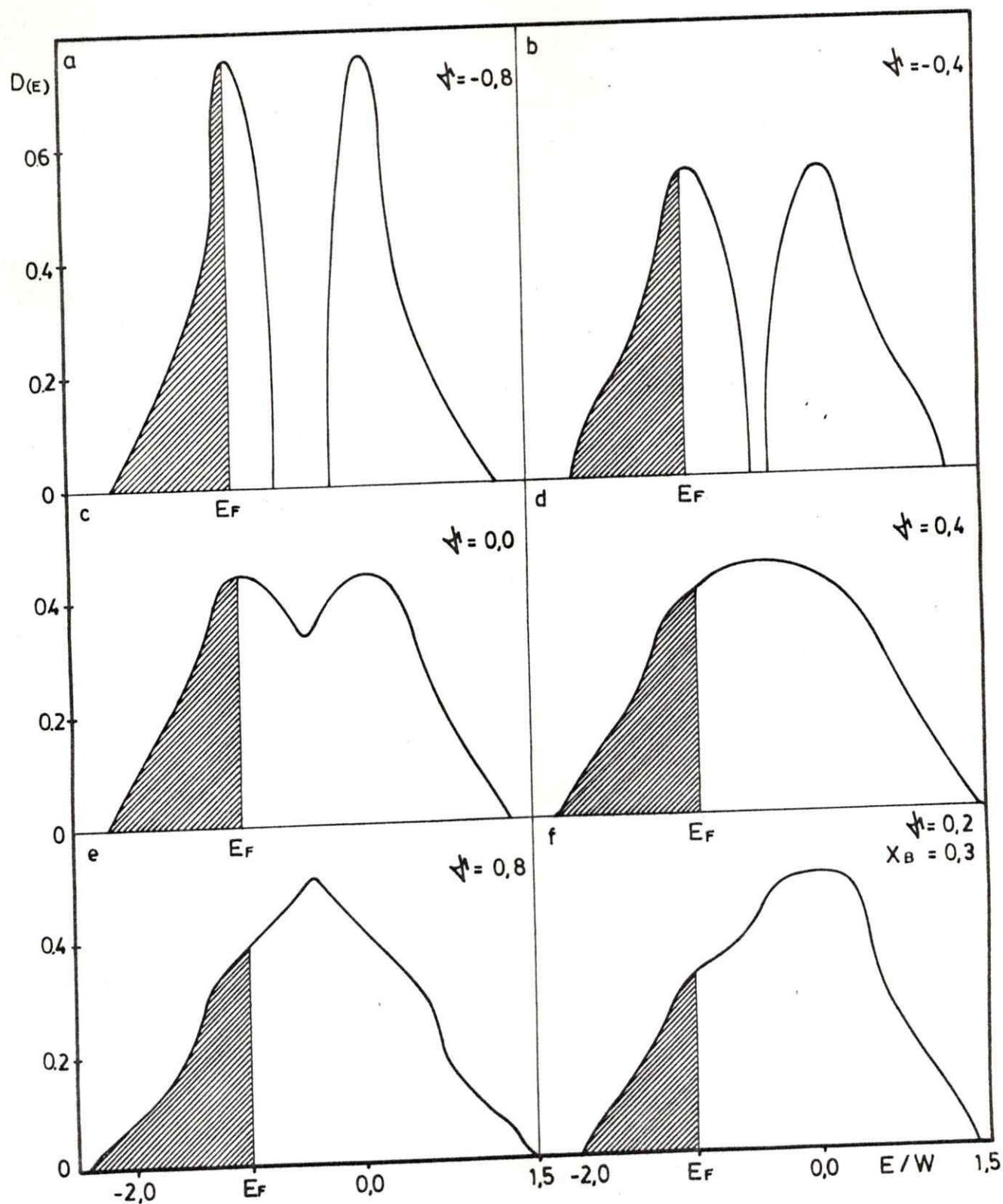


FIG. IV,1

Densidades de estados electrónicos para diferentes valores de X_B y γ . En las fig. a,b,c,d y e $X_B = 0,5$. La zona achurada indica la porción de la banda ocupada en cada caso.

rango $\frac{1}{2} [G - \sqrt{G^2 - W^2}] \leq E \leq -G$; $0 \leq E \leq \frac{1}{2} [G + \sqrt{G^2 + W^2}]$; para $-G < E < 0$ tenemos una brecha de energías prohibidas, $D(E) = 0$. Como se indicó en el capítulo II, nuestra teoría predice correctamente este límite.

A medida que γ crece, la brecha de energías prohibidas se va estrechando, cerrándose para $-0.2 < \gamma < -0.4$ y $X_B = 0.5$; asimismo las divergencias que muestra X_B en los bordes de la brecha para $\gamma = 1$ (ver fig. IV.1), se transforman en picos (fig. IV.1.a) que se van suavizando al crecer γ . Al fundirse las dos sub-bandas la brecha de energía se transforma en un mínimo local, el cual se levanta más al continuar aumentando γ , transformándose en un máximo local.

Para $\gamma = 1$ se tiene nuevamente una situación simple; el sistema se ha disgregado en un sector con N_A iones tipo A y otro sector con N_B iones de tipo B, teniéndose por tanto para la densidad de estados

$$\begin{aligned} D(E, \gamma = +1) &= X_A \cdot D_A(E) + X_B D_B(E) \\ &= X_A \cdot D_0(E - V_A) + X_B D_0(E - V_B) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Este resultado es también correctamente reproducido por la aproximación de Rössler y Lazo que estamos utilizando. (cap. II).

Otro aspecto importante de comentar es que, al variar γ desde -1 hasta $+1$, el fondo de la banda de energías va descendiendo; este hecho lleva a estabilizar energéticamente soluciones del modelo de F.R.K. con $\gamma > 0$ respecto a soluciones $\gamma < 0$ (ver sec. IV.2).

Al variar la concentración desde $X_B = 0$ hasta $X_B = 1$ el fondo de la banda también desciende: ello lleva a estabilizar soluciones metálicas para el modelo de F.R.K. al

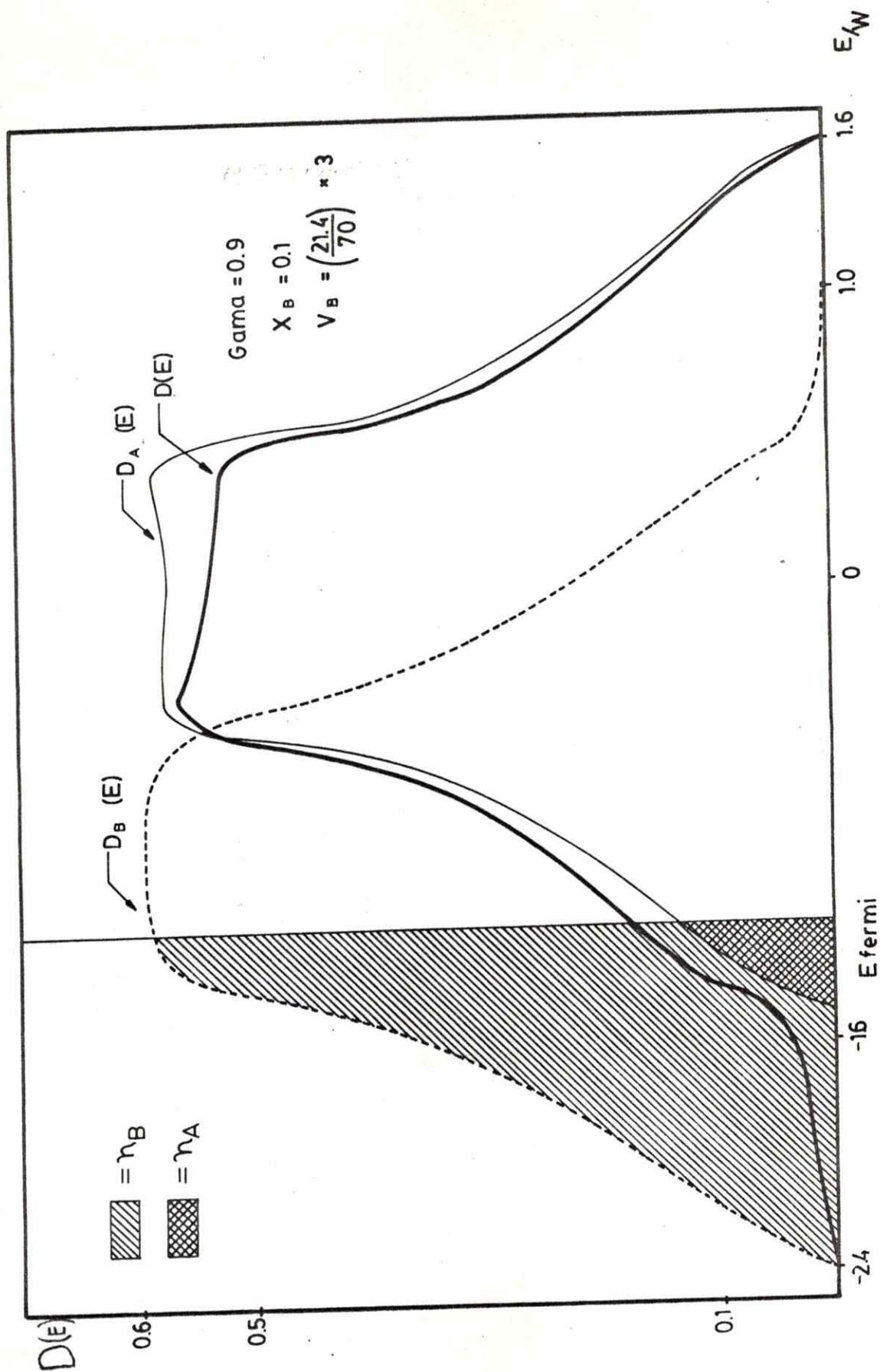


FIG. IV.2

Densidad total y densidades locales de estado.

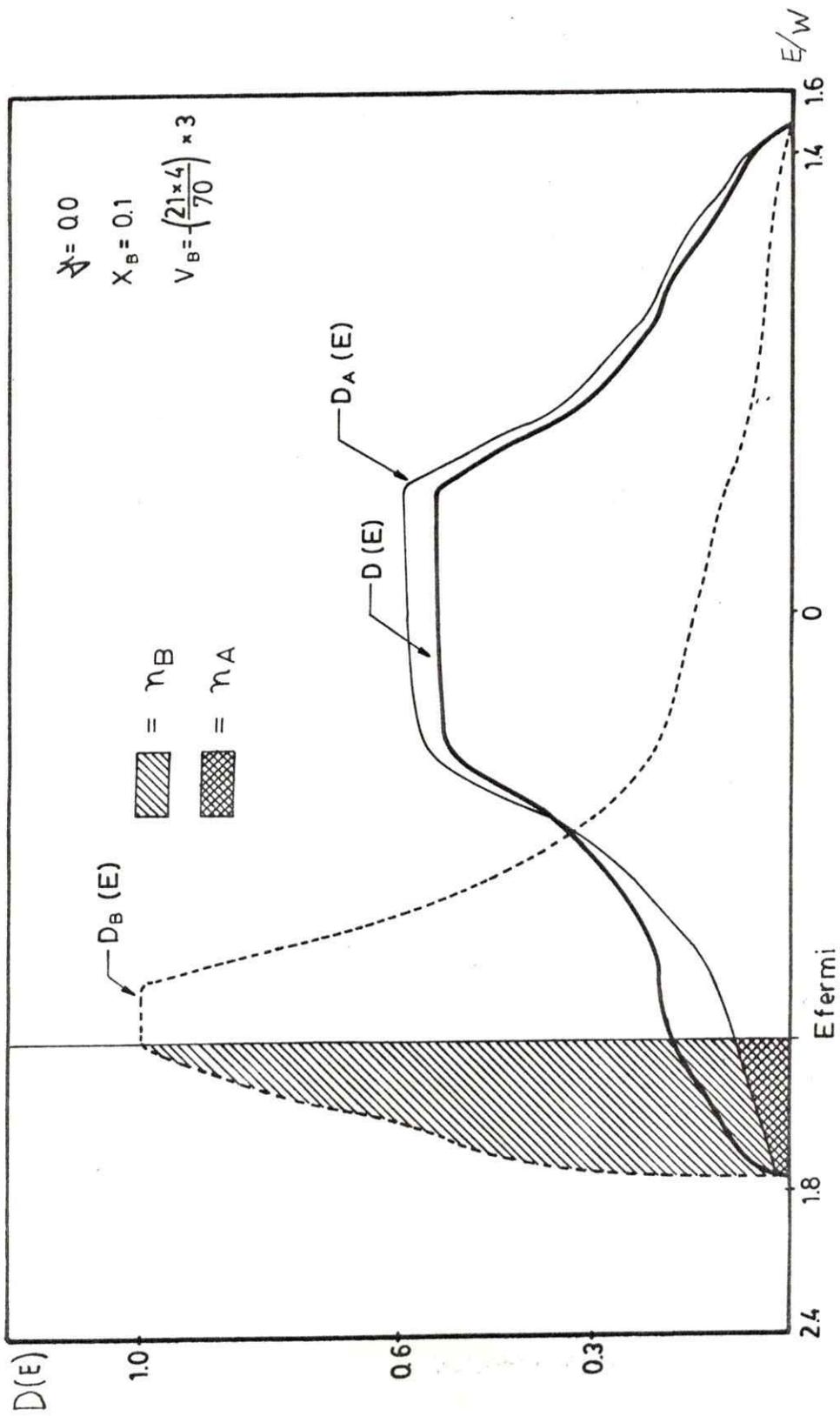


FIG. IV.3

Densidad total y densidades locales de estados electrónicos. La zona achurada indica el número de electrones de conducción por sitio de tipo A, n_A y de tipo B, n_B respectivamente.

ir creciendo la temperatura.

En todas las figs. IV.1 se ha indicado (mediante un achurado) la zona de la banda ocupada por electrones; en el caso en que la banda aparece subdividida en dos sub-bandas, la banda inferior posee X_B estados (pues $V_B < V_A$); pero dada la degeneración de espín (ver rel. 3.2), la banda inferior sólo es ocupada hasta la mitad por los electrones.

En las figs. IV.2 y IV.3, se muestran densidades de estados acompañadas de las densidades locales de estado $D_A(E)$ y $D_B(E)$ para valores extremos de X_B y γ . Para el caso de ausencia de correlación, $\gamma = 0$, y observando el gráfico IV.2 podemos darnos cuenta que para $X_B = 0.1$ la densidad local $D_B(E)$ se extiende hasta energías bastante bajas, aunque no alcanza a separarse de $D_A(E)$, no existiendo por tanto una sub-banda exitónica. (Las bandas exitónicas sólo aparecen para $G > 0.3297 W$, Ramírez y colab. 1970); la banda $D_A(E)$ en este caso, casi no sufre deformación respecto al caso del cristal puro, $X_A = 1$.

