

Tesis de Posgrado

Cálculos de dinámica molecular en cristales de gases raros con impurezas sustitucionales

Gonçalves, Sebastián

1991

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

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

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

Cita tipo APA:

Gonçalves, Sebastián. (1991). Cálculos de dinámica molecular en cristales de gases raros con impurezas sustitucionales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2428_Goncalves.pdf

Cita tipo Chicago:

Gonçalves, Sebastián. "Cálculos de dinámica molecular en cristales de gases raros con impurezas sustitucionales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1991. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2428_Goncalves.pdf

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Física

CALCULOS DE DINAMICA MOLECULAR
EN CRISTALES DE GASES RAROS
CON IMPUREZAS SUSTITUCIONALES

por

Sebastián Gonçalves

Director de Tesis : Dr. Hernán A. Bonadeo

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

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

Agosto 1991

Tesis
2428
ej. 2

A Lucrecia

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Hernán Bonadeo, mi Director de Tesis y promotor de este trabajo, por su apoyo y confianza. Sus precisas observaciones fueron guía fundamental al momento de separar lo importante de lo secundario, y su ayuda inestimable para poner orden al trabajo que aquí se presenta.

Deseo agradecer también al Dr. Enrique Burgos por haber estado siempre dispuesto a escuchar, pensar y discutir acerca de varios aspectos de esta Tesis.

Agradezco a la División Física del Sólido del Departamento de Física de la CNEA por brindarme el lugar de trabajo y la infraestructura necesaria para llevar a cabo esta Tesis.

Al personal de la División Física del Sólido por hacer de ésta un lugar de trabajo agradable.

A los colegas tesistas que han pasado por este sitio, aquí van por orden de desaparición: Martín García, Pablo Pernas, Federico Taddei, Claudio Mirasso, Gustavo Stolovitzky, Marcelo Grynberg, Alfredo Levy Yeyati y Andrés Saul, y a los que quedan: Daniel Vega, Juan Chilla, Pablo Levy y Francisco Parisi, por haber contribuido de diversas maneras con la realización de esta Tesis.

INDICE

INTRODUCCION GENERAL1
CAPITULO I. METODO DE CALCULO	
I.1 DINAMICA MOLECULAR7
I.2 CALCULO DE DENSIDADES DE ESTADOS19
I.3 TRANSFORMADA DE FOURIER33
I.4 CALCULO DE ESPECTROS DE ABSORCION INFRARROJA35
I.5 CRISTALES DE GASES RAROS Y POTENCIALES INTERMOLECULARES45
I.6 CONDICIONES GENERALES DE CALCULO55
CAPITULO II. RELAJACION ESTRUCTURAL	
II.1 INTRODUCCION59
II.2 ANTECEDENTES59
II.3 METODOLOGIA DE CALCULO62
II.4 RESULTADOS68
II.5 CONCLUSIONES76
CAPITULO III. PROPIEDADES DINAMICAS: ANTECEDENTES	
III.1 INTRODUCCION79
III.2 EVIDENCIA EXPERIMENTAL82
III.3 CALCULOS PREVIOS93

CAPITULO IV. PROPIEDADES DINAMICAS: RESULTADOS	
IV.1 DENSIDADES DE ESTADOS	113
IV.2 ESPECTROS DE ABSORCION INFRARROJA	132
IV.3 COMPARACION CON EXPERIMENTOS	136
IV.4 DEPENDENCIA TERMICA	145
IV.5 IMPUREZA DE NEON EN XENON	151
IV.6 CONCLUSIONES	153
CONCLUSIONES GENERALES	156
APENDICE I. ALGORITMOS DE DINAMICA MOLECULAR	159
APENDICE II. TRANSFORMADA DE FOURIER DISCRETA	161
APENDICE III. TECNICA DE FUNCIONES DE GREEN	165

INTRODUCCION GENERAL

Desde hace décadas los sistemas físicos con desorden han despertado el interés de gran cantidad de investigadores de la física del sólido. El punto de partida de este campo de la física es la simetría traslacional de la estructura cristalina, factor determinante del éxito de la teoría de bandas y el cálculo de fonones. Sin embargo la riqueza de propiedades que aparecen con el desorden ha llevado a los solidistas a aceptar el desafío que implica tratar con sistemas sin simetría traslacional, desarrollando elaboradas técnicas de cálculo para su estudio. Ese interés ha ido en aumento hasta el punto que en la actualidad no existe prácticamente sistema en la física del sólido, donde no se plantee la incidencia de defectos en sus propiedades.

De todas las propiedades han sido las eléctricas las que han recibido mayor atención, siendo bastante menor el interés en otras propiedades como las dinámicas. Sin embargo, con la aparición de los superconductores cerámicos de alta temperatura, el interés en estas últimas ha recibido un fuerte estímulo, debido a la posible existencia de mecanismos de acoplamiento electrón-fonón como inductores de la superconductividad. A la vez estos nuevos materiales se caracterizan por presentar la fase superconductora de alta temperatura al introducirse defectos en ellos (dopaje,

vacancias)

En relación a las propiedades vibracionales, fue Lifshitz en el año 1943, quien introdujo el tratamiento de los defectos desde la óptica de la teoría moderna de dinámica de redes, en sistemas físicos concretos. Posteriormente aparecieron gran cantidad de trabajos aplicados a sistemas muy simples. El efecto Mössbauer, la absorción de radiación infrarroja inducida por impurezas en haluros alcalinos y en cristales de gases nobles, estos últimos ópticamente inactivos en estado puro, fué un estímulo importante para el desarrollo de teorías elaboradas, basadas principalmente en el uso de funciones de Green. Estas teorías se caracterizan por ser perturbativas, en el sentido de tomar como marco de referencia las soluciones del problema ordenado. El grado de dificultad del tratamiento crece rápidamente con el número de defectos por lo que generalmente se limitan a sistemas simples con pocos defectos puntuales. Por otra parte están circunscriptas a bajas temperaturas, donde es válida la aproximación armónica. En la práctica simplificaciones adicionales acerca de las interacciones y del radio de influencia del defecto se hacen necesarias para llevar a cabo un cálculo completo.

En el año 1957, con el trabajo de Alder y Wainwright, y posteriormente con el de Rahman en 1964, aparece en escena la técnica de Dinámica Molecular, tratamiento no perturbativo dedicado principalmente a cálculos termodinámicos en líquidos,

gases y cambios de fase. Teniendo como única limitación teórica el uso de la mecánica clásica, el número de sus aplicaciones ha aumentado de manera asombrosa con la aparición de nuevas y más poderosas computadoras. Parece ser una técnica eficaz para el cálculo de propiedades dinámicas en sólidos, si bien las relativamente escasas aplicaciones no permiten asegurarlo.

La presente Tesis está dirigida al estudio de las propiedades dinámicas de cristales mezcla de gases raros por las siguientes razones: a) los cristales de gases raros están entre los sistemas cristalinos más simples y mejor estudiados, y por lo tanto constituyen un buen marco de referencia para comprender problemas relacionados con el desorden; b) existen espectros de absorción infrarroja en argón sólido dopado con neón y kriptón, también en kriptón dopado con argón y xenón; c) existen potenciales interatómicos razonables para pares iguales o mixtos de átomos de gases nobles; d) los resultados de experimentos de absorción infrarroja en mezclas diluidas de gases, han posibilitado el desarrollo de una expresión semiempírica para el momento dipolar inducido entre pares de átomos distintos, que permite el cálculo de intensidades de absorción infrarroja (IR) en mezclas sólidas.

Este trabajo abarca el estudio de todas las mezclas mixtas de Ne, Ar, Kr y Xe, de sus propiedades estructurales (relajación) y dinámicas (densidades de estados y absorción IR), para bajas

concentraciones de impurezas y en un rango amplio de temperaturas. Para ello empleamos la técnica de Dinámica Molecular (DM), que no sólo permite un tratamiento exacto de la interacción asumida, sin limitarse a muy bajas temperaturas, sino que incluye la relajación estructural de manera natural. A la vez, incorporando un modelo de interacción dipolar entre átomos distintos, posibilita el cálculo de intensidades de absorción IR, junto con el cálculo de densidades de estados vibracionales.

En el Cap.I presentamos todos los elementos relativos a la técnica de cálculo empleada a lo largo de esta Tesis: en la Sec.1 la técnica de Dinámica Molecular en general (el Apéndice I es una breve discusión acerca de los algoritmos más comúnmente empleados), en la Sec.2 el método particular que implementamos para el cálculo de densidades de estados vibracionales. La tercera sección y su apéndice (II) se refieren a detalles específicos de la transformada de Fourier discreta, necesaria para obtener la información vibracional. La cuarta sección se refiere al cálculo de intensidades absolutas de absorción IR, su conexión con la información que provee DM, el modelo de dipolo inducido empleado y la manera en que se calcularon clásicamente absorciones a $T=0K$. En la Sec.5 se presenta la información básica acerca de los sistemas elegidos: los gases raros, los potenciales intermoleculares usados para describir todas las interacciones y la determinación de parámetros. La última sección presenta la información técnica

relativa a las corridas de DM.

El Cap.II es autoconsistente y se refiere a la relajación que se origina con la introducción de impurezas en los cristales de gases raros.

En el Cap.III presentamos los antecedentes experimentales y teóricos (el Apéndice III muestra los lineamientos básicos de la técnica de funciones de Green) en relación a las propiedades dinámicas de los cristales de gases nobles con impurezas sustitucionales.

El Cap.IV contiene los resultados que se obtuvieron en relación a estas propiedades en los doce sistemas estudiados: la primera sección se refiere a las densidades de estados, influencia de la relajación y comparación con la técnica tradicional. La Sec.2 presenta los espectros de absorción IR a $T=0K$. En la sección siguiente se comparan esos resultados con los experimentales. La Sec.4 se dedica a la variación térmica de los espectros en tres sistemas representativos del conjunto. La quinta sección está dedicada a un caso peculiar: Xe-Ne, la impureza más liviana en el cristal más pesado. En la última sección se resumen las conclusiones relevantes de este capítulo.

Por último se exponen las conclusiones generales del trabajo respecto de la relajación, las propiedades dinámicas y la conexión entre ellas, la ubicación de los resultados en relación a los existentes y a los experimentos, y el análisis global de la

técnica en la implementación presentada y en relación a futuras aplicaciones.

Se espera que las predicciones teóricas sirvan para inducir la realización de nuevos trabajos experimentales: la posición e intensidad de las bandas observadas permitirá un mejor conocimiento de las interacciones mixtas entre gases raros, y el desarrollo de parámetros y modelos más refinados para los dipolos inducidos en la interacción. Por otra parte las técnicas desarrolladas y modelos utilizados servirán para atacar, en el futuro, el problema de sistemas con mayor concentración de impurezas.

CAPITULO I

METODO DE CALCULO

I.1 DINAMICA MOLECULAR

La importancia de las simulaciones numéricas, desde el punto de vista teórico, radica en que proveen datos cuasiexperimentales esencialmente exactos sobre modelos bien definidos. Al no existir incerteza acerca de la forma del potencial de interacción, los resultados de las simulaciones pueden ser comparados de manera no ambigua con los correspondientes resultados teóricos, lo cual es generalmente imposible si se trata de datos obtenidos en experimentos reales. Es posible también obtener información acerca de magnitudes de interés teórico que no son directamente accesibles en el laboratorio. El comportamiento de líquidos, sólidos y gases densos puede ser simulado a nivel molecular por dos técnicas alternativas: el método de Monte Carlo o la Dinámica Molecular (DM); aquí nos referiremos a esta última.

En un cálculo de DM convencional, un sistema de N partículas (átomos, moléculas o iones) es colocado dentro de una caja de volumen fijo, generalmente de forma cúbica. Se les asignan velocidades iniciales al azar, seleccionadas para obtener la temperatura deseada y tales que el momento lineal total sea nulo. A partir de allí se calculan las trayectorias de las partículas

integrando numéricamente por pasos las ecuaciones clásicas de movimiento. Las partículas interactúan a través de alguna ley de fuerza presupuesta y la mayor parte del tiempo de computación se emplea en la evaluación, en cada paso, de la fuerza (y el torque, en el caso de una molécula) que actúa sobre cada partícula. La longitud del intervalo de tiempo de integración depende de varios factores: la temperatura y densidad, las masas de las partículas y la naturaleza de la ley de fuerza.

Aparte de la elección de condiciones iniciales (coordenadas y velocidades), los cálculos de DM son totalmente deterministas. Por otro lado, fuera de unos pocos cálculos especializados, éstos se efectúan con la energía total del sistema constante. De esta manera cada configuración que el sistema va adquiriendo representa una muestra de un ensamble microcanónico. El resolver las ecuaciones de movimiento es una manera particularmente eficiente de muestrear el espacio de fases a lo largo de una superficie de energía total constante. Las propiedades termodinámicas del sistema son luego calculadas como promedios temporales.

Existe un número de dificultades prácticas relativas al empleo de esta técnica. Probablemente la más obvia sea la limitación sobre el tamaño de los sistemas que pueden ser estudiados de manera económica. Típicamente N es del orden de 10^3 o menos, es decir sistemas extremadamente pequeños, dentro de una escala macroscópica. Para minimizar entonces los efectos de superficie relativos a sistemas muy chicos y poder simular más

fielmente el comportamiento de sistemas infinitos se usan, por lo general, condiciones de contorno periódicas. En la Fig.1 se ilustra la manera en que se aplica esta condición en el caso de un sistema bidimensional.

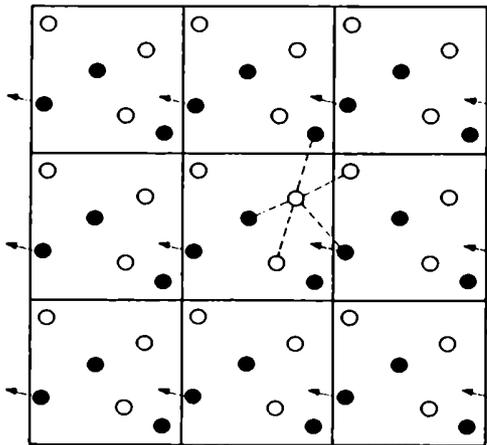


FIGURA 1. Condiciones periódicas de contorno usadas en DM

Las partículas de interés están en la caja central, que está rodeada en todos sus lados por réplicas de ella misma; cada réplica contiene N partículas en las mismas posiciones relativas que ocupan en la caja central. Cuando alguna partícula entra o sale a través de una cara de la caja, su imagen entra o sale a través de la cara opuesta manteniendo constante el número de partículas dentro de ella. Las partículas que tienen importancia desde el punto de vista físico son obviamente las de la caja central, las de las réplicas se emplean únicamente para evaluar la fuerza que actúa sobre cada partícula en la caja de interés. Frecuentemente se eligen N y la forma de la caja de manera tal

que, junto con las condiciones periódicas de contorno, generen una red perfecta apropiada al sistema físico de estudio, cuando las partículas en la caja central se ubican de manera adecuada. Los gases raros, por ejemplo, cristalizan en una red cúbica centrada en las caras (FCC) y entonces en este caso es natural usar una caja cúbica y elegir $N=4n^3$, donde n es un entero. Esto explica el amplio uso de muestras conteniendo $N=32,108,256,\dots$, partículas.

La pregunta fundamental es cuándo las propiedades de un sistema pequeño periódico pueden tomarse como representativas del sistema macroscópico, con el mismo modelo. No existe una respuesta general a esta pregunta, depende de la forma del potencial y de las propiedades que se estudian. El uso de sistemas reducidos para el estudio de problemas específicos sólo puede ser justificado a posteriori, haciendo cálculos para distintos valores de N y observando la tendencia de los resultados. Existe, además, otra importante desventaja por trabajar con muestras pequeñas: no es posible estudiar fluctuaciones espaciales de longitud de onda mayor que L , la longitud de la caja. Esto implica que los fenómenos críticos están fuera del alcance de esta técnica pues ahí las fluctuaciones de gran longitud de onda tienen un papel fundamental.

El uso de condiciones periódicas de contorno tiene, también, un efecto sobre las correlaciones temporales. En una simulación de DM, una perturbación local se puede mover a través del sistema periódico y reaparecer en el mismo lugar, en forma atenuada, luego

de un tiempo τ del orden de L/c , donde c es la velocidad del sonido. De esta forma la periodicidad se puede manifestar dando contribuciones espurias a las correlaciones temporales calculadas sobre intervalos de tiempo mayores que τ .

Otra dificultad importante de los sistemas pequeños es el llamado problema cuasiérgico. En el contexto de DM esto significa que el sistema puede quedar atrapado por un gran espacio de tiempo en una región limitada del espacio de fases; la salida de esta región es en principio posible, pero puede requerir más tiempo del razonable para una simulación numérica. Otro problema estrechamente relacionado es el del equilibrio. No es posible decir, en general, cuánto tiempo debe pasar para que el sistema evolucione desde una condición inicial arbitraria, hasta la región de interés del espacio de fases. Esto sólo puede ser decidido de manera empírica, monitoreando las propiedades macroscópicas calculadas del sistema y la manera que estas fluctúan en el curso de la simulación.

La única información de entrada para una simulación numérica, aparte de los parámetros fijos y de las condiciones iniciales, es la interacción entre partículas. No existen restricciones sobre la forma del potencial entre partículas, pero en la práctica generalmente se emplean potenciales de a pares aditivos, del tipo átomo-átomo, para economizar tiempo de cómputo. También es usual truncar la interacción mas allá de un radio $r_c \leq 1/2L$, tomando la interacción igual a cero para distancias mayores que r_c , con el

objeto de asegurar que una partícula interactúe con otra o con la imagen periódica de ésta, pero no con las dos a la vez.

El primer cálculo de dinámica molecular fue realizado por Alder y Wainwright^(1,2), en sistemas de esferas duras. En este tipo de modelos, donde el potencial presenta discontinuidades y las fuerzas son, por lo tanto, impulsivas, los detalles del cálculo de DM son significativamente distintos de los usados para potenciales continuos, ya que el movimiento de un sistema de esferas duras está determinado por el hecho de que las velocidades cambian sólo en las colisiones.

El primero en aplicar DM a sistemas con potenciales continuos fue Rahman^(3,4), con cálculos realizados para el potencial de Lennard-Jones (L-J) y el llamado potencial $\exp-\sigma$ (repulsión exponencial y atracción r^{-6}); en cada caso los parámetros se eligieron para simular argón líquido. Posteriormente, Verlet y colaboradores⁽⁵⁻⁸⁾ realizaron una investigación más sistemática de las propiedades de los fluidos de L-J. El mayor problema que aparece cuando los potenciales son continuos, es el hecho de que el movimiento de las partículas, a diferencia del caso de esferas duras, no puede ser calculado en forma exacta. Para el caso de potenciales esféricamente simétricos las ecuaciones de movimiento constituyen ahora un conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas. Estas deben ser resueltas por métodos numéricos de diferencias finitas, que dan lugar a inevitables

errores en las trayectorias de las partículas; sin embargo no es necesario, en general, el empleo de algoritmos sofisticados para estos cálculos (Apéndice I). Si llamamos $r_i(t)$ a la posición de la partícula i al tiempo t , al tiempo $t + \Delta t$ la posición se puede hallar por el desarrollo en serie de Taylor de $r_i(t)$:

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{dr_i^2(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{dr_i^3(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O^4. \quad (I.1)$$

Un tiempo $t - \Delta t$ anterior el desarrollo da:

$$r_i(t-\Delta t) = r_i(t) - \frac{dr_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{dr_i^2(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{dr_i^3(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O^4. \quad (I.2)$$

Sumando las expresiones (I.1) y (I.2), $r_i(t+\Delta t)$ puede ser aproximado como

$$r_i(t+\Delta t) \simeq -r_i(t-\Delta t) + 2r_i(t) + \frac{1}{m_i} \sum_{i \neq j} F_{ij}(t) \Delta t^2, \quad (I.3)$$

donde m_i es la masa de la partícula i y $F_{ij}(t)$ es la fuerza ejercida sobre ella por la partícula j , al tiempo t . Este simple algoritmo fué introducido por Verlet⁽⁵⁾ y usado en la mayor parte de los trabajos posteriores; el error en la predicción de las coordenadas es del orden de Δt^4 . Restando a (I.1) el desarrollo (I.2), se obtiene una estimación para la velocidad de la partícula

i al tiempo t :

$$\frac{dr_i(t)}{dt} \simeq \frac{1}{2\Delta t} [r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)]. \quad (I.4)$$

Si bien el error aquí es mayor que en (I.3), del orden de Δt^2 , la velocidad no interviene en la integración de las ecuaciones de movimiento. El intervalo de tiempo Δt es constante, a diferencia del caso de esferas duras donde el equivalente de Δt , el tiempo entre dos colisiones sucesivas, es una cantidad que varía en el curso de la simulación.

Evidentemente, el valor asignado a Δt debe ser significativamente menor que un tiempo que caracterice adecuadamente la dinámica del sistema en estudio, por ejemplo el período de la frecuencia máxima de las vibraciones colectivas. Tomemos el caso de un sistema de partículas de masa m que interactúan por intermedio de un potencial L-J, de la forma $V(r) = \epsilon[(\sigma/r)^{12} - 2(\sigma/r)^6]$. Introduciendo unidades reducidas ($r^* = r/\sigma$), la ecuación (I.3) se puede escribir en este caso como

$$r_i^*(t+\Delta t) \simeq -r_i^*(t-\Delta t) + 2r_i^*(t) - \Delta t^2 (12\epsilon/m\sigma^2) \sum_{i \neq j} [r_{ij}^{*-14} - r_{ij}^{*-8}] r_{ij}^* \quad (I.5)$$

donde $r_{ij} = r_j - r_i$, y $r_{ij} = |r_{ij}|$. Luego $\tau_0 = (m\sigma^2/12\epsilon)^{1/2}$ aparece como una unidad natural de tiempo. La elección de Δt se hace generalmente sobre la base de la conservación de la energía total

del sistema. Esta debería ser rigurosamente constante, pero en la práctica, debido a los errores de la integración numérica, fluctúa alrededor de un valor medio. Las fluctuaciones generalmente aceptadas son del orden de una parte en 10^4 ; típicamente esto corresponde a un intervalo de tiempo reducido $\Delta t^* \simeq 0.03(2 \times 10^{-14} \text{ seg para el argón})$. El momento lineal total también debería permanecer constante ($=0$); esto provee otro control de la precisión numérica de los cálculos.

Tanto la energía cinética como la energía potencial fluctúan en el transcurso de una simulación numérica. La energía cinética media se usa para definir la temperatura del sistema por medio de la relación:

$$\frac{3}{2} kT = \left\langle \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle. \quad (1.6)$$

Las fluctuaciones de la energía cinética se relacionan con el calor específico, a través de la expresión debida a Lebowitz y co⁽⁹⁾

$$\frac{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2}{\langle T \rangle^2} = \frac{2}{3N} \left(1 - \frac{3Nk}{2C_v} \right), \quad (1.7)$$

la cual es útil para determinar el equilibrio térmico del sistema. La presión se obtiene a partir de la fórmula del virial:

$$P = \rho kT - \frac{\rho}{\delta N} \sum_{i,j>i} r_{ij} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}}, \quad (1.8)$$

donde ρ es la densidad N/V (V es el volumen).

El cálculo se organiza como un lazo sobre el tiempo. En cada paso éste se incrementa en Δt , las posiciones y velocidades de todas las partículas son recalculadas y cualquier otra magnitud de interés derivada de ellos. Para un sistema de unos cientos de partículas una corrida de aproximadamente 10^3 pasos es generalmente suficiente para dar la energía interna y la contribución no ideal a la presión con una precisión del orden del 1%.

Cuando se estudian sistemas sólidos periódicos (cristales) generalmente, aparte de las propiedades termodinámicas, interesan las propiedades dinámicas, como ser curvas de dispersión de fonones, densidad de estados vibracionales y dependencia de ambas con la temperatura y el volumen. Algunas de ellas han sido estudiadas tradicionalmente por dinámica de redes, limitada por la aproximación armónica, a bajas temperaturas. El primer estudio de las propiedades dinámicas de un cristal empleando DM, fue realizado en 1969 por Dickey y Paskin⁽¹⁰⁾. En este trabajo se simula un sólido de estructura FCC, monoatómico, con interacciones a través de un potencial de L-J, y parámetros correspondientes al Kriptón, a modo de ejemplo concreto que posibilite la comparación con los experimentos. Como resultado de las simulaciones numéricas se obtienen las curvas de dispersión de fonones, vidas medias de los mismos y densidad de estados vibracionales a tres temperaturas

distintas (una muy baja, otra media y otra cercana a sublimación) y dos volúmenes.

El método usual para calcular curvas de dispersión (dinámica de redes en la aproximación armónica) requiere encontrar las frecuencias asociadas con distintos valores del vector de onda del espacio recíproco; para obtener la densidad de estados, se barre homogéneamente aquél y se construye un histograma. Para calcular vidas medias o variación de las frecuencias con la temperatura se emplean técnicas perturbativas. En la simulación por DM de los movimientos de un sólido toda esa información está contenida implícitamente y puede ser obtenida por un adecuado análisis de las correlaciones de los movimientos. Lo que sigue es la manera en que Dickey y Paskin muestran cómo se puede calcular la densidad de estados, a través de una simulación por DM. Considérese un conjunto de osciladores armónicos con una distribución de frecuencias $f(\omega)$ (densidad de estados vibracionales) análoga a la de un sólido, donde a cada vector de onda k de un modo normal le corresponde una frecuencia característica. Es decir $f(\omega)$ es el número de osciladores con frecuencia ω normalizado, tal que $\int_0^{\omega_c} f(\omega) d\omega = 1$, donde ω_c es la frecuencia de corte del sistema. Para un oscilador de frecuencia ω , amplitud A , y fase φ la posición $x(t)$ y la velocidad $v(t)$ quedan descriptas por:

$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \quad (1.9)$$

$$v(t) = -A\omega \sin(\omega t + \varphi) \quad (1.10)$$

La energía total de cada oscilador es $\frac{1}{2}m\omega^2 A^2$. Para un oscilador clásico a temperatura T , se tiene $\frac{1}{2}m\omega^2 A^2 = kT$.

Se define la función de autocorrelación de velocidades $\gamma(t)$ como

$$\gamma(t) = \frac{\langle \sum_i v_i(t) v_i(0) \rangle}{\langle \sum_i v_i(0) v_i(0) \rangle} \quad (I.11)$$

donde la suma se extiende sobre todos los osciladores y el símbolo $\langle \dots \rangle$ indica promedio sobre un ensamble adecuado. Para la colección de osciladores dada arriba, usando la expresión (I.10) se llega a

$$\gamma(t) = \frac{\langle \sum A^2 \omega^2 \sin(\omega t + \varphi) \cdot \sin \varphi \rangle}{\langle \sum A^2 \omega^2 \sin^2 \varphi \rangle} \quad (I.12)$$

Si el promedio se hace sobre un ensamble con φ al azar, entonces $\langle \sin^2 \varphi \rangle = \frac{1}{2}$ y $\langle \sin(\omega t + \varphi) \cdot \sin \varphi \rangle = \frac{1}{2} \cos(\omega t)$. Reemplazando esas igualdades en (I.12) se llega a $\gamma(t) = \frac{1}{N} \sum \cos(\omega t)$. Usando la función $f(\omega)$ y pasando de la sumatoria a una integral, resulta $\gamma(t) = \int_0^\infty f(\omega) \cos(\omega t) dt$, es decir $\gamma(t)$ es la transformada coseno de $f(\omega)$, por lo que ésta es a su vez la transformada Fourier o coseno de $\gamma(t)$ (pues ambas funciones son reales y pares):

$$f(\omega) = \int_0^\infty \gamma(t) \cos(\omega t) dt. \quad (I.13)$$

En la práctica, tanto en los trabajos de Dickey y Paskin como en los posteriores, la función $\gamma(t)$ se obtiene aproximando el promedio sobre ensambles, por un promedio sobre distintos orígenes de tiempo en la evolución del sistema, separados como para que no exista correlación entre ellos, y sobre distintas inicializaciones del sistema. Este procedimiento, aparte de la inevitable limitación del número finito de vectores de onda, y por lo tanto de frecuencias, debido al tamaño finito del sistema, tiene la limitación del tiempo de cómputo sobre el número de sumas posibles.

I.2 CALCULO DE DENSIDADES DE ESTADOS

La demostración dada en la sección anterior para llegar a la expresión (I.13), que relaciona la función $\gamma(t)$ con la densidad de estados vibracionales (DEV), requiere promediar sobre infinitos orígenes de tiempo y/o corridas para obtener $\gamma(t)$. La limitación que el tiempo de cómputo impone a estos cálculos hace que a lo sumo esos promedios se puedan efectuar sobre unas centenas de términos. Las DEV obtenidas de esta forma presentan, al menos en los trabajos que conocemos, considerable ruido. Frecuentemente se las suaviza, convolucionándolas con gaussianas de anchos variables, de acuerdo a criterios en general no especificados. Esta operación puede obviamente reducir el ruido, gracias a la pérdida de resolución, pero no garantiza en modo alguno la obtención de espectros con la estructura genuina del sistema. La

pérdida de resolución que introduce el filtrado gaussiano sólo puede resolver el problema de los pocos estados (como veremos más adelante) para la construcción de la DEV; no puede, sin embargo, reparar la deficiente estadística de un promedio demasiado pobre. Si aún así se insiste en el filtrado con gaussianas, aumentando la pérdida de resolución, lo único que se consigue es aplastar los espectros, con lo que pierden todo valor informativo. Un buen ejemplo de lo señalado se puede encontrar en el trabajo de Vermesse y colaboradores⁽¹¹⁾. Estos autores calculan DEV por DM en sistemas como los que tratamos aquí, y señalan acerca de la estructura de sus espectros que no pueden discernir si es propia del sistema o ficticia debida al método.

Presentamos entonces en esta sección un método alternativo para obtener DEV a través de simulaciones de DM. Este método tiene la doble ventaja de dar DEV sin ruido, minimizando a la vez el tiempo de cómputo. En un cristal ordenado nos da entonces la DEV exacta (para el modelo de interacción asumido) con la única limitación de la resolución de la gaussiana, que como veremos no es otra cosa que la limitación del número de estados presentes, inevitable en toda simulación en un sistema finito. Si bien el principio de validez y su demostración son sumamente elementales, no hemos visto trabajo alguno de DM que lo emplee o haga referencia a él. La demostración requiere de la existencia de modos normales, lo cual implica restringirse a la aproximación armónica, válida a bajas temperaturas. No puede dejar de notarse,

sin embargo, que la demostración del método usual, dada en la sección I.1, también se vale de osciladores armónicos.

La evolución temporal de la velocidad de cualquier átomo o molécula de un cristal lleva consigo toda la información vibracional del sistema, pues cada partícula participa en alguna medida de todas las vibraciones colectivas del cristal (modos normales). Por lo tanto, un adecuado procesamiento de esa información nos debería dar el espectro del sistema, y para ello se emplea la Transformada de Fourier (TF). Sin embargo, aplicada a la velocidad de una sola partícula, nos daría el espectro con pesos aleatorios en cada componente de frecuencia, dependiendo de qué modos y con qué intensidad se hallan excitados. La DEV no es otra cosa que el número de estados por intervalo de frecuencia, pero para poder conseguirla a través de la velocidad de una sola partícula, todos y cada uno de los modos normales deben estar presentes en ella con la misma amplitud. De otra forma, el espectro que se obtendría a partir de esa única velocidad no representaría la DEV del sistema. En el método estándar se hace un promedio, sumando sobre todas las partículas, varias corridas y orígenes de tiempo, con el fin de tender, cuanto sea posible, a una participación uniforme de todos los estados. Pero ese promedio, como mencionamos al comienzo de esta sección, resulta escaso en la práctica.

¿Cómo hacer entonces para excitar todos los modos normales, cada uno con igual amplitud? Una delta de Dirac en el tiempo tiene

todas las componentes de Fourier presentes con igual amplitud. Algo similar se puede hacer en el cristal.

La teoría armónica de vibraciones para un cristal de N moléculas, con condiciones periódicas de contorno, da las siguientes soluciones para los desplazamientos y velocidades de las partículas⁽¹²⁾:

$$u_{\alpha}^{m\mu i}(t) = \sqrt{\frac{1}{NM_i}} \sum_{kj} e_{\alpha}(\mu i | kj) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m} Q_{kj}(t) \quad (I.14)$$

$$v_{\alpha}^{m\mu i}(t) = \sqrt{\frac{1}{NM_i}} \sum_{kj} e_{\alpha}(\mu i | kj) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m} \dot{Q}_{kj}(t) \quad (I.15)$$

donde m, μ, i, α indican celda, molécula, átomo y coordenada respectivamente. M_i es la masa del átomo i y x_m es la posición de la celda m . $e_{\alpha}(\mu i | kj)$ es el autovector del modo normal kj , donde \mathbf{k} denota el vector de onda y j la rama (j va de 1 a $3N_a N_m$, N_a : número de átomos por molécula, N_m : número de moléculas por celda). $Q_{kj}(t)$ es la coordenada normal respectiva, cada una de las cuales efectúa una oscilación armónica de frecuencia ω_{kj} .

Tomemos ahora las siguientes condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} u_{\alpha}^{m\mu i}(0) &= 0 & \forall m, \mu, i, \alpha, \\ v_{\alpha}^{m\mu i}(0) &= 0 & \forall m \neq 0, \mu \neq \mu', i \neq i', \alpha \neq \alpha' \text{ y} \\ v_{\alpha'}^{0\mu' i'}(0) &\neq 0, \end{aligned} \quad (I.16)$$

que corresponden a la situación en que todo el cristal está en la configuración de equilibrio, y un solo átomo de una determinada molécula, en una única celda, en una dirección particular, está excitado. Multiplicando las expresiones (I.14) y (I.15) por $\sqrt{M_i} \cdot e_{\alpha}^{*}(\mu i | k' j') \cdot e^{-i k' \cdot x_m}$ (* indica complejo conjugado), sumando sobre α , i , μ , m , y aplicando las condiciones (I.16), en $t=0$ se tiene entonces:

$$0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{kj} Q_{kj}(0) \sum_{\mu i \alpha} e_{\alpha}^{*}(\mu i | k' j') e_{\alpha}(\mu i | kj) \sum_m e^{i(k-k') \cdot x_m} \quad (I.17)$$

$$\begin{aligned} & \sqrt{M_i} \cdot v_{\alpha}^{0 \mu' i'}(0) e_{\alpha}^{*}(\mu' i' | k' j') \\ & = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{kj} \dot{Q}_{kj}(0) \sum_{\mu i \alpha} e_{\alpha}^{*}(\mu i | k' j') e_{\alpha}(\mu i | kj) \sum_m e^{i(k-k') \cdot x_m} \end{aligned} \quad (I.18)$$

Haciendo uso de las propiedades de ortogonalidad de los autovectores:

$$\sum_m e^{i(k-k') \cdot x_m} = N \delta_{kk'}, \text{ y} \quad (I.19)$$

$$\sum_{\mu i \alpha} e_{\alpha}^{*}(\mu i | k' j') e_{\alpha}(\mu i | kj) = \delta_{kk'} \delta_{jj'}, \quad (I.20)$$

para efectuar las sumas indicadas en (I.17) y (I.18), éstas se reducen a:

$$Q_{kj}^{(0)} = 0 \quad (I.21)$$

$$\dot{Q}_{kj}^{(0)} = \sqrt{\frac{M_i'}{N}} v_{\alpha'}^{0\mu'i'}(0) \cdot e_{\alpha'}^*, (\mu'i' | kj) \quad (I.22)$$

que son entonces las condiciones iniciales, en términos de las coordenadas normales. Como éstas varían armónicamente con frecuencias ω_{kj} , sujetas a las condiciones (I.21) y (I.22), al tiempo t se tiene:

$$Q_{kj}(t) = \dot{Q}_{kj}^{(0)} / \omega_{kj} \cdot \text{sen}(\omega_{kj}t) \quad (I.23)$$

$$\dot{Q}_{kj}(t) = \dot{Q}_{kj}^{(0)} \cdot \text{cos}(\omega_{kj}t) \quad (I.24)$$

De (I.15), (I.24) y (I.22) se puede evaluar la velocidad del átomo excitado inicialmente, al tiempo t :

$$v_{\alpha'}^{0\mu'i'}(t) = v_{\alpha'}^{0\mu'i'}(0) \frac{1}{N} \sum_{kj} e_{\alpha'}^*, (\mu'i' | kj) e_{\alpha'}^*, (\mu'i' | kj) \cdot \text{cos}(\omega_{kj}t) \quad (I.25)$$

La función $\gamma(t)$ definida en (I.11), resulta bajo estas condiciones:

$$\gamma(t) = v_{\alpha'}^{0\mu'i'}(t) / v_{\alpha'}^{0\mu'i'}(0) \equiv \gamma_{\alpha'}^{\mu'i'}(t), \quad (I.26)$$

donde hemos omitido el símbolo $\langle \dots \rangle$ que indica promedio. Mediante

(I.25) hacemos explícita la dependencia temporal de $\gamma(t)$:

$$\gamma_{\alpha'}^{\mu' i'}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}j} e_{\alpha', (\mu' i' | \mathbf{k}j)}^* e_{\alpha', (\mu' i' | \mathbf{k}j)} \cdot \cos(\omega_{\mathbf{k}j} t) \quad (I.27)$$

donde se ve claramente que cada componente de frecuencia interviene con un peso proporcional a $|e_{\alpha', (\mu' i' | \mathbf{k}j)}|^2$. Tomando alternativamente $v_{\alpha'}^{0\mu' i'}(0) \neq 0$ para cada μ', i', α' de la celda α' y luego sumando las $\gamma_{\alpha'}^{\mu' i'}$ respectivas (que hace aquí las veces del promedio indicado por $\langle \dots \rangle$):

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= \langle \gamma_{\alpha'}^{\mu' i'} \rangle = \sum_{\mu' i' \alpha'} \gamma_{\alpha'}^{\mu' i'}(t) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}j} \left[\sum_{\mu' i' \alpha'} e_{\alpha', (\mu' i' | \mathbf{k}j)}^* e_{\alpha', (\mu' i' | \mathbf{k}j)} \right] \cdot \cos(\omega_{\mathbf{k}j} t) \end{aligned} \quad (I.28)$$

que en virtud de la propiedad (I.20) se convierte finalmente en:

$$\gamma(t) = \sum_{\mu' i' \alpha'} \gamma_{\alpha'}^{\mu' i'}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}j} \cos(\omega_{\mathbf{k}j} t) \quad (I.29)$$

Y aplicando la TF a la función $\gamma(t)$ de (I.29)

$$f(\omega) \equiv \mathbb{F} [\gamma(t)] = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}j} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}j}) \quad (I.30)$$

que es justamente la densidad de estados $f(\omega)$ buscada.

La demostración que acabamos de presentar, para la cual hemos hecho uso de la descripción en modos normales y sus propiedades, es válida para cualquier cristal. En general es preciso hacer entonces $3N_a N_m$ (el número de grados de libertad en la celda primitiva) corridas independientes para obtener la $\gamma(t)$, cuya TF es la DEV exacta. En el caso particular de cristales de gases raros, con un único átomo por celda, los índices μ e i desaparecen y sólo es necesario hacer 3 excitaciones, una por cada dirección espacial. Existe una simplificación adicional como consecuencia de la simetría cúbica de estos cristales, y es que las tres direcciones son equivalentes y entonces $\gamma_x = \gamma_y = \gamma_z$, lo mismo que para cualquier otra dirección, por lo que con una única excitación (una sólo corrida de DM) se obtiene entonces la DEV exacta de un cristal de gas noble.

La única limitación presente (como en cualquier cálculo de DM u otro sobre un conjunto finito de átomos) es el número finito de estados y por lo tanto de frecuencias ω_{kj} . $f(\omega)$ se acerca a la densidad de estados real a medida que el sistema crece, y con ello el número de frecuencias, llenando el espectro. Ahora bien en la práctica, según se verá en la sección siguiente, la DEV se obtiene aplicando la TF discreta a una función $\gamma(t)$ de extensión finita, con lo cual cada componente espectral contribuye con una línea de ancho inversamente proporcional a la extensión de $\gamma(t)$. Es entonces posible evitar el problema del número finito de estados, si la extensión temporal de la función $\gamma(t)$ es coherente con el

numero de estados del sistema, de manera tal que el ancho de las lineas llene el espacio entre ellas. El criterio establecido en forma precisa es el siguiente: las lineas deben tener un ancho tal que la superposición de dos contiguas (las que estén más separadas) resulte en una linea ancha sin depresión entre ellas. Este criterio, en espectroscopía, se denomina de justa resolución y corresponde a la siguiente relación entre ν_0 , el ancho a altura mitad, y $\Delta\nu$, la separación entre lineas: $\nu_0 = 1.24\Delta\nu$, y en la Fig.2 se muestra gráficamente.

