

Fig. 9



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

EN POLVOS METÁLICOS

T E S I S

Que para obtener el título de:

F I S I C O

presenta:

Francisco Cervantes de la Torre.

MEXICO, D.F.

1983



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

| | Pag. |
|--|------|
| Introducción. | 1 |
| Capítulo I.- Características generales de los polvos metálicos. | |
| Introducción. | 2 |
| I.2).- Propiedades de un polvo metálico. | |
| I.3).- Modelos teóricos de polvos metálicos. | 4 |
| I.3a).-Modelo de Frblich. | |
| I.3b).-Modelo de Kubo. | |
| I.3c).-Modelo de Gor'Kov y Eliashberg. | 6 |
| I.3d).-Modelo del electrón libre. | 9 |
| I.3e).-Modelo de amarre fuerte. | 13 |
| I.4).- Conclusiones. | 14 |
| Bibliografía. | 15 |
| Capítulo II.- Teoría de bandas. | |
| II.1).-Introducción. | 16 |
| II.2).-Ecuación de Schrödinger para un cristal y solución en la aproximación adiabática. | |
| II.3).-Teoría de un electrón. | 18 |
| II.4).-Aproximación de amarre fuerte. | 19 |
| a).- Banda S. | 21 |
| b).- Estados p. | 28 |
| c).- Estados S - p. | 30 |
| d).- Estados d. | 32 |
| II.5).-Conclusiones. | 38 |
| Bibliografía. | 39 |
| Capítulo III.- Método de calculo de las propiedades termodinamicas. | |
| III.1).-Introducción. | 40 |
| III.2).-Función de partición según el criterio de la banda de excitación. | |
| III.3).-Descripción del método de calculo combinatorial y algoritmos numéricos. | 45 |
| III.4).-Algoritmos de recurrencia. | 49 |
| a).- Algoritmo de recurrencia. | |
| b).- Algoritmo base tres. | 52 |
| III.5).-Conclusiones. | 53 |
| Bibliografía. | 55 |

| | Pag. |
|---|------|
| Capítulo IV.- <i>Discusión de resultados numéricos.</i> | |
| IV.1).- <i>Introducción.</i> | 56 |
| IV.2).- <i>Análisis del comportamiento límite del calor específico.</i> | |
| IV.3).- <i>Estudio del comportamiento del calor específico para los diferentes tipos de orbitales.</i> | 67 |
| a).- <i>Orbitales s.</i> | 68 |
| i).- <i>Ilustración de la variación con la temperatura de las - distintas variables que intervienen en el calculo del - calor específico.</i> | |
| ii).- <i>Dependencia de la forma del arreglo bidimensional.</i> | 69 |
| iii).- <i>Comportamiento de la densidad de estados y de la función de distribución de espaciamientos.</i> | 75 |
| iv).- <i>Efecto de la distribución de tamaños de partículas.</i> | 81 |
| v).- <i>Dependencia de la estructura de la red.</i> | 82 |
| b).- <i>Orbital p.</i> | 92 |
| i).- <i>Comparación con los resultados para el orbital s.</i> | |
| ii).- <i>Efecto de la variación J^0/J.</i> | 98 |
| c).- <i>Orbital d.</i> | |
| IV.4).- <i>Conclusiones.</i> | 111 |
| <i>Bibliografía.</i> | 112 |
| <i>Apéndice I.</i> | 113 |
| <i>Apéndice II.</i> | 114 |

INTRODUCCION

Recientemente se han desarrollado trabajos en el estudio de las propiedades físicas de partículas metálicas pequeñas (10Å), denominadas comúnmente Polvos Metálicos. El interés proviene esencialmente de su aplicación en la Tecnología como sustancias catalizadoras; es por ello que se desarrollan diferentes trabajos encaminados a evaluar sus propiedades físicas.

En el capítulo I del presente trabajo se realiza un resumen de los estudios más relevantes encaminados a mostrar las propiedades físicas de estas partículas, observándose que estas propiedades difieren grandemente de las del sólido (arreglo infinito). Dado que la finalidad del presente trabajo es evaluar las propiedades termodinámicas de estos polvos, en especial el calor específico a volumen constante, $C_V(T)$, se hace necesario conocer la función de partición Z y -- con ello necesario conocer el espectro de energías. Para conocer el espectro de energías se propone un modelo en el cuál nuestro sistema (polvos metálicos) está descrito por la aproximación de amarre fuerte Capítulo II. La evaluación de las propiedades termodinámicas se realiza a través de un método de simulación numérica, denominada Método de Cálculo Combinatorial (MCC) el cual permite determinar los estados accesibles de nuestro sistema y por tanto la función de partición Z y con ello el calor específico. En el Capítulo III se discute dicho método, en el cuál aparecen dos tipos de algoritmos utilizados para la generación de los estados accesibles.

En el capítulo IV se discuten los resultados de utilizar dicho método (MCC), esto es, se analizan las propiedades termodinámicas de estos polvos para distintos orbitales, a saber: S , p y d . Así también se discuten las propiedades estadísticas como son la densidad de estados y la función de distribución de espaciamientos; para cada uno de los orbitales anteriormente mencionados. Se realiza también una discusión de la contribución al calor Específico $C_V(T)$ comúnmente denominada Anomalía Schottky, lo cuál por analogía permite explicar el comportamiento de las curvas obtenidas a través del (MCC).

CAPITULO I.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS POLVOS METALICOS.

I.1).- INTRODUCCION:

El problema de deducir las propiedades físicas de partículas metálicas pequeñas (arreglos finitos), denominadas también "Polvos Metálicos", tiene un interés teórico reciente pues data esencialmente de 1962 (1). El interés Teórico y Tecnológico ha servido de motivación al desarrollo de diversos Modelos encaminados a la evaluación de sus propiedades físicas.

Ciertamente las propiedades físicas de un ensamble de partículas pequeñas difiere de aquellas deducidas para el sólido (arreglo infinito). El presente estudio está encaminado a evaluar a bajas temperaturas las propiedades Termodinámicas de los polvos metálicos. Las primeras teorías encaminadas a tales estudios difieren entre sí, esencialmente en que a cada una de ellas le corresponde diferentes distribuciones de espaciamiento para los niveles de energía de un electrón. Los primeros trabajos fueron elaborados por Fröhlich (2), Kubo (1), -- Gor'Kov y Eliashberg (3); Estudios recientes serán descritos en (I.3d) y (I.3e). En Este capítulo se discuten las características particulares de los principales modelos que hasta ahora han servido de base en el estudio de las propiedades Termodinámicas en polvos metálicos.

I.2).- PROPIEDADES DE UN POLVO METALICO:

En un polvo metálico el problema multielectrónico se reduce al de N -- cuasielectrones independientes, además los niveles de energía del arreglo finito que constituyen a dicho sólido están cuantizados. El propósito del presente estudio es analizar algunos efectos físicos que aparecen debido a esta cuantización, la cual no ocurre con el espectro de las cuasipartículas de un sólido -- (arreglo infinito), en donde el espectro forma un cuasicontinuo semejante al de partículas libres en una caja de grandes dimensiones, estableciéndose en tal caso la existencia de bandas de energía.

Las propiedades del sólido son independientes de las condiciones de -- frontera sólo únicamente para partículas en arreglo infinito. Por lo tanto en --

el caso de los Polvos debido al arreglo finito de las partículas aparecen dos -- efectos:

- i) Los Efectos de Superficie, debidos a la aplicación de las condiciones de frontera sobre la función de onda electrónica.
- ii) Los Efectos producidos por el caracter discreto del espectro debido a la Finitud del arreglo; esto es las propiedades electrónicas del Polvo, en contraste con las bandas del sólido (arreglo infinito).

En el presente trabajo discutiremos únicamente el segundo efecto, en particular en relación con el cálculo de propiedades termodinámicas tales como el calor específico. Un hecho característico que se presente en todo polvo metálico es que el espaciamiento entre los niveles energéticos ya no es muy pequeño en comparación con otras energías, tal como la térmica " $k_B T$ ", la Energía de Zeeman Electrónica " $\mu_B H$ ", la Energía de Zeeman Nuclear " $\mu_N H$ ", etc.. Según Kubo (1) el espaciamiento de Energía promedio " $\bar{\epsilon}$ " de los niveles electrónicos es del orden de S/N , donde S es el potencial de Fermi y N el número total de partículas. De ésta manera para una partícula consistente de 10^5 átomos sería del orden de 10^{-4} eV., lo cual corresponde a la energía térmica de $1^\circ K$. Debido a tales resultados las propiedades termodinámicas de un Polvo Metálico deben modificarse considerablemente, produciéndose así una termodinámica anómala. Esto ocurre cuando el espaciamiento de niveles es mayor que $k_B T$.

$$\bar{\epsilon} \gg k_B T$$

(1-1)

Para el estudio de las propiedades termodinámicas se requiere del conocimiento de la función de partición Z . Nuestro propósito, es pues, calcular la función de partición Z de un sistema formado por un número constante de fermiones y determinar así las propiedades termodinámicas como el calor específico a volumen constante C_v . De tal forma que una vez especificado el sistema y el ensemble estadístico se procede a calcular el espectro de energías y la degeneración (si existe) correspondiente a cada nivel de energía; así es posible obtener el factor de Boltzmann de los estados accesibles del sistema. Para partículas de arreglo finito "povlos metálicos", la función de partición involucra entonces la

distribución de espaciamientos de los niveles electrónicos; por lo que a continuación presentamos algunos modelos encaminados a tales cálculos.

I.3).- MODELOS TEORICOS DE POLVOS METALICOS:

I.3a).- MODELO DE FRÖLICH:

Los primeros trabajos teóricos encaminados a la determinación de las propiedades termodinámicas de los polvos metálicos se deben a Frölich (2). Cabe mencionar antes de entrar en más detalle, que para deducir una expresión de la distribución de espaciamientos de los niveles de energía, se hace necesario contar con una densidad de estados constante. Frölich supone en su modelo que los niveles electrónicos de cada polvo se encuentran igualmente espaciados, de tal forma que la densidad de estados permanece constante, y obtiene así un comportamiento exponencial de calor específico a volumen constante C_V con respecto a la temperatura.

$$C_V \propto e^{-\bar{\epsilon}/k_B T} \text{ para } \bar{\epsilon} \gg k_B T$$

donde $\bar{\epsilon}$ corresponde al espaciamiento promedio.

(1-2)

I.3b).- MODELO DE KUBO:

Años más tarde (1962) Kubo (1) supone en su modelo que las partículas no son homogéneas ni en forma ni en tamaño. Esto puede interpretarse como si el sistema siguiese una ley de probabilidad estocástica en cuanto a la distribución de los niveles, debido a la existencia de arreglos de tamaño y forma diferente. En su modelo Kubo supone una distribución de Poisson estocástica para los niveles de energía del electrón (Fig. I.1).

$$P_k(x) dx = \exp(-x) dx$$

(1-3)

donde $x = \epsilon/\bar{\epsilon}$ con un espaciamiento " $\bar{\epsilon}$ " entre " k " niveles sucesivos y un espaciamiento promedio " $\bar{\epsilon}$ ", donde $\bar{\epsilon}$ cumple con la condición dada por la relación (1-1), y está definida por:

$$\bar{\epsilon} = 1/D_n(\epsilon_0)$$

(1-4)

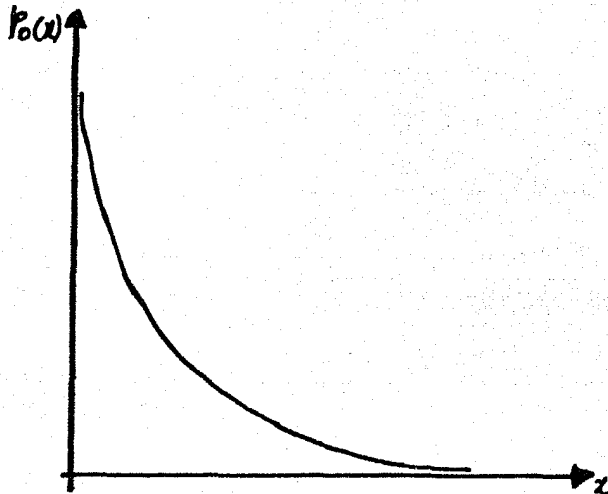


Fig. I.1). - Grafica de la función de distribución en el modelo de Kubo. La figura corresponde a una distribución tipo Poisson en la cual hay cero niveles intermedios entre aquellos cuya distribución se calcula.

donde $D_n(\epsilon_0)$ es la densidad de estados, sin la contribución del espín, evaluada en el nivel de Fermi ϵ_0 . Si el modelo del electrón libre es adoptado y considerando un electrón libre por átomo; la densidad de estados sin el peso del espín está dada por

$$D(\epsilon) = \frac{3}{4} N \epsilon^{1/2} / \epsilon_0^{3/2} \quad (1-5)$$

esto es,

$$D(\epsilon_0) = \frac{3}{4} N / \epsilon_0$$

de tal forma que la densidad de estados es proporcional a "N" el número total de átomos de la partícula. Combinando las ecuaciones (1-4) y (1-5) obtenemos

$$\bar{\epsilon} \equiv \epsilon_N = \frac{4\epsilon_0}{N}$$

(1-6)

Este resultado es válido para electrones libres en metales alcalinos; para el sodio por ejemplo ρ es alrededor de $3.1eV$ y la distancia interatómica de $3.72A$, de modo que un cubo con un extremo de $100A$ de largo contiene alrededor de 2.5×10^4 - átomos y el espaciamento promedio será del orden de $1.5 \times 10^{-4} eV$.

La suposición de tomar una ley de distribución tipo Poisson (1-3) requiere de una discusión más detallada. Para hacer tal suposición es necesario - considerar una forma idealizada de las partículas. En una partícula esférica los niveles energéticos se encuentran altamente degenerados y tal degeneración es debida al número cuántico magnético. Kubo supone que pequeñas irregularidades en la forma de las partículas remueven tal degeneración. Su argumento es el siguiente, ya que en un polvo metálico a todos los estados electrónicos alrededor del de Fermi les corresponden números cuánticos muy grandes, y dado de que dichos estados son muy sensibles a las perturbaciones sobre la superficie del polvo, las cuales no pueden ser controladas en los procesos de preparación de las partículas, este carácter aleatorio de la superficie permite suponer como válida a tal tipo de distribución (1-3).

Kubo calcula explícitamente la función de partición Z y obtiene una dependencia lineal de C_v con respecto a " T " a bajas temperaturas, no obstante el coeficiente de T es menor que el correspondiente para un sólido (arreglo infinito); Tal coeficiente difiere según que el número " N " de electrones sea par ó impar, de manera que

$$\begin{aligned} C_v(\text{par}) &= 5.024 k^2 T \bar{S}^{-1} \\ C_v(\text{impar}) &= 3.290 k^2 T \bar{S}^{-1} \end{aligned} \quad (1-7)$$

Así el calor específico por partícula es:

$$\begin{aligned} \bar{C}_v(\text{part}) &= 1/2 (C_v(\text{par}) + C_v(\text{impar})) \\ &= 4.157 k^2 T D_N(S_0) \end{aligned} \quad (1-7a)$$

I. 3c) - MODELO DE GOR' KOV Y ELIASHBERG:

Por otra parte, Gor'Kov y Eliashberg (3) consideran a las energías como eigenvalores de un Hamiltoniano fijo y, usando los mismos argumentos cualitativos que Kubo, suponen que las irregularidades en la superficie son del orden de

dimensiones atómicas, lo cual conduce a un tratamiento del problema en términos de una matriz Hamiltoniana con elementos al azar, cuando se expresa en la base de la teoría de un electrón. Ellos consideran las ideas de la teoría de matrices estocásticas (TME) desarrolladas por Wigner (4), Dyson (5), Mehta (6), Porter (7) y algunos otros (8). La justificación de tales suposiciones de acuerdo a Mehta (6) serían las siguientes: Las energías electrónicas necesarias para el cálculo de la función de partición Z se consideran como eigenvalores de un Hamiltoniano fijo pero con condiciones de frontera que varían al azar, las cuales pueden ser consideradas dentro de una matriz estocástica a través de potenciales ficticios.

De acuerdo a las condiciones específicas del polvo, aparecen diferentes ensambles en la teoría de matrices estocásticas, de tal forma que se presenta la posibilidad de estudiar los tres tipos siguientes de ensambles: El ensamble ortogonal, el simpléctico y el unitario, todos propuestos por Dyson (5). El ensamble ortogonal describe sistemas que son invariantes ante inversiones del tiempo, pudiendo serlo ante rotaciones. Este ensamble es aplicable igualmente si el número de electrones es par o impar, siendo la interacción debido a las irregularidades de la superficie no-invariantes bajo rotaciones. El ensamble simpléctico representa a sistemas que son invariantes frente a una inversión en el tiempo y es no-invariante ante rotaciones; Gor'kov y Eliashberg lo aplican a un sistema con un número impar de electrones y en ausencia de campo magnético. Al existir un campo magnético H , el Hamiltoniano ya no es invariante ante inversiones y el ensamble de la teoría de matrices estocásticas que represente al polvo metálico debe de ser del tipo unitario si $\mu H \gg \bar{\epsilon}$, siendo μ el momento magnético. Cada uno de estos ensambles sugiere una función de distribución para el espaciamiento de los niveles electrónicos ($x = \epsilon/\bar{\epsilon}$) e independientemente de cual de los ensambles sean usados, se presenta el fenómeno conocido como "repulsión de niveles" introducido por Wigner (9), esto es, $\rho(x) \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow 0$ Wigner propuso que los espaciamientos de niveles adyacentes del mismo espín y paridad están distribuidos con respecto al espaciamiento promedio de acuerdo a la fórmula (ver fig. I-2).

$$\rho_w(x) dx = \frac{\pi x}{2} \exp\left(-\frac{\pi x^2}{4}\right) dx$$

(I-8)

donde $x = s/\bar{s}$

La característica de tal distribución (1-8) es la existencia de una -- baja probabilidad de encontrar espaciamentos pequeños ($x = \frac{s}{\bar{s}} \ll 1$), siendo nula la probabilidad de encontrar un espaciamento cero, tal efecto es conocido como repulsión de niveles.