En la fig. IV.3 mostramos el límite $\gamma \rightarrow 1$; allí vemos que $D_A(E)$ y $D_B(E)$ corresponden a bandas con sus centros de gravedad ubicados en $E = 0$ y $E = -G$ respectivamente; esto concuerda con rel. (4.2). La banda $D_A(E)$ en este caso corresponde a un sistema sólo con iones tipo $A(4f)^n$, que presentan un potencial cero (de acuerdo a nuestra elección del origen de energía) a los electrones de conducción. A su vez $D_B(E)$ corresponde a un sistema sólo con iones de tipo $B(4f)^{n-1}$ que presentan un potencial $-G$ a estos electrones. Podemos apreciar también que para $0 < \gamma < 1$ los electrones de conducción se ubicarán en mayor cantidad en iones tipo B (ver zonas achuradas en figs. IV.2 y IV.3).

IV.2 ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ.

En el capítulo III se mostró nuestro esquema teórico empleado para evaluar la energía libre $F(T, X_B, \gamma)$, del sistema. Dicho esquema envuelve dos aproximaciones:

- i) La densidad de estados se evalúa en una aproximación de "un sitio", que corresponde a una generalización de C.P.A. al caso $\gamma = 0$.
- ii) La entropía configuracional se evalúa mediante una aproximación que ocupa un cúmulo de 8 sitios (un cubo), lo que contrasta con i). Esperamos por lo tanto que la entropía configuracional sea más confiable que la energía libre electrónica pues esta última depende de $D(E)$ (ver rel. 3.6.)

En el apéndice B se muestra esquemáticamente como implementar numéricamente la evaluación de $F(T, X_B, \gamma)$.

Lo más relevante de estos cálculos se presenta en las tablas IV.1 y IV.2 y en las figs. IV.4, IV.5 y IV.6.

Para $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$ el sistema presenta mayor estabilidad (menor energía libre de Helmholtz) en el caso en que $X_B = 0$ y $\gamma \rightarrow 1$. Esto concuerda con la discusión anterior respecto a la forma de las densidades de estado, y también con las conclusiones obtenidas por Rössler y Ramírez (1976) respecto a que $\gamma = +1$ es más estable en comparación a $\gamma = 0$, a muy bajas temperaturas. En un trabajo posterior Lazo-Rössler-Moraga (1981), haciendo un análisis cualitativo mediante el método de Caron-Pratt, encuentran que a $T = 0^\circ\text{K}$ existe una zona del espacio de parámetros (asociada a X_B más bien pequeño, $G < 0.4$ W y transiciones metal-aislador de carácter continuo) donde $\gamma = +1$ es estable; esto concuerda con nuestros resultados.

Al aumentar la temperatura de la aleación, la entropía configuracional comienza a jugar un rol muy importante

TABLA IV.1 (*)

$$T = 0^{\circ}\text{K}$$

$\gamma \backslash X_B$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
1.0	0,99	3,997	7,79	12,0	16,6	21,3	26,3	31,3	36,4	41,6
0,8	1,01	3,99	7,67	12,3	16,6	21,3	26,0	31,0	36,2	
0,6	1,02	3,97	7,55	11,8	16,3	21,1	25,9	31,2	36,0	
0,4	1,10	3,96	7,62	11,7	16,1	21,1	25,7	30,7	35,9	
0,2	1,42	4,28	8,06	12,1	16,3	20,9	25,6	30,7	36,1	
0,0										
-0,2		7,17	10,5	14,1	18,3	22,2	27,0	31,36		
-0,4			13,3	16,7	19,6	23,4	27,4			
-0,6				20,9	21,8	24,7				
-0,8					24,6					
-1,0					27,8					

(*) Energía libre para valores de (X_B, γ) y temperatura indicada.

NOTA: Los valores de energía libre están amplificados por 10^3 . Las tres cifras que aquí se presentan son significativas.

TABLA IV.2(*)

$$T = 0.02$$

$\gamma \backslash X_B$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
0.9	-2.06	-1.39	0.36	2.77	5.68	8.82	12.4	16.3	20.7	
0.8	-2.85	-2.48	-1.1	1.09	4.04	7.27	10.9	15.0	19.8	
0.6	-4.11	-4.73	-3.98	-2.00		3.99	7,80	13.0	20.1	
0.4	-5.28	-6,82	-6.61	-5,17			5.20	10.4	18.1	
0.2	-6.28	-8.5	-8.37	-7.53		-1.78	2.69	8.36	15.6	
0.0	-6,42	-8.7	-9.01	-7.75	-5.63	-1.97	2.01	7.89	15.3	
-0.2		-5.8	-6,45	-5.70	-3.4	0.56	3.58			
-0.4			-0.52	-1.08		3.25				
-0.6										
-0.8										
-1.0										

(*) Energía libre para valores de (X_B, γ) y temperatura indicada.

NOTA: Los valores de energía libre están amplificados por 10^3 . Las tres cifras que aquí se presentan son significativas.

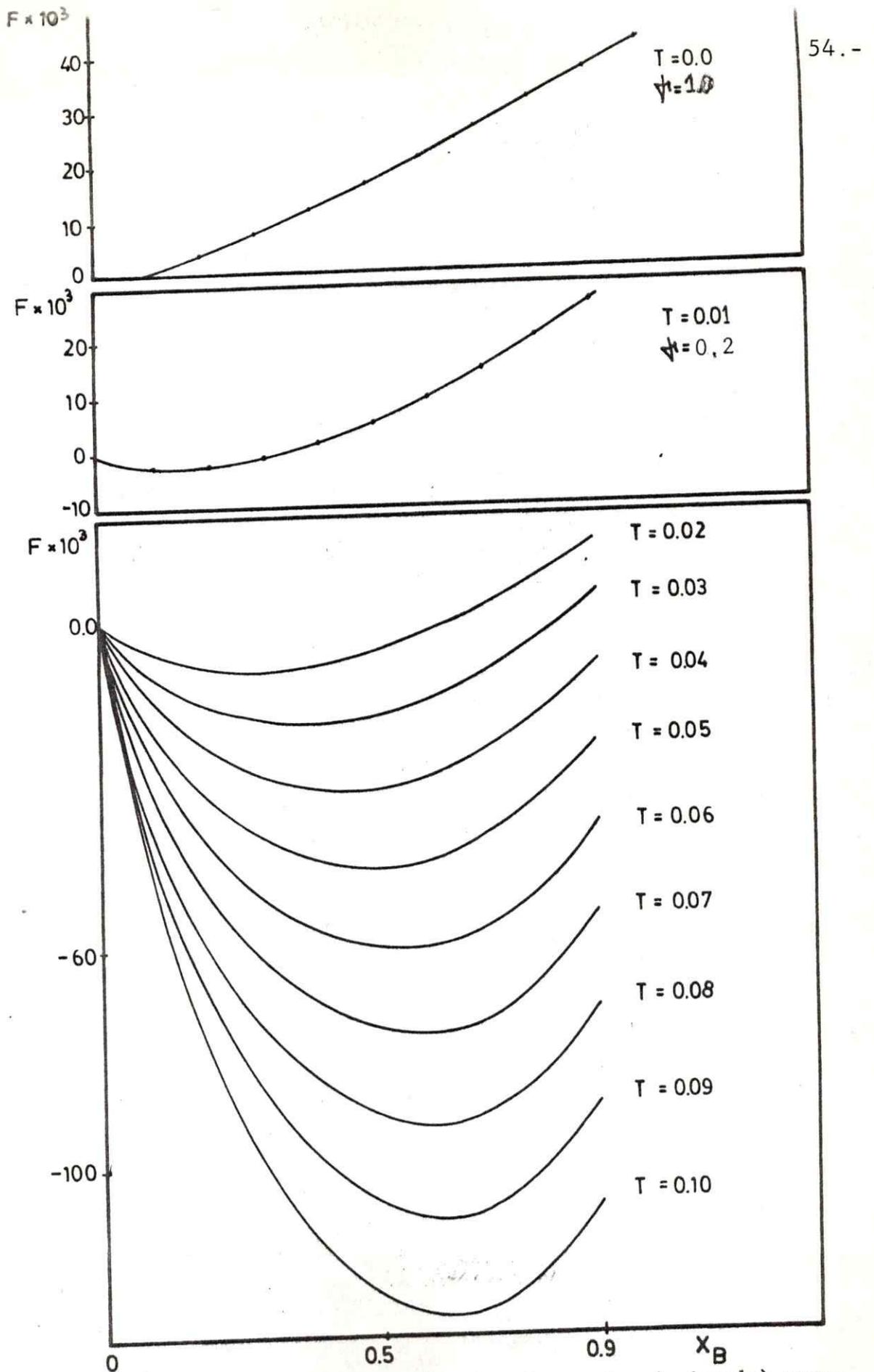


FIG. IV.4: Energía libre (en unidades de ancho de banda) versus concentración de ión tipo B. Para $T \geq 0.02$, $\gamma = 0$.

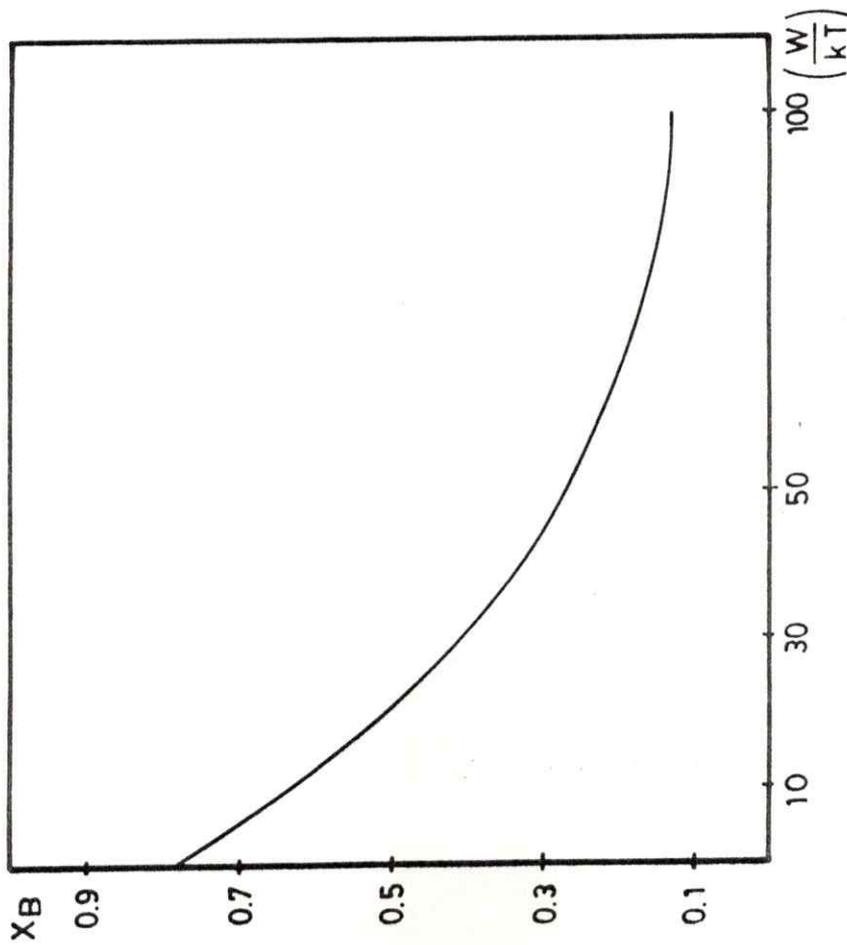


FIG. IV.5

Número de electrones de conducción por sitio versus temperatura. ($X_B = n_c$)

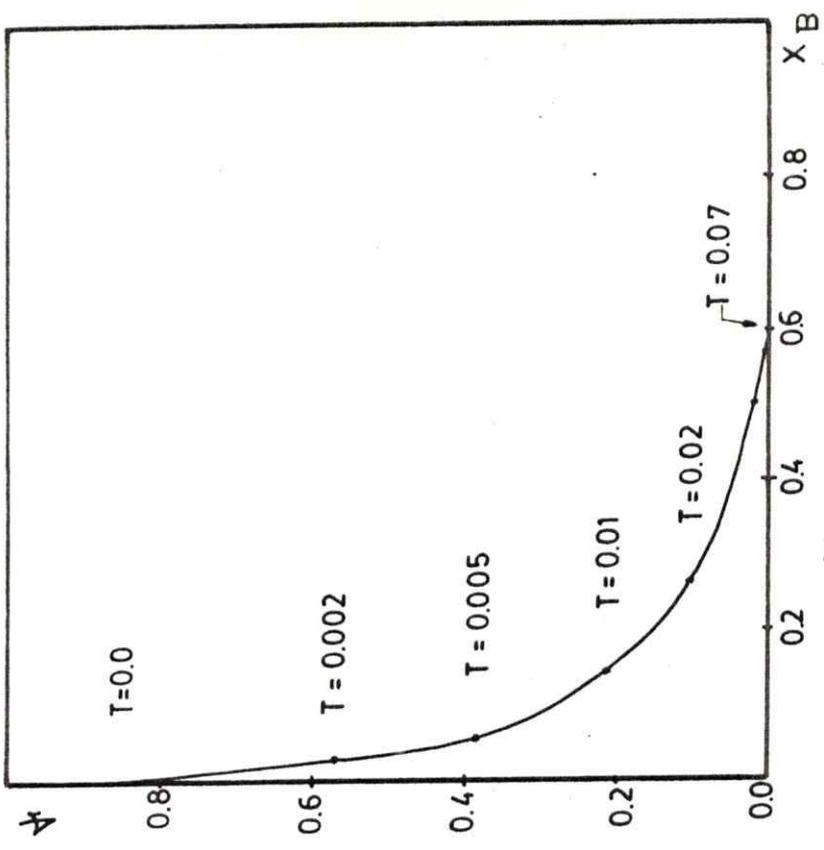


FIG. IV.6

Curva de estabilidad del sistema en el espacio de parámetros concentración, correlación (X_B, γ).

en la energía libre del sistema (*). La entropía configuracional posee su máximo valor para $\gamma = 0$ (máximo desorden), por lo tanto este será el valor para γ a temperaturas altas. De hecho $\gamma(T)$ declina rápidamente con la temperatura: $\gamma(T = 0.01 \text{ W}) = 0.2$ y $\gamma(T = 0.02 \text{ W}) = 0.07$. Ya a partir de $T = 0.07 \text{ W}$ y dentro de nuestro error numérico γ es sensiblemente nulo y el sistema pierde todo grado de ordenamiento espacial.