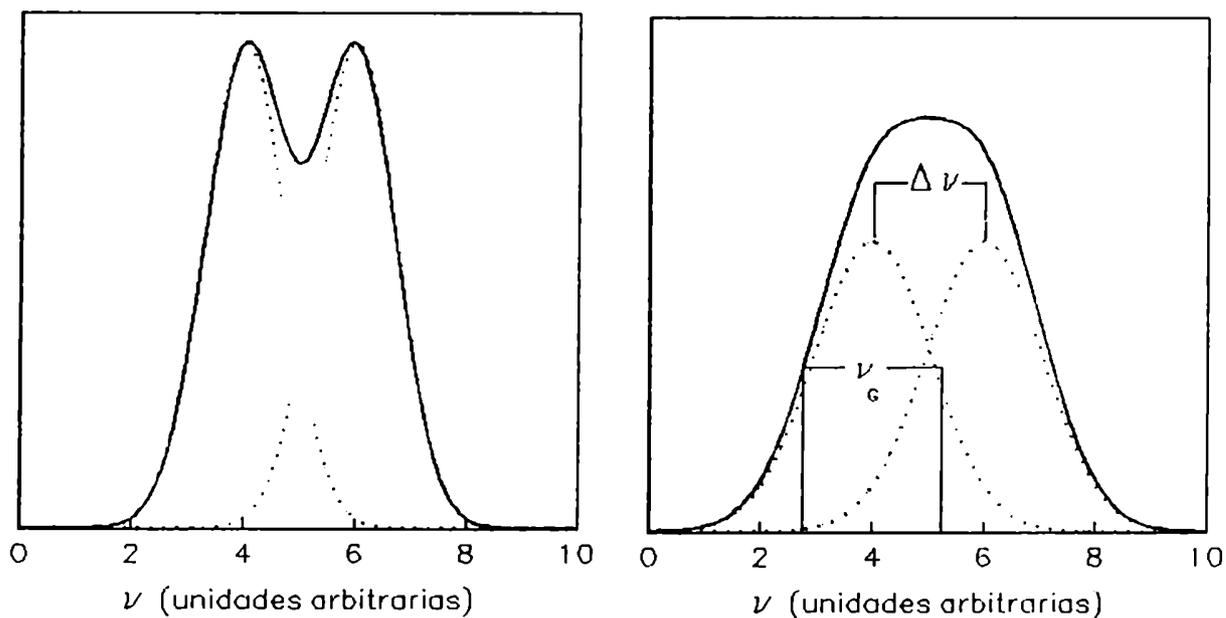


FIGURA 2. a)Lineas muy separadas

b)Justamente resueltas

Para ilustrar todo lo expuesto en esta sección, respecto del método de excitación, el criterio de resolución y la comparación con el método estandar, tomamos un caso sencillo cuya DEV tiene una expresión analítica: la cadena lineal monoatómica con interacciones armónicas a primeros vecinos. A través de DM en una cadena de 20 átomos (11 frecuencias distintas) obtenemos la función $\gamma(t)$ por ambos métodos. La correspondiente al método estandar es un promedio sobre 50 corridas independientes. Las Fig.3a y 3b son las respectivas TF discretas, donde se ve claramente el efecto de los pocos estados, al emplear funciones $\gamma(t)$ demasiado extensas. En las Fig.4a y 4b se observa el efecto de acortar la extensión en cada una de ellas, de acuerdo al criterio de justa resolución. Ambas se transforman en funciones continuas, pero sólo la segunda se parece notablemente a la solución analítica; la primera presenta una estructura que no corresponde al sistema, como se dijo al comienzo de esta sección.

DEV de una cadena lineal de 20 atomos por DM

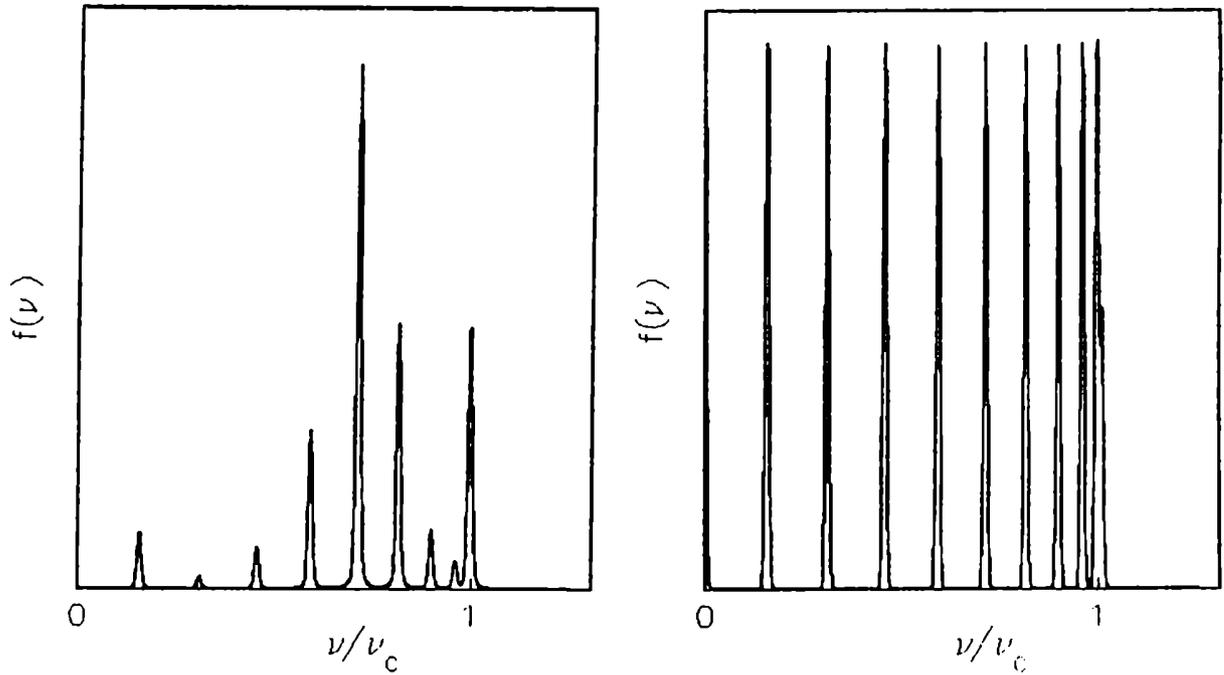


FIGURA 3. Alta resolution a)Estandar

b)Excitacion de un atomo

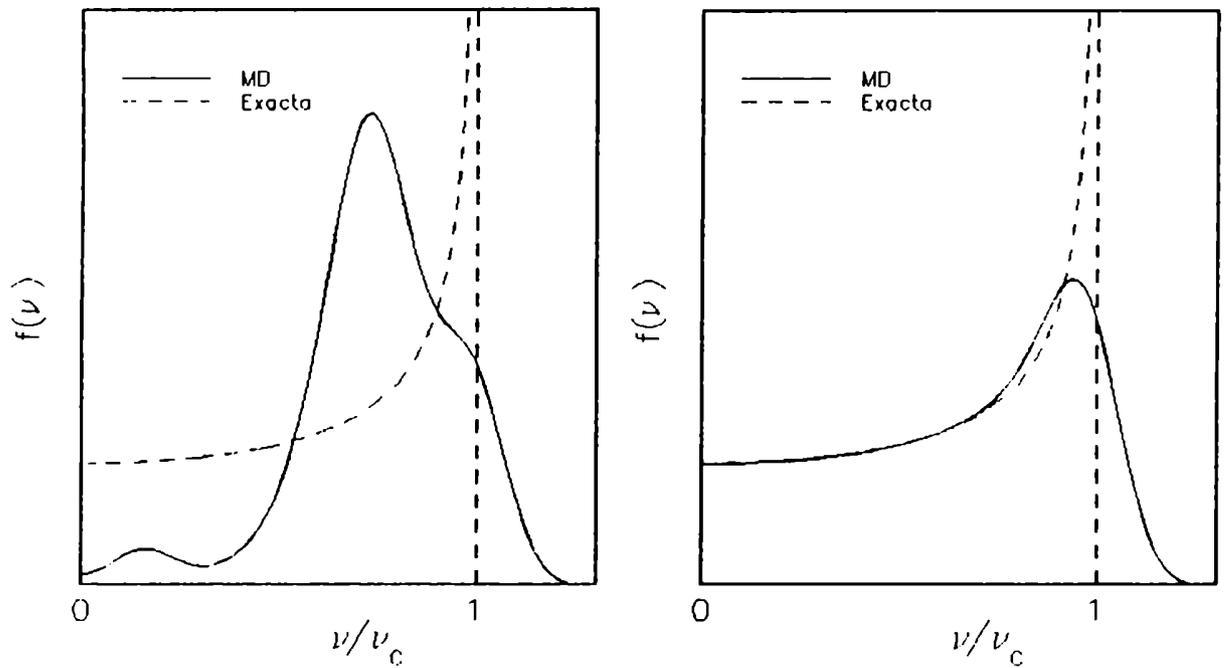


FIGURA 4. Justa resolution a)Estandar

b)Excitacion de un atomo

A lo largo de esta tesis nos ocuparemos de cristales de gases raros; en la Fig.5a presentamos por lo tanto la DEV de cualquiera de ellos (adimensionalmente son equivalentes si se usa el mismo tipo de potencial intermolecular), obtenida con el método presentado en esta sección sobre un sistema de 13500 átomos, donde se aprecia la gran definición debida a la cantidad de estados. Sin embargo, debido al tiempo necesario para semejante cálculo en lo que sigue se trabajará con sistemas de 500 átomos. En la Fig.5b se ve la DEV correspondiente, observándose la pérdida de resolución respecto de la Fig.5a. En adelante al hablar de frecuencias nos estaremos refiriendo a $\nu = \omega/2\pi$, y adoptaremos el cm^{-1} como unidad de las mismas. Esta unidad es de uso corriente en espectroscopía y equivale a $c\text{Hz}$, donde c es la velocidad de la luz en unidades cgs .

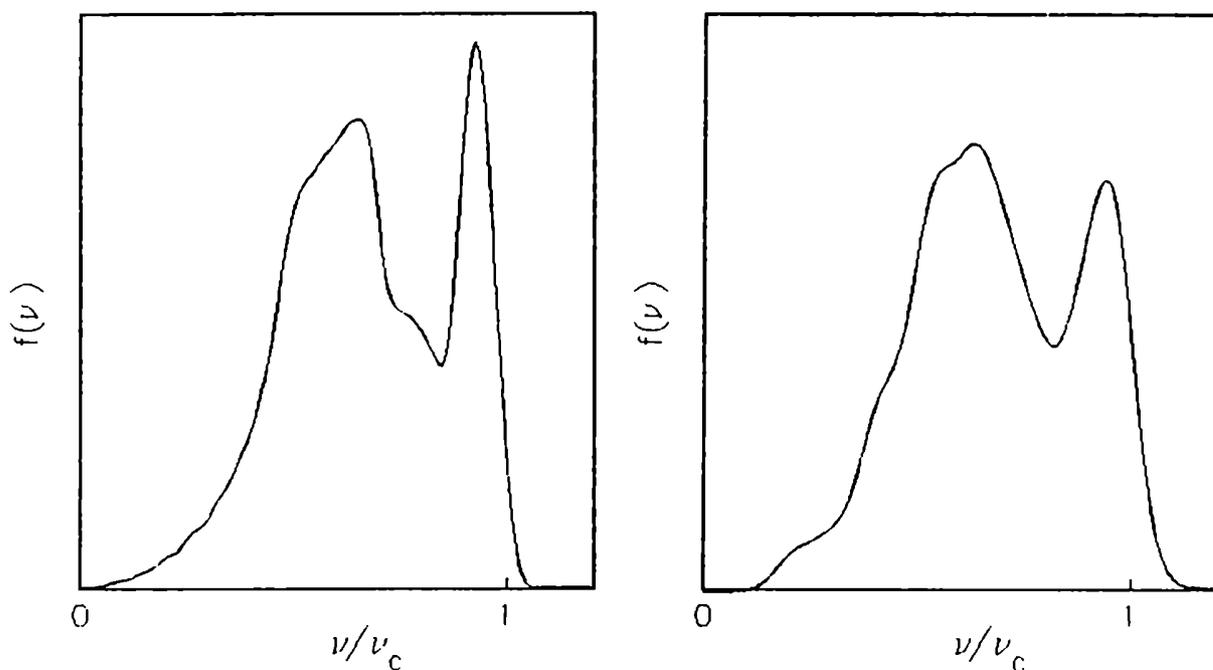


FIGURA 5. DEV de un cristal FCC a)13500 átomos

b)500 átomos

La demostración presentada en esta sección se refiere a sistemas con simetría traslacional, gracias a la cual los modos normales tienen las propiedades que usamos en ese desarrollo. Al poner una impureza esa simetría desaparece y la demostración no es válida. Sin embargo es posible extender el método a sistemas con impurezas de la manera siguiente. El cálculo de DM se hace sobre una caja de N átomos con condiciones periódicas de contorno. Al colocar una impureza dentro de la caja, ésta puede ser considerada como una única celda de un cristal que contiene N átomos por celda primitiva: $N-1$ de un tipo y el restante de otro. Este sistema, gracias a las condiciones de contorno periódicas, tiene simetría de traslación. En principio se deben considerar $3N$ excitaciones distintas (pues la celda primitiva contiene N átomos), lo cual para un sistema de 500 átomos resulta sumamente engorroso. Sin embargo, en la práctica, sólo son necesarias unas pocas excitaciones para obtener la información dinámica relevante del sistema. Esto es así debido a que las contribuciones de átomos segundos vecinos o más alejados de la impureza, son prácticamente idénticas a las del sistema puro. En las Fig.6, 7, 8 y 9 vemos la DEV, contribuciones parciales de la impureza, primer vecino, segundo y del sistema puro respectivamente, en un sistema con una impureza isotópica liviana. Vemos que efectivamente las únicas contribuciones relevantes son las de la impureza, del primer vecino y del sistema puro. Con ellas se puede construir, sumándolas con los pesos adecuados, la DEV de cualquier sistema

Contribuciones parciales a la DEV
Sistema con impureza isotópica liviana ($M'=M/2$)

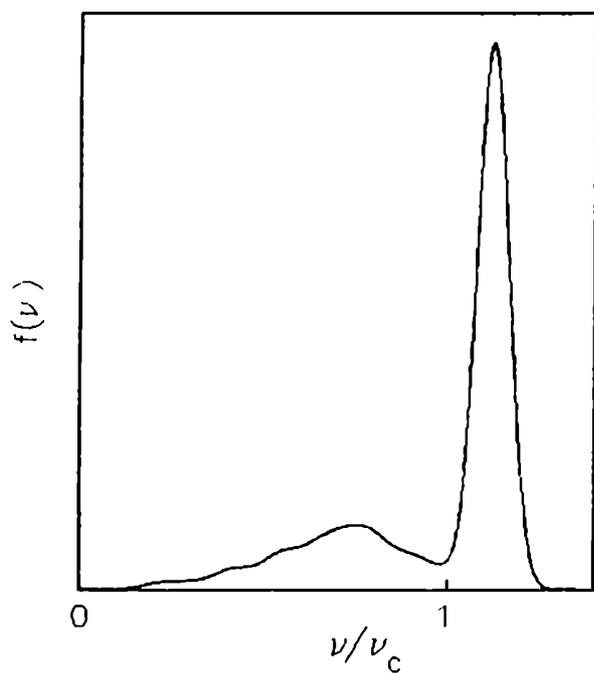


FIGURA 6. Impureza

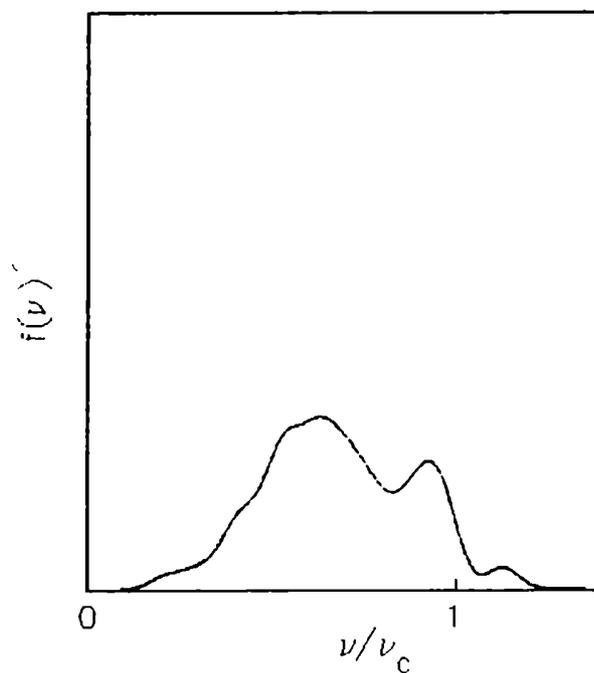


FIGURA 7. Primer vecino

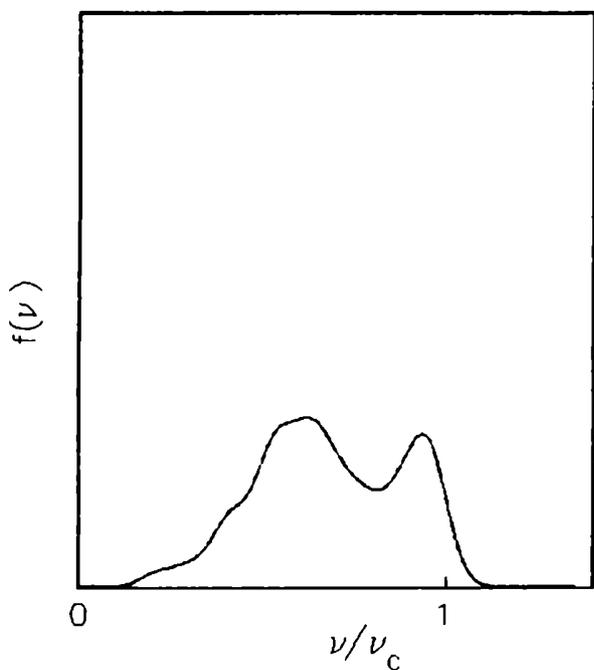


FIGURA 8. Segundo vecino

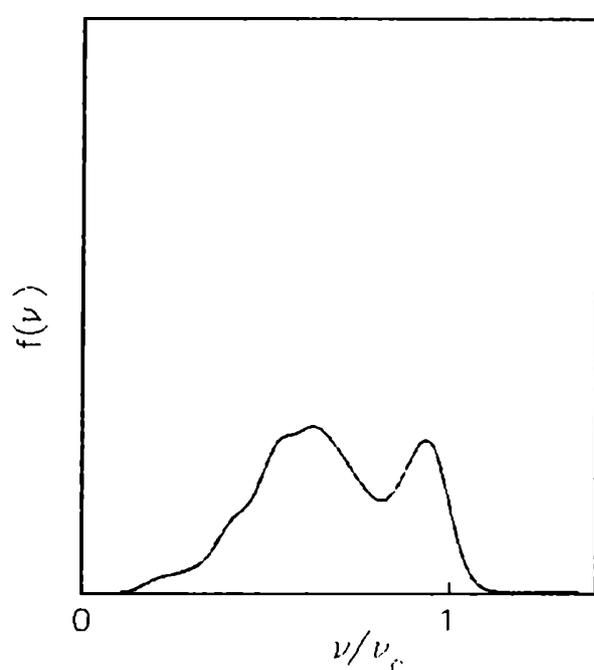


FIGURA 9. Sistema puro

con impurezas, siempre y cuando la concentración de éstas permita tratarlas como impurezas aisladas (<5%). De todas formas si lo que interesa es ver las alteraciones en las DEV por la inclusión de impurezas (en baja concentración) éstas están determinadas prácticamente por la contribución de las mismas impurezas, y en todos los resultados que presentaremos en el Cap.IV sobre propiedades vibracionales, nos restringiremos a esa contribución. Por lo tanto, también en estos sistemas, calcularemos las DEV con una única excitación: la de la impureza. Los espectros de absorción IR, por otra parte, dependen del momento dipolar inducido por la interacción de la impureza con sus vecinos, y en baja concentración corresponden también a considerar la contribución al momento dipolar de una sólo impureza.

1.3 TRANSFORMADA DE FOURIER

En las secciones anteriores quedó manifiesta la importancia, para la obtención de información vibracional del sistema en cuestión, de la Transformada de Fourier (TF). Esta se define para una función $h(t)$ como

$$\mathbb{F} [h(t)] \equiv H(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) e^{2\pi i \nu t} dt \quad (1.31)$$

En nuestro caso la función $h(t)$ proviene de un cálculo numérico y se tiene de ella un conjunto de N valores correspondientes intervalos de tiempo $\Delta t = \frac{T}{N}$ entre 0 y T . Para evaluar numéricamente

la integral de (I.31) se definen

$$t_j = j \frac{T}{N} \quad j = 0, \dots, N-1 \quad \text{y}$$

$$\nu_k = \frac{k}{T} \quad k = 0, \dots, N-1$$
(I.32)

y la integral se aproxima por una sumatoria sobre los N valores de $h(t)$:

$$\bar{H}(k/T) = \frac{T}{N} \sum_{j=0}^{N-1} h(jT/N) e^{2\pi i \frac{k}{T} \frac{jT}{N}}$$
(I.33)

La sumatoria en (I.33) es denominada Transformada Fourier Discreta (TFD). En la práctica la TFD se obtiene a través de un algoritmo veloz, debido a Cooley y Tuckey⁽¹³⁾, que realiza la operación en forma eficiente, minimizando el tiempo de cálculo, con el mismo resultado que la transformación (I.33).

El muestreo discreto ($\Delta t = \frac{T}{N}$) limita la frecuencia máxima a $\frac{1}{2\Delta t} = \frac{N}{2T}$; el muestreo finito ($t < T$) no permite resolver dos frecuencias cuyas diferencias sean menores que $\frac{1}{T}$. Por eso el algoritmo de TFD rápida da los valores de la transformada para frecuencias $\nu_k = \frac{k}{T}$, con $k = 0, \dots, \frac{N}{2}$, como está expresado en (I.33).

En cálculos de densidades de estados, por cada componente armónica presente en la función dependiente del tiempo (FAC, ec.I.29), se pretende obtener, mediante la TFD, una contribución

de forma gaussiana. Para ello se debe hacer lo siguiente:

a) La función a transformar debe ser par (simetría de inversión temporal). De otro modo sus componentes armónicas estarán fuera de fase a $t=0$.

b) Para evitar el efecto del corte abrupto en el muestreo finito se multiplica la función por una gaussiana, cuyo ancho a altura mitad es igual a $T/3$ (T : extensión de la función a transformar).

c) Se aumenta artificialmente la extensión del muestreo temporal agregando ceros al final de la función, luego se aplica la TFD. De esta forma se obtienen más puntos a la salida de la transformada.

d) A la transformada así obtenida se le resta el fondo continuo que tiene su origen en el muestreo discreto.

En el Apéndice II se puede encontrar la fundamentación de este procedimiento, a la vez que se muestra el efecto de omitir cada uno de esos pasos.

I.4 CALCULO DE ESPECTROS DE ABSORCION INFRARROJA

La mayoría de los experimentos de espectroscopia involucran la medición de absorción de energía electromagnética. En los cristales de gases raros, el cálculo de los espectros de absorción infrarroja (AIR) activados por impurezas tiene particular importancia pues es el único que puede ser contrastado con los resultados experimentales. Si consideramos radiación que incide perpendicularmente a una muestra homogéneamente absorbente, la intensidad en la muestra luego de recorrer un dx de la misma habrá

variado según:

$$dI = -\alpha I dx \quad (I.34)$$

El coeficiente α , que depende de la muestra, se denomina coeficiente de absorción y mide la proporción de energía absorbida por unidad de longitud. Integrando la expresión (I.34) se obtiene para la intensidad en el interior de la muestra:

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha x} \quad (I.35)$$

donde $I(0)$ es la intensidad incidente en $x=0$. Experimentalmente el coeficiente de absorción se obtiene como

$$\alpha = \frac{I}{L} \ln(I(0)/I(L)), \quad (I.36)$$

donde L es la longitud de la muestra, en función de la frecuencia de la radiación incidente en el rango donde se espera absorción selectiva.

Veamos ahora como se puede calcular α conociendo la probabilidad de transición del estado i al f , $P_{fi}(\omega, t)$, en un proceso elemental de absorción. Comenzando con una fuente monocromática de radiación electromagnética, el número de moléculas por unidad de volumen que pasa de i a f y de f a i ($E_i < E_f$) será igual a $N_i P_{fi}(\omega, t)$ y $N_f P_{if}(\omega, t)$ respectivamente,

donde N_i y N_f son el número de moléculas por unidad de volumen en los estados i y f . Por lo tanto la energía total absorbida en una muestra de sección A y espesor Δx está dada por ($P_{fi} = P_{if}$)

$$\Delta E = A\Delta x \hbar\omega_{fi}(N_i - N_f)P_{fi}(\omega, t), \quad (I.37)$$

donde $\hbar\omega_{fi}$ es la energía involucrada en la transición. La energía absorbida por unidad de área y tiempo es la variación de intensidad en la muestra:

$$\Delta I = \frac{I}{A} \frac{dE}{dt} = -\Delta x \hbar\omega_{fi}(N_i - N_f)\dot{P}_{fi}(\omega, t) \quad (I.38)$$

y comparando con (I.34) el coeficiente de absorción resulta

$$\alpha = \frac{\hbar\omega_{fi}(N_i - N_f)\dot{P}_{fi}(\omega, t)}{I(0)} \quad (I.39)$$

$\dot{P}_{fi}(\omega, t)$ se puede obtener mediante el cálculo de perturbaciones dependiente del tiempo, a primer orden, dentro de la aproximación semiclásica para la interacción de la radiación con la materia⁽¹⁴⁾. De esta manera, en el régimen estacionario, resulta ser:

$$\dot{P}_{fi}(\omega, t) = \frac{\omega_{fi}^2 \langle i | A_0 \cdot M | f \rangle^2}{2\hbar^2 c^2} \delta(\omega - \omega_{fi}) \quad (I.40)$$

A_0 es la amplitud del potencial vector electromagnético y M el momento dipolar de la molécula o átomo. Para luz linealmente polarizada se tiene:

$$|\langle j | A_0 \cdot M | f \rangle|^2 = \frac{1}{3} A_0^2 |\langle j | M | f \rangle|^2 \quad (I.41)$$

y explicitando la relación de A_0 con la intensidad:

$$A_0^2 = 8\pi \frac{cI(\omega)}{\omega^2} \quad (I.42)$$

$\dot{P}_{fi}(\omega, t)$ resulta ser:

$$\dot{P}_{fi}(\omega, t) = \frac{16\pi^4 I(\omega)}{3h^2 c} |\langle f | M | i \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{fi}) \quad (I.43)$$

Reemplazando esta expresión en la (I.39) obtenemos el coeficiente de absorción para una única transición:

$$\alpha_{fi}(\nu) = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu (N_i - N_f) |\langle f | M | i \rangle|^2 \delta(\nu - \nu_{fi}), \quad (I.44)$$

donde $\nu = \omega/2\pi$. El $\alpha(\nu)$ corresponde a sumar $\alpha_{fi}(\nu)$ sobre todas las transiciones posibles. Teniendo en cuenta que

$$N_i - N_f = \frac{N}{V} (1 - e^{-\beta h \nu_{fi}}) \rho_{ii}, \quad \rho_{ii} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum e^{-\beta E_i}}, \quad (I.45)$$

donde N/V es la densidad numérica de átomos o moléculas con momento dipolar y $\nu_{fi} = (E_f - E_i)/h$, y la representación de la delta de Dirac:

$$\delta(\nu - \nu_{fi}) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2\pi i \nu t} e^{-2\pi i \nu_{fi} t} dt \quad (I.46)$$

el coeficiente de absorción resulta

$$\alpha(\nu) = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu \frac{N}{V} (1 - e^{-\beta h \nu}) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i \nu t} dt \sum_{if} e^{2\pi i \nu_{fi} t} \rho_{ii} |\langle f | M | i \rangle|^2 \quad (I.47)$$

Se puede ver que el término de la sumatoria corresponde a la autocorrelación del momento dipolar (M puede tomarse como el momento dipolar de un átomo o molécula, o como el momento dipolar total, en cuyo caso se debe omitir el factor N). Para ello recordemos que los estados $|i\rangle$ y $|f\rangle$ son autoestados de H , el hamiltoniano sin la perturbación electromagnética, y que forman una base completa. Podemos reescribir ese término como

$$\begin{aligned} \sum_{if} e^{2\pi i \nu_{fi} t} \rho_{ii} |\langle f | M | i \rangle|^2 &= \sum_{if} e^{2\pi i E_f t/h} e^{-2\pi i E_i t/h} \rho_{ii} \langle i | M | f \rangle \langle f | M | i \rangle \\ &= \sum_{if} \rho_{ii} \langle i | M | f \rangle \langle f | e^{2\pi i H t/h} M e^{-2\pi i H t/h} | i \rangle = \sum_{if} \rho_{ii} \langle i | M(0) | f \rangle \langle f | M(t) | i \rangle \\ &= \sum_i \rho_{ii} \langle i | M(0) M(t) | i \rangle \equiv \langle M(0) M(t) \rangle, \end{aligned} \quad (I.48)$$

donde $M(t)$ es el momento dipolar en la representación de Heisenberg. $\langle M(0)M(t) \rangle$ se conoce como autocorrelación temporal del operador M y en el límite clásico se evalúa haciendo un promedio temporal como se indica:

$$\langle M(0)M(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} M(t')M(t'+t)dt' , \quad (I.49)$$

De esta forma el coeficiente de absorción queda expresado en términos convenientes para DM:

$$\alpha(\nu) = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu \frac{N}{V} (1-e^{-\beta h\nu}) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i\nu t} \langle M(0)M(t) \rangle dt , \quad (I.50)$$

ya que es proporcional a la transformada de Fourier de la autocorrelación del momento dipolar del cristal. Veamos ahora cómo se puede obtener este último en un cálculo de DM.

Los cristales de gases raros, con un sólo átomo por celda, tienen únicamente modos de vibración acústicos y no presentan por lo tanto absorción IR. O de otra forma, el momento dipolar inducido (MDI) es siempre nulo. Es justamente la inclusión de impurezas, gracias al MDI entre la impureza y su entorno, la que hace posible la absorción IR por parte de estos cristales, permitiendo así obtener información experimental sobre las propiedades vibracionales de estos sistemas.

Durante la interacción o acercamiento de una impureza a un átomo de la red, el par adquiere (debido a la anisotropía) un momento dipolar neto. Este MDI es, dentro de la aproximación de Born-Öppenheimer, únicamente función de la separación internuclear r . Denotando la magnitud del MDI por $\mu(r)$, ésta resulta, debido al movimiento relativo de los átomos, ser una función del tiempo:

$$\bar{\mu}(t) = \hat{r}(t) \cdot \mu(r(t)) , \quad (1.51)$$

donde $\hat{r}(t)$ es el vector unitario a lo largo del eje internuclear. La dependencia de ese vector con el tiempo viene dada exclusivamente por la interacción intermolecular entre los pares de átomos (en nuestro caso a través de DM). El MDI total del cristal $M(t)$ se evalúa sumando los momentos inducidos $\bar{\mu}(t)$ entre la impureza y cada uno de sus vecinos (en nuestro caso sobre los 12 primeros vecinos), y si hubiera más impurezas, sumando sobre todas ellas.

Para la dependencia explícita de μ con r empleamos la expresión empírica de Bar Ziv y Weiss⁽¹⁵⁾, ajustada para reproducir espectros de AIR activados por colisiones entre átomos de gases raros distintos. Estos autores proponen una forma funcional reducida para todos los pares de átomos de gases nobles, obteniendo así una expresión analítica para $\mu(r)$:

$$\mu^*(r^*) = \sum_{l=1}^6 C_l e^{-r^*/\rho_l} \quad (1.52)$$

donde $\mu^* = \mu/\mu_0$, $r^* = r/r_m$, μ_0 depende del par considerado y r_m es la distancia al mínimo del potencial de interacción entre pares. En la Fig.10 se puede ver la dependencia de μ^* con r^* en el entorno de $r^* = 1$, y en la Tabla I se presentan los parámetros universales C_l y ρ_l . Los parámetros μ_0 y r_m para cada par se dan en la Tabla II.

La autocorrelación temporal se efectúa numéricamente al igual que la Transformada de Fourier, como se explicó en la sección 1.3.

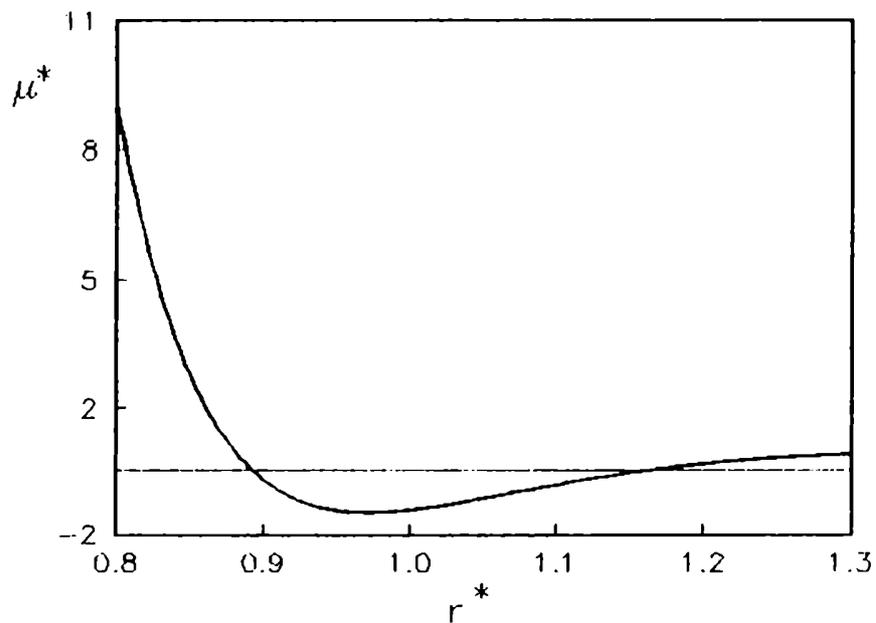


FIGURA 10. $\mu^*(r^*)$ del modelo de Bar-Ziv y Weiss

TABLA I. Parámetros universales del modelo de MDI.

C_l	ρ_l
$C_1 = 1.2998 \times 10^6$	$\rho_1 = 0.068571$
$C_2 = 7.9461 \times 10^3$	$\rho_2 = 0.085714$
$C_3 = 3.4210 \times 10^4$	$\rho_3 = 0.11429$
$C_4 = -6.4798 \times 10^3$	$\rho_4 = 0.14286$
$C_5 = -2.6642 \times 10^3$	$\rho_5 = 0.17143$
$C_6 = 3.2627 \times 10^2$	$\rho_6 = 0.25714$

TABLA II. μ_0 en Debye

A - B	μ_0
Ne-Ar	0.00391
Ne-Kr	0.00546
Ne-Xe	0.00696
Ar-Kr	0.00767
Ar-Xe	0.01240
Kr-Xe	0.01400*

(*)Dato no presentado por B-Z y W, estimado de espectro de Obriot y co(16)

En suma el coeficiente de absorción es proporcional a la autocorrelación del MDI, el cual se evalúa clásicamente por DM, a través del modelo de Bar-Ziv y Weiss. El pasaje a la mecánica clásica es válido a altas temperaturas, pero plantea serios problemas a bajas temperaturas. En particular predice absorción nula a $T=0K$, al no haber movimiento de los átomos. La existencia de absorción a bajas temperaturas se explica cuánticamente gracias a la energía de punto cero. ¿Cómo hacer para predecir clásicamente (por DM) resultados a muy bajas temperaturas? Tomemos un oscilador armónico de masa m y frecuencia ω en equilibrio a temperatura T . Clásicamente su desplazamiento cuadrático medio $\langle x^2 \rangle_c$ es proporcional a T :

$$\frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle_c = \frac{1}{2}kT, \quad (I.53)$$

mientras que cuánticamente $\langle x^2 \rangle_q$ resulta ser:

$$\frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle_q = \frac{\hbar\omega}{4} \operatorname{ctgh}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad (I.54)$$

En la Fig.11 vemos la dependencia de $\langle x^2 \rangle$ con T en ambos casos. A altas temperaturas ambos resultados coinciden, pero a $T=0$

$$\frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle_q = \frac{\hbar\omega}{4} \quad (I.55)$$

y ese valor se mantiene constante dentro del 1% para temperaturas menores que $0.19\hbar\omega/k$, que es básicamente la explicación de la absorción a $T=0$, independiente de T .

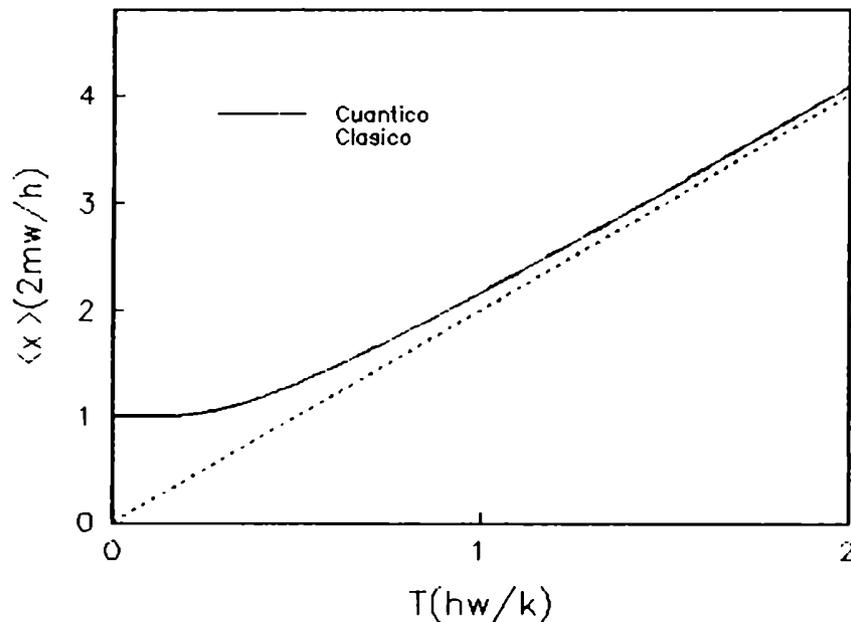


FIGURA 11. $\langle x^2 \rangle$ vs T para un oscilador armónico, clásico y cuántico

Para calcular los coeficientes de absorción a bajas temperaturas por DM, en el presente trabajo hacemos lo siguiente: realizamos los cálculos a alguna temperatura baja, en nuestro caso tomamos siempre $T=1K$, y renormalizamos el coeficiente de absorción obtenido, multiplicándolo por el cociente $\frac{\langle x^2 \rangle_a}{\langle x^2 \rangle_c}$, que a esa temperatura es igual a $\hbar\omega/2kT$, donde ω es la frecuencia del pico de absorción máxima (resonancia o modo localizado). A temperaturas más altas, para las cuales aún no se ha alcanzado el límite clásico se multiplica además por el término $ctgh(\hbar\omega/2kT)$.

I.5 CRISTALES DE GASES RAROS Y POTENCIALES INTERMOLECULARES

Los cristales de gases raros se cuentan entre los cristales más simples conocidos, y constituyen un ejemplo de cristales de van der Waals. Los átomos tienen la capa electrónica completamente llena y por lo tanto la distribución de carga en el átomo libre es esféricamente simétrica. Las energías de ligadura interatómicas son mucho menores que las energías de ionización de los átomos, y la distribución electrónica se altera muy poco por efecto del campo cristalino. Los gases inertes cristalizan en estructuras tan compactas como les es posible: las estructuras cristalinas son todas cúbicas compactas (FCC), excepto He^3 y He^4 . En la Tabla III se resumen sus propiedades a $T=0K$.

TABLA III. Propiedades de cristales de gases nobles a T=0K.

	$M(\text{uma})$	V_i (eV)	U (eV)	T_m (K)	d_{nn} (Å)	ν_c (cm^{-1})
He	4.003	24.58	(líquido a $p = 0$)			
Ne	20.18	21.56	0.02	24.6	3.156	55.3
Ar	39.95	15.76	0.08	83.8	3.756	66.3
Kr	83.8	14.00	0.116	115.8	3.992	50.4
Xe	131.3	12.13	0.17	161.4	4.336	43.5

M : masa atómica. V_i : potencial de ionización. U : energía de cohesión cristalina por átomo. T_m : temperatura de fusión. d_{nn} : distancia entre primeros vecinos. ν_c : frecuencia de corte.