Las funciones de distribución para el espaciamento de los niveles -- electrónicos sugeridos por los diferentes ensambles están dadas por:

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{\pi x}{2} \exp\left(-\frac{\pi x^2}{4}\right) && \text{ortogonal} \\ p(x) &= \frac{32x^2}{\pi^2} \exp\left(-\frac{4x^2}{5}\right) && \text{unitario} \\ p(x) &= \frac{2^{18}x^4}{36\pi^3} \exp\left(-\frac{64x^2}{9\pi}\right) && \text{simplético} \end{aligned} \quad (1-9)$$

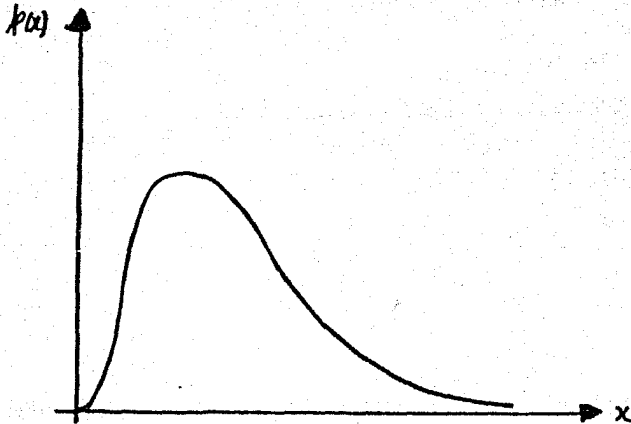


Fig. I-2). - Función de Distribución de Wigner $p_w(x)$.

A partir de tales distribuciones se encuentra que la dependencia del calor específico electrónico con respecto a la temperatura es:

| CALOR ESPECIFICO | ENSAMBLE |
|-------------------|-----------------|
| $C_V (T)$ | |
| $C_V \propto T^2$ | Ortogonal |
| $C_V \propto T^3$ | Unitario (1-10) |
| $C_V \propto T^5$ | Simplético |

Existen diversos modelos en los cuales la distribución de espaciamientos se encuentra comprendida entre aquellas familias que corresponden a las ecuaciones (1-3) y (1-8). En tales casos, una medición apropiada de la repulsión de niveles se encuentra dada por el parámetro w (10), el cual se obtiene a través de un ajuste de mínimos cuadrados del histograma de espaciamientos sobre la función

$$P_w(x) = \alpha x^w \exp(-bx^{w+1}) \quad (1-11)$$

donde a y b son constantes, de tal forma que se normaliza a $P_w(x)$ igualándose al valor promedio de x igual a 1. Las ecuaciones (1-3) y (1-8) se obtienen respectivamente haciendo $w=0$ y $w=1$.

I.3d).- MODELO DEL ELECTRON LIBRE:

En 1976 Barojas, Blaisten, Cota, Flores y Mello refutan las ideas de Gor'kov y Eliashberg anteriormente mencionadas (11). Dichos autores demuestran que la teoría de Matrices Estocásticas no es aplicable al problema de partículas metálicas pequeñas bajo el modelo del electrón libre, al menos cuando las condiciones de Dirichlet son usadas. En el modelo del electrón libre consideran a cada electrón encerrado en una región R' con paredes impenetrables S' . La ecuación de Schrödinger a resolver es:

$$(\nabla^2 + k_m^2) \phi_m = 0 \quad (1-12)$$

con las condiciones a la frontera

$$\phi_m(S') = 0 \quad (1-13)$$

A continuación reproducimos el análisis presentado en la referencia -- (11). Se supone conocido el problema de las eigenfunciones ϕ_m , las cuales obedecen las condiciones dadas sobre la frontera S' de R' . El problema por resolver es el siguiente: una región R está contenida dentro de R' (fig. 1-3) la cual es obtenida perturbando la frontera S' teniendo que determinar las nuevas eigenfunciones y los nuevos eigenvalores, los cuales satisfacen las mismas condiciones de frontera de ϕ_m pero sobre la superficie S que es la frontera de R .

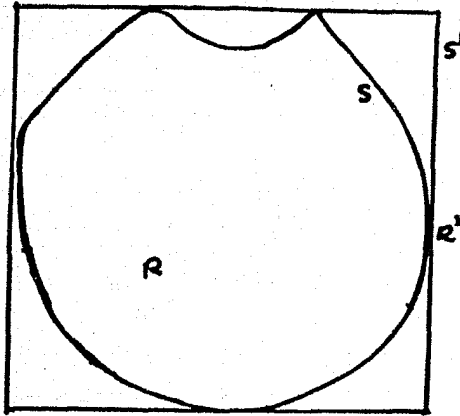


Fig. 1.3).- Problema de la partícula libre con frontera perturbada.

La forma de pasar del problema viejo al nuevo, es añadir a la ecuación (1-12) un potencial $V(\bar{r})$ el cual es cero en todo lugar, a excepción de la región entre S y S' donde toma el valor V_0 .

$$(\nabla^2 - V(\bar{r}) + k_m^2) \Psi_m = 0 \quad (1-14)$$

con

$$V(\bar{r}) = \begin{cases} V_0 & \text{para } \bar{r} \in R' \text{ pero } \bar{r} \notin R \\ 0 & \text{para } \bar{r} \in R \end{cases} \quad (1-15)$$

y tal que

$$\Psi_m(\bar{r}) = 0, \quad \forall \bar{r} \in S' \quad (1-16)$$

Dadas las condiciones anteriores, al aumentar V_0 , Ψ_m decrece exponencialmente en la región entre S y S' . La función Ψ_m será cero sobre S únicamente cuando $V_0 \rightarrow \infty$. Por lo tanto debido a que Ψ_m obedece las condiciones de Dirichlet sobre S , los elementos de la matriz de V con respecto a las funciones de onda perturbada ϕ_m tienden a infinito; es decir que la formulación matricial del problema de Dirichlet con fronteras perturbadas no es posible. Hay que notar que estos argumentos no son necesariamente válidos para un problema con condiciones de frontera de Neuman. A continuación transcribimos un ejemplo en el cual se ilustran las ideas anteriores y el cual ha sido discutido en (11).

El propósito es el de resolver la ecuación matricial que determina los eigenvalores k_m^2 .

$$\frac{d^2 \Psi_m}{dx^2} + k_m^2 \Psi_m = 0 \quad (1-17)$$

En este caso unidimensional el problema está definido en el intervalo $[0, 1]$ con eigenvalores k_m^2 y eigenfunciones ϕ_m , y el problema perturbado sobre el intervalo $[0, 1-\epsilon]$, $\epsilon > 0$ con eigenvalores k_m^2 y eigenfunciones tales que

$$\Psi_m(0) = \Psi_m(1-\epsilon) = 0 \quad (1-18)$$

En términos de las eigenfunciones ϕ_m , se satisface la ecuación diferencial

$$\frac{d^2 \phi_m}{dx^2} + k_m^2 \phi_m = 0 \quad (1-19)$$

con condiciones a la frontera

$$\phi_m(0) = \phi_m(1) = 0 \quad (1-20)$$

Las soluciones de Ψ_m son

$$\Psi_m(x) = \begin{cases} \left(\frac{2}{1-\epsilon}\right)^{1/2} \text{Sen} \frac{m\pi x}{1-\epsilon} & 0 < x < 1-\epsilon \\ 0 & 1-\epsilon < x < 1 \end{cases} \quad (1-21)$$

con $k_m^2 = \frac{\pi^2 m^2}{(1-\epsilon)^2}$; mientras que las ϕ_m están dadas por

$$\phi_m = \sqrt{2} \operatorname{sen}(m\pi x) \quad (1-22)$$

Los elementos de matriz con respecto a ϕ_n y ϕ_s son entonces

$$\langle \phi_n | \hat{H} | \phi_s \rangle = \frac{4}{1-\epsilon} \operatorname{sen}[\pi n(1-\epsilon)] \operatorname{sen}[\pi s(1-\epsilon)] \sum \frac{m^4}{[m^2 - (1-\epsilon)^2 n^2] [m^2 - (1-\epsilon)^2 s^2]} \quad (1-23)$$

donde 1 y 1- ϵ se suponen inconmensurables, por conveniencia. A medida que el índice mudo "m" tiende a infinito, cada término de esta serie se aproxima a una constante y la serie es no convergente. Por lo tanto se concluye que los argumentos de Gor'kov y Eliashberg no justifican la aplicación de la teoría de matrices estocásticas para representar un ensamble de partículas con paredes impenetrables.

Debido a las dificultades anteriores en la referencia (11) se analiza el problema desde un punto de vista diferente. Considerando un modelo simple para encontrar la distribución de espaciamientos. El modelo consiste en N plateletas (rectángulos), donde la plateleta " α " contiene $N^{(\alpha)}$ electrones libres; el rectángulo " α " tiene las dimensiones 1 y 1- $\epsilon^{(\alpha)}$. En particular $\epsilon^{(\alpha)}$ puede ser una variable estocástica, sin embargo, esto no es del todo necesario. Bajo esta definición y satisfaciendo las condiciones de Dirichlet, el espectro de un electrón para la plateleta " α " es

$$E_{n_1, n_2}^{(\alpha)} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2me} \left[\frac{n_1^2}{(1-\epsilon^{(\alpha)})^2} + n_2^2 \right] \quad (1-24)$$

El espectro de fluctuaciones de este modelo puede ser estudiado de dos diferentes maneras; la primera considerando fijo a $\epsilon^{(\alpha)}$ y analizando la distribución de espaciamientos entre los vecinos cercanos de un único espectro; en la segunda se analiza la distribución de estados a lo largo del ensamble, para la diferencia de energías entre el nivel de Fermi y el superior a él. En ambos casos la distribución resultante es más o menos la misma, observándose que la distribución no es consistente con la ecuación (1-8), sino que se aproxima más a una distribución tipo Poisson (1-3) puesto que no aparece una repulsión de niveles. La distribución de Poisson es obtenida en (11) a través del valor estadístico de W, por medio de un ajuste de mínimos cuadrados de la relación (1-11); para el primer caso $W = 0.0289 \pm 0.081$ y para el siguiente $W = 0.023 \pm 0.035$, lo cual -

indica que al ir analizando el ensamble, el espectro debido a la perturbación--- tiende a una distribución tipo Poisson (1-3), produciéndose así una distribución completamente estocástica. Dado que $P(x)$ es aproximadamente la misma a lo largo de un espectro en particular y a través del ensamble, se dice que el modelo es ergódico con respecto a la distribución de espaciamientos de los vecinos cercanos. Suponiendo una distribución del tipo Poisson para un ensamble de N espectros, en el trabajo antes mencionada (11) se calcula numéricamente el calor específico a volumen constante $c_v(T)$. Los cálculos muestran que los resultados obtenidos por Kubo son correctos para $k_B T / \bar{\epsilon} < 0.025$ donde $\bar{\epsilon}$ es el espaciamiento promedio y k_B es la constante de Boltzman.

I.3e). - MODELO DE AMARRE FUERTE:

A diferencia del modelo anterior Rojas y Barrera (12) consideran la -- aproximación de amarre fuerte en la descripción del estado del electrón dentro - del polvo metálico. La aproximación de amarre fuerte es válida cuando el movi- miento de los electrones de valencia es influenciado en mayor proporción por el - potencial de Coulomb generado por su propio ión, que por los iones vecinos(*). - obteniendo por medio de la aproximación de amarre fuerte la expresión para las - energías en (12), se generó a través de métodos computacionales un conjunto sufi- cientemente grande de estas partículas, haciendo variar sus dimensiones y se cal- culó para cada una de las partículas generadas, el espaciamiento entre niveles - adyacentes alrededor del de Fermi. En este trabajo se normalizaron los espacia- mientos a través del conjunto de partículas, deduciéndose de esta manera la dis- tribución de espaciamientos de niveles electrónicos alrededor del nivel de Fermi.

Al introducir el potencial ionico en la red, se observa un efecto impor- tante en la distribución de espaciamientos electrónicos. A diferencia del mode- lo anterior, en el trabajo considerado aparece el fenómeno de la "repulsión de - niveles". La degeneración causa efectos importantes en el espaciamiento de nive- les dando lugar a espaciamientos grandes con respecto al espaciamiento promedio, estos espaciamientos forman un grupo completamente separado del resto de la dis- tribución. Este grupo se elimina del ensamble por obedecer otro tipo de distri- bución estadística, trabajándose con placas bidimensionales cuyo nivel de Fermi- no tiene degeneración máxima. Rojo y Barrera (12) discuten la posibilidad de en- contrar el origen de dicha repulsión debido al alto grado de degeneración en es- tudio. En este trabajo no se calcula directamente el calor específico, sino que se analizan los argumentos de Kubo proponiendo que se considere el caso de una -

(*) Una discusión más detallada de este modelo será encontrada en la referencia- (12) u en el capítulo II de este trabajo.

red cuadrada con una hilera de iones caracterizados por una integral de intercambio J' en general diferente a la de la red, y al hacer varias J' al azar es posible determinar el efecto de esta variación en la distribución de espaciamientos alrededor del de Fermi; determinándose así la validez de los argumentos de Kubo.

I.4). - CONCLUSIONES:

En este capítulo se han presentado diversos modelos encaminados a evaluar las propiedades termodinámicas de los polvos metálicos, cada uno de estos modelos dependerá del metal en estudio, y mientras que el modelo de electrones libres es aplicable para metales alcalinos, el modelo de amarre fuerte corresponderá más bien a los metales de transición. Es precisamente el estudio de las propiedades de termodinámicas de polvos metálicos de transición en el cual estamos interesados en el presente trabajo. Por ello en el siguiente capítulo (II) se estudiará el espectro de energías propio de estos metales, con la finalidad de evaluar posteriormente el calor específico a volumen constante $C_V(T)$ a bajas temperaturas (cap. III y IV).

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- R. Kubo *J. Phys. Soc. Jap.* 17 (1962) 975.
- 2.- H. Fröhlich, *physica* 4 (1937) 406.
- 3.- L. P. Gor'kov and G.M. Eliashberg; *Sov. phys. JETP* 21 (1965) 940.
- 4.- E.P. Wigner, *Ann. Math* 53 (1951) 36; 62 (1955) 548; 65 (1957) 203; 67 (1951)
- 5.- F.J. Pyson, *J. Math. Phys.* 3 (1962) 140, 3 (1962) 157, 3 (1962) 166.
- 6.- M. L. Mehta, "Random Matrices", Academic Press, New-York, 1967.
- 7.- C.E. Porter (ed.) "Statistical Theories of Spectra", Academic Press, New-York 1965.
- 8.- P.A. Mello, J. Flores, T.A. Brody, J. B. French, S.S.M. Wong, *Proceedings of the "International Conference on the Interactions of Neutrons With Nuclei"* Lowell, Mass 1976; *in press*.
- 9.- E.P. Wigner, "Gatlinburg Conference on Neutron Physics", oak Ridge Nat. Lab. Rept. No. ORNL-2309 (1957) 59.
- 10.- T.A. Brody, *Lett. Nov. Cim.* 7 (1973) 482.
- 11.- J. Barojas, E. Cota y E. Blaistein-Barojas, J. Flores, P.A. Mello *Studies on the problem of small Metallic Particles; spectrum fluctuations in a two-dimensional model and the Associated specific heat.* *Ann. Phys.*
- 12.- María de Lourdes Rojas Rojas; *Tesis Profesional: "Análisis Estadístico del Espectro de Niveles Electrónicos en Partículas Metálicas Pequeñas"*. Facultad de Ciencias UNAM. México, D.F. 1976.

CAPITULO II.- TEORIA DE BANDAS.

II.1).- INTRODUCCION:

Tanto un sólido como un polvo metálico constan de un gran número de -- partículas interaccionando entre sí; consecuentemente el problema de calcular -- las funciones de onda electrónica y los niveles de energía es extremadamente com-- plicado. El problema es soluble únicamente por medio de aproximaciones sucesivas, las cuales son discutidas brevemente en las siguientes secciones de este capítulo, en donde se hace uso del método LCAO (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos)-- para encontrar la función de onda aproximada de un electrón. Esta aproximación-- de LCAO para un estado atómico se discute con la ayuda de la aproximación de ama-- rre fuerte; obteniéndose las formulas para los niveles de energía correspondien-- tes a los orbitales: S, p, S-p y d.

II.2).- ECUACION DE SCHRÖDINGER PARA UN CRISTAL Y SOLUCION EN LA APROXIMACION -- ADIABATICA.

Para la determinación de los estados estacionarios y del espectro de e-- nergías de un sólido o de partículas pequeñas, es necesario resolver la ecuación-- de Schrödinger para el cristal

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2-1)$$

siendo E la energía del cristal, Ψ la función de onda propia del operador Hamilto-- niano, \hat{H} , la cuál depende de las coordenadas de todos los electrones \vec{r}_i y de los-- núcleos atómicos \vec{R}_α .

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha) \quad (2-2)$$

el operador Hamiltoniano está representado por la expresión siguiente:

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + V_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{R}_\alpha) + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_\alpha) \quad (2-3)$$

donde los operadores que constituyen el Hamiltoniano representan respectivamen-- te:

$$a) \sum_i -\frac{\hbar^2}{2me} \nabla_i^2$$

Al operador de energía cinética de los electrones \hbar es la constante de Planck, dividida por 2π y m_e la masa del electrón

$$b). \sum_{\alpha} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$$

Al operador de energía cinética de los núcleos -- siendo M_{α} la masa de cada núcleo.

$$c) \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}}$$

Es la energía potencial de interacción entre pares de electrones, donde ϵ es la permitividad del cristal y ϵ_0 la constante dieléctrica del vacío.

$$d) V_0(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$$

La energía potencial de interacción entre pares de núcleos.

$$e) U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N; \bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N)$$

La energía potencial de interacción de los electrones con los núcleos.