Paralelamente, a medida que T crece, empiezan a aparecer electrones de conducción; en el gráfico IV.6 mostramos la línea de estabilidad del sistema en el espacio de parámetros X_B, γ , e indicamos además las temperaturas de algunos puntos. (Recordemos que X_B coincide con $n_c =$: número de : electrones de conducción por sitio). Podemos apreciar que el sistema tiende en forma fuerte a estabilizarse con γ muy cerca de cero. En el gráfico IV.5 se muestra la dependencia de $X_B = X_C$ respecto del inverso de la temperatura; a partir de $T = 0.02 \text{ W}$ hemos elegido los valores para $\gamma = 0$ puesto que los mínimos de energía libre se encuentran muy cerca de la línea $\gamma = 0$ para $T > 0.02 \text{ W}$. Hacemos notar que $n_c(t)$ es una función continua de la temperatura, de modo que no existen transiciones de fase al aumentar ésta. El carácter continuo de $X_C(T)$ se debe a que las curvas $F(\gamma, X_B, T)$ poseen un sólo mínimo respecto de X_B (ver fig. IV.4). Nótese que se trata de funciones cóncavas, en contraste a las funciones obtenidas con la aproximación M.F.T. (F.R.K. 1970). Nuestro resul-

(*) Nótese que la energía libre electrónica presenta una dependencia cuadrática con la temperatura para $T \ll \epsilon_F = \mu(T=0^\circ\text{K})$ de acá que la entropía configuracional y de espín (que contribuyen a F en forma lineal con T) sean más importantes en la energía libre de Helmholtz a temperaturas bajas.

tado para $T > 0,02 W$ concuerda con el de Plischke (1972) al trabajar el modelo con C.P.A. solamente.

IV.3 EFECTO DE LA PRESIÓN.

Podemos estudiar el efecto de la presión sobre nuestro sistema usando el hecho que la energía de ionización E_f (asociada al proceso $(4f)^n \rightarrow (4f)^{n-1}$; ver def. arriba de rel 1.4) disminuye linealmente con una reducción $-\Delta v$ del volumen del cristal; $E_f = E_f^0 + \alpha \Delta v$ (Hirst, 1974). De este modo, mientras mayor es la presión aplicada sobre el cristal, menor es el valor de E_f .

Hemos estudiado el efecto de una variación de E_f en la posición del mínimo de $F(T, X_B, \gamma)$ respecto a los parámetros X_B y γ . Esto se hace de manera muy sencilla ya que una variación de E_f no exige re-calcular la posición del potencial químico $\mu(T)$, ni tampoco afecta a la densidad de estados, lo que deja invariante a la energía libre electrónica (rel. 3.6).

En el gráfico IV,7 mostramos los valores de $n_c = X_B$ (número de electrones de conducción por sitio), que hacen mínima a la energía libre F para tres temperaturas diferentes ($T = 0; 0,01$ y $0,02$), y $G/W = 21,4/70$. Para el caso $T = 0$ notamos que n_c muestra una variación muy brusca con E_f (o equivalentemente con la variación del volumen) cuando $(E_f/W - 0,5) \approx -0,034$; si bien dicha variación todavía es continua, resulta plausible esperar que para valores de G mayores que el nuestro ($G > 0,4 W$) se tenga una transición de fase de primer orden respecto de la presión (Rössler y Moraga 1980; Lazo, Rössler y Moraga 1981; Schweitzer 1978).

Motivados por esta conjetura, hemos evaluado la energía libre para $G/W = 30/70$. Para $T = 0^\circ K$ la energía libre como función de la concentración resulta ser una curva

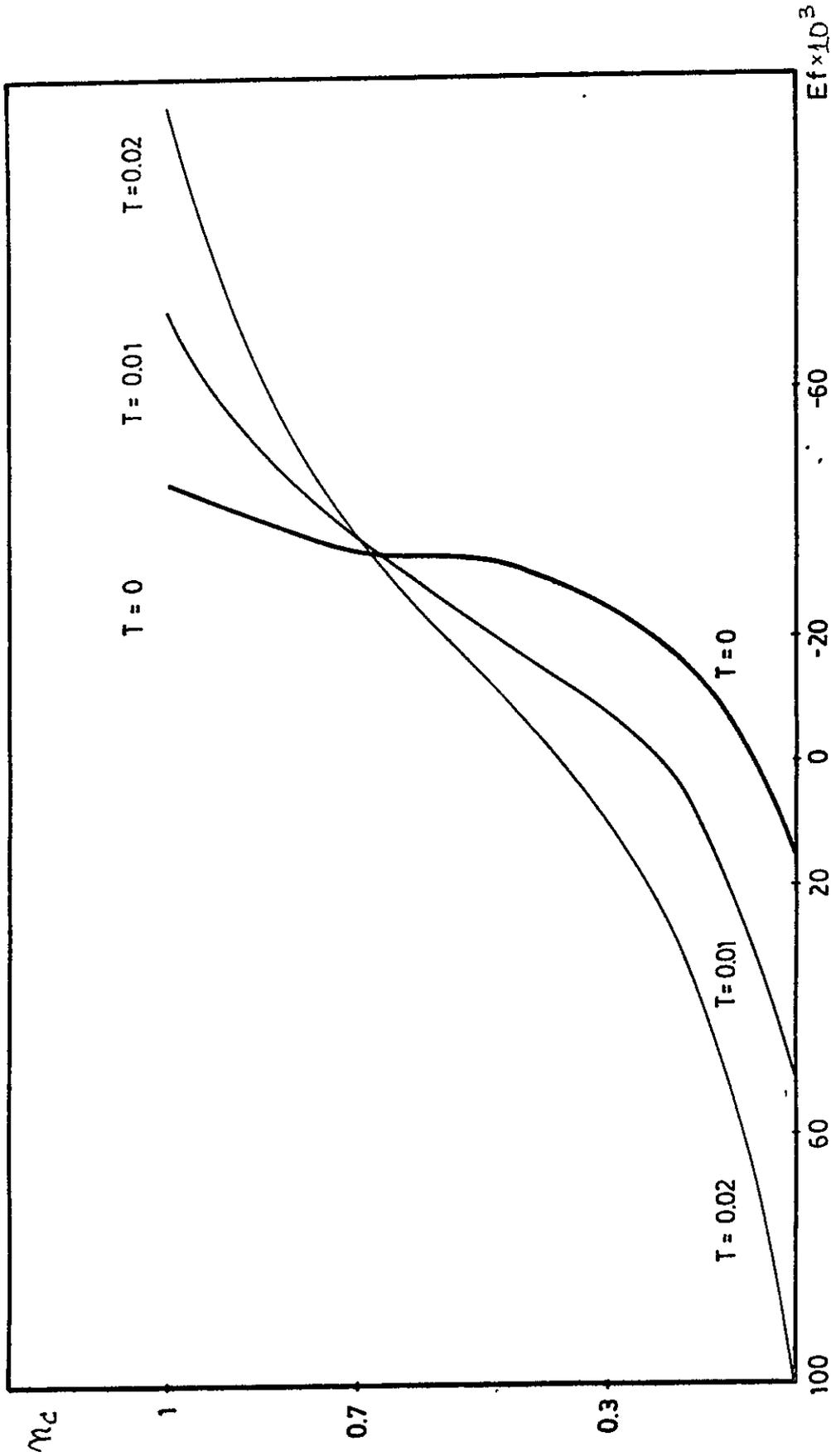


FIG. IV.7

Número de electrones de conducción por sitio, n_c , versus energía de ionización de un ión $(4f)^n$. Esto es equivalente a n_c versus presión sobre el cristal, pues E_f es lineal con el volumen del cristal. Acá $G = (21.4)/(70)W$

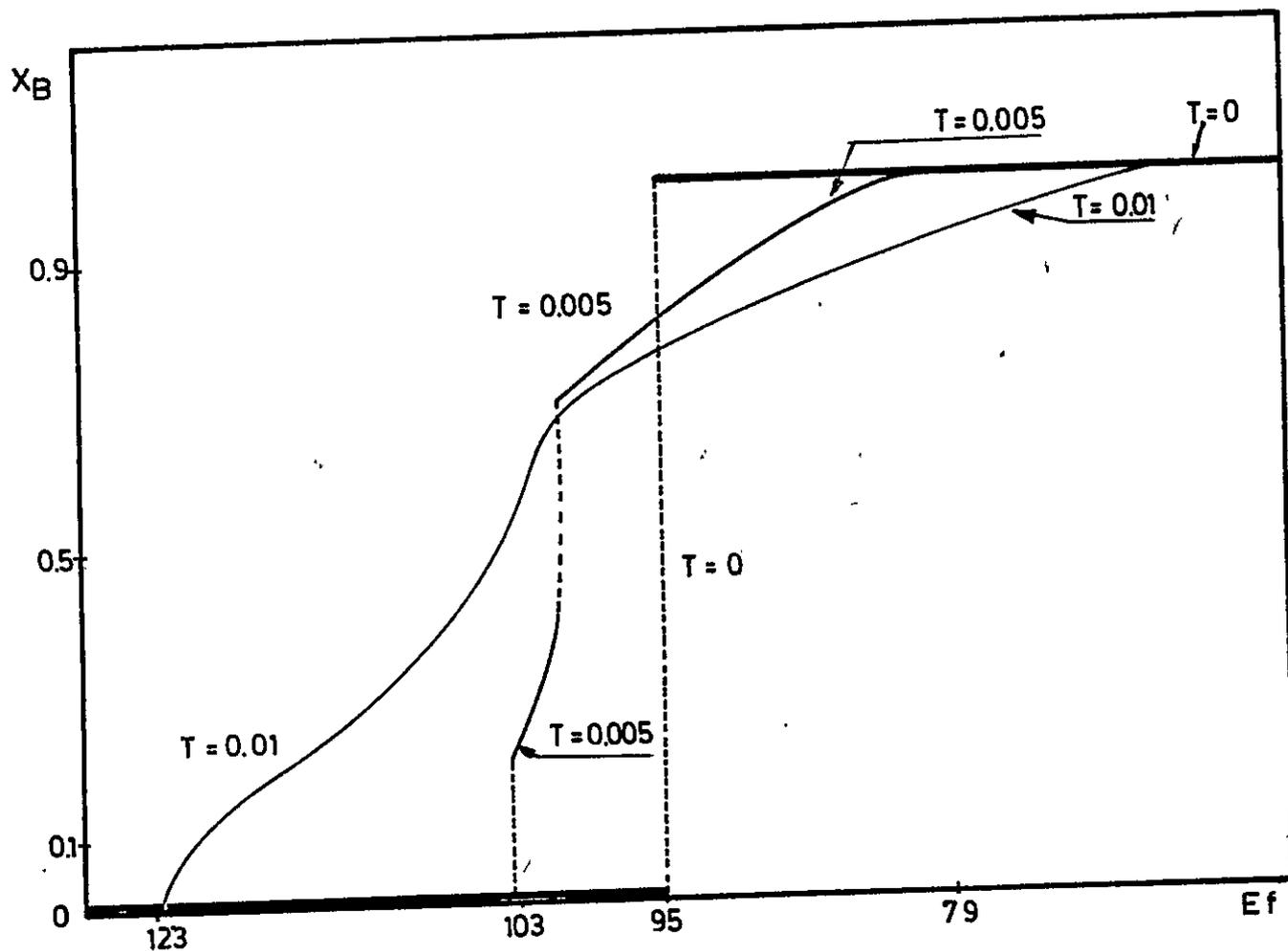


FIG. IV.8

Número de electrones de conducción por sitio, $n_c' = X_B$, versus energía de ionización de un ión $(4f)^n$ para diferentes temperaturas. Nótese las transiciones de 1er. orden; un solo salto en el caso $T = 0$ y dos saltos en el caso $T = 0.005$.

convexa en casi todo el rango de variación de X_B , en contraposición a las curvas cóncavas obtenidas por Plischke 1972 y Ghosh, 1976; lo anterior lleva a una transición de fase metal-aislador, pues el mínimo de energía libre se desplaza bruscamente desde $n_c = 0$ para $E_f > 0.595$ W, hasta $n_c = 1$ para $E_f < 0.595$ W.

En el caso $T = 0^\circ\text{K}$ y $G/W = 21.4/70$, la curva n_c versus E_f se suaviza notablemente (ver gráfico IV.7). Para $G/W = 30/70$, la transición brusca de n_c ya ha desaparecido para $T = 0.01$ W (Gráfico IV.8), mientras que para $T = 0.005$ W tenemos que n_c sufre dos saltos al ir comprimiendo el sistema; este último hecho es reminiscente de la doble transición de valencia del Cerio sometido a presión (Ramírez y Falicov 1971). Hacemos notar que al existir transiciones de fase del sistema respecto a la presión, necesariamente existen transiciones de fase respecto a la temperatura; de hecho, si para determinados valores de $(T, E_f = E_f(T))$ se cumple que $F(n_{c1}) = F(n_{c2})$, con $n_{c1} < n_{c2}$, entonces basta subir ligeramente la temperatura o la presión (llevando lo último a una baja en E_f) para que se establezca el mínimo de F en n_{c2} , asociado al estado más metálico.

Lo anterior se justifica a partir de la forma de nuestra energía libre; al asumir que los iones $(4f)^{n-1}$ poseen mayor espín que los iones $(4f)^n$ (estamos eligiendo $q = (2 S_B + 1)/(2 S_A + 1) = 2$, entonces un aumento de N_B (i.e. de n_c) aumenta la entropía de espín, lo cual tiende a estabilizar valores de n_c mayores a más altas temperaturas. Por otro lado un aumento de presión lleva a un cambio $X_B \Delta E_f$ en la energía libre, con $\Delta E_f < 0$, lo cual también tiende a estabilizar valores mayores de $n_c = X_B$ a mayores presiones. Para el sistema real SmS se tiene $q = 6$, lo cual reforzaría nuestra argumentación; sin embargo en el caso del SmS puro se tiene que un enfriamiento del sistema causa la transición aislador \rightarrow metal (Jararaman et al., 1975). En cambio en la

fase B' del $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ se observa una transición aislador-metal al calentar el sistema (Jayaraman et al., 1975). Lo anterior sugiere que la validez del modelo de FRK para explicar las transiciones de fase del SmS requiere de una revisión crítica. Por otro lado, en los sistemas reales siempre un aumento de presión lleva a un incremento de n_c .

Asimismo existe una temperatura crítica T_c , por encima de la cual ya n_c es una función continua de E_f y T ; en el caso $G = 3/7 W$ se tiene $0.005 < T_c/W < 0.01$. En los sistemas reales que sufren transición de valencia de primer orden, tal temperatura crítica ha sido observada ($T_c \sim 600^\circ\text{K}$ para el Ce metálico, Ramírez y Falicov 1971; $T_c \sim 1000^\circ\text{K}$ para el SmS, Shubha et al, 1978).

También hemos estudiado el efecto de una variación de E_f en el valor de γ para el caso $G/W = 21.4/70$: Si $T = 0^\circ\text{K}$ y E_f/W es apreciablemente mayor que $1/2$, se tiene $X_B \rightarrow 0$ y $\gamma \rightarrow +1$; al disminuir E_f , γ declina a medida que crece X_B ; ya para $X_B = 0.2$ se tiene $\gamma \sim 0.5$, y para $0.7 < X_B < 1$ se tiene $\gamma \sim 0.3$. Para temperaturas ya del orden de $0.01 W$, el valor de γ que estabiliza F corresponde sensiblemente a $\gamma \sim 0$. (En el caso $G/W = 30/70$ se eligió $\gamma \sim 0$; tal simplificación a lo más afecta los resultados para $n_c < 0.1$; de hecho F depende más fuertemente de X_B que de γ).