En la Fig.12 se puede ver la disposición de átomos en la estructura FCC, donde se muestra una celda primitiva definida por los vectores base $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ y $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, dentro de la celda convencional de lado a (parámetro de celda).

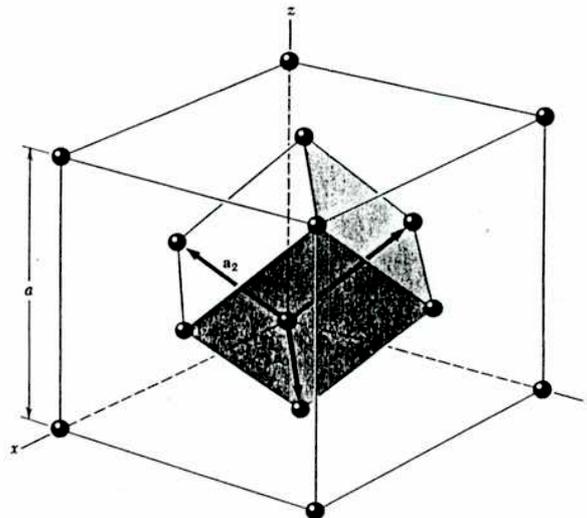


FIGURA 12. Celdas FCC convencional y primitiva

Las fuerzas intermoleculares que determinan las propiedades de los gases raros, y de los cristales moleculares (los que pertenecen también a la categoría de van der Waals) en general, pueden representarse con excelente aproximación usando interacciones de a pares. Estas pueden separarse en términos repulsivos de corto alcance, debidos al principio de exclusión de Pauli, al producirse la superposición de las nubes electrónicas entre dos átomos que se acercan uno al otro, y términos atractivos de largo alcance entre las distribuciones de carga de cada uno de los átomos interactuantes. En el rango de esta última interacción, es decir para distancias grandes frente al tamaño de los átomos, el cálculo perturbativo cuántico de la energía de interacción entre un par de átomos, da al orden más bajo un término atractivo de la forma A/r^6 , donde r es la distancia de separación entre átomos. Esta interacción de largo alcance, del tipo dipolo inducido-dipolo inducido, se llama interacción de van der Waals o fuerza dispersiva de London. Es la principal interacción atractiva en cristales de gases raros, y también en cristales orgánicos de muchas moléculas. Los términos siguientes del cálculo perturbativo dan términos atractivos tipo C/r^8 , D/r^{10} , etc.

En el otro extremo, cuando los átomos se aproximan a distancias comparables con su tamaño, los términos repulsivos se hacen dominantes. Un cálculo equivalente al de los términos dispersivos en este rango, donde el principio de Pauli es dominante, es sumamente difícil, aún conociendo las distribuciones

de carga, y en la práctica no se hace. En cambio se usan representaciones empíricas de la interacción repulsiva entre un par de átomos a una distancia r , de la forma B/r^{12} o Be^{-Cr} . El primer término, sumado al dispersivo (A/r^6), da lugar al llamado potencial de Lennard-Jones (L-J), el segundo, junto con el dispersivo, define el potencial de Buckingham. Los coeficientes que aparecen en ellos en la práctica no se calculan desde primeros principios. Lo que se hace es tomar la forma funcional adecuada (L-J, Buckingham u otra), para representar propiedades del sistema de interés, de las cuales se tiene información experimental, y mediante un proceso computacional iterativo (que involucra el cálculo de esas cantidades), obtener el conjunto de coeficientes que mejor las reproducen.

La experiencia ha enseñado que con potenciales como el L-J o el de Buckingham, con parámetros determinados por medidas en fase gaseosa, se obtienen muy buenos resultados en el cálculo de propiedades, en fase líquida o sólida, de la misma sustancia.

En lo que sigue nos concentraremos en el potencial de L-J y mostraremos como, a partir de él, se pueden calcular algunas propiedades de los cristales de gases raros.

En lugar de los parámetros A y B es común usar los parámetros σ y ϵ , y escribir la energía potencial total de dos átomos, separados una distancia r , como

$$V(r) = \epsilon[(\sigma/r)^{12} - 2(\sigma/r)^6], \quad (1.56)$$

con $2\varepsilon\sigma^6 \equiv A$ y $\varepsilon\sigma^{12} \equiv B$. El mínimo del potencial ocurre para $r=\sigma$ donde toma el valor $-\varepsilon$. En la Fig.13 se puede ver la forma que tiene el potencial en las cercanías del mínimo.

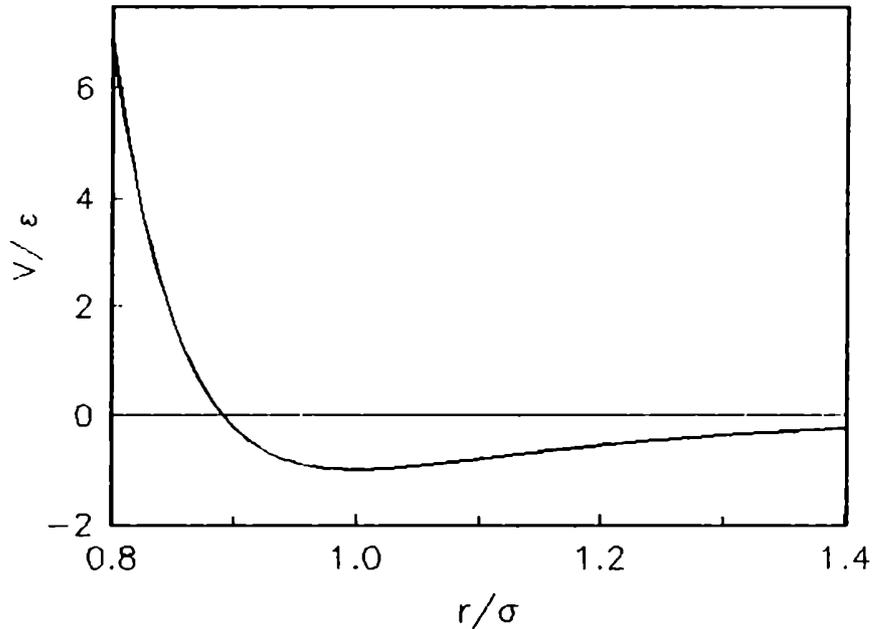


FIGURA 13. Potencial de L-J en función de r

La energía de cohesión del cristal de gas inerte se obtiene entonces, sumando el potencial L-J sobre todos los pares de átomos del cristal, ubicados en los sitios de la red FCC. Si hay N átomos en el cristal, la energía potencial total es:

$$U = \frac{1}{2} N\varepsilon \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{\rho_{ij}r} \right)^{12} - 2 \sum_j \left(\frac{\sigma}{\rho_{ij}r} \right)^6 \right], \quad (1.57)$$

donde $\rho_{ij}r$ es la distancia entre los átomos i , de referencia y cualquier otro átomo j , expresada en términos de la distancia de primeros vecinos (r). Las sumas en (1.57) han sido evaluadas para

varias estructuras y para una FCC valen:

$$\sum_j p_{ij}^{-12} = 12.13188 \quad \sum_j p_{ij}^{-6} = 14.45392. \quad (I.58)$$

Si consideramos a U en (I.57) como la energía del cristal, la distancia entre primeros vecinos en la configuración de equilibrio r_0 viene dada por la condición de que U sea mínimo. Es decir:

$$\frac{dU}{dr} = 0 = -\frac{12N\varepsilon}{2} \left[\left(\sum_j p_{ij}^{-12} \right) \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \left(\sum_j p_{ij}^{-6} \right) \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \quad (I.59)$$

de donde, usando los valores de las sumas dados en (I.58), se obtiene:

$$r_0/\sigma = 0.9712337 \quad (I.60)$$

para todos los elementos con estructura FCC. De esta forma se ha calculado la constante de red a partir del potencial de L-J; asimismo vemos como, a partir de la relación (I.60), es posible hallar el σ que reproduzca la constante de red experimental a $T=0K$.

En la Fig.14 se muestra la DEV de un cristal de gas noble calculada por Rehr y Alben⁽¹⁷⁾. Puede verse que las frecuencias se agrupan en dos bandas. La de baja frecuencia corresponde a modos normales en que los átomos se mueven esencialmente en dirección perpendicular al vector de onda, mientras que para la de alta

frecuencia, el movimiento es esencialmente paralelo al mismo; por este motivo se denomina a estas bandas transversal y longitudinal respectivamente.

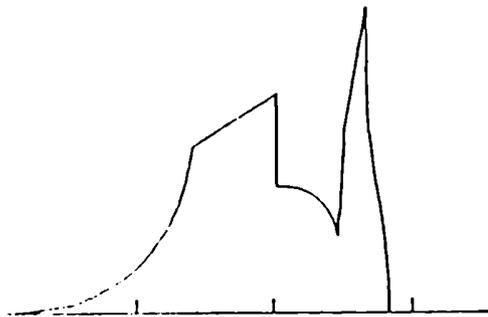


FIGURA 14. DEV de un cristal FCC, calculada por Rehr y Alben

La frecuencia máxima, o frecuencia de corte de las vibraciones del cristal, que corresponde a un modo longitudinal para $k=(\frac{2\pi}{a},0,0)$, es otra magnitud que se conecta directamente con los parámetros del potencial de L-J (a través de las derivadas primera y segunda del potencial en la posición de equilibrio). La teoría armónica de vibraciones de la red nos dice que para una red FCC monoatómica, con interacciones a primeros vecinos, la frecuencia de corte ν_c es sencillamente:

$$\nu_c = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{8}{M} \frac{d^2V}{dx^2} \right)^{1/2} \quad (1.61)$$

donde M es la masa de los átomos, V el potencial de interacción entre primeros vecinos, y x la coordenada espacial. Derivando la expresión (I.56) del potencial L-J (que implica derivadas primera y segunda respecto de la distancia r), se llega a:

$$\nu_c = 5.05 \times \sqrt{\frac{\epsilon}{M\sigma^2}}, \quad (I.62)$$

si las derivadas se evalúan en $r_0/\sigma=0.9712337$ (I.60). La expresión I.62 nos permite a la vez hallar el parámetro ϵ , que junto al σ , reproduce la frecuencia ν_c experimental.

El potencial de L-J no es el único empleado para representar propiedades de los gases nobles. Los cristales de gases raros son el arquetipo de cristal molecular: así se encuentra en la literatura la gama más amplia y sofisticada de funciones de energía potencial entre átomos de gas inerte, funciones que van desde el simple L-J o Buckingham hasta potenciales tabulados o complejas funciones de hasta 15 parámetros, dependiendo del tipo y cantidad de propiedades que se quiere reproducir. Hasta existen potenciales definidos de a tramos, para representar adecuadamente propiedades que dependen de la energía potencial, en distintas zonas del rango del mismo. Todo esto se refiere a interacciones de a pares; respecto de potenciales de tres cuerpos, son justamente los cristales de gases raros, por su simplicidad, los que mayor atención han recibido en este campo. Precisamente gracias a la interacción de tres cuerpos se ha podido explicar la estructura de

estos sistemas a $T=0K$ (FCC). Si no se incluyen esos términos, todos los potenciales de a pares dan a la estructura HCP (hexagonal compacta) como la más favorable energéticamente. Sin embargo la diferencia de energía entre ambas estructuras compactas es de sólo el 0.01% de la energía total⁽¹⁸⁾; y la influencia de la interacción de tres cuerpos en las frecuencias de vibración (a través de las derivadas) es insignificante.

En el presente trabajo, empleamos el potencial de L-J para describir, tanto las interacciones entre pares de átomos iguales, como las de pares distintos. Las razones de esta elección son básicamente tres: simpleza, adecuada descripción de las propiedades de interés y uniformidad. La sencillez del potencial de L-J es obvia, presenta sólo dos parámetros que se conectan de manera inmediata con propiedades básicas de los cristales, como vimos anteriormente. Si bien dijimos en la sección 1.1 (DM) que la complejidad de la interacción no era un impedimento para las simulaciones numéricas, piénsese en lo engorroso de usar un potencial definido de a tramos. Al tener una única función potencial de dos parámetros, si bien puede ser una limitación, se gana en claridad de interpretación al momento de relacionar los resultados obtenidos con las características del potencial de interacción. Obviamente, cuanto más complejo es el potencial (más parámetros), mayor es la cantidad de propiedades que con él se pueden reproducir, si bien no existe un potencial que describa aceptablemente todas las propiedades de estado gaseoso, sólido y

líquido. De cualquier modo, no es nuestro interés aquí el describir una gran cantidad de propiedades de gases nobles, sino sólo propiedades dinámicas de estos sistemas, en relación con la implantación de impurezas, propiedades que se relacionan con la forma del potencial en las cercanías del mínimo, donde el potencial de L-J ha demostrado dar una buena descripción.

Respecto de la última razón, uniformidad, nos referimos a la posibilidad de usar una única forma funcional para todas las interacciones, ya sean átomos iguales o distintos. Aún para pares iguales, los potenciales complejos que mejor reproducen un gran número de propiedades, cambian su forma funcional con el par considerado; por otra parte, entre pares distintos la disponibilidad de potenciales es mucho menor, y en algunos casos sólo se dispone de potenciales L-J. El usar potenciales de L-J para todas las interacciones nos proporciona además, facilidad para ajustar parámetros, en lo que respecta a las mezclas, pues existen sencillas reglas de combinación para determinar parámetros mezcla, a partir de parámetros puros.

Los parámetros ϵ y σ empleados para las interacciones entre pares iguales, que presentamos en la Tabla IV, se eligieron de tal forma que reproduzcan el parámetro de celda a y la frecuencia de corte ν_c para cada cristal puro de Ne, Ar, Kr y Xe, y se obtuvieron a través de las expresiones (I.60) y (I.62).

Para los pares distintos se emplean parámetros que ajustan experimentos de colisiones entre pares de átomos⁽¹⁹⁾, y se

presentan en la Tabla V.

TABLA IV. Parámetros de potencial L-J para átomos de gases nobles.

	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{K})$
Ne	3.250	28.3
Ar	3.867	114.1
Kr	4.110	156.4
Xe	4.464	215.1

$\epsilon: \epsilon/k$, k :cte de Boltzman.

TABLA V. Parámetros de L-J entre pares de átomos distintos de gases raros.

	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{K})$
Ne-Ar	3.43	71.9
Ne-Kr	3.58	74.5
Ne-Xe	3.75	75.0
Ar-Kr	3.88	164.0
Ar-Xe	4.10	190.0
Kr-Xe	4.18	229.0

$\epsilon: \epsilon/k$, k :cte de Boltzman.

I.6 CONDICIONES GENERALES DE CALCULO

Todos los cálculos presentados en esta tesis se hicieron en base a simulaciones numéricas realizadas, salvo indicación particular, en las siguientes condiciones:

a)Caja o celda principal: cúbica de lado igual a cinco parámetros de celda unitaria FCC (a T=0K) no primitiva, cada una de las cuales contiene cuatro átomos en posiciones FCC. El número

total de celdas es pues de $5^3=125$ y el número total de átomos es entonces $4 \times 125=500$.

b) Interacción: átomo-átomo derivada de potenciales Lennard-Jones con radio de interacción de cuartos vecinos para los cálculos de relajación (Cap.II), y de primeros vecinos para los cálculos de propiedades dinámicas (Cap.IV), de manera tal que cada átomo interactúa con 54 vecinos, en el primer caso, y con 12 en el segundo. En el transcurso de la simulación no se actualiza la lista de vecinos, como es habitual en DM de líquidos o gases. Se emplean condiciones de contorno periódicas.

c) Algoritmo: Verlet, con intervalo de tiempo de integración Δt entre 1.8 y 3.6×10^{-14} seg para el Ar y 2.3 y 5.5×10^{-14} seg para el Xe, lo que constituye en todos los casos entre un $1/30$ y un $1/15$ del período de la frecuencia máxima de oscilación; esto asegura un error en la determinación de frecuencias de no más del 1% (más detalles en Apéndice I).

d) Tiempos de cómputo: la extensión de las corridas de DM es de unos 2000 pasos para la relajación por el primer método, que se reduce a sólo 130 por el segundo método, los cuales se detallarán en el Cap.II. Los cálculos de densidades de estados se hacen en base a corridas de 180 pasos, lo que abarca unos 9 períodos de oscilación de la frecuencia máxima. El cálculo de intensidades de absorción IR, en cambio, se hace en base a corridas de 4000 pasos, los primeros 1000 pasos para alcanzar el equilibrio térmico (expresión I.7) y el resto para efectuar la autocorrelación del

momento dipolar (expresión I.49).

e) Los espectros se obtienen transformando numéricamente Fourier las salidas de DM, a través del algoritmo rápido (FFTRC) provisto por la biblioteca IMSL. Se emplea la transformada coseno, previa multiplicación por la gaussiana ($T_g = 1/3T$, T es la extensión temporal de la salida a transformar) y agregado de ceros para obtener más puntos a la salida; típicamente se usa un total de 2048 (2^{11}) puntos, es decir que se agregan unos 1850 puntos (10 puntos por cada uno de la función original). Luego se le resta el fondo continuo (detalles en la Sección I.3 y Apéndice II).

f) Todos los programas empleados, salvo la rutina FFTRC de la biblioteca IMSL, fueron escritos e implementados durante la presente tesis. La ejecución de los mismos se hizo en la VAX 730 de la División de Física del Sólido (Dpto. de Física) de la CNEA, para los primeros cálculos y pruebas. Las corridas con resultados definitivos sobre los 12 sistemas estudiados se realizaron en una PC XT, con coprocesador DS120, que en este tipo de cálculo representa un factor tres en velocidad de cómputo. Respecto de los tiempos de cómputo involucrados, el cálculo de una densidad de estados (500 átomos, interacciones con 12 vecinos, 180 pasos de DM) requiere unos 34' de CPU en la VAX y de sólo 8' de CPU en la PC. El cálculo de un coeficiente de absorción IR (4000 pasos) demanda unas 13hs en la VAX 730, y sólo unas 3hs en la PC con coprocesador.

REFERENCIAS

- 1) B.J.Alder y T.E.Wainwright. *J.Chem.Phys.* **27**, 1208 (1957).
- 2) B.J.Alder y T.E.Wainwright. *J.Chem.Phys.* **31**, 459 (1959).
- 3) A.Rahman. *Phys.Rev.* **136**, A405 (1964).
- 4) A.Rahman. *J.Chem.Phys.* **45**, 258 (1966).
- 5) L.Verlet. *Phys.Rev.* **159**, 98 (1967).
- 6) L.Verlet. *Phys.Rev.* **163**, 201 (1968).
- 7) D.Levesque y L.Verlet. *Phys.Rev.* **A2**, 2514 (1970).
- 8) D.Levesque, L.Verlet y J.Kürkijarvi. *Phys.Rev.* **A7**, 1690 (1973).
- 9) J.L.Lebowitz, J.K.Percus y L.Verlet. *Phys.Rev.* **153**, 250 (1967).
- 10) J.M.Dickey y A.Paskin. *Phys.Rev.* **188**, 1407 (1969).
- 11) J.Vermeesse, D.Levesque, J.J.Weis y M.L.Klein. *Can.J.Phys.* **61**, 1545 (1983).
- 12) M.Born y K.Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. Oxford, 1954.
- 13) J.W.Cooley y J.W.Tuckey. *Math.Comput.* **19**, 297 (1965).
- 14) W.H.Flygare. *Molecular structure and dynamics*. Prentice-Hall, 1978 (Pag. 107).
- 15) E.Bar-Ziv y S.Weiss. *J.Chem.Phys.* **64**, 2417 (1976).
- 16) J.Obriot, P.Marteau, H.Vu y B.Vodar. *Spectrochim.Acta* **26a**, 2051 (1970).
- 17) J.J.Rehr y R.Alben. *Phys.Rev.B* **16**, 2400 (1977).
- 18) *Rare Gas Solidas (Vol I)*. Ed. por M.L.Klein y J.A.Venables. Academic Press, London, 1976 (Pag.154).
- 19) Pag.257-259 de Ref.18.

CAPITULO II

RELAJACION ESTRUCTURAL

II.1 INTRODUCCION

Un cristal perfecto está en equilibrio estático a $T=0K$. Al remover un átomo de un sitio de la red (vacancia), o sustituirlo por uno distinto (impureza sustitucional), ese balance se altera y los átomos del cristal relajan alrededor del defecto de manera tal de restaurar el equilibrio estático. Se espera que los átomos vecinos se aparten de la impureza, si ésta es más grande que el átomo sustituido y que se contraigan alrededor de una impureza liviana o una vacancia. Se supone también que esta deformación decae con la distancia al defecto. En el caso de impurezas sustitucionales, la relajación de la red, en el entorno de las mismas, puede afectar las propiedades vibracionales asociadas a las impurezas; este capítulo está dedicado, por lo tanto, al estudio de la relajación estructural de los cristales de gases raros alrededor de impurezas sustitucionales.

II.2 ANTECEDENTES

A excepción del trabajo de Vermesse y co.⁽¹⁾, ninguno de los trabajos que conocemos⁽²⁻⁶⁾, sobre propiedades dinámicas de cristales con impurezas, tiene en cuenta los posibles efectos de la relajación, al menos en forma consistente. La mayoría

simplemente asume que la red no se deforma alrededor del defecto⁽²⁻⁴⁾. Algunos lo hacen argumentando que la deformación debe ser despreciable, o en todo caso, que no debe afectar de manera apreciable las propiedades vibracionales^(5,6). Esta suposición se basa en los resultados de varios cálculos sobre la relajación de los primeros vecinos de una vacancia en una red FCC⁽⁷⁻¹²⁾. Guse y Kunz⁽¹³⁾, por ejemplo, mediante un cálculo variacional en un conjunto de 18 átomos de Ar, en sitios FCC de primeros y segundos vecinos de una vacancia, obtienen una variación del 0.06% en la distancia de los primeros vecinos. Si bien con anterioridad Burton y Jura⁽¹¹⁾, en el trabajo más completo que conocemos acerca de la relajación en redes FCC, ya habían obtenido una variación del 0.6% para el mismo caso, y entre un 0.8 y un 1% para impurezas de Ne o Kr en Ar, éstas aún parecen ser muy chicas como para afectar apreciablemente las propiedades vibracionales de estos sistemas. Sin embargo la relajación alrededor de impurezas sustitucionales grandes puede llegar a ser mucho mayor, y por otra parte, debido a la forma que tiene el potencial de interacción entre átomos a la distancia de primeros vecinos, pequeñas variaciones en las posiciones de éstos pueden traducirse en variaciones importantes de la fuerza o la constante de fuerza correspondiente entre ellos. En el trabajo de Vermesse y co. sobre propiedades dinámicas de Ar-Kr y Kr-Xe, al emplear la técnica de DM, el cristal relaja naturalmente alrededor de las impurezas, pero los autores no presentan ninguna información

acerca de las magnitudes de tales cambios, ni de qué manera afectan sus resultados.

Burton y Jura realizaron el primer cálculo de relajación alrededor de impurezas sustitucionales para el Ar con impurezas de Ne o de Kr; también estudiaron el problema de una vacancia, aunque aquí ya existían varios antecedentes⁽⁷⁻¹⁰⁾. En ambos casos minimizaron la energía total del sistema, permitiendo relajar a las tres primeras capas de vecinos del defecto; el resto del cristal permanece fijo, bajo la hipótesis de que la relajación decae uniformemente con la distancia. Cabe señalar que esta suposición se basa, en parte, en los resultados de los trabajos anteriores para la vacancia, donde también se restringe la relajación a las dos⁽⁷⁾ o tres⁽⁸⁻¹⁰⁾ primeras capas de vecinos.

Los resultados a los que hacemos referencia de aquí en adelante, involucran a las primeras cuatro capas de vecinos de la impureza. Con el fin de evitar reiteraciones usaremos entonces la siguiente convención:

PV: primeros vecinos

SV: segundos vecinos

TV: terceros vecinos

CV: cuartos vecinos

En la Tabla I se presentan los valores obtenidos por Burton y Jura para la relajación alrededor de una vacancia, así como para la relajación del Ar alrededor de una impureza de Ne o de Kr.

TABLA I. Relajaciones obtenidas por Burton y Jura para las tres primeras capas de vecinos del defecto, expresadas en términos de las coordenadas δx , δy y δz , en unidades de $a/2$ (a : parámetro de celda). El sitio de la red con coordenadas (x,y,z) respecto del defecto, relaja a la nueva posición $(x+\delta x,y+\delta y,z+\delta z)$.

	(1, 1, 0)	(1, 0,0)	(2, 1, 1)	
Vac.	-6.42 -6.42 0	3.43 0 0	-0.88 -0.54 -0.54	($\times 10^{-3}$)
Ar-Ne	-9.78 -9.78 0	2.40 0 0	-1.90 -1.18 -1.18	($\times 10^{-3}$)
Ar-Kr	8.56 8.56 0	-1.41 0 0	1.83 1.11 1.11	($\times 10^{-3}$)

Las distintas capas de vecinos se identifican a través de las coordenadas (respecto del defecto y en unidades de $a/2$) del vecino representativo de cada una de ellas, dadas en la primer fila de la Tabla I.

Los resultados de Burton y Jura muestran que los PV y TV relajan hacia la vacancia, mientras que los SV se alejan de la misma, al igual que para la impureza de Ne en Ar. Para la impureza de Kr la situación es opuesta, los PV y TV se alejan, los SV se acercan.

II.3 METODOLOGIA DE CALCULO

La técnica que empleamos para estudiar la relajación estructural alrededor de impurezas sustitucionales, dinámica molecular (DM), ya fué descripta de manera general en el Cap.I. El radio de interacción de la fuerza empleado incluye las primeras cuatro capas de vecinos (cada átomo interactúa entonces con 54 vecinos); la modificación en los resultados con un radio mayor es

menor del 1%.

Simular numéricamente el movimiento de los átomos del cristal permite automáticamente la relajación, cuando se presenta una situación de desequilibrio por la sustitución de un átomo. Es posible entonces cuantificar la relajación de forma sencilla y precisa a la vez, sin más aproximaciones que el modelo de fuerza asumido y el tamaño finito del cristal. Este último efecto se puede hacer tan pequeño como se desee, agrandando el sistema, pero ya en un conjunto de 500 átomos es insignificante, debido a que los átomos de la periferia son levemente afectados por la sustitución realizada en el centro de la caja.

El procedimiento es esencialmente el siguiente: en la configuración inicial de 500 átomos de un gas raro en posiciones FCC con el parámetro de celda correspondiente a $T=0K$, uno de los átomos se sustituye por el de un gas raro distinto. El conjunto evoluciona a partir de velocidades iniciales nulas; debido a la situación de desequilibrio los átomos que rodean la impureza se alejan o acercan a ella dependiendo del tamaño, oscilando alrededor de las nuevas posiciones de equilibrio. Para obtener éstas con mayor precisión se enfría el cristal de manera iterativa, igualando todas las velocidades a cero, a intervalos fijos, para quitar la energía cinética de exceso debida a la energía potencial introducida con la impureza. Esto se repite hasta que la oscilación de los átomos sea tan pequeña como se desee. En la Fig.1 presentamos la energía cinética del cristal en

función del tiempo, donde se puede ver la atenuación producida con los enfriamientos. La Fig.2 representa la evolución temporal de la distancia, respecto de la posición original (δr), para las primeras cuatro capas de vecinos. Mirando el comportamiento de los PV, obviamente los más afectados, se aprecia el rápido apartamiento de la posición original, debido al máximo valor de la fuerza, y el posterior movimiento oscilatorio, alrededor de la nueva posición de equilibrio, que se atenúa con los sucesivos enfriamientos. El movimiento del resto de los vecinos es cualitativamente muy similar, lo que indica que el sistema converge a la nueva configuración de equilibrio. Los gráficos de relajación presentados representan la evolución de los átomos sobre 2000 pasos de DM aproximadamente, durante los cuales se realizaron 10 enfriamientos; el número de oscilaciones es alrededor de 60. De esta forma se obtienen configuraciones relajadas con fluctuaciones, alrededor de la posición final, de a lo sumo un 1%. En el ejemplo presentado en la Fig.1 (Ne-Xe) la energía introducida con el defecto (3.6Kelvin por átomo) disminuye hasta 3×10^{-4} K luego de los 2000 pasos.

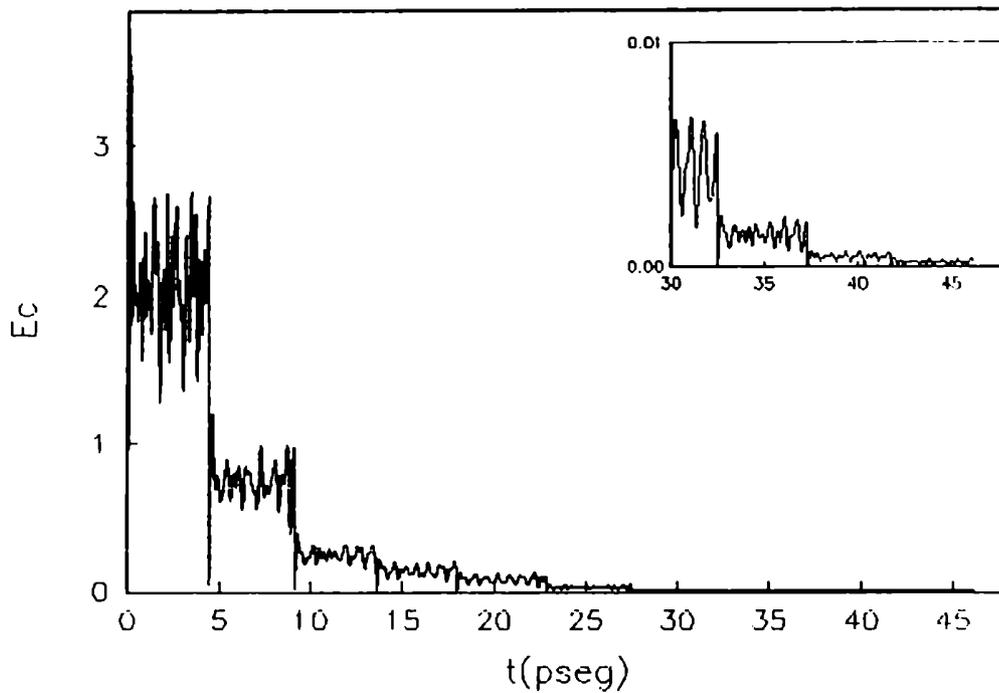


FIGURA 1. Energia cinetica por atomo en funcion del tiempo, durante el proceso de relajacion. $E_c = E_c/k$ en grados Kelvin (k :cte de Boltzman)

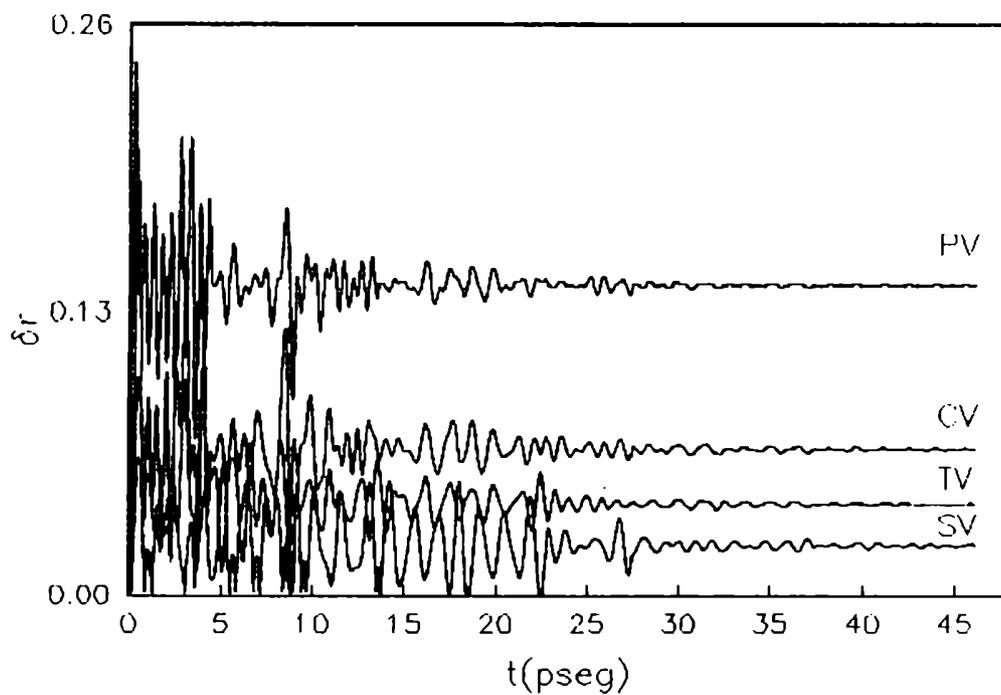


FIGURA 2. $\delta r = |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|$, en funcion de t , en unidades de $a/2$ (a : parametro de celda)

Posteriormente se aplicó un método más eficiente para hallar las configuraciones relajadas. Partiendo de la misma configuración inicial y con la misma mecánica, enfriamientos sucesivos, pero realizando éstos cada vez que el sistema alcanza un máximo de la energía cinética total, se llega a la configuración relajada con el mínimo número de oscilaciones, empleando por lo tanto el mínimo tiempo de cómputo. En la Fig.3 se presenta la energía cinética en función del tiempo y en la Fig.4 los desplazamientos δr para los vecinos 1 a 4, donde se aprecia la rápida convergencia al equilibrio a medida que la energía cinética disminuye. Se obtienen configuraciones relajadas con fluctuaciones de 0.1% en sólo 130 pasos de DM a través de 10 enfriamientos y con energía cinética final un orden de magnitud menor que en el método anterior.

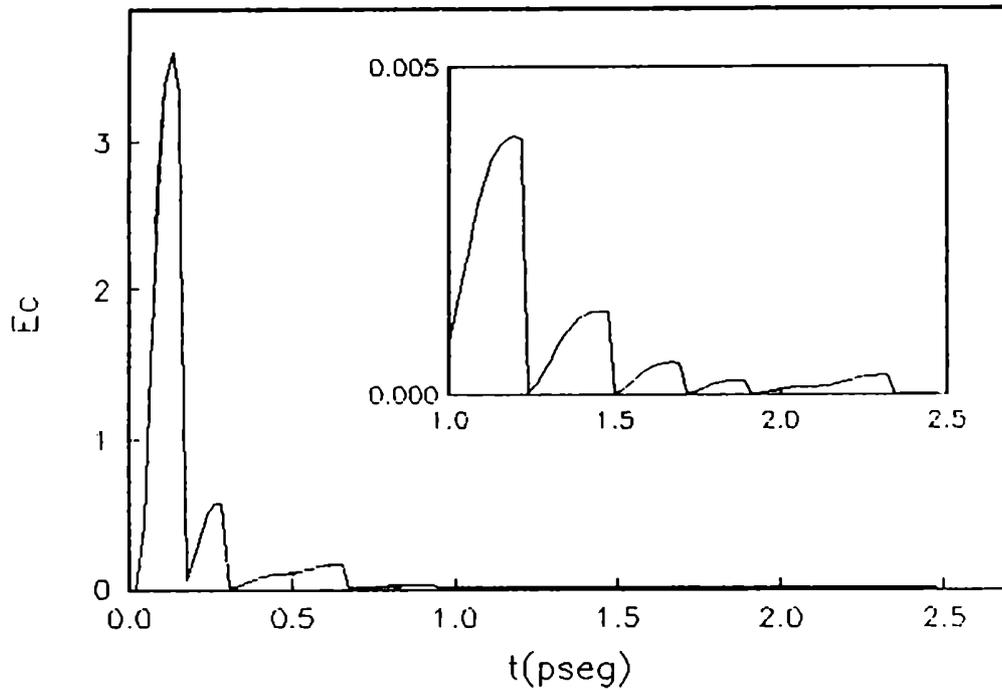


FIGURA 9. Energia cinetica por atomo vs t (relajacion rapida)
 $E_c = E_c/k$ en grados Kelvin (k:cte de Boltzman)

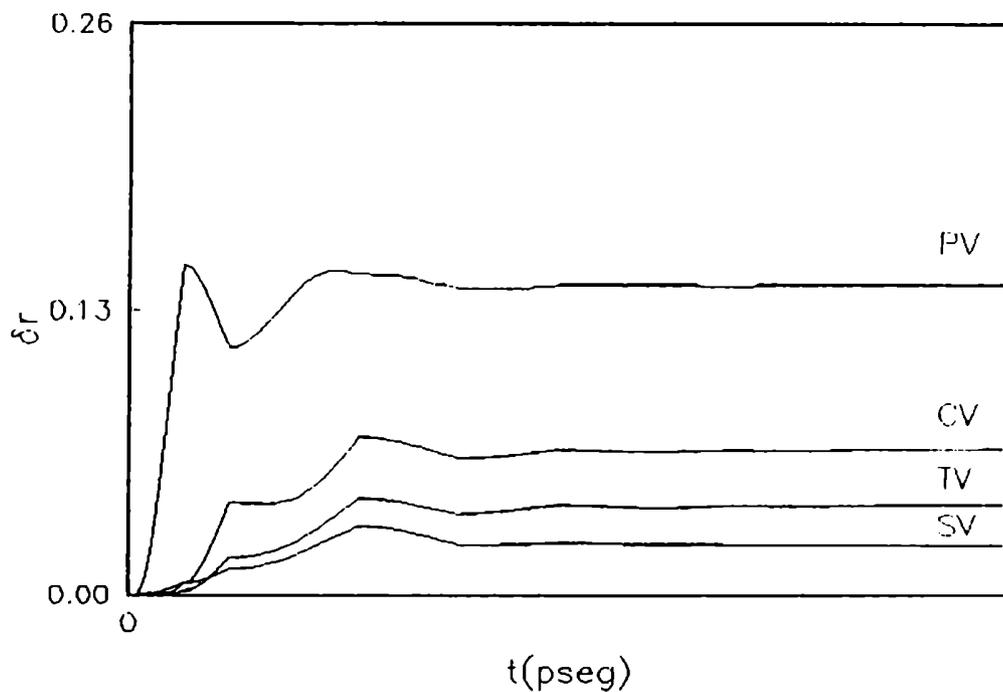


FIGURA 4. $\delta r = |r(t) - r(0)|$, vs t (relajacion rapida)
 en unidades de $a/2$ (a: parametro de celda)

II.4 RESULTADOS

Los factores que entran en juego en la relajación de los vecinos alrededor del defecto son dos: el geométrico por un lado, y la dependencia del potencial de interacción con la distancia, por el otro. El primero se refiere a la disposición de átomos alrededor del defecto, que en este caso corresponde a sitios de una red FCC, donde cada uno tiene 12 PV en posiciones (110) , 6 SV en posiciones (200) , 24 TV en posiciones (112) , 12 CV en posiciones (220) , etc. La Fig.5 muestra esta disposición donde se dibujó un único átomo por cada capa de vecinos.

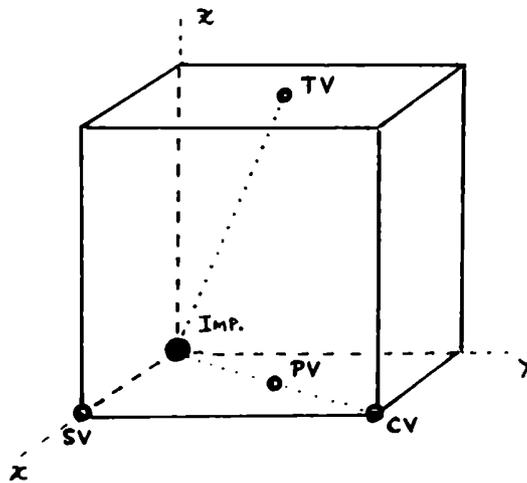


FIGURA 5. Disposición de átomos en la estructura FCC

El segundo factor, la variación con la distancia del potencial de interacción entre átomos, nos indica que a la distancia de PV el potencial es repulsivo y la fuerza de mayor intensidad que a la distancia de SV, donde es atractiva, como se puede apreciar en la Tabla II, donde se indican los valores que adquiere la fuerza de

interacción a las distancias de PV, SV, TV y CV.

TABLA II. Fuerza de interacción entre átomos para un potencial L-J, en función de la distancia (de PV a CV).

Vec	r/r_1	F/F_1
1	1	1.00
2	$\sqrt{2}$	-0.40
3	$\sqrt{3}$	-0.11
4	$\sqrt{4}$	-0.04

r_1 : distancia a PV. F_1 : fuerza a PV.

Estos dos factores no actúan de manera independiente y el resultado de cada relajación depende de la combinación de ambos. Veamos entonces que podemos esperar para las distintas capas de vecinos y en cada tipo de defecto.

