

00362

1
28



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Desorden vibracional en redes de baja
dimensionalidad

TESIS

que para obtener el grado académico de
MAÉSTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

presenta

Jorge Ignacio Benítez Puebla

México, D.F.

Enero de 1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	i
DIAGRAMA DE BLOQUES DE UN SISTEMA DE DESORDEN VIBRACIONAL	v
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
1.1 Descripción del modelo	1
1.2 Estudio del Hamiltoniano	2
1.3 Formalismo de la función de Green	3
CAPÍTULO 2. LA RED RECTANGULAR COMO MODELO DE DESORDEN NO ALEATORIO	
2.1 Parámetros de renormalización de la masa y de la constante de la fuerza para la red rectangular	10
2.2 Densidad de estados para la red rectangular	13
2.3 Análisis del espectro fonónico de la red rectangular	15
CAPÍTULO 3. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LA APROXIMACIÓN DEL CRISTAL VIRTUAL PARA LA RED CUADRADA CON DESORDEN ALEATORIO VIBRACIONAL EN LOS ENLACES	
3.1 Ecuaciones de campo medio y derivación de la función de Green por el método de la aproximación del cristal virtual (VCA)	20
CAPÍTULO 4. APLICACIÓN DEL MÉTODO DE LA APROXIMACIÓN DE POTENCIAL COHERENTE AL MODELO DE DESORDEN ALEATORIO	
4.1 Cálculo de la constante efectiva de la fuerza por el método de CPA	25
4.2 Derivación de la función de Green por el método del CPA	29
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	
5.1 Análisis de los espectros fonónicos obtenidos por VCA y CPA, de las gráficas de la constante de la fuerza vs. concentración y constante de la fuerza vs. las iteraciones del CPA	33

5.1.1 Desorden en una dirección	36
5.1.2 Desorden en las dos dirección	39
5.2 Comparación del espectro Raman de sistemas reales con la densidad de estados del modelo teórico	48
5.2.1 Dispersión Raman	49
5.2.2 Sólidos moleculares	50
CONCLUSIONES	58
APÉNDICE A1: ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS APROXIMACIONES DE UN SOLO SITIO A TRAVÉS DE UNA TÉCNICA DIAGRAMÁTICA	61
APÉNDICE A2: DERIVACIÓN DE LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO DE LAS FUNCIONES DE GREEN PARA FONONES EN TÉRMINOS DE LOS OPERADORES DE MOMENTO Y DESPLAZAMIENTO	69
APÉNDICE A3: TEORÍA DE LA DISPERSIÓN RAMAN EN LA APROXIMACIÓN DE FONONES Y DE LA POLARIZACIÓN DE ENLACE LOCAL	71
APÉNDICE A4: LISTADO DEL PROGRAMA QUE CALCULA LA DENSIDAD DE ESTADOS PARA UN CPA CON ENLACES SUELTOS	75
REFERENCIAS	79

INTRODUCCION

Un problema fundamental en la física del estado sólido, consiste en encontrar las relaciones entre la estructura de la materia y las propiedades físicas de ésta. En este sentido podemos distinguir a grosso modo, dos tipos de materiales sólidos: los ordenados, también llamados sólidos cristalinos, y los sólidos desordenados o amorfos. Sin embargo se debe señalar que esta clasificación es puramente teórica e ideal, puesto que en la realidad no existe tal distinción ni tales cristales perfectos.

Un cristal perfecto es un conjunto infinito de elementos iguales distribuidos a través de todo el espacio disponible. La característica primordial que presentan los cristales es la periodicidad en su estructura. Es por esto que se puede definir, por lo menos, una unidad estructural llamada celda unitaria, que se repite periódicamente por todo el cristal. Esta celda primaria puede estar constituida por iones, moléculas, polipéptidos, etc.. La periodicidad es consecuencia de un concepto más abstracto, que es el de la simetría traslacional; es decir, los sólidos cristalinos poseen simetría traslacional, en virtud de la cual bastan tres vectores, los de la celda unitaria, para conocer todos los demás vectores que nos dan las posiciones de todos los elementos que forman la red cristalina.

Esta simetría proporciona los elementos necesarios para aplicar la teoría de grupos espaciales que, conjuntamente con la teoría cuántica, constituyen la base para construir una teoría consistente y completa para los sólidos cristalinos.

En los materiales sólidos desordenados no se cuenta con esta periodicidad a largo alcance, por tanto, no podemos hablar de simetría traslacional. Esto cambia totalmente el esquema y nos obliga a buscar otro tipo de regularidades y nuevos métodos de estudio.

En la teoría de los materiales desordenados rara vez se encuentran soluciones exactas, y el teorema de Bloch no se aplica. Un estudio teórico de los sólidos desordenados requiere, en general, de dos elementos: primero de un modelo geométrico que describa la estructura del material y segundo, de un hamiltoniano adecuado que describa las interacciones físicas entre las partes microscópicas del material.

En el diseño de estos modelos estructurales, se busca otro tipo de ordenamiento, que puede ser a corto alcance; es decir, en algunos casos conviene fijarse en la geometría local del material, así por ejemplo, se observa que el grupo puntual se conserva constante en una distribución a primeros o segundos vecinos; para ser más específico, la red de Bethe es un modelo matemático que conserva la coordinación local (número de vecinos) sin incluir orden a largo alcance.

Estos modelos también dependen del tipo de desorden a tratar. Se reconocen en

términos generales dos tipos de desorden: sustitucional y topológico. El primer caso consiste en sustituir algunos elementos de la red cristalina por un elemento diferente, incluso por vacancias, con la particularidad de que se desconoce la ubicación exacta de las impurezas. En el desorden topológico no hay ningún indicio de red cristalina, sino que se tiene una distribución aleatoria de posiciones atómicas exactas, aunque se pueden definir promedios.

La presencia de estos defectos en ambos tipos de desorden, modifica las vibraciones atómicas. De hecho, los fonones, que son los cuantos de vibración en un cristal, empiezan a mezclar sus números cuánticos k , hasta que en el desorden total, k ya no es un buen número cuántico, y las excitaciones vibracionales deben ser tratadas en el espacio real.

El propósito de este trabajo es estudiar el desorden vibracional en un sistema teórico de dimensión restringida. Se ha diseñado un modelo para estudiar este tema, de tal forma que se pueden apreciar los efectos en los espectros fonónicos cuando el desorden produce la transición de un sistema de dos dimensiones a uno de una dimensión. En este trabajo esto se logra, al suprimir enlaces de una red cuadrada bidimensional, en forma ordenada y en forma aleatoria. Es decir, sólo consideramos "desorden sustitucional de enlaces".

El interés en realizar este tipo de estudios de transición de dimensionalidad (en este caso de dos a una dimensión), radica no sólo en investigar el aspecto físico matemático del tema, sino que también en conocer las implicaciones prácticas que se puedan presentar. Específicamente, se piensa en la notable semejanza que existe entre este tipo de espectros teóricos con los espectros experimentales de algunos materiales reales, tal es el caso de ciertos polímeros, cuyos espectros representan situaciones intermedias entre el espectro de una cadena lineal y el de una red cuadrada. Se tienen también materiales como el $(\text{GeS}_2)_x$ ^[1], que presenta cadenas de S y sitios tetraédricos de Ge. Los sistemas vítreos $\text{Ge}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ^[2,3] y $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ ^[2,3] son ejemplos de esa naturaleza. Hemos elegido a este último sistema físico como un ejemplo, al cual se puede aplicar nuestro modelo, puesto que su espectro Raman es muy semejante a los espectros fonónicos que se obtienen de nuestro modelo. Resulta que este material es de alto interés teórico y tecnológico debido a la propiedad de rapidez conductora iónica que presenta, de ahí su utilidad como electrolito sólido en celdas electroquímicas.

Además, queremos destacar que la dimensionalidad constituye un parámetro importante en el estudio de las propiedades de los materiales. De hecho se puede afirmar que hay fenómenos físicos característicos y exclusivos de la dimensión en que se presentan.

Por otro lado, debido a que el problema del desorden es esencialmente un problema de muchos cuerpos y no se cuenta con la simetría traslacional como en el caso de

los cristales, no sólo la elección del modelo es muy diversa, sino también los métodos matemáticos que resuelven el hamiltoniano son muy variados, para las distintas aplicaciones. Estos métodos van desde teorías perturbativas hasta simulaciones numéricas, como la dinámica molecular y el método de Monte Carlo. El campo medio es un concepto útil para investigar los cambios cualitativos que introduce el desorden, y es el que aplicaremos en este trabajo.

Para el estudio del desorden, en la teoría de campo medio se pueden utilizar técnicas aproximadas de desacoplamiento algebraico de las correlaciones, como son: La Aproximación del Cristal Virtual (V.C.A.), La Aproximación de la matriz T promediada (A.T.A.) y La Aproximación del Potencial Coherente (C.P.A). Estas técnicas en esencia, consisten en sumar en forma exacta algunos términos de la ecuación de Dyson promediada y expandida. Esta ecuación permite encontrar la función de Green, que es la cantidad importante, ya que proporciona toda la información física posible del sistema. En particular esta función nos permite conocer la densidad de estados. Esta cantidad a su vez nos da el espectro fonónico teórico, que se puede comparar con el espectro fonónico obtenido de técnicas experimentales, tales como la dispersión inelástica de neutrones, o la dispersión Raman e infrarroja.

La organización de esta tesis se ilustra en el diagrama de bloques que presentamos al principio de ésta y es:

En el Capítulo uno presentamos el modelo que proponemos para el estudio de desorden vibracional, es decir, presentamos una red cuadrada bidimensional en la que hemos aplicado desorden de dos tipos: no-aleatorio y aleatorio. Además estudiamos los aspectos teóricos básicos vinculados con este tema, a saber, el hamiltoniano adecuado seleccionado para nuestro problema y el formalismo de la función de Green.

En el Capítulo dos se estudia la red rectangular como un primer ejercicio de desorden vibracional no-aleatorio. Se aplica un proceso de renormalización de las autoenergías para conocer la relación de dispersión y la función de Green de esta red. Se calcula la densidad fonónica de estados a través de la función de Green desplazamiento-desplazamiento. Se obtienen las curvas de la densidad de estados para varios casos de redes rectangulares. Estas redes se construyeron modificando la red cuadrada, de tal forma que se pudieron analizar los casos límites. Por último se incluye una discusión de estos resultados.

En el Capítulo tres se aborda el problema del desorden vibracional en nuestro modelo. Se explican los fundamentos del método que se va aplicar, en este caso, el de la teoría de campo medio. Se obtienen las ecuaciones de este método en la Aproximación del Cristal Virtual (V.C.A), para el caso de desorden azaroso en las constantes de la fuerza de la red cuadrada. Se calcula la densidad de estados por medio de la función

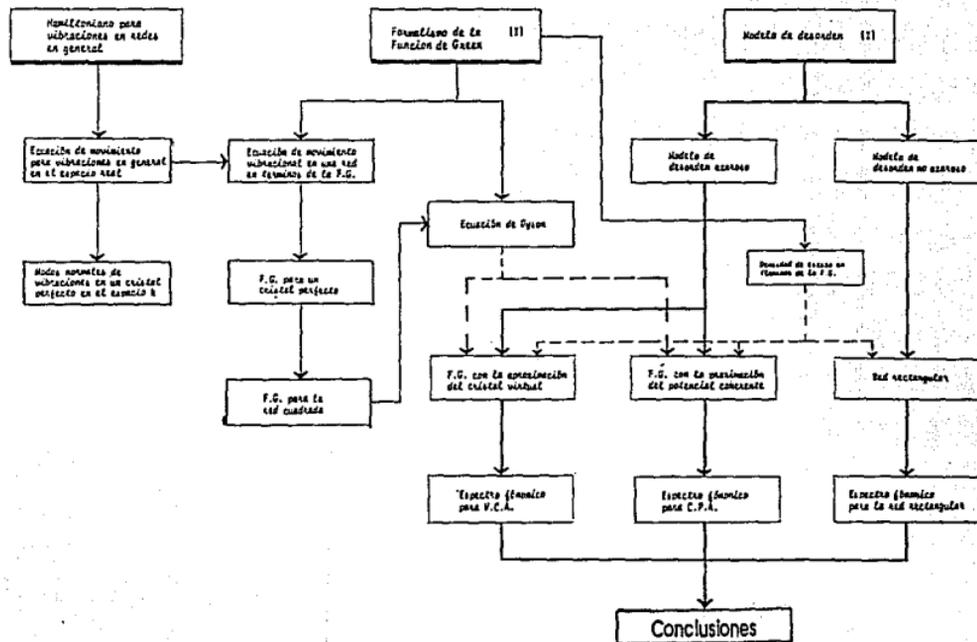
de Green retardada desplazamiento-desplazamiento, obtenida al aplicar el método de VCA en la ecuación de Dyson. La función de Green adecuada nos queda en términos de la concentración de impurezas, que en nuestro caso las constituyen enlaces suprimidos al azar. El cálculo se realiza en una dirección y en las dos direcciones x y y .

En el Capítulo cuatro se desarrolla la parte medular de esta tesis. Se realiza un estudio análogo al del capítulo anterior. Es decir, se obtienen los espectros fonónicos para la red cuadrada desordenada, para los mismos casos de concentración de impurezas, por medio de la función de Green apropiada; sólo que aquí aplicamos un método más poderoso para conocer esta función, que es el de la Aproximación del Potencial Coherente (C.P.A.).

En el Capítulo cinco se presenta un análisis de los resultados; en la primera sección básicamente se interpretan y se comparan los espectros fonónicos obtenidos aplicando VCA y CPA. Además se discuten el comportamiento de la parte real e imaginaria de la constante de la fuerza, obtenida por CPA, contra la frecuencia y la concentración de impurezas. Este estudio se realiza para desorden en una y dos direcciones. En la segunda sección se discute con ejemplos la dimensionalidad molecular de red y se dan ejemplos de su aplicación a estructuras moleculares reales, por último se presenta la comparación de nuestros espectros fonónicos con los espectros Raman del sistema físico real elegido.

En el Apéndice A1 se incluye una discusión de las aproximaciones de un solo sitio (VCA, ATA y CPA), en la que se usa una técnica diagramática. Entonces se muestra por qué el CPA se considera el mejor método para el estudio del desorden. En el Apéndice A2 se presenta el cálculo de las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green para fonones en términos de los operadores de momento y desplazamiento. Y en el Apéndice A3 se revisan los aspectos teóricos del fenómeno de la dispersión Raman, donde se considera la aproximación de polarización local de enlaces. En el Apéndice A4, se exhibe el listado del programa en Fortran para el cálculo del espectro fonónico de CPA. Finalmente, en las conclusiones se exponen consideraciones críticas de todo el trabajo.

Diagrama de bloques. Estudio de un sistema de desorden vibracional



FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Descripción del modelo.

El modelo que se propone para iniciar el estudio de desorden vibracional en redes de baja dimensión se construye a partir de un sistema puro: el de la red cuadrada bidimensional. Esta red es un arreglo conformado por partículas de igual masa, unidas entre sí por medio de resortes de igual constante de fuerza y dispuestas simétricamente, fig. (1.1). Al agregar masas intermedias en los lados horizontales de esta red se obtiene una red rectangular, fig. (1.2). Alternativamente, la red rectangular se puede visualizar como una red cuadrada, en la que hemos suprimido enlaces verticales.

De acuerdo con las aproximaciones del modelo que proponemos, tales como la aproximación de fuerzas centrales y la de primeros vecinos, se pueden despreciar las ondas transversales de la red cuadrada de resortes, lo que permite tratar al modelo como un sistema simple y esencialmente escalar. Se podrían estudiar fonones transversales, con una red triangular, sin embargo, por el momento no estamos interesados en las propiedades elásticas de los materiales, sino en las modificaciones de los modos fonónicos con la dimensionalidad.

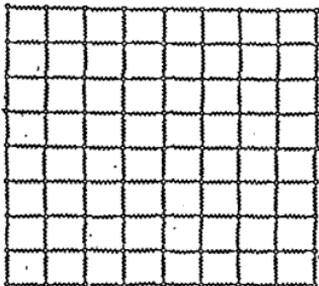


Figura 1.1. Modelo de red cuadrada.

Las vibraciones en redes rectangulares constituyen nuestro primer estudio de *desorden vibracional homogéneo*. La introducción de masas intermedias en los lados horizontales de la red cuadrada, (o la eliminación de enlaces, como se prefiera) proporciona cambios en las constantes de la fuerza, hasta que en el extremo se obtiene un conjunto

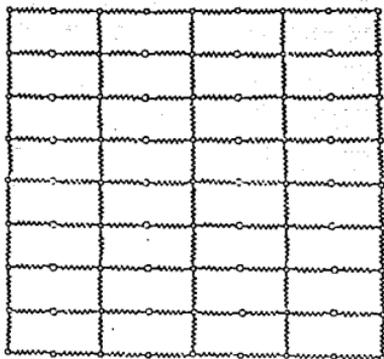


Figura 1.2. Esquema que representa una red rectangular construida de una red cuadrada, a la que se le ha suprimido un enlace vertical.

de cadenas lineales unidimensionales idénticas y desacopladas. Posteriormente con el fin de mejorar este modelo de desorden, se propone suprimir enlaces en forma aleatoria en las dos direcciones x y y . El número relativo de enlaces eliminados nos define "la concentración de impurezas". En la elección del hamiltoniano hemos supuesto partículas de igual masa, que representan los átomos del sólido, y los enlaces atómicos los hemos representado por resortes de igual constante de fuerza. El hamiltoniano de Born con fuerzas centrales es el que hemos elegido en el análisis. Un estudio de éste, se presenta en la siguiente sección.

1.2 Estudio del Hamiltoniano.

La elección del hamiltoniano se realiza a partir de las siguientes consideraciones, citadas en el orden que se han aplicado:

- a) Que el movimiento de los iones en la red es muy lento, en comparación con el de los electrones; de manera que éstos siguen a los iones en su vibración, lo que permite considerar siempre en equilibrio la parte electrónica. Esto se conoce como la aproximación adiabática.
- b) Que los desplazamientos de los átomos que forman la red son muy pequeños con respecto a la distancia interatómica, lo que implica que en un desarrollo del potencial en potencias de los desplazamientos, podemos despreciar términos mayores al cuadrático. Esta es la aproximación armónica.

- c) Que las interacciones entre los átomos decaen rápidamente con la distancia, por lo tanto se pueden despreciar interacciones que no sean entre los vecinos más cercanos.
- d) Por último, hemos hecho la aproximación de fuerzas centrales, esto es, se desprecian las vibraciones transversales de la red, puesto que en el límite de una sola dimensión, no existen fuerzas angulares, a primer orden.

Una vez que hemos elegido el hamiltoniano, podemos resolverlo en el marco de la mecánica cuántica, que puede ser por ejemplo usando el formalismo de la segunda cuantización, con los operadores de aniquilación y creación. También se puede tratar usando los operadores vectoriales conjugados de momento y desplazamiento, p y U , tal como aquí lo hacemos. Por tanto, el hamiltoniano de vibraciones en redes en general, en la representación de los sitios se puede escribir:

$$\mathcal{H} = \sum_{\ell, \alpha} p_{\alpha}^2(\ell) / 2M_{\alpha}(\ell) + (1/2) \sum_{\alpha, \alpha', \ell, \ell'} \Phi_{\alpha, \alpha'}(\ell, \ell') U_{\alpha}(\ell) U_{\alpha'}(\ell'), \quad (1.1)$$

donde $p_{\alpha}(\ell) U_{\alpha}(\ell)$ es la componente α en el sitio ℓ del momento [desplazamiento], M es la masa del ión en el sitio ℓ y Φ es la matriz dinámica,

$$\Phi_{ij} = \partial^2 V / \partial U_i \partial U_j, \quad (1.2a)$$

donde

$$V = \sum_{ij} V_{ij} \quad (1.2b)$$

y

$$V = -\frac{\alpha}{2} \sum_{ij} [(U_i - U_j) \cdot \delta_{ij}]^2, \quad (1.3)$$

es el potencial de interacción de fuerzas centrales con α como la constante de la fuerza, y δ_{ij} el vector unitario que une a los vecinos i y j , además,

$$U(\ell) = \vec{r}_{\ell} - \vec{r}_{\ell}^0 \quad (1.3b)$$

donde \vec{r}_{ℓ} es el vector de posición del átomo en el sitio ℓ y \vec{r}_{ℓ}^0 es el vector de posición del sitio ℓ , pero al tiempo inicial, además U es el desplazamiento instantáneo del átomo con respecto a su posición de equilibrio, y obviamente depende del tiempo t .

Si tomamos por ejemplo el potencial de interacción entre el sitio i y el sitio $i+1$ de la red cuadrada, donde elegimos la dirección x a lo largo de la fuerza central entre estos sitios, dicho potencial es de acuerdo a la ecuación (1.3):

$$V_{i,i+1} = -\frac{\alpha}{2} [(U_i^x - U_{i+1}^x, U_i^y - U_{i+1}^y) \cdot \hat{\delta}_{i,i+1}^x]^2, \quad (1.3c)$$

donde $\hat{\delta}_{i,i+1} = (1, 0)$ es el vector unitario de (1.3), esto implica que

$$V_{i,i+1} = -\frac{\alpha}{2}(U_i^x - U_{i+1}^x)^2, \quad (1.3d)$$

es decir, el carácter central de la fuerza nos conduce a tener desacoplamiento en los modos x y y , por lo tanto la matriz dinámica entre estos sitios, de acuerdo a la ecuación (1.2a), es una matriz 2×2 de la forma,

$$\phi_{i,i+1} = \begin{pmatrix} -\alpha & \alpha \\ \alpha & -\alpha \end{pmatrix}. \quad (1.3e)$$

Ésta es un elemento de la matriz dinámica total, que sería en este caso de dimensión de $2N \times 2N$ en el supuesto de tener un total de N átomos^[4].