IV.4 CONCLUSIÓN A LA 1RA. PARTE.

Hasta acá hemos estudiado el modelo de F.R.K. de acuerdo a su forma original, sin modificar el hamiltoniano, pero introduciendo un elemento que hasta la fecha no se había estudiado sistemáticamente, la correlación espacial entre los iones que forman el sistema.

Nuestro análisis se realizó mediante una generalización del método C.P.A. para aleaciones con orden de corto alcance, generalización que reproduce en forma exacta los lí-

mites de alta correlación.

Para temperatura nula nuestro sistema mostró una tendencia a formar conglomerados de iones en un mismo estado de valencia, tal tendencia desaparece, evaporándose estos conglomerados al aumentar apenas un poco la temperatura ($T \approx 0.02 W$), perdiéndose a partir de esta temperatura, casi totalmente, cualquier orden para la distribución de los iones con distinto estado de valencia en el cristal.

Nuestro estudio más sistemático se hizo utilizando $G/W = 21.4/70$ y $E_f/W - \frac{1}{2} = 1/70$ (valores tradicionales en la literatura); el comportamiento de $n_c(T)$ resulta casi idéntico al obtenido por Plishke (1972) y Ghosh (1976); vale decir, se tiene una transición continua desde el estado aislador, a bajas temperaturas, al estado metálico a altas temperaturas. También concuerda con los resultados de Kiwi, Ramírez y Trias (1979), al menos cualitativamente.

Asimismo estudiamos el caso $G > G_0$, con $G_0 = 0.329 W$; es decir, el caso para el cual se forman estados ligados (excitones) entre un hueco aislado y un electrón; sin embargo en este caso no variamos γ , sino que asumimos ausencia de correlación: $\gamma = 0$. Dicho estudio llevó a transiciones de primer orden en n_c , tanto respecto a la temperatura como a la presión (lo segundo con dos saltos en n_c , en reminiscencia a lo obtenido mediante la aproximación de Caron-Pratt por Rössler y Moraga (1980), y también recordando las dos transiciones del Ce metálico con presión: $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha'$ (Ramírez y Falicov, 1971). Kiwi y colab. (1979) también trabajaron con este valor de G no observando transiciones de fase; sin embargo lo anterior se debe al hecho que el método de momentos pierde validez a temperaturas tan bajas como la temperatura crítica obtenida por nosotros.

Podría argumentarse que nuestros resultados para $G > G_0$ son dudosos, pues los estados electrónicos en una

aleación tienden a localizarse si la diferencia entre los potenciales atómicos de ambos constituyentes es muy grande. Sin embargo creemos que este punto no puede ser decidido utilizando un criterio tan simplista como el recientemente mencionado (a pesar que la literatura usualmente hecha mano de dicho criterio en relación al modelo de F.R.K.). Un estudio más definitivo sobre el particular podría hacerse en base al llamado "criterio de localización de Anderson" (Licciardello y Economou 1975); creemos que este es un punto acerca del cual se debería investigar a futuro.

El resultado central de este trabajo, la tendencia a la disgregación entre iones de distinta valencia ($\gamma \rightarrow 1$) para $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$, resulta sin embargo poco plausible físicamente. En efecto, tal disgregación implicaría una no compensación local de la carga eléctrica, lo cual generaría una alta energía electrostática dado el largo alcance de la interacción Coulombiana; sin embargo el hamiltoniano de F.R.K. no contempla tal interacción de largo alcance, por lo cual tampoco son confiables sus predicciones sobre orden de corto alcance.

CAPITULO V

UNA GENERALIZACIÓN AL MODELO DE F.R.K.

El capítulo anterior mostró que el modelo de Falicov-Ramírez-Kimball predice que a bajas temperaturas los iones de igual valencia tienden a formar conglomerados. Sin embargo, en general lo anterior lleva a un desequilibrio local de carga, salvo que los iones de mayor carga tipo $B(4f)^{n-1}$, que han perdido un electrón localizado, lo mantengan como un electrón en estado de Wannier en el mismo sitio (condición equivalente a imponer que el número medio de electrones de conducción en cada sitio B sea igual a uno; $n_B = 1$). Como la condición $n_B = 1$ no se cumple en nuestro caso (ver discusión más adelante), tenemos que el modelo de FRK está prediciendo una distribución no uniforme de la carga eléctrica, situación muy poco plausible físicamente dado el largo alcance de la interacción coulombiana.

Para restaurar el contenido físico de nuestro análisis debemos incluir en él la interacción Coulombiana de largo alcance, ya sea entre electrones, entre huecos o bien entre electrones y huecos. A su vez lo anterior implica incluir también la repulsión Coulombiana (tipo Hubbard) entre dos electrones de conducción en un mismo sitio; esto último pues ella es de mayor magnitud que la interacción entre distintos sitios.

Usando como punto de referencia el caso aislador ($N_A = N$, $N_B = 0$) la carga neta en un sitio i corresponde (en unidades de $+e$) al número de huecos f menos el número de electrones de conducción en el sitio en cuestión.

(5.1)

(La carga de los huecos f corresponde al hecho que los iones $(4f)^{n-1}$ presentan una carga mayor que los iones $(4f)^n$; p. ej. $(4f)^5:Sm^{+3}$; $(4f)^6:Sm^{+2}$).

Definimos $V_{\vec{\ell}} = e^2/a|\vec{\ell}| = V/|\vec{\ell}|$; acá "a" es el parámetro de red, $V = e^2/a$ y $\vec{\ell} = (\ell_1, \ell_2, \ell_3)$ es el vector posición de los iones metálicos del cristal; $\vec{\ell}$ tiene unidades de a (parámetro de red) y por lo tanto ℓ_1, ℓ_2, ℓ_3 serán números enteros.

Introducimos pues la interacción Coulombiana interatómica y la repulsión intra-atómica de Hubbard; ello se hace a través del término

$$H_2 = U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{|\vec{\ell}_{i-j}|} \overset{\vee}{q}_i \overset{\vee}{q}_j \quad (5.2)$$

Llamaremos H_{FRK} al hamiltoniano original (rel. 1.5), entonces el nuevo hamiltoniano será:

$$H = H_{FRK} + H_2 \quad (5.3)$$

Nuevamente se cumple que $[H_1, f_i f_i^\dagger] = 0$, lo que mantiene a $f_i f_i^\dagger$ como constante de movimiento, la cual puede tomar los valores 1 ó 0, según sea el tipo de ión en el sitio i . Usaremos la siguiente nomenclatura:

$$\delta_{i,B} = f_i f_i^\dagger = \begin{cases} 1 & \text{si "i" es tipo B} \\ 0 & \text{si "i" es tipo A} \end{cases} \quad (5.4)$$

$$\delta_{i,A} = f_i^\dagger f_i = \begin{cases} 0 & \text{si "i" es tipo B} \\ 1 & \text{si "i" es tipo A} \end{cases}$$

lo cual lleva a las ecuaciones obvias.

$$\sum_{i=1}^N \delta_{i,B} = N_B = X_B \cdot N \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N \delta_{i,A} = N_A = N X_A \quad (5.5)$$

Por otro lado la carga debe conservarse, es decir, ya que el sistema inicialmente es neutro debe cumplirse que, en cualquier instante

$$\sum_{i=1}^N \overset{\vee}{q}_{T,i} = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} =: N n_c = N X_B \quad (5.6)$$

por lo tanto el número de electrones de conducción por átomo n_c , coincide con X_B . Introduciremos las siguientes definiciones:

$$\left. \begin{aligned} M_A &\equiv \frac{1}{N_A} \sum_{i,\sigma} \langle\langle C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \rangle\rangle \delta_{i,A} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{D_A(E)}{[1+e^{\beta(E-\mu)}]} \\ M_B &\equiv \frac{1}{N_B} \sum_{i,\sigma} \langle\langle C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \rangle\rangle \delta_{i,B} = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{D_B(E)}{[1+e^{\beta(E-\mu)}]} \end{aligned} \right\} (5.7)_a$$

$$\Delta_A = \frac{-1}{N_A} \sum_i \delta_{i,A} \langle\langle \overset{\vee}{q}_{T,i} \rangle\rangle; \quad \Delta_B = \frac{-1}{N_B} \sum_i \delta_{i,B} \langle\langle \overset{\vee}{q}_{T,i} \rangle\rangle$$

de acuerdo a (5.1), $\Delta_A = n_A$ y $\Delta_B = n_B - 1$.

De (5.6) y (5.7)_a tenemos que

$$X_B = n_c = n_A X_A + n_B X_B \Leftrightarrow \Delta_A X_A + \Delta_B X_B = 0 \quad (5.7)_b$$

A partir de (5,2) y (5,3) escribiremos el hamiltoniano total del sistema:

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} - G \sum_{i,\sigma} \delta_{i,B} C_{i\sigma}^\dagger + U \sum_i C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} C_{i\downarrow}^\dagger C_{i\downarrow} + N X_B E_f + \sum_{i \neq j} V_{|i-j|} \left\{ \frac{1}{2} \delta_{i,B} \delta_{j,B} + \left[\sum_{\sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \right] \times \left[\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} C_{j\sigma'}^\dagger C_{j\sigma'} - \delta_{j,B} \right] \right\} \quad (5.8)$$

Efectuaremos ahora la aproximación de Hartree-Fock para (5,8); omitiendo los términos de intercambio obtenemos:

$$H \rightarrow H_{HF} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} - G \sum_{i,\sigma} \delta_{i,B} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} + U \sum_i C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \ll C_{i-\sigma}^\dagger C_{i-\sigma} \gg + \sum_{i,\sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \sum_{j \neq i} V_{|i-j|} \left[\sum_{\sigma'} \ll C_{j\sigma'}^\dagger C_{j\sigma'} \gg - \delta_{j,B} \right] \quad (5.9)$$

acá estamos omitiendo la constante $N X_B E_f + \frac{1}{2} \sum_{i=j} V_{|i-j|} \delta_{iB} \delta_{jB}$ pues ello no altera la dinámica del sistema; posteriormente se le incluirá en la evaluación de la energía libre.

Supongamos que el sitio i es de tipo α y el sitio j es de tipo λ en el último término de (5,9); en tal caso $\left[\sum_{\sigma'} \ll C_{j\sigma'}^\dagger C_{j\sigma'} \gg - \delta_{j,B} \right] = \Delta_\lambda$ con $\lambda = A$ ó B , y el último término de (5,9) toma la forma

$$\sum_{\lambda,\sigma} \sum_{l \neq 0} \sum_{\alpha,\lambda} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} V_{|l|} \Delta_\lambda \delta_{i,\alpha} \delta_{i+l,\lambda} \quad ;$$

al sumar sobre los distintos vectores de red " ℓ ", equivalentes ante operaciones del grupo puntual (en red cúbica simple existen en general 48 vectores de red equivalentes) tenemos que

$$\sum_{\ell \text{ equiv.}} \delta_{i,\alpha} \delta_{i+\ell,\alpha} = \sum_{\ell \text{ equiv.}} \delta_{i,\alpha} P_{\alpha\lambda}^{(\ell)}$$
 donde $P_{\alpha\lambda}^{(\ell)}$ es la probabilidad condicional que si un sitio i es de tipo α , el sitio, $i + \ell$ sea de tipo λ ; obviamente se cumple $\sum_{\lambda} P_{\alpha\lambda}^{(\ell)} = 1$.

Reemplazando estos resultados en el último término de (5.9) tenemos

$$\begin{aligned} \sum_{i,\sigma} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \sum_{j \neq i} V_{|i-j|} \langle\langle \hat{q}_j^{\nu} \rangle\rangle \\ = \sum_{i,\sigma} \sum_{\alpha\lambda} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \delta_{i,\alpha} \sum_{\ell \neq 0} V_{|\ell|} P_{\alpha\lambda}^{(\ell)} \Delta_{\lambda} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Al exigir soluciones no magnéticas tenemos:

$$\langle\langle C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \rangle\rangle = \langle\langle C_{i-\sigma}^{\dagger} C_{i-\sigma} \rangle\rangle = \frac{1}{2} n_{\alpha} \quad (5.11)_a$$

si en el sitio i hay un ión tipo α entonces,

$$U \sum_{i,\sigma} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \langle\langle C_{i-\sigma}^{\dagger} C_{i-\sigma} \rangle\rangle = \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} \sum_{\alpha} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \delta_{i,\alpha} n_{\alpha} \quad (5.11)_b$$

combinando (5.9), (5.10) y (5.11) tenemos

$$H_{\text{HF}} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + \sum_{i,\sigma} \sum_{\alpha=A,B} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \delta_{i,\alpha} V_{\alpha} \quad (5.12)_a$$

$$\text{con } V_{\alpha} = -G \delta_{\alpha,B} + \frac{1}{2} U n_{\alpha} + \sum_{l \neq 0} \sum_{\lambda=A,B} V_{|l|} P_{\alpha\lambda}^{(l)} \Delta_{\lambda} \quad (5.12)_b$$

Este hamiltoniano (5.12)_a mantiene la misma forma que $H_{F,R,K}$; sin embargo ahora los potenciales de impureza, V_{α} , deben ser evaluados en forma autoconsistente, utilizando las relaciones (5.12)_b.

Para calcular la probabilidad $P_{\alpha\lambda}^{(l)}$, haremos uso de la aproximación de Rössler y Lazo, (rel. 2.12) en tal caso

$$P_{\alpha\lambda}^{(l)} = \sum_{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{m-1}} P_{\alpha\beta_1} P_{\beta_1\beta_2} \dots P_{\beta_{m-1}\lambda} \quad (5.13)$$

acá en el lado derecho de (5.13) todas las probabilidades $P_{\beta_i\beta_j}$ son a primeros vecinos, por lo tanto el trayecto entre el sitio α y el sitio λ se recorre en m pasos; exigimos que éste sea de mínima longitud

$$m = |l_1| + |l_2| + |l_3| \quad (5.14)$$

Utilizando el parámetro de Cowley y lo argumentado arriba de rel. (2.13) tenemos que

$$\begin{bmatrix} P_{AA}^{(l)} & P_{AB}^{(l)} \\ P_{BA}^{(l)} & P_{BB}^{(l)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_A + \nu X_B & X_B(1-\nu) \\ X_A(1-\nu) & X_B + \nu X_A \end{bmatrix}^m = \begin{bmatrix} X_A + \nu^m X_B & X_B(1-\nu^m) \\ X_A(1-\nu^m) & X_B + \nu^m X_A \end{bmatrix} \quad (5.15)$$

Utilizando esto podemos re-escribir el último término de (5.12)_b

$$\sum_{l \neq 0} \sum_{\lambda=A,B} V_{|l|} P_{\alpha\lambda}^{(l)} \Delta_{\lambda} =$$

$$\sum_{l \neq 0} V_{|l|} P_{\alpha A}^{(l)} \Delta_A + \sum_{l \neq 0} V_{|l|} P_{\alpha B}^{(l)} \Delta_B$$

tomemos $\alpha = A$ por fijar ideas

$$= \sum_{l \neq 0} V_{|l|} \left\{ [X_A + \mu^m X_B] \Delta_A + [X_B (1 - \mu^m)] \Delta_B \right\}$$

$$= \sum_{l \neq 0} V_{|l|} \mu^m \Delta_A \quad (5.16)$$

donde se ha usado que $X_A \Delta_A + X_B \Delta_B = 0$; para $\alpha = B$ el resultado es análogo. Con esto podemos escribir la rel. (5.12)_b en la forma:

$$V_{\lambda} = -G f_{\lambda,B} + \frac{1}{Z} U n_{\lambda} + V \alpha(\mu) \Delta_{\lambda} \quad (5.17)$$

donde

$$\alpha(\mu) \equiv \sum_{l \neq 0} \frac{1}{|l|} \mu^{\{|l_1|+|l_2|+|l_3|\}} \quad (5.18)$$

es una función característica del tipo de red y aparece tabulada en el trabajo de M. Robbins y L. Falicov (1982).