La primera observación es de carácter general, independiente del tipo de impureza, y depende sólo de la simetría del problema. El defecto se ubica en un sitio de la red FCC (vacancia o impureza sustitucional), por lo tanto la simetría alrededor del mismo es la simetría rotacional completa de la red. La relajación de sus vecinos debe respetar entonces los ejes y planos de simetría correspondientes. Así los vecinos 1,4,9,..., ubicados en direcciones (110), se mueven sobre ellas, pues son ejes de simetría, es decir tienen relajaciones tipo ($\delta\delta 0$). Por el mismo argumento, los vecinos 2,8,..., en direcciones (100) tienen relajaciones tipo ($\delta 0 0$), y los 6,..., sobre ejes (111) tienen relajaciones ($\delta\delta\delta$). Los vecinos 3 y demás sobre direcciones tipo

(112) o (120), que no son ejes de simetría, no se mueven necesariamente sobre esos ejes, limitándose a los planos de simetría que los contienen; por ejemplo los TV están sobre planos tipo (-110) y por lo tanto su relajación, contenida en ese plano, es de la forma ($\delta\delta\delta'$) con $\delta' \neq \delta$.

En la Tabla III presentamos los desplazamientos, en la configuración final relajada, para las cuatro primeras capas de vecinos, en cada uno de los doce sistemas y para la vacancia. Los resultados muestran que los PV son los más afectados por el defecto en todos los casos.

TABLA III. Relajaciones obtenidas en el presente trabajo para las primeras cuatro capas de vecinos en $10^{-2}a/2$, a : parámetro de celda.

	(1, 1, 0)	(1, 0, 0)	(2, 1, 1)	(2, 2, 0)
Vac.	-0.70 -0.70 0	0.40 0 0	-0.11 -0.10 -0.10	-0.20 -0.20 0
Ne-Ar	3.51 3.51 0	-1.01 0 0	0.88 0.67 0.67	1.33 1.33 0
Ne-Kr	6.48 6.48 0	-1.54 0 0	1.76 1.32 1.32	2.75 2.75 0
Ne-Xe	10.1 10.1 0	-2.28 0 0	2.83 2.14 2.14	4.72 4.72 0
Ar-Ne	-1.19 -1.19 0	0.24 0 0	-0.30 -0.22 -0.22	-0.37 -0.37 0
Ar-Kr	0.33 0.33 0	-0.19 0 0	0.06 0.05 0.05	0.10 0.10 0
Ar-Xe	2.94 2.94 0	-0.51 0 0	0.80 0.59 0.59	1.11 1.11 0
Kr-Ne	-1.09 -1.09 0	0.29 0 0	-0.25 -0.19 -0.19	-0.34 -0.34 0
Kr-Ar	-1.05 -1.05 0	0.06 0 0	-0.30 -0.21 -0.21	-0.35 -0.35 0
Kr-Xe	0.83 0.83 0	-0.24 0 0	0.20 0.15 0.15	0.28 0.28 0
Xe-Ne	-0.98 -0.98 0	0.33 0 0	-0.22 -0.16 -0.16	-0.30 -0.30 0
Xe-Ar	-1.23 -1.23 0	0.15 0 0	-0.33 -0.24 -0.24	-0.39 -0.39 0
Xe-Kr	-1.15 -1.15 0	0.07 0 0	-0.33 -0.23 -0.23	-0.38 -0.38 0

Frente a una vacancia o impureza liviana los PV obviamente relajan hacia ella, debido a que la repulsión con el sitio afectado disminuye, desaparece (vacancia) o se transforma en atracción (impureza muy liviana). Podría esperarse una gran relajación debido a ese desbalance, pero es el factor geométrico el que limita entonces esa posibilidad: los doce PV relajan hacia el defecto hasta que el solapamiento, entre los que son PV entre ellos a la vez, compensa el desbalance. Se podría esperar un comportamiento similar, aunque atenuado de capa en capa, del resto de los vecinos, los cuales irían a llenar el espacio disponible creado por la contracción de los PV. Semejante comportamiento, dominado simplemente por la fuerza de interacción entre primeros vecinos, es el que seguramente tendríamos en una cadena lineal: el PV se contrae, luego el SV se acomoda en el espacio dejado por aquel, luego el TV relaja en el espacio que le deja el SV, y así siguiendo atenuándose la deformación a medida que nos alejamos del defecto. Pero en el presente problema estamos frente a redes en tres dimensiones, con una particular disposición geométrica que hace las cosas un poco más complicadas. Nos remitimos entonces, para mayor claridad, a la Fig.6, que muestra el plano XY conteniendo la impureza, 4 PV, 4 SV y 4 CV, en tres situaciones distintas: a) impureza pesada, b) cristal puro y c) impureza liviana.



FIGURA 7. Plano XY del cristal FCC, conteniendo la impureza, 4PV, 4SV y 4CV
 a) Impureza pesada. b) Cristal puro. c) Impureza liviana.

Es claro que el movimiento de relajación de los PV es ortogonal a la ligadura entre ellos y los SV, de manera que la distancia efectiva entre ellos varía muy poco. Por lo tanto los SV no son prácticamente afectados por los PV y lo que determina su relajación es la interacción directa con el defecto. Como los SV están en la zona atractiva del potencial, frente a la impureza liviana o la vacancia esa atracción disminuye o desaparece, y entonces se alejan del defecto. A la vez la relajación del resto de los vecinos influye muy poco en la relajación de los SV. Esto se comprueba limitando el radio de interacción del potencial a PV; todos los vecinos relajan cualitativamente igual a como lo hacen con un radio de CV, mientras que los SV prácticamente no se mueven. Esto confirma no sólo que la relación entre la relajación de los SV y el resto es casi inexistente, sino también que la relajación de aquéllos está entonces determinada por su

interacción con el defecto.

Los TV y CV, en cambio, están muy alejados del defecto, por lo que la atracción es muy débil y entonces no es ese mecanismo el que prevalece; éstos sí relajan en el espacio dejado por los PV del defecto que lo son de ellos a la vez. Nos remitimos nuevamente a la Fig.6 donde se ve que los CV al estar sobre la dirección de movimiento de los PV, resultan fuertemente afectados por la relajación de éstos, contrariamente a lo que sucedía con los SV. Todo esto se confirma mediante la comparación entre los resultados con un radio de interacción de PV con los correspondientes con un radio de CV. La relajación de los TV y CV es cualitativamente igual en ambos casos.

Resumiendo los PV relajan en el hueco del defecto liviano o vacancia hasta el solapamiento entre ellos, y los TV y CV relajan a su vez en el espacio que le dejan los PV. Los SV en cambio se alejan al disminuir o desaparecer la atracción con el defecto independientemente del movimiento del resto de los vecinos.

Frente a una impureza pesada el esquema es el mismo pero invirtiendo el sentido de las relajaciones: PV, TV y CV se alejan empujados por el defecto directa o indirectamente; los SV se acercan a la impureza al aumentar la atracción, sin ser afectados por el resto de los átomos. La única diferencia es que ahora no existe el solapamiento entre PV que limite la relajación de éstos, con lo cual las relajaciones son de mayor magnitud que frente a impurezas livianas.

El hecho de que en nuestro trabajo las relajaciones alrededor de la vacancia sean mayores que las obtenidas por Burton y Jura con el mismo potencial se debe a la imposición de dejar fijos los vecinos a partir de los CV inclusive por parte de ellos, lo que limita la relajación de las capas internas.

Contrariamente a lo que podría suponerse, si el defecto es una impureza de menor tamaño que el resto de los átomos, los PV relajan más que frente a la vacancia, a pesar de tener menos espacio disponible. El hecho es que al estar en la zona de atracción del potencial entre la impureza liviana y sus PV éstos son atraídos por la impureza relajando más que frente a la vacancia. Si el átomo removido es sustituido por una impureza de mayor tamaño que aquél, los PV se alejan de ella, tanto más cuanto mayor es su tamaño. Así encontramos relajaciones que van desde sólo un 0.3% de la distancia al defecto para Kr en Ar hasta un 10% para Xe en Ne.

La relajación de los SV es mayor cuanto menor es la impureza (liviana), pues va decreciendo la atracción, hasta ser máxima para la vacancia, donde la atracción es nula. En la Tabla IV se presenta la relajación para cada defecto posible en la red de Xe, junto a la fuerza de interacción con el SV que decrece a medida que aumenta la relajación como acabamos de explicar.

TABLA IV. Fuerza de atracción entre la impureza y el SV en la red de Xe, vs la magnitud de la relajación de los SV.

Def	F/F_{Xe}	$\delta x(a/2)$
Vac	0.0	3.95×10^{-3}
Ne	0.14	3.30×10^{-3}
Ar	0.58	1.46×10^{-3}
Kr	0.77	0.70×10^{-3}
Xe	1.0	0.

F_{Xe} : fuerza de atracción entre SV en Xe puro

Inversamente, cuanto mayor es la impureza (pesada) mayor es la relajación hacia ella de los SV, pues aumenta la fuerza de atracción, como se ve en la Tabla V, para el Ne.

Las magnitudes de relajación para los SV son en general mucho menores que las correspondientes a PV (alrededor de un orden de magnitud), debido a que la fuerza a distancia de SV es mucho menor que a distancia de PV.

TABLA V. Fuerza de atracción entre la impureza y el SV en la red de Ne, vs la magnitud de la relajación de los SV.

Def	F/F_{Ne}	$\delta x(a/2)$
Xe	4.8	-2.28×10^{-2}
Kr	4.1	-1.54×10^{-2}
Ar	3.3	-1.01×10^{-2}
Ne	1.0	0.

F_{Ne} : fuerza de atracción entre SV en Ne puro

II.5 CONCLUSIONES

El factor geométrico hace que la relajación de los TV y CV, mediada por la de los PV, sea más importante y de signo opuesto a la de los SV; ésta, por su parte, está determinada casi exclusivamente por la distancia entre el defecto y los SV. Efectivamente, contrariamente a las suposiciones de que la relajación debe decaer uniformemente con la distancia, salvo para Kr-Ar y vacancia, los TV y CV relajan más que los SV. Más aún, los que más relajan después de los PV son precisamente los CV, que en el trabajo de Burton y Jura quedaban fijos. De esta forma el orden, de acuerdo a las magnitudes de relajación, es el siguiente: 1,4,3,2. Podemos decir de manera general que los TV y CV relajan en el hueco dejado por los PV, que son PV de ellos a la vez, o se alejan empujados por éstos. En los dos casos donde el orden de relajación no es el dado arriba, sino que los SV relajan más que los CV, se debe a la pequeña magnitud de la relajación de los PV, que determina lógicamente la pequeña relajación de los CV y TV. En el caso de la vacancia eso se debe, como ya mencionamos, al solapamiento entre PV, y en el caso de Ar-Kr, a la pequeña diferencia entre los potenciales de Ar-Ar y Ar-Kr.

Respecto de las magnitudes de las relajaciones, las calculadas en el presente trabajo resultan mayores que las de cálculos anteriores. Por ejemplo Burton y Jura obtienen 0.6% de relajación para los PV de la vacancia y nosotros 0.7% en el mismo caso (la comparación idónea se debe hacer en el caso de la

vacancia, donde los potenciales usados en ambos trabajos son idénticos). En nuestros cálculos los átomos no tienen más limitaciones para moverse que las impuestas por las condiciones periódicas de contorno. En un sistema de 500 átomos como el usado aquí, esto implica limitar el movimiento de los doceavos vecinos, que como dijimos al principio tienen una muy pequeña relajación (hallada usando un sistema mayor), y dejarlos fijos no afecta significativamente la relajación de los vecinos estudiados.

Si bien 0.6 o 0.7% parecen ser relajaciones igualmente pequeñas existen sistemas donde, debido al tamaño de la impureza en relación a los átomos receptores, las relajaciones alcanzan el 10% para los PV (Ne-Xe). Semejante deformación resulta ya sumamente importante al momento de evaluar las propiedades dinámicas, y no puede ser despreciada.Cuál es la incidencia, cuantitativamente, de estas relajaciones en las frecuencias de modos resonantes o localizados, se verá en el Cap.IV, al tratar los resultados acerca de las propiedades vibracionales de estos sistemas.

REFERENCIAS

- 1)J.Vermeesse, D.Levesque, J.J.Weis y M.L.Klein. Can J.Phys. 61, 1545 (1983).
- 2)W.M.Hartmann y R.J.Elliott. Proc.Phys.Soc. 91, 187 (1967).
- 3)T.P.Martin. Phys.Rev. 160, 686 (1967).
- 4)P.D.Mannheim y S.S.Cohen. Phys.Rev.B, 4, 3748 (1971).

- 5) S.S.Cohen y M.L.Klein. *J.Chem.Phys.* **61**, 3210 (1974).
- 6) A.Frigerio, H.Bonadeo, M.Weissmann y N.V.Cohan. *J.Phys.C* **16**, 3435 (1983).
- 7) H.Kanzaki. *J.Phys.Chem.Solids* **2**, 24 (1957).
- 8) G.L.Hall. *J.Phys.Chem.Solids* **3**, 210 (1957).
- 9) G.F.Nardelli y A.Repenal-Chiarotti. *Nuovo Cim.* **18**, 1053 (1960).
- 10) A.J.E.Foreman y A.B.Lidiard. *Phil.Mag.* **8**, 97 (1963).
- 11) J.J.Burton y G.Jura. *J.Phys.Chem.Solids* **27**, 961 (1966).
- 12) H.R.Glyde. *Phys.Rev.* **B3**, 3539 (1971).
- 13) M.P.Guse y A.B.Kunz. *Phys.Stat.Sol.(b)* **71**, 631 (1975).

CAPITULO III

PROPIEDADES DINAMICAS: ANTECEDENTES

III.1. INTRODUCCION

La implantación de impurezas en un cristal puede alterar profundamente las frecuencias de los modos normales de sus átomos, así como el perfil de desplazamientos atómicos en esos modos. Pueden aparecer modos de vibración localizados, cuyas frecuencias caen en bandas prohibidas para los modos normales del cristal perfecto, y en los cuales las amplitudes de vibración de los átomos decaen más rápido que exponencialmente con la distancia al defecto. Puede darse también la aparición de modos resonantes, cuando las frecuencias están dentro del rango permitido a los modos normales de la red pura. Estos modos resonantes se caracterizan por la gran amplitud de vibración de la impureza o de los átomos con los cuales ella interactúa. Estas modificaciones de las frecuencias y de la naturaleza de las vibraciones atómicas, en cristales que contienen impurezas, pueden tener consecuencias observables para una gran variedad de propiedades cristalinas, en las cuales intervienen las vibraciones de la red.

El origen del estudio de los efectos de los defectos y desorden en las propiedades vibracionales de cristales se puede encontrar en los trabajos de Baden-Powell⁽¹⁾, Hamilton⁽²⁾ y Lord

Rayleigh⁽³⁾ sobre cadenas lineales de masas acopladas por resortes. Sin embargo, la teoría moderna de la dinámica de redes con defectos, en el contexto de sistemas físicos concretos, se debe a los trabajos de Lifshitz⁽⁴⁾ sobre propiedades ópticas de cristales desordenados. En los 15 años siguientes al trabajo pionero de Lifshitz, gran cantidad de autores se dedicaron a este tema, aportando trabajo cualitativo y semicuantitativo sobre el efecto del defecto en propiedades vibracionales de los cristales, básicamente a través del cálculo, en sistemas muy simples, del espectro de frecuencias del cristal perturbado. Posteriormente, el descubrimiento del efecto Mössbauer⁽⁵⁾ (absorción o emisión gama resonante de un núcleo, sin participación de la energía vibracional de la red), que depende fuertemente de la amplitud cuadrática media de vibración de un núcleo, el cual es frecuentemente una impureza del cristal receptor, fué un importante estímulo para el cálculo de propiedades dinámicas que como ésta, no se obtienen directamente del espectro de frecuencias, a la vez que impulsó el empleo en los cálculos de modelos más realistas. La observación directa de modos localizados en el espectro de absorción IR de haluros alcalinos con impurezas sustitucionales iónicas debida a Schaefer⁽⁶⁾, y por dispersión incoherente de neutrones en aleaciones Ni-Pd por parte de Mozer y colaboradores⁽⁷⁾, junto con la detección de modos resonantes a partir de la dependencia con la temperatura de la conductividad

térmica de los haluros alcalinos con impurezas, realizada por Pohl⁽⁸⁾, también contribuyeron a renovar el interés en el estudio de las propiedades dinámicas de sistemas desordenados o con defectos

El estudio teórico y experimental de los efectos de defectos en las vibraciones de la red ha tenido dos intereses principales. Por un lado es el estudio de los nuevos efectos, como ser los ya mencionados modos localizados y resonantes, y por otro el uso de las impurezas como átomos de prueba que, al relajar las reglas de selección, permiten la observación de propiedades dinámicas de la red esencialmente perfecta. En el caso de los cristales de gases nobles por ejemplo, al tener un sólo átomo por celda unitaria, la simetría de traslación permite únicamente la existencia de bandas acústicas de vibración, de frecuencia nula para $k=0$; estos cristales son entonces ópticamente inactivos y no presentan absorción IR, ni dispersión Raman. La implantación de una impureza en estos cristales, al eliminar la simetría de traslación, hace posible la actividad óptica de cualquiera de los modos normales.

La aparición, entre los años 1965 y 1972, de espectros de absorción IR activados por impurezas, en cristales de gases nobles con impurezas sustitucionales de otros gases nobles⁽⁹⁻¹¹⁾, estimuló la realización de cálculos teóricos en esos sistemas⁽¹²⁻¹⁷⁾ y puso de manifiesto la inconveniencia de usar modelos simples de cristales y defectos, para poder explicar

aquellos resultados.

La dificultad de llevar a cabo cálculos cuantitativos de propiedades vibracionales en cristales con impurezas, aumenta rápidamente a medida que aumenta el número de grados de libertad en el cristal, afectados directamente por la introducción de los defectos⁽¹⁸⁾. Aún restringiendo los cambios en las fuerzas entre las impurezas y el resto del cristal, a las interacciones de primeros vecinos, el análisis posterior se complica significativamente.

En la sección III.2 exponemos la información experimental existente acerca de los espectros de absorción IR en cristales de gases raros con impurezas de otros gases raros y en la III.3 analizamos los trabajos teóricos más relevantes en el tema.

III.2. EVIDENCIA EXPERIMENTAL

Si bien existe gran cantidad de trabajo teórico sobre las propiedades dinámicas de los cristales de gases raros con impurezas, es muy poco lo que se ha hecho experimentalmente. Toda la información de que disponemos sobre el tema proviene de sólo tres trabajos de absorción infrarroja (AIR) en algunas mezclas de gases raros. El primero es del año 1965, y fué realizado bastante después de los primeros cálculos. Al último, del año 1972, siguieron unos cuantos trabajos teóricos, publicados hasta 1983, intentando explicar los espectros observados en esos tres únicos

trabajos. Estos pertenecen a Jones y Woodfine⁽⁹⁾ (J-W) el primero, a Obriot, Marteau, Vu y Vodar⁽¹⁰⁾ (O-M-V-V) el segundo, y a Keeler y Batchelder⁽¹¹⁾ (K-B) el último.

La experiencia de AIR consiste básicamente en lo siguiente: se hace pasar a través de la muestra radiación proveniente de una fuente de luz IR y al final de ella se detecta la intensidad transmitida, seleccionando la frecuencia mediante algún dispositivo dispersivo. Se obtiene así la intensidad transmitida, respecto de la intensidad incidente, barriendo en frecuencia en el rango de la fuente y el detector. La Fig.1 presenta esquemáticamente los resultados posibles de tales medidas en una muestra transparente y en otra que presenta absorción selectiva.

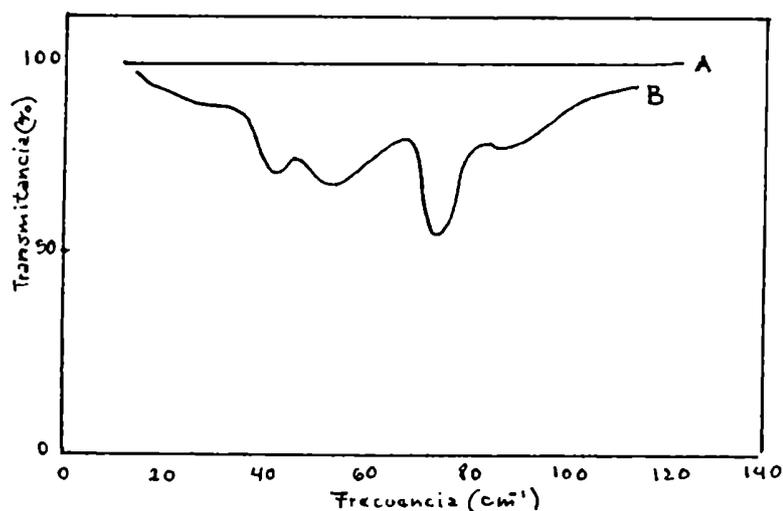


FIGURA 1. Espectro de trasmision en el rango de frecuencias de IR. A:muestra transparente, B:muestra con absorcion selectiva.

Como se mencionó en la sección anterior, los cristales de gases raros puros no presentan AIR selectiva, por lo que deberían tener un espectro del tipo A de la Fig.1. Sin embargo debido a la dispersión de Rayleigh en la sustancia y en los posibles defectos como burbujas o bordes de grano, y a la reflexión en la interfase, no toda la radiación incidente llega al detector y puede presentarse, entonces, una absorción más o menos uniforme en el rango de frecuencias observado. En los cristales de gases raros la inclusión de impurezas permite la absorción selectiva de IR; para aislar este efecto de la dispersión antes señalada, es preciso descontar el fondo de absorción presente también en la muestra pura. El espectro de absorción que finalmente se presenta en estos trabajos corresponde a restar el espectro de absorción del sistema puro, del correspondiente espectro del sistema en estudio.

En la Tabla I se resumen las condiciones experimentales, los sistemas estudiados y los resultados obtenidos en cada uno de los tres trabajos mencionados. Vemos ahí que todas las experiencias fueron realizadas en sistemas con muy baja concentración de impurezas, no más del 2%, y la mayoría entre el 0.5% y el 1%, y que corresponden a 5 sistemas distintos: Ar con Ne, Kr o Xe, y Kr con Ar o Xe. A continuación hacemos un breve comentario sobre cada uno de ellos.

TABLA I. Sistemas, condiciones experimentales y resultados de los trabajos de J-W, de O-M-V-V y de K-B.

Trabajo	M - I	$\chi(\%)$	T(K)	P	ν_p	ν_p/ν_c	$\Delta\nu$	α_m
J-W	Ar-Kr	0.5	80		57.5	0.87	4-6	
	Ar-Kr	1.0	80		57.5	0.87		1.2
	Ar-Kr	2.0	80		57.5	0.87		
	Ar-Xe	0.5	55		42. 62.8	0.63 0.95		1.9
	Ar-Xe	0.5	80		58.2	0.88		
O-M-V-V	Ar-Kr	2.0	77	1.7	60.	0.90	3-5	
	Ar-Xe	1.0	77	1.7	60.	0.90		
	Kr-Ar	1.0	77	1.7	43. 65.	0.85 1.29		2.0
	Kr-Xe	1.3	77	1.7	43. 68.	0.85 1.35		4.0
K-B	Ar-Kr	1.0	2	0.	63.	0.95	0.5-2	4.3
	Ar-Kr	1.0	55	0.	65.	0.98		2.0
	Ar-Kr	1.0	80	0.	65.5	0.99		1.0
	Ar-Ne	0.15	2	0.	28.	0.42		1.2

M:atomo mayoritario. I:impureza. χ :concentracion de impurezas. P:presion en Kbar. ν_p :frecuencia del pico de absorcion maxima, ν_c :frecuencia de corte del sistema puro, $\Delta\nu$:resolucion espectral. Todas las frecuencias en $\text{cm}^{-1} = \nu(\text{Hz})/C$. C:velocidad de la luz en cm/s . α_m :coeficiente de absorcion maxima en 10^{-2}cm^{-1}

J-W tuvieron serias dificultades para crecer y enfriar las grandes muestras necesarias para obtener una absorción detectable. Por otra parte carecian de métodos interferométricos para obtener los espectros. Todas las muestras fueron de Ar con impurezas de Kr o Xe. La Fig.2a muestra los espectros de transmisión presentados por los autores y corresponden todos a T=80K. Llama la atención que estos espectros sean de trazo continuo tan suave, comparados con los obtenidos por K-B (Fig.4a) en mejores condiciones

experimentales y con técnicas más depuradas. En la Fig.2b se muestran los espectros de absorción del trabajo de J-W: Ar con Kr a $T=80K$ y Ar con Xe a $T=55K$. El primero es una banda ancha con un máximo en 57.5cm^{-1} y el segundo presenta una clara estructura asociable a la densidad de estados del Ar puro (presentada en esa figura también), si bien el espectro de transmisión correspondiente no es presentado en el trabajo. Los autores dicen no poder sacar conclusiones respecto de la influencia de distintas impurezas y distintas temperaturas a partir de ellos; sin embargo contaban con espectros de muestras con distintas impurezas a la misma temperatura ($T=80K$), a la vez que disponían de espectros a distintas temperaturas para un mismo sistema (Ar con Xe), como para hacer posible las comparaciones.

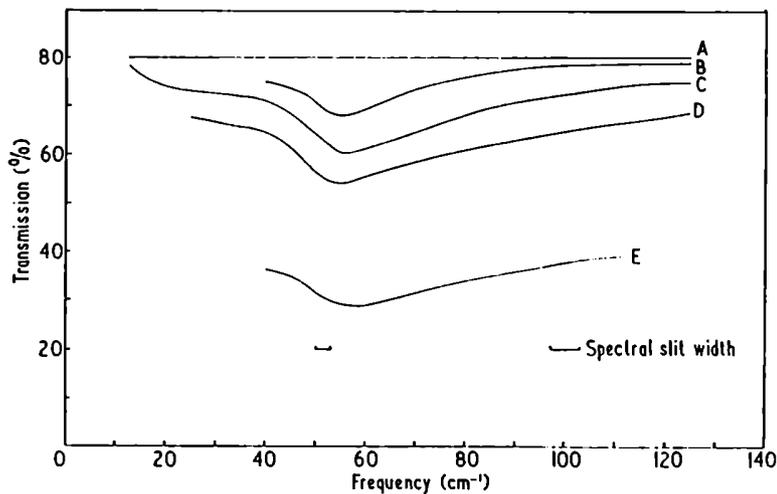


FIGURA 2a. Espectro de transmisión de Ar puro y Ar con impurezas a 80K.
A: Ar puro, B: Ar-Kr(0.5%), C: Ar-Kr(1%), D: Ar-Kr(2%), E: Ar-Xe(0.5%)

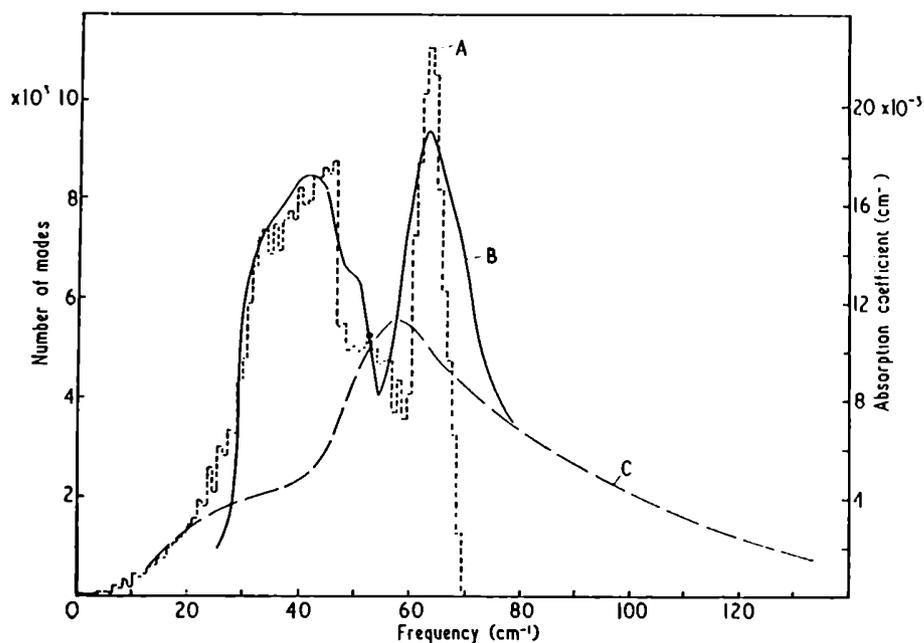


FIGURA 2b. Espectros de AIR en Ar-Xe(0.5%) a 55K(curva B) y en Ar-Kr(1%) a 80K(curva C), comparados con la DEV de Ar puro(curva A).

O-M-V-V trabajaron sobre muestras de Ar con impurezas de Kr o Xe, a 77K de temperatura y 1700bar de presión. Los espectros de absorción respectivos, en las Fig.3a y 3b presentan todos un fondo que aumenta con la frecuencia, atribuido por los autores a dispersión en la muestra. Los espectros de Ar con Kr o Xe (Fig.3a) son similares, en el sentido que ambos presentan un pico ancho alrededor de 60cm^{-1} extendiéndose el espectro entre 35cm^{-1} y la frecuencia de corte del Ar puro, por 67cm^{-1} , con ensanchamiento por temperatura.

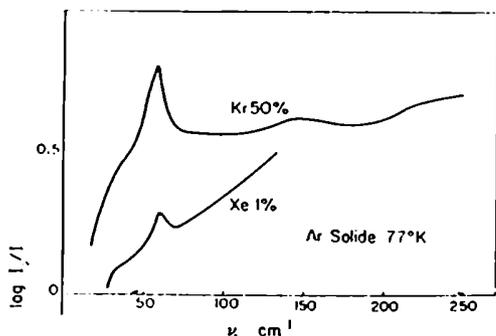


FIGURA 3a. Espectros de AIR en Ar-Kr y Ar-Xe.

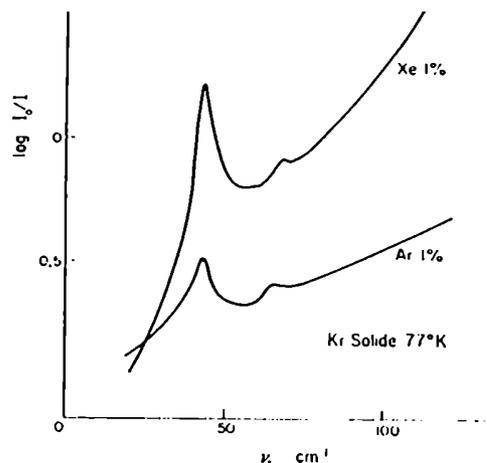


FIGURA 3b. Espectros de AIR de Kr-Ar y Kr-Xe.

Ambos espectros aparecen como característicos de la sustancia receptora, pues la única diferencia entre los dos tipos de impureza es la mayor absorción en el caso de la más pesada; son entonces análogos a los obtenidos por J-W a una temperatura muy cercana ($T=80K$). Respecto de los espectros de Kr con Ar o Xe (Fig.3b) éstos también resultan ser característicos de la sustancia receptora, ambos presentan nuevamente un pico más o menos ancho, aunque más agudo que para Ar, situado en 43cm^{-1} . Pero aparece aquí, además, un débil pico, en ambos casos fuera de la banda del Kr puro, en 65cm^{-1} para la impureza de Ar y en 68cm^{-1} para la de Xe. En estas dos figuras los espectros de absorción están presentados en escalas de absorbancias, es decir como $\text{Log}(I_0/I)$, donde I_0 es la intensidad incidente e I la transmitida; por lo tanto en términos de I/I_0 , que es la magnitud observada experimentalmente, esos picos son apenas una variación del 5%

respecto de la transmitancia correspondiente a esa frecuencia, ya de por sí muy baja debido al fondo que mencionamos al principio. Aquí, al igual que en el trabajo de J-W los espectros son presentados con línea continua, y la resolución espectral es del orden del ancho del supuesto pico. Los autores dudan de que corresponda a una verdadera absorción. De ser así, se trataría de modos localizados, en cuyo caso sería poco probable que tuvieran casi la misma posición en las dos muestras, tanto para la impureza liviana (Ar) como para la pesada (Xe).

El último trabajo (K-B), a diferencia de los anteriores, fue realizado a muy baja temperatura (2K) y de manera mucho más elaborada, con técnicas interferométricas y métodos modernos de detección. Los espectros de transmisión obtenidos (Fig.4a y 4b) muestran los puntos de tales mediciones, resultado del promedio de varios espectros realizados sobre el sistema con impurezas dividido por el correspondiente promedio sobre el sistema puro. De esta manera garantizan estar mostrando los efectos exclusivos de la absorción activada por impurezas. En este trabajo se estudió Ar con Kr (ya estudiado por J-W y por O-M-V-V a alta temperatura) o Ne. En el sistema Ar-Kr realizaron también espectros a 55 y 80K. A diferencia del anterior trabajo los fondos que presentan los espectros de éste son levemente dependientes de la frecuencia y lo restan del espectro para obtener el correspondiente espectro de absorción.

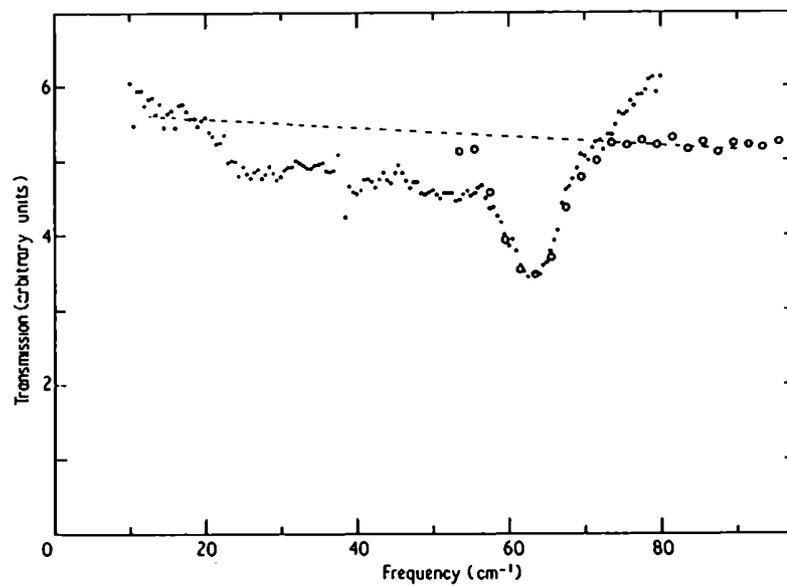


FIGURA 4a. Espectro de transmision de Ar-Kr(1%) a 2K

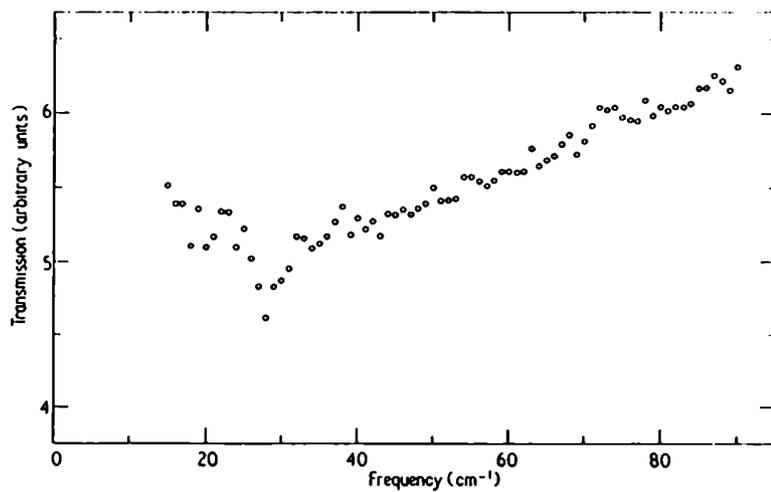


FIGURA 4b. Espectro de transmision de Ar-Ne(0.15%) a 2K

En cada espectro ese fondo bien determinado establece el nivel de absorción cero. Los autores señalan que a alta temperatura (80K) esta operación no es sencilla de realizar, debido a la imposibilidad de determinar el comportamiento asintótico para frecuencias fuera del rango de absorción (por el ensanchamiento térmico), y aclaran que los correspondientes espectros deben ser tomados como aproximados. El espectro de absorción de Ar-Kr (Fig.5a) presenta una banda más o menos uniforme entre 20 y 70 cm^{-1} con un pico bien definido centrado en 63 cm^{-1} , es decir en el borde de banda del Ar puro.

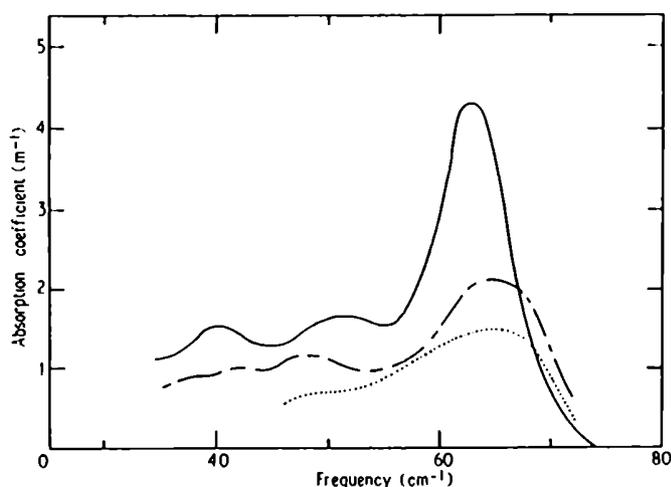


FIGURA 5a. Espectro de AIR en Ar-Kr(1%). —,2K; ---,55K;80K

Este pico aparece mejor definido, más agudo y a más alta frecuencia que en los trabajos de J-W y de O-M-V-V. A medida que

la temperatura aumenta el espectro se ensancha haciéndose menos agudo el pico. De esta forma se asemeja cualitativamente al de los trabajos anteriores a $T=80K$, si bien el pico se corre a mayores frecuencias para centrarse en 65cm^{-1} . Tanto J-W como O-M-V-V lo ubican alrededor de 60cm^{-1} .

En Ar-Ne (Fig.5b) observan una banda angosta (3cm^{-1} de ancho a altura mitad), claramente definida, ubicada en 28cm^{-1} , es decir totalmente dentro de la banda del Ar puro, lo que constituye un perfecto modo resonante. En su momento produjo sorpresa por provenir de una impureza liviana.

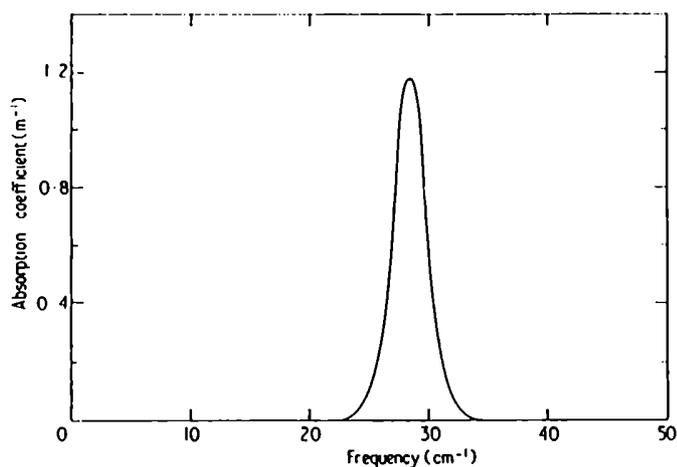


FIGURA 5b. Espectro de AIR de Ar-Ne(0.15%) a 2K

De todo lo expuesto quedan en evidencia las notables diferencias en las condiciones y calidad de los experimentos entre los primeros dos trabajos y el último, de K-B. La cuidadosa

eliminación del ruido (mediante acumulación de espectros) y descuento del espectro del sistema puro correspondiente, más la precisa determinación del nivel de absorción cero a bajas temperaturas, unida a una mayor resolución espectral, establecen grandes ventajas sobre los anteriores trabajos, en muy inferiores condiciones experimentales y a más altas temperaturas. Más aún, el estudio en temperatura presentado por K-B para Ar-Kr muestra un comportamiento opuesto al referido por J-W para Ar-Xe.

En suma, de los cinco sistemas estudiados experimentalmente se tiene poca información confiable. Para el sistema Ar-Kr, sistema estudiado en los tres trabajos, tendremos en cuenta el aporte de K-B, al igual que en Ar-Ne, que fuera estudiado tan sólo por ellos. El espectro de Ar-Xe a 55K de J-W, demasiado parecido a la densidad de estados del Ar puro, lo tomaremos con reservas. Lo mismo cabe decir de los espectros de O-M-V-V en Kr con Ar o Xe, donde se intentará poner a prueba la dudosa existencia de modos localizados.