En virtud de las ecuaciones de Heisenberg y por el cálculo directo de las derivadas se tiene que:

$$\left[U_a(\ell, t), \mathcal{H} \right] = i\hbar \partial U_a(\ell, t) / \partial t = M_a^{-1}(\ell) p_a(\ell, t), \quad (1.4)$$

y

$$\left[p_a(\ell, t), \mathcal{H} \right] = i\hbar \partial p_a(\ell, t) / \partial t = \sum_{\alpha, \ell'} \Phi_{\alpha, \alpha'}(\ell, \ell', t) U(\ell'_\alpha, t), \quad (1.5)$$

por lo tanto, si derivamos con respecto al tiempo la ecuación (1.4) y la comparamos con la ecuación (1.5) obtenemos:

$$M_a(\ell) \partial^2 (U_a(\ell, t)) / \partial t^2 = - \sum_{\alpha, \ell'} \Phi_{\alpha, \alpha'}(\ell, \ell') U_{\alpha'}(\ell', t), \quad (1.6)$$

que es la ecuación de movimiento para vibraciones en una red en el caso más general y en el espacio real.

O bien, si aplicamos una transformada de Fourier en el tiempo, para el caso estacionario, donde las funciones dependen solamente de $|t - t'|$, por ejemplo,

$$\mathcal{H}(t, t') = \mathcal{H}(t - t'), \quad (1.7)$$

obtenemos la ecuación secular;

$$\sum_{\alpha, \ell'} \left(M_a(\ell) \delta_{\alpha, \alpha'} \delta(\ell, \ell') \omega^2 - \Phi_{\alpha, \alpha'}(\ell, \ell') \right) U_{\alpha'}(\ell') = 0, \quad (1.8)$$

donde, $\delta(\ell, \ell')$ y $\delta_{\alpha, \alpha'}$, son deltas de Kronecker.

Si tomamos el caso del cristal perfecto, contamos con la simetría traslacional y podemos transformar al espacio de los momentos k , donde la matriz hamiltoniana es diagonal, con funciones propias:

$$\Phi_j(k) = \sum_{\alpha, \ell} \sigma_j^\alpha(k) e^{-ikR(\ell)} U_\alpha(\ell) (M_\alpha / N)^{1/2} \quad (1.9a)$$

y valores propios:

$$\omega = \omega_j(k) \quad (1.9b)$$

donde N es el número total de masas, j la rama fonónica y σ_j^2 son los coeficientes de Fourier de los modos, es decir, amplitudes de cada modo (j, k).

1.3 Formalismo de la función de Green.

La función de Green es una cantidad muy importante, puesto que al igual que la función de onda, caracteriza todas las propiedades microscópicas de un sistema^[5,6,7]. Por ejemplo, la función de Green termodinámica nos permite encontrar la energía interna como función del volumen y por tanto, la ecuación de estado termodinámica de un sistema. En particular para fermiones, esta función se puede usar para encontrar una relación entre el potencial químico y el número de partículas por unidad de volumen. Se puede también mostrar que es una función analítica en todo el plano complejo y que los polos de la transformada de Fourier de la función de Green determinan el espectro de excitaciones^[5]. Es por esto que estamos interesados en calcularla para nuestro modelo. Otra propiedad también muy importante de la función de Green, es el hecho de que si el hamiltoniano en cuestión es diagonal en una representación, esta función también es diagonal en esta representación y es por tanto inmediato conocerla^[6]. Por último, cabe destacar que para el cálculo de la función de Green se pueden usar las técnicas diagramáticas^[5,8], que ofrecen grandes ventajas para ese fin. En el Apéndice A1 se presenta un estudio del cálculo de la función de Green utilizando una técnica diagramática.

Existen varias formas alternativas de definir la función de Green promediada termodinámicamente; en la teoría de campos, la función de Green retardada^[9] se define como:

$$G_R(t, t') = \langle\langle A(t), B(t') \rangle\rangle_R = (-2\pi/i\hbar)\theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle_\eta \quad (1.10)$$

donde \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π y θ es la función escalón en el tiempo:

$$\begin{aligned} \theta(t-t') &= 1 \text{ si } t > t' \\ &= 0 \text{ si } t < t'. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Además, A y B son cualesquiera operadores de Heisenberg, el paréntesis rectangular es el conmutador cuántico, el triangular significa el promedio termodinámico sobre el ensamble gran canónico y $\eta = +(-1)$ para fermiones, (bosones).

En el Apéndice A2 se demuestra que las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green, en términos de los operadores de momento y desplazamiento p y U son:

$$i\hbar(\partial/\partial t) \ll U_a(\ell, t); U_{a'}(\ell, 0) \gg = i\hbar \ll p_a(\ell, t)/M_a(\ell); U_{a'}(\ell, 0) \gg \quad (1.12)$$

y

$$i\hbar(\partial/\partial t) \ll p(\ell, t)/M(\ell); U(\ell, 0) \gg = 2\pi i\hbar/M(\ell)\delta(t)\delta_{aa'}\delta_{\ell\ell'}$$

$$-i\hbar/M_a(\ell) \sum_{a''\ell''} \Phi_{aa''}(\ell, \ell'') \ll U_{a''}(\ell'', t); U_{a'}(\ell', 0) \gg. \quad (1.13)$$

Si definimos,

$$G_{aa'}(\ell, \ell', t) = \ll U_a(\ell, t); U_{a'}(\ell', 0) \gg \quad (1.14)$$

y combinamos las ecuaciones (1.12) y (1.13) derivando, tenemos,

$$M_a(\ell)(\partial^2/\partial t^2)G_{aa'}(\ell, \ell', t) = -2\pi\delta(t)\delta_{\ell\ell'}\delta_{aa'}$$

$$- \sum_{a''\ell''} \Phi_{aa''}(\ell, \ell'')G_{a''a'}(\ell'', \ell', t) \quad (1.15)$$

Esta es la ecuación de movimiento para vibraciones en una red en general, en términos de la función de Green retardada desplazamiento-desplazamiento, expresada en el espacio real.

En el caso estacionario, si aplicamos una transformada de Fourier al espacio ω , tenemos,

$$M_a(\ell)\omega^2 G_{aa'}(\ell, \ell', \omega) = \delta_{aa'}\delta(\ell, \ell') + \sum_{a''\ell''} \Phi_{aa''}(\ell, \ell'')G_{a''a'}(\ell'', \ell', \omega), \quad (1.16)$$

donde

$$G_{aa'}(\ell, \ell', \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G_{aa'}(\ell, \ell', t) dt$$

o bien, en forma matricial,

$$(\mathbf{M}\omega^2 - \Phi)\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{I}, \quad (1.17)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad.

En el caso del cristal perfecto, la ecuación de movimiento en el espacio real puede transformarse al espacio k , vía una transformada de Fourier, esto es:

$$G_{jj}(k, k'; \omega) = \ll \phi_j(k); \phi_{j'}(k'); \omega \gg = \delta_{jj'}\delta(k, k') [M(\omega^2 - \omega_j^2(k))]^{-1} \quad (1.18)$$

que es la ecuación de Green de los modos normales de vibración para una red cristalina.

Como se puede apreciar esta función es diagonal en el espacio de los momentos, puesto que el hamiltoniano es diagonal en esa representación, en virtud de la simetría traslacional. De esta ecuación de Green, ya podemos obtener la correspondiente a la red cuadrada con fuerzas centrales, donde se tiene que los modos fonónicos en las dos direcciones ortogonales se desacoplan. Este cálculo se realizó en el Apéndice A2 de la referencia [10], y la relación de dispersión es:

$$\omega_k^2 = (\alpha/M)(4 - \gamma_k), \quad (1.19)$$

donde

$$\gamma_k = 2 \cos k_x a + 2 \cos k_y a, \quad (1.20)$$

y a es la constante de red, entonces,

$$G_{jj'}(k, k', \omega) = \delta_{jj'} \delta(k, k') / \left(M\omega^2 - (2\alpha/M)(2 - \cos k_x a - \cos k_y a) \right). \quad (1.21)$$

Esta es finalmente la función de Green para la red cuadrada. Esta función es la del sistema puro, en relación a nuestro modelo de desorden y es precisamente la que usaremos en los capítulos posteriores.

Por ahora nos interesa exhibir dos resultados muy importantes para la función de Green: la ecuación de Dyson y el teorema general para la densidad espectral^[5,6,7,11].

La ecuación que rige el comportamiento de un sistema estacionario es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, ésta es:

$$\mathbf{H}\Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (1.22)$$

donde las Ψ_n son las funciones de onda, las E_n son sus respectivos valores propios para la energía y \mathbf{H} es el operador hamiltoniano.

Esta ecuación se puede escribir como una ecuación homogénea,

$$(\mathbf{H} - E)\Psi = 0 \quad (1.23a)$$

donde E es una matriz diagonal con elementos,

$$E_{nm} = E_n \delta_{nm}. \quad (1.23b)$$

Una forma distinta a la expresión (1.14) para definir la función de Green G es como el operador resolvente de la expresión (1.23), esto es:

$$(\mathbf{H} - \mathbf{I}E)\mathbf{G}(E) = \mathbf{I}, \quad (1.24)$$

para cualquier representación.

Esta ecuación se conoce como la ecuación de movimiento de Dyson para la función de Green en sistemas estacionarios. La ecuación de Dyson se puede escribir en la representación de los sitios:

$$\sum_{l''} (\mathbf{H}_{ll''} - E\delta_{ll''}) G_{l''l'}(E) = \delta_{ll'}. \quad (1.25)$$

Debido a que la función G es diagonal en la representación matricial $|n\rangle$ en la cual \mathbf{H} es diagonal, y debido a que G tiene polos en los valores reales de los valores propios E_n correspondientes a las funciones propias $|n\rangle$, tenemos entonces que los elementos de la matriz G son:

$$G_{ll'}(E) = \langle l|G|l'\rangle = \sum_{n,k} \left(\langle l|n\rangle \langle n|l'\rangle / (E - E_n) \right). \quad (1.26)$$

Por otro lado, si reescribimos la expresión (1.17), tenemos:

$$G(\omega) = (M\omega^2 - \Phi)^{-1}, \quad (1.27)$$

puesto que la función G es diagonal en esta representación de ω entonces,

$$G(\omega) = [M(\omega^2 - \omega_k^2)]^{-1} \quad (1.28)$$

donde ω_k son los valores propios; si descomponemos este último cociente nos queda que,

$$G(\omega) = (1/2\omega M) [1/(\omega + \omega_k) + 1/(\omega - \omega_k)]. \quad (1.29)$$

Pero el primer término del corchete no contribuye con polos a frecuencias positivas entonces este término no se toma, por lo cual podemos considerar que:

$$2\omega MG(\omega) = 1/(\omega - \omega_k) \quad (1.30)$$

o bien, si se toma la parte imaginaria,

$$Im 2\omega MG(\omega) = Im(1/(\omega - \omega_k)). \quad (1.31)$$

El segundo término de esta última expresión tiene residuos en los polos, y sumándolos se obtiene que:

$$\sum_{\omega_k} Im 2\omega MG(\omega) = Im 2M\omega(Tr G(\omega)) = -\pi \sum_k \delta(\omega - \omega_k), \quad (1.32)$$

donde Tr es la traza y δ es la función de Dirac. Pero esta última suma es precisamente la densidad de estados $\rho(\omega)$, esto es,

$$\rho(\omega) = -[(2M\omega)/\pi]TrImG(\omega), \quad (1.33)$$

donde hemos intercambiado el orden de la traza, con la parte imaginaria de G .

Esta expresión que relaciona la función de Green con la densidad de estados, se conoce como el teorema general para la densidad espectral. Esta ecuación es la que aplicaremos a nuestro modelo para conocer los espectros fonónicos.

CAPITULO 2

LA RED RECTANGULAR COMO MODELO DE DESORDEN NO ALEATORIO

En este capítulo estudiamos las vibraciones en la red rectangular. Como se ha mencionado, la red rectangular se construye al introducir masas en los enlaces horizontales de la red cuadrada bidimensional (fig. (1.1)), o bien al suprimir enlaces verticales. Esto representa la forma más sencilla de desordenar la red cuadrada. El número de enlaces sueltos o de masas agregadas por línea se mantiene fijo y se ha caracterizado por n .

Inicialmente se presenta una revisión al cálculo de los parámetros de renormalización de la masa y de la constante de fuerza para la red rectangular^[10]. Se derivan estos parámetros para los primeros casos de redes rectangulares, es decir, para los casos de $n = 1, 2$. Posteriormente se realiza un proceso de inducción matemática para conocer estos parámetros en el caso general. Se examinan los casos límites para comprobar la certeza de los cálculos. Se calcula la densidad de estados para la red rectangular por medio de la función de Green. Esta función se modifica de acuerdo también a las correcciones de renormalización obtenidas previamente. Se obtienen las curvas de la densidad de estados para valores distintos de n .

En la parte final se presenta una discusión detallada sobre estos espectros fonónicos, y se realiza el análisis del comportamiento de estos espectros para las condiciones límites.

2.1 Parámetros de renormalización de la masa y de la constante de la fuerza para la red rectangular.

En la referencia [10] se presenta un cálculo detallado de los parámetros de renormalización, que nos permiten tratar a la red rectangular como una red cuadrada, en la cual la masa y la constante de la fuerza han sido modificadas para este fin. Aquí sólo mostramos los resultados con una breve explicación de la forma en que se obtuvieron.

Iniciamos el estudio de vibraciones en la red rectangular con el análisis del caso más sencillo, nos referimos al caso en el que se coloca una masa extra en los enlaces horizontales de una red cuadrada o alternativamente, se suprimen los enlaces verticales alternados. Es el caso $n = 1$. En la figura (2.1) se muestra una porción de la red rectangular de la figura (1.2), en la que se ilustran las cantidades pertinentes.

Usando la nomenclatura de la figura (2.1) la ecuación de movimiento para el des-

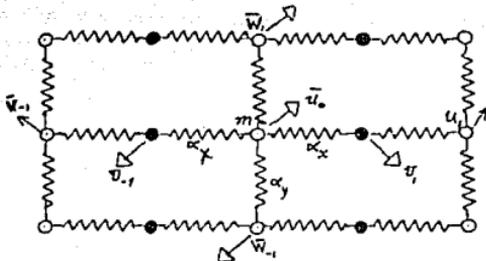


Figura 2.1. Elemento de red rectangular caso $n = 1$.

plazamiento del ión central es:

$$m\omega^2 \bar{u}_0 = \alpha_x(u_0^x - v_1^x)\hat{x} + \alpha_x(u_0^x - v_{-1}^x)\hat{x} + \alpha_y(u_0^y - w_1^y)\hat{y} + \alpha_y(u_0^y - w_{-1}^y)\hat{y}, \quad (2.1)$$

donde \bar{u}_0 , \bar{v}_1 y \bar{w}_1 son los desplazamientos de las partículas de masa m , en los sitios cero, uno horizontal y uno vertical, tal como se observa en la figura (2.1), \hat{x} es el vector unitario en la dirección x y \hat{y} el vector unitario en la dirección y , α_x y α_y son las constantes de la fuerza en la dirección x y y , respectivamente.

Se desea tener una expresión sólo en términos de las masas extremas, esto es, por ejemplo,

$$(m\omega^2 - 2\alpha_x^1)u_0^x = -\alpha_1(u_1^x + u_{-1}^x), \quad (2.2a)$$

$$(m\omega^2 - 2\alpha_y)u_0^y = -\alpha_y(w_1^y + w_{-1}^y), \quad (2.2b)$$

donde α_1 es la constante efectiva entre dos masas y α_x^1 es la corrección diagonal.

Para una de las masas intermedias la ecuación de movimiento es:

$$m\omega^2 v_1 = \alpha_x(v_1 - u_0) + \alpha_x(v_1 - u_{-1}). \quad (2.3)$$

Manipulando las expresiones anteriores adecuadamente^[10] se llega a:

$$\left(m\omega^2 - 2\alpha_x - 2\alpha_x^2/(m\omega^2 - 2\alpha_x)\right)u_0^x = \alpha_x^2(u_1^x + u_{-1}^x)/(m\omega^2 - 2\alpha_x). \quad (2.4)$$

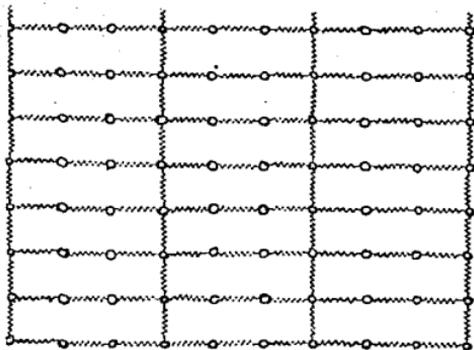


Figura 2.2. Esquema que representa el caso $n=2$, dos enlaces sueltos.

Aquí ya hemos eliminado las coordenadas de la masa intermedia y tenemos una ecuación en términos de u_0 y u_1 , tal como se quería. Por tanto podemos definir:

$$\alpha_d^1 \equiv \alpha_x + \alpha_x^2 / (m\omega^2 - 2\alpha_x) = \alpha_x (m\omega^2 - \alpha_x) / (m\omega^2 - 2\alpha_x) \quad (2.5)$$

y

$$\alpha_1 \equiv -\alpha_x^2 / (m\omega^2 - 2\alpha_x); \quad (2.6)$$

estas son la constante efectiva y la corrección diagonal para $n = 1$ y la relación entre α_x , α_d^1 es:

$$\alpha_d^1 = (\alpha_x m\omega^2) / (m\omega^2 - 2\alpha_x) + \alpha_1 \quad (2.7)$$

En el caso de $n = 2$ se tiene la figura (2.2).

Análogamente al caso anterior, para $n = 2$ se manipulan las ecuaciones de movimiento de las masas del arreglo, de tal manera que se llega a una expresión del tipo;

$$(m\omega^2 - 2\alpha_d^2)u_0^x = -\alpha_2(u_1^x + u_{-1}^x), \quad (2.8)$$

entonces

$$\alpha_d^2 = \alpha_x + \alpha_x^2 / (m\omega^2 - \alpha_x - \alpha_d^1), \quad (2.9)$$

y también

$$\alpha_2 = \alpha_x \alpha_1 / (m\omega^2 - \alpha_x - \alpha_d^1). \quad (2.10)$$

Si siguiendo el mismo procedimiento se pueden encontrar las expresiones para $\alpha_3, \alpha_3^3, \alpha_4, \alpha_4^4, \dots$, (tal como se presenta en la referencia [10]). Entonces se observa que se puede aplicar el método inductivo y escribir los parámetros de renormalización para el caso general. Por lo tanto, se tienen las siguientes ecuaciones de recurrencia:

$$\alpha_d^n = \alpha_x^n + \alpha_x(m\omega^2 - \alpha_x^2 - \alpha_d^{n-1}) = \alpha_x \left((m\omega^2 - \alpha_d^{n-1}) / (m\omega^2 - \alpha_d^{n-1} - \alpha_x) \right) \quad (2.11)$$

$$\alpha_n = -\alpha_x \alpha_{n-1} / (m\omega^2 - \alpha_x - \alpha_d^{n-1}) \quad (2.12)$$

donde

$$\alpha_d^0 = \alpha_x \quad (2.13)$$

y

$$\alpha_0 = \alpha_x \quad (2.14)$$

En una red cuadrada $\alpha_x = \alpha_y$, pero se puede tratar el caso general, de falta de enlaces en la dirección y , debido al desacoplamiento de las ecuaciones.

Las ecuaciones (2.11) y (2.12) nos dan las correcciones a las masas y resortes de una red rectangular, necesarias para simplificar el problema al de una red cuadrada. Estos parámetros los vamos a usar para calcular la densidad de estados para la red rectangular en la siguiente sección.

2.2 Densidad de estados para la red rectangular.

En general la densidad de estados ρ se define como el número de estados por intervalo unidad de frecuencia ω y se escribe:

$$\rho(\omega) = \int_{-\pi/a_x}^{\pi/a_x} \int_{-\pi/a_y}^{\pi/a_y} dk_x dk_y \rho(\omega, k), \quad (2.15)$$

donde a_x, a_y son los parámetros de la celda, en particular tenemos $a_x = (n+1)a_y$, y los límites de integración están definidos en la primera zona de Brillouin. La densidad por cada elemento del espacio k se puede definir, en virtud de las expresiones (1.21) y (1.33), como:

$$\rho(\omega, k) = (-2M\omega/\pi) \text{Im}G(\omega, k), \quad (2.16)$$

Donde por definición, la matriz G es diagonal, es decir,

$$G(\omega, k, k') = \delta(k, k') G(\omega, k). \quad (2.17)$$

Pero $G(\omega, k)$, según se puede ver en la ecuación (1.18) es:

$$G(\omega, k) = (1/M)(\omega^2 - \omega_k^2), \quad (2.18)$$

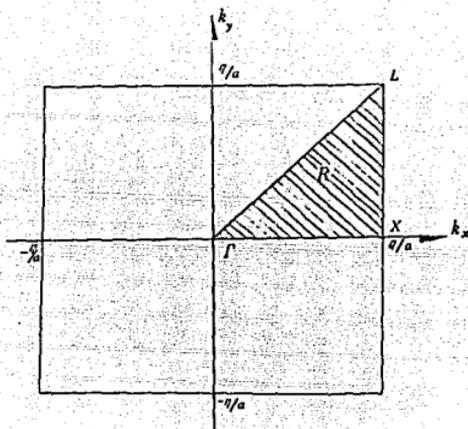


Figura 2.3. Primera zona de Brillouin para la red rectangular. El triángulo R corresponde a la región de integración tomada.

donde

$$\omega_k^2 = \frac{2\alpha}{M}(2 - \cos k_x a - \cos k_y a), \quad (2.19)$$

si

$$a_x = a_y = a \quad (2.20)$$

y α es la constante de la fuerza.