En esta formulación, los potenciales de impureza V_α (ec. 5,17) dependen de n_α y estos a su vez de las densidades locales de estados electrónicos (rel. (5,7)_a). De acuerdo a esto debemos imponer la siguiente condición de autoconsistencia: los valores de n_A y n_B obtenidos de la evaluación de las integrales (5,7)_a deben coincidir con los valores de n_A y n_B empleados para evaluar los potenciales de impureza en la rel. (5,17).

Para nuestro análisis mantendremos un origen de energías tal que $V_A = 0$; poniendo $V_B = -\tilde{G}$ la ecuación de consistencia será (utilizando 5,17)

$$\tilde{G} = V_A - V_B = G + \frac{1}{2} U [n_A - n_B] + \alpha \left(\frac{1}{2} \right) V [1 + n_A - n_B] \quad (5,19)$$

De este modo, la nueva teoría se obtiene reemplazando en los desarrollos anteriores a la constante G por el parámetro \tilde{G} de interacción "efectiva" entre los electrones de conducción y los iones tipo B (4f)ⁿ⁻¹.

Para un valor dado de \tilde{G} evaluamos las densidades de estados utilizando el mismo esquema del Capítulo II; mediante $D_A(E)$ y $D_B(E)$ evaluamos n_a y n_B , lo cual nos lleva a un nuevo valor de \tilde{G} (de acuerdo a 5.19); la condición de consistencia se cumple cuando el nuevo G así obtenido coincide con el G inicial. Conociendo el G autoconsistente se evalúa la energía libre F (ver luego) para cada (X_B, γ) y diferentes temperaturas; ubicando el mínimo de la energía libre podemos estudiar las configuraciones iónicas y concentraciones más favorables para cada temperatura.

Para evaluar la energía interna del sistema no basta con promediar $H_{H,F}$ puesto que en tal caso estaríamos contando dos veces la interacción electrón-electrón. Según la

aproximación de Hartree, Fock, y descartando los términos de intercambio, tenemos $\langle\langle C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} C_{j\sigma'}^\dagger C_{j\sigma'} \rangle\rangle = \langle\langle C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle\rangle \langle\langle C_{j\sigma'}^\dagger C_{j\sigma'} \rangle\rangle$ usando (5.8) y (5.9) se concluye que

$$\begin{aligned} \langle\langle H \rangle\rangle &= \langle\langle H_{HF} \rangle\rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} U \langle\langle C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle\rangle \langle\langle C_{i-\sigma}^\dagger C_{i-\sigma} \rangle\rangle \\ &\quad + N E_f X_B + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{|i-j|} \left\{ f_{i,B} f_{j,B} - \right. \\ &\quad \left. - \langle\langle \sum_{\sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle\rangle \langle\langle \sum_{\sigma'} C_{j\sigma'}^\dagger C_{j\sigma'} \rangle\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Sean $\{\epsilon_\nu; \nu = 1, \dots, N\}$ los autovalores de energía de H_{HF} ; entonces al definir $D(E) \equiv \sum_{\nu} \delta(E - \epsilon_\nu)$ tenemos

$$\langle\langle H_{HF} \rangle\rangle = 2 \sum_{\nu=1}^N \frac{\epsilon_\nu}{[1 + e^{\beta(\epsilon_\nu - \mu)}]} = 2N \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{E D(E)}{[1 + e^{\beta(E - \mu)}]} \quad (5.21)$$

Evaluemos los restantes términos de (5.20), tenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} U \sum_{i,\sigma} \langle\langle C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle\rangle \langle\langle C_{i-\sigma}^\dagger C_{i-\sigma} \rangle\rangle &= \\ &= UN \left\{ X_A \left(\frac{n_A}{2} \right)^2 + X_B \left(\frac{n_B}{2} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (5.22)$$

esto resulta obvio de rels. (5.7)_a.

Por otro lado el último término de (5.20), que llamaremos V_2 , queda como

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\kappa, \lambda} V_{|i-j|} f_{i,\kappa} f_{j,\lambda} \left\{ f_{\kappa,B} f_{\lambda,B} - n_\kappa n_\lambda \right\} \\ &= \frac{N}{2} \sum_{\kappa, \lambda} \sum_{l \neq 0} V_{|l|} X_\kappa P_{\kappa\lambda}^{(l)} \left\{ f_{\kappa,B} f_{\lambda,B} - n_\kappa n_\lambda \right\} \end{aligned}$$

y utilizando las relaciones (5.15) que ligan las probabilidades condicionales a vecinos lejanos y las relaciones (5.7)_b obtenemos

$$V_2 = -\frac{N}{2} V \alpha(\dagger) X_A X_B [(m_A - n_B)^2 - 1] \quad (5.23)$$

Combinando (5.20) - (5.23) concluimos

$$\begin{aligned} \langle\langle H \rangle\rangle = & 2N \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{ED(E)}{[1 + e^{\beta(E-\mu)}]} + V_A X_A N + \\ & + N \left\{ X_B E_f - \frac{U}{4} [X_A n_A^2 + X_B n_B^2] + \alpha(\dagger) \frac{V}{2} X_A X_B [1 - (m_A - n_B)^2] \right\} \quad (5.24) \end{aligned}$$

Hemos añadido a (5.24) el término $V_A X_B$ con el objeto de restablecer el cero de energías en su posición original; se tiene $V_A = \left[\frac{1}{2} U + V \cdot \alpha(\gamma) \right] n_A$.

Para obtener finalmente la energía libre, sumaremos a (5.24) las entropías electrónica, de espín y configuracional.

La entropía electrónica se puede detener directamente de la energía libre Hartree-Fock.

$$-T S_{ELEC.} = N X_B \mu(T) - 2 k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} dE D(E) \log [1 + e^{-\beta(E-\mu)}] - \langle\langle H_{HF} \rangle\rangle \quad (5.25)$$

donde hemos utilizado el mismo procedimiento del capítulo III (rel. 3.4).

La entropía de espín y configuracional seguirán siendo las mismas del capítulo III (rel. 3.8 y rel. 3.19).

Con todo esto la energía libre del sistema será

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} F = & X_B [E_f + \mu(T)] - 2k_B T \int_{-\infty}^{+\infty} dE D(E) \log [1 + e^{-\beta(E-\mu)}] \\ & - \frac{U}{4} [X_A n_A^2 + X_B n_B^2] + \frac{V}{2} \alpha(\mu) X_A X_B [1 - (n_A - n_B)^2] - \\ & - T(S_{\text{ESPIN}} + S_{\text{CONF}}) + n_A X_B \left[\frac{1}{2} U + V \alpha(\mu) \right] \end{aligned} \quad (5.26)$$

acá el potencial químico está referido al cero de energía definido por $V_A = 0$.

Para calcular el potencial químico $\mu(T)$ utilizaremos el mismo procedimiento del capítulo III puesto que sigue siendo válida la condición

$$X_B = n_c = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{D(E)}{[1 + e^{\beta(E-\mu)}]} \quad (5.27)$$

CAPITULO VI

RESULTADOS (2a. PARTE).

Hemos implementado el cálculo de \tilde{G} autoconsistente (rel. 5.19) siguiendo el siguiente esquema:

- i) Nos damos valores iniciales para n_A y n_B .
- ii) Calculamos con estos y rel. (5.19) el valor de \tilde{G} :
- iii) Ocupamos nuestros antiguos programas y evaluamos la densidad total y las densidades locales de estado.
- iv) Evaluamos, a partir de las integrales (5.7_a), los valores nuevos de n_A y n_B .
- v) Volvemos a i) y repetimos hasta iv), hasta tener concordancia entre los valores de entrada y salida del proceso i-iv, tanto para n_A y n_B como para \tilde{G} .
- vi) Teniendo entonces los valores de \tilde{G} , n_A y n_B calculamos la energía libre (rel. 5.26) para distintos valores de X_B y γ , utilizando los mismos esquemas numéricos que en el caso F.R.K. puro.

El análisis numérico de esta generalización del modelo de F.R.K. se encuentra recién en una etapa preliminar; de momento estamos utilizando las siguientes estimaciones para los parámetros del hamiltoniano.

Para la energía de repulsión entre dos electrones de conducción ubicados en sitios de la red separados por una distancia $|\mathbf{r}|$, supondremos que no hay traslape entre los estados de Wannier correspondientes, $W_0(\vec{r})$ y $W_\lambda(\vec{r})$, por lo tanto

$$V_{|\mathbf{r}|} \equiv \frac{V}{|\mathbf{r}|} \quad \text{CON} \quad V = \frac{e^2}{a\epsilon} \quad (6.1)$$

acá ϵ es la constante dieléctrica asociada a los electrones de valencia (el apantallamiento asociado a los electrones de conducción es considerado de un modo autoconsistente en la presente teoría). Estimamos $G \sim \frac{e^2}{r_W \epsilon}$, con r_W : radio medio de un orbital de Wannier de la banda s-d; usando $a = 4\text{Å}$ (valor del Sm S) y estimando $r_d \sim 1\text{Å}$ tenemos: $V \equiv 0.256 G$.

Elegimos $U = 0.35 G$; este valor de U está algo por debajo del que se obtendrá de las reglas de Slater asociadas a dos electrones en la misma órbita (hacemos notar que para dos electrones en el estado hidrogenoide (1s), se tiene

$$\left\langle \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right\rangle = \frac{5}{8} \left\langle \frac{e^2}{r_L} \right\rangle = \frac{5}{8} \left\langle \frac{e^2}{r_s} \right\rangle; \text{ asociando } U \text{ con}$$

$$\left\langle \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right\rangle \text{ y } G \text{ con } \left\langle \frac{e^2}{r_1} \right\rangle \text{ se cumpliría } U = \frac{5}{8} G.$$

Para los restantes parámetros mantenemos los valores de los capítulos anteriores $G = (21.4/70)W$; $E_f = \frac{1}{2} + \frac{1}{70}W$;... De este modo, como en el caso aislador ($n_g = 0$) se cumple que $\tilde{G} = G$, tenemos que la presente formulación autoconsistente y la formulación convencional del modelo FRK deben predecir el estado aislador bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

Lo más relevante de nuestros resultados se muestra en la tabla VI.1, donde se incluye la energía libre y el valor de \tilde{G} autoconsistente para valores de X_B y γ y temperatura 0°K .

Para $T = 0^\circ\text{K}$ el sistema es estable para $X_B = 0$. Al aumentar la temperatura empiezan a pasar electrones f atómicos a la banda de conducción, aumentando $X_B \doteq n_c$, aunque en forma bastante más lenta que en el caso no autoconsistente. Esto se debe al hecho que \tilde{G} muestra una tendencia a disminuir con n_c (y por tanto, con la temperatura) debido al aumento del apantallamiento intra-atómico; lo último lleva a curvas de energía libre de mayor concavidad que en el caso no autoconsistente, lo cual hace mucho más suave respecto a la temperatura a la transición aislador-metal. Así pues, esta im-

TABLA VI.1

T = 0°K

$\gamma \backslash X_B$	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
0.2	1.68/0.33	3.64/0.323						
0.1	1.41/0.31	3.26/0.30	8.20/0.29	13.8/0.287	20.8/0.28	27.6/0.28	33.5/0.28	45.1/0.27
0.0								
-0.1		2.92/0.26	7.6/0.26	13.9/0.26	20.1/0.26	27.1/0.26		
-0.2			7.8/0.25	13.5/0.25	20.2/0.25	26.9/0.25		
-0.4				13.9/0.23		27.2/0.23		

Caso \tilde{G} autoconsistente: a la izquierda se presenta el valor de la energía libre multiplicado por 10^3 y a la derecha, el valor de \tilde{G} autoconsistente en unidades de ancho de banda.

plementación sobre el modelo original de FRK no facilita el entender el mecanismo de transición metal-aislador.

Respecto al efecto de la presión se puede decir algo similar: se necesitan cambios más fuertes en E_f (en comparación a FRK) para conseguir la misma variación en n_c .

A temperaturas muy bajas el sistema muestra una ligera tendencia a valores negativos de γ ; ello se debe al hecho que la repulsión coulombiana disminuye a medida que aumenta el grado de mezcla entre las cargas Δ_A y Δ_B centradas en los iones A y B respectivamente. Al subir la temperatura el parámetro de Cowley tiende rápidamente a cero. Por otro lado, al subir la presión manteniendo $T = 0^\circ\text{K}$ se tiene que γ disminuye hasta valores del orden de $-0,3 \leftrightarrow -0,4$.

A futuro queremos complementar el estudio para $G = (21,4/70)W$ y eventualmente realizar cálculos autoconsistentes también para $G = (30/70)W$; asimismo esperamos buscar criterios realistas para asignar valores más definitivos a U/G y V/G . Creemos que como fruto de dicho trabajo se podrá dilucidar hasta donde el modelo de Falicov-Ramírez-Kimball es capaz de explicar transiciones metal-aislador.

De momento podemos indicar que, si bien un estudio cuidadoso del modelo de FRK (o de su generalización) muestra una tendencia a la existencia de un orden de corto alcance a muy bajas temperaturas, dicha tendencia desaparece al subir ligeramente la temperatura.

Para finalizar queremos indicar que no basta evaluar n_c para decidir sobre el carácter aislador o metálico del modelo de FRK, o de la presente generalización; se requiere adicionalmente aplicar criterios de localización electrónica, por ejemplo combinando el criterio de Anderson y el de localización en el modelo de Hubbard (Kimball, 1981).

APENDICE A

APROXIMACIÓN DE KIKUCHI.

Kikuchi (1951) desarrolló un método de cúmulos para evaluar la entropía del modelo de Ising, el cual describiremos en forma somera; para mayor información el lector puede acudir a la referencia original.