1.3. CALCULOS PREVIOS

De los muchos trabajos que existen sobre propiedades dinámicas de sistemas con defectos, nos referiremos aquí a cuatro que tratan específicamente el problema de impurezas sustitucionales de gases raros en cristales de gases raros. Estos cuatro trabajos emplean las técnicas disponibles en su forma más

elaborada, y representan los intentos más serios y exitosos de reproducir el espectro de absorción IR de tales sistemas. Los tres primeros (Martin⁽¹³⁾, Mannheim y Cohen⁽¹⁴⁾ y Cohen y Klein⁽¹⁵⁾) basados en la técnica de la función de Green, constituyen una secuencia de sucesivas aproximaciones a los sistemas reales en la medida que la información experimental fué surgiendo. De ellos nos ocuparemos en la sección III.3.1, luego de una somera introducción de la teoría involucrada. En la sección III.3.2 nos abocaremos al cuarto trabajo, de 1983 (Vermesse y co.⁽¹⁷⁾), y el único que emplea técnicas no perturbativas. Constituye, a la vez, la última contribución que conocemos en este campo.

III.3.1

La técnica de la función de Green permite hallar, en principio, las frecuencias de los modos normales del cristal que resultan afectados por la introducción de impurezas, a través de las raíces de

$$\Delta(\nu^2) = |\mathbb{0} - \mathcal{G} \delta l| = 0 \quad (\text{III.1})$$

donde todas las matrices tienen las dimensiones del espacio de coordenadas afectadas por las impurezas, \mathcal{G} es el bloque, correspondiente a ese subespacio, de la matriz \mathbb{G} , función de Green del cristal sin perturbar e $\mathbb{0}$ es la matriz identidad. δl contiene

la información de diferencias de masas y constantes de fuerza entre el cristal con impurezas y el sin perturbar. Obviamente para el cristal puro δl resulta idénticamente nulo. En el Apéndice III se da una somera descripción de la teoría para llegar a la expresión (III.1), tal como la formula Maradudin⁽¹⁸⁾.

Si una frecuencia ν_g , solución de (III.1), es mayor que la frecuencia máxima ν_c del espectro no perturbado, se dice que es un modo localizado, en el cual la amplitud decae más rápido que una exponencial con la distancia al defecto. Si ν_g es menor que ν_c y tiene un ancho $\Delta\nu_g \ll \nu_c$ se dice que es una resonancia y en él la amplitud de vibración del defecto (y/o la de los átomos que participan en ella) se incrementa.

La dificultad en la resolución de (III.1) crece rápidamente con el número de grados de libertad involucrados con los defectos. Esto hace que en la práctica su aplicación se haya limitado al problema de una sola impureza que interactúa con sus primeros vecinos. En estas condiciones para un cristal FCC (12 primeros vecinos más la impureza) la ecuación (III.1) implica un determinante de 39×39 . Consideraciones de simetría, por medio de la teoría de grupos, permiten, en este caso particular, reducir el problema a hallar los ceros de (III.1) para una matriz de 4×4 , en el espacio de coordenadas de simetría, si sólo se pretende encontrar la frecuencia de los modos en los que participa la impureza. Aún así el problema sigue siendo complicado pues cada

elemento de matriz es alguna combinación de elementos de matriz de la función de Green provenientes de g .

Este tratamiento en suma, al dar las raíces de (III.1) en el espacio de coordenadas de simetría en las que participa el defecto, nos da las frecuencias de modos localizados o resonancias si las hay. Dentro de ese esquema, de no existir solución, se está en presencia de una banda ancha en la zona permitida del espectro. En cualquier caso nada se sabe acerca de la forma ni de la participación relativa de esos modos en la densidad de estados, puesto que no se resuelve (III.1) para el resto de las coordenadas afectadas, y no es posible entonces una normalización que las incluya y menos aún al resto de las coordenadas del cristal. Para obtener información acerca de la contribución del defecto a la densidad de estados o para obtener el espectro de absorción IR activado por impurezas es preciso hacer desarrollos elaborados en términos de las funciones de Green involucradas en el problema, considerablemente más difíciles que hallar las raíces de (III.1). Muchos de los $3N$ modos del cristal pueden absorber radiación IR. En una aproximación semiclásica, partiendo de un hamiltoniano de interacción, por teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, se puede llegar a un coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$ que tiene en cuenta el modelo de dipolo inducido más la información vibracional del sistema a través de la matriz inversa de $(\mathbb{0} - g\delta l)$, la que se invierte en forma numérica en el espacio de coordenadas de

simetría. Es preciso también, integrar numéricamente sobre las frecuencias de vibración del cristal puro, que en este caso de alta simetría se realiza sobre $1/48$ de la zona reducida de Brillouin.

Los cálculos anteriores, tanto el de las raíces de (III.1) como el del $\alpha(\nu)$, están dentro de la aproximación armónica, y en la práctica se restringen al caso de una impureza que interactúa con sus primeros vecinos en redes FCC o BCC. De esta forma el defecto interviene únicamente a través de su masa y las constantes de fuerza con sus vecinos. Para estas últimas todos los trabajos conocidos asumen que dependen sólo de las derivadas segundas del potencial respecto de las coordenadas, lo que simplifica considerablemente los cálculos. En estos términos la influencia del defecto se manifiesta por medio de las cantidades $\epsilon = M'/M$ y $\lambda = k'/k$, donde M' es la masa del defecto y M la de los átomos mayoritarios, y k es proporcional a d^2V/dr^2 evaluada en la posición de equilibrio entre átomos iguales, y la primada entre átomos distintos. Este es el esquema de cálculo encarado por Martin; Mannheim y Cohen avanzan en la formulación hasta obtener expresiones semianalíticas (implican integración sobre ν que debe hacerse numéricamente) tanto para la condición de modos localizados o resonancias, como para el $\alpha(\nu)$, el cual depende así explícitamente de ν^4 . Cohen y Klein emplean esta última formulación pero contando con mejor información acerca de los

potenciales mezcla, a la vez que intentan incluir la relajación a través del parámetro λ . Ninguno de ellos puede calcular el espectro completo en el caso de existir modos localizados debido a la imposibilidad de la normalización mencionada anteriormente. Veamos pues los resultados obtenidos por cada uno de ellos.

Martin:

Hallando las raíces del determinante (III.1) calcula la frecuencia del modo localizado para un conjunto de parámetros ε y λ , y presenta los resultados en un conjunto de curvas (Fig.6) de ν en función de ε entre 0 y 2 y para distintos valores de λ entre 0.2 y 2.

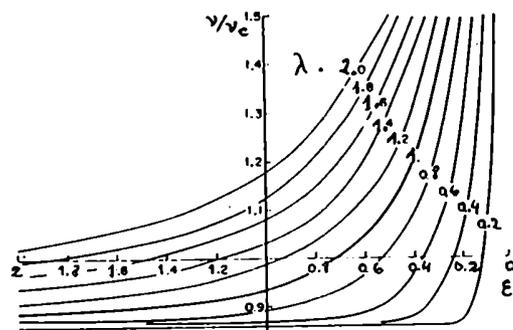


FIGURA 6. Frecuencia ν/ν_c del modo localizado en función de ε para distintos valores de λ

Se observa en ellas el crecimiento de ν a medida que ε disminuye con λ fijo, así como se aprecia también el aumento de ν con λ , para un ε dado.

Calcula también la densidad parcial de estados (de la impureza) y el $\alpha(\nu)$ para un conjunto de parámetros que no dan lugar a modos localizados. En los resultados (Fig.7) se ve como, con la disminución de ε , el espectro pasa de una resonancia angosta a una banda ancha que se asemeja a la del cristal puro a medida que ε se acerca a 1.

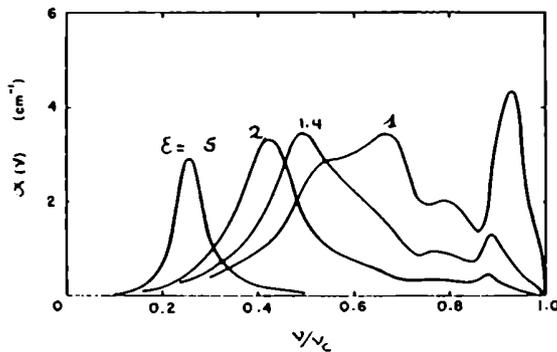


FIGURA 7. DEV

Para distintos valores de ε , con $\lambda=1$

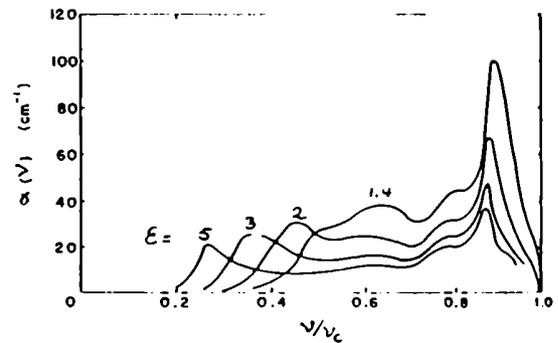


FIGURA 8. $\alpha(\nu)$

En algunos casos también calcula $\alpha(\nu)$ (Fig.8). Al compararlo con la densidad parcial de estados, señala que básicamente son equivalentes en cuanto a las frecuencias presentes, pero que en general el cálculo de $\alpha(\nu)$ tiende a reforzar el espectro en la zona de altas frecuencias respecto de las bajas.

Asimismo, Martín presenta cálculos para los sistemas Ar-Kr y Ar-Xe (Fig.9 y 10) estudiados en aquel entonces por J-W. Para λ emplea los valores 1.2 y 1.3 respectivamente, estimados simplemente de los parámetros L-J usando reglas de combinación (lo que equivale a evaluar la constante de fuerza siempre en la posición del mínimo del correspondiente potencial de interacción).

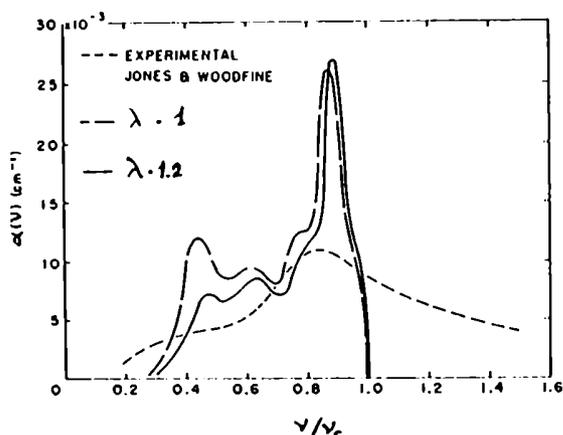


FIGURA 9. $\alpha(\nu)$ en Ar-Kr

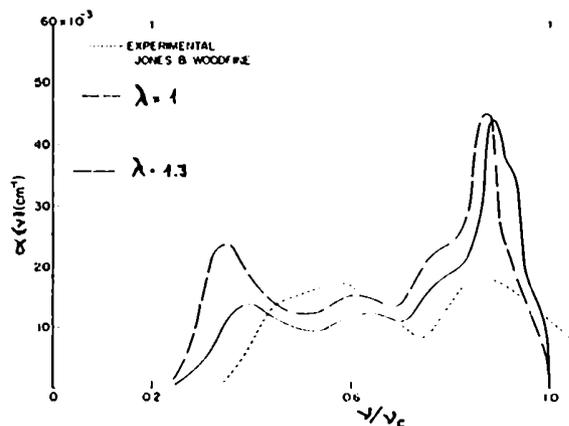


FIGURA 10. $\alpha(\nu)$ en Ar-Xe

De esta manera ambos espectros resultan muy parecidos (ambos con un pico alrededor de $\nu_p/\nu_c = 0.86$ o 0.89) y no se parecen a los correspondientes espectros de J-W, sino mas bien al que más tarde obtendrían K-B para el Ar-Kr. El $\alpha(\nu)$ para $\epsilon=5$ parece dar demasiado énfasis al pico de alta frecuencia que no aparece en la DEV. Ese pico es el mismo que presentan los espectros de Ar-Kr y Ar-Xe (es bastante invariante con ϵ alrededor de $\lambda=1$), con alguna similitud al obtenido por J-W para Ar-Kr, pero muy distintos en

cambio al que estos mismos autores asignaron al Ar-Xe. Por eso en estos dos sistemas el espectro calculado por Martin aparece como característico de la sustancia receptora, con independencia de la impureza. Debido a la gran diferencia de constantes de fuerza del Xe respecto del Kr, si se tiene en cuenta el espacio disponible para cada uno de ellos en Ar, la elección de Martin parece poco realista. Un λ más ajustado al sistema en cuestión podría llegar a determinar la existencia de un modo localizado para Xe en Ar.

Mannheim y Cohen:

Estos autores también se abocan al estudio de Ar con Kr o Xe, únicos sistemas para los que existía información experimental en ese momento. Estiman los parámetros λ usando reglas de combinación a partir de potenciales L-J para redes puras, y evaluando las constantes de fuerza en la configuración sin relajar (con el parámetro de celda de la red receptora), lo cual lleva a una sobreestimación de la interacción. Usan también valores sensiblemente menores de λ con la idea de ajustar mejor los espectros calculados a los experimentales.

Para Ar-Kr (Fig.11), similarmente al trabajo de Martin, el espectro se parece más al que más tarde obtendrían K-B, que al realizado por J-W. La coincidencia con el trabajo de Martin resulta completamente previsible pues emplean el mismo parámetro que aquél.

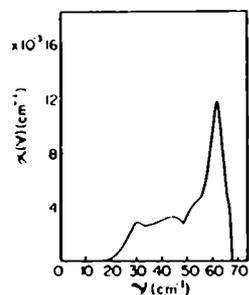


FIGURA 11. $\alpha(\nu)$ en Ar-Kr

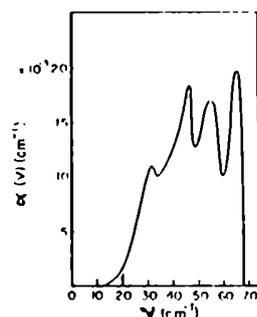


FIGURA 12. $\alpha(\nu)$ en Ar-Xe

Respecto del Ar-Xe (Fig.12), los parámetros que usan predicen la existencia de un modo localizado, aunque el espectro presentado por los autores se refiere sólo a la porción de la banda del Ar puro y presenta una estructura de cuatro picos que no se parece a la del sistema puro ni a la del espectro experimental de J-W (el cual es muy parecido al del Ar puro). Esa estructura de cuatro picos no se altera demasiado al usar un λ considerablemente menor, con el cual el modo localizado se ubica en $\nu=1.12\nu_c$. La existencia de un modo fuera de la banda parece más razonable que el espectro dentro de la banda obtenido por Martin para el mismo sistema, en vista del tamaño del Xe en relación al Ar, aún cuando ese modo pueda estar a una frecuencia demasiado alta, debido al λ empleado (estimado sin tener en cuenta la relajación). Sin embargo los autores justifican la no observación de ese pico por parte de J-W en base a una estimación de su intensidad y ancho por comparación con otro sistema (HCl en Ar), la cual determina una muy baja intensidad y un ancho de sólo 1cm^{-1} para ese pico, cinco veces

menor que la resolución experimental de J-W.

Cohen y Klein:

Este trabajo es posterior a los trabajos experimentales de O-M-V-V y de K-B, y orientado justamente a tratar de reproducir y explicar los espectros obtenidos en estos últimos; descartan por otra parte el primer trabajo experimental de J-W. La diferencia esencial entre este trabajo y el de Mannheim y Cohen (y también con el de Martin), aparte de que lo aplican a otros sistemas, radica en la fundamentación, descrita en forma detallada, de la obtención del parámetro λ , que mide el desorden de constantes de fuerza. En todos los sistemas estudiados, Ar con impurezas de Ne o Kr y Kr con impurezas de Ar o Xe, deducen las constantes de fuerza (entre primeros vecinos) a partir de potenciales de Morse tomados de la literatura, tanto para pares homo como heteronucleares, recurriendo, cuando lo consideran conveniente, a reglas de combinación conocidas (para Ar-Kr y Kr-Xe). Si bien señalan que el efecto de la relajación no debe ser importante en estos sistemas, citando para el caso el trabajo de Burton y Jura⁽¹⁹⁾ acerca de la relajación de Ar alrededor de una impureza de Ne o Kr, dicen tenerlo en cuenta al momento de calcular el λ . Esto indica que para evaluar la constante de fuerza entre la impureza y sus primeros vecinos, no sólo tienen en cuenta la ubicación de aquella en la red receptora, sino que permiten también la inclusión de la

relajación, para estimar la constante de fuerza efectiva. Sin embargo, para simplificar los cálculos, desechan la contribución de la derivada primera del potencial de interacción, en la suposición de que es usualmente insignificante. Esto es aproximadamente cierto en una red pura (y exacto si además las interacciones son a primeros vecinos), pero está lejos de ser así al colocar una impureza muy distinta de la red receptora, aún si las interacciones son de primeros vecinos. De esta forma obtienen entonces los λ correspondientes a cada uno de los sistemas estudiados, pero en algunos de ellos emplean también otros valores con la intención de acercar los espectros calculados a los obtenidos experimentalmente.

El espectro de Ar-Kr que calculan (Fig.13) es cualitativamente parecido al obtenido por K-B en ese sistema, como lo son los calculados por Martin y por Mannheim y Cohen con anterioridad a este último trabajo experimental, pues en los tres trabajos se emplean parámetros muy similares. Se pueden apreciar en la figura las diferencias con el espectro experimental respecto de las alturas relativas entre el pico y el resto de la banda, como también la diferencia en la posición del pico. Logran un mejor acuerdo con el espectro de K-B al permitir una menor resolución en la densidad de estados del sistema puro, con lo cual el error en la predicción del pico pasa de un 8% a un 4%, aunque persiste una diferencia de un 35% en las alturas relativas. Es de

notar que esa pérdida de resolución afecta debilmente a la densidad de estados. El parámetro λ que emplearon proviene de los potenciales de Morse como mencionamos anteriormente, y con variaciones dentro del 30% en el valor del mismo no consiguen mejoras significativas.

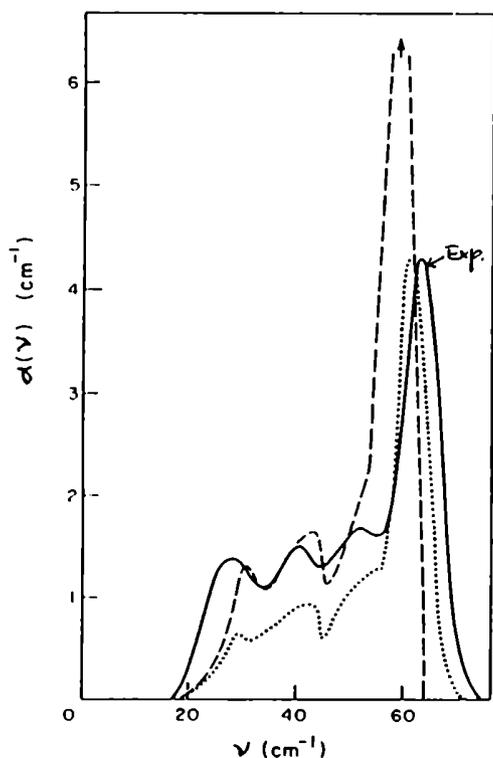


FIGURA 13. $\alpha(v)$ en Ar-Kr
 ...: menor resolución

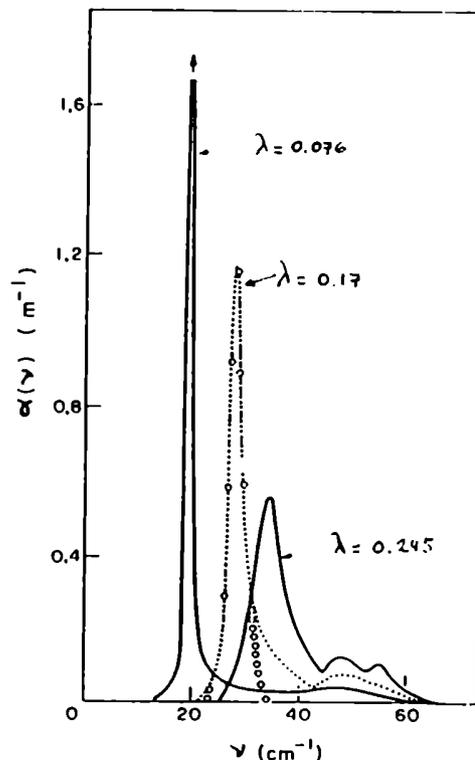


FIGURA 14. $\alpha(v)$ en Ar-Ne
 ooo: experimental

Para Ar-Ne usan tres parámetros λ distintos, y en los tres casos obtienen un modo resonante de baja frecuencia (Fig.14). El primero de ellos, obtenido directamente de los potenciales de interacción, predice la resonancia a mucho menor frecuencia que la experimental. El segundo, en el cual incluyen relajación y anarmonicidad, ubica el pico a frecuencias demasiado altas. El tercero, en el medio de los anteriores, es el que da el mejor ajuste del espectro de K-B. Con este último reproducen la posición y forma del pico experimental, pero aparece también una banda lateral ancha y baja que va desde la resonancia hasta la frecuencia de corte del Ar puro, que no fué observada por K-B.

En Kr-Ar obtienen un pico más o menos ancho dentro de la banda del Kr puro (Fig.15), que alcanza la altura máxima cerca del borde, pero sin el modo localizado que presenta el espectro de O-M-V-V en ese sistema. En Kr-Xe también tienen un pico cerca del borde de banda (Fig.16), pero junto a una estructura de dos picos a frecuencias menores, semejante a la de Ar-Xe calculada por Mannheim y Cohen. Los autores indican, por otra parte, la existencia de un modo fuera de la banda (localizado) en $\nu/\nu_c = 1.02$, distante sin embargo del supuestamente observado por O-M-V-V. Aumentando el λ de 2 a 3 el pico apenas se mueve a $\nu/\nu_c = 1.07$, lejos todavía del experimental. En este último sistema el espectro presentado por Cohen y Klein se reduce a la zona de la banda, indicando mediante flechas la posición de los modos localizados.

Los autores concluyen que los picos fuera de la banda observados por O-M-V-V en Kr, no pueden estar asociados a las impurezas de Ar o Xe. En Kr-Ar sugieren que podría tratarse del espectro inducido por átomos de Kr atrapados en "clusters" de Ar, y en tal caso corresponderían al pico que presenta el sistema Ar-Kr.

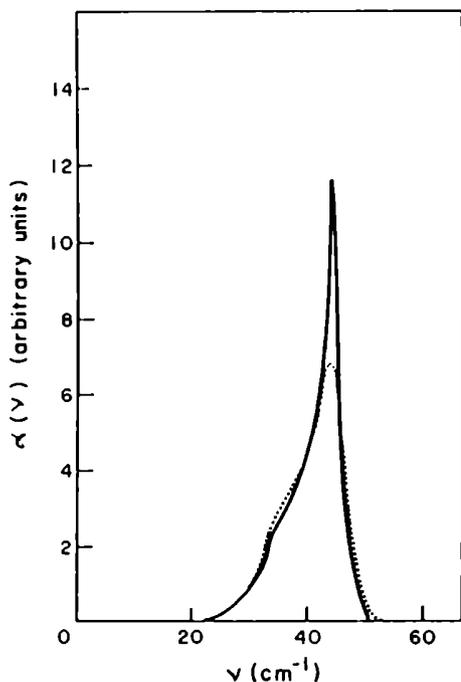


FIGURA 15. $\alpha(\nu)$ en Kr-Ar

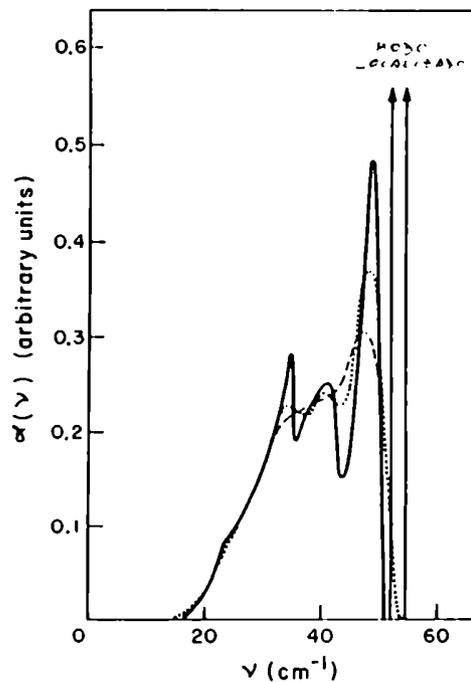


FIGURA 16. $\alpha(\nu)$ en Kr-Xe

:menor resolución

III.3.2

El trabajo que analizamos ahora, de Vermesse y co., aborda el problema de las propiedades vibracionales de cristales de gases nobles con impurezas, desde un enfoque completamente distinto a

los anteriores. Recurre a la técnica de DM para estudiar Ar-Kr Kr-Xe. Es a la vez uno de los pocos donde se aplican estos cálculos al estudio de propiedades vibracionales.

Concretamente realizan simulaciones en conjuntos de 256 átomos (251Ar + 5Kr y 253Ar + 3Xe) a $T=77K$, con las cuales obtienen la densidad total de estados y la contribución parcial de las impurezas (Fig.17).

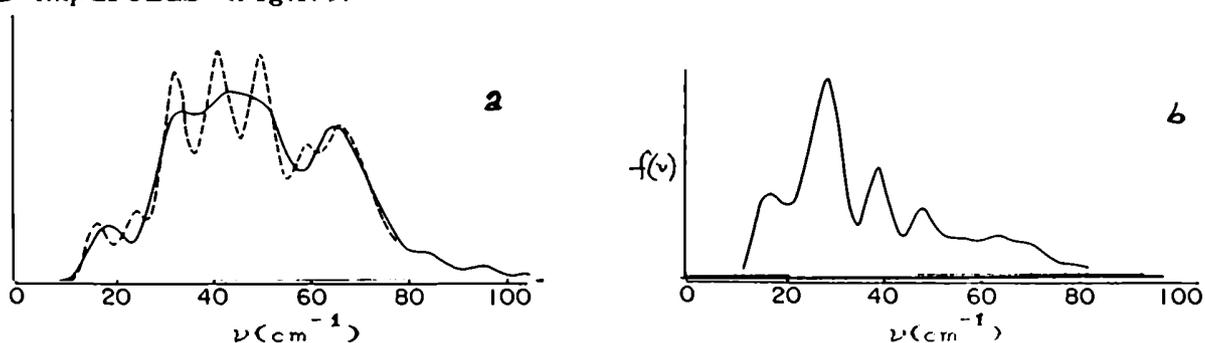


FIGURA 17.DEV en Ar-Kr.a)Total.
 —:menor resolución

La incorporación de un potencial de tres cuerpos, para describir la interacción entre átomos, muestra no tener efectos significativos en el espectro, a no ser por el corrimiento inducido indirectamente a través de la dilatación que se debe aplicar al sistema, para hacerlo compatible energéticamente con ese potencial.

En la Fig.17 se aprecia la compleja estructura de varios picos que presentan los espectros, que en el caso de la densidad total son removidos gracias al truncamiento (sección 1.2). Respecto de la densidad parcial de estados (en base a los 5 átomos

de Kr), en cambio, los autores no pueden decir cuánta de esa estructura es artificial (debido a los pocos átomos y la escasa estadística del método) y cuánta es intrínseca del sistema infinito. No es posible extraer de ese espectro información precisa acerca de posibles resonancias.

Empleando el modelo de dipolo inducido debido a Bar-Ziv y Weiss⁽²⁰⁾, descrito en la sección 1.4, calculan la autocorrelación del momento dipolar total y, transformando Fourier, el espectro de absorción IR que se presenta en la Fig.18.

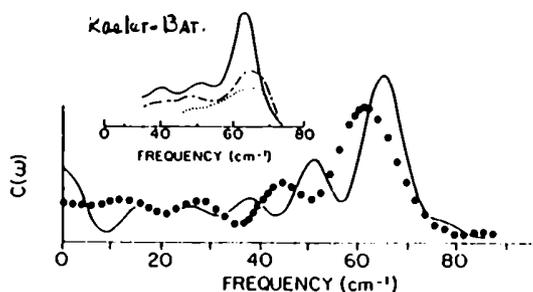


FIGURA 18. Espectro de absorción IR en Ar-Kr
 ●●●: Sin potencial de tres cuerpos

Ese espectro tiene un pico en 65cm^{-1} , en bastante buen acuerdo con el de K-B, si bien exhibe también un fondo que llega hasta frecuencia cero, que los autores no saben explicar. Toda la estructura se parece más al espectro experimental de 2K, que al de 80K. El espectro experimental de 80K presenta muy poca estructura, con el pico desplazado a mayores frecuencias, ensanchado y considerablemente más bajo que el de 2K. Desafortunadamente

Vermesse y co. no presentan espectros a menores temperaturas para hacer posible una más precisa comparación con los experimentales y los provenientes de cálculos anteriores.

En la Fig.19 se expone el espectro que obtienen para el Kr-Xe; si bien no resulta evidente en la figura los autores identifican un modo localizado en 57cm^{-1} , que resulta estar nuevamente muy alejado del pretendido por O-M-V-V.

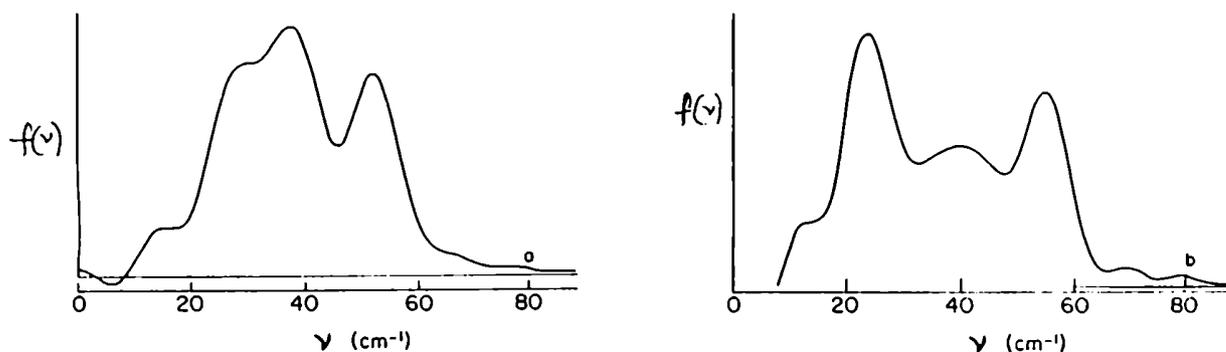


FIGURA 19. DEV en Kr-Xe. a)Total.

b)Impurezas

Resumiendo lo expuesto en III.3 digamos que los cálculos con funciones de Green logran un acuerdo cualitativo aceptable con los espectros experimentales de K-B. Ajustando el valor del parámetro λ o haciendo ajustes en la densidad de estados del sistema puro, consiguen al menos reproducir la ubicación del pico en los sistemas Ar-Ne y Ar-Kr, si bien subsiten diferencias en relación al resto del espectro. Por otra parte no avalan los espectros de los dos primeros trabajos experimentales. Queda por determinar, sin embargo, que papel juegan los distintos factores dejados de

lado en este tipo de cálculo: anarmonicidad, la derivada primera del potencial, la relajación, el resto de los vecinos, las coordenadas no consideradas. Por último debemos recalcar la limitación que presenta esta técnica para el cálculo de espectros en sistemas con modos localizados.

Respecto del cálculo de DM, la técnica es muy poderosa y no presenta las limitaciones antes señaladas; sin embargo los pocos cálculos realizados en sólo dos sistemas de pocos átomos y con pobre estadística, parecen sumamente insuficientes para establecer su potencialidad en este tipo de problemas. Importantes aspectos del mismo, como ser la relajación y su influencia en los espectros, la variación térmica de ésta y, más importante aún, la obtención de espectros sin ruido y en el resto de los sistemas posibles, más una comparación con el cálculo de funciones de Green, quedan todavía por establecer. La presente tesis intenta, en parte, abordar los aspectos señalados.

REFERENCIAS

- 1)J.Baden-Powell. View of the Undulatory Theory as Applied to the Dispersion of Light. Cambridge University Press, London, 1841.
- 2)W.R.Hamilton. Mathematical Papers. Cambridge University Press, London, 1940.
- 3)Lord Rayleigh. The Theory of Sound. Dover Publications, New York, 1945.

- 4) E.M.Lifshitz. *J.Phys.USSR* **7**, 215-249 (1943).
J.Phys.USSR **8**, 89 (1944).
Nuovo Cim.(Suppl.10) **3**, 716 (1956).
- 5) R.L.Mössbauer. *Z.Phys.* **151**, 124 (1958).
- 6) G.Schaefer. *J.Phys.Chem.Solids* **12**, 233 (1960).
- 7) B.Mozer, K.Otnes y V.W.Myers. *Phys.Rev.Lett.* **8**, 278 (1962).
- 8) R.O.Pohl. *Phys.Rev.Lett.* **8**, 481 (1962).
- 9) G.O.Jones y J.M.Woodfine. *Proc.Phys.Soc.* **86**, 101 (1965).
- 10) J.Obriot, P.Marteau, H.Vu y B.Vodar. *Spectrochim.Acta* **26A**,
2051 (1970).
- 11) G.J.Keeler y D.N.Batchelder. *J.Phys.C* **5**, 3264 (1972).
- 12) W.M.Hartmann y R.J.Elliott. *Proc.Phys.Soc.* **91**, 187 (1967)
- 13) T.P.Martin. *Phys.Rev* **160**, 686 (1967).
- 14) P.D.Mannheim y S.S.Cohen. *Phys.Rev.B*, **4**, 3748 (1971).
- 15) S.S.Cohen y M.L.Klein. *J.Chem.Phys.* **61**, 3210 (1974).
- 16) A.Frigerio, H.Bonadeo, M.Weissmann y N.V.Cohan. *J.Phys.C* **16**,
3435 (1983).
- 17) J.Vermeesse, D.Levesque, J.J.Weis y M.L.Klein. *Can.J.Phys.* **61**,
1545 (1983).
- 18) A.A.Maradudin. *Rept.Prog.Phys.* **28**, 331 (1965).
- 19) J.J.Burton y G.Jura, *J.Phys.Chem.Solids* **27**, 961 (1966).
- 20) E.Bar-Ziv y S.Weiss. *J.Chem.Phys.* **64**, 2417 (1976).

CAPITULO IV

PROPIEDADES DINAMICAS: RESULTADOS

IV.1 DENSIDADES DE ESTADOS VIBRACIONALES

Los cálculos se realizaron excitando inicialmente un único átomo, en la configuración relajada (Cap.II), de acuerdo a lo explicado en la sección 1.2. Según lo visto en esa sección (Fig.6-9) las densidades parciales de la impureza y sus vecinos cercanos son más que suficientes para obtener una correcta imagen de la distorsión en el espectro producida por la inclusión de impurezas. En las Fig.1-4 y 5-8 mostramos las densidades parciales de estados (impureza, primeros, segundos y cuartos vecinos) en dos casos bien distintos: Ar-Ne, en la primer serie, y Ne-Ar, en la segunda. Como se verá, al analizar los sistemas en particular, aquellos presentan bandas resonante y localizada respectivamente. Al comparar las contribuciones parciales con la DEV del sistema puro resulta inmediato que la más importante es la correspondiente a la impureza en ambos casos. En el Ar-Ne sólo los primeros vecinos muestran alguna diferencia en relación al Ar puro: la presencia del modo resonante queda enmascarada en la zona de la banda que resulta entonces con menor contraste. Las contribuciones siguientes no tienen signos de la existencia de la impureza en el sistema.

DEV en Ar-Ne, contribuciones parciales

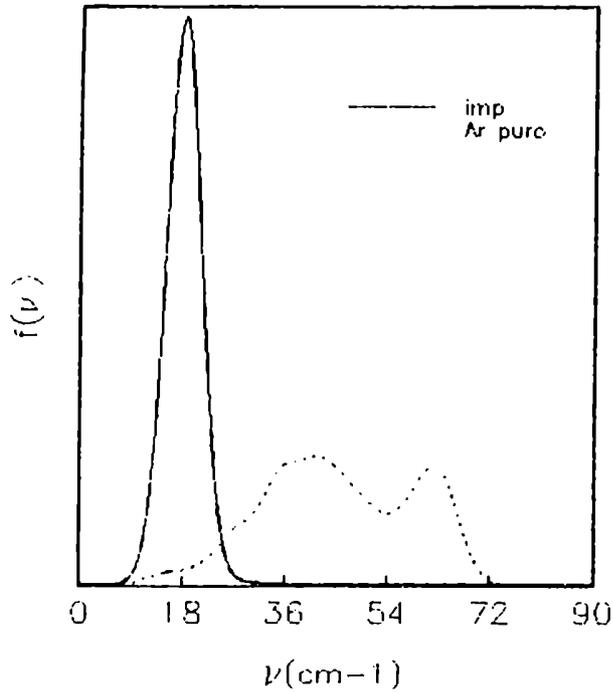


FIGURA 1. De impureza

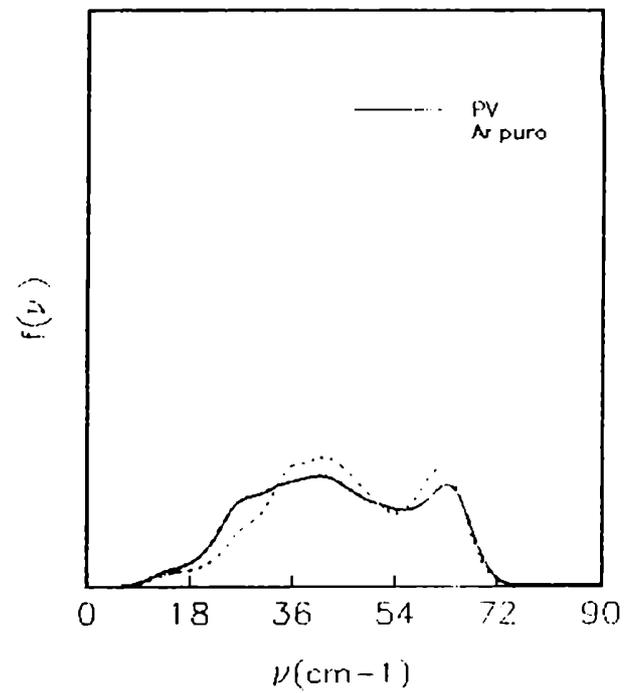


FIGURA 2. De primeros vecinos

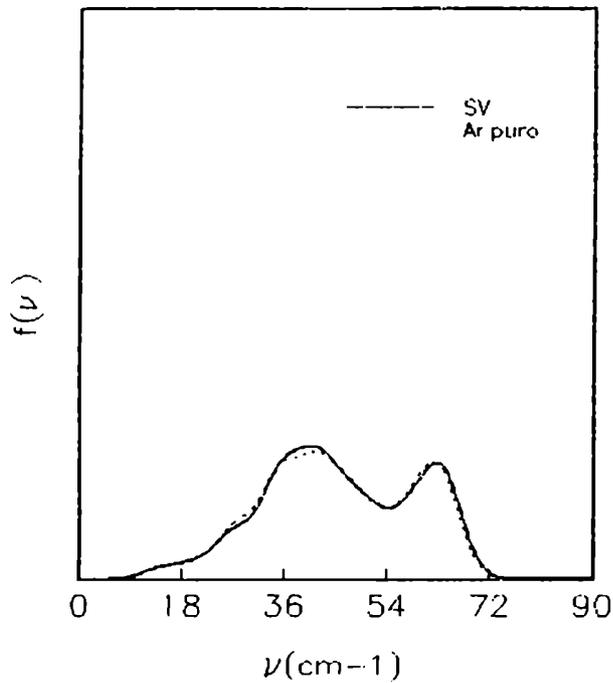


FIGURA 3. De segundos vecinos

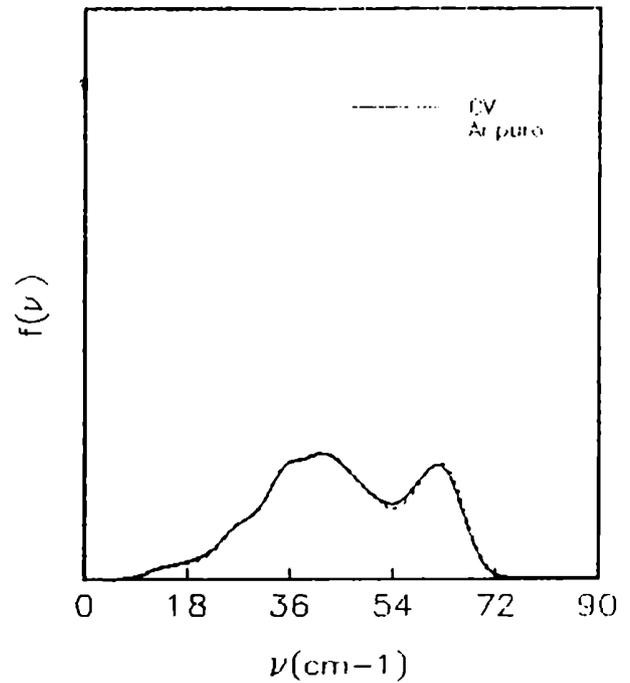


FIGURA 4. De cuartos vecinos

DEV en Ne-Ar, contribuciones parciales

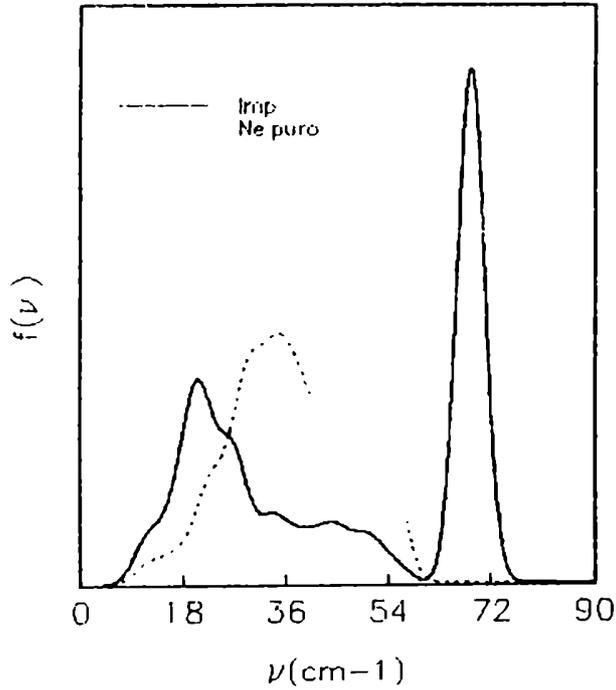


FIGURA 5. De impureza.