Por lo tanto, tenemos que la función de Green para la red rectangular con n sitios, tiene la misma forma que la de la red cuadrada, excepto que ahora:

$$\omega^2(k) = (2\alpha/M)(1 - \cos k_y a) + (2/M)(\alpha_d^2 - \alpha_n \cos k_x a); \quad (2.21)$$

entonces, debido a la definición (2.15), la densidad de estados para la red rectangular se escribe:

$$\rho(\omega) = (M\omega/\pi) \iint_{ZB} \text{Im} dk_x dk_y \left(M\omega^2 - 2[\alpha_d^2 - \alpha_n \cos k_x a] - 2\alpha[1 - \cos k_y a] \right)^{-1}, \quad (2.22)$$

donde ZB significa que la integración debe realizarse sobre la primera zona de Brillouin. Se realizó un cálculo numérico^[10] para evaluar esta expresión en la primera zona de Brillouin. Esta región la hemos reducido puesto que es simétrica, de tal manera que se puede considerar tan sólo un octavo de ella, que es la región que aparece dibujada en la figura (2.3).

La integral (2.22) puede convertirse en una integral elíptica que tendría que resolverse numéricamente^[2], es por eso que desde el inicio se evalúa así.

La primera zona de Brillouin para este caso es un cuadrado de lado π/a . Debido a que es una región simétrica, se ha calculado la contribución a la integral sólo en el triángulo R . Los resultados son entonces multiplicados por ocho, pero se han tomado los pesos en los diferentes puntos de simetría, en la siguiente forma:

Los puntos situados en el interior del triángulo, un peso igual a uno; los situados sobre la hipotenusa del triángulo y sobre los ejes, k_x, k_y , se les asignó la mitad del peso, puesto que están en la frontera y se habían tomado dos veces, al origen le correspondió la octava parte del peso.

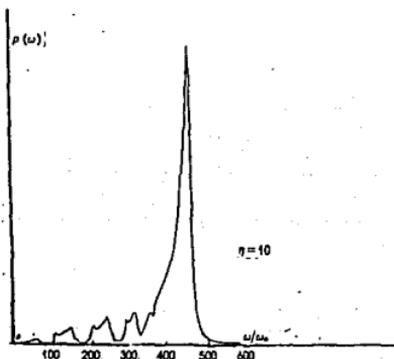


Figura 2.4. Densidad de estados vs. frecuencia para el caso $n = 10$.

2.3 Análisis del espectro fonónico de la red rectangular.

Primeramente analizamos las condiciones límite. Se puede observar que cuando n es grande, los espectros fonónicos van adquiriendo una forma cada vez más próxima a la del espectro fonónico de la cadena lineal, (figs. (2.4) y (2.5), que corresponden a los casos de $n = 10$ y $n = 50$, respectivamente). Esto resulta lógico, puesto que al ir suprimiendo enlaces, en el límite al infinito, se van obteniendo cadenas lineales paralelas. Además los cálculos teóricos de la extrapolación al infinito también confirman este hecho; esto es, al considerar los parámetros de renormalización con la condición al infinito dentro

de la ecuación de movimiento, se encuentra la relación de dispersión para la cadena lineal infinita^[10].

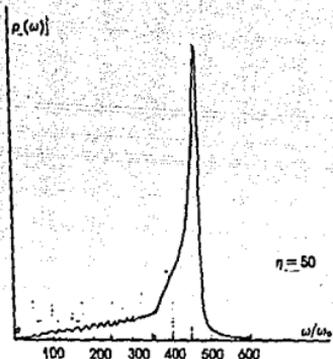


Figura 2.5. Espectro fonónico para el caso $n = 50$. Como se puede apreciar, casi se tiene la densidad de estados de la cadena lineal, excepto cerca de $\omega = 0$.

La otra condición límite ($n = 0$) también se satisface, dado que al observar la primera gráfica de la figura (2.6), se reproduce la densidad de estados para la red cuadrada. Analíticamente se puede ver que para valores iguales de las constantes de la fuerza e iguales parámetros de red en ambas direcciones, se recobra la densidad de estados de la red cuadrada.

Todas estas curvas de densidad de estados muestran que para bajas frecuencias $\rho \simeq \omega^{d-1}$, donde d es la dimensión, tal como se prevee en la aproximación del continuo. En el caso de $n = 50$ se encontró que para $\omega = 0$, $\rho = 0$, contrario a lo que se espera teóricamente puesto que en una dimensión se debe tener que $\rho = \text{const}$ en $\omega = 0$. Esto se puede explicar, si se toma en cuenta que el paso de ρ finita a $\rho = 0$, no es paulatino sino brusco, lo que se puede confirmar al apreciar fluctuaciones a bajas frecuencias en este espectro.

Por otro lado, con respecto a los máximos en los espectros se tienen las siguientes conclusiones:

Se pueden distinguir dos tipos de picos: picos agudos y picos redondeados; los agudos se asocian con singularidades de Van-Hove^[13], mientras que los redondeados a resonancias.

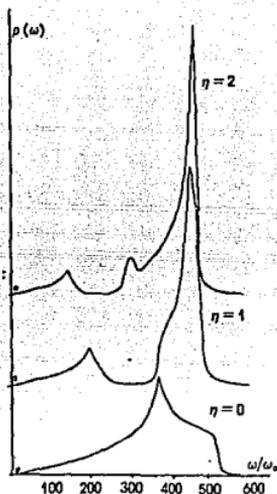


Figura 2.6. Espectros fonónicos de redes rectangulares para los casos $n = 0, 1, 2$; el caso de $n = 0$ corresponde al espectro fonónico de la red cuadrada.

Todas estas curvas exhibieron n picos. Esto es claro, ya que los elementos horizontales de la red cuadrada equivalen a tener cadenas lineales finitas de n masas; y puesto que cada pico está asociado a un modo normal de vibración, se confirma que el número de modos normales es igual al número de masas móviles.

En todas las curvas aparece un pico de más alta frecuencia, que paulatinamente se desplaza hacia frecuencias menores conforme n aumenta.

La presencia de colas en estas curvas, se debe a que los polos de la función de Green están en el eje real y se ha agregado una pequeña parte imaginaria a la frecuencia para poder realizar el cálculo.

El resultado más interesante es que, aunque el número de enlaces verticales tienda a cero, los modos a bajas frecuencias siguen considerando el carácter bidimensional y el paso a la unidimensional no se da sino *exactamente* en el límite infinito. Esto corrobora los cálculos de correlaciones entre sitios distantes, en una cadena lineal^[14].

CAPITULO 3

APLICACION DEL METODO DE LA APROXIMACION DEL CRISTAL VIRTUAL PARA LA RED CUADRADA CON DESORDEN ALEATORIO VIBRACIONAL EN LOS ENLACES

En este capítulo abordamos el estudio del desorden aleatorio vibracional en nuestro modelo. Esto significa eliminar enlaces al azar en la red cuadrada (fig. (3.1)) y resolver la ecuación de Dyson para vibraciones.

Como se ha mencionado anteriormente, el problema del desorden en un sólido, es en general, un problema muy complicado de resolver en forma exacta. Esto hace necesario acudir a métodos aproximados.

El método de la teoría de campo medio es uno de los más usados en este tipo de problemas. Este método consiste en sustituir el problema de muchos cuerpos al de una sola partícula. Esto es posible si se supone un nuevo sistema, con las propiedades promedio del sistema real^[1]. En este método y para nuestro caso, el sistema real queda definido por el modelo propuesto y el sistema puro por la red cuadrada. Un campo efectivo se considera en la ecuación de Dyson, la que previamente hemos expandido y promediado configuracionalmente. Sin embargo surge el problema de desacoplar esta ecuación que nos da la función de Green adecuada.

Se usará en este capítulo la técnica conocida como la Aproximación del Cristal Virtual^[7] (VCA) para desacoplar la ecuación de Dyson. Esencialmente, ésta consiste en aplicar la aproximación de fase aleatoria a los promedios de los productos en los términos de la ecuación de Dyson. Entonces, se pueden sumar los términos que nos interesan de esta ecuación, como veremos.

También se necesita definir la concentración de defectos, que en nuestro caso son enlaces faltantes que involucran dos sitios. Esta concentración figura en el potencial efectivo y por tanto en las ecuaciones de VCA. En el análisis se toman valores distintos para la concentración. Además se consideran dos casos; cuando la concentración de defectos es en una sola dirección y en el otro, cuando es en las dos direcciones (x, y) , es decir, cuando sólo se suprimen enlaces verticales y cuando se suprimen enlaces verticales y horizontales al azar.

El primer caso representa un paso más de desorden en la red rectangular y por lo tanto, debe tener los mismos límites ($n = 0$ y $n = \infty$), el segundo caso representa desorden aleatorio total, y se espera que en el límite cuando $n \rightarrow \infty$ se tengan sólo átomos sueltos. En el primer caso debe existir una transición de dimensionalidad de

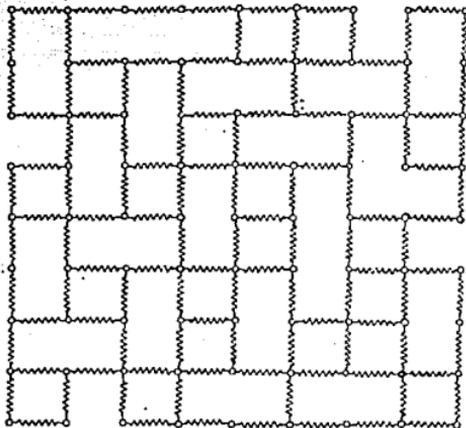


Figura 3.1. Red bidimensional con desorden aleatorio en las constantes de la fuerza, esto es, se han suprimido enlaces al azar en una red cuadrada.

dos a uno y en el segundo de dos a cero.

En la primera parte de este capítulo se obtienen las ecuaciones de la teoría de campo medio en general, se deriva la función Green adecuada por el método de VCA y se expresa en términos de cantidades conocidas que dependen directamente de las características de nuestro modelo.

Posteriormente se calcula la densidad de estados, con la función de Green obtenida por este método. Se realiza un cálculo numérico para conocer los espectros fonónicos, cuyas gráficas se discutirán para diferentes concentraciones de impurezas en el Capítulo cinco.

3.1 Ecuaciones de campo medio y derivación de la función de Green por el método de la aproximación del cristal virtual (VCA).

El hamiltoniano H que describe nuestro modelo, se puede descomponer en el hamiltoniano del cristal puro H_0 , más un potencial W , asociado a perturbaciones o a diferencias con el sistema puro, es decir:

$$H = H_0 + W. \quad (3.1)$$

Este valor para el hamiltoniano real, se sustituye en la ecuación de Dyson (1.24) y así nos define la función de Green G para el sistema real, ésta es:

$$G = (E - H_0 - W)^{-1}, \quad (3.2)$$

donde se reconoce que la cantidad $(E - H_0)$ es el inverso de la función de Green P del sistema puro; entonces tenemos:

$$G = (P^{-1} - W)^{-1} = P(1 - PW)^{-1}, \quad (3.3)$$

lo que implica que:

$$P = (I - PW)G, \quad (3.4)$$

entonces,

$$G = P + PWG, \quad (3.5)$$

o bien,

$$G = P + PWP + PWPWP + \dots \quad (3.6)$$

Esta es la expansión de la ecuación de Dyson, y se puede calcular en el caso de que W sea muy pequeña, cortando términos de la suma con altas potencias de W . Sin embargo, esto no es siempre posible ya que en general W , no es pequeña. Por otro lado estas expresiones son sumas infinitas. Por todo esto, conviene proceder a calcular promedios configuracionales sobre todo el ensemble de desorden, entonces:

$$\langle G \rangle = \langle P \rangle + \langle PWP \rangle + \langle PWPWP \rangle + \dots, \quad (3.7)$$

pero el propagador no perturbativo P , puede ser removido del promedio porque es independiente de la localización de los defectos y no fluctúa, por lo cual, (3.7) se ve,

$$\langle G \rangle = P + P \langle W \rangle P + P \langle WPW \rangle P + P \langle WPWPW \rangle P + \dots \quad (3.8)$$

Una solución formal de esta ecuación es escribir,

$$\langle G \rangle = P + P \Sigma \langle G \rangle, \quad (3.9)$$

donde,

$$\Sigma = \langle VG \rangle / \langle G \rangle, \quad (3.10)$$

que se conoce como la autoenergía. El problema se reduce a calcular $\langle WG \rangle$ y se encuentra entonces que,

$$\langle G \rangle = P(1 - P\Sigma)^{-1}. \quad (3.11)$$

Para conocer la autoenergía Σ , podemos aplicar la aproximación de fase aleatoria^[7] (RPA); $\langle AB \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle$ a la expresión (3.8), esto es;

$$\langle G \rangle = P \sum_{n=0}^{\infty} \langle W \rangle^n P^n, \quad (3.12)$$

y si se calcula la suma, se tiene que,

$$\langle G \rangle = P(1 - \langle W \rangle P)^{-1}, \quad (3.13)$$

donde se ve que $\langle W \rangle$ es igual a la autoenergía Σ , esto es:

$$\langle W \rangle = \Sigma, \quad (3.14)$$

tal como se tenía de (3.10).

Como ejemplo de cálculo en la aproximación (RPA), para calcular $\langle W \rangle$ consideramos una red bidimensional con un total de N enlaces. Por tanto, se define la concentración de defectos como:

$$c = N_d/N, \quad (3.15)$$

entonces, la concentración de enlaces no defectuosos N_n es:

$$N_n/N = (1 - c). \quad (3.16)$$

Por otro lado, el promedio de W se puede escribir:

$$\langle W \rangle = (1/N) \sum_{i=1}^N W_i, \quad (3.17)$$

donde

$W_i = \begin{cases} W_a & \text{es el potencial dispersor en un enlace sin defecto} \\ W_b & \text{es el potencial dispersor en un enlace defectuoso, entonces,} \end{cases}$

$$\langle W \rangle = (1/N)(N_n W_a + N_d W_b), \quad (3.18)$$

o bien

$$\langle W \rangle = (1 - c)W_a + cW_b. \quad (3.19)$$

Si se tienen enlaces sueltos como defectos, entonces, de acuerdo con la ecuación (3.1), tenemos:

$$W_0 = 0 \quad (3.20)$$

y

$$\langle W \rangle = cW_0. \quad (3.21)$$

Ahora W_0 , de acuerdo a (3.1) y (1.3e), es:

$$W_0 = \Delta = \begin{pmatrix} \alpha & -\alpha \\ -\alpha & \alpha \end{pmatrix}, \quad (3.22)$$

puesto que en el hamiltoniano H , el enlace se encuentra suprimido y en el hamiltoniano H_0 es de la forma (1.3e), por tanto, escribimos:

$$\langle W \rangle = c\Delta. \quad (3.23)$$

Por la ecuación (3.13) y la ecuación (3.22), la función de Green G es¹,

$$G = P(1 - c\Delta P)^{-1}. \quad (3.24)$$

Esta es la función de Green del sistema desordenado, obtenida al aplicar el método VCA, y que necesitamos para calcular la densidad de estados. Explícitamente, podemos escribirla para dos átomos unidos por un enlace: Si recordamos la ecuación (1.17), entonces tenemos que,

$$P^{-1}(M\omega^2, \alpha) = M\omega^2 I + \alpha S, \quad (3.25)$$

donde,

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad S = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

entonces de la ecuación (3.22),

$$\Delta = \alpha S, \quad (3.27)$$

y de la ecuaciones (3.13) y (3.25) tenemos ahora que

$$G^{-1} = P^{-1} - c\Delta = M\omega^2 I + (1 - c)\alpha S = P^{-1}(M\omega^2, (1 - c)\alpha), \quad (3.28)$$

es decir,

$$G(M\omega^2, \alpha, c) = P(M\omega^2, (1 - c)\alpha). \quad (3.29)$$

Por lo tanto, la transformada de Fourier tendrá la misma forma que la ecuación (1.21) pero sustituyendo α por $(1 - c)\alpha$, es decir,

$$G(k) = 1 / \left(M\omega^2 - 2(1 - c)\alpha [2 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a)] \right), \quad (3.30)$$

¹En el Apéndice A1 se muestra una forma diagramática de obtener esta ecuación y que ilustra el tipo de términos de dispersión que se toman en cuenta en VCA.

si es el caso en que se han suprimido aleatoriamente enlaces tanto en la dirección x como en la dirección y . Si suponemos que existen c_x enlaces suprimidos en x , y c_y enlaces suprimidos en y , entonces,

$$G(k) = 1 / \left(M\omega^2 - 2(1 - c_x)\alpha[1 - \cos(k_x a)] - 2(1 - c_y)\alpha[1 - \cos(k_y a)] \right). \quad (3.31)$$

En el caso extremo en que $c_y = 1$ y $c_x = 0$, tenemos que la función de Green se reduce a

$$G(k) = 1 / (M\omega^2 - 2\alpha[1 - \cos(k_x a)]), \quad (3.32)$$

que es la función de Green para la cadena lineal.

Se ha realizado un cálculo numérico para evaluar la función de Green obtenida por el método de VCA (ecuación 3.31). Las gráficas de los espectros fonónicos para distintas concentraciones de defectos en ambas direcciones, es decir, para diferentes valores de c_x y c_y , se muestran en la figura (5.3). En la figura (5.1) se presentan los espectros correspondientes a una concentración de defectos que ha variado en una sola dirección, es decir, $c_x = 0$. La discusión de todas estas curvas se presenta en el Capítulo cinco.

CAPITULO 4

APLICACION DEL METODO DE APROXIMACION DE POTENCIAL COHERENTE AL MODELO DE DESORDEN ALEATORIO

En este capítulo se aplica el método de Aproximación de Potencial Coherente^[6,7,15,16] (CPA) a nuestro modelo de desorden vibracional.

Este método se ha desarrollado dentro del marco de la descripción de dispersión múltiple en sistemas desordenados. Surgió originalmente de los estudios sobre aleaciones de R.J. Elliott, W. A. Kamitahara y D.W. Taylor^[17] en fonones y P. Soven^[18] en electrones. Se basaron en la teoría de dispersión múltiple de M. Lax y I. Ewald^[19], para fundar su teoría. Posteriormente R.J. Elliott, J.A. Krumhansl y P.L. Leath^[7] han hecho importantes aportaciones en el desarrollo del CPA, y en general a la teoría de desorden aleatorio de sólidos. Existen otros estudios sobre "Aproximaciones de un Solo Sitio"^[20], entre las que destaca el artículo de B. Velický, S. Kirkpatrick y H. Ehrenreich^[21] que se realizó para electrones en aleaciones binarias simples. En el caso de desorden no diagonal en fonones el CPA fue extendido por R. Barrio, E. Sansores y R. J. Elliott^[22].

En la aproximación de potencial coherente se supone que un nuevo sistema (en nuestro caso puede ser un cristal), caracterizado por un campo efectivo, toma el lugar del sistema real; de tal manera que las propiedades de nuestro sistema real quedan confinadas en este campo efectivo. Todos los efectos de los dispersores quedan reunidos en este campo efectivo. Estas dispersiones son promediadas bajo todas las configuraciones posibles. La condición física correspondiente a la elección de ese campo es que, en promedio, no se produzcan nuevas dispersiones, es decir, que el campo efectivo sigue siendo un sistema puro.

El hamiltoniano efectivo asociado a este campo, en principio se desconoce, a diferencia de lo se tiene en teorías perturbativas. La determinación de hamiltoniano se calcula por medio de un proceso de autoconsistencia. La condición del CPA se aplica a través de la matriz de dispersión t de un solo sitio, puesto que se impone que ésta sea igual a cero en los cálculos, tal como se muestra en la ecuación (4.16).

Como en el capítulo anterior, se procede a calcular la función de Green apropiada, de acuerdo a nuestro modelo. Esto se consigue al comparar una ecuación de Dyson, en términos del potencial efectivo y otra en términos de la matriz t . El potencial efectivo se expresa como función de las constantes de la fuerza, originales y renormalizadas, y también se involucra la concentración de impurezas en este potencial. Es decir, se derivó una expresión autoconsistente para la función de Green de nuestro modelo, en términos del potencial efectivo, de las constantes de la fuerza y de la concentración de

impurezas.

Se utilizó para este proceso un cálculo numérico, el cual converge de igual forma para todas las concentraciones consideradas. El programa computacional aparece en el Apéndice A4 y las curvas de la densidad de estados para estas concentraciones, se muestran y se discuten en el Capítulo cinco.

4.1 Cálculo de la constante efectiva de la fuerza por el método de CPA.

La ecuación de Dyson dada en (3.5) se puede reescribir en la siguiente forma

$$G = P + PTP, \quad (4.1)$$

lo cual define a la matriz T como

$$T = W(I - PW)^{-1}; \quad (4.2)$$

para el medio efectivo podemos escribir la ecuación (4.1) como,

$$Go = P + P\Sigma Go = P(I + \Sigma Go), \quad (4.3)$$

donde Σ es la matriz de la autoenergía y Go la función de Green del medio efectivo.

De esta última expresión y de la ecuación (3.5) podemos eliminar P , esto es:

$$G = Go + Go(W - \Sigma)G \quad (4.4)$$

que es la ecuación de Dyson para el sistema real, en términos del medio efectivo representado por Σ . Note que si $\Sigma = W$ (el medio efectivo es el medio real), entonces $G = Go$ (la función de Green del medio efectivo es exactamente igual a la del medio real).