Trabajemos por simplicidad con una red cuadrada $N_1 \times N_2$ y consideremos como cúmulo básico un cuadrado de 2×2 sitios (fig. A.1). Llamemos ξ a la configuración de nuestro cúmulo; como cada sitio posee dos estados posibles, digamos + y -, tenemos $2^4 = 16$ valores distintos para ξ . Construimos sistemáticamente nuestro cristal a partir del cuadrado 2×2 ; empezamos agregando dímeros orientados en la dirección Y, hasta conseguir una "tira" de $N_1 \times 2$ átomos. Luego agregamos cadenas de N_1 átomos a nuestra tira $N_1 \times 2$, obteniendo tiras $N_1 \times 3$, $N_1 \times 4$, ... $N_1 \times N_2$.

Asumamos conocidas las probabilidades $P_\xi(2,2)$ de las distintas configuraciones ξ posibles de un cuadrado 2×2 cualquiera del interior del cristal; esto quiere decir que si tenemos L réplicas del sistema de $N_1 \times N_2$, $L \rightarrow \infty$, y nos concentramos en un cuadrado (2×2) con una ubicación particular, entonces existirán $L \cdot P_\xi(2,2)$ réplicas con dicho cuadrado en estado ξ ; cuando se cumple esta condición para la asamblea de L réplicas diremos que el cuadrado en cuestión está ER ("en regla").

Podemos separar el estado ξ de un cuadrado 2×2 en estados de dímeros 1×2 (fig. A.1): $\xi = (\eta, \lambda)$; en base a $P_\xi(2,2)$ podemos evaluar la probabilidad $P_\eta(1,2)$ de un dímero 1×2 :

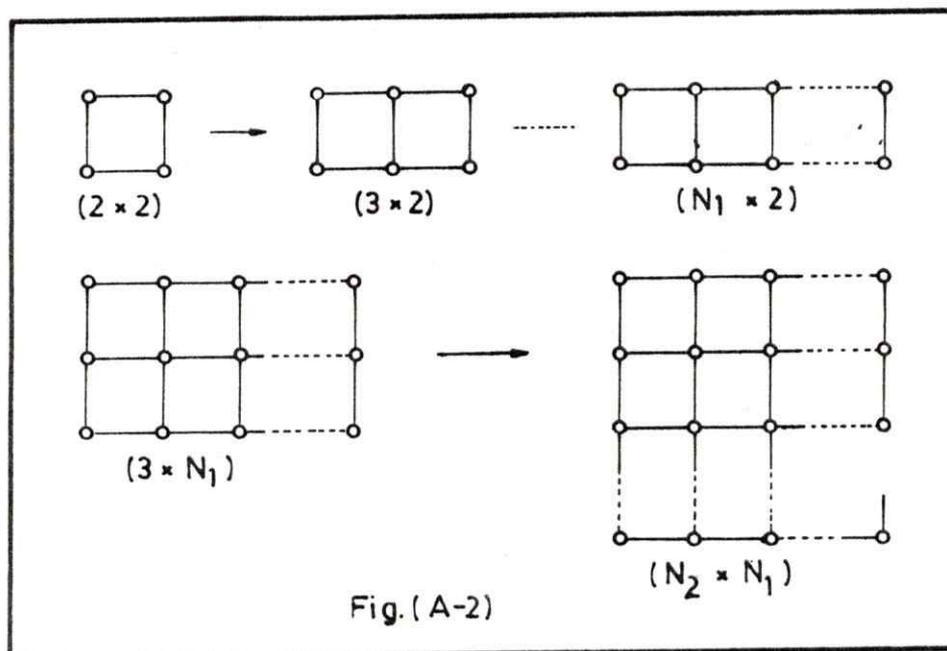
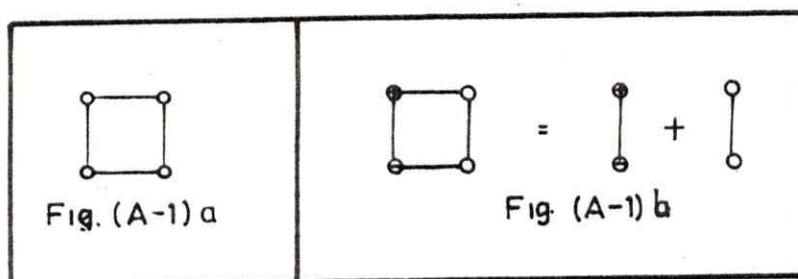


FIG. (A.1)_a: Cúmulo básico para evaluar la entropía de una red cuadrada 2-D.

FIG. (A.1)_b: Equivalencia entre un cuadrado y dos uniones.

FIG. (A.2) : Secuencia de construcción de un cristal de $N_2 \times N_1$ sitios siguiendo el método de Kikuchi.

$$P_{\eta}(1,2) = \sum_{\lambda=1}^4 P_{(\eta,\lambda)}(2,2) ; \eta=1, \dots, 2^2=4 \quad (\text{A.1})$$

Igual que para los cuadrados, definimos la condición ER para los dímeros.

Analicemos ahora el número de estados distintos en que puede estar nuestra asamblea de L réplicas del cristal, pero bajo la condición que todas las posiciones de cuadrados estén ER. Para ello llenamos los L cristales siguiendo la estrategia antes descrita (fig. A.2), imponiendo que en cada etapa del llenado se tenga la condición ER. Empezamos con la primera tira; asumamos que ya tenemos n-1 dímeros; la condición ER impone que existan $LP_{\eta}(1,2)$ réplicas con el último dímero en estado η . Agregamos un nuevo dímero a cada una de las L tiras; para que éste quede ER imponemos que hayan $LP_{(\eta\lambda)}(2,2)$ réplicas del dímero en estado λ que vayan a dar a las $LP_{\eta}(1,2)$ tiras cuyo último dímero estaba en estado η , esto para todo η, λ ; de este modo aseguramos que los cuadrados terminales de las tiras $n \times 2$ estén ER. Existen

$\Gamma_{\eta} = [LP_{\eta}(1,2)]! / \prod_{\lambda} [LP_{(\eta\lambda)}(2,2)]!$
 modos distintos de colocar ER el último dímero sobre las tiras $(n-1) \times 2$ con dímero terminal η ; al considerar ahora todas las tiras, tenemos $\prod_{\eta} \Gamma_{\eta} = \Gamma(n \times 2)$ formas distintas para efectuar ER el proceso $(n-1) \times 2 \rightarrow n \times 2$. Tenemos

$$\Gamma(n \times 2) = \left(\frac{\phi(1,2)}{\phi(2,2)} \right), \text{ con } \phi(h,l) = \prod_{\tau} [LP_{\tau}(h,l)]! \quad (\text{A.2})$$

acá τ representa un estado posible de un rectángulo de $h \times l$

sitios.

Exceptuando el caso del primer dímero, el valor de $\Gamma(n \times 2)$ es independiente del número de dímeros n ; de este modo, el número de formas de construir ER la primera tira $N_1 \times 2$ resulta ser (omitiendo la corrección asociada al primer dímero):

$$\Omega(N_1 \times 2) = \left[\Gamma(n \times 2) \right]^{N_1} = \left[\frac{\phi(1,2)}{\phi(2,2)} \right]^{N_1} \quad (\text{A.3})$$

Consideremos ahora el número de formas de construir una cadena aislada de $N_1 \times 1$ sitios para una asamblea de L réplicas, de modo que ella está ER en relación a las probabilidades $\{P_T(h, \ell)\}$; para que cada dímero esté ER se impone que $LP_{\alpha\beta}(2,1)$ dímeros en estado (α, β) sean adjuntados a las $LP_{\alpha}(1,1)$ cadenas con sitio terminal tipo α en cada etapa del proceso; razonando como antes, vemos que ello se puede hacer de $\Gamma(n \times 1) = [\phi(1,1)/\phi(2,1)]$ formas distintas, y por tanto existen

$$\Omega(N_1 \times 1) = \left[\frac{\phi(1,1)}{\phi(2,1)} \right]^{N_1} \quad (\text{A.4})$$

formas distintas de poner dicha cadena ER en la asamblea.

El número de modos ER distintos de agregar una segunda cadena $N_1 \times 1$ a la primera corresponde obviamente a la razón entre el número de modos ER para formar una tira $N_2 \times 2$ y el número de modos para formar una cadena $N_1 \times 1$,

$$\Omega(N_1 \times 1 \rightarrow N_1 \times 2) = \left[\frac{\Omega(N_1 \times 2)}{\Omega(N_1 \times 1)} \right] \quad (\text{A.5})$$

Ahora haremos la aproximación central del método de Kikuchi; asumiremos que la rel. (A.5) también entrega el número de modos ER para agregar una nueva cadena $N_1 \times 1$ a una tira $N_1 \times n$,

$$\Omega(N_1 \times m \rightarrow N_1 \times (m+1)) \cong \Omega(1,1 \times 2) / \Omega(N_1 \times 1) \quad (\text{A.6})$$

Puesto que nuestro cristal $N_1 \times N_2$ se construye agregando entre sí N_2 cadenas $N_1 \times 1$, entonces el número de formas ER distintas que tenemos para formar las L réplicas del cristal en nuestra asamblea es:

$$\Gamma = \left[\Omega(N_1 \times 2) / \Omega(N_1 \times 1) \right]^{N_2} = \left[\frac{\phi(1,2) \phi(2,1)}{\phi(1,1) \phi(2,2)} \right]^{N_1 N_2} \quad (\text{A.7})$$

en la segunda igualdad hemos usado las rels. (A.3) y (A.4).

Puesto que Γ representa el número de estados posibles de la asamblea de L réplicas del cristal $N_1 \times N_2$, la entropía del cristal compatible con las probabilidades $\{P_\tau(2,2) | \tau = 1, \dots, 16\}$ es

$$S = \frac{1}{L} \log \Gamma = \frac{N_1 N_2}{L} \left\{ 2 \log \phi(1,2) - \log \phi(1,1) - \log \phi(2,2) \right\} \quad (\text{A.8})$$

acá se ha usado que $\phi(1,2) = \phi(2,1)$ ya que las probabilidades configuracionales de un dímero no pueden depender de su orientación, $P_\tau(1,2) = P_\tau(2,1)$.

Finalmente el método de Kikuchi requiere evaluar la energía libre del sistema como función de los $P_{\alpha}(2,2)$; dichos coeficientes son determinados finalmente exigiendo que la energía libre sea mínima. Adicionalmente, en el caso de una aleación se tienen las ligazones

$$X_{\alpha} = P_{\alpha}(1,1) = \sum_{\beta=\pm} P_{(\alpha\beta)}(1,2) \quad \text{y} \quad \sum_{\alpha=\pm} X_{\alpha} = 1 \quad (\text{A.9})$$

donde las probabilidades de dímeros $P_{\eta=(\alpha\beta)}(1,2)$ se relacionan con las probabilidades de cuadrados $P_{(\eta\lambda)}(2,2)$ de acuerdo a rel. (A.1).

Extendamos estos resultados al caso de una red tridimensional cúbica; definimos las probabilidades $\{P_{\xi}(2,2,2) \mid \xi = 1 \dots 2^3 = 256\}$ para las distintas configuraciones ξ de un cubo. Razonamos como en el caso bidimensional; empezamos por construir una columna $N_1 \times 2 \times 2$ en nuestra asamblea de L réplicas; al imponer que esto se haga ER, vemos que existen

$$\Omega(N_1 \times 2 \times 2) = \left[\frac{\phi(1,2,2)}{\phi(2,2,2)} \right]^{N_1} \quad (\text{A.10})_a$$

formas distintas de hacerlo; acá hemos definido

$$\phi(h,k,l) = \prod_{\xi} [L P_{\xi}(h,k,l)]! \quad (\text{A.10})_b$$

Después llenamos una "tajada" $N_1 \times N_2 \times 2$ del cristal en forma ER, lo que se puede hacer de

$$\Omega(N_1 \times N_2 \times 2) = \left[\frac{\Omega(N_1 \times 2 \times 2)}{\Omega(N_1 \times 1 \times 2)} \right]^{N_2} = \left[\frac{\phi(1,2,2) \phi(2,1,2)}{\phi(2,2,2) \phi(1,1,2)} \right]^{N_1 N_2} \quad (\text{A.11})$$

formas distintas; en este punto hemos aplicado la aproximación de Kikuchi.

Por último llenamos el cristal $N_1 \times N_2 \times N_3$ de forma ER, lo cual se puede hacer (usando nuevamente la aproximación de Kikuchi) de

$$\begin{aligned} \Omega(N_1 \times N_2 \times N_3) &= \left[\Omega(N_1 \times N_2 \times 2) / \Omega(N_1 \times N_2 \times 1) \right]^{N_3} \\ &= \left[\frac{\phi(1,2,2) \phi(2,1,2) \phi(2,2,1) \phi(1,1,1)}{\phi(2,2,2) \phi(1,1,2) \phi(1,2,1) \phi(2,1,1)} \right]^{N_1 N_2 N_3} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

modos distintos; $\Omega(N_1 \times N_2 \times N_3)$ representa por tanto el número de configuraciones posibles de la asamblea de L cristales de $N_1 \times N_2 \times N_3$ sitios cada uno.

Puesto que las probabilidades configuracionales de un cúmulo $h \times k \times l$ no dependen de la orientación, tenemos de rel. (A.10)_b que $\phi(1,2,2) = \phi(2,1,2) = \phi(2,2,1)$, etc. Por otro lado, si utilizamos la fórmula de Stirling tenemos

$$\frac{1}{L} \log \phi(h, k, l) = \sum_{\xi} P_{\xi}(h, k, l) \log P_{\xi}(h, k, l) + \log L \quad (\text{A.13})$$

Combinando rels. (A.12), (A.13) y la definición de entropía, $S = \frac{1}{L} \text{Log}[\Omega(N_1 \times N_2 \times N_3)]$, tenemos finalmente

$$S = k_B N [S_{\text{CUBO}} - 3S_{\text{CUADRADO}} + 3S_{\text{DÍMERO}} - S_{\text{PUNTO}}] \quad (\text{A.14})$$

donde

$$\left. \begin{aligned} S_{\text{CUBO}} &= - \sum_{\xi=1}^{256} P_{\xi}(2,2,2) \log P_{\xi}(2,2,2) \\ S_{\text{CUADRADO}} &= - \sum_{\xi=1}^{16} P_{\xi}(2,2,1) \log P_{\xi}(2,2,1) \\ S_{\text{DÍMERO}} &= - \sum_{\xi=1}^4 P_{\xi}(2,1,1) \log P_{\xi}(2,1,1) \\ S_{\text{PUNTO}} &= - \sum_{\xi=1}^2 P_{\xi}(1,1,1) \log P_{\xi}(1,1,1) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.15})$$

Nos interesa evaluar la entropía configuracional (A.14), no como función de la temperatura, sino como función de las concentraciones $X_{\alpha} = P_{\alpha}(1,1,1)$, $\alpha = A, B$, y del parámetro de Cowley γ . Como $X_A, X_B = 1 - X_A$ y γ determinan las probabilidades de dímeros $P_{(\alpha, \beta)}(2,1,1)$ (p. ej.

$$P_{AA}(2,1,1) = 2N_{AA}/NZ = X_A(X_A + X_B);$$

$$P_{AB}(2,1,1) = P_{BA}(2,1,1) = N_{AB}/NZ = X_A X_B (1 - \gamma); \text{ ver rels.}$$

(1.10), (1.14)), debemos imponer las siguientes ligaduras a los pesos $\{P_{\xi}(2,2,2)\}$ de las 256 configuraciones ξ de un cubo.

$$\left. \begin{aligned} P_{\kappa}(2,1,1) &= \sum_{\lambda=1}^4 P_{(\kappa, \lambda)}(2,2,1) \\ P_{\zeta}(2,2,1) &= \sum_{\sigma=1}^{16} P_{(\zeta, \sigma)}(2,2,2) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{a)} \\ \text{b)} \end{array}$$

En rel. (A.16)_a los índices (K, λ) se refieren a los dos dímeros que forman un cuadrado (fig. A.1), y en rel. (A.16)_b los índices (τ, σ) describen los estados de los cuadrados $2 \times 2 \times 1$ que forman el cubo $2 \times 2 \times 2$.