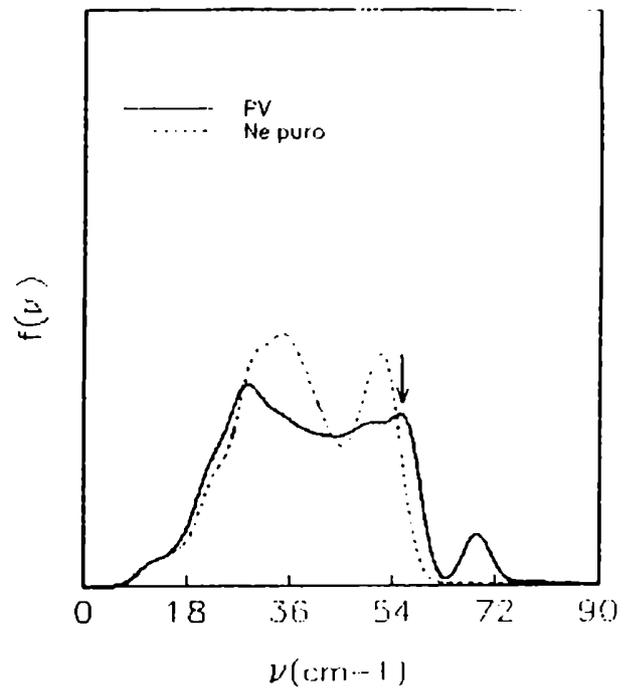


FIGURA 6. De primeros vecinos.

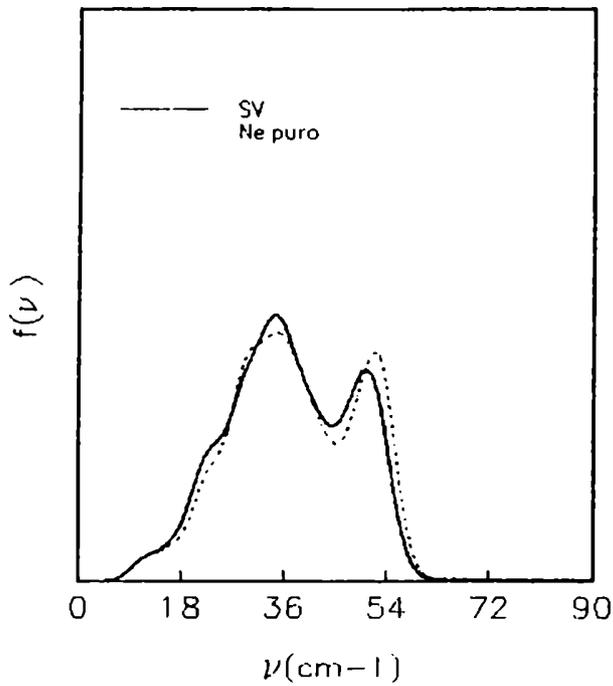


FIGURA 7. De segundos vecinos.

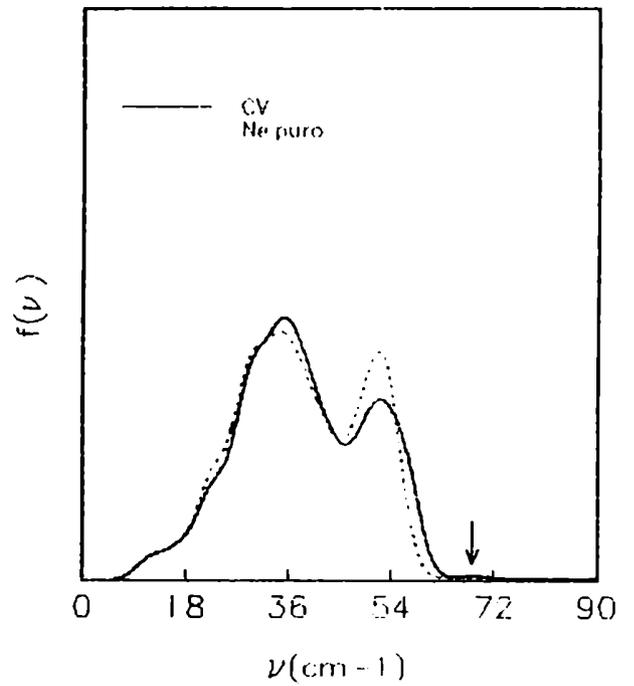


FIGURA 8. De cuartos vecinos.

Si la impureza, en cambio, da lugar a un modo localizado, como es el caso del Ne-Ar, el sistema no resulta tan inmune a su presencia. Los primeros vecinos no sólo muestran una zona de banda sensiblemente alterada (con mucho menos contraste entre las bandas) sino que el modo localizado resulta claramente distinguible. Este modo se manifiesta también en la contribución de los cuartos vecinos, indicada por la flecha en la Fig.8. El espectro de cuartos vecinos, con la banda longitudinal apreciablemente modificada, resulta ser más sensible a la presencia de la impureza que el de segundos vecinos. Recordemos que en el Cap.II los vecinos más afectados por la relajación, luego de los segundos, eran justamente los cuartos; el grado de localización de las vibraciones, análogamente a la relajación, no es determinado exclusivamente por la distancia al defecto, como predice el cálculo con funciones de Green⁽¹⁾ en cadenas lineales. Los primeros vecinos, en Ne-Ar, tienen también una contribución fuera de la banda (se indica con una flecha en la Fig.6, debido a la baja resolución de los espectros queda prácticamente oculta en la zona de la banda del Ne puro) no presente en el espectro de la impureza. Esta corresponde a un modo localizado donde la impureza permanece en reposo.

En adelante nos referiremos a la densidad de estados (DEV) como la contribución de la impureza exclusivamente, ya que ésta representa las modificaciones esenciales a la densidad de estados del sistema puro. El modo localizado sólo presente en los primeros

vecinos no genera, por simetría, momento dipolar, y por lo tanto no está presente en los espectros de absorción IR.

Previamente a presentar los resultados en los sistemas "reales", establezcamos un esquema básico de referencia, en términos de los parámetros $\varepsilon=M'/M$ y $\lambda=k'/k$ (k' evaluada en la configuración relajada), definidos en la sección III.3.1, los cuales se resumen en la Tabla I para los 12 sistemas posibles.

TABLA I. ε y λ para cada especie y frecuencias para $\varepsilon=1$ y $\lambda=1$

A - B	ε	ν_{ε}	λ	ν_{λ}
Ne-Ar	1.980	0.42	3.270	1.52
Ne-Kr	4.153	0.29	4.056	1.67
Ne-Xe	6.506	0.22	4.715	1.78
Ar-Ne	0.505	1.14	0.059	0.20
Ar-Kr	2.098	0.41	1.430	1.07
Ar-Xe	3.287	0.34	2.541	1.34
Kr-Ne	0.241	1.56	0.018	0.13
Kr-Ar	0.477	1.16	0.460	0.47
Kr-Xe	1.567	0.52	1.662	1.13
Xe-Ne	0.154	1.95	-0.011	-
Xe-Ar	0.304	1.40	0.225	0.35
Xe-Kr	0.638	1.06	0.405	0.44

ν_{ε} : frecuencia calculada con $\lambda=1$. ν_{λ} : frecuencia calculada con $\varepsilon=1$.
Las frecuencias están normalizadas a la frecuencia de corte (ν_c) del sistema puro correspondiente.

Con esos parámetros se calcularon dos conjuntos de DEV, considerando un sólo efecto por vez, es decir una serie isotópica ($\lambda=1$) y una serie isomérica ($\varepsilon=1$). En las Fig.9 y 10 se muestran

algunos casos de esas dos series, respectivamente (en la Tabla 1 se indican con ν_ε y ν_λ las frecuencias de los correspondientes picos principales).

Los espectros obtenidos se pueden encuadrar en tres categorías generales: a) modo resonante, b) modo localizado y c) banda ancha. $\varepsilon > 1$ determina un espectro del tipo a), si $\varepsilon < 1$ este resulta del tipo b) y para $\varepsilon \approx 1$ se tiene un espectro del grupo c). La clasificación en términos de λ resulta obviamente opuesta a la de la impureza isotópica: $\lambda < 1$ da un espectro del tipo a), para $\lambda > 1$ un comportamiento del tipo b) y si $\lambda \approx 1$ se tiene un espectro de la categoría c).

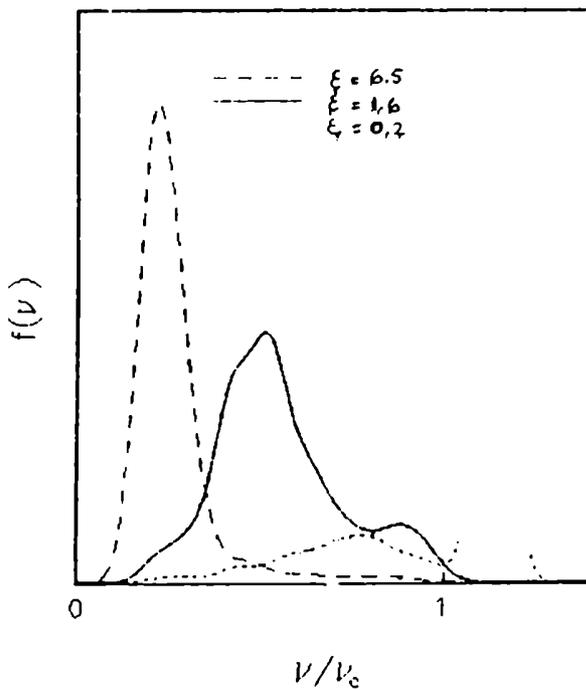


FIGURA 9. DEV con $\lambda=1$

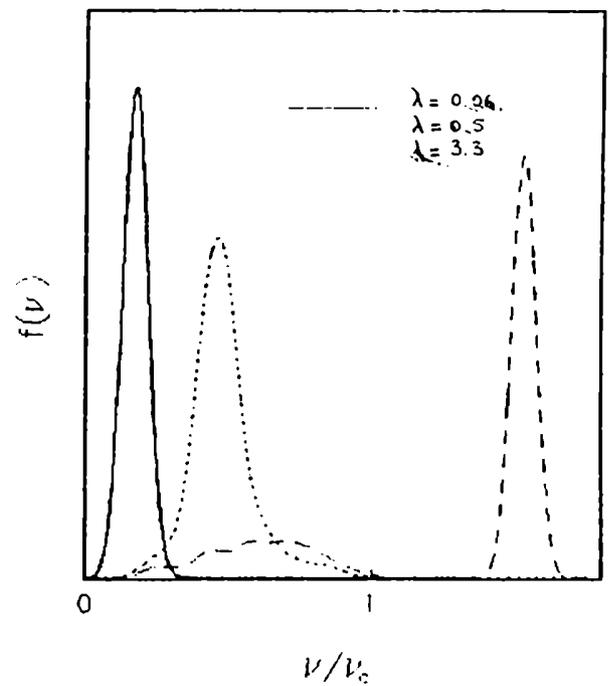


FIGURA 10. DEV con $\varepsilon=1$

En las Fig.11-14 se presentan las DEV para todas las mezclas posibles, agrupadas de acuerdo a la red mayoritaria (Ne, Ar, Kr y Xe) junto con la correspondiente densidad de estados del sistema puro. En la Tabla II se presentan las frecuencias de las bandas principales de esos espectros. La primer columna corresponde a la banda resonante y la segunda al modo localizado (en los sistemas donde existe). En los sistemas puros, y en aquellos que no presentan ni modos localizados ni bandas resonantes esas frecuencias corresponden a las bandas transversal y longitudinal respectivamente. En la tercer y cuarta columna se presentan esas mismas frecuencias en unidades de ν_c , la frecuencia de corte del sistema puro correspondiente.

La ubicación de cada sistema real en alguna de las categorías a), b) o c) es el resultado del balance entre la variación de la constante de fuerza de interacción impureza-átomo mayoritario, y de la masa de la impureza, respecto de las correspondientes cantidades en el sistema receptor, es decir, del balance entre los parámetros λ y ϵ .

DEV en los doce sistemas

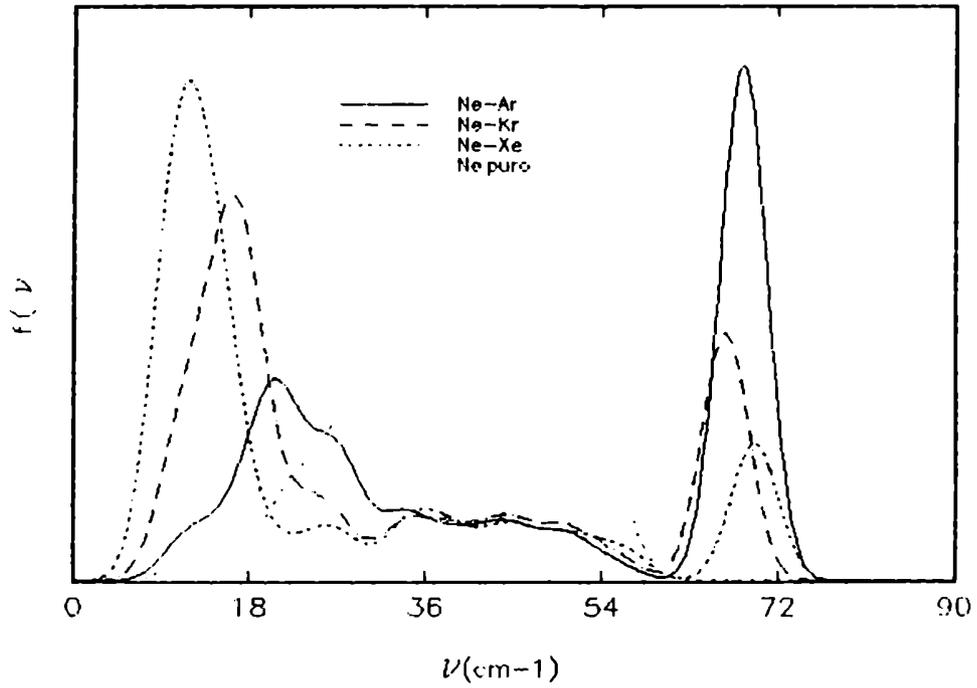


FIGURA 11. En Neon

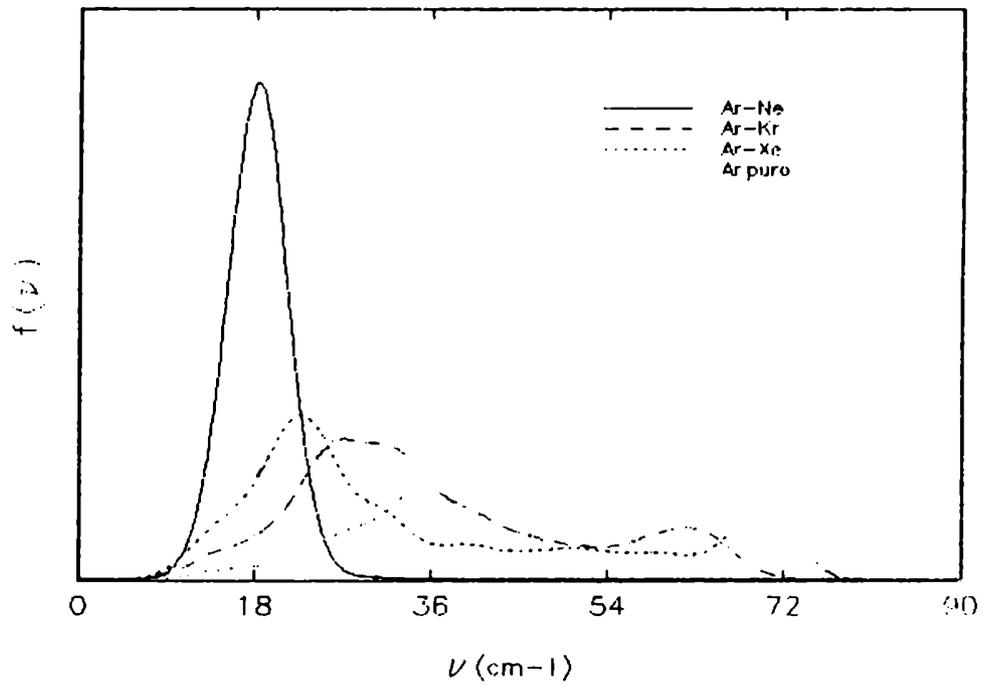


FIGURA 12. En Argon

DEV en los doce sistemas

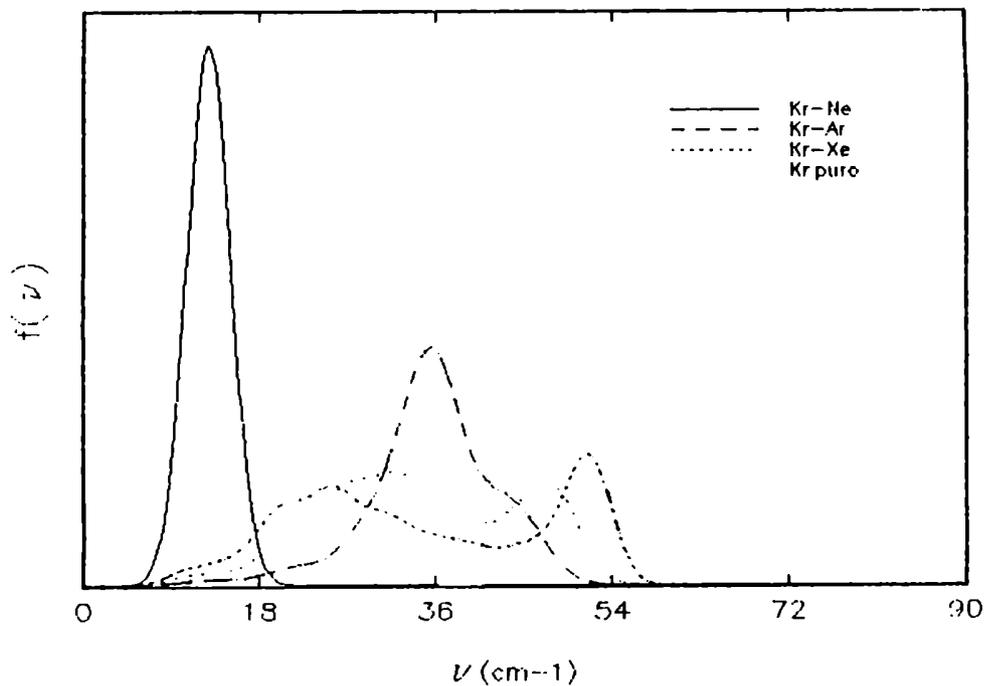


FIGURA 13. En Kripton

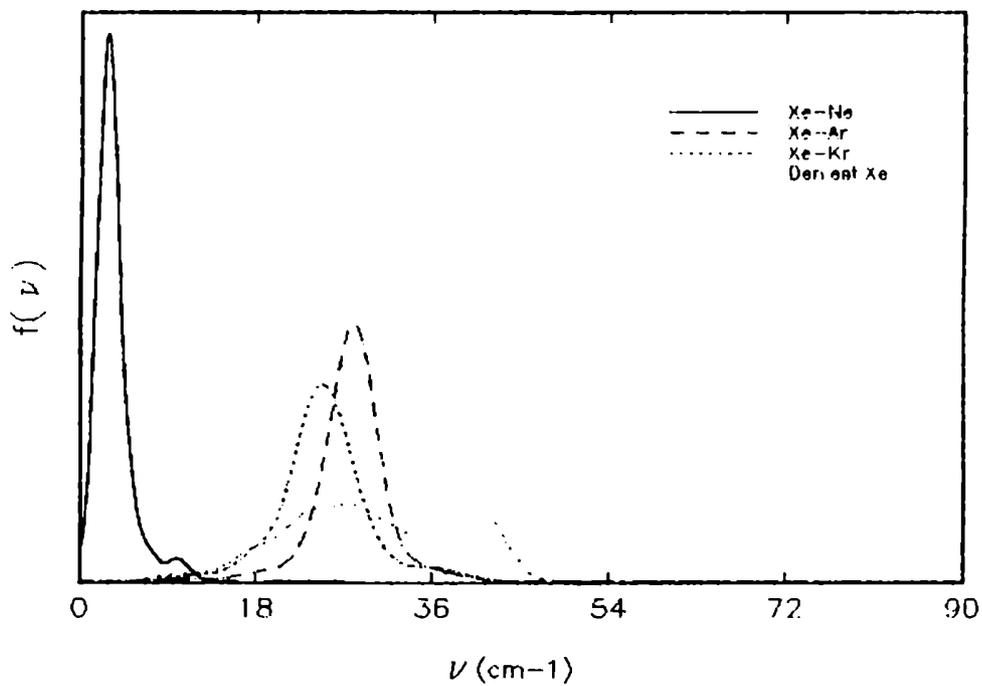


FIGURA 14. En Xenon

TABLA II. Frecuencia de las bandas de las densidades de estados (correspondientes a Fig.11-14).

A - B	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_1/ν_c	ν_2/ν_c	Cat
<u>Ne-Ne</u>	34.6	51.6	0.61	0.91	P
Ne-Ar	20.6	68.4	0.37	1.24	L
Ne-Kr	16.3	66.5	0.29	1.20	L
Ne-Xe	11.6	69.5	0.21	1.26	L
<u>Ar-Ar</u>	41.6	61.8	0.61	0.91	P
Ar-Ne	18.2	-	0.27	-	R
Ar-Kr	27.0	62.1	0.41	0.94	W
Ar-Xe	22.7	70.2	0.34	1.06	L
<u>Kr-Kr</u>	31.6	47.0	0.61	0.91	P
Kr-Ne	12.8	-	0.25	-	R
Kr-Ar	35.4	-	0.70	-	W
Kr-Xe	25.3	51.5	0.50	1.02	L
<u>Xe-Xe</u>	27.2	40.5	0.61	0.91	P
Xe-Ne	2.5	-	0.06	-	R
Xe-Ar	28.0	-	0.64	-	R
Xe-Kr	24.6	-	0.57	-	R

A:especie mayoritaria. B:impureza. P:espectro cristal puro. R:banda resonante. L:modo localizado. W:banda ancha.

Los espectros del tipo a) se caracterizan por una banda estrecha en la zona del espectro correspondiente al sistema puro, sin otras contribuciones. Los sistemas que están dentro de esta categoría son los siguientes: Ar-Ne, Kr-Ne, Xe-Ne, Xe-Ar y Xe-Kr (Fig.12, 13 y 14). Estos corresponden a impurezas de masa muy inferior a la de los átomos mayoritarios, pero que a la vez, y a consecuencia de ello, interactúan débilmente con sus vecinos del cristal donde se alojan, y este efecto predomina sobre el de masa.

La categoría b) abarca aquellos sistemas donde la impureza tiene una masa bastante mayor que la del resto de los átomos: Ne-Ar, Ne-Kr, Ne-Xe, Ar-Xe y Kr-Xe (Fig.11, 12 y 13). Comparando con los del grupo a) se ve que son exactamente los cinco sistemas complementarios, es decir aquellos donde la impureza es ahora el receptor. Estos espectros se caracterizan por tener una banda angosta y aislada (similar en aspecto a la banda resonante), pero ubicada más allá de la frecuencia de corte del sistema puro. Al mismo tiempo presentan contribuciones de toda la banda del sistema ordenado correspondiente, con un pico claramente emergente que constituye una verdadera resonancia. Aquí las masas de las impurezas son grandes, por lo que éstas interactúan más fuertemente con sus vecinos y este factor predomina nuevamente sobre el efecto de masa. La última categoría, denominada de "banda ancha", se caracteriza por tener espectros que están completamente dentro de la banda del cristal puro, pero sin presentar una banda resonante. Los sistemas que pertenecen a este grupo son Ar-Kr y Kr-Ar (Fig. 12 y 13), y en ellos, tanto λ como ϵ son relativamente próximos a 1; los espectros resultan ser los del sistema puro ligeramente modificados. El caso c) es, en cierto sentido, intermedio entre el a) y el b). Esto último resulta claro si miramos los espectros de Ar-Ne, Ar-Kr, Kr-Ar y Ne-Ar, en ese orden, superpuestos en la Fig.15, donde se observa la transición del espectro tipo b) al espectro tipo a), pasando por los espectros del tipo c).

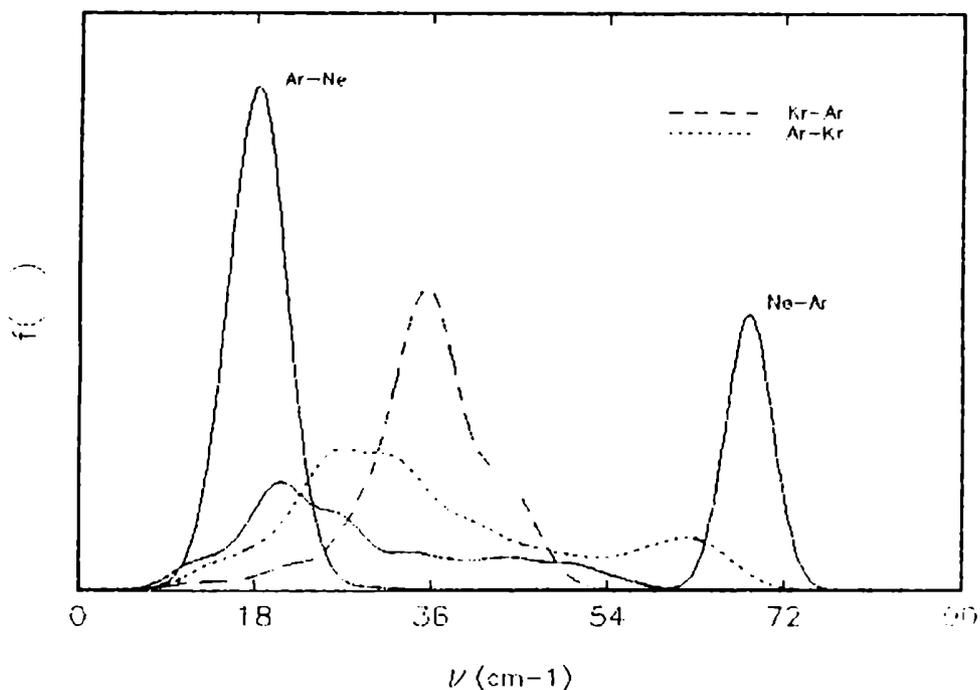


FIGURA 15. DEV en Ar-Ne, Ar-Kr, Kr-Ar y Ne-Ar.

Mencionamos anteriormente que los resultados en los sistemas "reales", dependen de un balance entre los dos tipos de efecto caracterizados por ϵ y λ . En lo que se refiere a las interacciones, el desorden entra de manera más compleja que a través de constantes de fuerza efectivas. En ese efecto intervienen los distintos parámetros de potencial entre pares de átomos (impureza-átomo mayoritario y átomo mayoritario-átomo mayoritario), a la vez que también entra de manera natural el espacio que "ve" la impureza en su sitio y la relajación posterior. Estos tres factores (parámetros de potencial, espacio disponible y relajación) determinan el k' efectivo de nuestros cálculos (a través de las derivadas primera y segunda del

potencial de interacción), a la vez que pueden modificar también las interacciones entre primeros y cuartos vecinos de la impureza, etc. Para apreciar la relación entre el tipo de impureza y la constante efectiva de fuerza, en la Fig 16 se muestra la dependencia de ésta con la distancia, para Ar-Ar, Ar-Ne y Ar-Xe.

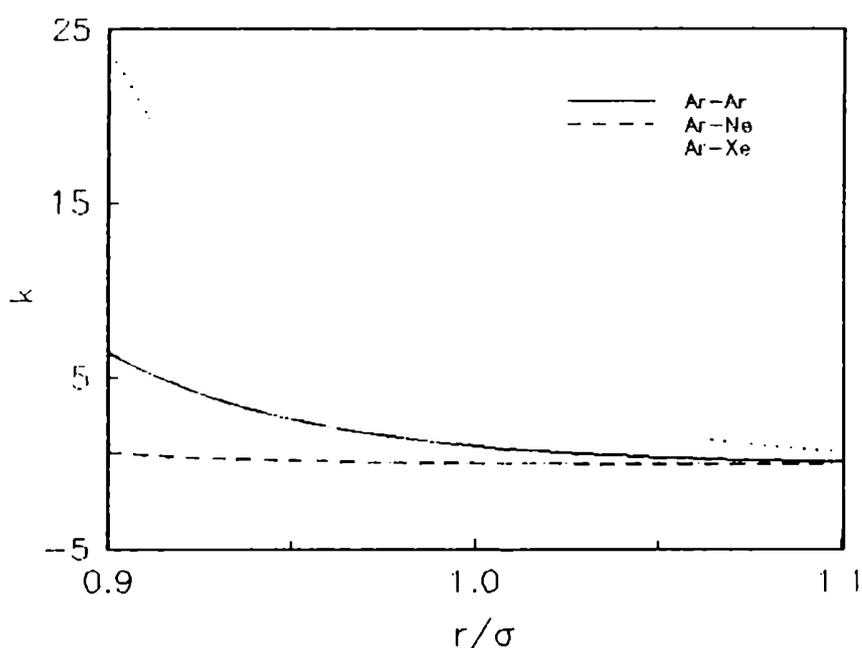


FIGURA 16. Constante efectiva de fuerza. σ : parámetro L-J Ar-Ar

Al referirnos a los espectros del tipo b) en los sistemas reales, observamos que, junto con el modo localizado, siempre aparece una banda resonante. En las Fig.17 y 18, donde superponemos el espectro real y el calculado con $\lambda=1$ (normalizado para dar iguales alturas) en dos de esos sistemas, se puede apreciar la gran similitud que existe entre ambos espectros en la zona de frecuencias resonantes.

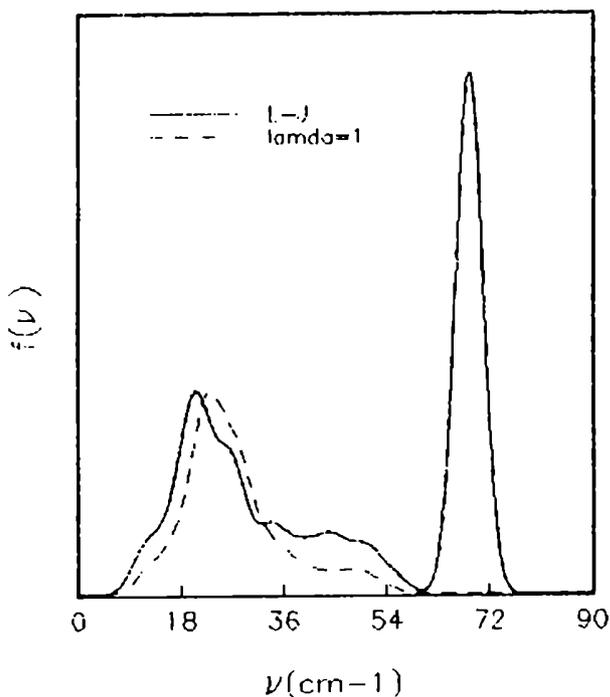


FIGURA 17. DEV en Ne-Ar

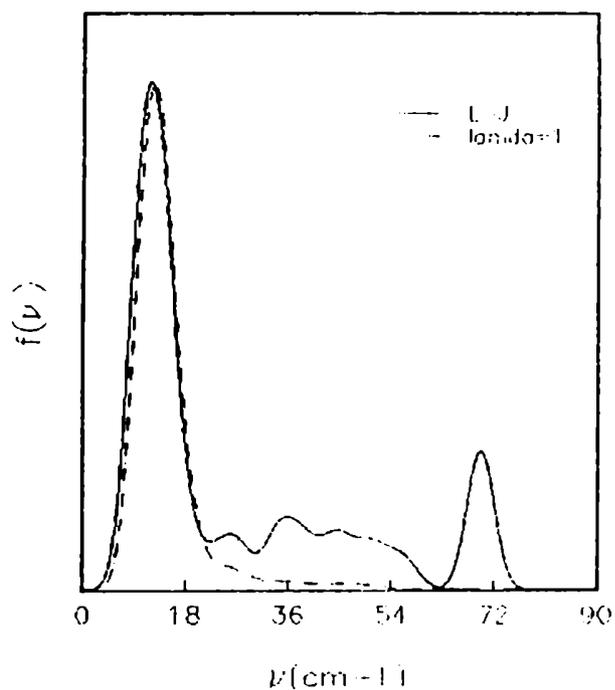


FIGURA 18. DEV en Ne-Xe

A través de la Tabla III es evidente también la gran correlación que existe, en todos estos casos, entre la frecuencia de la banda resonante que predice el cálculo con $\lambda=1$, y la que resulta del cálculo completo. Esto sugiere que esas resonancias están asociadas a modos de gran longitud de onda, donde existe poca diferencia de fase en el movimiento relativo de los átomos, lo que hace que la frecuencia de los mismos dependa poco de la constante de fuerza de la impureza con sus vecinos. Más adelante, cuando analicemos los espectros de absorción IR, veremos que esta hipótesis resulta correcta.

TABLA III. Frecuencia de la banda resonante en los sistemas con impureza pesada.

A - B	ν_{ϵ} / ν_c	ν_r / ν_c
Ne-Ar	0.42	0.37
Ne-Kr	0.29	0.29
Ne-Xe	0.22	0.21
Ar-Kr	0.41	0.41
Ar-Xe	0.34	0.34
Kr-Xe	0.52	0.50

ν_{ϵ} : frecuencia calculada con $\lambda=1$, ν_c : frecuencia de corte
 ν_r : frecuencia predicha por el cálculo completo

IV.1.1: Influencia de la relajación en el espectro de la impureza.

En el Cap.II se señaló que si bien las relajaciones son pequeñas (10% en el mayor de los casos), por involucrar una zona del potencial donde la constante de fuerza derivada del mismo varía fuertemente con la distancia (Fig.16), aquellas podrían traducirse, en especial en los casos de impurezas más grandes, en importantes variaciones de la constante de fuerza efectiva, y en consecuencia del espectro de la impureza. Para cuantificar esa influencia se presenta la Tabla IV, donde se muestra el λ evaluado antes (configuración inicial con la impureza) y después de la relajación (configuración final obtenida por el cálculo del Cap.II), para cada uno de los 12 sistemas. Para ver de qué manera se traslada ese efecto a la frecuencia de los modos asociados a la impureza, se calcularon densidades de estados con esos parámetros (este cálculo se realizó por DM con interacciones armónicas, donde

λ es la relación entre constantes de fuerza entre átomo-impureza y átomo-átomo) y en la tercer columna de la Tabla IV se presenta el corrimiento relativo en la frecuencia del pico principal de cada sistema (modo localizado, resonante o banda ancha).

TABLA IV. λ en la configuración sin relajar, relajado y variación relativa de la frecuencia del pico principal.

A - B	λ_o	λ_F	$\Delta\nu/\nu$	Cat
Ne-Ar	5.821	3.270	-.22	L
Ne-Kr	11.077	4.056	-.32	L
Ne-Xe	20.909	4.715	-.42	L
Ar-Ne	0.036	0.059	.44	R
Ar-Kr	1.518	1.430	-.01	W
Ar-Xe	4.080	2.541	-.13	L
Kr-Ne	0.006	0.018	1.20	R
Kr-Ar	0.369	0.460	.12	W
Kr-Xe	1.918	1.662	-.05	L
Xe-Ne	-0.014	-0.011	-	R
Xe-Ar	0.165	0.225	.28	R
Xe-Kr	0.315	0.405	.21	R

λ_o : calculado en la configuración sin relajar. λ_F : evaluado en la configuración relajada. ν : frecuencia del pico principal. $\Delta\nu$: corrimiento del mismo. L: modo localizado. R: resonancia. W: banda ancha.

Una inspección de la misma nos dice que la relajación es fundamental para determinar la ubicación de las frecuencias de los modos asociados con las impurezas. Tanto en modos resonantes como localizados la relajación introduce importantes corrimientos en las frecuencias respectivas, acercándolas al borde de banda del sistema puro correspondiente (disminuyendo la frecuencia de los

modos localizados y aumentando la frecuencia de los modos resonantes). En las Fig.19 y 20 comparamos las DEV antes y después de la relajación en Kr-Ne (corrimiento del 120%) y Ne-Xe (corrimiento del 42%) respectivamente.

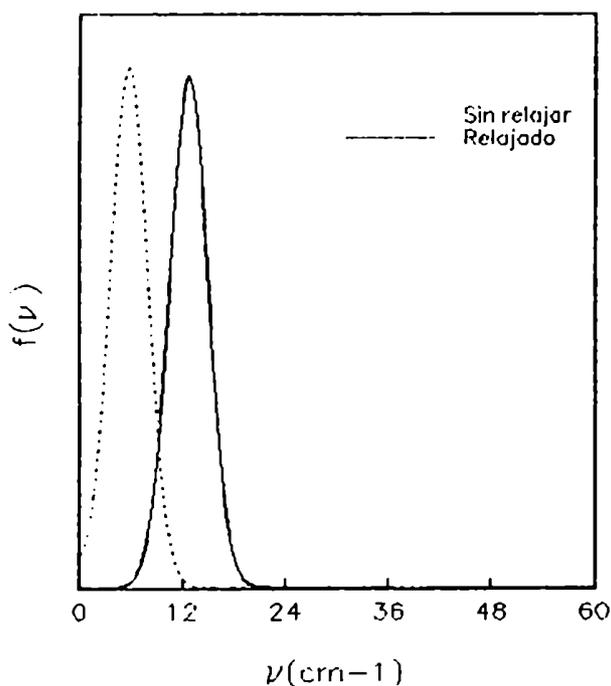


FIGURA 19. Efecto de la relajación en la DEV del Kr-Ne.

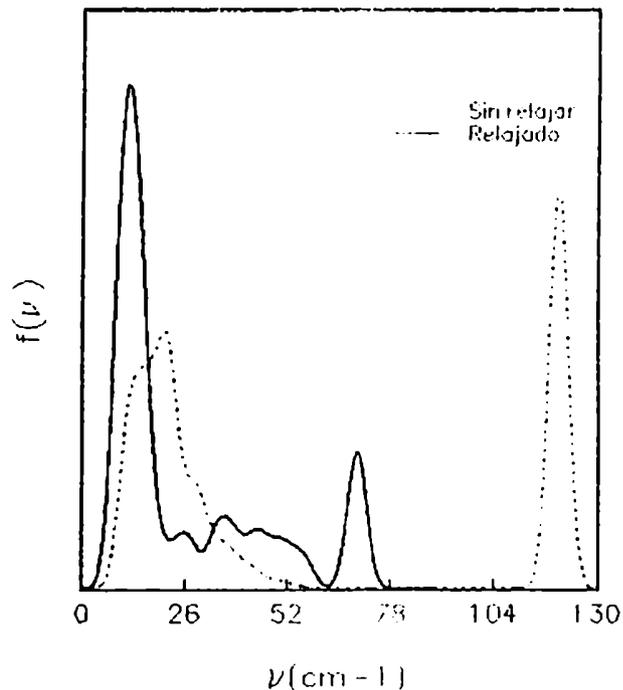


FIGURA 20. Efecto de la relajación en la DEV del Ne-Xe.