Sumando y restando al segundo miembro la cantidad $G_0(W - \Sigma)G_0$, la ecuación anterior puede ser expresada en la forma,

$$G = Go + Go\{[W - \Sigma][I - Go(W - \Sigma)]^{-1}\}Go, \quad (4.5)$$

por lo tanto, se puede definir la matriz de dispersión del medio efectivo \mathcal{T} , como:

$$\mathcal{T} = [W - \Sigma][I - Go(W - \Sigma)]^{-1}, \quad (4.6)$$

y para un enlace, se define t_i como,

$$t_i = [W_i - \Sigma][I - Go(W_i - \Sigma)]^{-1}, \quad (4.7)$$

donde W_i es la matriz que describe la perturbación local en el enlace i . En este sentido podemos definir una matriz t_d de un enlace perturbado tal que,

$$t_d = [W - \Sigma][I - G_o(W - \Sigma)]^{-1}, \quad (4.8)$$

donde W contiene a toda la perturbación. De la misma forma para la matriz t_n de enlaces no perturbados ($W = 0$) tenemos,

$$t_n = -\Sigma(I + G_o\Sigma)^{-1}. \quad (4.9)$$

Pero debido a que las perturbaciones son al azar, no se tiene el lugar exacto donde se producen, únicamente se cuenta con el número de éstas, por lo tanto, sólo se puede calcular un promedio configuracional de estas perturbaciones, es decir

$$\langle t \rangle = \sum_i \frac{t_i}{N}, \quad (4.10)$$

donde t_i es la dispersión en cada sitio y $\langle t \rangle$ el promedio de las dispersiones en los enlaces defectuosos y en los no defectuosos. Esto es, si hay N_d defectuosos de un número total de N enlaces, entonces,

$$\langle t \rangle = \frac{N_d t_d}{N} + \frac{(N - N_d)t_n}{N}. \quad (4.11)$$

Si tomamos en cuenta las expresiones (3.15) y (3.16), para la concentración de impurezas c , esta última ecuación se puede escribir

$$\langle t \rangle = ct_d + (1 - c)t_n, \quad (4.12)$$

donde se pueden sustituir los valores para t_d y t_n , dados en las ecuaciones (4.8) y (4.9), entonces $\langle t \rangle$ toma la forma

$$\langle t \rangle = \left(c(W - \Sigma)/(I - G_o[W - \Sigma]) \right) + \left((1 - c)(-\Sigma)/(I + G_o\Sigma) \right). \quad (4.13)$$

En este momento hacemos un paréntesis, para recordar que la condición de campo medio^[16]

$$G_o \equiv \langle G \rangle, \quad (4.14)$$

es decir, se ha definido una función de Green G_o del medio efectivo como el promedio de la función de Green del sistema real. Esta condición implica que:

$$\langle T \rangle = 0, \quad (4.15)$$

y que se obtiene de promediar en la ecuación (4.1). Esta condición es exacta y no implica ninguna aproximación.

La condición de CPA es diferente a la anterior, puesto que requiere que el operador de dispersión individual, sea nulo, esto es:

$$\langle t_i \rangle = 0. \quad (4.16)$$

En la referencia [16] se muestra que esta condición incluye interacciones múltiples hasta de cuarto orden; también en el Apéndice A1 se muestra con la técnica diagramática, este hecho.

Tomando en cuenta la ecuación (4.16) y que $\sum_i \langle t_i \rangle = \langle t \rangle$, la ecuación (4.13) es ahora:

$$\frac{c(W - \Sigma)}{I - G_0(W - \Sigma)} = -\frac{(1-c)(-\Sigma)}{(I + G_0\Sigma)}. \quad (4.17)$$

Esta es la ecuación del CPA para un enlace con potencial dispersor W_i , autoenergía Σ y la función de Green del medio efectivo G_0 .

Por lo tanto, W_i que es la perturbación con respecto al medio efectivo en el sitio i podemos expresarla como;

$$W_i = \begin{pmatrix} \alpha' - \alpha_i & \alpha' + \alpha_i \\ -\alpha' + \alpha_i & \alpha' - \alpha_i \end{pmatrix}, \quad (4.18)$$

donde α' es la constante de la fuerza en el medio efectivo y α_i es la constante de la fuerza del enlace considerado.

Por simetría esperamos que Σ sea de la forma,

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma & -\sigma \\ -\sigma & \sigma \end{pmatrix} = \sigma S, \quad (4.19)$$

donde la matriz S , esta definida en (3.26), también podemos expresar el potencial V_i en términos de esta matriz, esto es,

$$W_i = \Delta_i S_i, \quad (4.20)$$

donde,

$$\Delta_i = \alpha' - \alpha_i, \quad (4.21)$$

y también se puede definir la función de Green \mathcal{G}_0 de un sitio por:

$$\mathcal{G}_0 = \begin{pmatrix} g_o & g_s \\ g_s & g_o \end{pmatrix}, \quad (4.22)$$

donde δ etiqueta al sitio vecino, unido por un resorte al sitio 0, que es donde se propaga la perturbación.

Por lo tanto la expresión general para el CPA que hemos obtenido en (4.17), en nuestro caso particular se convierte en:

$$\frac{c(\Delta S - \sigma S)}{I - G\sigma(\Delta - \sigma)S} = \frac{-(1-c)(-\sigma)S}{I + G\sigma(\sigma S)}, \quad (4.23)$$

Si realizamos los productos de matrices indicados y usamos que $S = S^2$, tenemos que:

$$\sigma S = \left(\frac{c\Delta}{1 - 2(\Delta - \sigma)(g_o - g_\delta)} \right) S, \quad (4.24)$$

es decir, nos queda una ecuación escalar para σ ,

$$\sigma = \frac{c\Delta}{1 - 2(\Delta - \sigma)(g_o - g_\delta)}. \quad (4.25)$$

Pero la autoenergía con respecto al medio efectivo tiene que modificar sólo al valor de la constante de la fuerza. Se propone por lo tanto que, debido a la simetría de la perturbación W , la matriz Σ tenga la forma:

$$\Sigma = \begin{pmatrix} A - \alpha & -A + \alpha \\ -A + \alpha & A - \alpha \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

es decir,

$$\sigma = A - \alpha, \quad (4.27)$$

donde A es la constante de la fuerza efectiva en el medio, por lo cual (4.25) se ve como,

$$A - \alpha = c\Delta / [1 - 2(\Delta + \alpha - A)(g_o - g_\delta)]. \quad (4.28)$$

Si definimos,

$$R = (g_o - g_\delta), \quad (4.29)$$

y sustituimos en la ecuación anterior tenemos que

$$A = \frac{\alpha - 2\alpha(\Delta + \alpha)R + 2\alpha AR + c\Delta}{1 - 2(\Delta + \alpha - A)R}, \quad (4.30)$$

para un medio efectivo con enlaces sueltos únicamente, tenemos que,

$$\Delta = -\alpha \quad (4.31)$$

por lo que (4.30) se escribe finalmente:

$$A = \frac{\alpha(1 - c)}{1 - 2(\alpha - A)R}. \quad (4.32)$$

Esto es, el problema se reduce a calcular autoconsistentemente la constante de la fuerza del medio efectivo A . Sin embargo, puesto que esta A se encuentra en términos de R , el problema se convierte ahora en encontrar una relación apropiada para esta R , o equivalentemente para g_0 . La ecuación que define a la autoenergía en CPA nos provee de los medios para hacerlo. Esto se discute en la siguiente sección.

4.2 Derivación de la función de Green por el método del CPA.

Por la propiedades de la autoenergía podemos escribir la función de Green G_0 del medio efectivo como:

$$G_0(E) = P(E - \Sigma), \quad (4.33)$$

donde P es la función de Green del sistema puro, tal como se ha venido usando. Para nuestro caso particular, esta P se puede expresar en concordancia con (1.27) como:

$$P = (M\omega^2 I - \alpha S)^{-1}, \quad (4.34)$$

si reescribimos la ecuación (4.33) en la forma

$$G_0 = I(P^{-1} - \Sigma)^{-1} \quad (4.35)$$

y sustituimos P^{-1} de (4.34) tenemos,

$$G_0 = [(M\omega^2 I - \alpha S) - \sigma S]^{-1}, \quad (4.36)$$

pero de la ecuación (4.27) sabemos que $\sigma = A - \alpha$, con lo cual simplemente tenemos que,

$$G_0 = (M\omega^2 I - AS)^{-1}, \quad (4.37)$$

que nos dice que la función de Green G_0 del medio efectivo tiene la misma forma funcional que P , sólo que en lugar de α , la constante de la fuerza del sistema puro, se debe sustituir por A , la constante de la fuerza del medio efectivo, es decir,

$$G_0(M\omega^2, \alpha) = P(M\omega^2, A). \quad (4.38)$$

Explícitamente esto significa que si

$$P_k(\omega, \alpha) = [M\omega^2 - 2\alpha\{2 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a)\}]^{-1}, \quad (4.39)$$

la función de Green del medio efectivo es:

$$G_{0k}(\omega, \alpha) = [M\omega^2 - 2A\{2 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a)\}]^{-1}. \quad (4.40)$$

Esta ecuación y la ecuación (4.32), forman un sistema completo para G_0 . Ambas ecuaciones están relacionadas por una transformada de Fourier, puesto que G_0 en (4.22) está definida en el espacio real.

Se tiene por lo tanto que, si todos los sitios ℓ en el medio efectivo son equivalentes, tal como se supone desde un principio, entonces,

$$g_0 = G_0(\ell, \ell), \quad (4.41)$$

$$g_s = G_0(\ell, \ell + \delta), \quad (4.42)$$

y

$$G_0(\ell, \ell') = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{ik(R_\ell - R_{\ell'})} G_0(\omega, \alpha) dk_x dk_y. \quad (4.43)$$

Entonces, por (4.40) tenemos:

$$g_0 = \frac{1}{4\pi^2} \int_{2B} [M\omega^2 - 2A_x\{1 - \cos(k_x a)\} - 2A_y\{1 - \cos(k_y a)\}]^{-1} dk_x dk_y, \quad (4.44)$$

donde hemos tomado en cuenta la posible anisotropía de A y cambiado la notación por una integral en la primera zona de Brillouin ($2B$), y también,

$$g_s = \frac{1}{4\pi^2} \int_{2B} [M\omega^2 - 2A_x\{1 - \cos(k_x a)\} - 2A_y\{1 - \cos(k_y a)\}] e^{iK \cdot \delta} dk_x dk_y. \quad (4.45)$$

Ahora escribimos:

$$R = \langle g_0 - g_s \rangle = \frac{1}{z} \sum_{\delta} (g_0 - g_s) \quad (4.46)$$

donde, la suma es sobre todos los z vecinos del sitio 0, ya que no conocemos el sitio preciso donde se produce la perturbación. Por lo tanto,

$$R = \frac{1}{z} \sum_{\delta} \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_x \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{(1 - e^{iK \cdot \delta}) dk_y}{M\omega^2 - 2A_x\{1 - \cos(k_x a)\} - 2A_y\{1 - \cos(k_y a)\}}. \quad (4.47)$$

Conviene introducir la suma dentro de las integrales y definir:

$$\gamma_k = (1/z) \sum_{\delta} e^{iK \cdot \delta}. \quad (4.48)$$

Para la red cuadrada $z = 4$ y entonces,

$$\gamma_k = (1/z)(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}), \quad (4.49)$$

o bien,

$$(1 - \gamma_k) = \frac{1}{2}[(2 - \cos(k_x a) + \cos(k_y a))]. \quad (4.50)$$

Por lo tanto, la integral (4.47) toma la forma,

$$R = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_x \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{(1 - e^{\gamma_k}) dk_y}{M\omega^2 - 2A_x\{1 - \cos(k_x a)\} - 2A_y\{1 - \cos(k_y a)\}}, \quad (4.51)$$

o finalmente:

$$R = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_x \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{\frac{1}{2}[2 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a)] dk_y}{M\omega^2 - 2A_x\{1 - \cos(k_x a)\} - 2A_y\{1 - \cos(k_y a)\}}. \quad (4.52)$$

Estas integrales ya nos dan el valor para R requerido para calcular A de la expresión (4.32), que es la constante de la fuerza del medio efectivo. Debido a que la dependencia de (4.40) en A es complicada, ya que involucra el cálculo de la ecuación (4.52), se decidió resolver para A en (4.32) autoconsistentemente, lo que implica realizar el cálculo de las integrales que aparecen en (4.52) cada vez que se encuentra un valor de A .

Estas integrales se realizaron en forma numérica, es decir, la integral doble se sustituyó por una suma doble de la forma:

$$\Sigma \Sigma f(k_x, k_y) dk_x dk_y. \quad (4.53)$$

Dada la simetría de la zona de Brillouin, se tomó un solo cuadrante, y en estas sumas se multiplicó por un factor de 4. Este cuadrante se partió en 10,000 diferenciales de superficie (k_x, k_y) , tomando 100 puntos en cada eje. Se eligieron los pesos adecuados en los bordes y en el centro de la zona de Brillouin. Esto es, para los puntos situados sobre los ejes k_x o k_y , se tomó un peso de 1/2; para el origen y para el punto $(\pi/a, \pi/a)$ se consideró un peso de 1/4.

Estas sumas se efectuaron como subrutinas de un programa para calcular autoconsistentemente la constante de la fuerza A , del medio efectivo (el listado de dicho programa aparece en el Apéndice A4). La precisión en la convergencia de A , fue de

$1/10^5$. Con respecto a la frecuencia se tomaron 100 puntos en un intervalo de frecuencias de 0 a 3.5, y la parte imaginaria de la frecuencia fue de 0.1, del orden del doble de la longitud del paso.

El criterio de convergencia (η), se escogió tomando el mínimo del valor absoluto de las diferencias entre los valores de las constantes de la fuerza, en dos pasos iterativos sucesivos ($n - 1$ y n), divididos entre el valor absoluto de $A(n)$, es decir, si

$$q = \frac{|A(n) - A(n-1)|}{A(n)}. \quad (4.54a)$$

Entonces

$$\eta \geq \min\{Re(q), Im(q)\} \quad (4.54b)$$

esto fue hecho por separado para las partes real e imaginaria de A . Un número pequeño diferente de cero fue agregado al denominador de (4.54), para evitar problemas de cálculo cuando $A(n)$ fuera muy pequeño. Se tomó $\eta = 10^{-7}$.

Nos convino introducir un factor de convergencia f_c con el fin de hacer la convergencia suave, de la siguiente manera:

$$A(n+1) = A(n)f_c + A(n-1)(1 - f_c), \quad (4.55)$$

donde $0 < f_c \leq 1$.

Se logró una convergencia uniforme para todos los valores de la concentración en todo el intervalo de frecuencias para un valor de $f_c = 0.7$.

ANALISIS DE RESULTADOS

5.1 Análisis de los espectros fonónicos obtenidos por VCA y CPA, de las gráficas de la constante de la fuerza vs. concentración y constante de la fuerza vs. las iteraciones del CPA.

En esta sección se presenta la discusión de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo. En primer lugar se analizan los espectros fonónicos que hemos obtenido en los capítulos anteriores al aplicar los métodos de VCA y CPA a nuestro modelo de desorden. Se discuten las curvas de estos espectros para distintas concentraciones de defectos. Estas concentraciones se han variado en intervalos de 0.1 desde 0.1 a 0.9. En el análisis se destacan las diferencias entre los espectros obtenidos por ambos métodos. Se comparan las curvas de VCA con las curvas de CPA para desorden en una dirección (figs. (5.1) y (5.2)) y para las dos direcciones (X, Y) se comparan las figuras (5.3) y (5.4). Por lo que toca a CPA, se comprueba que en la aplicación de este método tienden a desaparecer los picos y las colas en los espectros. Comprobamos que las condiciones límites se satisfacen para estos métodos en los dos casos de desorden, aunque la forma de llegar a las condiciones límites es muy diferente para cada método.

Además se analiza el comportamiento de la parte real $Re[A]$ y de la parte imaginaria $Im[A]$ de la constante de la fuerza efectiva obtenida por medio de CPA, contra la frecuencia y la concentración. En consecuencia presentamos las figuras (5.5) y (5.6) para las gráficas de la parte real y para la imaginaria, las figuras (5.7) y (5.8). El análisis de estas curvas nos proporciona información sobre la A , que es la parte no diagonal de la autoenergía, entonces se tiene una representación física de lo que sucede en el modelo al incrementar el desorden usando este método.

Por último, se exhiben y se discuten las gráficas que corresponden a un estudio sobre el comportamiento del número de iteraciones que se efectuaron, para lograr la convergencia en el cálculo de la constante de la fuerza en el método del CPA.

El número de iteraciones se grafica contra la frecuencia y la concentración, así se tienen las gráficas que se muestran en las figuras (5.9) y (5.10). Esto permite saber cuando la convergencia fue más difícil de lograr, y cual es su relación con las condiciones límites; además, es importante también conocer estas características de la convergencia, debido a que está relacionada con la localización de estados producidos por el desorden.

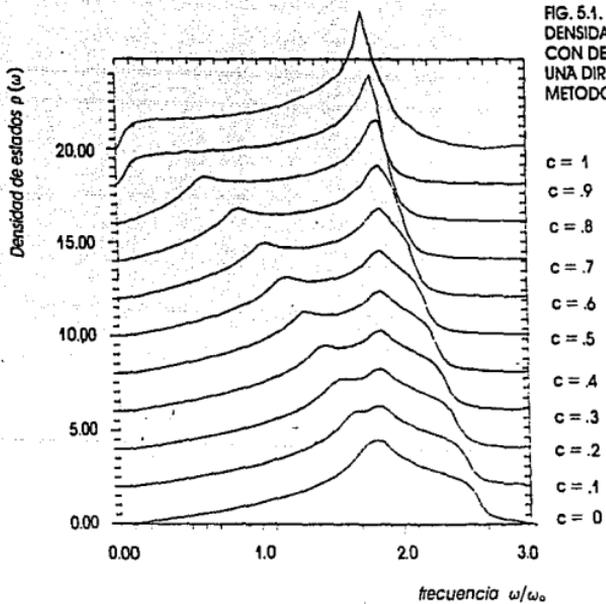


FIG. 5.1.
DENSIDAD DE ESTADOS
CON DESORDEN EN
UNA DIRECCION.
METODO DE VCA

- c = 1
- c = .9
- c = .8
- c = .7
- c = .6
- c = .5
- c = .4
- c = .3
- c = .2
- c = .1
- c = 0

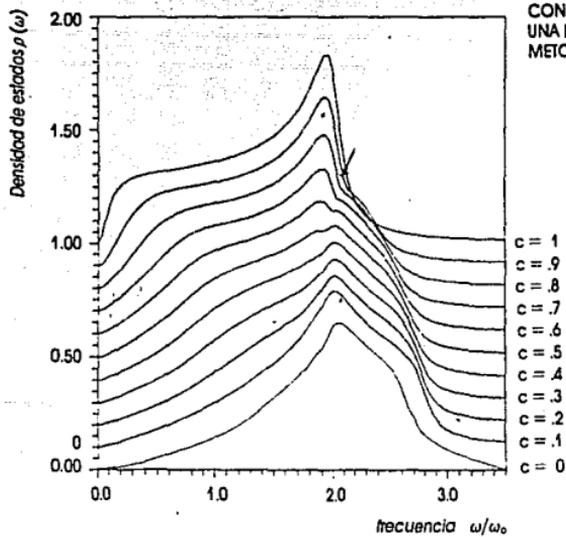


FIG. 52.
 DENSIDAD DE ESTADOS
 CON DESORDEN EN
 UNA DIRECCION.
 METODO DEL CPA

5.1.1 Desorden en una dirección.

De la observación de las curvas de la figura (5.1) que corresponden a VCA se puede concluir lo siguiente:

1. Se advierte que el espectro fonónico de la red cuadrada (curva inferior) se convierte en el espectro de la cadena lineal (curva superior). Esto es claro, ya que la inclusión de defectos ha sido en una dirección, y en el límite se concluye con cadenas lineales paralelas.
2. Que el área bajo la curva es constante, esto es, el número total de estados se conserva (esta es la condición fundamental de nuestro problema). Esta conservación de los estados se usó en el programa computacional, con el fin de verificar los cálculos.
3. Los estados que aparecen después del punto singular de la red cuadrada van desapareciendo, pasándose a bajas frecuencias conforme aumenta el desorden. Esto es debido a que rápidamente se pierde la bidimensionalidad en VCA. Esto significa que en lugar de la red cuadrada, se forman celdas rectangulares cada vez más angostas.
4. El punto singular de la red cuadrada se ha convertido en el pico de la cadena lineal conforme aumenta la concentración de impurezas. Esto es porque siempre se mantiene la periodicidad en una dirección en VCA.
5. El ancho de banda se reproduce en forma exacta por este método de VCA, y la frecuencia máxima ω_{max} que resulta de los cálculos teóricos, coinciden con los valores para las frecuencias máximas que se observan en cada curva. Puesto que de la ecuación para VCA dada en (3.32) se tiene:

$$\omega = \frac{2(\alpha + A)^{1/2}}{(m)^{1/2}}$$

donde, $A = (1 - c)\alpha$, y entonces $\omega \sim (1 - c)^{1/2}$.

En relación a la figura (5.2) que muestra las gráficas de CPA para desorden en una dirección se tiene que:

1. Los casos límites en los espectros fonónicos se verifican en CPA en forma exacta, al igual que para VCA. Esto es, que para concentraciones extremas de impurezas en una dirección resulta igual aplicar cualquiera de los dos métodos.
2. Se mantiene la forma del espectro fonónico de la red cuadrada para concentraciones bajas de defectos. Para concentraciones de impurezas intermedias, aparecen los aspectos fonónicos con características de dimensionalidad intermedia.

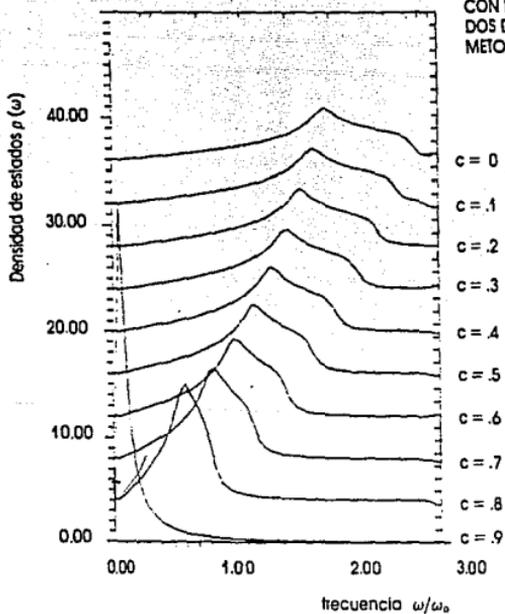


FIG. 5.3.
 DENSIDAD DE ESTADOS
 CON DESORDEN EN
 DOS DIRECCIONES.
 METODO DEL VCA

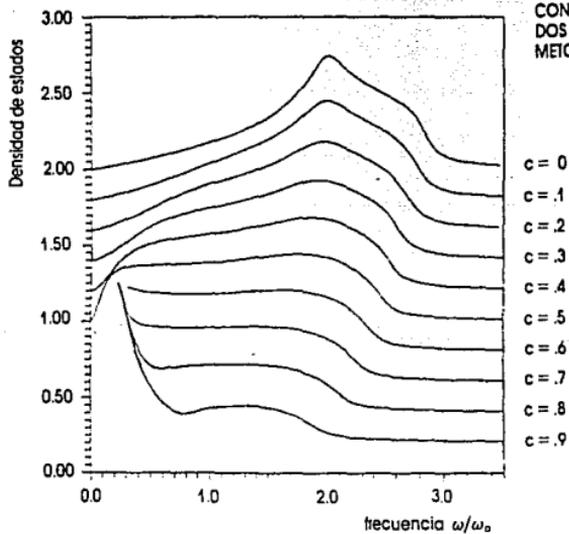


FIG. 5.4.
 DENSIDAD DE ESTADOS
 CON DESORDEN EN
 DOS DIRECCIONES.
 METODO DEL CPA

En otras palabras; se puede apreciar la transición de dimensionalidad del sistema en estos casos de concentración intermedia de impurezas en CPA.