Como se puede apreciar, el número de variables independientes en la ecuación (2-1) es muy grande. Este número de variables depende del número total de partículas que constituyen al sistema, 10^{23} partículas para un sólido y 10^5 para un polvo metálico. La resolución de la ecuación (2-1) presenta por lo tanto serias dificultades matemáticas siendo soluble el problema únicamente por -- aproximaciones sucesivas.

Si comparásemos las masas de los constituyentes de nuestro sistema -- (masa electrónica y nuclear) observaríamos que se podría separar el sistema de -- partículas en: livianas (electrones) y pesadas (núcleos atómicos). En un estado de equilibrio, el valor promedio de la energía cinética de unas y otras partículas es del mismo orden y dado que la masa del núcleo es mayor que la masa del -- electrón, las velocidades de movimiento de los electrones superan en mucho a las velocidades del núcleo. Al modificarse la posición de los núcleos atómicos prácticamente se establece una distribución espacial de los electrones de acuerdo a la nueva posición de los núcleos, ello nos induce a considerar en primera instancia que el movimiento de los electrones se desarrolla en un campo de potencial -- de núcleos fijos (1). Tal aproximación es conocida como aproximación adiabática o de Born-Oppenheimer.

Al suponer que los núcleos están en reposo, las coordenadas de los núcleos $\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N$, dejan de ser variables; tenemos entonces que la energía cinética de los núcleos puede despreciarse y que la energía de intercambio V_0 toma un valor constante, siendo frecuente elegir V_0 igual a cero. Debido a tales aproximaciones la ecuación de eigenvalores (2-1) se simplifica, describiendo entonces el movimiento de los electrones en el campo de los núcleos en reposo. La energía de los electrones E y su función de onda Ψ_e dependen entonces en forma paramétrica de la posición de los núcleos R_{α_0} ($\alpha=1, \dots, N$); donde R_{α_0} denota a las coordenadas de los sitios de la red cristalina que ocupan los núcleos. La Ecuación de Schrödinger para los electrones se reduce a

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla_i^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N; R_{1_0}, \dots, R_{N_0}) \right\} |\Psi_e\rangle = E |\Psi_e\rangle. \quad (2-4)$$

Si se quiere simplificar más el número de variables que aparecen en (2-4) se hace uso de la "aproximación de valencia". En esta aproximación se supone que, salvo los electrones de valencia, todos los demás electrones del átomo forman un residuo atómico fijo (ión) junto con el núcleo. En tal caso la ecuación (2-4) se escribe únicamente para los electrones de valencia los cuales se mueven en un campo de potencial de iones fijos. A pesar de las simplificaciones realizadas, la ecuación (2-4) no puede resolverse en forma general, ya que al igual que antes en la ecuación (2-1), estamos tratando con un problema de muchas partículas, sin solución directa.

II.3).- TEORIA DE UN ELECTRON:

El método de aproximación más importante para resolver la ecuación de Schrödinger (2-4) para sistemas de muchos electrones, es el método de campo autoconsistente que fue propuesto en forma intuitiva por D.R. Hartree (1928) y derivado independientemente por V.A. Fock (1930). La idea básica de este método se reduce a considerar que cada electrón se mueve en un campo promedio producido por el resto de los electrones y el núcleo y que a su vez este electrón contribuye a crear el campo efectivo para el resto de los electrones (2). La introducción del campo autoconsistente permite sustituir la doble sumatoria que aparece en (2-4) $\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ por la suma $\sum_i \Omega(\bar{r}_i)$ donde $\Omega(\bar{r}_i)$ es la energía potencial del i 'ésimo electrón en este campo. Como se podrá observar, cada término depende de las coordenadas de un sólo electrón. Análogamente la energía potencial de interacción de los electrones con los núcleos se puede representar como

$$U(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots) = \sum_i U_i(\bar{r}_i), \quad (2-5)$$

siendo $U(\bar{r}_i)$ la energía potencial de i 'ésimo electrón en el campo de todos los núcleos. Por lo tanto la ecuación (2-4) se reduce a

$$\left\{ \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_i(\bar{r}_i) + U(\bar{r}_i) \right] \right\} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle. \quad (2-6)$$

La introducción del campo autoconsistente reduce el problema multielectrónico al problema de un sólo electrón; esto es, la ecuación de eigenvalores de Schrödinger (2-6) contiene únicamente las coordenadas de un electrón. El estado de un átomo se interpreta como una colección de estados de un sólo electrón (2). Esta aproximación se basa en el uso de funciones de onda un sólo electrón, y dado que la función de onda no puede ser representada exactamente, podemos deducir de ello que el método de campo autoconsistente toma únicamente encuentra la parte principal de interacción entre los electrones y no al campo total. La ecuación de Schrödinger se puede entonces escribir en la forma

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\bar{r}) \right\} |\Psi(\bar{r})\rangle = E |\Psi(\bar{r})\rangle. \quad (2-7)$$

Para la resolución de la ecuación (2-7) dentro de la aproximación de un electrón, haremos uso de la aproximación de amarre fuerte la cual discutimos a continuación:

II-4).- APROXIMACION DE AMARRE FUERTE:

En esta aproximación se parte de la función de onda para un electrón en un átomo libre y entonces se construye un orbital del cristal, esto es, una función de Bloch, la cual describe al electrón en el campo periódico del cristal como un todo. En este caso el método usual para encontrar la función de onda -- aproximada de un electrón en moléculas y cristales es el llamado LCAO (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos). Este método consiste en tomar combinaciones lineales de orbitales atómicos sobre los diferentes átomos variando los coeficientes de tal forma que se minimice el valor promedio de algún operador del Hamiltoniano de un electrón. En el problema de la estructura electrónica de un me

tal normalmente estamos interesados en aplicar condiciones de periodicidad sobre las funciones de onda del cristal, de tal forma que estas funciones sean eigenfunciones de ciertos operadores fundamentales de traslación. En nuestro problema de un polvo metálico es importante tomar en cuenta la existencia de superficies libres. Ello significa que la parte de la simetría traslacional se ha perdido. Sin embargo dicha complicación no es importante para el desarrollo formal de la teoría, ya que dentro de cierta aproximación podemos seguir usando el mismo conjunto de orbitales sobre los átomos del cristal, aún cuando sean o no aplicadas las condiciones de periodicidad (2,4).

En la aproximación del electrón libre en un potencial periódico, la energía potencial del electrón se supone pequeña en comparación con su energía total. Esto conduce a un planteamiento aproximado (Modelo de Kronning-Penney (5)) en el que se encuentran bandas de energía prohibida y permitida, de manera que la anchura de las bandas prohibidas es pequeña en comparación con la de las bandas permitidas.

La aproximación de amarre fuerte parte de un punto de vista contrario, pues la energía potencial del electrón representa casi toda su energía; en este caso la banda de energía permitida es más angosta en comparación con la banda prohibida. En el modelo de Kronning-Penney se supone a los átomos del cristal tan cerca uno de otro, de tal forma que las funciones de onda de los átomos vecinos se traslapan fuertemente. Por lo tanto existe una gran interacción entre átomos vecinos y los estados permitidos del cristal se parecen muy poco a los obtenidos con funciones de onda de los átomos individuales que comprenden al cristal. Por otro lado en la aproximación de amarre fuerte la suposición de que los átomos del cristal están muy separados implica que las funciones de onda de los electrones asociados con átomos vecinos se superponen sólo en menor grado (6). La interacción entre átomos vecinos es en este caso muy débil, y por tanto las funciones de onda y los niveles de energía permitidos de todo el cristal se encuentran íntimamente relacionados con las funciones de onda y los niveles de energía de los átomos aislados.

Como se ha indicado anteriormente, la aproximación de amarre fuerte es válida cuando el movimiento de los electrones de valencia es influenciado en mayor proporción por el potencial de Coulomb de su propio ion. Esto sucede cuando los iones de la red pueden ser considerados suficientemente separados o cuando -

los electrones de valencia están suficientemente inmerso en su ion. En todos los casos, se observa que existen regiones de energía permitida y prohibida para los electrones de valencia. A continuación consideramos la aproximación de amarre fuerte para las bandas s, p, s-p y d.

a). - BANDAS S:

Consideremos un electrón moviéndose en el campo de un átomo aislado en el cual el potencial es $V(\vec{r})$. La ecuación de Schrödinger en este caso se reduce a:

$$\nabla^2 |\Psi_s(\vec{r})\rangle + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\vec{r})] |\Psi_s(\vec{r})\rangle = 0, \quad (2-9)$$

siendo $\Psi_s(\vec{r})$ la función de onda de un electrón en el campo de cristal como un todo. Denotemos por \vec{r}_k la posición de algún átomo; entonces dado que la influencia de un átomo sobre otro es pequeña, la función de onda en la vecindad del átomo en \vec{r}_k será aproximadamente $\phi(\vec{r} - \vec{r}_k)$, la cual es precisamente la función de onda no perturbada de un átomo con centro en \vec{r}_k . Dentro del esquema de LCAO expresamos a Ψ_s como:

$$|\Psi_s\rangle = \sum_k C_k |\phi(\vec{r} - \vec{r}_k)\rangle, \quad (2-10)$$

por lo tanto el cálculo del espectro de niveles de un electrón en el polvo se determina de la siguiente forma

$$E = \frac{\langle \Psi(\vec{r}) | \hat{H} | \Psi(\vec{r}) \rangle}{\langle \Psi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle} \quad (2-11)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano del sistema y

$$\langle \Psi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}) \rangle = \sum_{l,m} C_l^* C_m S_{lm} \quad (2-12)$$

siendo $S_{l,m} = \int \phi_l^*(\vec{r} - \vec{r}_l) \phi_m(\vec{r} - \vec{r}_m) d\tau$ la integral de traslape y $d\tau$ el elemento de volumen, además la expresión del Hamiltoniano de un electrón en el cristal está dada por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2-13)$$

En (2-13) podemos separar a \hat{H} en dos términos: una parte correspondiente al Hamiltoniano de un átomo libre en el punto $\vec{r} = \vec{r}_2$.

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_0(\vec{r} - \vec{r}_2) \quad (2-14)$$

y otra corresponde al término del potencial, es decir:

$$\hat{H}' = V(\vec{r}) - V_0(\vec{r} - \vec{r}_2). \quad (2-15)$$

Las funciones Potenciales $V(\vec{r})$ y $V_0(\vec{r} - \vec{r}_2)$ se ilustran en la fig. - (II.1).

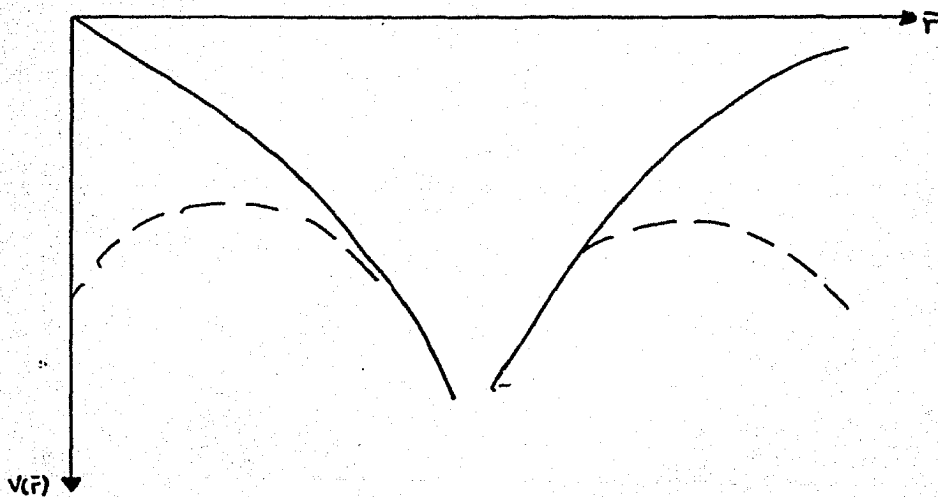


Fig. (II-1).- Grafica de la función potencial V
del átomo libre _____
del átomo en la red-----

Por lo tanto $\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H}_L | \psi(\vec{r}) \rangle$ se reduce a:

$$\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H} | \psi(\vec{r}) \rangle = \langle \psi(\vec{r}) | \hat{H}_L | \psi(\vec{r}) \rangle + \langle \psi(\vec{r}) | \hat{H}' | \psi(\vec{r}) \rangle, \quad (2-16)$$

donde

$$\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H}_L | \psi(\vec{r}) \rangle = E_0 \sum_{l,m} C_l^* C_m H_{l,m}, \quad (2-17)$$

dado que \hat{H}_L es el Hamiltoniano del átomo libre. Además

$$\langle \psi(\vec{r}) | \hat{H}' | \psi(\vec{r}) \rangle = \sum_{l,m} C_l^* C_m H_{l,m}, \quad (2-18)$$

siendo

$$H_{l,m} = \langle \phi_l | \hat{H}' | \phi_m \rangle = \int \phi_l^*(\vec{r}-\vec{r}_l) [V-V_0] \phi(\vec{r}-\vec{r}_m) d\tau$$

de la ecuación (2-4) tenemos, sustituyendo (2-12), (2-17) y (2-18)

$$E \sum_{l,m} C_l^* C_m S_{l,m} - E_0 \sum_{l,m} C_l^* C_m S_{l,m} - \sum_{l,m} C_l^* C_m H_{l,m} = 0 \quad (2-19)$$

Haciendo uso de la técnica del método variacional (1) tenemos que

$$\sum_l C_l \{ E S_{l,m} - E_0 S_{l,m} - H_{l,m} \} = 0 \quad (2-20)$$

si tomamos el origen en \vec{r}_m de cada término y escribimos $\vec{r}_l = (\vec{r}_l - \vec{r}_m)$ obtenemos:

$$H_{l,m} = \int \phi_l^*(\vec{r}-\vec{r}_l) \{ V(\vec{r}) - V_0(\vec{r}) \} \phi(\vec{r}) d\tau \quad (2-21)$$

por las condiciones de amarre fuerte (esto es las nubes de carga de los iones se traslapan muy poco) obtenemos:

a) $S_{0,m} = \delta_{0,m}$

donde $S_{l,m} = \begin{cases} 0 & \text{si } l \neq m \\ 1 & \text{si } l = m \end{cases} \quad (2-22)$

b) $H_{0,l} = -\alpha$
 $H_{l,m} = -J \delta_{l,m}$

siendo α la integral de coulomb y J la conocida integral de intercambio. Estas condiciones (2-22) expresan en este caso que el traslape de sus funciones de onda es muy pequeño y que únicamente hay interacción entre vecinos cercanos. Por lo tanto la ecuación para las energías se reduce a:

$$E_S = E_0 - \alpha - J \sum_{\mathbf{r}} C_{\mathbf{r}}' \quad (2-23)$$

donde

$$\int \phi^*(\mathbf{r}) \{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\} \phi(\mathbf{r}) d\tau = -\alpha$$

$$\int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\ell) \{V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r})\} \phi(\mathbf{r}) d\tau = -J \quad (2-23a)$$

Es evidente que para funciones de simetría esférica (funciones de onda S), la integral de intercambio J es la misma para todos los vecinos y dado que $\{V - V_0\}$ es negativo, α y J son positivas. En general ambas cantidades son del orden de algunos electron-volts.

Dado que los coeficientes $C_{\mathbf{r}}^*$ deben de estar normalizados a la unidad, y suponiendo válido el teorema de Bloch(*), esto es, que ψ_S sea una función periódica

$$C_{\mathbf{r}}^* = e^{-i(\bar{\mathbf{r}} \cdot \bar{\mathbf{r}}_2)} \quad (2-24)$$

la energía (2-23) puede calcularse fácilmente para los siguientes casos:

i) Red cúbica simple (SC) la cuál tiene seis vecinos, tal que

$$\bar{\mathbf{r}}_2 = (\pm a_0, 0, 0); (0, \pm a_0, 0); (0, 0, \pm a_0) \quad (2-25)$$

y por lo tanto la relación (2-23) se reduce a

$$E_S = (E_0' - \alpha) - 2J \{ \cos k_x a_0 + \cos k_y a_0 + \cos k_z a_0 \} \quad (2-25a)$$

(*) Para un arreglo finito existen limitaciones sobre la validez del teorema de Bloch, aunque por aproximación evitaremos tal problema. En la referencia (4) se analizan críticamente los efectos de superficie.

Aplicando las condiciones de frontera, las cuales establecen que se anule en la frontera del polvo, la cuantización de los niveles de energía aparece como

$$K_{x,y,z} = \frac{n_{x,y,z} \pi}{N_{x,y,z} a_0} \quad \text{con } n_{x,y,z} = 1, \dots, N_{x,y,z} \quad (2-26)$$

con a_0 el parámetro de la red.

ii) Red cúbica centrada en el cuerpo (BCC), con 8 vecinos en donde

$$\vec{r}_2 = (\pm \frac{1}{2} a_0, \pm \frac{1}{2} a_0, \pm \frac{1}{2} a_0)$$

de modo que

$$E_S = (E_0' - \alpha) - 8J \left\{ \cos \frac{K_x a_0}{2} \cos \frac{K_y a_0}{2} \cos \frac{K_z a_0}{2} \right\} \quad (2-25b)$$

con $K_{x,y,z}$ expresadas en (2-26)

iii) Red cúbica centrada en las caras (FCC) con

$$\vec{r}_2 = \frac{1}{2} (a_0, \pm a_0, \pm a_0); \frac{1}{2} (\pm a_0, 0, \pm a_0); \frac{1}{2} (\pm a_0, \pm a_0, 0)$$

$$E_S = (E_0' - \alpha) - 4J \left\{ \cos \frac{K_x a_0}{2} \cos \frac{K_y a_0}{2} + \cos \frac{K_x a_0}{2} \cos \frac{K_z a_0}{2} + \cos \frac{K_y a_0}{2} \cos \frac{K_z a_0}{2} \right\} \quad (2-25c)$$

con $K_{x,y,z}$ expresada por (2-26).