En los sistemas con espectro de banda ancha o de modos localizados cercanos al borde de banda, en donde el efecto de la relajación es menor, los corrimientos son inferiores al 13% (Ar-Xe, Kr-Ar, Kr-Xe) y en Ar-Kr es tan sólo del 1%. Esto es coherente con el hecho de que estos sistemas se caracterizan por tener la menor diferencia entre los parámetros L-J puro-puro respecto de puro-impureza.

Probablemente el Xe-Ne, que se tratará en la sección IV.5, sea otro de los sistemas fuertemente afectados por la relajación.

IV.1.2: Comparación con cálculos de funciones de Green.

Los cálculos mediante funciones de Green, entre otras aproximaciones, resumen la incidencia del defecto en el cristal en términos de dos únicos parámetros: ϵ y λ . No cabe duda acerca de que el primero tiene toda la información existente en relación al defecto de masa. ¿Se puede decir lo mismo de λ en referencia a las interacciones impureza-átomo puro? Para conocer la respuesta se calcularon todas las DEV (excepto Xe-Ne pues $\lambda < 0$) por DM pero usando interacciones armónicas, donde λ es entonces el cociente entre constantes de fuerza átomo-impureza y átomo-átomo. Todos los espectros obtenidos no resultan completamente equivalentes a los calculados originalmente. Si bien en los sistemas con banda ancha las diferencias no resultan significativas, en todos aquellos que presentan resonancias existen importantes apartamientos en la frecuencia de las mismas, como se puede apreciar en las Fig.21 y 22. Esto se manifiesta en las resonancias puras y en las resonancias presentes en los espectros de modo localizado. En Xe-Ar, Xe-Kr y Ar-Ne las resonancias resultan estar un 10% a menor frecuencia que en el cálculo original, y en Kr-Ne (Fig.21) la diferencia es de 23%. En Ne-Xe, el sistema con modo localizado donde más se destacan las discrepancias con el cálculo original (Fig.22), el modo localizado se ubica un 6% por debajo y el

resonante casi un 50% por encima de las respectivas frecuencias predichas por el cálculo con potenciales L-J.

DEV: Comparacion entre el calculo armonico en terminos de ϵ y λ y el calculo original (L-J).

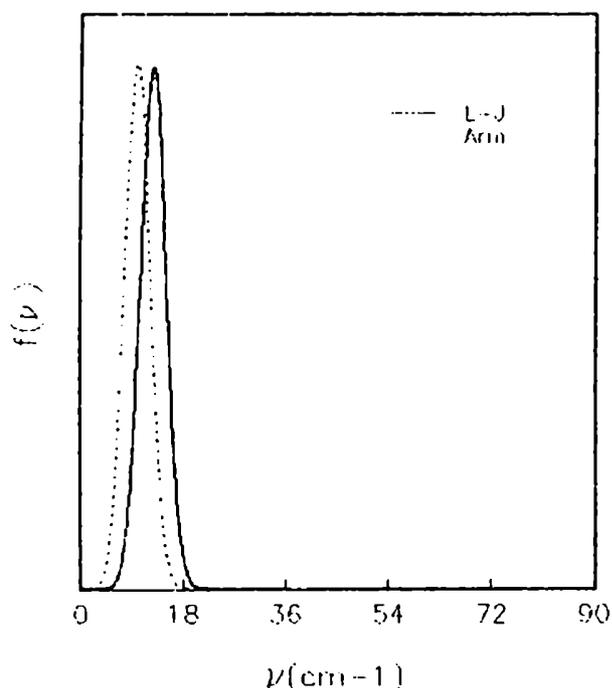


FIGURA 21. En Kr-Ne

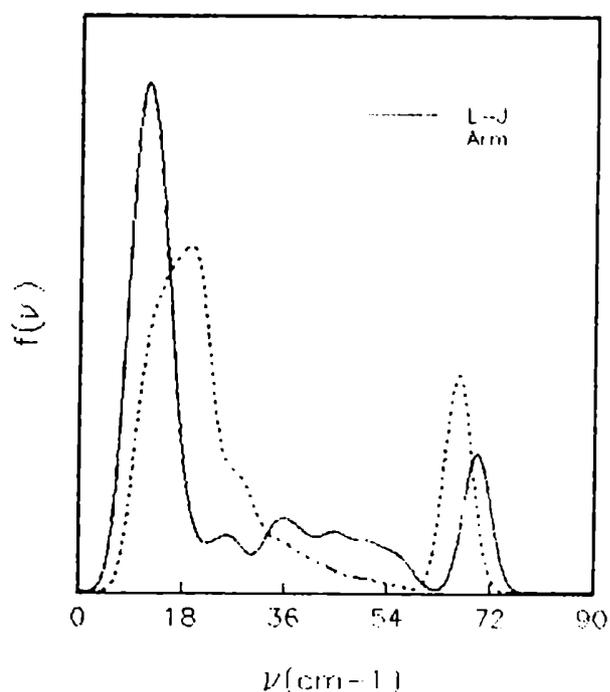


FIGURA 22. En Ne-Xe

Los cálculos con funciones de Green, desprecian la contribución de la derivada primera, lo que simplifica notablemente los cálculos (sección III.3.1). En Ar-Ne y Kr-Ne, donde las impurezas se ubican relativamente lejos del mínimo del potencial, en la zona atractiva, esa omisión se traslada a la frecuencia del pico resonante, aumentando aún más la diferencia con el cálculo original: 24% para Ar-Ne y 55% para Kr-Ne.

En suma aquellos sistemas donde las predicciones en términos

de los parámetros ϵ y λ se apartan más de las presentadas en nuestros cálculos originales, son justamente aquellos donde los efectos de la relajación se manifiestan con mayor intensidad. Se trata justamente de sistemas como el Ne-Xe o Kr-Ne, donde los respectivos átomos son más disímiles.

Por último, en relación a la técnica de funciones de Green, debemos recordar que no permite obtener espectros completos en sistemas que presentan modos localizados, limitándose los cálculos a la porción del espectro dentro de la banda del cristal puro (del modo localizado sólo predice su ubicación, sección III.3.1). El aporte al espectro del modo localizado es generalmente importante y en algunos sistemas constituye la principal contribución. Por lo tanto no es posible una comparación con los espectros de Ar-Xe de Mannheim y Cohen⁽²⁾ o de Kr-Xe de Cohen y Klein⁽³⁾.

IV.2 ESPECTROS DE ABSORCION INFRARROJA

Los espectros de AIR guardan estrecha relación con las densidades de estado de impureza, pues tienen el mismo origen dinámico. Es decir que tiene la misma estructura de frecuencias con variaciones en la altura relativa de los picos, que dependen de la simetría de las vibraciones y del modelo de dipolo inducido empleado. Pueden desaparecer frecuencias que estaban presentes en la densidad de estados, pero no aparecer frecuencias nuevas.

En las Fig.23-26 se muestran los espectros obtenidos para las 12 especies agrupadas de acuerdo a la red mayoritaria.

Espectros de absorcion IR en los doce sistemas

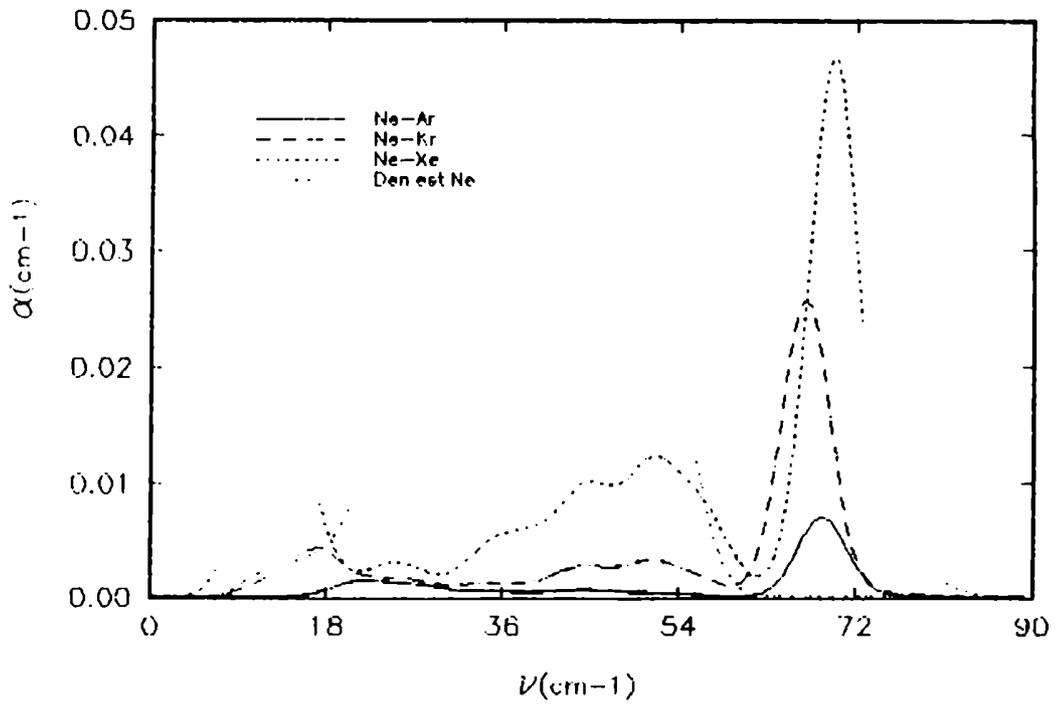


FIGURA 23. En Neon

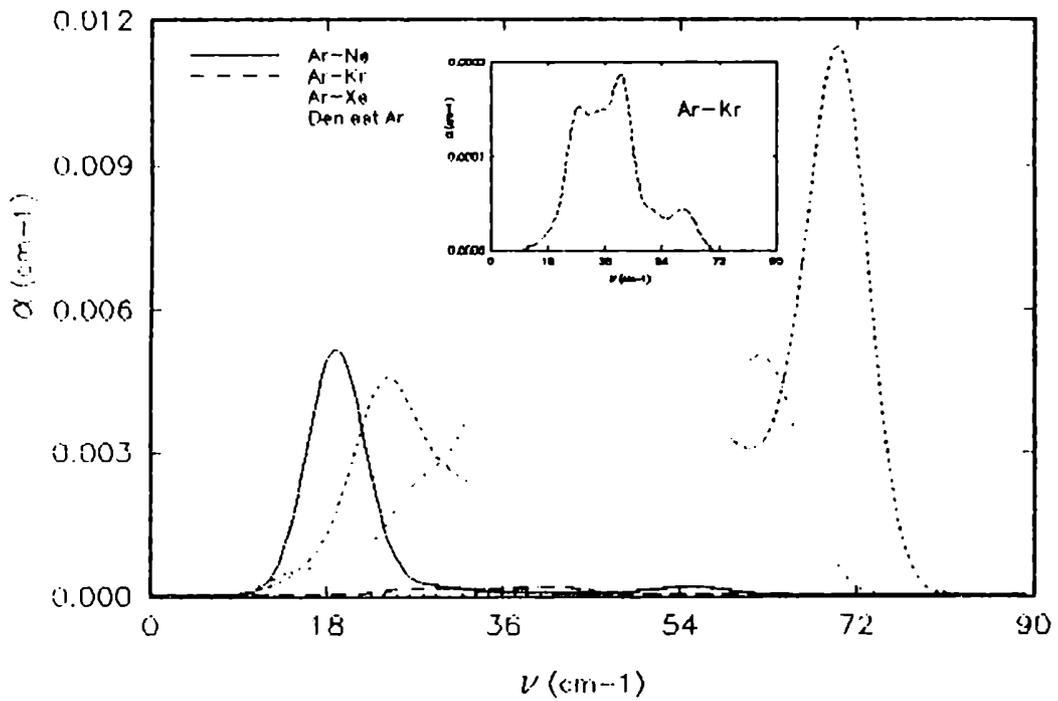


FIGURA 24. En Argon

Espectros de absorcion IR en los doce sistemas

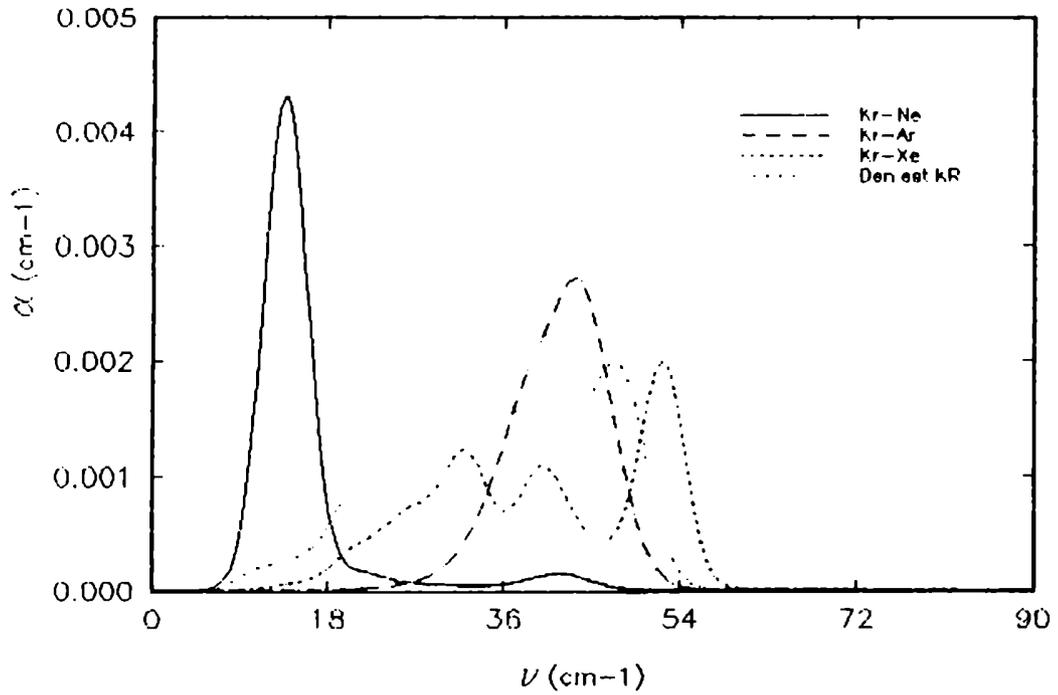


FIGURA 25. En Kripton

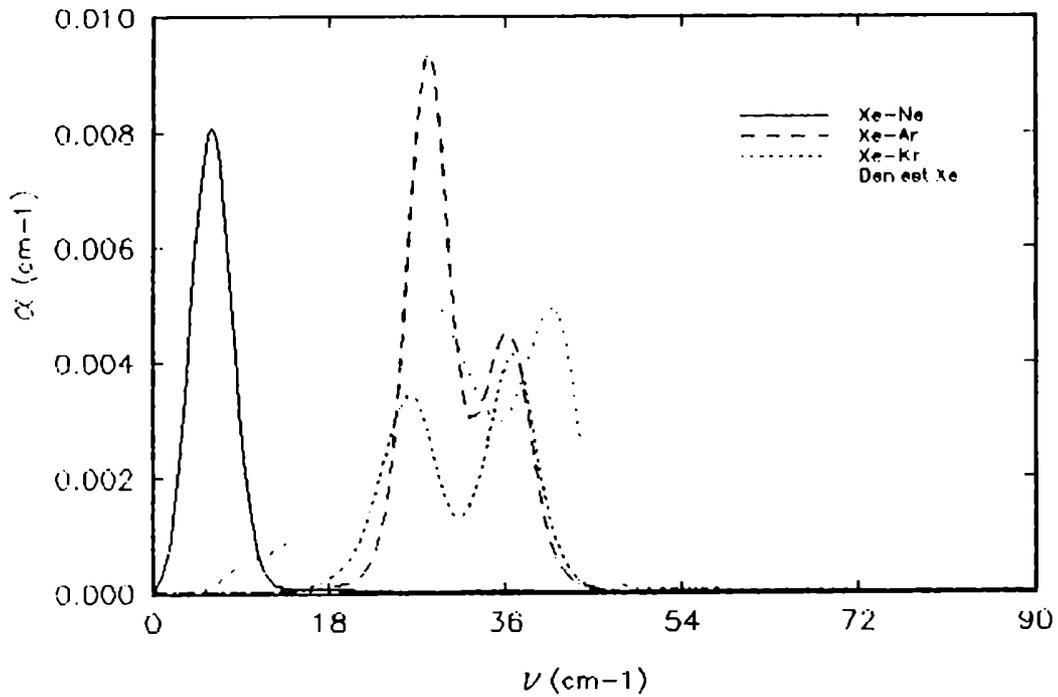


FIGURA 26. En Xenon

En la Tabla V se presenta la frecuencia en el máximo del espectro, junto al correspondiente valor de absorción para todos esos casos.

TABLA V. Absorción IR máxima y frecuencia del pico.

A - B	α_{\max} (cm^{-1})	ν_p (cm^{-1})
Ne-Ar	0.71×10^{-2}	68.6
Ne-Kr	0.26×10^{-1}	66.8
Ne-Xe	0.47×10^{-1}	69.8
Ar-Ne	0.52×10^{-2}	18.8
Ar-Kr	0.19×10^{-9}	40.8
Ar-Xe	0.11×10^{-1}	70.0
Kr-Ne	0.43×10^{-2}	13.7
Kr-Ar	0.27×10^{-2}	43.1
Kr-Xe	0.20×10^{-2}	52.0
Xe-Ne	0.81×10^{-2}	5.9
Xe-Ar	0.94×10^{-2}	27.9
Xe-Kr	0.41×10^{-2}	36.8

Globalmente esas frecuencias coinciden con las correspondientes de las densidades de estado, aunque obviamente la forma de los espectros es bien distinta. El aspecto más notable es el resaltamiento de los picos de alta frecuencia frente a los de baja en aquellos casos que presentaban estructuras claras de baja y alta frecuencia, como ser la serie de impurezas en Ne; lógicamente en aquellos casos donde la densidad de estados es una clara banda resonante, (redes con impureza de Ne) se obtiene la misma estructura en la AIR. En los sistemas con modos localizados

la banda resonante resulta fuertemente atenuada (comparar la Fig.11 con la Fig.23, DEV y AIR respectivamente de la serie del NE) más allá de la dependencia explícita en ν del coeficiente de absorción IR (expresión I.50), y este hecho viene a confirmar la suposición hecha en la sección IV.1 al analizar los espectros de DEV de los sistemas con modo localizado. En ese punto señalamos que la presencia de una estructura claramente resonante en todos ellos, prácticamente independiente de la constante efectiva de fuerza, inducía a asociar esos modos a vibraciones de gran longitud de onda, es decir con poca variación relativa de las distancias interatómicas. Ahora bien esas oscilaciones contribuyen en menor grado al momento dipolar inducido, con lo cual los espectros de AIR presentados confirman esa hipótesis.

IV.3 COMPARACION CON EXPERIMENTOS

Ar-Ne: en este sistema el acuerdo cualitativo entre nuestros resultados y el espectro de K-B⁽⁴⁾ es realmente notable (Fig.24 y Fig.5b del Cap.III). En ambos casos se obtiene una banda angosta de absorción, típica de una resonancia, aunque centradas en frecuencias distintas. El pico experimental se encuentra en 28cm^{-1} mientras que el nuestro está en 18cm^{-1} (35% de diferencia). Esto nos dice que los parámetros de potencial que empleamos subestiman la interacción entre Ar y Ne. Con la idea de obtener una mejor representación de ese espectro se recurrió a otros juegos de parámetros de potencial para la interacción átomo-impureza,

obtenidos a partir de los correspondientes parámetros átomo-átomo del Ne y del Ar. El nuevo juego se determina por las conocidas reglas de combinación de parámetros para potenciales L-J mezcla:

$$\sigma_{AB} = (\sigma_{AA} + \sigma_{BB})/2 \qquad \epsilon_{AB} = (\epsilon_{AA} \cdot \epsilon_{BB})^{1/2}$$

Se usaron dos juegos de parámetros, el primero con el σ de las reglas de combinación y el ϵ original, el segundo con ambos parámetros de las reglas de combinación; ambos juegos se presentan en la Tabla VI, y en la Tabla VII se resumen los resultados de esos ajustes.

TABLA VI. Parámetros de potencial L-J, puros, mezcla originales y los obtenidos por reglas de combinación para Ar-Ne y Ar-Kr.

A - B	$\sigma(A)$	$\sigma'(A)$	$\epsilon(K)$	$\epsilon'(K)$
Ne-Ne	3.250		28.3	
Ne-Ar	3.43	3.559	71.9	56.8
Ar-Ar	3.867		114.1	
Ar-Kr	3.88	3.989	164.0	133.6
Kr-Kr	4.110		156.4	

σ y ϵ parámetros originales, σ' y ϵ' parámetros de reglas de combinación.

TABLA VII. λ , frecuencia del pico (en cm^{-1}) y absorción máxima (m^{-1})

	λ	ν_p	α_m	ν_p^{exp}	α_m^{exp}
Ar-Ne (1° juego)	0.165	27.9	0.31	28	1.2
Ar-Ne (2° juego)	0.128	25.2	0.45		
Ar-Kr (1° juego)	1.849	67.9	0.28	63	4.3
Ar-Kr (2° juego)	1.578	63.4	0.11		

Con ambos juegos de parámetros se obtienen nuevamente espectros resonantes (Fig.27), pero más próximos al experimental. El correspondiente al primer juego aparece centrado en 27.9cm^{-1} , prácticamente el valor reportado por K-B; esto nos indica por un lado, lo apropiado de la dinámica molecular clásica para describir la dinámica de estos sistemas, por otra parte nos dice que los potenciales de L-J, junto con las reglas de combinación para pares distintos, pueden ser muy adecuados a estos sistemas, al menos en este tipo de propiedades.

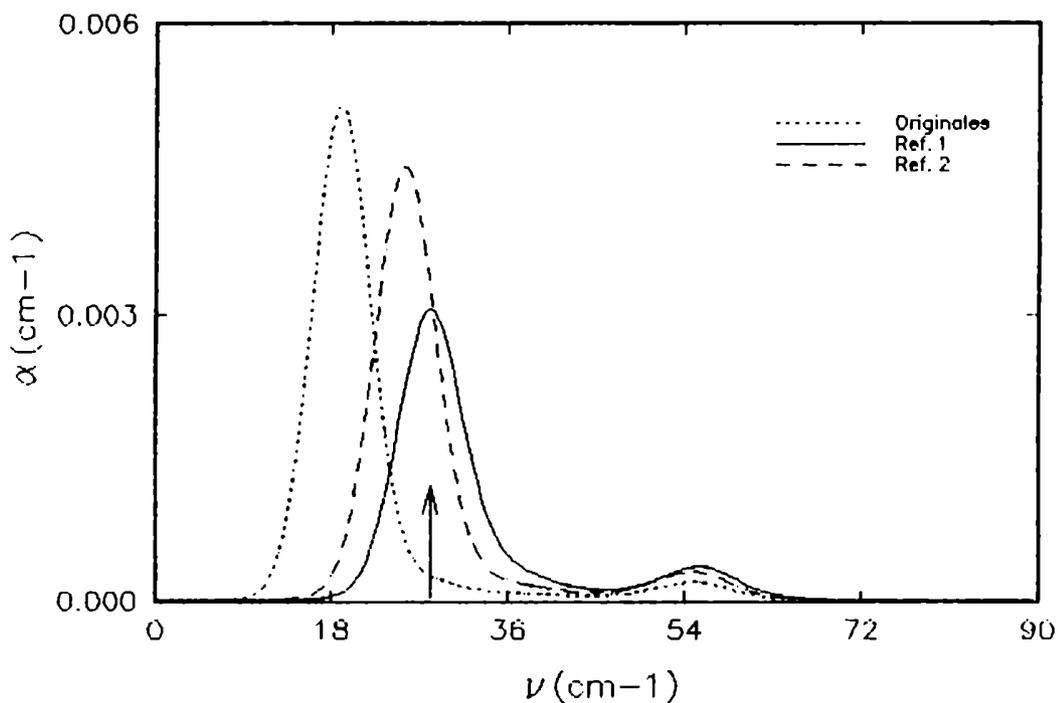


FIGURA 27. Espectros de AIR en Ar-Ne con viejos y nuevos parámetros. La flecha indica la posición del pico experimental de K-B

Según vimos en III.3.1, Cohen y Klein reproducen la frecuencia del pico experimental cuando emplean un $\lambda=0.17$, muy parecido al que resulta en nuestro caso (Tabla VII) al emplear el juego de parámetros de potencial que da el mejor ajuste del espectro. Sin embargo en el caso de C-K ese valor de λ surge de un refinamiento, y no puede indicar cual es el potencial que mejor reproduce el espectro ya que no existe información acerca de la relajación involucrada.

AR-KR: Este sistema se ubica, según nuestros cálculos, en los que denominamos de banda ancha y el espectro de AIR correspondiente conserva prácticamente esa estructura, con las dos bandas transversal y longitudinal del Ar puro modificadas. Pero ese espectro de absorción no corresponde al observado por K-B (comparar la Fig.24 con la Fig.5a), y su intensidad es un orden de magnitud menor que la de los otros espectros de Ar calculados. Esto se debe a que es el sistema donde existe la menor diferencia entre los potenciales mezcla y puro (especialmente en el parámetro σ), y en el que la relajación tiene un papel casi insignificante. Esto determina a la vez, que la impureza se mueva en la región próxima al mínimo del modelo de dipolo inducido (Fig.11, Cap.II). En este caso recurrimos también a los parámetros obtenidos por regla de combinación para intentar un mejor ajuste del espectro y en la Fig.28 se muestran los espectros correspondientes junto al original.

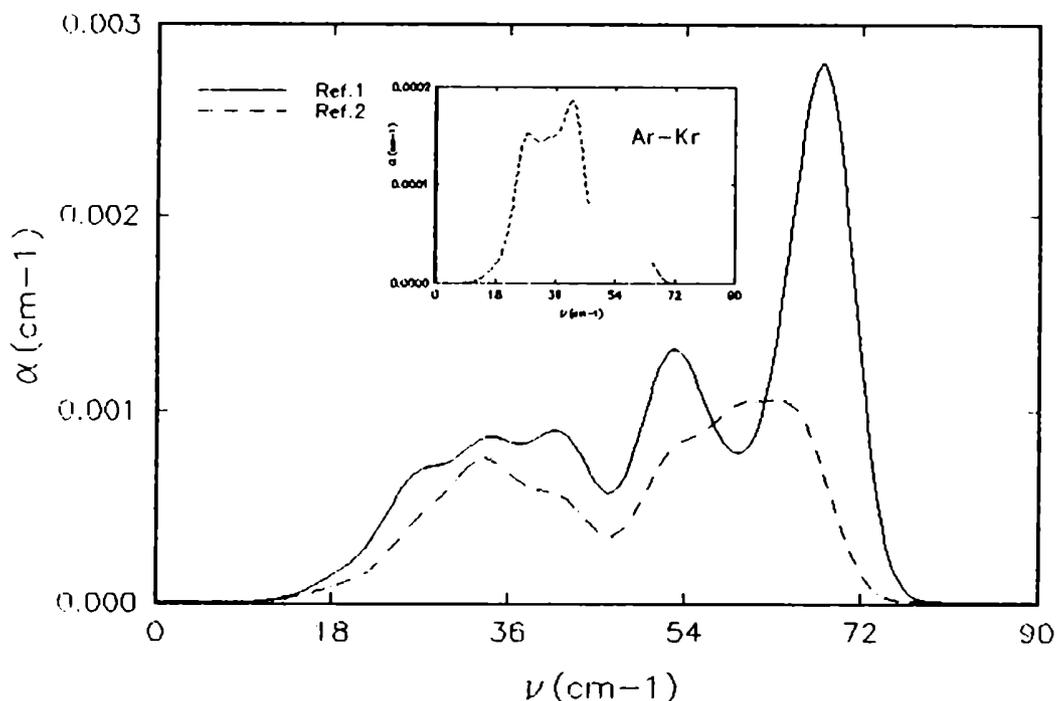


FIGURA 28. Espectros de AIR en Ar-Kr con viejos y nuevos parametros

Vemos que en el caso del 1^{er} juego de parámetros el cambio en la forma es notable, siendo claramente parecido al espectro experimental, si bien la frecuencia del pico (localizado en $\nu/\nu_c = 1.01$) difiere en casi un 8% respecto de la experimental. Con el 2^{do} juego en cambio, se reproduce la frecuencia del pico experimental pero las intensidades relativas de las bandas son incorrectas. Probablemente un conjunto intermedio de parámetros determine el ajuste correcto.

En relación a las intensidades, los cálculos previos a este trabajo no presentan valores absolutos. Aquí calculamos valores absolutos en todas los sistemas: en Ar-Ne, permitiendo una

resolución equivalente a la experimental, prácticamente se reproduce la intensidad medida por K-B; en Ar-Kr, aún así se sigue subestimando la intensidad experimental.

Los dos sistemas que acabamos de analizar corresponden a los que fueron estudiados por K-B, y los espectros correspondientes son los de mayor definición, realizados en las mejores condiciones experimentales, como detallamos en la sección III.2, y por lo tanto son los más confiables. El resto de los sistemas corresponden a los estudiados por J-W⁽⁵⁾ por un lado (Ar-Xe) y por O-M-V-V⁽⁶⁾ (Kr con Ar o Xe) por el otro. En esos trabajos se estudia también el Ar-Kr aunque ya fundamentamos ampliamente por qué en este caso elegimos el de K-B. En la sección III.2 concluimos que los espectros de los trabajos de J-W y de O-M-V-V debían ser tomados con reservas, y de los resultados que expondremos surge la necesidad de nuevos y más precisos espectros en dichos sistemas.

Ar-Xe: al comienzo de este capítulo vimos que este sistema, con impureza pesada, pertenece al grupo de espectros con modo localizado (Fig.12), ubicado en este caso en $\nu/\nu_c = 1.06$. El espectro de AIR correspondiente, presentado en la Fig.24, resulta bastante parecido al de Ar-Kr con parámetros refinados, con el modo localizado que emerge sobre una estructura ancha en la zona de frecuencias del cristal puro. El espectro observado por J-W en

cambio, se parece sorprendentemente al del sistema puro (aunque ya señalamos las dificultades con que se encontraron los autores, y el hecho que justamente de ese espectro no presentaron inexplicablemente la transmitancia correspondiente). Señalemos además que el espectro se obtuvo a $T=55K$ y aún así es muy similar a la densidad de estados a $T=0K$. Considerando a la impureza de Xe como isotópica se debería obtener una resonancia en $\nu/\nu_c=0.34$ (Tabla I, $\lambda=1$), mientras que la banda de baja frecuencia de la experiencia de J-W se encuentra en 0.63. Recordemos que la banda de baja frecuencia en este caso era casi independiente del valor de λ , lo que hace más inexplicable su posición en el espectro del trabajo de J-W. Un corrimiento térmico de un 85% resulta también inadmisibles. Por otra parte no hay razones para pensar que en este sistema no existe desorden de constantes de fuerza cuando el Xe es bien distinto de Ar y como vimos en la sección IV.1 resulta estar ubicado en zonas de alta repulsión del potencial y producir a la vez una importante relajación de su entorno (sección II.4). Todo esto hace que a pesar de tener una masa más de tres veces mayor que la del Ar, por tener una constante de fuerza efectiva 2.5 veces mayor que la de Ar-Ar, de lugar a un modo localizado un 6% afuera de la banda según nuestros cálculos. Por todo esto consideramos que un nuevo estudio de este sistema, pero con la técnica empleada por K-B para el Ar-Kr, y con un barrido en temperatura partiendo de una cercana a 0K, sería conveniente para aclarar esta cuestión. Teniendo en cuenta la temperatura a la que

realizada la experiencia (recordar lo que señalaran K-B acerca de lo difícil de restar el fondo que no es absorción por impurezas a alta temperatura) y la baja resolución (6cm^{-1}) creemos que el modo localizado que deberían haber observado, quedó oculto en la larga cola (hasta $\nu=120\text{cm}^{-1}$) que presenta ese espectro.

Kr-Ar y Kr-Xe: Estos espectros fueron estudiados por O-M-V-V y tienen como características sobresalientes la aparición de un supuesto modo localizado bien fuera de la banda, $\nu/\nu_c=1.29$ en el primer caso, $\nu/\nu_c=1.35$ en el segundo, ambos de muy baja intensidad, que los autores no lograron interpretar. El hecho que para ellos hacía inexplicable la presencia de esos picos, es el razonamiento del efecto de impurezas en términos de defecto de masa, que nosotros encontramos opuesto a nuestros resultados. Es así que ellos no entendían como el Xe podía dar lugar a un modo localizado a mayor frecuencia que el que determina el Ar. Según vimos ese argumento no es válido, y las cosas se presentan justamente al revés. De todas formas, según veremos, es prácticamente imposible sustentar la existencia de un pico a un 35% del borde de la banda. Nuestros cálculos determinan una banda ancha en la zona del espectro del sistema puro para el Kr-Ar centrada en 0.70, el pico en la banda experimental resulta en 0.85. Cohen y Klein con $\lambda=0.517$, obtienen un espectro ancho centrado en 0.87, sin modo localizado. Si empleáramos para este caso el mismo juego de parámetros que ajustaban mejor el espectro

en el caso de Ar-Kr, nos acercariamos seguramente a 0.85, al endurecerse la interacción. De todas formas no podríamos tener nunca el modo localizado que refieren O-M-V-V. Aún suponiendo impureza isotópica ($\lambda=1$), lo que obviamente determina un modo localizado, éste resulta estar en 1.16, muy lejos todavía del 1.29 que dicen observar O-M-V-V. Suponiendo que el espectro fue realizado correctamente y que no observan otra cosa que Kr en Ar, podría tratarse, como señalan Cohen y Klein, del espectro de Kr atrapado en un "cluster" de Ar, aunque en vista de los resultados de Ar-Kr, parece imposible que el pico se ubique a tan alta frecuencia.

Para el Kr-Xe nuestros cálculos sí predicen un modo localizado, aunque muy cerca del borde de banda, en 1.02, demasiado lejos del 1.35 pretendido por O-M-V-V. Aún con $\epsilon=1$ (Tabla I) la frecuencia del modo localizado se ubica en 1.13. Empleando el λ correspondiente al sistema sin relajar, que es siempre mayor (1.918) el pico se ubica en 1.07 (Tabla IV). Coincidimos entonces con Cohen y Klein en hallar insostenible la posición de semejante pico de absorción en este sistema. Un detalle que resulta significativo es que ambos espectros (Kr-Ar y Kr-Xe) obtenidos por O-M-V-V, son muy parecidos: un pico en 0.85 más el modo localizado, en la misma posición en ambos espectros dentro de la resolución experimental con que contaban. Ahora bien, si uno de los sistemas presenta un modo localizado, el otro no puede tenerlo, lo que necesariamente debe hacer muy distintos los

espectros. Para el Kr-Xe, según nuestros cálculos, se espera que la banda de baja frecuencia se atenúe frente al modo localizado (Fig.25), y no hay razón para que tenga el mismo aspecto que la banda del Kr-Ar. Por otro lado todos los espectros de modo localizado que calculamos tienen en la frecuencia del mismo el máximo de absorción, pues ese movimiento induce el mayor momento dipolar, y existe evidencia experimental en ese sentido en el espectro de K-B del Ar-Kr. Los espectros de O-M-V-V, en cambio muestran un comportamiento opuesto: el máximo de absorción está dentro de la banda del cristal puro a considerablemente mayor intensidad (especialmente en Kr-Xe) que el supuesto modo localizado.

IV.4 DEPENDENCIA TERMICA

En esta sección estudiamos la variación de los espectros de absorción IR con la temperatura; los sistemas elegidos son: Ar-Ne, Ar-Kr y Ar-Xe. Cada uno de ellos pertenece a alguna de las tres categorías: resonante el primero, banda ancha el segundo y localizado el tercero. En Ar-Kr existen espectros a tres temperaturas distintas: 2K, 55K y 80K, realizados por K-B.

Los cálculos se hicieron de manera análoga a los realizados a 1K en la sección anterior: se excita el sistema con velocidades al azar (en la configuración de equilibrio a $T=0K$), dándole una energía cinética correspondiente al doble de la temperatura deseada. El principio de equipartición de la energía se cumple en

todo el rango de temperaturas estudiadas, de 1K a 80K, y luego de unas pocas oscilaciones el sistema tiene la temperatura media elegida (al 0.2% a $T=1K$, al 3% a $T=80K$). La evolución del sistema se sigue durante unos 4000 pasos de DM (unas 200 oscilaciones de la frecuencia máxima).

En las Fig.29 y 30 se muestra la evolución temporal de la temperatura (definida en términos de la energía cinética, expresión 1.6) para 1K y 80K respectivamente. La fluctuaciones, evaluadas como promedios sobre 400 pasos de DM son del 2.6% en todo el rango de temperaturas, salvo para 1K donde son del 5% (la expresión 1.7 predice un 2.6% para 500 átomos).

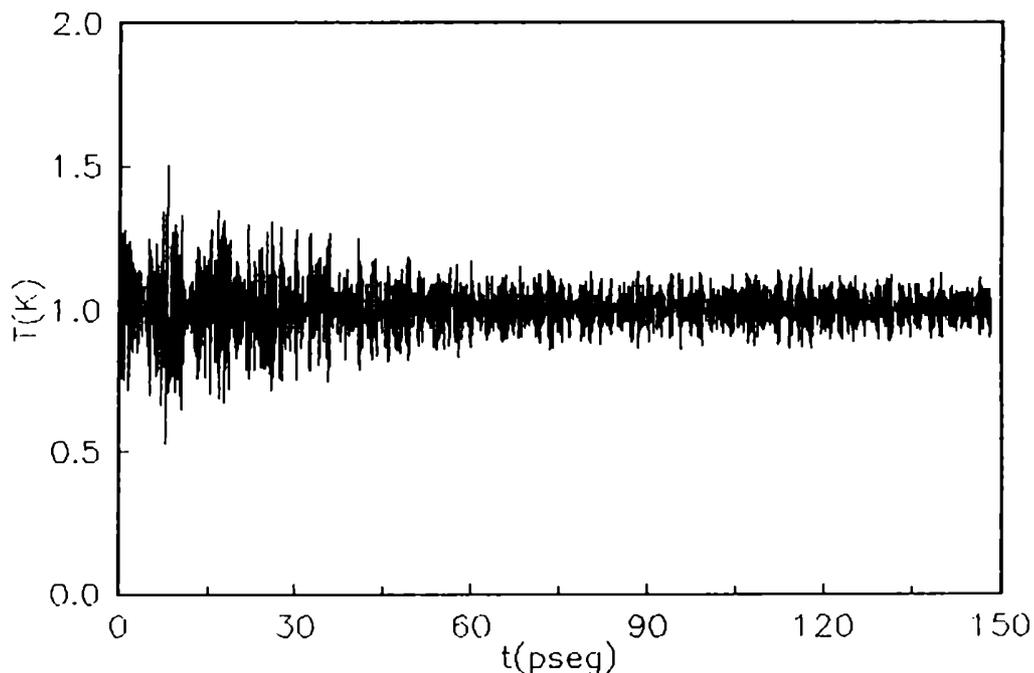


FIGURA 29. Evolucion temporal de la temperatura en Ar a $T=1K$

Las fluctuaciones se estabilizan luego de a lo sumo 1000 pasos de DM (a alta temperatura la estabilidad se alcanza en 100 o 200).