3. No se desarrolla rápidamente el pico correspondiente a raíz de 2 de la cadena lineal, sino que paulatinamente se va formando.
4. El pico de la cadena lineal no corresponde al pico de la red cuadrada. Esto revela la anisotropía que va adquiriendo la red cuadrada al incrementar el desorden en una dirección y tratarlo por CPA. Lo cual implica que las excitaciones no se propagan uniformemente en las dos direcciones.

5.1.2 Desorden en las dos direcciones

En este caso se tienen las curvas que se muestran en la figura (5.3) para VCA, y se tiene las siguientes conclusiones:

1. Se puede notar en dicha figura que todas las curvas conservan la forma del espectro fonónico de la red cuadrada (curva superior); aunque el ancho de banda se reduce. Es decir, en todos los casos de concentración de defectos siempre se tiene una red cuadrada, pero con una constante de la fuerza que va disminuyendo, según aumenta la concentración, explícitamente como:

$$A = a(1 - c) \quad (5.1)$$

2. La curva inferior de esta figura, que corresponde al caso del 90% de impurezas en ambas direcciones, no conserva ya la forma del espectro de la red cuadrada. Esto es porque el grado de desorden es tan grande, que la red se ha desmantelado. En cuyo caso se tienen átomos aislados en $\omega = 0$ para $c = .9$.
3. El ancho de banda disminuye con la frecuencia como la raíz cuadrada, es decir,

$$\text{ancho de banda} = (1 - c)^{1/2}, \quad (5.2)$$

Para las curvas de la figura (5.4) que representan los espectros fonónicos para CPA con desorden en dos direcciones tenemos:

1. A diferencia de lo que se obtiene en VCA, tenemos que las singularidades del espectro fonónico de la red cuadrada desaparecen rápidamente, al incrementarse el desorden.

2. Se observa que el ancho de banda disminuye en forma lineal al aumentar el desorden, diferente a lo que se tiene para VCA como se observa en la ecuación (5.2).
3. También se nota la dismantelación del sistema para concentraciones de impurezas igual a .9.
4. Los espectros en este caso aparecen como bandas suaves, sin colas ni picos. Se tiene por ejemplo el caso de $c = 0.5$ que corresponde al caso de 50% de concentración de impurezas, donde se observa un espectro típico de CPA.

Puesto que la función de Green del medio efectivo calculada por CPA esta relacionada con la autoenergía, tal como nos dice la ecuación (4.4), y ésta a su vez con la constante de la fuerza, según se puede ver en la relación (4.27); nos interesa conocer el comportamiento de la parte real y de la parte imaginaria de la constante de la fuerza contra la concentración y la frecuencia. En esta forma podremos entender mejor los espectros fonónicos de CPA.

Si se toma la ecuación para la función de Green del CPA dada por (4.40) se tiene que:

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im}G_k = \frac{M(2\omega_r\eta) - 4A_i}{[M(\omega_r^2 - \eta^2 - 4A_r/M)^2 + \{2M_r\omega_r\eta - A\}],} \quad (5.3)$$

donde

$$A = A_r + iA_i \quad (5.a)$$

y

$$\omega = \omega_r + i\eta. \quad (5.5)$$

Entonces se puede concluir que $\text{Im}G$ tiene básicamente la forma de una lorenziana, consecuentemente la altura y el ancho estan relacionados con la parte imaginaria de A y la posición del máximo esta dada por la parte real de A .

Las gráficas de las figuras (5.5) y (5.6) nos dan el comportamiento de la parte real $R[A]$ obtenidas por CPA en función de la frecuencia y la concentración, para desorden en una y dos direcciones respectivamente y se tiene las siguientes conclusiones:

1. Se observa en la gráfica de la figura (5.5) que $\text{Re}[A]$ aumenta visiblemente al aumentar el grado de desorden en una dirección, con lo cual el ancho de banda debe disminuir tal como se confirma en la grafica de la densidad de estados en la figura (5.2).

FIG. (5.5)
PARTE REAL DE LA
CONSTANTE DE LA FUERZA
VS. LA FRECUENCIA PARA
DESORDEN EN UNA
DIRECCION

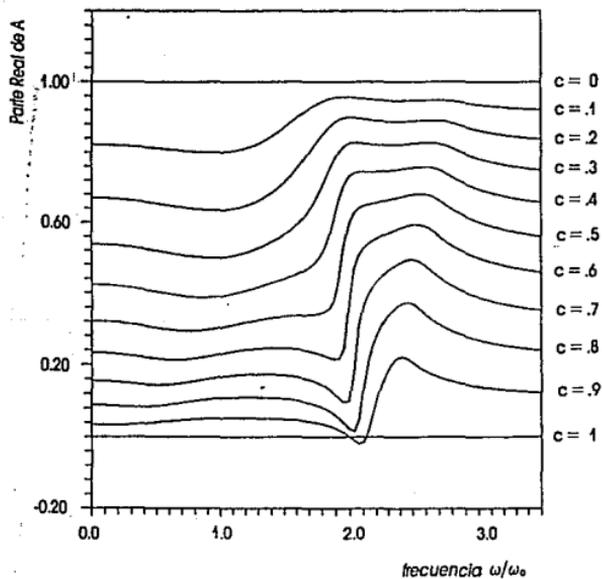
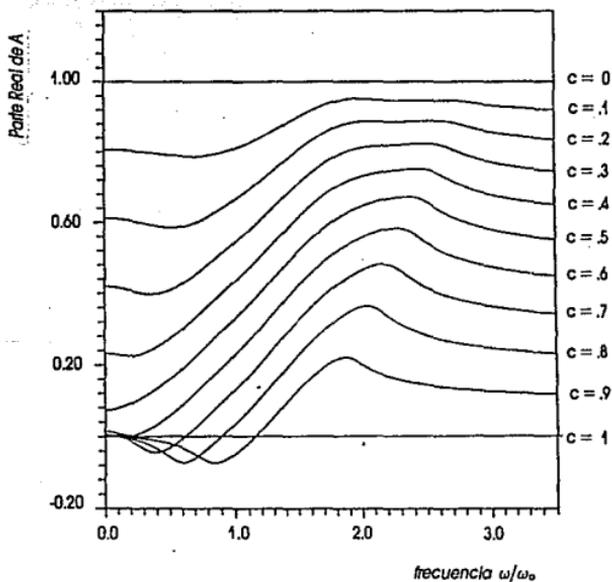


FIG. (5.6)
PARTE REAL DE LA
CONSTANTE DE LA FUERZA
VS. LA FRECUENCIA PARA
DESORDEN EN DOS
DIRECCIONES



2. Por lo que toca a la gráfica de la figura (5.6) $Re[A]$ vs. ω y c para desorden en dos direcciones se tiene algo semejante, es decir también se observa que $Re[A]$ aumenta a altas frecuencias, con lo cual el ancho de banda en la densidad de estados disminuye, efecto que se verifica en la figura (5.4).

Particularmente para concentraciones altas de defectos aparece un aumento drástico en $Re[A]$ y en el caso de $c = 1$ que como ya se dijo se tienen átomos aislados y corresponde a una disminución total en el ancho de banda.

3. En la figura (5.5) se nota una constante de fuerza negativa a $\omega \sim 2$ para ser igual a .9. Esto significa que los modos propios de la red cuadrada a frecuencias mayores que la de la singularidad en $\omega = 2$ (que corresponde a propagación diagonal) no pueden ya propagarse en la red, ya que no existe suficientes enlaces verticales para ayudar a esta propagación diagonal. A partir de esta concentración el número de modos normales a frecuencias mayores que 2, disminuye rápidamente, hasta que en el límite de $c = 1$ ya no pueden existir. Nótese que el valor negativo de la parte real de A no quiere decir que se tengan "antirresortes", ya que para estos valores la parte imaginaria de A es muy grande (fig. (5.7)) y una constante de fuerza imaginaria significa un modo evanescente.
4. Observamos en la figura (5.6) que, a partir de $c \geq 6$, empiezan a aparecer valores negativos a frecuencias bajas. Al observar la figura (5.8) se descubre que ImA es pequeña, lo que quiere decir que aquí sí se tiene una situación de "antirresortes". La explicación de este hecho se encuentra al examinar la figura (5.4) en la que se nota un cambio radical del comportamiento de la densidad de estados a bajas frecuencias, a partir de $c \geq 6$. Mientras que para concentraciones menores la densidad alrededor de $\omega = 0$ es cero (es decir, se conservan las propiedades de la red bidimensional), para concentraciones mayores la densidad diverge en $\omega = 0$. Esto quiere decir que existen muchos átomos sueltos que contribuyen a esta divergencia. Esto se puede contrastar con lo que pasa en el cálculo del VCA para dos direcciones (fig. (5.3)), en donde no aparece la divergencia en $\omega = 0$, sino hasta el límite $c = 1$. Podemos concluir entonces que VCA no permite una transición de dimensionalidad (siempre se conserva la red cuadrada), mientras que el CPA predice un cambio de dimensionalidad (de dos a cero), en una concentración intermedia. Este es un resultado interesante que muestra claramente las diferencias entre los dos cálculos y la conveniencia de usar CPA para examinar los problemas de transición de dimensionalidad. Tanto el proceso ordenado (red rectangular), como el VCA son incapaces de mostrar toda la riqueza de una transición suave de dimensionalidad, mientras que el desorden simulado por CPA ya contiene información valiosa de ese fenómeno.

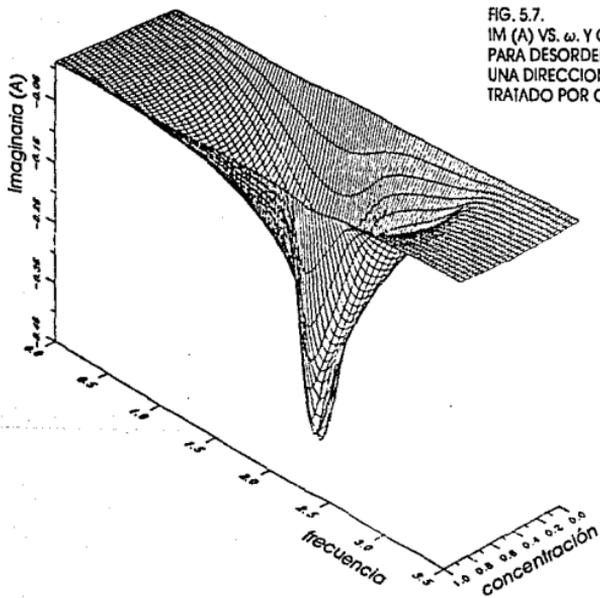


FIG. 5.7.
IM (A) VS. ω , Y C.
PARA DESORDEN EN
UNA DIRECCION.
TRATADO POR CPA

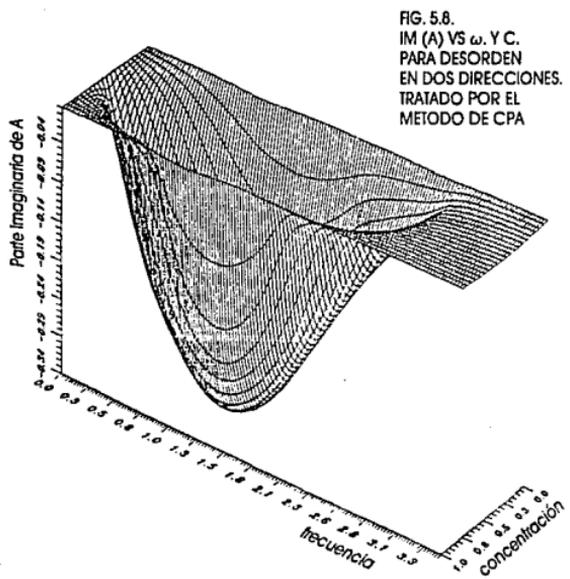


FIG. 5.8.
 IM (A) VS ω . Y C.
 PARA DESORDEN
 EN DOS DIRECCIONES.
 TRATADO POR EL
 METODO DE CPA

FIG. 5.9.
NO. DE ITERACIONES
VS. FRECUENCIA Y
CONCENTRACIONES.
PARA DESORDEN EN
UNA DIRECCION.
METODO DE CPA

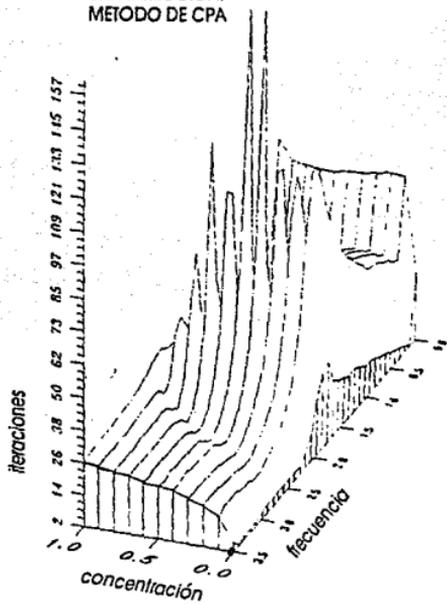
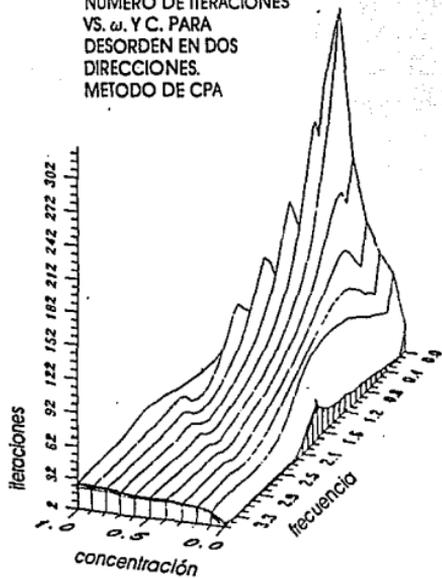


FIG. 5.10.
NUMERO DE ITERACIONES
VS. ω , Y C. PARA
DESORDEN EN DOS
DIRECCIONES.
METODO DE CPA



En relación a las gráficas de las figuras (5.7) y (5.8) donde se estudia $Im[A]$ vs. ω y c se tiene:

1. Que siempre la parte imaginaria de A es negativa, esto es explicable, si pensamos que con esto, la parte imaginaria de la autoenergía se convierte en positiva, condición que es necesaria, puesto que estamos tratando con la función de Green retardada en el plano positivo.
2. $Im[A]$ disminuye notoriamente para concentraciones de defectos y para frecuencias medias, por lo tanto la altura en los espectros fonónicos disminuiría, lo que efectivamente se comprueba al observar las figuras (5.2) y (5.4).
3. Para frecuencias bajas y concentraciones cercanas a las condiciones límites, se observa que la parte imaginaria de A es constante y casi cero, es decir se tienen casi planos. Esto es porque no aparecen las singularidades de los espectros fonónicos de las figuras (5.2) y (5.4) en estos intervalos de (ω, c) .

Del análisis de las gráficas de las figuras (5.9) y (5.10), que nos dan el comportamiento del número de iteraciones contra la frecuencia y la concentración, en el caso lineal y cuadrático respectivamente, se observa:

1. En ambas gráficas se tiene la malla cuadrada para concentración cero. Además un pico a frecuencia cero. En cambio se nota una diferencia en la localización de los máximos, aunque se puede ver que estos aparecen alrededor de $c = 0.5$ en las dos gráficas; quiere decir que los efectos del desorden son más importantes para una concentración de impurezas intermedia. Estos máximos fueron menores a 1000 en ambos casos. En otras concentraciones diferentes a la parte media se tienen curvas suaves.

5.2 Comparación del espectro Raman de sistemas reales con la densidad de estados del modelo teórico

En esta sección estamos interesados en analizar varios ejemplos de sistemas reales y comparar sus espectros Raman con los espectros fonónicos de nuestro modelo. Estos últimos ya se han discutido en la sección anterior. Sin embargo, antes de abordar este asunto nos interesa exponer dos puntos de relevancia. Primeramente se comentan algunas características preliminares de la dispersión Raman, a reserva de presentar en el Apéndice A3 una explicación teórica de este fenómeno en la aproximación de la polarizabilidad local de enlace. El segundo punto que nos interesa, es revisar algunos conceptos teóricos importantes de las estructuras de los materiales sólidos amorfos,

como son; la dimensionalidad molecular de red, las transiciones de dimensionalidad y los enlaces cruzados de cadenas y redes (*cross links*). Además se incluyen ejemplos que ilustran estos conceptos. Se destaca al sistema vítreo Si_xSe_{1-x} para la comparación de sus espectros Raman con los espectros fonónicos de nuestro modelo.

Por otro lado, tenemos por ejemplo que los vidrios calcogénidos representan al tipo de sólido semiconductor binario de gran interés teórico y tecnológico. Estos materiales son importante porque forman el elemento base, de una serie de materiales vítreos, con alta conductividad. Su aplicación directa es como electrolítico sólido para celdas electroquímicas de alta energía específica. Esto es por ejemplo, cuando el SiS_2 se combina adecuadamente con NaS_2 , surge un ión Na de alta conductividad en el vidrio a temperatura ambiente, con varios ordenes de magnitud superior al de su contraparte cristalina.

Este fenómeno es explicable a través de la relación de transporte de carga y de masa de las redes vítreas, que han sido modificadas debido a la introducción de defectos de iones alcalinos. En este sentido es esencial conocer la estructura y la nanoestructura de los vidrios binario puros, principalmente el aspecto de orden a alcance intermedio.

5.2.1 Dispersión Raman

Los primeros en conocer este fenómeno fueron C. V. Raman en la India independientemente de Landberg y Madelsthan en la URSS en el año de 1926. Descubrieron que cuando un rayo de luz monocromática incide sobre alguna substancia transparente, parte de esta luz se dispersa. El espectro de esta luz dispersada, contiene además de la longitud de onda original, líneas más débiles cuyas longitud de onda difieren de la longitud de onda del rayo incidente por cantidades constantes. Estas líneas que hoy conocemos por líneas Raman, se deben a la pérdida o ganancia de energía experimentada por los fotones como resultado de su interacción con las vibraciones moleculares de la sustancia, en la cual el rayo incidió.

El efecto Raman constituye una poderosa técnica experimental para estudiar las excitaciones vibracionales de las moléculas; y consecuentemente de las estructuras moleculares. Esto es, por medio de esta técnica es posible conocer los modos rotacionales y vibracionales del material en estudio. En el espectro Raman de un sólido, el ancho de banda se relaciona al grado de desorden del material mientras que los picos son característicos del grado de cristalización de éste.

El estudio de las cuasipartículas (en este caso vibrones y fonones) frecuentemente se realiza en forma indirecta, por medio de la observación de resonancia en los procesos

de dispersión. Esto cuando la frecuencia de resonancia es del orden de la frecuencia de la cuasipartícula. En los materiales amorfos el espectro Raman de primer orden corresponde casi a la densidad de estados de un fonón, como se muestra en el Apéndice A3.

Este método de dispersión también se usa para conocer la dependencia del ancho de banda con la temperatura y la frecuencia, así como los cambios de éstas con los efectos de dopaje; además para estudiar la relación de los modos locales de inducción y los modos vibracionales con los efectos producidos por las aleaciones.

5.2.2 Sólidos moleculares

Dentro de los sólidos amorfos podemos distinguir a los sólidos moleculares, que se caracterizan porque se pueden representar mediante un arreglo de sitios y enlaces. Este arreglo es una unidad molecular conocida como gráfica simplificada "*simplicial graph*," concepto parecido al de la celda unitaria de los cristales, sólo que ahora se aplica a corto alcance^[23].

En los sólidos moleculares estas estructuras están equilibradas por la coexistencia de fuerzas fuertes, principalmente del tipo covalente y fuerzas débiles, principalmente de tipo Van der Waals. Ejemplos de estos sólidos amorfos, los tenemos en los vidrios calcógenos, que son compuestos que contienen elementos químicos de la sexta columna de la tabla periódica tales como el selenio, el telurio y el azufre.

Los sólidos moleculares se pueden clasificar en distintos tipos, si definimos la dimensionalidad de red^[23] como el número de grados de libertad hacia donde crece la unidad molecular. Por ejemplo, la unidad molecular en el azufre rómbico S_8 que consiste en un conjunto de anillos desconectados de ocho átomos que entre sí tienen coordinación dos, es igual a cero, puesto que la unidad molecular no se extiende macroscópicamente en alguna dirección (fig. (5.11)).

Los polímeros y las moléculas orgánicas así como sus correspondientes componentes cristalinas, son un caso típico de dimensionalidad de red igual a uno. En ambos ejemplos encontramos la unidad estructural fácilmente identificable. El cristal de selenio (Se)₈ forma una cadena (Se-Se-Se-Se-...) que se extiende indefinidamente en una dirección, por lo tanto su dimensionalidad de red es igual a uno. En este caso cada cadena es del tipo helicoidal embobinado, con tres átomos en cada hélice y de coordinación dos. El As_2Se_3 es un ejemplo de sólido molecular de dimensionalidad de red igual a dos, ya que tiene una estructura del tipo panal decorado de dos dimensiones con enlaces covalentes.