La banda $\frac{1}{2}$ está descrita por un término de energía constante $(E_0' - \alpha)$ y un término que depende del vector de onda del electrón \vec{k} . Para una red cúbica simple (SC) se tiene una banda de energía de ancho $12J$ eV; centrada alrededor de la energía $(E_0' - \alpha)$, además $E_S < E_0'$. Para los otros dos casos la anchura de la banda se indica en la fig. (II-2).

La aproximación de amarre fuerte es válida para valores pequeños de J ; dado que las bandas de energía son muy estrechas. El resultado obtenido (2-25a, 2-25b, 2-25c) asegura que para cada estado de un electrón en el átomo libre existe una banda de energía en el cristal. El ancho de banda para los orbitales internos del átomo de un cristal será entonces muy pequeño; sin embargo para los electrones de valencia J es mayor y el ancho de banda consecuentemente es mas grande de tal forma que la separación entre los iones es pequeña comparada con --

la longitud de onda de De Broglie (6), es decir, que

$$|\bar{k}a_0| \ll 1$$

(2-27)

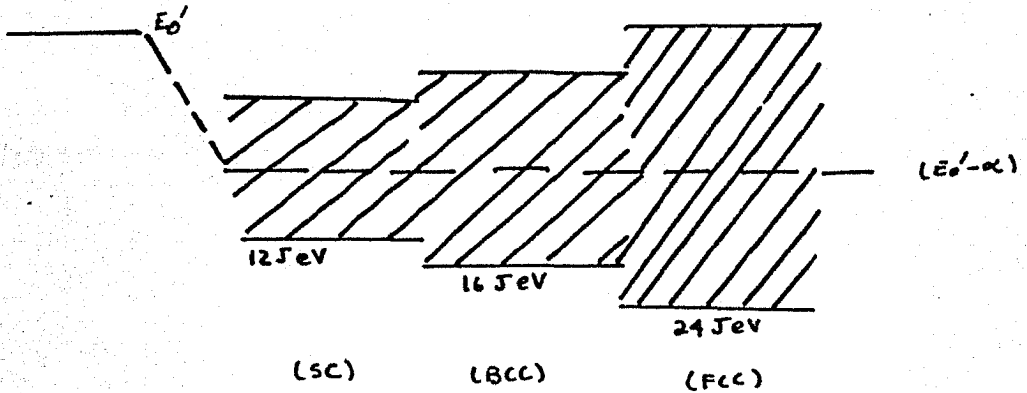


Fig. (II-2) Bandas de energía: para una red cúbica simple (SC) el ancho de banda es de 12J(eV); para (BBC) es de 16J(eV); para (FCC) 24J(eV).

usando la aproximación (2-27) obtenemos que

$$\cos^2 k_x a_0 \cong 1 - \frac{1}{2} (k_x a_0)^2 \quad (2-28)$$

y sustituyendo (2-28) en (2-25a),

$$E_S = E_0' - 6J + Jk^2 a_0^2 \quad (2-29)$$

donde $k^2 = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$

La energía cerca del fondo de la banda es por lo tanto independiente de la dirección del movimiento, tal como acontece para los electrones libres. Hagamos un análisis de lo que sucede con la masa efectiva en este caso

$$m^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

(2-30)

por lo tanto,

$$m^* = \hbar^2 / 2\pi a_0^2$$

para una banda estrecha; esto es, para valores de la integral de intercambio J -- pequeños, los electrones se comportan como si fuesen extremadamente pesados lo cual es compatible con la aproximación de amarre fuerte.

Como ilustración para una red cúbica simple (SC), la Fig. (II-3) muestra el correspondiente diagrama de contorno para las energías en el plano (ver referencia (7)).

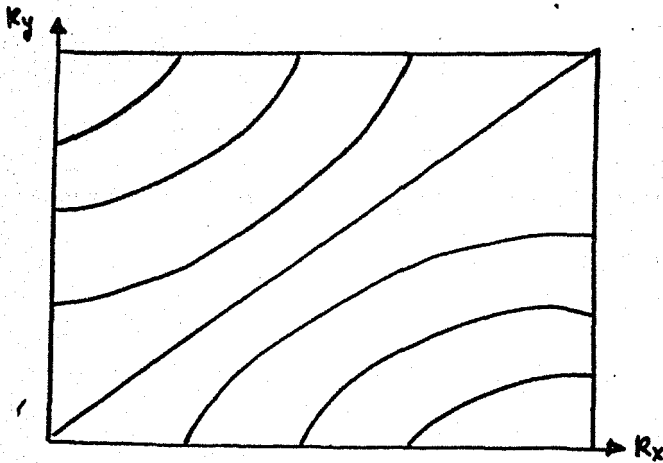


Fig. (II-3).- Curvas equienergéticas para una red cúbica simple (SC) (tomada de la referencia (7)).

b).- ESTADOS p:

El estado atómico p es triplemente degenerado y los tres estados están caracterizados por las funciones de onda

$$\begin{aligned}\phi_1(\vec{r}) &= x f(\vec{r}) \\ \phi_2(\vec{r}) &= y f(\vec{r}) \\ \phi_3(\vec{r}) &= z f(\vec{r})\end{aligned}\tag{2-31}$$

para una red cúbica simple (SC) la posición de un átomo está dada por el vector

$$\vec{r}_2 = \vec{m} a_0\tag{2-32}$$

donde $\vec{m} = (m_1, m_2, m_3)$ con m_1, m_2 y m_3 enteros. Para la red cúbica simple las funciones de onda ϕ_1, ϕ_2 y ϕ_3 se combinan de tal forma que el conjunto de funciones de onda en el campo de todo el cristal (2); está descrito por:

$$\Psi_{m_1, m_2, m_3} = \sum_{m_1, m_2, m_3} e^{-i a_0 (\vec{m} \cdot \vec{k})} \phi_m(\vec{r} - a_0 \vec{m})\tag{2-33}$$

La expresión para el espectro sigue siendo la misma que en (2-23); sólo que ahora $\vec{r}_2 = a_0 \vec{m}$. Por otra parte debido a que las funciones $\phi(\vec{r})$ no tienen ya simetría esférica las integrales sobre vecinos cercanos no son ya iguales; -- por lo tanto:

$$\begin{aligned}\int \phi_1^*(\vec{r}) [v - v_0] \phi(\vec{r}) d\tau &= -\alpha_1 \\ \int \phi_2^*(x \pm a_0, y, z) [v - v_0] \phi(x, y, z) d\tau &= J_1 \\ \int \phi_3^*(x, y \pm a_0, z) [v - v_0] \phi(x, y, z) d\tau &= J_2\end{aligned}\tag{2-34}$$

$$y \int \phi^*(x, y \pm a_0, z) [v - v_0] \phi(x, y, z) d\tau = \int \phi^*(x, y, z \pm a_0) [v - v_0] \phi(x, y, z) d\tau$$

los signos y ordenes de magnitud de estas integrales son de interés:

i) Ya que $[v - v_0]$ es negativo, α_1 resulta ser positivo.

ii) En el integrando para obtener J_1 , cuando el traslape es mayor las funciones de onda $\phi_1(x \pm a_0)$ y $\phi_1(x)$ tienen signos opuesto y por lo tanto J_1 es positivo.

iii) En el integrando para J_1' los orbitales $\phi_1(y \pm a_0)$ y $\phi_1(y)$ tienen el mismo signo de tal forma que J_1' es negativo. Además $\phi_1(y)$ y $\phi_1(y \pm a_0)$ desaparecen a lo largo del plano que pasa a través de ambos átomos, de modo tal que

$$|J_1'| < J_1 \quad (2-35)$$

la expresión (2-23) para una red cúbica simple se reduce entonces a:

$$E_p = (E_1' - \alpha_1) + 2J_1 \cos k_x a_0 + 2J_1' (\cos k_y a_0 + \cos k_z a_0) \quad (2-36)$$

La energía en la banda p se muestra en la fig. (II-4 a y b), la fig. (II-4a) muestra la energía en función de k_x , y la fig. (II-4b) en función de k_y ; la fig. (II-5) es un diagrama de contorno tal como el mostrado en la referencia (7) para el orbital s, mostrándose las energías en el plano (k_x, k_y) ; La energía de los puntos marcados como máximos es de $E_1' - 4J_1'$ u de los puntos marcados como mínimos $E_1' - 4J_1$.

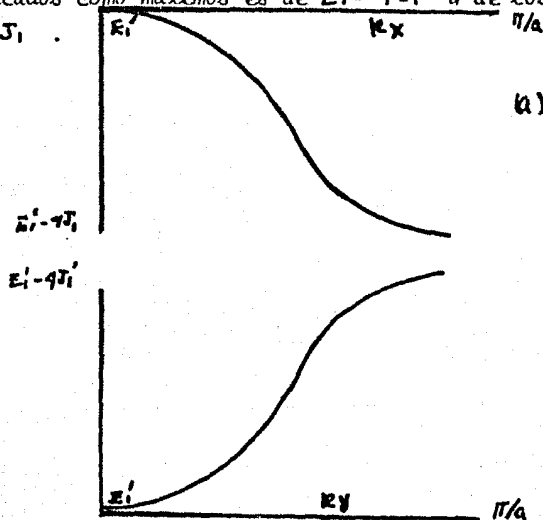


Fig. (II-4).- Energías como función de k para la banda p
 a) en función de k_x
 b) en función de k_y

Una sección para el plano (k_x, k_z) es exactamente similar al mostrado en la fig. (II-5), reemplazando el eje k_y por k_z . Para el cubo completo acotado por los planos $k_x = \pm \pi/a_0$, $k_y = \pm \pi/a_0$ y $k_z = \pm \pi/a_0$ existen cuatro máximos y dos mínimos. El mínimo de la banda aparece para $k_x = \pm \pi/a_0$

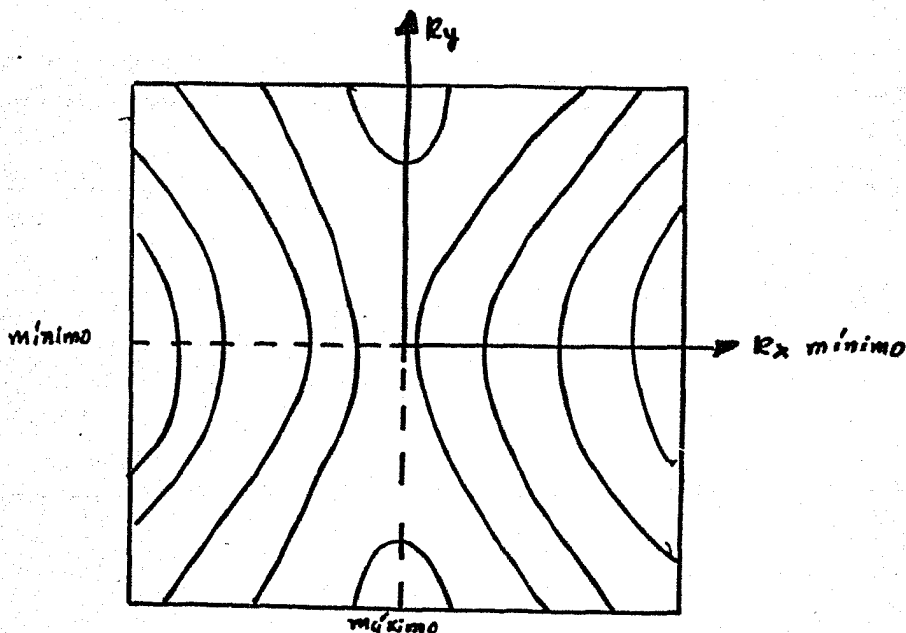


Fig. (II-5).- Líneas de energía constante para la banda P. (tomada de la referencia - (2)).

C).- ESTADOS S-p:

Anteriormente hemos investigado la forma del espectro de energías para los estados S y p en (II-4 a y b). Ahora estamos interesados en investigar una combinación de estados S y p. Denotemos por $\phi_0(\vec{r})$ a la función de onda que describe al estado "S" del átomo y como $\phi_1(\vec{r})$, $\phi_2(\vec{r})$ y $\phi_3(\vec{r})$ a las funciones

de onda correspondientes para los estados p . La forma de la función de onda para los estados $s-p$ es entonces

$$\psi_{n\kappa} = \sum_{m_1, m_2, m_3} e^{i a_0 (\vec{m} \cdot \vec{k})} \phi_n(\vec{r} - a_0 \vec{m}), \text{ con } n = 0, 1, 2, 3 \quad (2-37)$$

El conjunto de funciones de onda para un electrón en todo el cristal es entonces

$$\Psi_n(\vec{k}; \vec{r}) = \sum_m a_{nm}(\vec{k}) \Psi_{m\kappa}(\vec{r}) \quad (2-38)$$

Cuando multiplicamos la ecuación $(\hat{H} - E) |\Psi_n\rangle = 0$ por cada una de las funciones $\Psi_{m\kappa}^*$, e integramos sobre todo el volumen, eliminando los coeficientes $a_{nm}(\vec{k})$ obtenemos (6):

$$|H_{nm} - E \delta_{nm}| = 0 \quad (2-39)$$

donde
$$H_{nm} = \int \Psi_n^* \hat{H} \Psi_m d\tau / A_n A_m \quad (2-39a)$$

con
$$A_n^2 = \int \Psi_n^* \Psi_n d\tau \quad (2-39b)$$

La ecuación (2-39) es la ecuación secular usual de la Mecánica Cuántica. Los elementos de la diagonal ($n=m$) han sido anteriormente evaluados (2-25a) y --- (2-36). Los elementos que no aparecen en la diagonal son pequeños debido a nuestra aproximación; si consideramos que las funciones son ortogonales $A_n^2 = A_m^2 = N$ --- (número de átomos) de tal forma que

$H_{nm} = 0$ si $n \neq m$ no son ciertos

$$H_{00} = \frac{1}{N} \sum e^{i a_0 \vec{k} \cdot (\vec{m}' - \vec{m})} \int \phi_0^*(\vec{r} - a_0 \vec{m}) [\hat{H} - \hat{H}_0] \phi_0(\vec{r} - a_0 \vec{m}') d\tau \quad (2-40)$$

Despreciando la interacción a vecinos más alejados que los próximos vecinos y --- sustituyendo $H - H_0$ obtenemos

$$\int \phi_0^*(x+a, y, z) [V - V_0] \phi_0(x, y, z) d\tau = - \int \phi_0^*(x-a, y, z) [V - V_0] \phi_0(x, y, z) d\tau$$

y
$$\int \phi_0^*(x+a, y, z) [V - V_0] \phi_n(x, y, z) d\tau = 0 \quad n \neq 1 \quad (2-41)$$

de tal forma que, $H_{00} = 2iJ \sin k_x a_0 \quad (n=1, 2, 3)$

donde $J = \int \phi_0^* (x+a, y, z) [V-V_0] \phi_0 (x, y, z) d\tau$

La ecuación secular (2-39) para las energías se reduce a:

$$\begin{vmatrix} H_0(\bar{k}) - E & 2iJ \sin k_x a_0 & 2iJ \sin k_y a_0 & 2iJ \sin k_z a_0 \\ -2iJ \sin k_x a_0 & H_1(\bar{k}) - E & 0 & 0 \\ -2iJ \sin k_y a_0 & 0 & H_2(\bar{k}) - E & 0 \\ -2iJ \sin k_z a_0 & 0 & 0 & H_3(\bar{k}) - E \end{vmatrix} = 0$$

Esta ecuación (2-42) de una función de orden cuarto para E cuya solución da una energía en la banda s y tres en la p.