Maximizamos la entropía S (rel. A.14) respecto a los parámetros $\{P_{\tau}(2,2,2)\}$ bajo las ligaduras (A.16)_{a,b}; ello permite evaluar tales pesos probabilísticos.

Dicho proceso se facilita porque existen muchas configuraciones de cubos equivalentes entre sí (y por tanto con las mismas probabilidades asociadas). Sin embargo en el presente trabajo aproximaremos las probabilidades $P_{\xi}(2,2,2)$ mediante el método de Bethe, de acuerdo a lo indicado en rels. (3.14)_{a,b}.

APENDICE B

CÁLCULOS NUMÉRICOS.

B.1 CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE ESTADOS.

Para calcular la densidad de estados electrónicos utilizando la teoría desarrollada en el cap. II, es necesario previamente construir una subrutina que evalúe la función de Green del cristal puro.

La función de Green del cristal puro rel. (2.12), equivalente a tener $V_A = V_B = 0$, $\gamma = 0$, $X_B = 0$ en nuestro modelo, se evaluó usando un ajuste numérico para la densidad de estados en la aproximación de enlace estrecho ("tight-binding") de una red cúbica simple; dicho ajuste se obtiene dividiendo la banda en 5 zonas, y en cada una de ellas se usa una expresión analítica distinta para $D_0(E)$. Posteriormente se evalúa $G_0(Z)$ integrando en forma exacta la expresión $G_0(Z) = \int dx \frac{D_0(x)}{Z-x}$, haciendo uso de nuestro ajuste para $D_0(E)$.

La subrutina GREEND es la encargada de evaluar la función de Green del cristal puro, como entrada necesita un valor complejo y la salida entrega también un complejo, parte real e imaginaria de G_0 . En caso de que la variable de entrada sea tal que $|Z| \geq 7.0$, la subrutina utiliza una expansión en momentos para evaluar $G_0(Z)$.

El programa DENSI, calcula el parámetro complejo definido por las rels. (2.15) y (2.16) mediante un Newton-Raphson complejo con derivada numérica y luego evalúa la densidad de estados para los parámetros y rango de energías deseado utilizando rel. (2.14). El programa DENSI preguntará el nombre del archivo donde guardará los resultados y el valor de todos los parámetros de entrada. También se puede

elegir el intervalo de energías para trabajar y el paso entre una energía y la siguiente. A continuación un diagrama de flujo de este cálculo y el programa computacional que presenta los detalles de su uso en los comentarios del mismo.

B.2 CÁLCULO DE ENERGÍAS LIBRES.

Se calcula primero el potencial químico a $T = 0^\circ\text{K}$, mediante la ecuación (3.2); la densidad de estado ya debe estar en un archivo. Se integra la densidad de estados a partir de la energía más baja, E_B mediante el método trapezoidal hasta sobrepasar el valor $X_B/2$, en este momento se detiene la integración y se interpola con una recta el valor del potencial químico. Se evalúa luego directamente la energía libre a $T = 0^\circ\text{K}$ ec. (3.1).

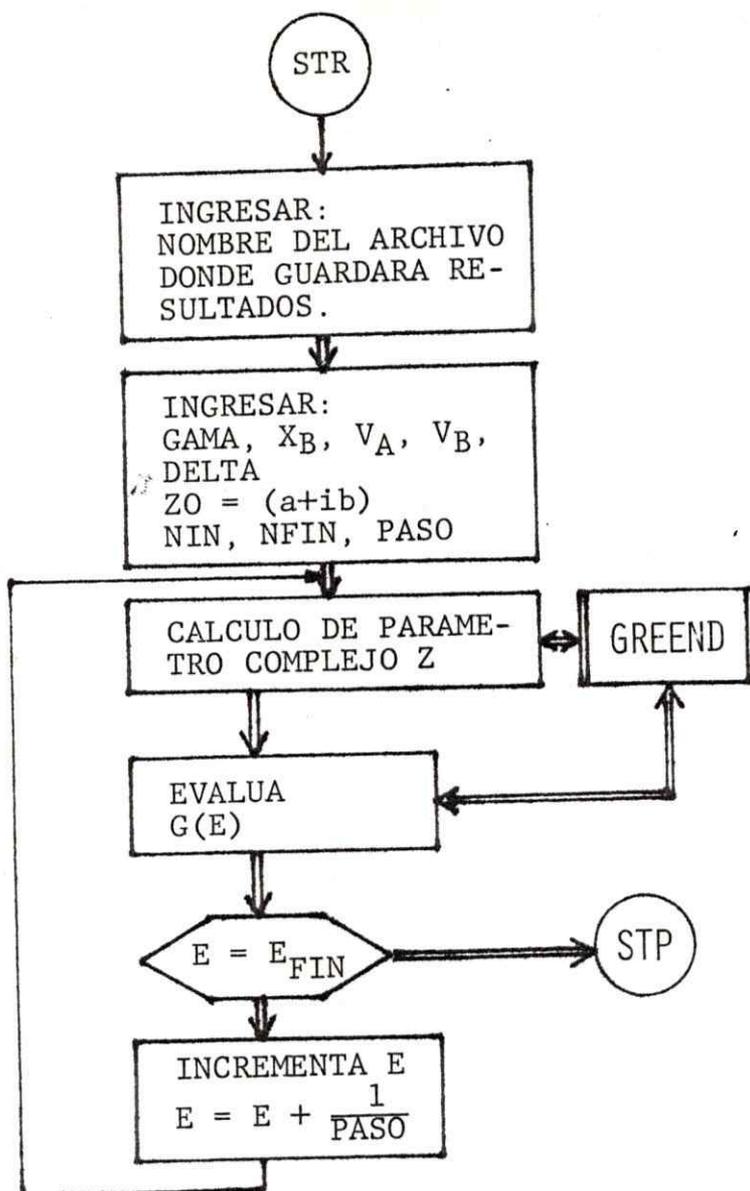
Para $T = 0^\circ$ la ec. (3.3) se arregla de la siguiente forma:

$$\int_{E_B}^{E_T} D(E, X_B, \gamma) \frac{dE}{[1 + e^{\beta(E-\mu)}]} - \frac{X_B}{2} = C(\mu) = 0 \quad (\text{B.1})$$

de esta forma se calcula (T) mediante un Newton-Raphson con derivada numérica; utilizando como valor de entrada el valor de $\mu(T = 0^\circ\text{K})$, la convergencia es muy rápida. Se calcula luego $F(T, X_B, \gamma)$ haciendo uso de (3.29).

El programa graba los valores de temperatura y energía libre en un archivo cuyo nombre se pregunta al comienzo, también graba el potencial químico para cada temperatura. Como dato de entrada pregunta el nombre del archivo que contiene la densidad de estados, los valores de X_B, γ, S (entropía), $T_{in}, T_{final}, T_{delta}$ y el potencial químico a $T = 0^\circ\text{K}$, μ_0 .

A continuación, el diagrama de flujo y programa para realizar éste cálculo. Los detalles del uso del programa aparecen en la tarjeta de comentarios.

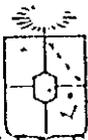


NOTA: DELTA es el incremento del argumento en la derivada numérica.

Los valores extremos de la banda serán

$E_B = N_{IN}/PASO$ $E_T = N_{FIN}/PASO$, y el incremento en energía es $1./PASO$.

Fig. B.1 Diagrama de flujo para el cálculo de la Densidad de Estados $D(E, X_B, \gamma)$.



FILE: DENSI

FORTRAN A

S I S T E M A S

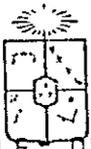
DE

I N F O

```

C      PROGRAMA PARA CALCULAR DENSIDADES DE ESTADOS ELECTRONICOS
C      DE UNA ALEACION BINARIA 3-D CON ESTRUCTURA CUBICA SIMPLE
C      SE UTILIZA UN AJUSTE PARA LA FUNCION DE GREEN DENSDA
C      LLAMADA 'GREENC'
C
C      COMPLEX FUNCTION CFUN(Z)
C      COMPLEX CFUN,Z,PSIP,FPIN,FPIP,PSIN
C      COMMON /B/ PSIP,PSIN,FPIN,FPIP,GAMA,E
C      CFUN=Z*(1.GAMA)*(PSIN*FPIN-PSIP*FPIP)/(FPIP-FPIN)
C      RETURN
C      ENC
C
C      COMPLEX CMPLX,CFUN,PSIP,PSIN,FPIP,FPIN,AUX1,AUX2,CNUM,DER1,
1  DER2,DER,ZN,ZO,FPIN1,PSIP1,CREENA,GREENB
C      REAL MUO
C      COMMON /B/ PSIP,PSIN,FPIN,FPIP,GAMA,E
C      COMMON /A/ N8
C      N8=0
C      ACA EL COMP. PREGUNTARA EL NOMBRE DEL ARCHIVO DONDE QUEDARAN
C      GUARDADOS LOS DATOS, LUEGO DEBERAN INGRESAR SE LOS VALORES DE
C      GAMA,XB,VA,VB,DELTA
C      WRITE(1,79)
C      READ(1,*)GAMA,XB,VA,VB,DELTA
3     FORMAT(2X,5F8.5)
C      XA=1.-XB
C      ACA DEBEN INGRESARSE LOS VALORES DE ZO QUE ES EL VALOR INICIAL
C      PARA PARA EL CALCULO DEL PARAMETRO COMPLEJO Z. ADEMAS SE DEBEN
C      INGRESAR LOS VALORES DE NIN,NFIN,PASO QUE CORRESPONDEN A LOS
C      VALORES DE (E BOTTOM)*PASO (E TOP)*PASO E INCREMENTO DE LA
C      ENERGIA RESPECTIVAMENTE
C      WRITE(1,83)
C      GU=?
C      REAC(1,*) ZO
C      WRITE(1,78)
C      REAC(1,*) NIN,NFIN,PASO
C      VO=XA*VB+XE*VA
C      VR=XA*VA+XE*VB
999  WRITE(4,80) GAMA,XB,VA,VB,MUC
C      WRITE(1,80) GAMA,XB,VA,VB,MUO
C      DC 111 I=NIN,NFIN
C      E=1/PASO
C      M=0
1 1  N=0
1 5  AUX1=.5*GAMA*(E+ZO-VO+GAMA*(E-VR))
C      AUX1=AUX1/(GAMA**2)
C      AUX2=CSQRT((E+ZO-VO-GAMA*(E-VR))**2+4*GAMA*XA*XB*(VA-VB)**2)
C      AUX2=.5*AUX2/GAMA
C      PSIP=AUX1+AUX2
C      PSIN=AUX1-AUX2
C      CALL GREENC(PSIP,FPIP)
C      CALL GREENC(PSIN,FPIN)
C      IF(N.GE.1) GOTO 20
C      CNUM=CFUN(Z)
C      FPIN1=FPIN
C      PSIP1=PSIP
C      ZO=ZO+DELTA
C      N=N+1
C      GOTO 15
20  IF(N.EQ.2) GOTO 30
C      CER1=CFUN(Z)
C      ZO=ZO-2*DELTA
C      N=N+1
C      GOTO 15
30  CER2=CFUN(ZO)
C      DER=(CER1-CER2)/(2*DELTA)
C      ZO=ZO+DELTA
C      ZN=ZO-CNUM/DER
C      IF(CABS(ZN-ZO).LT.0.0001) GOTO 40
C      IF(CABS(CNUM).LT.0.0005) GOTO 40
C      ZO=ZN
C      M=M+1
C      WRITE(1,85) M,CNUM,ZN
85  FORMAT(1X,I3,'CNUM=',2F12.7,'ZN=',2F12.7)
C      GOTO 10

```



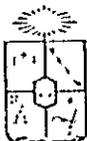
FILE: DENSI FORTRAN A S I S T E M A S DE I N F O

```

40 GREENA=(ZN+(1.-GAMA)*(E-VB))*FPINI/(GAMA*(ZN+(1.-GAMA)*PSIPI))
GREENB=(ZN+(1.-GAMA)*(E-VA))*FPINI/(GAMA*(ZN+(1.-GAMA)*PSIPI))
DENSA=AIMAG(GREENA)/3.141593
DENSIB=AIMAG(GREENB)/3.141593
DENST=XA*DENSA+XB*DENSIB
WRITE(1,82) E,ZN,DENSA,DENSIB,DENST,M
WRITE(4,82) E,ZN,DENSA,DENSIB,DENST,M

111 CONTINUE
89 FORMAT(2X,5FG.5)
80 FORMAT(1X,'PARAMETRO DE CORRELACION: GAMA=',F12.7,/,/,1X,
1 'CONCENTRACION DE IONES TIPO B: XB=',F12.7,/,/,1X,'ENERGI ADEL',
1 'ICN TIPO A: VA=',F12.7,/,/,1X,'REPULSION ENTRE ELECTRONES F Y D
1 EN EL MISMO SITIO: G=',F12.7,/,/,1X,'POT. QUIMICO A T=OK:MUO=',
1 F12.7,/,/,6X,'ENERG',7X,'IMZ',7X,'REZ',7X,'DENSA',6X,'DENSIB',
1 6X,'DENST',3X,'NRO.IT.',/,/)
79 FORMAT(2X,'INGRESE LOS VALORES DE GAMA,XB,VA,VB,DELTA')
78 FORMAT(2X,'INGRESE LOS VALORES DE NIN,NFIN,PASC')
83 FORMAT(2X,'INGRESE EL VALOR DE Z' EN LA FORMA (A+IB)')
82 FORMAT(1X,6F12.7,3X,12)
FNC