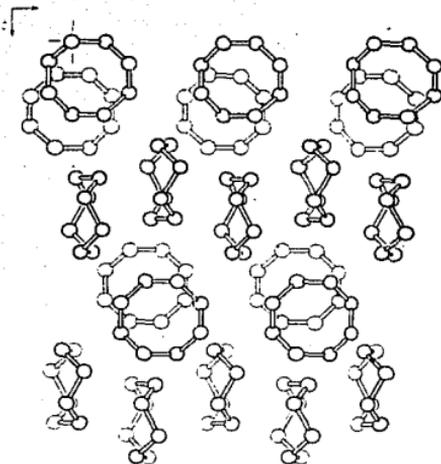
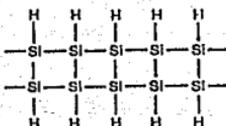


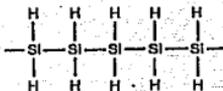
Figura 5.11. Estructura del azufre cristalino, donde se tiene un conjunto extenso de anillos desconectados de 8 átomos por lo cual se clasifica con dimensión molecular igual a cero.

En el selenio amorfo se tiene la idea de que es un sólido molecular cuya estructura crece en una dirección, aunque pueden encontrarse eventualmente pequeños anillos del tipo (Se)₈. El vidrio de As₂S₃ y el grafito son dos ejemplos de bidimensionalidad molecular de red, donde generalmente tenemos triple coordinación, característico de dimensionalidad doble. Los polímeros orgánicos simples también presentan esta dimensionalidad. En las figuras (5.12a) y (5.12b) se muestran las representaciones esquemáticas de la pristina (SiH)_N y del polisilano, (SiH₂)_N [24], que son ejemplos de polímeros de dimensionalidad molecular doble. De dimensionalidad de red tres se puede mencionar al Ge, cuya estructura molecular crece en las tres direcciones. También podemos obtener sistemas de redes moleculares triples, si se introduce algún elemento de la cuarta columna de la tabla periódica como el Ge, dentro de las redes moleculares de una y dos dimensiones como las que se han mencionado.

Este tipo de combinaciones químicas se establecen por medio de los llamados "cross links" [23]. En la figura (5.13) se presenta un dibujo que ilustra este concepto, donde cadenas lineales se unen eventualmente por medio de estos "cross links", para formar una estructura de red de dimensionalidad más alta. Esencialmente lo que se ha realizado con la introducción de un elemento extra dentro de estas cadenas poliméricas, es una transición de dimensionalidad molecular de red de una y dos dimensiones a tres. Otro ejemplo de cambio de dimensionalidad es en una polimerización, como la que ocurre en la formación del sólido amorfo de As₂S₃.



(a)



(b)

Figura 5.12. Representaciones esquemáticas de a) $(\text{SiH}_2)_N$ y de b) $(\text{SiH})_N$. En ambos casos se tiene dimensionalidad molecular doble.

Este caso se puede entender que básicamente se realiza una transición del modelo de moléculas duras esféricas de Bernal empaquetadas continua y aleatoriamente (rcp), al modelo de Zachariassen de redes aleatorias continuas^[23] (crn). Es decir, es una transición de dimensionalidad de red molecular igual a cero a igual a dos. Estas transiciones no siguen estrictamente una secuencia entera sino que la variabilidad en las concentraciones de los elementos de la composición química nos proporciona la posibilidad de considerar valores intermedios de dimensionalidad molecular de red.

En el problema que nos atañe, se tiene una transición de una a dos dimensiones, si consideramos que en nuestro modelo se han ido agregando enlaces al azar en las cadenas lineales paralelas hasta tener la red cuadrada perfecta como caso límite, o bien, alternativamente, si se considera que se han suprimido enlaces verticales al azar de la red cuadrada hasta quedarse con las cadenas lineales, se tiene una transición de dos a una dimensiones. En ambos casos se pasa por situaciones de dimensionalidad intermedia.

En los párrafos anteriores hemos mencionado a la pristina y al polisilano $(\text{SiH})_N$ y $(\text{SiH}_2)_N$ respectivamente, como ejemplos de sólidos moleculares amorfos de dimensionalidad de red igual a dos. Los espectros Raman de estos materiales nos sirven para conocer los modos vibracionales y las intensidades de estos modos, en función de la oxidación de la muestra. Además se pueden identificar los modos de estiramiento (*stretching*) y de desdoblamiento, (*bending*) comparándolos con los modos de sus respec-

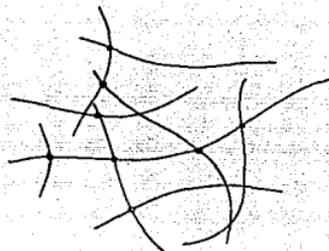


Figura 5.13. Dibujo que muestra cadenas lineales que se unen eventualmente por medio de los "cross links", formando redes bidimensionales.

tivos silicatos amorfos hidrogenados.

Sin embargo, la alta oxidación de estos materiales, nos impide comparar su espectro Raman con los espectros fonónicos obtenidos de nuestro modelo. Esto debido a que la alta intensidad de oxidación produce una polarización también alta y la comparación del espectro Raman con la densidad de estados resulta inadecuada.

Hemos seleccionado al sistema amorfo $(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})\text{S}_2$ [25], con el fin de destacar algunas características cualitativas de su espectro Raman, en comparación con los espectros fonónicos de nuestro modelo. Las propiedades físicas y las aplicaciones tecnológicas de este tipo de materiales son interesantes y se comentan algunas a continuación.

Se han realizado estudios para conocer la relación de la sustitución isoelectrónica de estos semiconductores sólidos amorfos con sus propiedades electrónicas. Uno de los usos más frecuentes de esta técnica de sustitución isoelectrónica es estudiar la estructura atómica de algunas redes vítreas vía espectroscopía Raman. Estos espectros Raman han evidenciado un orden a corto y medio alcance en este tipo de calcogénidos, (SiS_2) y (SiSe_2) ; particularmente en los vidrios de (SiS_2) cuya estructura molecular consiste de cadenas lineales orientadas al azar con vértices tetraédricos compartidos. En este caso se puede considerar que, con una renormalización adecuada, la estructura estaría formada de redes moleculares que se interrumpen eventualmente. Nos interesa resaltar la forma tan semejante de los espectros Raman de estos materiales con los espectros

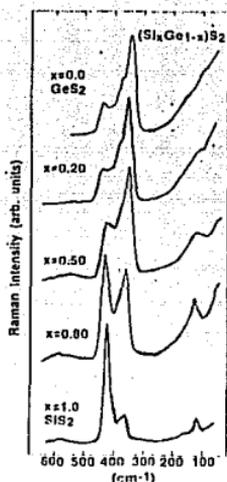


Figura 5.14. Espectros Raman de los vidrios $(Si_xGe_{1-x})S_2$

fonónicos de nuestro modelo teórico.

La figura (5.14) muestra el espectro Raman del sistema $(Si_xGe_{1-x})S_2$ a temperatura ambiente. En este espectro se pueden notar principalmente dos líneas; la primera llamada línea del modo bitetraédrico; asociada al estiramiento simétrico de los cuatro átomos calcogénidos extremos, que se encuentran dentro de la unidad bitetraédrica del $Si_2(Se_{1/2})_3$. Esta línea es consecuencia del orden a medio alcance característico de este material. La otra línea importante es la conocida como "companion line", relacionada con la sustitución isoelectrónica de germanio por silicio. Estas líneas se observan también en los espectros fonónicos que tenemos en nuestro modelo.

Los vidrios calcógenos con germanio, por ejemplo Ge_x y Si_{1-x} , proveen un ejemplo sencillo de un sistema donde existe un cambio de la dimensionalidad como función de la concentración de germanio. Los átomos calcógenos forman cadenas lineales y tal vez anillos, así que la dimensionalidad del sólido se encuentra cercana a uno (fig. (5.15a)). Al agregar átomos tetraédricos en estas estructuras se presentan "cross links" entre las cadenas, (tal como se ilustra en la figura (5.15b)) con lo que la dimensionalidad del sólido crece.

Desafortunadamente, este proceso no es muy claro en este tipo de sólidos, debido

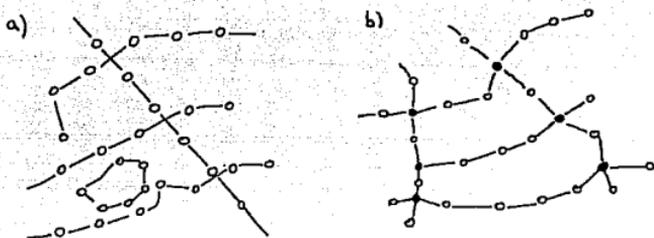


Figura 5.15. a) Esquema de un sólido amorfo calcógeno formado de cadenas y anillos unidos por fuerzas débiles de Van der Waals. b) Al agregar un átomo tetraédrico se cambia la dimensionalidad por medio de "cross links".

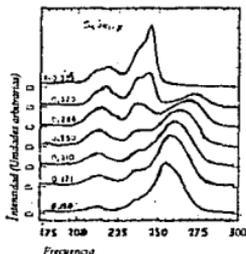


Figura 5.16. Espectros Raman del $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ para $x < 0.33$.

a que los átomos de germanio presentan una tendencia a aglomerarse y los espectros vibracionales son bastante complicados, detectándose picos provenientes de enlaces Ge-Ge, Ge-S y S-S lo cual hace difícil el análisis.

Un sistema menos complicado es el $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ ^[26], ya que a bajas concentraciones de silicio (por debajo de la estequiometría $x = 1/3$) prácticamente no se detectan enlaces Si-Si. En la figura (5.16) se muestra el espectro Raman de este compuesto para concentraciones por debajo de la estequiometría. Estos espectros fueron extraídos de los artículos de S. Susman, R. W. Johnson, D.L. Price, and K.J. Volin^[26] (*Intermediate Range order in $(\text{Si}_x\text{Se}_{1-x})$ glasses*) y el de James E. Griffiths^[27] (*cross linked chain-cluster model for low dimensional $(\text{Si}_x\text{Se}_{1-x})$ inorganic polymer glasses*).

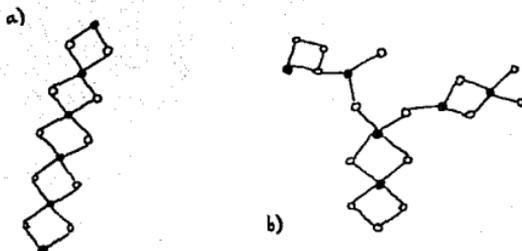


Figura 5.17. a) Cadenas de tetraedros en el compuesto estequiométrico SiSe_x . b) Bifurcación ocasional de las cadenas en el mismo compuesto.

El pico a $\omega = 255 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye al enlace Se-Se formando cadenas lineales. Obsérvese que para $x = 0.120$, el espectro es parecido al espectro fonónico de una cadena lineal. Este pico se recorre a frecuencias más altas cuando x crece, debido a que empiezan a afectarlo enlaces Si-Se. Un nuevo pico aparece alrededor de 230 cm^{-1} que se identifica con las vibraciones Si-Se. Es importante notar el pico a 240 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones Si-Se en tetraedros que comparten una arista. Es debido a esta estructura en el espectro que el compuesto estequiométrico está formado por cadenas de tetraedros que comparten aristas (fig. (5.17a)).

A diferencia del Ge-S, no existen indicios de enlaces Si-Si por debajo de $x = 1/3$, además esta tendencia de formar cadenas de tetraedros es la que impide formar un vidrio tridimensional como el SiO_2 . En la figura (5.17b) se muestra una posible bifurcación de cadenas que se lleva a cabo sin cambiar la estequiometría del vidrio. Este hecho nos permite afirmar que la dimensionalidad del sólido estequiométrico es mayor que uno, pero la ausencia de enlaces Si-Si previene un aumento drástico de la dimensionalidad.

En la figura (5.18) se muestran espectros Raman para concentraciones ligeramente mayores a la estequiométrica $x = 1/3$.

Obsérvese que el pico en los espectros tetraédricos de Si-Se que comparten una arista disminuye, y que aparece una característica totalmente nueva a $\omega = 203 \text{ cm}^{-1}$ para $x > 0.369$. Este pico se asocia con enlaces Si-Si, que produce un aumento rápido de la dimensionalidad del vidrio.

En la figura (5.19) se esquematiza este cambio de dimensionalidad. Obsérvese que el espectro para $x = 0.4$ muestra bastante parecido al espectro de una red cuadrada, con lo cual podemos inferir que alrededor de $x = 0.36$ existe una transición de dimensionalidad

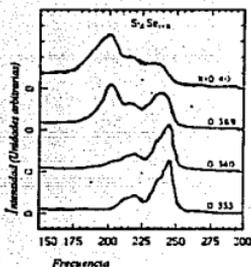


Figura 5.18. Espectro Raman del $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ con $x > 0.33$

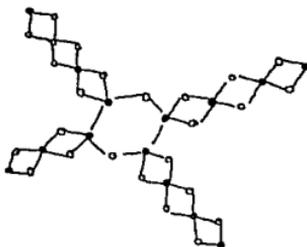


Figura 5.19. Modelo de un "cross link" entre cadenas tetrahédricas para el compuesto $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ con $x > 1/3$. La existencia de enlaces Si-Si hace posible esta configuración, que cambia la dimensionalidad del vidrio, haciéndola más cercana a dos, en forma similar a la expuesta en la fig. (5.15).

parecida a la estudiada en nuestro modelo teórico.

Otro hecho experimental que apoya nuestro modelo teórico es el comportamiento de los puntos de amplitud media para los modos colectivos de baja frecuencia (figura (5.16)),^[27] que se comportan como la raíz cuadrada de la concentración en concordancia con las predicciones de nuestro cálculo para desorden en una dirección (fig.5.2).

Este es el modelo estructural para el $\text{Si}_x\text{Se}_{1-x}$ conocido como (*the cross linked chain-cluster model*) propuesto por James E. Griffiths en el artículo ya mencionado antes.

CONCLUSIONES

En esta tesis se ha propuesto un modelo teórico para estudiar una red bidimensional con desorden no aleatorio y aleatorio en las constantes de la fuerza. El hamiltoniano que se usó, fue el de Born, resultado de algunas aproximaciones, tales como la aproximación adiabática, la aproximación armónica y la aproximación a primeros vecinos.

El método de las funciones de Green resultó una herramienta valiosísima en el cálculo de los espectros fonónicos para los dos casos de desorden; puesto que el teorema de la densidad espectral nos proporciona una relación matemática de estas funciones con la densidad de estados. La ecuación de Dyson fue otro de los instrumentos que significó de gran ayuda, ya que nos proporcionó la función de Green del sistema perturbado, (sistema desordenado) en términos del sistema perfecto u ordenado, en este caso fue la red cuadrada.

De carácter introductorio fue el estudio de la red rectangular, que representa, el caso de desorden no aleatorio. Esta red se construyó eliminando enlaces en forma ordenada en la red cuadrada, es decir, cada n veces se eliminaba un enlace vertical, de tal manera que los elementos de esta nueva red fueron pequeños rectángulos. Para el caso $n = 1$, por ejemplo se tenía una red con elementos cuyo lado horizontal fue el doble del lado vertical, Se encontraron fórmulas de recurrencia para la constante de la fuerza, que nos sirvieron para escribir la relación de dispersión y calcular la función de Green para esta red. Esta función resultó ser una modificación de la función de Green para la red cuadrada, pero incluye nuevas constantes de la fuerza renormalizadas.

Se obtuvieron espectros fonónicos para distintos casos de redes rectangulares ($n = 1, n = 2, n = 3, n = 10$ y $n = 50$); donde n fue el número de enlaces eliminados de la red cuadrada. Los casos de $n = 0$ y de n tendiendo al infinito, que corresponden a las condiciones límites de la red cuadrada y de la cadena lineal se satisficieron con exactitud. Para los casos intermedios se obtuvo espectros con n picos. Esto fue porque los elementos horizontales de la red rectangular equivalen a tener cadenas lineales finitas de n masas. El resultado más interesante en el estudio de la red rectangular se obtuvo en el hecho de que, aunque el número de enlaces verticales tienda a cero, los modos a bajas frecuencias mantienen el carácter bidimensional y el paso a la unidimensionalidad no se logra sino exactamente en el límite infinito.

Para el caso de desorden aleatorio, el modelo propuso que la eliminación de enlaces de la red cuadrada se aplicara al azar. Esto implicó un problema de muchos cuerpos, que nos condujo a elegir la teoría de campo medio, específicamente, las técnicas de Aproximación de un Solo Sitio del VCA y CPA.

Se realizó un estudio comparativo de estas técnicas para desorden aleatorio, en una sola dirección y en las dos direcciones a través de los espectros fonónicos obtenidos de estas técnicas. Esto se pudo realizar manipulando la ecuación de Dyson, para obtener la función de Green adecuada para cada caso. En el caso del CPA, se obtuvo un grupo de ecuaciones acopladas que involucraron la función de Green del sistema perfecto, la función de Green del sistema real, y la constante de fuerza A del medio efectivo.

Esto implicó calcular el valor de A en forma autoconsistente lo que naturalmente se resolvió a través de un cálculo numérico, que arrojó una precisión en la convergencia de $1/10^5$. En el cálculo numérico se tomaron 100 puntos en un intervalo de frecuencia de cero a 3.5.

Tanto en CPA y VCA se verificaron plenamente las condiciones límites; es decir, para desorden en una dirección y cuando la eliminación de enlaces tendió al infinito, se recobró el espectro fonónico de la cadena lineal ordenada y cuando la eliminación de enlaces fue cero, se tuvo el espectro de la red cuadrada. En el caso de desorden en dos direcciones también se confirmó el espectro fonónico de la red cuadrada cuando la eliminación de enlaces tendió a cero, cuando tendió al infinito se obtuvo una curva muy diferente al espectro de la red cuadrada, que significó tener átomos aislados.

Para desorden en una dirección se pudo apreciar notablemente los espectros fonónicos de los casos de dimensionalidad intermedia. Puesto que al suprimir enlaces en una dirección, se originó el tránsito de dos dimensiones a una dimensión en forma suave. Estos espectros mostraron la evolución paulatina de los picos de la red cuadrada al pico de la cadena lineal, como se discute en el Capítulo cinco.

Se encontró que la técnica del VCA siempre conserva el carácter bidimensional, como lo muestran los espectros fonónicos, cuando se estudio el desorden en una dirección, en cambio se vio que el desorden simulado por la técnica del CPA predice un cambio en la dimensionalidad, ya desde una concentración intermedia de enlaces eliminados al azar. Es por esto que se puede concluir, que es más conveniente usar CPA para examinar problemas de transición de dimensionalidad.

Teóricamente se demostró con ayuda de los diagramas de interacción (Apéndice A3) que el CPA, es una técnica más poderosa que VCA en el estudio del desorden. Estos diagramas se obtuvieron a partir de la ecuación de Dyson. Se observó que estas técnicas esencialmente consisten en sumar al infinito en forma exacta, determinados tipos de términos de esta ecuación. De hecho se mostró que los términos de interacción cruzada son los únicos que excluye CPA. En cambio se vio que VCA considera sólo los eventos de dispersión múltiple estadísticamente independientes.

En este trabajo se han manejado conceptos interesantes de la física teórica, como

son: el desorden aleatorio y la transición de la dimensionalidad, específicamente nos interesó la relación $\rho \approx \omega^{d-1}$, donde d es la dimensión, que nos proporciona una relación que nos conecta la dimensionalidad con propiedades físicas, como son la densidad de estados ρ y la frecuencia ω . Sin embargo, no se perdió de vista la aplicabilidad directa del modelo en estructuras moleculares reales. Elegimos al sistema vítreo $\text{Si}_2\text{Se}_{1-x}$. Como el sistema real, al cual podemos aplicar nuestro modelo. Esto se realizó a través de comparar los espectros Raman de estos polímeros con los espectros fonónicos de nuestro modelo. La concentración x en este sistema molecular correspondió a la concentración de defectos de nuestro modelo representados por la eliminación de enlaces. Se encontró entonces que dichos espectros presentaron formas y comportamientos muy semejantes, y que las condiciones límites también coincidieron. Con lo cual se puede concluir que el modelo de red de dimensión intermedia, formado de cadenas lineales enlazadas eventualmente por medio de los *cross links*, puede aproximarse a la estructura molecular de este material.

Obviamente el sistema real es mucho más complicado que este modelo sencillo presentado aquí, pues debían también existir efectos de desorden en las masas. Pero es sorprendente el grado de concordancia cualitativa entre la teoría y el experimento.

En resumen concluimos que nuestro modelo puede proporcionar una idea simple pero esencial, al diseño de modelos teóricos aplicados a estructuras moleculares reales. No obstante, pensamos que para lograr una concordancia cuantitativa, se tiene que modelar el sistema específico con su estructura exacta, sin una red cristalina de base. Esto escapa a nuestros propósitos, ya que el esfuerzo computacional del CPA sería enorme y el resultado no aportaría nueva física al modelo. Sin embargo, podemos concluir que nuestro modelo representa la simplificación más adecuada al problema de transición de dimensionalidad en sólidos.

Por otro lado apreciamos que la metodología seguida aquí puede aportar algunos lineamientos importantes en el estudio del desorden en general.

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS APROXIMACIONES DE UN SOLO SITIO A TRAVÉS DE UNA TÉCNICA DIAGRAMÁTICA

Con el fin de tener una idea más clara del tipo de aproximaciones usadas para el estudio del desorden, es conveniente visualizarlas por medio de técnicas diagramáticas^[6]. Hemos elegido la que discuten en su artículo R.J. Elliott, J.A. Krumhansl y P. L. Leath^[7], basados a su vez en artículos precedentes de Leath^[28,29], J.S. Langer^[30] y de R.J. Elliott, D.N. Taylor^[31].