Consideremos las energías para los estados sobre el eje k_x ($k_y=0=k_z$) la ecuación (2-42) se reduce a:

$$E = \frac{1}{2} \left[(H_0 + H_1) \pm \sqrt{(H_0 + H_1)^2 + 16J^2 \sin^2 k_x a_0} \right] \quad (2-43)$$

donde H_0 y H_1 son las energías correspondientes a las funciones de onda s y p -- respectivamente; mostramos estas funciones en las fig. (II-6a) y (II-6b). Con líneas continuas mostramos a las funciones sin interacción dando un valor adecuado de J por ejemplo de 1.5eV y 1eV. Dos casos aparecen: En uno las funciones no llegan a cruzarse (II-6a), en tal caso notamos una pérdida en la simetría de las funciones, en este caso las funciones se asemejan más a las funciones que -- aparecen en la teoría del electrón libre, mientras que en el segundo caso los es tados más altos de la banda más baja corresponden a estados p, en este caso las funciones llegan a cruzarse.

d).- ESTADOS d:

Al estado atómico d le corresponde una degeneración de orden cinco, -- los estados están caracterizados por las funciones de onda

$$\begin{aligned} \phi_1(\bar{r}) &= \frac{xy}{r^2} f(\bar{r}) & \phi_3(\bar{r}) &= \frac{zx}{r^2} f(\bar{r}) \\ \phi_2(\bar{r}) &= \frac{yz}{r^2} f(\bar{r}) & \phi_4(\bar{r}) &= \frac{(x^2-y^2)}{r^2} f(\bar{r}) \\ & & \phi_5(\bar{r}) &= \frac{(z^2-x^2)}{r^2} f(\bar{r}) \end{aligned} \quad (2-44)$$

donde $f(\bar{r})$ es la función radial normalizada del átomo aislado. Las funciones de onda (2-44) se combinan de tal forma que el conjunto de funciones de onda en el campo de todo el cristal, está descrito por

$$\psi_{nk} = \sum_m e^{i(\bar{k} \cdot \mathbf{a}_0 \bar{m})} \phi_n(\bar{r} - \mathbf{a}_0 \bar{m}) \quad n=1, \dots, 5 \quad (2-45)$$

donde \bar{k} denota al igual que antes el vector de onda y $\mathbf{a}_0 \bar{m}$ la posición de algún átomo en el cristal. En este caso la función de onda a orden cero para un electrón en el cristal se supondrá descrita por una combinación lineal de las funciones (2-45)

$$\Psi_n(\bar{r}; \bar{k}) = \sum_m a_{nm}(\bar{k}) \psi_{mk}(\bar{r}) \quad (2-46)$$

cuando multiplicamos la ecuación $(\hat{H} - E) \Psi_n = 0$ por cada una de las funciones ψ_n^* e integramos sobre todo el volumen y consideramos que las funciones ψ_{nk} son ortogonales con respecto a n , esto es:

$$\sum_{m \neq m'} e^{i \mathbf{a}_0 \cdot (\bar{m} - \bar{m}')} \int \phi_n^*(\bar{r} - \mathbf{a}_0 \bar{m}') \phi_m(\bar{r} - \mathbf{a}_0 \bar{m}) d\tau = 0 \quad \bar{n} \neq m \quad (2-47)$$

resulta que la energía E debe de satisfacer la ecuación secular

$$|H_{nm} - E \delta_{nm}| = 0 \quad (2-48)$$

donde

$$H_{nm} = \int \psi_{nk}^* \hat{H} \psi_{mk} d\tau / A_n A_m$$

y

$$A_n^2 = \int \psi_{nk}^* \psi_{nk} d\tau$$

por otra parte se puede demostrar que

$$A_n^2 = N \sum_m \exp(-i \mathbf{a}_0 \bar{m} \cdot \bar{k}) \int \phi_n^*(\bar{r} - \mathbf{a}_0 \bar{m}) \phi_n(\bar{r}) d\tau \approx N \quad (2-49)$$

donde N es el número total de átomos en el cristal y además hemos supuesto que la contribución a $(2-49)$ de los otros átomos ($\bar{m} \neq 0$) es despreciable comparada con la del átomo central ($\bar{m} = 0$). Finalmente podemos expresar a H_{nm} en la forma

$$H_{nm} = E_0 + \kappa + \sum_{\bar{m} \neq 0} \exp(-i a \bar{m} \cdot \bar{e}) \int \phi_n^* (\bar{r} - a \bar{m}) [V - V_0] \phi_m(\bar{r}) d\tau \quad (2-50)$$

por lo tanto la ecuación secular se reduce a

| | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| $H_{11} - E$ | H_{12} | H_{13} | H_{14} | H_{15} | (2-51) |
| H_{21} | $H_{22} - E$ | H_{23} | H_{24} | H_{25} | |
| H_{31} | H_{32} | $H_{33} - E$ | H_{34} | H_{35} | |
| H_{41} | H_{42} | H_{43} | $H_{44} - E$ | H_{45} | |
| H_{51} | H_{52} | H_{53} | H_{54} | $H_{55} - E$ | |
| | | | | | = 0 |

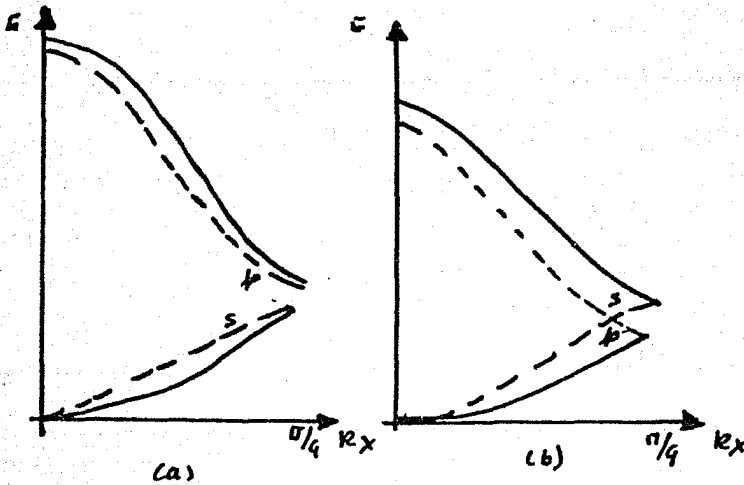


Fig. (II-6) Bandas de energía para estados s-p. Las líneas punteadas corresponden a funciones de onda sin-interacción.

Dado que estamos interesados en analizar las propiedades termodinámicas para metales de transición, y debido a que los átomos libres de estos metales -- tienen la capa d incompleta en su estado base ó estados excitados de muy baja -- energía como el Paladio (8) y debido al hecho de que la estructura de estos metales es una estructura de cuerpo centrado en las caras (FCC) tenemos

$$H_{11} = -4J_1 \cos \frac{1}{2} k_x a_0 \cos \frac{1}{2} k_y a_0 + 4J_2 (\cos \frac{1}{2} k_y a_0 \cos \frac{1}{2} k_z a_0 + \cos \frac{1}{2} k_z a_0 \cos \frac{1}{2} k_x a_0)$$

$$H_{22} = -4J_1 \cos \frac{1}{2} k_y a_0 \cos \frac{1}{2} k_z a_0 + 4J_2 (\cos \frac{1}{2} k_z a_0 \cos \frac{1}{2} k_x a_0 + \cos \frac{1}{2} k_x a_0 \cos \frac{1}{2} k_y a_0)$$

$$H_{33} = -4J_1 \cos \frac{1}{2} k_z a_0 \cos \frac{1}{2} k_x a_0 + 4J_2 (\cos \frac{1}{2} k_x a_0 \cos \frac{1}{2} k_y a_0 + \cos \frac{1}{2} k_y a_0 \cos \frac{1}{2} k_z a_0)$$

$$H_{44} = 4J_4 \cos \frac{1}{2} k_x a_0 \cos \frac{1}{2} k_y a_0 - 4J_5 (\cos \frac{1}{2} k_y a_0 \cos \frac{1}{2} k_z a_0 + \cos \frac{1}{2} k_z a_0 \cos \frac{1}{2} k_x a_0)$$

$$H_{55} = -\frac{1}{3}(J_4 + 4J_5) (\cos \frac{1}{2} k_x a_0 \cos \frac{1}{2} k_y a_0) + \frac{1}{3}(2J_4 - J_5) (\cos \frac{1}{2} k_y a_0 \cos \frac{1}{2} k_z a_0 + \cos \frac{1}{2} k_z a_0 \cos \frac{1}{2} k_x a_0)$$

$$H_{12} = H_{21} = -4J_3 \sin \frac{1}{2} k_x a_0 \sin \frac{1}{2} k_y a_0$$

$$H_{13} = H_{31} = -4J_3 \sin \frac{1}{2} k_y a_0 \sin \frac{1}{2} k_z a_0$$

(2-52)

$$H_{14} = H_{41} = 0$$

$$H_{15} = H_{51} = (-8/\sqrt{3}) J_6 \sin \frac{1}{2} k_y a_0 \sin \frac{1}{2} k_z a_0$$

$$H_{23} = H_{32} = -4J_3 \sin \frac{1}{2} k_x a_0 \sin \frac{1}{2} k_y a_0$$

$$H_{24} = H_{42} = -4J_6 \sin \frac{1}{2} k_y a_0 \sin \frac{1}{2} k_z a_0$$

$$H_{34} = H_{43} = 4J_6 \sin \frac{1}{2} k_z a_0 \sin \frac{1}{2} k_x a_0$$

$$H_{25} = H_{52} = (4/\sqrt{3}) J_6 \sin \frac{1}{2} k_y a_0 \sin \frac{1}{2} k_z a_0$$

$$H_{35} = H_{53} = (4/\sqrt{3}) J_6 \sin \frac{1}{2} k_z a_0 \sin \frac{1}{2} k_x a_0$$

$$H_{45} = H_{54} = (4/\sqrt{3})(J_4 + J_5) (\cos \frac{1}{2} k_y a_0 \cos \frac{1}{2} k_z a_0 - \cos \frac{1}{2} k_z a_0 \cos \frac{1}{2} k_x a_0)$$

donde

$$\begin{aligned}
 J_1 &= -\int \phi_1^* (x-1/2 a_0, y-1/2 a_0, z) [V-V_0] \phi_1 (x, y, z) d\tau \\
 J_2 &= \int \phi_1^* (x, y-1/2 a_0, z-1/2 a_0) [V-V_0] \phi_1 (x, y, z) d\tau \\
 J_3 &= \int \phi_1^* (x-1/2 a_0, y, z-1/2 a_0) [V-V_0] \phi_1 (x, y, z) d\tau \\
 J_4 &= \int \phi_4^* (x-1/2 a_0, y-1/2 a_0, z) [V-V_0] \phi_4 (x, y, z) d\tau \\
 J_5 &= -\int \phi_4^* (x, y-1/2 a_0, z-1/2 a_0) [V-V_0] \phi_4 (x, y, z) d\tau \\
 J_6 &= \int \phi_4^* (x, y-1/2 a_0, z-1/2 a_0) [V-V_0] \phi_4 (x, y, z) d\tau
 \end{aligned}
 \tag{2-53}$$

Los estados excitados más bajos de los metales de transición corresponden a combinaciones de estados d y s , en este caso se considera únicamente estados d ; por ejemplo para el níquel los estados más bajos corresponden a los estados $3d^8$, $4s^2$, $3d^9 4s^1$ y $3d^{10}$. Para hacer un análisis detallado de los metales de transición la función de onda atómica deberá de corresponder a una combinación lineal de estas funciones de onda. Sin embargo en este trabajo se utilizaron funciones de onda correspondientes al estado $3d^{10}$ del átomo de níquel (8).

Las suposiciones implícitas en el anterior tratamiento serán ahora consideradas brevemente.

- i).- La suposición fundamental de amarre fuerte, es que los átomos en el cristal están suficientemente separados de tal forma que la interacción entre ellos es pequeña. Es esta interacción la que causa que los niveles discretos de energía de los átomos aislados se extiendan dentro de bandas de energía permitida para el cristal, las cuales forman un cuasicontinuo para un arreglo infinito, y una distribución discreta para arreglos finitos (partículas metálicas pequeñas). Tal suposición puede justificarse únicamente si los anchos obtenidos para estas bandas son comparativamente pequeños.
- ii).- La no-ortogonalidad de las funciones de onda ψ_{nlm} con respecto a n es despreciada, esto es la siguiente aproximación se considera como válida;

$$\sum_{\bar{m} \neq \bar{m}'} \sum \exp(i\alpha(\bar{m} - \bar{m}') \cdot \bar{r}) \int \phi_n^*(\bar{r} - a\bar{m}') \phi_m(\bar{r} - a\bar{m}) d\tau = 0 \quad (\bar{n} \neq \bar{m}) \quad (2-54)$$

Esta aproximación está ligada al hecho de que $An^2 \approx N$. Además en la obtención de las relaciones (2-48) y (2-50) se desprecia la no-ortogonalidad, (igual - la cual puede ser expresada como:

$$\int \psi_{nr}^* \psi_{mr} d\tau \ll \int \psi_{nr}^* \psi_{nr} d\tau \quad (\bar{n} \neq \bar{m})$$

$$\delta \sum_{\bar{m}} \sum_{m'} \exp(i\alpha(\bar{m} - \bar{m}') \cdot \bar{r}) \int \phi_n^*(\bar{r} - a\bar{m}') \phi_m(\bar{r} - a\bar{m}) d\tau \quad (2-55)$$

$$\ll \sum_{\bar{m}} \sum_{m'} \exp(i\alpha(\bar{m} - \bar{m}') \cdot \bar{r}) \int \phi_n^*(\bar{r} - a\bar{m}') \phi_n(\bar{r} - a\bar{m}) d\tau$$

$$\delta \sum_{\bar{m} \neq \bar{m}'} \sum \exp(i\alpha_0(\bar{m} - \bar{m}') \cdot \bar{r}) \int \phi_n^*(\bar{r} - a\bar{m}') \phi_m(\bar{r} - a\bar{m}) d\tau$$

$$\ll \sum_{\bar{m} \neq \bar{m}'} \sum \exp(i\alpha_0(\bar{m} - \bar{m}') \cdot \bar{r}) \int \phi_n^*(\bar{r} - a\bar{m}') \phi_n(\bar{r} - a\bar{m}) d\tau + N \quad (2-56)$$

Las integrales incluidas obviamente serán mucho mayores para vecinos cercanos que para otros pares de átomos, considerando vecinos cercanos únicamente los casos con $n=1$ y $m=2$.

iii). - Se ha supuesto además al obtener (2-50) que

$$\int \phi_n^*(\bar{r}) [v - v_0] \phi_m(\bar{r}) d\tau = c_{nm} \quad (2-57)$$

Dado que $[v - v_0]$ es una función impar de $x, y, z; x-y$, ó $x+y$ y dada la simetría de la red, la paridad de $\phi_n^* \phi_m$ con respecto a estas variables, - puede demostrarse que $\int \phi_n^*(\bar{r}) [v - v_0] \phi_m(\bar{r}) d\tau = 0$ ($\bar{n} \neq \bar{m}$). Por otro lado $[v - v_0]$ debe de ser simétrica en x, y, z de tal forma que $\int \phi_n^*(\bar{r}) [v - v_0] \phi_n(\bar{r}) d\tau$ tendrá los mismos valores para $n=1, 2$ y 3 . -

Además los valores absolutos de estas integrales para $n=4$ y $n=5$ son ligeramente menores que las asociadas a $n=1, 2$ y 3 , como se espera debido a que ϕ_1, ϕ_2 y ϕ_3 tienen antinodos en las direcciones de los vecinos cercanos, mientras que ϕ_4 y

ϕ_s tienen antinodos en las direcciones de los segundos vecinos cercanos.

iv).- La suposición usual de que la mayor contribución a H_{nm} aparece debido a -- los vecinos cercanos fué considerada; todo átomo en una red cúbica centra-- da en las caras tiene doce primeros vecinos cercanos dados por

$$\vec{m} = (\pm 1/2 a_0, \pm 1/2 a_0, 0) ; (\pm 1/2 a_0, 0, \pm 1/2 a_0) ; (0, \pm 1/2 a_0, \pm 1/2 a_0)$$

y seis segundos vecinos dados por

$$\vec{m} = (\pm a_0, 0, 0) ; (0, \pm a_0, 0) ; (0, 0, \pm a_0)$$

II-5).- CONCLUSIONES:

En Este capítulo hemos discutido con detalle la obtención del espectro de energías vía la aproximación de amarre fuerte para los orbitales; S,p, S-p y d. Estos cálculos servirán para la obtención de la función de partición Z de -- tal forma que mediante una simulación numérica del sistema físico (polvo metálico) se podrá obtener el calor específico a volumen constante $C_V(T)$ lo cual describiremos en el próximo capítulo, dejando para el capítulo IV la discusión de -- los resultados.

BIBLIOGRAFIA.

- 1).-A.S. Davydov - *Quantum Mechanics*-; Neo-Press 19.
- 2).-N.F. Mott and H. Jones - *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* -
Dover Publications, Inc., New York 1958.
- 3).-P.W. Atkins - *Molecular Quantum Mechanics* -Clave Lond Press-Oxford 1970.
- 4).- T.B. Grimley - *The Molecular Orbital Theory of Interaction Between an Atom
and a Crystal Surface* - Proc. Phys. Soc. London 72 (1958) 103.
- 5).- John D. Mc Kelvey - *Física del Estado Sólido y de Semiconductores* - Limusa
1976.
- 6).- Mendel Sachs - *Solid State Theory* - Dover Publications, Inc. New York 1963.
- 7).- María de Lourdes Rojas Rojas - *Análisis Estadístico del Espectro de Nive--
les Electrónicos en Partículas Metálicas Pequeñas* - Tesis Profesional Fa--
cultad de Ciencias UNAM 1976.
- 8).- Fletcher, Proc. Phys. Soc. (London), A65: 192 (1952).

CAPITULO III.- METODO DE CALCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS.

III.1).- INTRODUCCION:

En este capítulo se discuten las ideas principales del modelo de la simulación numérica, determinándose de esta manera la función de partición Z (III-2) del sistema, y por lo tanto las propiedades termodinámicas de los polvos metálicos a bajas temperaturas, todo ello en base a un Método de Cálculo Combinatorial (III-3). La propiedad termodinámica que en este caso es de interés corresponde al calor específico cuyo cálculo numérico se discute en el capítulo IV.

III.2).- FUNCION DE PARTICION SEGUN EL CRITERIO DE LA BANDA DE EXCITACION:

A diferencia de la termodinámica, la Mecánica Estadística establece principios generales, de forma consistente con las propiedades microscópicas de las partículas del sistema y con las leyes que determinan su comportamiento (1-3).

Para la descripción de alguna situación desde un punto de vista estadístico es necesario considerar una colección (o conjunto) constituido por un número muy grande de N de sistemas preparados similarmente. De esta manera el conjunto representativo se construye de tal forma que todos los sistemas del mismo satisfagan determinadas condiciones que sean consistentes con la información que se tenga del sistema.

En la mecánica estadística cuántica la suposición básica es que el valor de alguna propiedad macroscópica de un sistema de elementos está dada por el promedio de la propiedad sobre cada estado cuántico del sistema. A cada estado cuántico no degenerado se le asigna la misma probabilidad a priori. El punto de vista adoptado por Gibbs en 1902 es el de considerar un ensamble o conjunto representativo de un gran número de sistemas, de tal forma que el número de sistemas con energía entre E y $E + \delta E$ es proporcional a $e^{-E/\theta}$, siendo θ un parámetro característico del ensamble. Tal conjunto representativo es conocido como "ensamble canónico". Gibbs supone que las propiedades de los cuerpos macroscópicos pueden ser obtenidas a través de las propiedades del ensamble canónico.