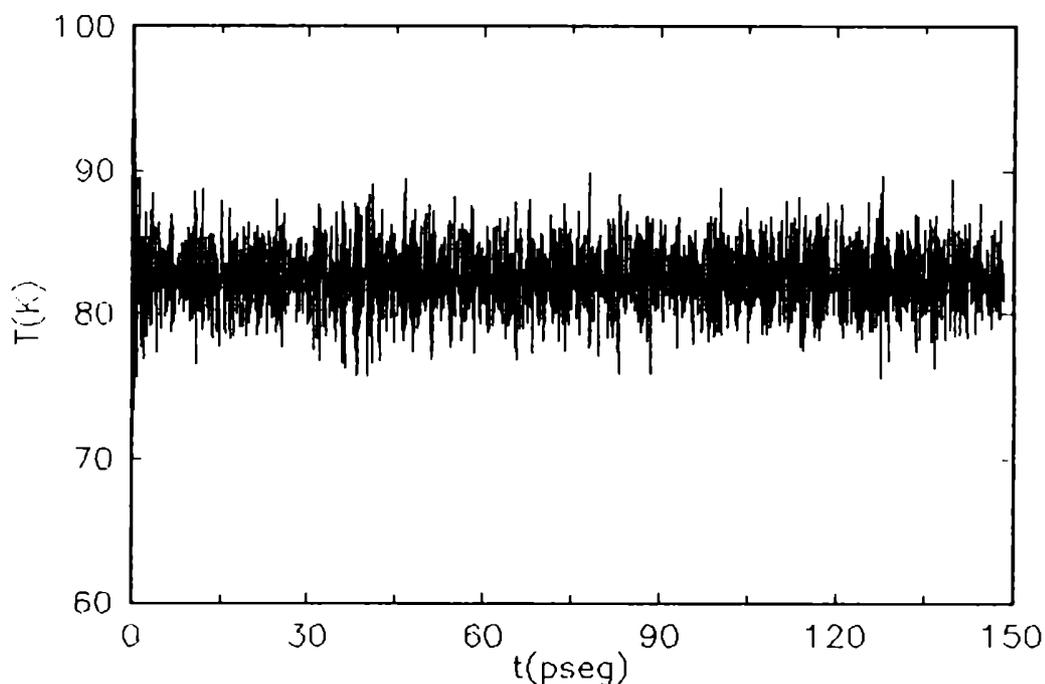


FIGURA 30. Evolucion temporal de la temperatura en Ar a T=80K

Los espectros de absorción, tanto a bajas como a altas temperaturas se calcularon sobre autocorrelaciones efectuadas en los 3000 pasos posteriores a la termalización del sistema. En todos los casos se realizó la corrección cuántica de los espectros, como fuera explicado en la sección I.4 (a T=50K la corrección es del 5%). Se realizaron cálculos a T = 5, 10, 15, 20, 25, 50 y 80 K. En la Fig.31 se presentan los espectros de AIR en Ar-Ne para algunas de esas temperaturas.

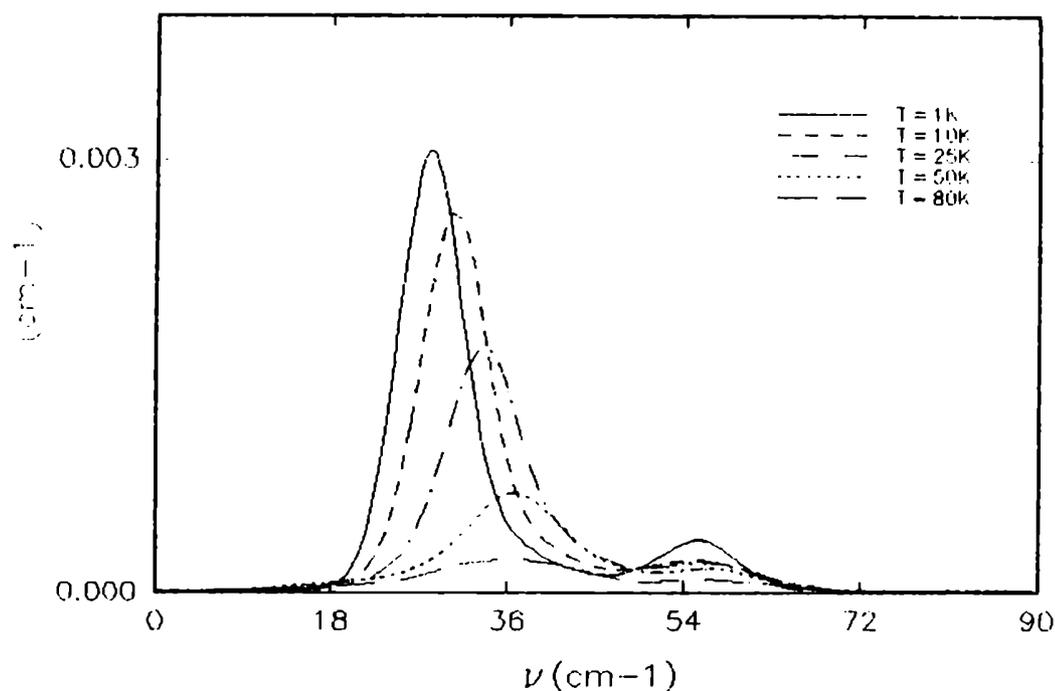


FIGURA 31. Absorcion IR en Ar-Ne en funcion de T

Vemos como la resonancia se desplaza a frecuencias mayores con el aumento de temperatura, a medida que se ensancha. La intensidad total, integrada sobre todas las frecuencias, disminuye básicamente debido al factor de Boltzman que da cuenta del aumento de la población en los niveles de energía excitados. En la Fig.32 se muestra el corrimiento de la frecuencia del pico en función de la temperatura (0.6% por °K hasta que satura alrededor de 50K). El aumento en la frecuencia del mismo denota la anarmonicidad del potencial que explora la impureza al aumentar su energía cinética.

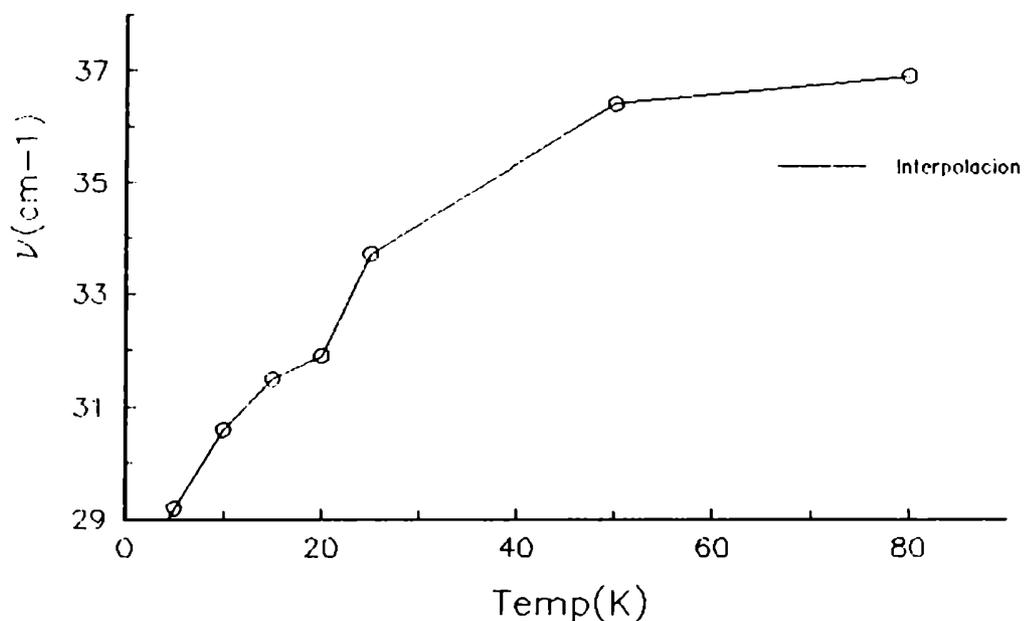


FIGURA 32. Frecuencia de la resonancia en Ar-Ne en función de T

Al mismo tiempo se va perdiendo el carácter resonante hasta el punto que a $T=80K$, existe poca diferencia entre la resonancia y la banda longitudinal. Esa temperatura, donde el corrimiento de la frecuencia parece haber saturado, es muy cercana a la de fusión del argón.

En la Fig.33 comparamos el comportamiento térmico del espectro de Ar-Kr calculado, con el observado por K-B. A menos de la diferencia en la posición inicial del pico, ya discutida, el comportamiento cualitativo es sumamente satisfactorio e inclusive la variación en la posición del pico es de $2cm^{-1}$ en ambos casos.

En la Fig.34 se puede ver que el comportamiento del Ar-Xe es similar al del sistema anterior.

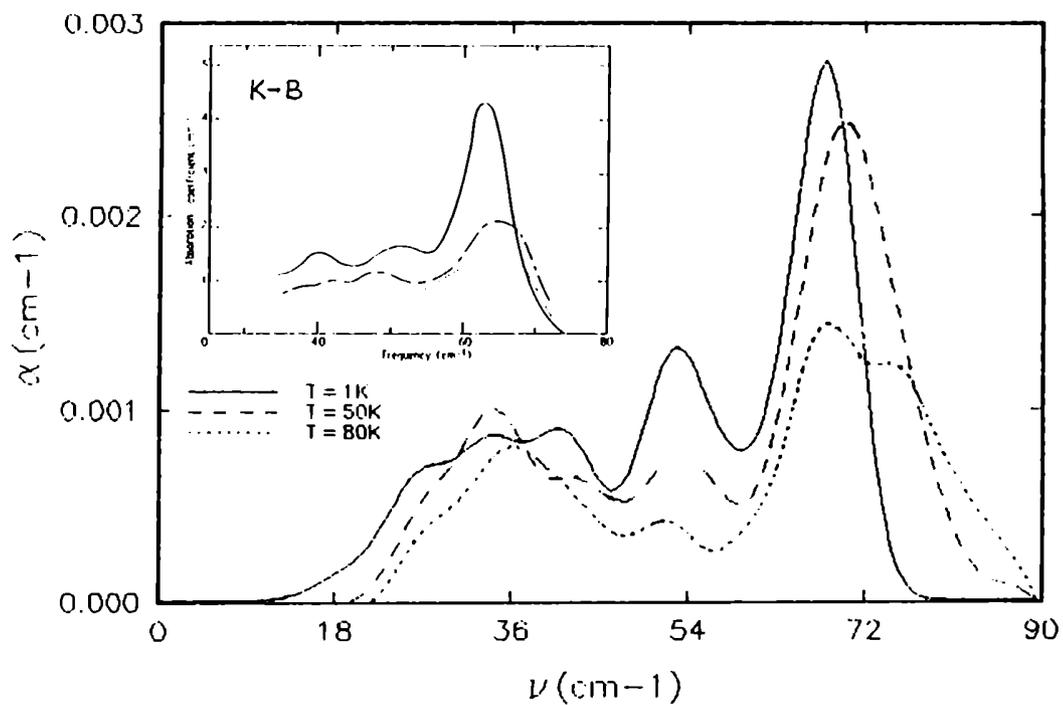


FIGURA 33. Absorción IR en Ar-Kr en función de T

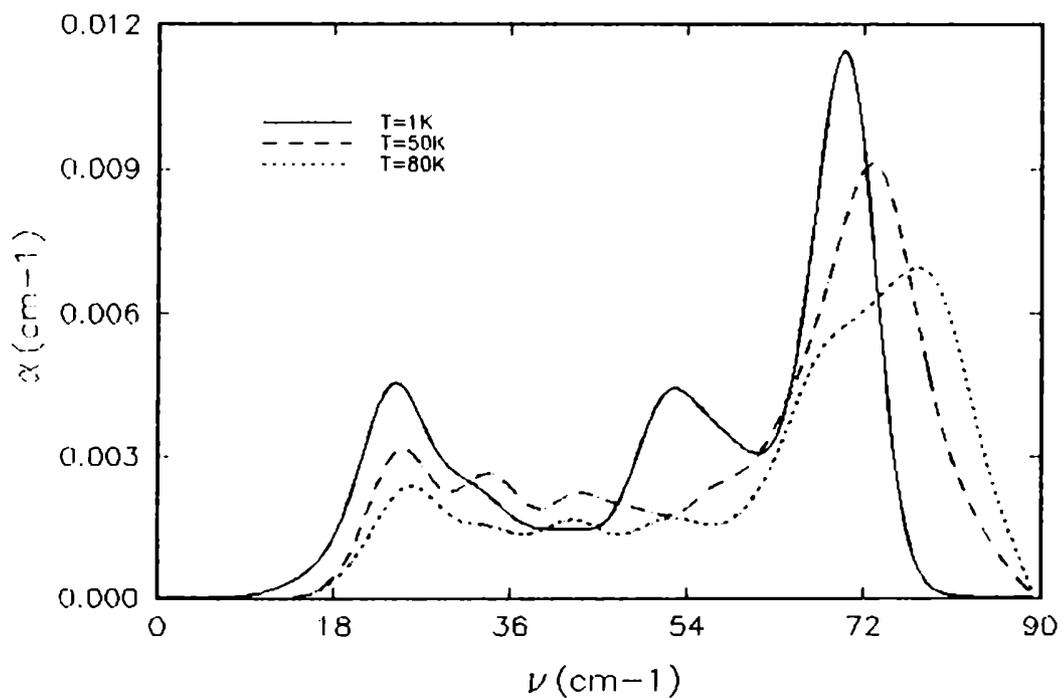


FIGURA 34. Absorción IR en Ar-Xe en función de T

IV.5 IMPUREZA DE NEON EN XENON

Al calcular la contribución de la impureza a la densidad de estados en este sistema se obtuvo una banda tipo gaussiana prácticamente a frecuencia cero. Evidentemente la frecuencia asociada a la impureza de Ne, debido a la débil interacción con sus vecinos de la red de Xe, ubicados a gran distancia en relación al mínimo del potencial de interacción (o sea en una zona de muy suave variación del potencial con la distancia, donde la derivada segunda del potencial es negativa), resulta ser demasiado baja para la resolución empleada para el resto de las especies. Extendiendo al triple el tiempo total de evolución dinámica, con el consiguiente aumento en la resolución, se obtiene el espectro que fuera presentado en la Sec.IV.1 (Fig.14). Aparecen aquí dos resultados llamativos: junto a la resonancia de muy baja frecuencia $\nu_1 = 5\text{cm}^{-1}$, se observan picos en frecuencia $3\nu_1$, $5\nu_1$, $7\nu_1$,... (estos últimos de muy baja intensidad, no se aprecian en la figura); la posición de ν_1 , a diferencia de los otros sistemas resonantes, resulta ser fuertemente dependiente del impulso inicial dado a la impureza para realizar la simulación (Sec.I.2). Ambos resultados son indicativos de la gran anarmonicidad del potencial efectivo que experimenta la impureza, el que mostramos en la Fig.35 (más parecido a un potencial de pozo, que a un potencial armónico), donde se indica el nivel de energía correspondiente a la excitación inicial.

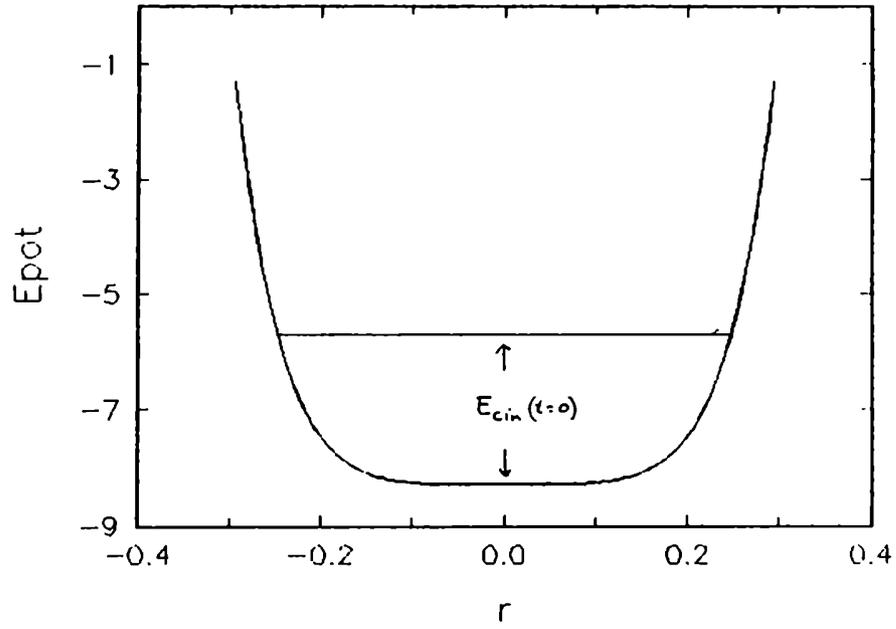


FIGURA 35. Potencial efectivo de la impureza de Ne en Xe en unidades de \mathcal{E} de L-J, r en unidades de distancia de PV

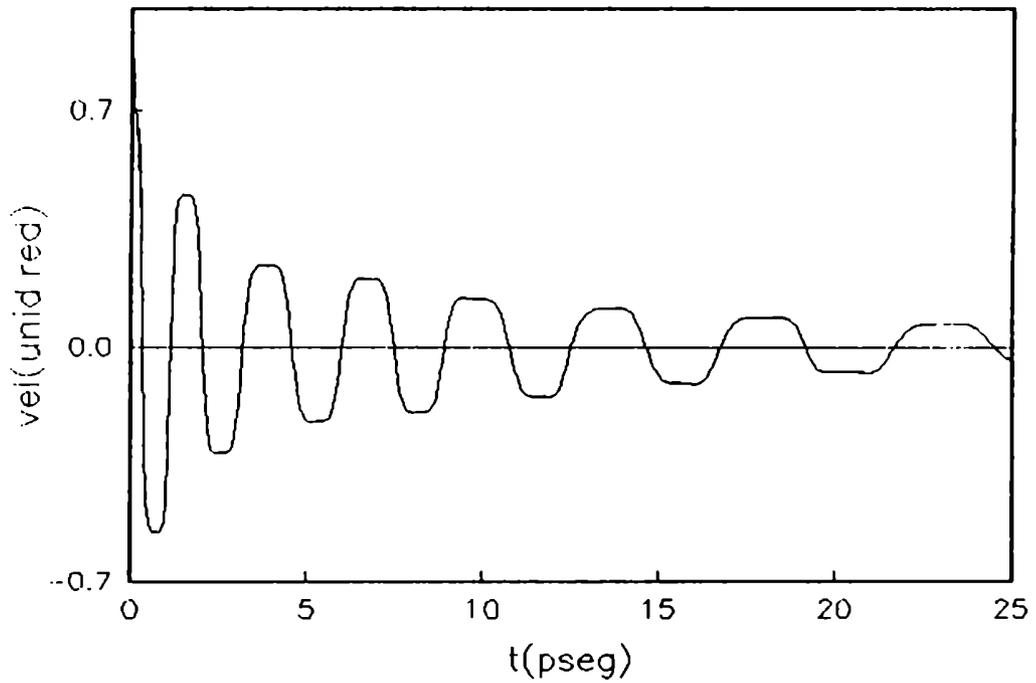


FIGURA 36. Evolucion temporal de la velocidad del Ne en Xe

En la Fig.36 vemos la evolución temporal de la velocidad de la impureza con los tramos de velocidad casi constante (zona plana del potencial) y la inversión de la misma en los choques con las "paredes". En esos choques la impureza va entregando rápidamente su energía (más de la mitad en dos ciclos) y en consecuencia su frecuencia disminuye, como se aprecia claramente en la figura. Este sistema no puede ser tratado por la técnica de funciones de Green y tampoco admitiría un tratamiento perturbativo. Por otra parte no pertenece a los sistemas sólidos que usualmente se estudian por DM. Sin embargo las características que presenta lo hacen sumamente atractivo, aunque el tratamiento más adecuado para su estudio probablemente sea el de sistemas dinámicos: el potencial que ve la impureza (Fig.35) es quizás más parecido a un pool de $L-J^{(7)}$ que a un potencial cuasiarmónico de cristales moleculares.

IV.6 CONCLUSIONES

En este capítulo hemos presentado cálculos de propiedades vibracionales en los doce sistemas sólidos posibles de cristales de gases raros (Ne, Ar, Kr y Xe) con una impureza sustitucional. A través del movimiento de la impureza obtenemos, en unos 200 pasos de DM, las modificaciones esenciales que ésta introduce en la densidad de estados vibracionales del cristal. De esta forma podemos decir que, salvo las mezclas de Ar y Kr que presentan un espectro de banda ancha, se observa el siguiente comportamiento

general: impurezas livianas dan lugar a modos resonantes e impurezas pesadas originan modos localizados. Creemos que este comportamiento, determinado por el lugar disponible para la impureza en la red, puede ser extensivo a otros sistemas.

Por otra parte la relajación resulta ser determinante de la ubicación de las bandas principales de los espectros, y un cálculo realista no puede dejarla de lado. Automáticamente incluida en los cálculos presentes, tiende siempre a atenuar el efecto de la sustitución: disminuye la frecuencia de modos localizados y aumenta la de modos resonantes. En casos extremos de modos localizados o resonantes los cálculos con funciones de Green no pueden tenerla en cuenta de manera consistente.

Los cálculos de absorción IR, a través del refinamiento de parámetros de potencial, reproducen más que aceptablemente los espectros más recientes, y el comportamiento térmico resulta realmente satisfactorio.

Por último señalemos que el caso de una impureza de Ne en Xe, en el cual a pesar de exhibir una fuerte anarmonicidad hemos podido presentar espectros aceptables, parece ser un sistema interesante para encarar un estudio detallado.

REFERENCIAS

- 1) A.A. Maradudin. *Rept. Prog. Phys.* **28**, 331 (1965).
- 2) P.D. Manhein y S.S. Cohen. *Phys. Rev. B* **4**, 3748 (1971).
- 3) S.S. Cohen y M.L. Klein. *J. Chem. Phys.* **61**, 3210 (1974).
- 4) G.J. Keeler y D.N. Batchelder. *J. Phys. C* **5**, 3264 (1972).
- 5) G.O. Jones y J.M. Woodfine. *Proc. Phys. Soc.* **86**, 101 (1965).
- 6) J. Obriot, P. Marteau, H. Vu y B. Vodar. *Spectrochim. Acta* **26A**, 2051 (1970).
- 7) G. Stolovitzky y J.A. Hernando. *Phys. Rev. A*. **41**, 6716 (1990).

CONCLUSIONES GENERALES

A lo largo de esta Tesis hemos empleado la técnica de DM en forma exhaustiva para estudiar las propiedades dinámicas de sistemas desordenados. En la primer parte hemos logrado obtener, de manera relativamente sencilla y rápida, las modificaciones del entorno de una impureza sustitucional en cristales de gases raros, en los doce sistemas posibles. El aspecto más notable es quizás que, después de los primeros vecinos, los cuartos vecinos son en general los más afectados. Los segundos vecinos relajan aún menos que los novenos, que están en la misma recta que los primeros y cuartos. En términos generales la geometría es un factor fundamental en la relajación de sistemas tridimensionales; contrariamente a hipótesis habituales, ésta no decae uniformemente con la distancia al defecto.

En el Cap.IV estudiamos las propiedades vibracionales de estos sistemas siguiendo la evolución temporal de la velocidad o el momento dipolar de la impureza. Una técnica simple de excitación, que creemos original, nos permite obtener una clara información vibracional del efecto de la implantación de impurezas. Los cálculos de DM tienen las siguientes ventajas: incluyen la relajación de manera natural, tienen en cuenta los efectos anarmónicos, y por ello permiten una conexión bastante inmediata entre parámetros de potencial y características

sobresalientes de un espectro. En Ar-Ne, el haber logrado reproducir con un sólo intento de refinamiento la frecuencia experimental, es obviamente un hecho bastante fortuito. Sin embargo, modificando parámetros de potencial, relajando el sistema y recalculando la densidad de estados de impureza, es posible en sólo 300 pasos de DM completar un ciclo de iteración para refinamiento de potenciales. Las frecuencias de modos localizados o resonantes son más sensibles a modificaciones de parámetros de potencial que las densidades de estados en sistemas ordenados. El desplazamiento térmico de resonancias, como por ejemplo el que presentamos en Ar-Ne, resulta ser bastante importante como para incitar a la realización de un estudio experimental, para tener un buen elemento de contraste que permita obtener información acerca de potenciales entre pares de átomos distintos. La posibilidad de realizar predicciones teóricas de intensidades absolutas permite a su vez, por comparación con los espectros experimentales, adquirir mejor información acerca de los modelos de dipolo inducido entre pares de átomos a distancias cristalinas. En vista de nuestros resultados, los sistemas que contienen Xe podrían ser buenos candidatos para la medición de espectros, pues las intensidades calculadas resultan un orden de magnitud mayor que las de los sistemas estudiados por Keeler y Batchelder.

Finalmente, esperamos haber demostrado con este trabajo que la técnica de DM es una herramienta idónea para el cálculo de

propiedades dinámicas en sistemas en que la presencia de anarmonicidad o de defectos complica en extremo su tratamiento con teorías semianalíticas. Una vez superadas las dificultades inherentes al empleo de esta técnica numérica, parecidas en más de un aspecto a las propias del trabajo experimental, es posible abarcar un problema de manera global y conceptualmente simple, con la posibilidad inestimable de conectar en forma bastante inmediata los resultados con los parámetros de los modelos empleados. Estos cálculos preliminares, en el sentido de representar sistemas con baja concentración de impurezas, son un buen marco de referencia para abordar el estudio de sistemas con mayor concentración de defectos, que no presenta en principio mayores dificultades que un tiempo de cálculo bastante mayor.

APENDICE I

ALGORITMOS DE DINAMICA MOLECULAR

Todos los métodos numéricos para resolver ecuaciones diferenciales acopladas se basan en algoritmos de diferencias finitas y resuelven las ecuaciones en pasos sucesivos, generalmente de longitud fija. La considerable tarea computacional que implica la evaluación de la fuerza en Dinámica Molecular (DM), invalida inmediatamente un número de métodos, que como el Runge-Kutta, requiere más de una evaluación de fuerzas por paso. Otro requisito es que el algoritmo elegido tenga un "buen" comportamiento para el tipo de fuerzas que se encuentran en DM. En estos cálculos normalmente se siguen trayectorias alrededor de los valles de la energía potencial, donde las derivadas segundas del potencial respecto de la mayoría de las coordenadas son positivas. Esto implica que la derivada primera de la fuerza tiene sistemáticamente el mismo signo, por lo que el algoritmo debe al menos incorporar un correcto tratamiento de esa derivada, para evitar la acumulación de errores y la consiguiente inestabilidad de la solución. Por lo tanto el algoritmo debe ser al menos de orden tres (máxima potencia del desarrollo en términos de Δt , paso de integración, para la solución de las coordenadas). Generalmente este orden es también suficiente, pues las derivadas siguientes

tienen un comportamiento errático y el error cometido al dejarlas de lado es comparable al introducido con el corte en el radio de interacción de las fuerzas. Existen dos tipos de métodos por pasos de tamaño fijo:

i) Predictor: predicen x_{n+1} exclusivamente en términos de cantidades ya conocidas o halladas en pasos previos.

ii) Predictor-corrector: primero predicen un valor y_{n+1} con una fórmula predictor y luego usan $f(y_{n+1})$ para corregir el valor predicho y_{n+1} obteniendo x_{n+1} . Este procedimiento se puede repetir iterativamente hasta que la corrección sea tan chica como se desee, pero esta iteración requiere entonces más de una evaluación de fuerzas por paso.

Salvo aplicaciones donde se necesite una muy alta precisión, los requerimientos de tiempo y memoria no justifican el uso de algoritmos del segundo tipo, y los de la primer especie son generalmente preferidos por su sencillez en la mayoría de las aplicaciones de DM. Entre éstos el algoritmo de Verlet, exacto a orden tres, es estable energéticamente debido a que es temporalmente reversible, y en cuanto a las necesidades de esta Tesis, con 20 pasos por periodo de la frecuencia de corte del sistema el error en las mismas es menor que el 1%.

APENDICE II

TRANSFORMADA DE FOURIER DISCRETA

La transformada de Fourier discreta (TFD) se puede escribir de la siguiente manera

$$\bar{H}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) d(t) e^{2\pi i \nu t} dt, \quad (1)$$

con

$$d(t) = \frac{T}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \delta(t - jT/N), \quad (2)$$

donde δ es la función delta de Dirac. Reemplazando la expresión de $d(t)$ de (2) en (1), se tiene

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} h(t) d(t) e^{2\pi i \nu t} dt &= \frac{T}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \delta(t - jT/N) e^{2\pi i \nu t} dt = \\ &= \frac{T}{N} \sum_{j=0}^{N-1} h(jT/N) e^{2\pi i \nu j \frac{T}{N}} = \bar{H}(\nu) \end{aligned} \quad (3)$$

que especializada en $\nu = \frac{k}{T}$ resulta ser la TFD de la función $h(t)$.

Así la TFD de un función $h(t)$ es la convolución de su TF con la correspondiente de la función $d(t)$. La transformada de esta última resulta

$$\begin{aligned} \mathbb{F} [d(t)] &= \frac{T}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \mathbb{F} [\delta(t-jT/N)] = \frac{T}{N} \sum_{j=0}^{N-1} e^{2\pi i \nu j T/N} = \frac{T}{N} \sum_{j=0}^{N-1} \left[e^{2\pi i \nu T/N} \right]^j = \\ &= \frac{T e^{(2\pi i \nu T N)/N} - 1}{N e^{(2\pi i \nu T)/N} - 1} = \frac{T e^{i\pi \nu T}}{N e^{i\pi \nu T/N}} \frac{(e^{i\pi \nu T} - e^{-i\pi \nu T})}{(e^{i\pi \nu T/N} - e^{-i\pi \nu T/N})} = \\ &= \frac{T}{N} e^{i\pi \nu T(N-\frac{1}{N})} \frac{\text{sen}(\pi \nu T)}{\text{sen}(\pi \nu T/N)} = T e^{i\pi \nu T(N-1)/N} \frac{\text{sinc}(\pi \nu T)}{\text{sinc}(\pi \nu T/N)} \equiv D(\nu) \quad (4) \end{aligned}$$

donde $\text{sinc}(x) = \frac{\text{sen}(x)}{x}$

Se suele denominar a $D(\nu)$ función instrumento (FI) por analogía con la espectroscopía de Fourier. La FI contiene el efecto de cortar la función de interés a tiempos mayores que T ($e^{i\pi \nu T} \text{sinc}(\pi \nu T)$) y el efecto de la discretización $\left[\frac{e^{-i\pi \nu / N}}{\text{sinc}(\pi \nu T/N)} \right]$, es decir la dependencia en T/N . Obviamente si $T/N \rightarrow 0$ esa dependencia desaparece y $D(\nu) \rightarrow T e^{i\pi \nu T} \text{sinc}(\pi \nu T)$, la transformada de la función de Heaviside. En la Fig.1 presentamos un gráfico de $D_R(\nu)$, la parte real de $D(\nu)$, para $T = 1$ y $N = 10$. El fondo oscilante que no decae a cero cuando ν crece se debe a la discretización y desaparece cuando $\frac{T}{N} \rightarrow 0$.

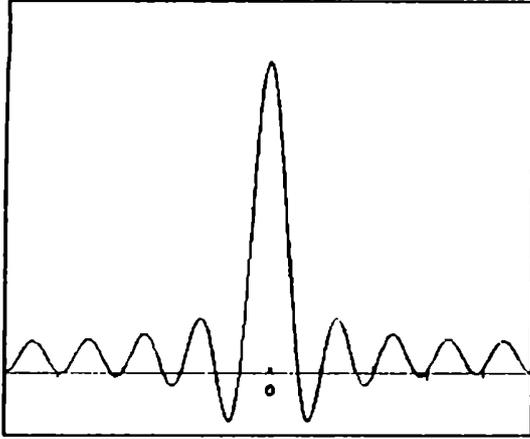


FIGURA 1. $D_R(\nu)$

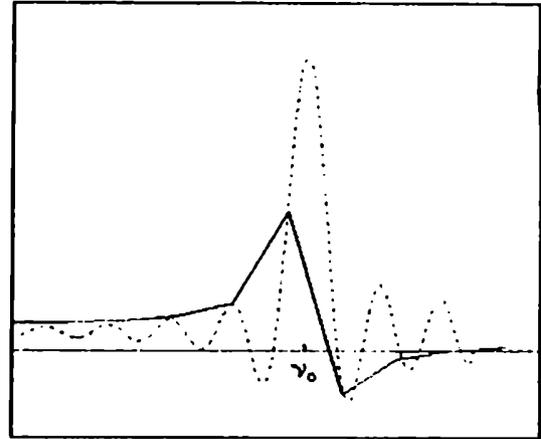


FIGURA 2. TFD de un coseno.

En la Fig.2 se ve el efecto de aplicar la TFD sobre la función $h(t) = \cos(2\pi\nu_0 t)$; en línea punteada el resultado esperado: $D_R(\nu - \nu_0)$, la FI centrada en la frecuencia del coseno, en trazo lleno lo que se obtiene en realidad por medio del algoritmo de TFD rápida: la salida corresponde sólo a frecuencias $\nu = \frac{k}{T}$, $k = 1, \dots, \frac{N}{2}$. Para evitarlo se agregan ceros al final de la función a transformar: agregando nN ceros se logra una interpolación de n puntos entre ν_k y ν_{k+1} .

Al analizar un interferograma que contiene muchas líneas espectrales, éstas pueden llegar a estar muy próximas entre sí, con lo cual las oscilaciones adyacentes al máximo de cada una pueden enmascarar una componente débil contigua. En el problema que nos ocupa, el de obtención de densidades de estados, esas oscilaciones producen estructura espuria y dan valores negativos en la densidad de estados. La manera de evitar estos efectos es

emplear la apodización, técnica usual de los espectroscopistas. Consiste en multiplicar la función a transformar por una función de decaimiento más suave que el de la función de Heaviside. De esta forma se pierde resolución en el espectro (ensanchamiento de las líneas) pero se atenúan las oscilaciones. En la Fig.3 mostramos el resultado obtenido con una gaussiana de ancho a altura mitad $T_g = \frac{1}{3}T$, con la cual desaparecen las oscilaciones, transformándose en un fondo continuo. Este se elimina restando el valor constante que toma la TFD para ν bien lejos de la frecuencia de corte del sistema.

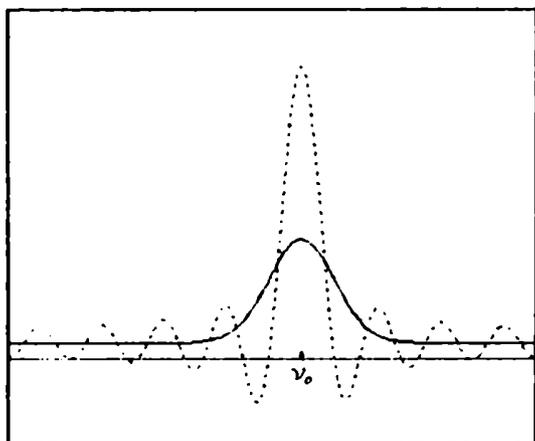


FIGURA 3. TFD de un coseno
— : con gaussiana

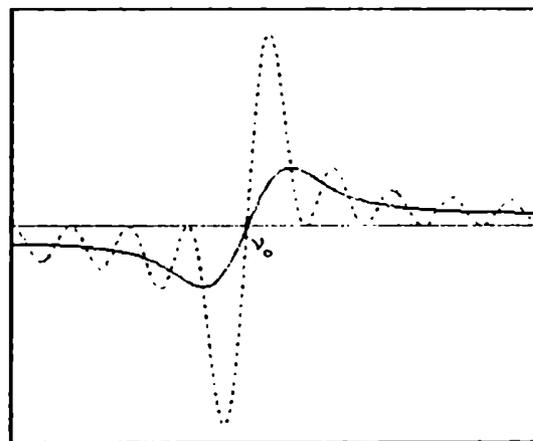


FIGURA 4. TFD de $\cos \varphi \pi/2$
— : con gaussiana

Una observación final acerca de la TF en general: si se aplica la TFD sobre una función coseno con una fase $\varphi \neq 0$, se obtiene lo que muestra la Fig.4 para $\varphi = \pi/2$. Este efecto está siempre presente a menos que φ sea 0.

APENDICE III

TECNICA DE FUNCIONES DE GREEN

Cuando se introducen impurezas sustitucionales en un cristal, las ecuaciones para las amplitudes independientes del tiempo se pueden escribir en la forma

$$\sum_{\beta n j} \left\{ M_{mi} \omega^2 \delta_{mn} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} - \Phi_{\alpha\beta}^{(mj)} \right\} u_{\beta}^{(nj)} = 0, \quad (1)$$

donde M_{mi} es la masa del átomo i en la celda m , mientras que $\Phi_{\alpha\beta}^{(mj)}$ son las constantes de fuerza (derivadas segundas de la energía potencial Φ respecto de los desplazamientos $u_{\alpha}^{(mi)}$) del cristal perturbado. La ecuación (1) puede ser escrita en forma compacta como

$$(\mathbb{L} - \delta\mathbb{L})\mathbf{u} = 0 \quad (2)$$

donde \mathbf{u} es el vector columna de desplazamientos atómicos y \mathbb{L} , la matriz correspondiente al problema sin desorden, tiene elementos

$$\mathbb{L}_{\alpha\beta}^{(mj)} = \omega^2 M_i \delta_{mn} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} - \Phi_{\alpha\beta}^{\circ(mj)}, \quad (3)$$

M_i es la masa del átomo i , igual para todas las celdas, y $\Phi_{\alpha\beta}^{\circ(mj)}$

son las constantes de fuerza en el cristal sin perturbar. Los elementos de la matriz $\delta\mathbb{L}$, que contiene explícitamente los efectos de la presencia de las impurezas, son:

$$\begin{aligned} \delta\mathbb{L}_{\alpha\beta}^{(m_i, n_j)} &= -\omega^2 (M_{m_i} - M_i) \delta_{mn} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} + \left\{ \Phi_{\alpha\beta}^{(m_i, n_j)} - \Phi_{\alpha\beta}^0 \right\} \\ &= -\omega^2 \Delta M_{m_i} \delta_{mn} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} + \Delta \Phi_{\alpha\beta}^{(m_i, n_j)}. \end{aligned} \quad (4)$$

En ausencia de impurezas $\delta\mathbb{L}=0$ y las soluciones de (2) corresponden a ω tales que $|\mathbb{L}|=0$, que son las frecuencias de los modos normales del cristal puro, las cuales, gracias a la simetría de traslación, se pueden calcular de manera sistemática, desacoplando el determinante $|\mathbb{L}|$ en determinantes de $3n \times 3n$ (n es el número de átomos por celda) para cada vector de onda k del espacio recíproco, tal como fué estudiado por Born y Huang⁽¹⁾

La matriz $\delta\mathbb{L}$ tiene elementos no nulos sólo para aquellos índices m_i o n_j que correspondan ambos o alguno de ellos al sitio de las impurezas o de los átomos con los cuales interactúan directamente. Tiene entonces dimensiones $3l \times 3l$ donde l es el número total de sitios en la red, incluyendo los sitios de las impurezas, directamente afectados por ellas. La aplicación del método es factible cuando l es pequeño. La diferencia esencial con el caso puro es que $\delta\mathbb{L}$ no tiene simetría de traslación, lo que impide la descomposición de la ecuación en vectores de onda k .

Para resolver la ecuación (2) se recurre a la matriz función de Green definida⁽²⁾ como $G = L^{-1}$ que, aplicándola a la ecuación (2) conduce a

$$u = G \delta L u \quad (5)$$

Esta última es más conveniente pues permite restringir el problema a considerar sólo los grados de libertad afectados por las impurezas. Para verlo más claramente se puede escribir la matriz δL en forma particionada (mediante un adecuado ordenamiento de filas y columnas):

$$\delta L = \begin{pmatrix} \delta l & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

donde δl es una matriz de $3l \times 3l$, y l es el número de átomos, incluyendo las impurezas, afectados por ellas. G y u se pueden particionar de la misma manera:

$$G = \begin{pmatrix} g & G_{12} \\ G_{12} & G_{22} \end{pmatrix}, \quad u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

g es también una matriz de $3l \times 3l$ y u_1 tiene como elementos los $3l$ desplazamientos de los átomos afectados por las impurezas, mientras que u_2 describe los desplazamientos de los átomos

restantes. Al sustituir las particiones (6) y (7) en la ecuación (5) se obtiene el siguiente par de ecuaciones:

$$\mathbf{u}_1 = \boldsymbol{\varepsilon} \delta l \mathbf{u}_1 \quad (8)$$

$$\mathbf{u}_2 = \mathbb{G}_{21} \delta l \mathbf{u}_1 \quad (9)$$

El conjunto (8) es de $3l$ ecuaciones homogéneas los $3l$ desplazamientos de las impurezas y los vecinos afectados. Una vez resueltas, los desplazamientos de los átomos restantes se obtienen reemplazando los \mathbf{u}_1 en el conjunto de ecuaciones (9). Para que el conjunto tenga solución no trivial el determinante de los coeficientes se debe anular:

$$\Delta(\omega^2) = |\mathbb{I} - \boldsymbol{\varepsilon} \delta l| = 0 \quad (10)$$

Las raíces de la ecuación (10) dan pues las frecuencias de los modos normales del cristal que resultan afectados por la introducción de las impurezas.

REFERENCIAS

- 1) M. Born y K. Huang. Dynamical Theory of Crystal Lattice. Oxford, 1954.
- 2) A. A. Maradudin. Solid State Physics, ed por F. Seitz y D. Turnbull. Academic Press, New York, 1966 (Vols 18 y 19).