La ecuación de Dyson se puede desarrollar en términos crecientes de potencias de la perturbación, y entonces cada término de la expansión se puede representar con un proceso de dispersión diferente. Lo que nos proponemos en esta sección es caracterizar el tipo de proceso de dispersión con diagramas. Entonces la aproximación usada (VCA, ATA, o CPA), se puede identificar con los términos de la suma de la expansión de Dyson que se han escogido en cada caso. Consecuentemente sabremos los tipos de interacción que serán considerados en cada aproximación.

Los resultados para la función de Green y para la autoenergía del VCA y del CPA obtenidos en los capítulos anteriores, se comparan con las se obtienen con la ayuda de esta técnica de diagramas. Se comprueba entonces que coinciden. Tanto en esta técnica como en los métodos de aproximación de un solo sitio, se han realizado sumas infinitas y exactas, aunque parciales.

Reescribimos primeramente la ecuación de Dyson expandida. De la ecuación (3.7) tenemos,

$$G = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots, \quad (A1.1)$$

o bien, explícitamente para cada elemento de matriz,

$$\begin{aligned} \langle n|G|m \rangle = G(n, m) &= G_0(n, m) + \sum_{\ell} G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, m) + \\ &+ \sum_{\ell} \sum_{\ell'} G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, \ell') V_{\ell'} G_0(\ell', m) + \dots \end{aligned} \quad (A1.2)$$

La representación diagramática correspondiente a esta expresión debe contener todos los eventos posibles de dispersión. Hasta cuarto orden todos los diagramas que se tienen son como en la figura (A1.1).

La forma de leer estos diagramas es como sigue:

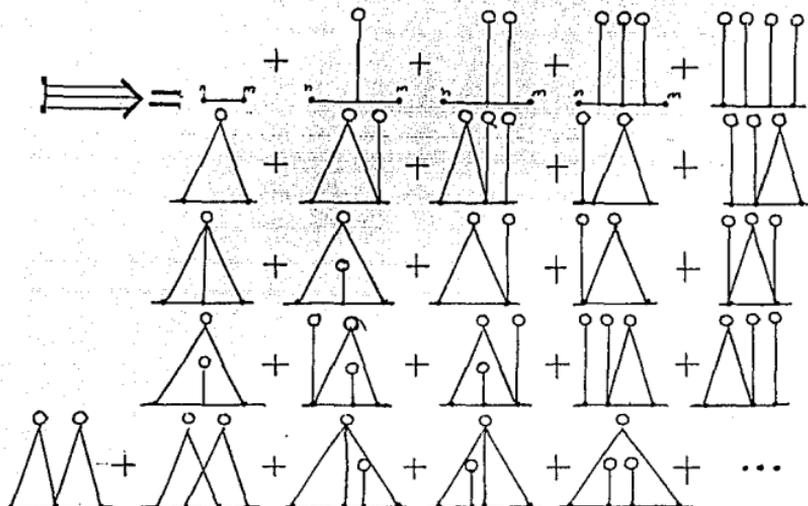
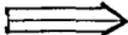


Figura A1.1. Diagramas posibles en la ecuación de Dyson hasta cuarto orden.

El propagador real, desde el sitio n al sitio m ; es decir, la función $G(n, m)$ esta representada por:



El primer diagrama del segundo miembro del esquema de la figura (A1.1) que corresponde a $G_0(n, m)$, no tiene ninguna dispersión, es decir, el propagador viaja libremente del sitio n al sitio m .

En el segundo diagrama ya se tiene una dispersión única debida al potencial V_ℓ en el sitio ℓ y representada por un círculo en el diagrama. Aquí el propagador viaja del sitio n al sitio ℓ donde se dispersa por la presencia de V_ℓ . Los demas diagramas que aparecen en el primer renglón de esta figura, representan interacciones de este tipo, esto es, interacciones en las cuales el propagador va viajando de un sitio ℓ a otro diferente ℓ' , siendo afectado en cada sitio por un potencial distinto $V_{\ell'}$.

Además existe la posibilidad de dispersion múltiple por el mismo sitio, tal es el caso de diagramas del tipo de la figura (A1.2).

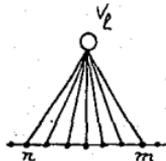


Figura A1.2. Tipo de diagramas de dispersión múltiple.

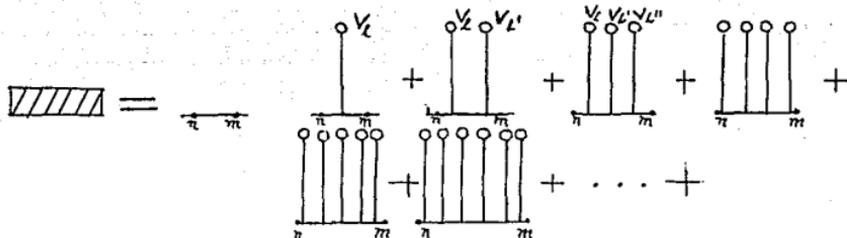


Figura A1.3. Tipos de diagramas que se consideran en VCA.

Probaremos que para VCA los tipos de diagramas que se toman en cuenta, son como los mostrados en la figura (A1.3).

Este caso equivale a la aproximación cinemática en teoría de dispersiones, es decir, no se toma en cuenta la interacción dinámica de las partículas dispersadas, sino que los eventos de dispersión múltiple se toman estadísticamente independientes.

Procedemos a sumar los términos de la ecuación (A1.2), que estén representados por los diagramas de la figura (A1.3), que son los que contribuyen al VCA; en consideración a esto, la ecuación de Dyson (A1.2) se reducen a:

$$\begin{aligned}
 G = G_0(n, m) + \sum_{\ell} G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, m) + \sum_{\ell} \sum_{\ell'} G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, \ell') V_{\ell'} G_0(\ell', m) + \\
 + \sum_{\ell} \sum_{\ell'} \sum_{\ell''} G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, \ell') V_{\ell'} G_0(\ell', \ell'') V_{\ell''} G_0(\ell'', m) + \dots, \quad (A1.3)
 \end{aligned}$$

esta expresión se factoriza y se tiene que,

$$G = G_0(n, m) + \sum_{\ell} G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, m) + \sum_{\ell'} G_0(\ell, \ell') V_{\ell'} G_0(\ell', m) +$$

$$+ \sum_{\ell'} \sum_{\ell''} G_0(\ell, \ell') V_{\ell'} G_0(\ell \ell', \ell'') V_{\ell''} G_0(\ell'', m) + \dots, \quad (A1.4)$$

por tanto

$$\mathcal{G}(n, m) = G_0(n, m) + \sum_{\ell} G_0(n, \ell) V_{\ell} \mathcal{G}(\ell, m), \quad (A1.5)$$

pero ya que las V_{ℓ} son independientes del sitio ℓ y todas iguales a Δ en c sitios perturbados, tenemos,

$$\mathcal{G}(n, m) = G_0(n, m) + c\Delta \sum_{\ell} G_0(n, \ell) \mathcal{G}(\ell, m), \quad (A1.6)$$

donde la notación primada significa tomar sólo aquellos sitios ℓ con defectos. En forma matricial (A1.6) es;

$$\mathcal{G} = G_0 + c\Delta G_0 \mathcal{G}, \quad (A1.7)$$

que es precisamente la expresión para VCA dada por la ecuación(3.24), entonces,

$$G_{VCA} \equiv \mathcal{G} = G_0 + G_0 \Sigma \mathcal{G}, \quad (A1.8)$$

donde,

$$\Sigma = c\Delta, \quad (A1.9)$$

que es el resultado que se quería demostrar.

Por lo tanto podemos definir un nuevo propagador \mathcal{G} , dado por la expresión (A1.8) con esta autoenergía Σ (ecuación (A1.9)); donde se han considerado únicamente interacciones en las que existe un potencial distinto para cada sitio. Este nuevo propagador lo hemos representado por una barra horizontal con líneas intermedias verticales, tal como se observa en la figura (A1.3).

En el caso de la aproximación de ATA, los diagramas que se proponen son del tipo expuesto en la fig. (A1.4). En este esquema los diagramas que se consideran representan interacciones múltiples en el mismo sitio.

De estos diagramas para ATA vemos que en la ecuación de Dyson (A1.2), debemos considerar solo términos en V_{ℓ} con la misma ℓ , es decir;

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(n, m) = G_0(n, m) + \sum_{\ell} [G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, m) + G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, m) + \\ + G_0(n, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, \ell) V_{\ell} G_0(\ell, m) + \dots], \end{aligned} \quad (A1.10)$$

entonces,

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(n, m) = G_0(n, m) + \sum_{\ell} G_0(n, \ell) [V_{\ell} + V_{\ell}^2 G_0(0) + \\ + V_{\ell}^3 G_0(0)^2 + V_{\ell}^4 G_0(0)^3 + \dots] G_0(\ell, m), \end{aligned} \quad (A1.11)$$

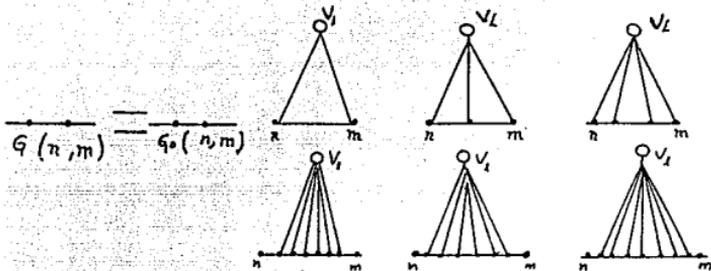


Figura A1.4: Diagramas que representan términos en la ecuación de Dyson que contribuyen a $\Delta T A$.

o bien,

$$\mathbf{G} = G_0(n, m) + (1/G_0(0)) \left(\sum_{\ell} G_0(n, \ell) [V_{\ell} G_0(0) + V_{\ell}^2 G_0(0)^2 + V_{\ell}^3 G_0(0)^3 + \dots] G_0(\ell, m) \right), \quad (A1.12)$$

donde,

$$G_0(0) = G_0(\ell, \ell), \quad (A1.13)$$

esto es,

$$\mathbf{G} = (1/G_0(0)) \left(\sum_{j=1}^{\infty} G_0(n, \ell) \sum_{\ell} [V_{\ell} G_0(0)]^j G_0(n, \ell) \right) + G_0(n, m), \quad (A1.14)$$

si realizamos la suma infinita sobre j , se tiene,

$$\mathbf{G}(n, m) = G_0(n, m) + \sum_{\ell} G_0(n, \ell) V_{\ell} [1 - V_{\ell} G_0(0)]^{-1} G_0(\ell, m), \quad (A.15)$$

esta ecuación en forma matricial es,

$$\mathbf{G} = G_0 + G_0 < T > G_0, \quad (A1.16)$$

donde T es la matriz de dispersión, que vale cero en los sitios sin defecto y vale,

$$t = \Delta / (1 - \Delta G_0(0)), \quad (A1.17)$$

en sitios con defecto, de manera que,

$$< T > = ct = \frac{c\Delta}{1 - \Delta G_0(0)}, \quad (A1.18)$$

pero de la ecuación (3.9) sabemos que,

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G, \quad (A1.19)$$

por lo tanto, de esta última expresión y de la expresión (A1.16) tenemos que,

$$\Sigma = T G_0 G^{-1}, \quad (A1.20)$$

si consideramos nuevamente (A1.16) para G^{-1} , esta expresión nos queda

$$\Sigma = \langle T \rangle (1 + \langle T \rangle G_0(0))^{-1}, \quad (A1.21)$$

si ahora tomamos el valor de $\langle T \rangle$ de la ecuación (A1.18) tenemos finalmente,

$$\Sigma = ct / (1 + ct G_0(0)) = c\Delta / [1 - (1 - c)\Delta G_0(0)], \quad (A1.22)$$

que es la autoenergía de ATA, (ecuaciones de R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath^[7]).

En consecuencia, podemos afirmar que esta aproximación es mejor que VCA. Esta última proporciona buenos resultados en el caso de pequeñas perturbaciones. Sin embargo, ATA^[21] toma en cuenta términos más complejos, los que corresponden a interacciones repetidas en un sitio. La condición que se pide, es que la concentración de defectos sea baja, de tal manera que se puedan despreciar los efectos de conglomerados (clusters).

Para el CPA se propone que la expansión de Dyson (A1.2) debe estar representada por los diagramas de la figura (A1.5).

Estos diagramas son del mismo tipo que los de ATA, pero con un nuevo propagador, esta vez, el definido por G en la ecuación (A1.8). En la figura (A1.5) se ha dibujado este nuevo propagador como una barra horizontal con líneas verticales.

Cada diagrama dibujado con este nuevo propagador incluye un número infinito de diagramas, que son la combinación de los diagramas del nuevo propagador con los diagramas de interacción de un solo sitio que vimos para ATA. Por ejemplo, el tercer diagrama queda desglosado según se puede apreciar en la figura (A1.6).

Por lo tanto tenemos que la autoenergía para el CPA debe ser,

$$\Sigma = \Delta / (1 - (1 - c)\Delta G), \quad (A1.23)$$

donde el propagador G viene dado por la ecuación (A1.8), esto es,

$$\Sigma = c\Delta / (1 - (1 - c)\Delta G / (1 + \Sigma G)), \quad (A.24)$$

o bien,

$$\Sigma(1 - (\Delta - \Sigma)G_0) + c\Delta \Sigma G_0 = c\Delta + c\Delta V \Sigma G_0, \quad (A1.25)$$

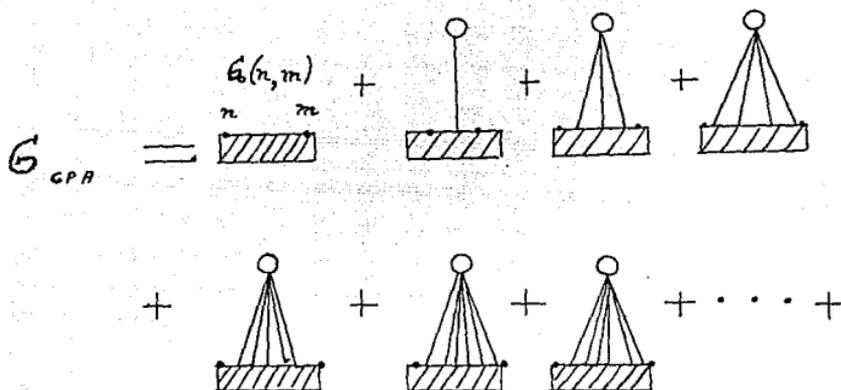


Figura A1.5. Diagramas que representan las interacciones, que se toman en cuenta en CPA donde el nuevo propagador es el definido en la ecuación (A1.8), y está representado por la barra horizontal.

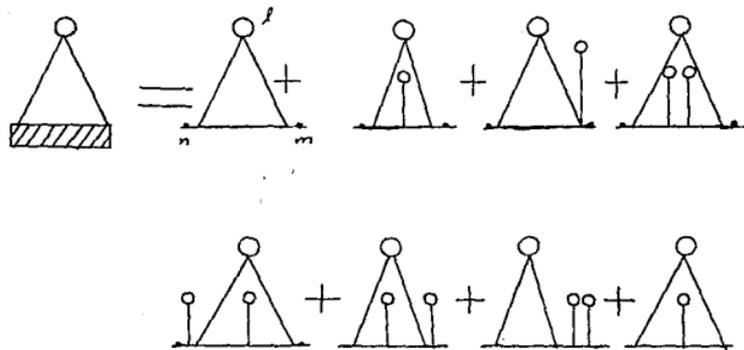


Figura A1.6. Desglose del tercer diagrama de CPA.

pero ya que,

$$G_0 = G = \frac{g}{1 + \Sigma G} \quad (A1.26)$$

finalmente tenemos que,

$$\Sigma = c\Delta / (1 - (\Delta - \Sigma)G_0) \quad (A1.27)$$

que es la autoenergía del CPA, necesariamente autoconsistente y congruente con la

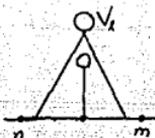


Figura A1.7. Ejemplo de diagrama de interacciones anidadas que sí incluye el CPA.

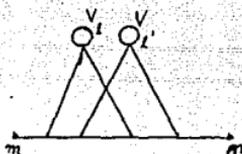


Figura A1.8. Diagrama cruzado de orden más bajo, no tomado en cuenta por CPA.

expresión que teníamos en (4.25).

Se puede observar que el CPA considera muchos más diagramas que en las anteriores aproximaciones. Particularmente, se tiene, que se considera otros tipos de diagramas, como el que se dibuja en la figura (A1.7), es decir, el CPA incluye diagramas anidados.

De hecho se puede observar que hasta la aproximación de tercer orden el CPA es exacto, puesto que de los 24 diagramas posibles dibujados en la figura (A1.1); sólo se desprecia uno de cuarto orden, que involucra interacciones repetitivas cruzadas. Este tipo de interacciones son las que no se permiten en el CPA, puesto que contradicen la condición de dispersión cero para el medio efectivo. La figura (A1.8) nos muestra el diagrama en cuestión.

A P E N D I C E A 2

DERIVACIÓN DE LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO DE LAS FUNCIONES DE GREEN PARA FONONES EN TÉRMINOS DE LOS OPERADORES DE MOMENTO Y DESPLAZAMIENTO \hat{p} Y \hat{U}

Si consideramos en general, A y B dos operadores de Heisenberg y calculamos la derivada de la función de Green retardada (1.7), tenemos,

$$i\hbar(\delta/\delta t)G_r = i\hbar(\partial/\partial t)(\Theta(t-t') \langle [A, B] \rangle) \quad (A2.1)$$

$$= 2\pi\delta(t) \langle [A, B] \rangle + \Theta(t-t')(\partial/\partial t)(AB - BA) \quad (A2.2)$$

$$= 2\pi\delta(t) \langle [A, B] \rangle + \Theta(t-t')A(\partial/\partial t)B + \Theta(t-t')(\partial/\partial t)(A)B - \Theta(t-t')B(\partial/\partial t)A - \Theta(t-t')(\partial B/\partial t)A. \quad (A2.3)$$

De esta última expresión se cancelan los términos con $\partial B/\partial t$ puesto que se están calculando en $t = 0$, pero además si usamos las ecuaciones de Heisenberg tenemos,

$$i\hbar(\partial/\partial t)G_r = 2\pi\delta(t) \langle [A(t), B(0)] \rangle + \Theta(t-t')[A, \mathcal{H}] - \Theta(t-t')B[A, \mathcal{H}], \quad (A2.4)$$

donde \mathcal{H} es el hamiltoniano, entonces,

$$i\hbar(\partial/\partial t)G_r = 2\pi\delta(t) \langle [A(t), B(0)] \rangle + \Theta(t-t')[[A(t), \mathcal{H}], B(0)] \rangle, \quad (A2.5)$$

o bien

$$i\hbar(\partial/\partial t)G_r = 2\pi\delta(t) \langle [A(t), B(t)] \rangle + \langle\langle A(t), \mathcal{H}; B(0) \rangle\rangle. \quad (A2.6)$$

Esto es, obtenemos una cadena de funciones acopladas para la función de Green retardada. En particular si aplicamos este resultado a los operadores de momento y desplazamiento p y U , tenemos que si se calcula la derivada de la función de Green desplazamiento-desplazamiento retardada se tiene que,

$$\begin{aligned} i\hbar(\partial/\partial t)G_{\alpha,\alpha'}(\ell, \ell', t) &= i\hbar(\partial/\partial t) \langle\langle U(\ell, t); U_{\alpha'}(\ell', 0) \rangle\rangle \\ &= 2\pi\delta(t) \langle [U_{\alpha}(\ell), U_{\alpha'}(\ell')] \rangle + \langle\langle [U_{\alpha}(\ell, t), \mathcal{H}]; U_{\alpha'}(\ell', 0) \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (A2.7)$$

pero debido a que los desplazamientos U_{α} $U_{\alpha'}$ conmutan y tomando en cuenta las ecuaciones de Heisenberg tenemos que el segundo término queda,

$$0 + i\hbar \langle\langle p_{\alpha}(\ell, t)/M_{\alpha}(\ell); U_{\alpha'}(\ell', 0) \rangle\rangle, \quad (A2.8)$$

si calculamos nuevamente la derivada con respecto al tiempo,

$$\begin{aligned}
 i\hbar(\partial^2/\partial t^2)(G(\ell, \ell', t)) &= i\hbar(\partial/\partial t) \left(\langle\langle P_a(\ell, t)/M_a(\ell); U_a(\ell, 0) \rangle\rangle \right) = \\
 &= 2\pi\delta(t) \langle [P_a(\ell)/M_a(\ell), U_a(\ell')] \rangle + \langle\langle [P_a(\ell, t)/M_a(\ell), \mathcal{H}]; U_a(\ell', 0) \rangle\rangle. \quad (A2.9)
 \end{aligned}$$

Por el resultado de la ecuación (A2.4), podemos escribir,

$$\begin{aligned}
 i\hbar(\partial/\partial t) \langle\langle p_a(\ell, t)/M_a(\ell); (\ell', 0) \rangle\rangle &= -2\pi i\hbar/M_a(\ell)\delta(t)\delta_{aa'}\delta_{\ell\ell'} - \\
 &- i\hbar/M_a(\ell) \sum_{a''\ell''} \Phi_{aa''}(\ell, \ell'') \langle\langle U_{a''}(\ell, t); U(\ell, 0) \rangle\rangle, \quad (A2.10)
 \end{aligned}$$

las ecuaciones (A2.4) y (A2.10), son las ecuaciones de movimiento para las funciones de Green.

**TEORÍA DE LA DISPERSIÓN RAMAN EN LA APROXIMACIÓN DE FONONES Y DE LA POLARIZACIÓN DE ENLACE LOCAL.
DISPERSIÓN RAMAN Y DENSIDAD DE ESTADOS**

Desde el punto de vista microscópico se pueden distinguir en realidad, varios procesos involucrados en la dispersión Raman. El modelo de fonones^[33] nos proporciona la siguiente explicación: Un fotón incide sobre el sólido excitando a los electrones, éstos a su vez interaccionan con los fonones de la red, entonces los electrones regresan a su estado base emitiendo un fotón que es el que se detecta.