Una vez establecido el conjunto representativo el procedimiento para el cálculo de las propiedades macroscópicas es directo. Si el sistema en consi-

deración se encuentra a una temperatura T dada y en contacto térmico con algún otro sistema (foco calorífico o baño térmico) a dicha temperatura, entonces necesitamos únicamente calcular la función de partición Z . Magnitudes físicas como el promedio de la energía E , el calor específico a volumen constante C_v e incluso dispersiones como $(\overline{\Delta C_v})^2$ pueden obtenerse a partir de la función de partición Z , el caso es similar aún si el sistema no se encuentra en contacto con un foco térmico, dado que aún cuando el sistema esté aislado y tenga una energía fija los valores promedios de los parámetros macroscópicos aún se encuentran relacionados con la temperatura T de igual forma que si estuviese en contacto con un foco térmico a esa temperatura.

En la presente sección discutiremos un procedimiento de simulación numérica a través del cual es posible evaluar las propiedades termodinámicas de los polvos metálicos. Dado que uno de nuestros principales propósitos es calcular la función de partición Z para un número constante de fermiones (4), debemos por tanto de especificar en principio el sistema y el ensamble estadístico procediendo de esta manera a calcular el espectro de energías y la degeneración correspondiente. El siguiente procedimiento numérico se basa en un método de cálculo combinatorial (MCC) a través del cual podemos evaluar a bajas temperaturas las propiedades termodinámicas de sistemas cuánticos pequeños. Existen diversos métodos numéricos que aparecen en el estudio de sistemas a través de la mecánica estadística numérica (MEN), el más conocido es el método de Monte Carlos (5) el cual es un método numérico que permite resolver problemas matemáticos mediante la simulación de variables aleatorias. Con ayuda de este método numérico se pueden estudiar distintos sistemas físicos como por ejemplo:

- i) Análisis del paso de neutrones a través de placas (5)
- ii) Análisis de un sistema ferromagnético (6)
- iii) Análisis de un sistema de servicios (5)
- iv) Análisis de calidad y seguridad de piezas (5).

El sistema por analizar es un modelo bidimensional de un polvo metálico. Para el cálculo del espectro se hace uso de la aproximación de amarre fuerte (cap. II). Suponiendo a un átomo constituyente del polvo metálico en contacto con un baño térmico (sistema formado por los átomos vecinos) el ensamble apropiado será el canónico. La simulación numérica consiste por lo tanto en la generación de un número suficientemente grande de estados accesibles (4). A diferen-

cia del método de Monte Carlo en el cual se generan las configuraciones al azar y del método de dinámica molecular en el cuál se estudia la evolución temporal del sistema; nuestro método se basa en el análisis combinatorial, generándose de esta manera los estados accesibles del sistema. Dado que el sistema es un sistema cuántico y no clásico, las configuraciones accesibles del sistema tienen que satisfacer el principio de indeterminación de Heisenberg y el principio de exclusión de Pauli. En lo que sigue transcribimos el procedimiento descrito en la referencia (4).

Dado que el interés del presente trabajo radica en el cálculo de las propiedades termodinámicas, tal como el calor específico a volumen constante C_V se hace necesario el cálculo de la función de partición del sistema. En el ensemble canónico tenemos que

$$Z = \prod_{\alpha} \mathcal{Z}_{\alpha} \quad (3-1)$$

con \mathcal{Z}_{α} la función de partición del polvo " α " que se expresa en la forma

$$\mathcal{Z}_{\alpha} = \sum_{K_{\alpha}} g_{K_{\alpha}} e^{-\beta E_{K_{\alpha}}} \quad (3-2)$$

donde $g_{K_{\alpha}}$ representa a la degeneración de espín de cada configuración K_{α} y $g_{K_{\alpha}} = 2^{q_{\alpha}}$ donde q_{α} es el número de niveles con población uno; $E_{K_{\alpha}}$ es la energía correspondiente, mientras que $\beta = 1/k_B T$ con k_B la constante de Boltzman y T la temperatura. En este caso tenemos K_{α} electrones los cuáles pueden distribuirse en cualesquiera de los niveles de energía $E_{K_{\alpha}}$. A los números de ocupación de cada nivel los denotaremos por $m_{K_{\alpha}}$, señalando que éstos sólo pueden tomar los valores cero, uno y dos por tratarse de un sistema de fermiones. Dado que se conserva constante el número de electrones de cada elemento " α " del sistema

$$\sum_{K_{\alpha}} m_{K_{\alpha}} = K_{\alpha} \quad (3-3)$$

La Energía correspondiente a cada estado accesible E_K^{α} dependerá de la configuración, la cual se encuentra caracterizada por el conjunto $\{m_{K_{\alpha}}\}$ y las energías correspondientes a cada nivel $E_{K_{\alpha}}$, de tal forma que

$$E_K^{\alpha} = \sum_{K_{\alpha}} m_{K_{\alpha}} E_{K_{\alpha}} \quad (3-4)$$

por lo cual (3-2) se reduce a

$$Z_{\alpha} = \sum_{k\alpha} g_{k\alpha} e^{-\beta \sum_{k\alpha} m_{k\alpha} E_{k\alpha}} \quad (3-5)$$

Denotemos por E_0^{α} la energía del estado base (para temperatura nula) la cual podemos calcular a través de la relación

$$E_0^{\alpha} = 2 \sum_{k=1}^{N_f-1} E_k^{\alpha} + m_{N_f} E_{N_f} \quad (3-6)$$

En estas condiciones, cuando no existe degeneración $m_{k\alpha} = 2$ para todos los niveles por debajo del nivel de Fermi, y m_{N_f} corresponde a la población del nivel de Fermi, es dos o uno dependiendo si el número de electrones es par o impar, respectivamente y $m_{k\alpha} = 0$ para los niveles arriba del de Fermi. Esta misma expresión (3-6) sigue siendo igualmente válida para cuando exista degeneración de niveles, para este caso se establece una reenumeración de los niveles correspondientes de tal forma que se obtiene el primer término de la derecha en la relación (3-6), para este caso si k_{α} es el número total de partículas del polvo " " la población correspondiente al nivel de Fermi será

$$m_{N_f} = k_{\alpha} - \sum_{k=1}^{N_f-1} m_{k\alpha} \quad (3-7)$$

De esta manera, la relación (3-6) sigue siendo igualmente válida exista o no degeneración de los niveles de energía. Si la temperatura T aumenta observamos que alrededor del nivel de Fermi se establecerá un conjunto de niveles cuyo número de ocupación cambiará por el efecto de las excitaciones, sin embargo dentro de cierta precisión numérica podremos establecer una cota inferior $k = S$ abajo de la cual ningún electrón se excitará y a su vez una cota superior $k = S$ arriba de la cual ningún electrón se excitará. El criterio de banda así establecido en la referencia (4) es el siguiente: si Δ representa la semianchura del intervalo de excitación, y S es la máxima precisión con la cual se desea calcular los factores de Boltzman, entonces se requiere que

$$S = e^{-\beta \Delta} = e^{-\beta (E_S - E_F)} = e^{-\beta (E_F - E_I)} \quad (3-8)$$

Lo anterior implica que en el intervalo $\Delta S = E_S - E_F \leq \Delta$ entrarán " n_S " niveles arriba del de Fermi y en el intervalo $\Delta I = E_F - E_I \leq \Delta$ entran " n_I " niveles abajo del de Fermi. Es obvio que tanto n_S como n_I dependerán del tipo de espaciamiento $S = E_{k+1} - E_k$ existente entre niveles próximos comprendidos en la banda

de excitación, si $\bar{\Delta}$ es el espaciamiento promedio a lo largo del espectro entonces $\eta_s \approx \Delta S / \bar{\Delta}$ y $\eta_I \approx \Delta I / \bar{\Delta}$.

Por los argumentos anteriores, tenemos que para un elemento, del sistema la energía de una configuración puede escribirse como

$$E_{k\alpha} = \sum_k m_k E_{k\alpha} = 2 \sum_{k=1}^{I-1} E_{k\alpha} + \sum_{k=I}^S m_k E_{k\alpha} = E_{c_{k\alpha}} + E_{e_{k\alpha}} \quad (3-9)$$

donde $E_{c_{k\alpha}}$ representa la energía de los electrones que a esa temperatura no alteran su estado y por ello esta energía recibe el nombre de energía congelada; $E_{e_{k\alpha}}$ define las energías de excitación de cualesquiera de las configuraciones caracterizadas por la colección de $\eta = \eta_s + \eta_I + \eta_f$ niveles en los cuales se distribuyen de distinta manera p electrones. De tal forma que para el cálculo de la energía de una configuración se hace necesario resolver el problema combinatorial consistente en distribuir p electrones en n niveles, tal que se conserve constante el número de electrones y se satisfaga el principio de exclusión. Este problema combinatorial puede abordarse de distintas formas, ellas serán discutidas en la sección siguiente (III-A) y ha sido resuelto en la citada referencia (4).

De acuerdo con lo anterior al sustituir (3-9) en (3-5) la función de partición por elemento puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_\alpha &= e^{-\beta E_{c_{k\alpha}}} \sum_k g_{k\alpha} e^{-\beta E_{e_{k\alpha}}} \\ &= e^{-\beta E_{c_{k\alpha}}} \sum_k g_{k\alpha} \exp\left(-\beta \sum_{k=I}^S m_{k\alpha} E_{k\alpha}\right) \end{aligned} \quad (3-10)$$

Para cada elemento del sistema podemos utilizar como origen a la energía del estado base $E_{0\alpha}$ definida por la relación (3-6) de tal forma que (3-1) se reduce a

$$\mathcal{Z}_\alpha = e^{-\beta(E_{c_{k\alpha}} + E_{0\alpha})} \left\{ \sum_k g_{k\alpha} \exp\{-\beta[E_{k\alpha} - E_{c_{k\alpha}}]\} \right\} \quad (3-11)$$

para el cálculo del calor específico a volumen constante tenemos que

$$C_V(T) = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (3-12)$$

con \bar{E} la energía promedio definida como

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (3-13)$$

Haciendo el cambio de variable apropiado obtenemos

$$C_V(T) = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \quad (3-14)$$

donde $Z = \prod_{\alpha} z_{\alpha}$ por lo tanto $\ln Z = \ln \prod_{\alpha} z_{\alpha} = \sum_{\alpha} \ln z_{\alpha}$ de tal forma que la relación (3-14) se reduce a la siguiente expresión.

$$C_V(T) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_{\alpha=1}^N C_{V\alpha} \quad (3-15a)$$

donde $C_{V\alpha} = \frac{\partial^2 \ln z_{\alpha}}{\partial \beta^2}$

Si llamamos a $A_{\alpha}(\beta) \equiv \exp(-\beta [E_{K\alpha} + E_{0K\alpha}])$ (3-15b)

y $E_{K\alpha} = E_{K\alpha} - E_{0K\alpha}$

la relación (3-13) se reduce a

$$\bar{E} = \sum (E_{0K\alpha} + E_{K\alpha}) + \sum \frac{S_{1\alpha}}{S_{0\alpha}} \quad (3-16)$$

análogamente la expresión para el calor específico (3-15) toma la forma

$$C_V(T) = k_B \beta^2 \sum \frac{S_{2\alpha} S_{0\alpha} - S_{1\alpha}^2}{S_{0\alpha}^2} \quad (3-17)$$

donde

$$S_{i\alpha} = \sum g_{K\alpha} (E_{K\alpha})^i \exp(-\beta E_{K\alpha}) \quad i=0,1,2 \quad (3-18)$$

de esta manera para poder evaluar las propiedades termodinámicas (3-16) y (3-17) se requiere determinar la población $\{m_{K\alpha}\}$ referente a cada estado accesible, - lo cual se indica a continuación.

III.3) .- DESCRIPCIÓN DEL METODO DE CALCULO COMBINATORIAL Y ALGORITMOS NUMERICOS.

para determinar la energía de una configuración de un elemento del sistema sólo se necesita calcular $E_{K\alpha}$, lo cual a su vez implica resolver el problema

ma combinatorial consistente en distribuir p electrones en n niveles de tal forma que se conserve constante el número de fermiones y se satisfaga el principio de exclusión de Pauli. El problema por lo tanto se reduce a generar las distintas configuraciones (estados accesibles) lo cual puede efectuarse en dos formas diferentes.

Se analizará primeramente el algoritmo general y como parte integral de éste los dos algoritmos utilizados para la generación de los distintos estados accesibles, los cuales conforman el algoritmo base del método de cálculo combinatorial (MCC). La fig. (III-1) muestra el diagrama de flujo utilizado en el cálculo de las propiedades termodinámicas de los polvos metálicos, a continuación especificamos cada uno de los pasos ilustrados en el diagrama de flujo.

1a.- Dado que se trabaja con arreglos bidimensionales, se leen los valores del número de electrones a lo largo del eje X N_x , y a lo largo del eje Y N_y de un archivo de datos.

1b.- Se elabora el ciclo para el cálculo del espectro de energías donde las expresiones están dadas por las relaciones: (2-25), (2-36) y (2-51).

1c.- Se ordenan los valores del espectro de energías poblando cada uno de los niveles más bajos de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli; hasta que el número de partículas p sea $p = N_x \times N_y$. De esta forma se determina la degeneración de nivel ($NG(I)$), su población ($p(I)$), el nivel de Fermi N_{nF} y su energía correspondiente E_{nF} .

1d.- Se calcula el espaciamiento adyacente entre niveles $D(I)$ y el espaciamiento promedio \bar{D} , almacenándose en un archivo de datos.

2a.- Se dan los valores de la precisión (3-8), necesarios para el criterio de banda establecido $\delta = e^{-\beta \Delta E_A}$, donde $\delta = 10^{-p}$, con p la precisión correspondiente, determinándose el número total de niveles del espectro N_T , el cual satisface la relación $N_T \leq (N_x + N_y) / 2$.

2b.- Se prepara el ciclo para la variación de la Temperatura T , en es-

te caso T representa a la temperatura escalada ($T = k_B T / \bar{\epsilon}$).

- 2c.- Se determina la temperatura reducida Θ ($\Theta = \bar{\epsilon} T / m \bar{J}$ con m un entero y J la integral de intercambio; tanto m como J dependen del tipo de orbital J), la temperatura absoluta T , el valor de $\Delta E_{máx}$ que corresponde al máximo espaciamiento que se puede tener, a través del cual, según el criterio de banda se puede determinar el número de niveles de energía N y de partículas p que corresponden a la banda de excitación.
- 2d.- Se prepara el ciclo para comparar el valor de $\Delta E_{máx}$ con los valores de $D_1 = D_1 + D(N_{NF} - I_3)$ ($I_3 = 0, \dots, k$) que corresponde a la suma de espaciamientos de los niveles de energía superiores al nivel de Fermi $-N_5$ que entran dentro del criterio de banda.
- 2e.- Si $D_1 \leq \Delta E_{máx}$ el ciclo continúa, caso contrario ($D_1 > \Delta E_{máx}$) se concluye.
- 3a.- Se prepara el ciclo para comparar el valor de $\Delta E_{máx}$ con los valores de $D_2 = D_2 + D(N_{NF} - I_4)$ ($I_4 = 1, \dots, k$) lo cual corresponde a la suma de los espaciamientos de niveles de energía inferiores al nivel de Fermi. Tomando en cuenta la degeneración de nivel ($NG(I)$) se determina el número total de partículas p_0 ($p_0 = NG(N_{NF} - I_4) \times 2$) y el número total de niveles inferiores al de Fermi $-N_5$ que entran dentro del criterio de banda.
- 3b.- Si $D_2 \leq \Delta E_{máx}$ el ciclo continúa, caso contrario se finaliza con el ciclo.
- 3c.- Se determina el número total de niveles y de partículas p pertenecientes a la banda de excitación ($n = n_5 + n_{I_3} + n_6(N_{NF})$ y $p = p_0 + p(N_{NF})$).
- 3d.- Se determina la energía congelada $E_{c_{k\kappa}}$ y la energía del estado base del polvo $E_{0_{k\kappa}}$.
- 3e.- Se determina el calor específico a volumen constante en función de la temperatura escalada $C_V(T)$; una vez que se han calculado pre

viamente las sumas $S_{i\alpha}$ (3-8), almacenándose tales cálculos en un archivo de datos.

Para el cálculo de las configuraciones del sistema se crearon dos tipos de algoritmos (fig. (III-2a y III-2b)) de los cuales el segundo de ellos resulto ser más eficiente. A continuación describimos ambos algoritmos.

a).- ALGORITMO DE RECURRENCIA:

Existen dos formas diferentes en principio de abordar el problema de cálculo combinatorial (MCC). Este problema ha sido resuelto (ref. (4)) considerando que no se conoce una fórmula cerrada que resuelva tal problema. Ellos proponen una fórmula mediante la cual el problema se reduce a calcular cuantas y cuáles son las configuraciones tipo que corresponden a las parejas de números n y p .