```



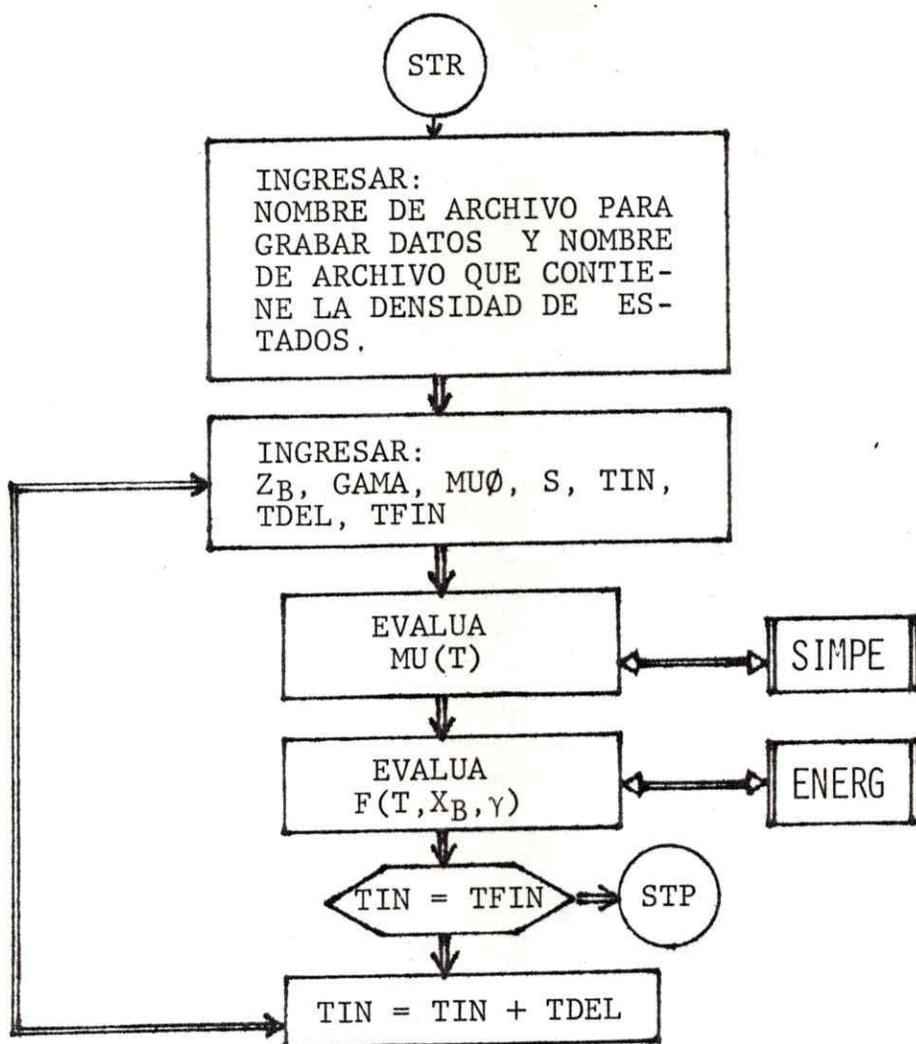
FILE: GREFND FORTRAN A SISTEMAS DE INFO

```

C
C
C
C
C
C
C
C
C
C
SUBRTINA PARA CALCULAR LA FUNCION DE GREEN DESNUDA
PARA UNA RED CUBICA SIMPLE
SE AJUSTA LA FUNCION EN LA APROX. DE ENLACE ESTRECHO
(TIGHT BINDING)
Z=: ARGUMENTO COMPLEJO (ENERGIA, DEL); DEL ES IMAGINARIO
Y ES MUY PEQUEÑO Y POSITIVO
FDEZ=: COMPLEJO; PARTE REAL E IMAGINARIA DE LA FUN. DE GREEN

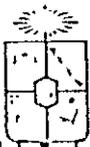
SUBROUTINE GREEN(Z, FDEZ)
COMMON /A/ N8
REAL K
COMPLEX CMPLX, FDEZ, AU1, AU2, AU3, AU4, AU5, AU6, AU7, AU42, AU43, AU44
1, AU61, AU62, AU63, AU64, Z, AU41
PI=3.141592
DO=0.5884
A1=2./(PI*PI)
B1=.5
C1=.275
D1=.25
A2=0.6128
B2=-.29
C2=.1325915
D2=.038982
K=.3635547
T=.25
CONTINUE
N8=N8+1
IF (N8.EQ.2) GO TO 234
IF (N8.GT.2) GO TO 235
IF (CABS(Z).GT.7.) A=1
GO TO 235
234 IF (CABS(Z).GT.7) P=1
235 IF ((N8.EQ.1).CR.(N8.EQ.3).CR.(N8.EQ.5)).AND.(A.EQ.1)) GO TO 236
IF ((N8.EQ.2).CR.(N8.EQ.4).CR.(N8.EQ.6)).AND.(B.EQ.1)) GO TO 236
222 AU1=SQRT(2*T)
AU1=CLOG((4*T+Z)/(-4*T+Z))+K*(Z*Z-4*T*T)*CLOG((2*T+Z)/(-2*T+Z))
1-4*T*K*T
AU2=-4*Z*A1*AU1*(B1+38*T*C1/3+D1*(Z*Z+584*T*T/5))
AU3=4*Z*A2*AU1*(B2-17*T*C2/3+D2*(Z*Z+152*T*T/15))
AU41=6*T-Z
AU42=6*T+Z
AU43=CSQRT(AU41)
AU44=CSQRT(AU42)
AU4=A1*AU43*(1+B1*AU41+C1*AU41**2+D1*AU41**3)*CLOG((AU43-AU1)/
1(AU43+AU1))
AU5=-A1*AU44*(1+B1*AU42+C1*AU42**2+D1*AU42**3)*CLOG((AU44-AU1)
1/(AU44+AU1))
AU61=Z-2*T
AU62=-Z-2*T
AU63=CSQRT(AU61)
AU64=CSQRT(AU62)
AU6=A2*AU63*(1+B2*AU61+C2*AU61**2+D2*AU61**3)*CLOG((AU63-AU1)/
1(AU63+AU1))
AU7=-A2*AU64*(1+B2*AU62+C2*AU62**2+D2*AU62**3)*CLOG((AU64-AU1)
1/(AU64+AU1))
FDEZ=DO*AU1+AU2+AU3+AU4+AU5+AU6+AU7
IF (N8.EQ.6) GO TO 237
RETURN
236 FDEZ=1./Z+4*T**2/Z**3+60*T**4/Z**5
IF (N8.EQ.6) GO TO 237
RETURN
237 N8=0
A=:
B=:
RETURN
END

```



NOTA: SIMPE y ENERG son subrutinas de integración mediante el método de Simpson y ambas requieren como entrada el potencial químico y la temperatura; SIMPE entrega el valor de $\int_{E_B}^{E_T} dED(E) \frac{1}{[1 + e^{\beta(E-\mu)}]}$ y ENERG el valor de $\int_{E_B}^{E_T} dED(E) \log(1 + e^{\beta(E-\mu)})$

Fig. B.2 Diagrama de flujo para el cálculo de $F(T, X_B, \gamma)$.



```

C      PROGRAMA PARA CALCULAR ENERGIA LIBRE A TEMPERATURA NO NULA
C      EL POTENCIAL QUIMICO SE CALCULA EN FORMA AUTOCONSISTENTE
C
FUNCTION ALFA(G)
DIMENSION CI(10)
RESTC=0.
CI(1)=0.2172
CI(2)=-0.0003
CI(3)=0.0025
CI(4)=-0.0012
CI(5)=-0.00054
CI(6)=-0.00031
CI(7)=-0.00020
CI(8)=-0.00013
CI(9)=-0.00009
CI(10)=-0.00007
RC=5.78281
CC 12 K=1,10
RESTC=RESTC+CI(K)*C**K
12  CONTINUE
ALFA=RC*C/(1.-C)**2+RESTC
RETURN
ENC
COMMON XB,BETA
REAL MU,MU0,NA,NB
CC 32 I=1,12
32  READ(2,212)
212  FORMAT(1X)
WRITE(1,210)
READ(1,*)GAMA,XB,MU0
WRITE(1,211)
READ(1,*)TIN,TDEL,TFIN,S
WRITE(1,213)
READ(1,*)NA,NB,GE
U=.35*GE/3.
V=.25*GE/3.
XA=1.-XB
ALF=ALFA(GAMA)
213  FORMAT(1X,'INGRESE LOS VALORES DE NA,NB,GEAUTOCONSISTENTE',//)
WRITE(4,301)NA,NB,GE
301  FORMAT(1X,'NA=',F12.9,'NB=',F12.9,'GEAUTO=',F12.9,/)
WRITE(4,200)XB,GAMA,S
WRITE(1,300)XB,GAMA,S
WRITE(4,200)
66  BETA=1./TIN
DEL=0.001
88  CALL SIMP(MU0,TCT)
IF (ABS(TCT-XB/2.).LT.0.001) GO TO 99
A0=MU0+DEL
CALL SIMP(A0,TCT1)
B0=MU0-DEL
CALL SIMP(B0,TCT2)
WRITE(1,500) TCT,TCT1,TCT2
CERI=(TCT2-TCT1)/(2*DEL)
TCT=XB/2.-TCT
MU=MU0-TCT/CERI
IF (ABS(MU0-MU).LT.0.001) GO TO 99
WRITE(1,400) MU
MU0=MU
GC TC 88
99  CALL ENER(MU,ENE)
FSPIN=XB*ALOG(2.)
EEF=(1.5+3./70.)
FLIBRE=(XB*(MU+EEF)*2.*TIN*(ENE+FSPIN/2.+S/2.))/3.
FLIBRE=FLIBRE+U*(XA*NA*NA+XB*NB*NB)/4.-V*XA*XB*((NA-NB)**2-1.)
1  *ALF/2.
TEMP=TIN/3.
ENE=ENE/3.
WRITE(4,202) TEMP,MU,ENE,FLIBRE
IF (TIN.GE.TFIN) GC TC 55
TIN=TIN+TDEL
GC TC 66
55  CONTINUE
C
500  FORMAT(1X,/, 'TCT1',F12.7,4X, 'TCT2',F12.7,4X, 'TCT',F12.7,/)

```



FILE: ELIBRE

FCRTRAN A

S I S T E M A S

DE

I N F O

```
190 FCRMAT(2X,6F12.7,I3)
211 FCRMAT(1X,'INGRESE VALORES DE TIN,TDEL,TFIN Y ENTROPIA',//)
210 FCRMAT(1X,'INGRESE VALORES DE GAMA,XB,MUO',//)
200 FORMAT(5X,'TEMP',6X,'PCT.QUIM.',6X,'ENER',7X,'FLIBRE',/)
202 FCRMAT(1X,4F12.7)
400 FORMAT(1X,'MU=',F12.7)
300 FCRMAT(1X,'XB=',F4.2,3X,'GAMA=',F5.2,3X,'ENTROPIA=',F9.7,/)
STCP
ENC
```



C
C
C SUBRTINA PARA CALCULAR ENERGIAS INTERNAS*****

```
SUBROUTINE ENER(RU,TGTA)
COMMON XB,BETA
TCT=0.
10 READ(2,190,END=20)E,REZ,AIMZ,DEA,DEB,D,NI
IF(ABS(D).LT.0.0001)GO TO 1C
IF(BETA*(E-RU).GT.99.)GO TO 10
C=ABS(D)
AU=ALOG(1.+EXP(-BETA*(E-RU)))
TCT=D*AU*4+TCT
N=1
EA=E
15 READ(2,190,END=20)EN,REZ,AZ,DEA,DEB,DN,NI
ACH=EN-EA
CN=ABS(DN)
IF(CN.LT.0.0001)GO TO 30
IF(BETA*(EN-RU).GT.99.)GO TO 30
AUN=ALOG(1.+EXP(-BETA*(EN-RU)))
TCT=TCT+(.5)**N*(DN*AUN)*4
N=1+N
CN1=CN
AUN1=AUN
EA=EN
30 IF(N.EQ.1)GO TO 10
TCT=TCT+CN1*AUN1/2.
GC TC 15
20 TGTA=ACH*TCT/3.
REWIND 2
DC 60 K=1,12
60 REAC(2,212)
212 FCFORMAT(1X)
RETURN
190 FCFORMAT(2X,6F12.7,3X,I3)
END
```



C
C
C SUERUTINA PARA INTEGRAR LAS DENSIDADES DE ESTADOS

```
SUEROUTINE SIMP(MU,TCT)
REAL MU
COMMON XB,BETA
TCT=0.
10 READ(2,190,END=20)E,REZ,AIMZ,DEA,DEB,D,NI
IF(ABS(D).LT.0.0001) GO TO 10
IF(BETA*(E-MU).GT.70.) GO TO 10
C=ABS(D)
AU=1./(1.+EXP(BETA*(E-MU)))
TCT=C*AU*4+TCT
N=1
EA=E
15 READ(2,190,END=20)EN,REZ,AZ,DEA,DEB,DN,NI
ACHE=EN-EA
CN=ABS(DN)
IF(CN.LT.0.0001)GO TO 30
IF(BETA*(EN-MU).GT.70.)GO TO 30
AUN=1./(1.+EXP(BETA*(EN-MU)))
TCT=TCT+(.5)**N*(DN*AUN)*4
N=1-N
DN1=CN
AU1=AUN
EA=EN
GO TO 15
30 IF(N.EQ.1)GO TO 10
TCT=TCT+DN1*AU1/2.
GO TO 10
20 TCT=ACHE*TCT/3.
REWIND 2
CC 60 J=1,12
60 READ(2,212)
212 FORMAT(1X)
RETURN
190 FORMAT(2X,6F12.7,3X,13)
END
```

Trias A., Ramírez R, y Kiwi M, Phys. Rev. B, 19, 5877 (1979).

Varma C.M. Rev. Mod. Phys. 48, 219 (1976).

REFERENCIAS

- Bringer A. Z. Phys. B21, 21 (1975).
- Ghosh D.K. Solid State Commun, 18, 1377 (1976).
- Huang "Statistical Mechanics".
- Jayaraman A, Dernier P. y Longinotti. Phys. Rev. B 11, 2783 (1975).
- Kikuchi R. Phys. Rev, 81, N° 6, 988 (1951).
- Kimball J. J. Phys, C 14, L1061 (1981).
- Kiwi M. y Ramirez R. Phys. Rev. B, 6, 3700 (1972).
- Lazo E, Rössler J. y Moraga L. Phys. Stat. Sol. (b) 108, 341 (1981).
- Licciardelo D, y Economou E. Phys. Rev. B 11, 3697 (1975).
- Plischke M. Phys. Rev. Lett. 28, 361 (1972).
- Ramírez R., Falicov L.M. y J.C. Kimball. Phys. REv. B 2, 3383 (1970).
- Ramírez R. y Falicov L, Phys. Rev. B 3, 2425 (1971).
- Robbins M. y Falicov L.M. Phys. Rev. B 25 (1982).
- Rössler J. y Ramírez R. J. Phys, C 9, 3747 (1976).
- Rössler J., Martínez G, y Kiwi M. Phys. Rev. B 22, 5511 (1980).
- Rössler J. y Moraga L. J. Phys. C 13, 5301 (1980).
- Rössler J. y Lazo E. J. Phys, C 14, 3499 (1981).
- Sakurai A, y Schlottmann P. Solid State Commun, 27, 991 (1978).
- Schweitzer J., Phys. Rev, B 17, 758 (1978).
- Shubha V., Ramesh T, y Ramaseshan S. Solid State Commun. 26, 173 (1978).