La interacción de los electrones con la red puede ser elástica o inelástica. Si es inelástica y la frecuencia de vibración es del orden de las vibraciones cuyas frecuencias caen dentro del centro de la primera zona de Brillouin del cristal, se tiene la dispersión de Brillouin y si en cambio se involucran fonones ópticos en el centro de la zona se tiene la dispersión Raman. Además, si el electrón absorbe la energía del fonón de la red, es una dispersión del tipo Stokes y en el caso contrario cuando el electrón cede energía a la red, es del tipo Antistokes. El cálculo mecánico-cuántico de la sección transversal de la dispersión Raman, a partir de primeros principios, sólo se tiene para algunos casos particulares. Es por eso que se recurre teorías fenomenológicas para encontrar la sección transversal en muchos de los casos. El uso del grupo teórico de simetría de excitación, es el concepto clave en este tipo de teorías, puesto que reduce los parámetros que determinan la correlación entre los vectores de polarización y propagación con la radiación incidente y dispersada.

En el uso del grupo de simetría, se introduce el tensor Raman de rango dos, que conecta el campo eléctrico incidente con el campo eléctrico dispersado. Este tensor se puede expandir en series de potencias con respecto a las coordenadas normales de los fonones, para obtener tensores Raman de primero segundo y tercer orden, cada uno de los cuales nos conduce a distintos tratamientos fenomenológicos, tal como el debido a Wolkenstein^[33,34], que precisamente se revisa aquí. Este tratamiento supone que cada enlace tiene una polarizabilidad. La suma de estas polarizabilidades de cada enlace nos da la polarizabilidad total molecular. Si se realiza una expansión de la polarizabilidad respecto a las coordenadas normales de los fonones, se puede obtener el tensor Raman a través del conocimiento de la estructura de bandas y la constante dieléctrica del sólido. Por todo esto se tiene que:

En este modelo de fonones se considera al fonón como una deformación estática de las moléculas. Dentro del tratamiento de modos normales de vibración caracterizado

por el desplazamiento de N átomos con dependencia temporal $e^{i\omega(k)t}$, donde ω es la frecuencia del modo normal x , y u las amplitudes, entonces tenemos;

$$M_i u_i(\omega_k, t) = \hat{\epsilon}_i \xi e^{-i\omega(k)t} + \hat{\epsilon}_i \xi^* e^{i\omega(k)t}, \quad (A3.1)$$

donde $\hat{\epsilon}_i$ representan los eigenvectores del modo vibracional, que cumplen con:

$$\sum_{i=1}^n |\hat{\epsilon}_i|^2 = 1. \quad (A3.2)$$

Conjuntamente con este modelo, aplicamos la aproximación de polarización local, o cuasiestática, o adiabática, la cual supone un dipolo de radiación con una frecuencia ω_k muy pequeña comparada con las energías electrónicas de los átomos. Este dipolo con ω_k pequeña y, como ya se dijo, tomando el tratamiento de modos normales, nos permite expandir al tensor de polarizabilidad $\alpha(\omega_k, x)$ en potencias de x , esto es, a segundo orden tenemos:

$$\begin{aligned} \alpha(\omega_k, \xi) &= \alpha(\omega_k) + (\partial\alpha/\partial\xi)\xi e^{-i\omega_k t} + (\partial\alpha/\partial\xi^*)\xi^* e^{i\omega_k t} + \\ &+ \frac{1}{2}[\partial^2\alpha/(\partial\xi^*)^2]\xi^2 e^{-2i\omega_k t} + \frac{1}{2}[\partial^2\alpha/(\partial\xi^*)^2][\xi^*]^2 e^{-2i\omega_k t} + \\ &+ \frac{1}{2}[\partial^2\alpha/(\partial\xi d\xi^*)](\xi\xi^* + \xi^*\xi) + \dots \end{aligned} \quad (A3.3)$$

Por otro lado, tenemos de la teoría clásica de la dispersión de la luz, que la energía de radiación emitida por unidad de tiempo

$$\frac{d^2W}{dt d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{\epsilon}_d \cdot M|^2, \quad (A3.4)$$

donde $d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido ϵ_0 la permitividad, c la velocidad de la luz, $\hat{\epsilon}_d$ el vector unitario de la luz dispersada y M el momento dipolar inducido expresado por:

$$M = \alpha \cdot \hat{\epsilon}_L \cdot E_L, \quad (A3.5)$$

donde E_L es el campo eléctrico incidente y $\hat{\epsilon}_L$ el vector unitario de la radiación incidente, entonces (A3.4) nos queda;

$$\frac{d^2W}{dt d\omega} = \frac{\Omega^4}{(4\pi)^2 c^3 \epsilon_0} |\hat{\epsilon}_d \cdot \alpha \cdot \hat{\epsilon}_L|^2 E_L^2. \quad (A3.6)$$

Para tener la sección transversal diferencial de dispersión, dividimos entre la energía total incidente por unidad de área y tiempo que es:

$$W_L = \epsilon_0 c^2 E_L, \quad (A3.7)$$

por lo tanto;

$$\frac{d^2\sigma}{d\ell d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{\epsilon}_d \cdot \alpha \cdot \hat{\epsilon}_L|^2, \quad (A3.8)$$

donde podemos reemplazar a α por la expresión de la ecuación (A3.3), entonces la sección transversal para la dispersión por un fonón es;

$$\frac{d^2\sigma}{d\ell d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{\epsilon}_d \cdot (\partial\alpha/\partial\xi) \cdot \hat{\epsilon}_L|^2 \langle \xi\xi^* \rangle \text{ STOKES}, \quad (A3.9)$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\ell d\Omega} = \frac{\omega^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\hat{\epsilon}_d \cdot (\partial\alpha/\partial\xi^*) \cdot \hat{\epsilon}_L|^2 \langle \xi^*\xi \rangle \text{ ANTISTOKES}, \quad (A3.10)$$

donde $\langle \rangle$ representa el promedio termodinámico del estado base de la molécula. Estas son las ecuaciones para la dispersión en el caso de un solo fonón. En la aproximación que estamos considerando cada enlace es como un dipolo, la dispersión total es la superposición de las radiaciones emitidas por estos dipolos. Por lo tanto, la sección transversal es proporcional a:

$$S = \frac{d^2\sigma}{d\ell d\Omega} \propto \sum_{\ell, m} e^{i(\theta_\ell - \theta_m)} (\hat{\epsilon}_d \cdot \partial\alpha_\ell/\partial\xi_\ell \cdot \hat{\epsilon}_L) \langle \xi_\ell \xi_\ell^* \rangle (\hat{\epsilon}_d \cdot \partial\alpha_\ell/\partial\xi_\ell/\partial\xi_m \cdot \hat{\epsilon}_L)^*, \quad (A3.11)$$

donde $(\theta_\ell - \theta_m)$ es la diferencia de fase de las radiaciones del dipolo en el sitio ℓ y en el sitio m , y donde α_ℓ es la polarizabilidad en el enlace ℓ y α_m la del enlace m .

Pero el factor $\langle \xi_\ell \xi_\ell^* \rangle$ se puede interpretar como la función de correlación entre el modo ξ y el modo ξ^* . Por lo tanto, se puede escribir como la función de Green $G_{\ell m}(\omega) = \langle \langle u_\ell; u_m \rangle \rangle$ desplazamiento-desplazamiento con lo cual se tiene:

$$S = \frac{d^2\sigma}{d\ell d\Omega} \propto -\omega n(\omega) Im \sum_{\ell, m} e^{iq(r_\ell - r_m)} (\hat{\epsilon}_d \cdot \nabla\alpha_\ell \cdot \hat{\epsilon}_L) G(\ell, m) (\hat{\epsilon}_d \cdot \nabla\alpha_m \cdot \hat{\epsilon}_L), \quad (A3.12)$$

aquí $q = k_\ell - k_m$ es el vector de dispersión, $n(\omega)$ el factor estadístico para fonones. Volviendo a la ecuación (A3.3) tenemos que la actividad Raman reducida $(S/h(\omega))$, (donde $h(\omega)$ es el factor térmico), es proporcional a:

$$R = \frac{S}{h(\omega)} \propto -\omega Im \sum_{\ell, m} C_\ell G_{\ell m}(\omega) C_m, \quad (A3.13)$$

debido a que $q \sim 0$ para la luz, comparada con los vectores de onda de la red. Aquí C_ℓ y C_m son los términos dentro de los paréntesis grandes en la ecuación (A3.12).

Además, si se toma un modo de polarización atómica local y se considera que los enlaces son cilíndricamente simétricos, (y despreciado contribuciones cuando el enlace no

cambia de longitud)^[35,36], entonces las polarizabilidades son diagonales y no dependen de los sitios, de manera que;

$$C_{\ell}C_m = (-1)^{\ell-m}c^2, \quad (A3.14)$$

donde c es una constante, lo cual implica que:

$$R \propto \omega c^2 \text{Im} \left(\sum_{\ell m} (-1)^{\ell-m} G_{\ell m} \langle \omega \rangle \right). \quad (A3.15)$$

Pero esta suma se puede descomponer:

$$R \propto \omega c^2 \text{Im} \left(\sum_{\ell} G_{\ell \ell}(\omega) + \sum_{\ell \neq m} (-1)^{\ell-m} G_{\ell m} \langle \omega \rangle \right). \quad (A3.16)$$

En algunos casos la segunda suma se puede despreciar^[37,38], ya que las correlaciones en sitios diferentes son menores que las autocorrelaciones, por lo tanto:

$$R \propto -\omega c^2 \text{ImTr}G = \frac{\pi c^2}{2M} \rho(\omega), \quad (A3.17)$$

donde $\rho(\omega)$ es la densidad de estados vibracionales, es decir, se ha mostrado que la dispersión Raman es proporcional a la densidad de estados en ciertos casos.

APENDICE A4

LISTADO DEL PROGRAMA QUE CALCULA LA DENSIDAD DE ESTADOS PARA UN CPA CON ENLACES SUELTOS

```

C      PROGRAMA PARA CALCULAR LA DENSIDAD DE ESTADOS DE UN CPA DE
C      ENLACES SUELTOS
COMMON/PARAM/EPS,PI
COMMON/FUR/ARX,ARY,AIX,AIY
WRITE(2,*)'CONCENTRACIONES CX Y CASO, LL=0 CUAD,1 LINEAL?'
READ(*,*)CX,LL1
WF=3.5
EPS=.07
PI = X01AAF(PI)
SUM=0.
DO 1 I=1,51
  WW1=I*WF/51.
  ARX=1.
  AIX=0.
  ARY=1.
  AIY=0.
  IF(CX.EQ.0.)GO TO 20
  CALL CPA(WW1,CX,LL1,ARX,AIX,ARY,AIY)
20    CALL DENSI(WW1,DEN)
      WRITE(6,99)WW1,DEN
      WRITE(2,*)SUM,WW1,DEN
      SUM=SUM+DEN*(3.5-1./51.)/51.
1     CONTINUE
99    FORMAT(5X,2F10.5)
      STOP
      END

C      SUBROUTINE DENSI(WW1,DEN)
COMMON/PARAM/EPS,PI
C      COMMON/FUR/ARX,ARY,AIX,AIY
COMMON/ARA/WW,XK
WW=WW1
DENX=0.
N=31
DO 2 J=1,N
  XK=PI*J/N
  CALL INTEGRA(BINT)
2     DENX=DENX+BINT/PI/N
  DEN=2.*WW*DENX/PI
  RETURN
END

C      SUBROUTINE INTEGRA(BINT)
COMMON /TELNUM/KOUNT
INTEGER KOUNT,IFAIL,IW(102)
REAL A, ABSERR, B, EPSABS, EPSREL, BINT, RESULT
REAL W(800)

```

```

EXTERNAL FST
EPSABS = 0.E0
EPSREL = 1.E-04
PI = X01AAF(PI)
A = 1.E-2
B = PI
KOUNT = 0
IFAIL = 1
CALL D01AJF(FST, A, B, EPSABS, EPSREL, RESULT, ABSERR, W,
* 800, IW, 102, IFAIL)
BINT=RESULT
RETURN
END

```

C

```

REAL FUNCTION FST(X)
COMMON/PARAM/EPS,PI
COMMON/FUR/ARX,ARY,AIX,AIY
COMMON/ARA/WW,XK
COMMON /TELNUM/KOUNT
REAL X,XK,WW,EPS,DD,BB,WR,WI
INTEGER KOUNT
WR=WW**2-EPS**2
WI=2.*WW*EPS
DD=WR-2.*(ARX*(1.-COS(XK))+ARY*(1.-COS(X)))
BB=WI-2.*(AIX*(1.-COS(XK))+AIY*(1.-COS(X)))
KOUNT = KOUNT + 1
FST = BB/(BB**2+DD**2)
RETURN
END

```

C

```

SUBROUTINE CPA(AW,CX,LL1,ARX,AIX,ARY,AIY)
COMMON/PARAM/EPS,PI
COMMON/CP/WWC,ARX1,AIX1,ARY1,AIY1,XK1,LL
ARX1=ARX
AIX1=AIX
WWC=AW
LL=LL1
NIT=0
N=31
10 ARY1=ARX1
AIY1=AIX1
IF(LL.EQ.1)THEN
ARY1=1.
AIY1=0.
ENDIF
SR1=0.
SI1=0.
DO 2 J=1,N
XK1=PI*J/N
IF(J.EQ.0)XK1=1.E-2
CALL INTR(SR)
CALL INTI(SI)
SR1=SR1+SR/PI/N
2 SI1=SI1+SI/PI/N
RL=1.-2.*(SR1*(1.-ARX1)+AIX1*SI1)
RI=2.*(AIX1*SR-(1.-ARX1)*SI)
ARX=(1.-CX)*RL/(RL**2+RI**2)

```

```

AIX=- (1.-CX) *RI/ (RL**2+RI**2)
DELTA1=ABS (ARX1-ARX)
DELTA2=ABS (AIX1-AIX)
DEL=DELTA2
VV=ABS (AIX1)+1E-2
NIT=NIT+1
IF (NIT.GT.20) GO TO 30
IF (DELTA1.GT.DELTA2) THEN
DEL=DELTA1
VV=ABS (ARX1)+1E-2
ENDIF
DEL=DEL/VV
WRITE (*,*) 'VV= ',VV,'      DEL= ',DEL,RL,RI
IF (DEL.LE.0.05) GO TO 4
ARX1=ARX
AIX1=AIX
GO TO 10
30 WRITE (2,*) 'NO CONVERGE EN W=',WWC
4  ARX=ARX1
   ARY=ARY1
   AIX=AIX1
   AIY=AIY1
   WRITE (2,*) 'W=',WWC,'      ','AR=',ARX,'      ','AI=',AIX
   WRITE (2,*) 'ITERACIONES=',NIT
   RETURN
END

C
SUBROUTINE INTR (RRR)
COMMON /TEM/KOUNT
INTEGER KOUNT,IFAIL,IW(102)
REAL A, ABSERR, B, EPSABS, EPSREL,RESULT
REAL W(800)
EXTERNAL FSS
EPSABS = 0.E0
EPSREL = 1.E-02
PI = X01AAF (PI)
A = 1.E-4
B = PI
KOUNT = 0
IFAIL = 1
CALL D01AJF (FSS, A, B, EPSABS, EPSREL, RESULT, ABSERR, W,
* 800, IW, 102, IFAIL)
RRR=RESULT
RETURN
END

C
SUBROUTINE INTI (RRR)
COMMON /TEM1/KOUNT1
INTEGER KOUNT1,IFAIL,IW(102)
REAL A, ABSERR, B, EPSABS, EPSREL,RESULT
REAL W(800)
EXTERNAL FSI
EPSABS = 0.E0
EPSREL = 1.E-02
PI = X01AAF (PI)
A = 1.E-4
B = PI

```

```
IFAIL = 1
CALL D01AJF (FSI, A, B, EPSABS, EPSREL, RESULT, ABSERR, W,
* 800, IW, 102, IFAIL)
RRR=RESULT
RETURN
END
```

C

```
REAL FUNCTION FSS(X)
COMMON/PARAM/EPS,PI
COMMON /TEM/KOUNT
COMMON/CP/WWC,ARK1,AIX1,ARY1,AIY1,XX1,LL
REAL X,XX1,WWC,EPS,DD,BB,WR,WI
INTEGER KOUNT
WR=WWC**2-EPS**2
WI=2.*WWC*EPS
GG=(2.-COS(XX1)-COS(X))/2.
DD=WR-2.*(2.-ARX1)*(1.-COS(X))+(2.-ARY1)*(1.-COS(XX1))
BB=WI+2.*(AIX1*(1.-COS(X))+AIY1*(1.-COS(XX1)))
KOUNT = KOUNT + 1
FSS =GG*DD/(BB**2+DD**2)
RETURN
END
```

C

```
REAL FUNCTION FSI(X)
COMMON/PARAM/EPS,PI
COMMON /TEM1/KOUNT1
COMMON/CP/WWC,ARK1,AIX1,ARY1,AIY1,XX1,LL
REAL X,XX1,WWC,EPS,DD,BB,WR,WI
INTEGER KOUNT1
WR=WWC**2-EPS**2
WI=2.*WWC*EPS
GG=(2.-COS(XX1)-COS(X))/2.
DD=WR-2.*(2.-ARX1)*(1.-COS(X))+(2.-ARY1)*(1.-COS(XX1))
BB=WI+2.*(AIX1*(1.-COS(X))+AIY1*(1.-COS(XX1)))
KOUNT1 = KOUNT1 + 1
FSI =-GG*BB/(BB**2+DD**2)
RETURN
END
```

REFERENCIAS

- [1] Seinosuke Onari, Takao Inokuma, Hiromichi Katuara, Toshihiro Arai, *Journal of Non Crystalline Solids*, **97, 98**, 1115-1118, (1987).
- [2] David L. Price, Sherman Susman and Adrian C. Wright *Journal of Non-Crystalline Solids*, **97, 98**, 167-170, (1987).
- [3] J. C. Phillips, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **43, 37**, (1981).
- [4] "Dinámica de Redes", Victor R. Velasco (Impresión Universitaria Sinaloense), 15.
- [5] Abrikosov, L.P. Gorkov, I.E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum field theory in Statistical Physics*, Dover Publication, Inc. New York. (1975).
- [6] J. M. Ziman, *Models of Disorder*, (Cambridge Univ., Press London) (1979).
- [7] R.J. Elliott, J.A. Krumhansl, P.L. Leath, *Reviews of Modern Physics*, **3**, 465, (1974).
- [8] R.O. Mattuck. "A guide to Feynman diagram in the many-body problem". Mc Graw-Hill, (1976).
- [9] D.N. Zubarev, *Soviet Physics Uspekhi*, **3**, 320, (1960).
- [10] Jorge I. Benítez P., Tesis de licenciatura, (UNAM), (1985).
- [11] Chumin Wang, Tesis doctoral, (UNAM), (1989).
- [12] Milton Abramowitz and Irene Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications INC., New York, (1965).
- [13] Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido", Segunda Edición, Reverte, (1981).
- [14] Felix Indurian, R. Barrio, R. J. Elliott and M. F. Thorpe, *Physical Review B*, **28**, 3576, (1983).
- [15] J. Tagüeña-Martínez. "Sistemas desordenados", (Las ciencias del Siglo XX, UNAM), (1983).
- [16] J. Avendaño, Tesis de licenciatura, (UNAM), (1988).
- [17] W.A. Kamitakahara, D.W. Taylor, *Phys. Rev B*, **10**, (1970).
- [18] P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809, (1967).
- [19] M. Lax, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 287, (1951).
- [20] J. Tagüeña-Martínez and R.J.Elliott, *J.Phys.C, Solid State Phys.*, **10**, 719, (1977).
- [21] B. Velický, ¹S.Kirkpatrick, H. Ehrenrich, *Phys. Rev.*, **175**, 747, (1968).
- [22] R.A. Barrio, L.E. Sansores, R.J. Elliott, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **59**, 60, (1983).

- [23] Richard Zallen, "Physics of Amorphous Solids", Willey Interscience, pág. 176, (1986).
- [24] Parul Vora, S.A. Solin and P. John, *Physical Review B*, **29**, 3423, (1984).
- [25] M. Tenhover, M. A. Hazle and R. K. Grasselli, *Physical Review B.*, **28**, 5897, (1983).
- [26] S. Susman, R.W. Johnson, D.L. Price and K.J. Volin, *Non-Crystalline Solids*, **75**, 57 (1985).
- [27] James Griffiths, G. P. Espinosa, J. P. Remeika and J. C. Phillips, *Physical Review B*, **28**, 444, (1983).
- [28] P.L. Leath, *Phys.Rev.*, **171**, 725,(1968).
- [29] P. L. Leath, B. Goodman, *Phys. Rev.* **175**, 963. (1968).
- [30] J.S. Langer, *Journal of Math. Phys.* **2**, 584.(1961).
- [31] R.J. Elliott,D.W. Taylor, *Proc. Phys. Soc., London*, **83**, 189, (1974).
- [32] Korringa, J., R. L. Mills, *Phys. Rev. B*, **5**, 1654, (1972).
- [33] Cardona M. and G. Günttherodt, Light Scattering in Solid I, *Topics in Applied Physics*, **8**, (Springer-Verlang, Berlin, 1982).
- [34] Cardona M. and G. Günttherodt, Light Scattering in Solid II, *Topics in Applied Physics*, **50**, (Springer-Verlang, Berlin, 1982).
- [35] R. Alben, D. Weaire, J.E. Smith Jr. and M.H. Brodsky *Physical Review B*, **11**, 2271, (1975).
- [36] A.S. Carrico, R.J. Elliott and R.A. Barrio, *Journal Physics*, **C19**, 1113,(1986).
- [37] Reuben Shuker and Robert W. Gammon, *Physical Review Letters*, **25**, 222, (1970).
- [38] R. M. Martin and Frank L. Galeener, *Physical Review B*, **23**, 3071,(1981).
- [39] E. Haro, Z.S. Xu, J.F. Morange, M. Balhanski, G.P. Espinoza and J.C. Phillips, *Physical Review B*, **32**, 969, (1985).