Sea $C(n, p)$ el número de maneras de distribuir p partículas indistinguibles en n niveles diferentes, de manera que $m_k = 0, 1, 2$ y $\sum_{k=1}^n m_k = p$. Consideremos según (4) que éste número total de configuraciones es igual a una suma de términos ϕ_k donde ϕ_0 indica cuantas configuraciones tienen $k=0$ dosis, ϕ_1 las configuraciones con un dos y así sucesivamente. Para calcular ϕ_k conviene tomar en cuenta que el número de maneras de colocar k dosis en n niveles es $\frac{n!}{(n-k)! k!}$ quedando por distribuir $p-2k$ partículas en $(n-k)$ niveles, resultando que ϕ_j es igual a su producto y entonces

$$C(n, p) = \sum_{k=A}^B \phi_k = \sum_{k=A}^B \frac{n!}{(n-p+k)! (p-2k)!} \quad (3-19)$$

Los números mínimos ($N=A$) y máximo ($k=B$) de dosis se determinan como sigue: para n niveles el número máximo de dosis es $B = [p/2]$ (el paréntesis indica el mayor entero de $p/2$); si $p \leq n$ el número mínimo de dosis es cero ($A=0$) mientras que si $p > n$, este número será $A=p-n$. Una vez conocidas cuantas configuraciones ϕ_k hay de cada tipo $m_{j\alpha}$, según el número de dosis que éstas contenga, se determina su composición, colocando puros dosis en los primeros niveles, luego unos en los siguientes q niveles hasta completar las p partículas y después ceros hasta llenar los n niveles; es decir, que la configuración tipo $m_{j\alpha}$ se caracteriza por la población

$$m_{j\alpha} = \{ m_1, m_2, \dots, m_j, m_{j+1}, \dots, m_{j+q}, m_{j+q+1}, \dots, m_n \} \quad (3-20)$$

donde $m_1 = m_2 = \dots = m_j = 2$; $m_{j+1} = m_{j+2} = \dots = m_{j+q} = 1$; $m_{j+q+1} = \dots = m_n = 0$
además $\sum_{k=1}^n m_k = \sum_{k=1}^{j+q} m_k = p$; después únicamente se requiere generar distintos estados accesibles; a diferencia de la referencia (4) en este caso se generaron las configuraciones (o estados accesibles) a través de generar distintas permutaciones mediante un algoritmo de cálculo combinatorial de tiempo recursivo. En base a tales argumentos el algoritmo que aparece en la fig. (III-2a) indica lo siguiente:

4a.- Una vez determinado el número de niveles n y de partículas p que entran bajo el criterio de banda se determinan las configuraciones tipo, y cuántas de estas aparecen (3-19 y 3-20), con su respectiva degeneración de espín.

4b.- Se prepara el ciclo para el número de configuraciones tipo (N_c) y el número total de configuraciones (N) asociadas a cada una de ellas.

4c.- A diferencia de la referencia (4) en este caso se generan las configuraciones bajo un criterio de recurrencia el cual consiste en lo siguiente: Para generar las subsiguientes configuraciones a partir de la configuración tipo, se compara la población correspondiente entre niveles; si tal población corresponde a la misma configuración, no se efectúa la permutación de población entre niveles. Por el contrario si la configuración es diferente esta nueva configuración es aceptada una vez que se han permutado las poblaciones de los niveles respectivos. Se parte de esta nueva configuración y se compara nuevamente la configuración entre otros niveles; si la población es la misma no se efectúa la permutación; si por el contrario son diferentes se acepta la nueva configuración, cerciorándose de no haberse aceptado anteriormente.

4d.- Una vez aceptada la configuración se calculan los elementos $S_{i\alpha}$ (3-18).

4e.- Si el número de configuraciones aceptadas correspondiente a una configuración tipo han sido determinados, se comienza el ciclo pa

ra otra configuración tipo; y así hasta cubrirse el número total de configuraciones (estados accesibles del sistema).

b).- ALGORITMO BASE TRES:

Un algoritmo diferente al anterior consiste en aprovechar los resultados obtenidos al aplicarse el principio de exclusión de Pauli; por lo cual se -- tendrá a lo más en un nivel de energía dos electrones, lo cual sugiere utilizar para el cálculo de las configuraciones un algoritmo de base tres. La importancia de este tipo de algoritmo descansa en su contenido físico, y en el hecho de que no es necesaria fórmula alguna para la determinación de las configuraciones. Dado que tenemos n niveles y p partículas, la configuración de que partiremos se rá la que satisfaga las siguientes consideraciones.

$$m_{jk} = \{ m_1, m_2, \dots, m_j; m_{j+1}, \dots, m_n \}$$

donde $m_1 = \dots = m_{j+2} = 2; m_{j+1} = 1$ o 0 y $m_{j+2} = \dots = m_n = 0$, esto es, la configuración base será aquella en la cual existan $n = [p/2]$ (el paréntesis indica entero) niveles ocupados con población dos, el siguiente nivel si p es impar será de uno; -- por el contrario si p es par será cero (o si $p \leq 2$). Los subsiguientes niveles que entran dentro del criterio de banda tendrán población cero. Se generan las subsiguientes configuraciones que sean menores que ésta aceptándose aquellas que satisfagan la condición de que el número de partículas sea constante, finalizándose con la configuración

$$m_{j+2} = \dots = m_n = 2; m_{j+1} = 1 \text{ ó } 0 \text{ y } m_1 = \dots = m_j = 0$$

se observa que las subsiguientes configuraciones no satisfacen las condiciones -- impuestas sobre el modelo. El procedimiento es el siguiente:

5a.- Se determina la configuración base (inicial) y la final.

5b.- Se leen el número total de configuraciones existentes de un archivo de datos previamente elaborado.

5c.- Se determinan los elementos S_{ij} .

- 5d.- Si el número total de configuraciones ha sido cubierto vamos a -- (4a); por el contrario se siguen leyendo las configuraciones del archivo de datos y calculándose los elementos $S_{r\alpha}$.
- 6a.- Se determina la configuración inicial.
- 6b.- Se prepara el ciclo para determinar las subsiguientes configuraciones.
- 6c.- A la población del último nivel (nivel más energético) se le decrece en una unidad, tomándose esta nueva configuración siempre y cuando se cumplan los requisitos requeridos.
- 6d.- Si a la nueva población del nivel en análisis al compararla con la población máxima (de dos), es menor que cero a este nivel se le asigna una población de dos y se compara la población del nivel precedente (de menor energía) bajo el criterio anteriormente establecido, y así hasta encontrarse con la nueva configuración.
- 6e.- Si la población correspondiente a esta nueva configuración no es igual al número de partículas p se desecha y se regresa a (6b); por el contrario se calcula la degeneración correspondiente, la cual se guarda en un archivo de datos junto con la nueva configuración.

III.5).- CONCLUSIONES:

Hemos observado que de acuerdo a la mecánica estadística numérica el método de cálculo combinatorial (MCC) (III-3) nos permite evaluar a bajas temperaturas las propiedades termodinámicas de los polvos metálicos; dado que a través del (MCC) se puede evaluar $\bar{E}_{r\alpha}$ y por consiguiente el calor específico a volumen constante $C_V(T)$ y la energía promedio \bar{E} . Todo esto si se puede determinar la energía $E_{r\alpha}$, lo cual corresponde a conocer el espectro. En el capítulo anterior hemos estudiado la forma de obtener los espectros para distintos orbitales a través de la aproximación de amarre fuerte. De tal forma que mediante el (MCC) y utilizando la aproximación de amarre fuerte podemos evaluar las propiedades termodinámicas a bajas temperaturas de los polvos metálicos, siguiendo al-

guno de los algoritmos de cálculo antes descrito. En el apéndice I se incluye un listado del programa correspondiente al algoritmo de base tres.

BIBLIOGRAFIA

- 1).- Reif - *Fundamentos de Física Estadística y Teórica* - Mc. Graw-Hill Book -- Company 1968.
- 2).- Terrell L. Hill - *Statistical Mechanics* - The Mc. Graw-Hill Series in aduances Chemistry 19.
- 3).- Fowler R. H, and F.A Guggenbeim - *Statistical Thermodynamics* - Cambridge - London 1939.
- 4).- Barojas J., Galán M., Flores J., Blaistein E., Monsivais G. - *Termodinámica de Sistemas Cuánticos Pequeños - Mecánica Estadística Numérica. Reporte interno UAM - Iztapalapa (1978).*
- 5).- I. M. Sóbol - *Método de Monte Carlo* - Editorial MIR *Lecciones populares de Matemáticas.*
- 6).- J. Barojas, F. Cervantes - *Termodinámica de un Sistema Ferromagnético* - -- (por publicarse).

CAPITULO IV.- DISCUSION DE RESULTADOS NUMERICOS.

IV.1).- INTRODUCCION:

A través del método de Cálculo Combinatorial (MCC) es posible determinar el comportamiento del calor específico a volumen constante $C_v(T)$, en función de la temperatura. Las propiedades termodinámicas de los polvos metálicos se evalúan a través de diferentes algoritmos, considerados en el capítulo precedente y en la referencia (2), por medio de los cuales es posible conocer los estados accesibles del sistema y por tanto sus propiedades termodinámicas. Antes de discutir los resultados se analiza el comportamiento límite de las curvas de calor específico para un conjunto de dos y tres niveles de energía con distinta degeneración (IV.2), esta contribución al calor específico es conocida en la literatura como anomalía Schottky. En la Sección (IV.3) se discuten los resultados obtenidos a través del método de simulación numérica para partículas rectangulares con y sin degeneración; así también como para arreglos cuadrados donde la degeneración presente es máxima. La sección (IV.4) presenta las principales conclusiones así como una breve discusión de posibles extensiones del presente trabajo.

IV.2).- ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO LIMITE DEL CALOR ESPECIFICO:

En un sólido las contribuciones usuales al calor específico C_v se deben a la vibración de la red y a los electrones de conducción. En el presente trabajo estamos interesados en analizar el comportamiento de C_v a bajas temperaturas; en este caso la contribución al calor específico C_v debido a la red es despreciable en comparación a la contribución electrónica. Esta contribución corresponde a la variación del espaciamiento y la degeneración de los niveles de energía. -- Una discusión amplia de este tipo de contribuciones, conocida como anomalía Schottky, aparece en la referencia (1).

El primer tipo de anomalías descritas por Schottky se presenta cuando un grupo pequeño de niveles de energía está separado del resto del espectro de niveles. El sistema más simple es aquel en el cual aparecen dos niveles; la función de partición para tal tipo de sistemas está expresada por

$$Z = w_0 \exp(-\beta E_0) + w_1 \exp(-\beta E_1) \quad (4-1)$$

donde $\beta = 1/R_0 T$, con k_B la constante de Boltzman y T la temperatura. E_0 y E_1 corresponden a las energías del nivel inferior y superior respectivamente. Los factores de peso w_0 y w_1 indican la degeneración de cada nivel. Si definimos una temperatura característica como $\theta = \Delta E/R_0$, con $\Delta E = E_1 - E_0$ el calor específico se reduce a

$$C_v/R = \frac{w_1}{w_0} \frac{(\theta/T)^2 e^{-\theta/T}}{[1 + (w_1/w_0) e^{-\theta/T}]^2} \quad (4-2)$$

La constante $R = NR_0$ es la constante de los gases y toma el valor de 8.314 - - - J °K mole⁻¹. El calor específico de este tipo de sistemas crece rápidamente al incrementarse la temperatura, en la medida en que los niveles por encima del estado base empiecen a poblarse. A partir de esta temperatura en que la curva alcanza su valor máximo, decae gradualmente a cero una vez que a altas temperaturas todos los niveles tienen la misma probabilidad de estar poblados. En este caso la posición del máximo depende de la razón entre los factores de peso $A = w_1/w_0$. Para encontrar los valores de la temperatura correspondiente al máximo del calor específico derivamos su expresión con respecto a la temperatura e igualamos a ce ro; realizando esto último encontramos la siguiente ecuación

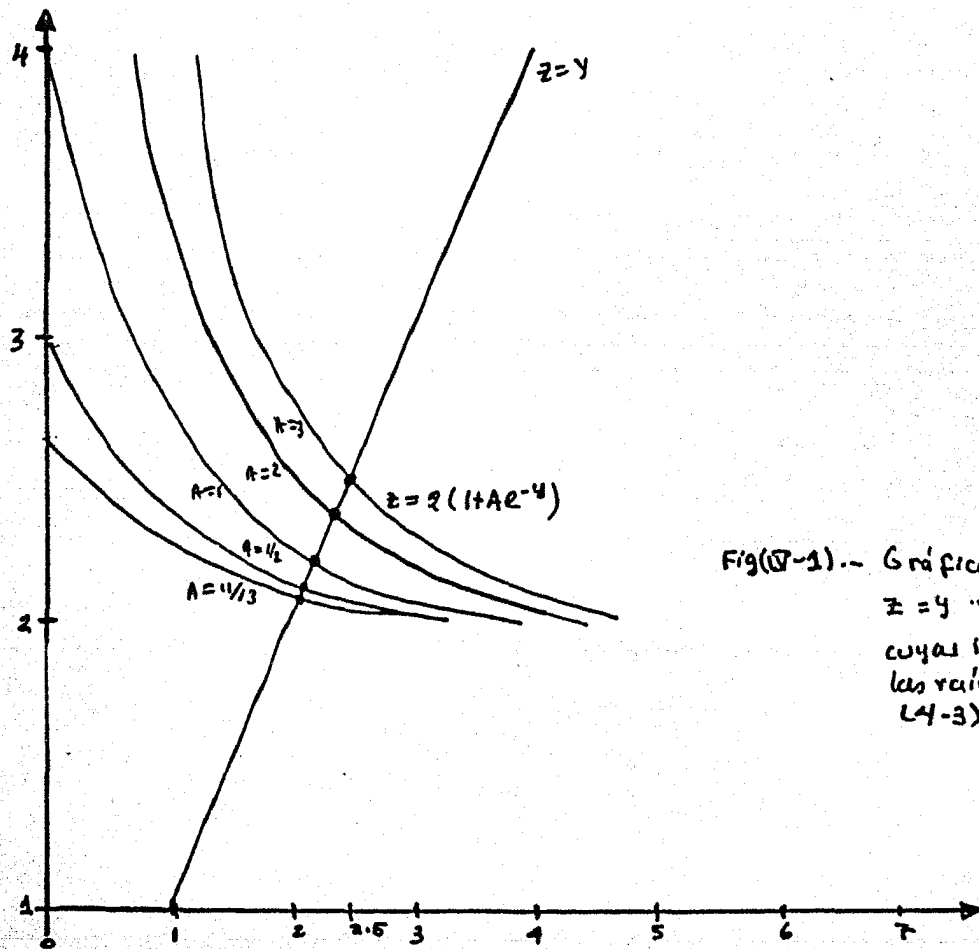
$$Y - 2(1 + A e^{-Y}) = 0 \quad (4-3)$$

donde $Y = \theta/T$. Las raíces de la ecuación (4-3) las encontramos en las intersecciones de la recta $Z=Y$ y la curva $Z = 2(1 + A e^{-Y})$ (fig. (IV-1)). A partir de la relación (4-3) observamos que el máximo cuando $w_1 = w_0$ ($A=1$) es alcanzado en - - - $T/\theta = 0.420$ y corresponde a $C_v/R = 0.442$; si $w_1 > w_0$, el máximo es alcanzado a tempe raturas inferiores y adquiere un valor mayor. Mientras que para $w_1 < w_0$ el máximo es menor y se alcanza a temperaturas más grandes. En la gráfica de la fig. - (IV-2) se muestran las curvas del calor específico $C_v(T/\theta)$ para diferentes valores de A .

A bajas temperaturas se observa que el calor específico a volumen cons tante tiene el comportamiento límite

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v/R \approx (w_1/w_0) (\theta/T)^2 e^{-\theta/T} \quad (4-4)$$

Este comportamiento límite no es exclusivo de un sistema de dos nive-- les sino que lo satisface todo sistema de partículas independientes cuantizadas.



Fig(IV-1).-- Gráfica de las ecuaciones $z = y$ y $z = 2(1 + Ae^{-y})$ cuyas intersecciones son las raíces de la relación (4-3)

Similarmente, a muy altas temperaturas el calor específico de toda curva - - - - - Schotcky varía como $(1/T)^2$ pero los coeficientes de esta función dependen del sistema particular en consideración, para el caso de dos niveles se obtiene que

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v/R \approx \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \left[\frac{w_1/w_0}{(1 + w_1/w_0)^2} \right] \quad (4-5)$$

Para sistemas de más de dos niveles los coeficientes de $(1/T)^2$ son funciones del espaciamiento relativo entre los niveles y de sus degeneraciones.

Si se añade un tercer nivel al sistema, la situación se vuelve mucho más complicada dado que además de variar la degeneración de los niveles, puede cambiar el espaciamiento relativo entre ellos. En este caso la función de partición puede expresarse como

$$Z = w_0 \exp(-\beta E_0) + w_1 \exp(-\beta E_1) + w_2 \exp(-\beta E_2) \quad (4-6)$$

Denotemos por ΔE la diferencia entre los valores extremos de nuestro sistema - - ($\Delta E = E_2 - E_0$) y consideremos a ΔE como constante. La posición del nivel intermedio puede variar de forma tal que el parámetro x exprese la posición relativa de éste nivel (E_1) resultando

$$x = (E_1 - E_0) / (E_2 - E_0) \quad (4-7)$$

La temperatura reducida en este caso la definimos como $\Delta E/k_B = \phi$. En la fig. (4-3) se describe esquemáticamente esta situación física.

En éste caso la expresión para el calor específico viene expresada --- por

$$C_v/R = \left(\frac{\phi}{T}\right)^2 A \frac{x^2 e^{-\phi x/T} + (B/A) e^{-\phi/T} + B(1-x)^2 e^{-\phi(1+x)/T}}{[1 + A e^{-\phi x/T} + B e^{-\phi/T}]^2} \quad (4-8)$$

donde $A = w_1/w_0$ y $B = w_2/w_0$

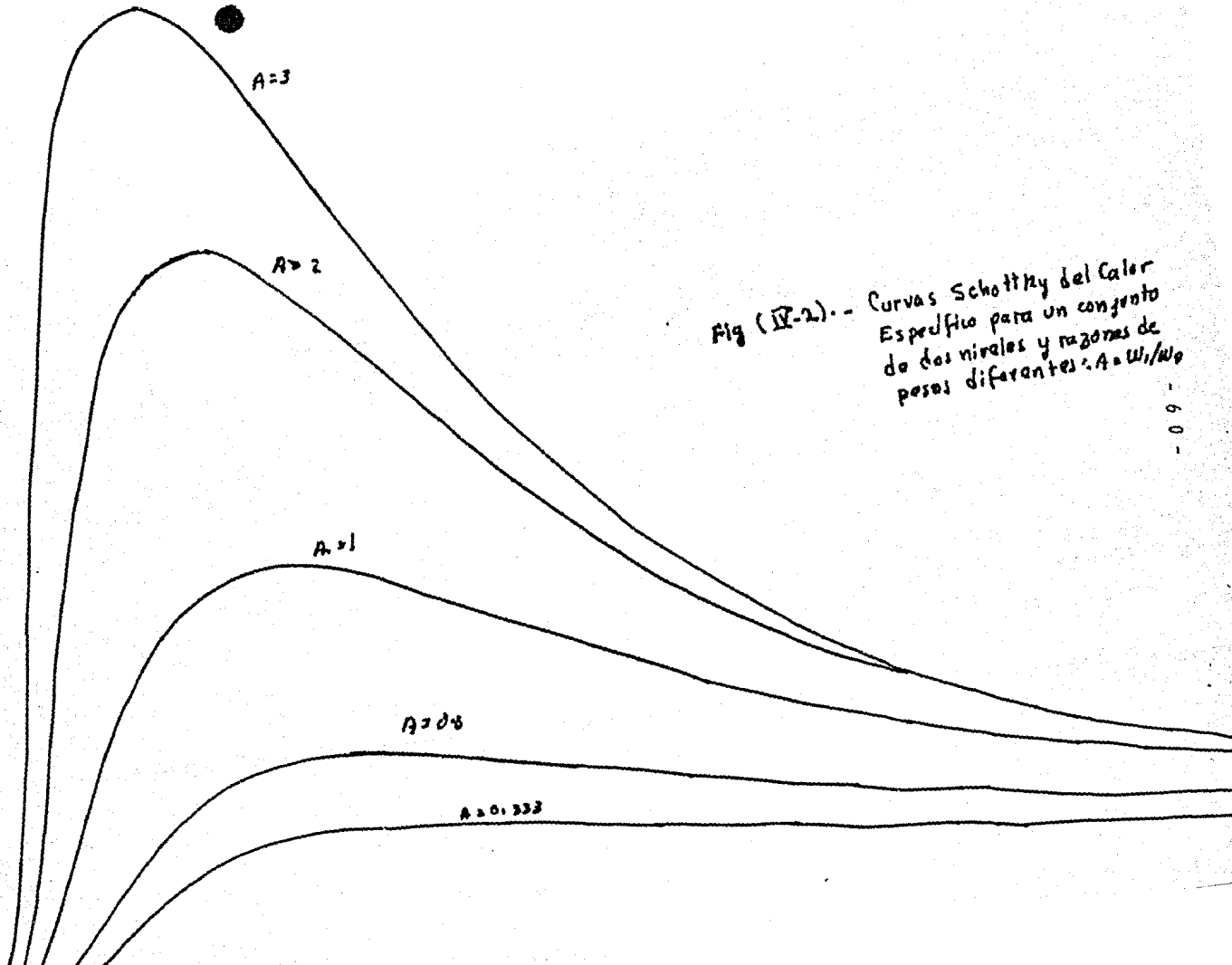


Fig (II-2). - Curvas Schottky del Calor Especifico para un conjunto de dos niveles y razones de pesos diferentes: $A = w_1/w_0$

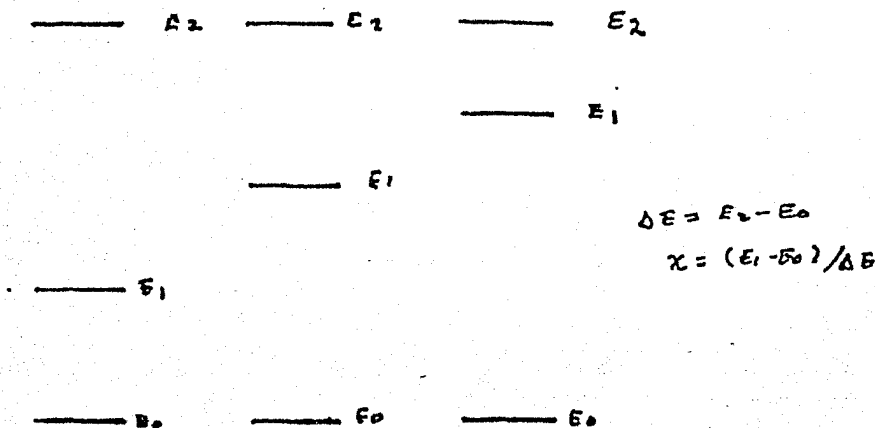
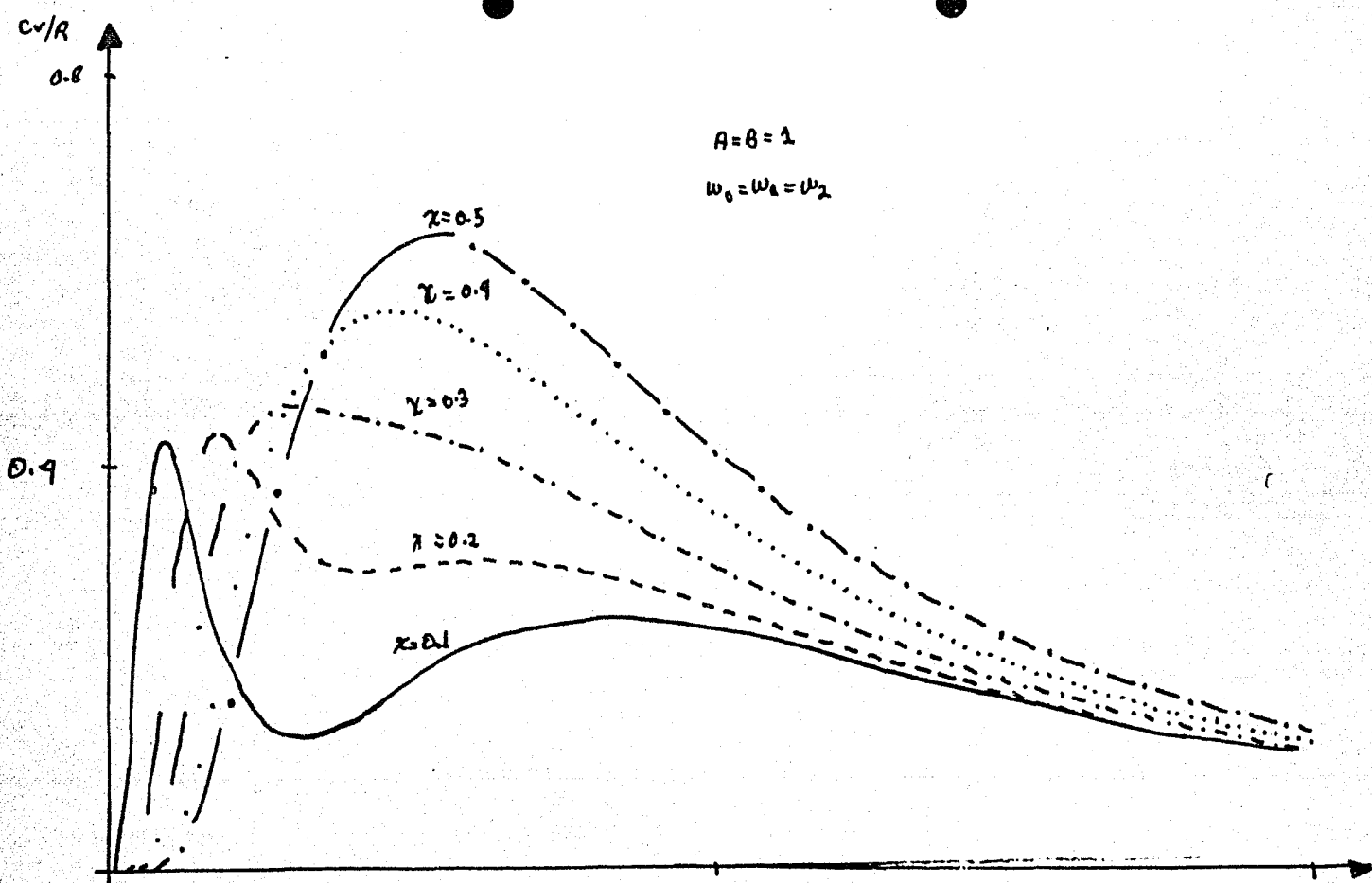


Fig. (4-3).- Disposición de los niveles de energía para el caso de un sistema constituido por tres niveles de energía.

Esta relación (4-8) se reduce a (4-2) en el límite en que x tiende a cero ($A \rightarrow 0$), lo cual corresponde a la expresión (4-2) del calor específico para un sistema de dos niveles de energía. En la fig. (4-4) se muestra el comportamiento del calor específico C_v/R (4-8) para el caso $A=B=1$. En este caso el comportamiento límite a bajas temperaturas viene expresado por la relación (4-4) y el límite a altas temperaturas resulta ser

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v/R \approx (\phi/T)^2 \left[\frac{A x^2 + B + AB(1-x)^2}{(1+A+B)^2} \right] \quad (4-9)$$

Lo anterior verifica que a muy altas temperaturas el calor específico de toda curva Schottky varía como $(1/T)^2$ pero los coeficientes de esta ecuación (4-9) son obviamente diferentes a los que aparecen en la relación (4-5). En la misma fig. (4-4) se puede observar que para valores de $x < 0.3$ las curvas del calor específico C_v muestran dos máximos, la presencia de los cuales se debe esencialmente a la existencia de una brecha en el espectro (fig. (4-3)). Mientras que para valores de $x > 0.3$ las curvas obtenidas son similares a las curvas Schottky para un sistema compuesto de dos niveles. Esto se debe principalmente a que la bre-



$A=B=1$
 $\omega_0 = \omega_1 = \omega_2$

Fig 17-9). Curvas Schottky del calor específico para un conjunto de 3 niveles con peso $A:B=1$ y diferentes valores de $\gamma = (E_1 - E_0)/(E_2 - E_0)$.

cha es muy grande, confundiendo de esta manera los dos niveles más energéticos.

Es evidente que el comportamiento de C_v será diferente cuando se tomen valores diferentes de la degeneración; sin embargo se preservará el comportamiento límite a altas y bajas temperaturas. A altas temperaturas la forma de la curva dependerá de los coeficientes A y B y del espaciamiento relativo X entre niveles. Las gráficas que aparecen en las figs. (IV-6)-(IV-8) muestran el comportamiento del calor específico C_v para valores distintos de los coeficientes A y B .

En el caso $A > B$ ilustrado en la fig. (IV-6), el comportamiento de C_v es similar al descrito anteriormente cuando $A = B$, con la salvedad de que el segundo máximo es apenas perceptible aún para valores de $X = 0.1$, desapareciendo para valores mayores a esta X . Esto se debe esencialmente a que la degeneración del primer nivel de energía es menor que la de los subsiguientes niveles; un ejemplo de este tipo de distribución de niveles aparece en la fig. (IV-5a y IV-5b).

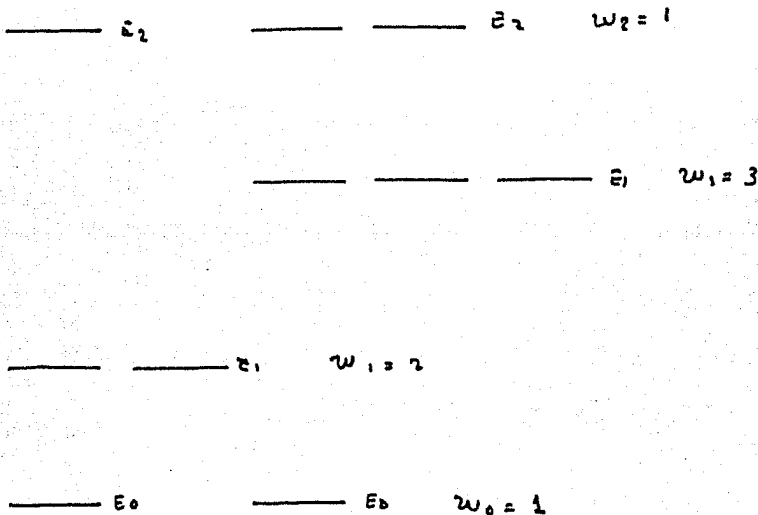


Fig. V-5). - Distribución de los niveles de energía, para el caso $A > B$ cuando la degeneración del nivel intermedio es el doble (a) y cuando es triple (b).

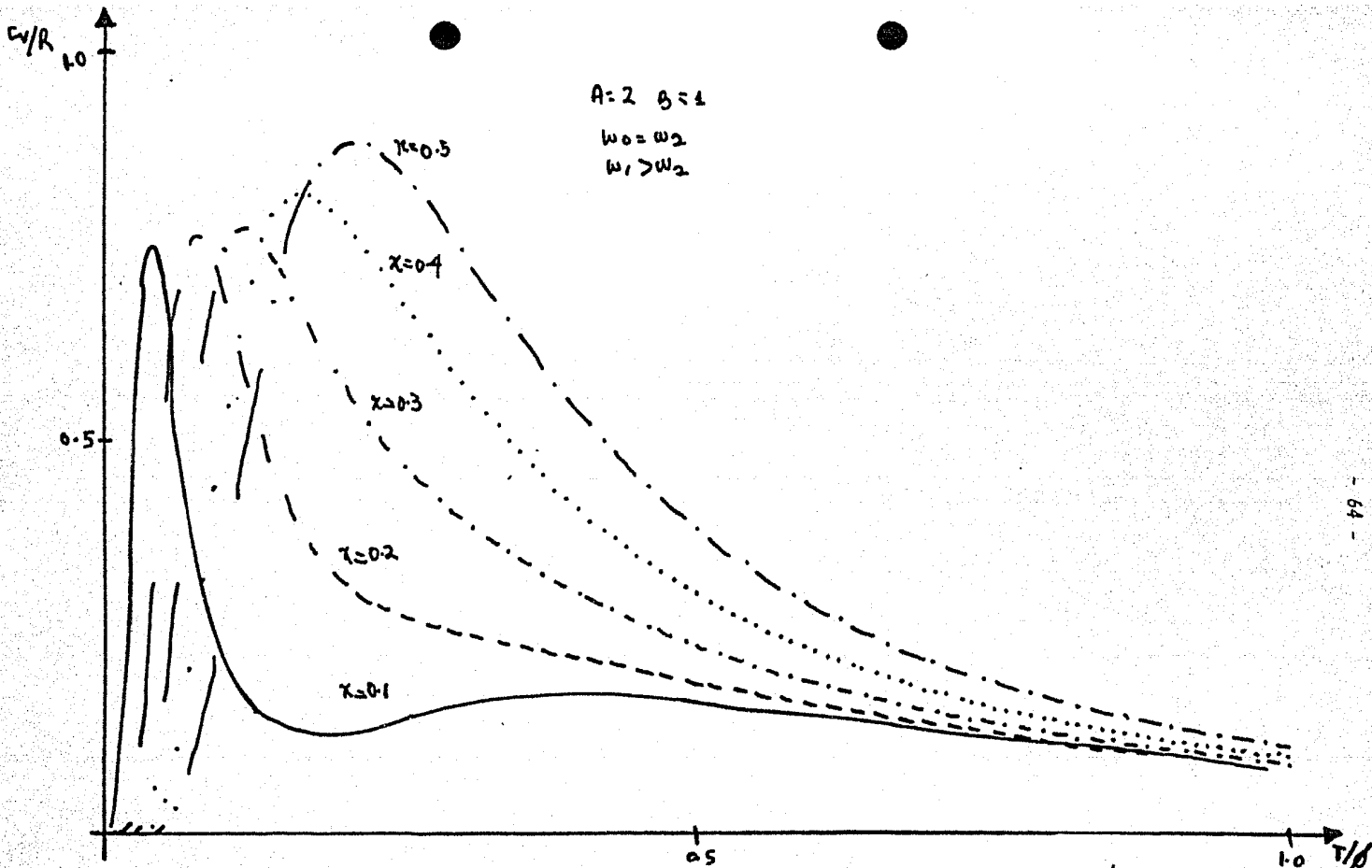


Fig. 6) -- Curvas Schottky de calor específico para un conjunto de tres niveles con pesos $A > B$. χ es el espaciamiento entre niveles.

El efecto contrario se puede apreciar en la gráfica que aparece en la fig. (IV-8) donde el segundo máximo en la curva del calor específico C_v es muy grande. Esto se debe al hecho de que el efecto de la brecha se hace muy evidente en este caso. Tan apreciable es tal efecto que aún para valores mayores de $X = 0.3$ el primer máximo desaparece; un ejemplo de este tipo de arreglos en los niveles de energía se muestra en la fig. (IV-7).

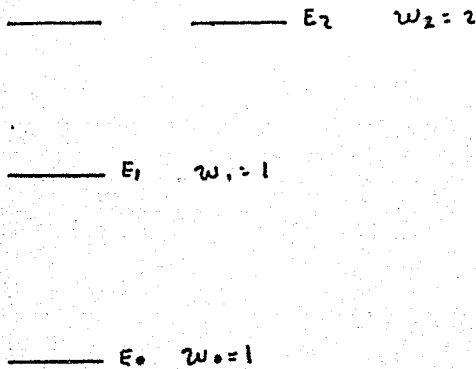


Fig. (IV-7).- Distribución de los niveles de energía, para el caso $B > A$

El análisis previo de la contribución a C_v en la anomalía Schottky conduce a los resultados siguientes:

- i) El comportamiento del calor específico para un conjunto mayor de dos niveles y con diversas degeneraciones será similar al correspondiente al de dos niveles, variando la posición, intensidad y número de máximos.
- ii) Los casos límites siguen el comportamiento del calor específico para altas y bajas temperaturas cuando se tienen sólo dos niveles

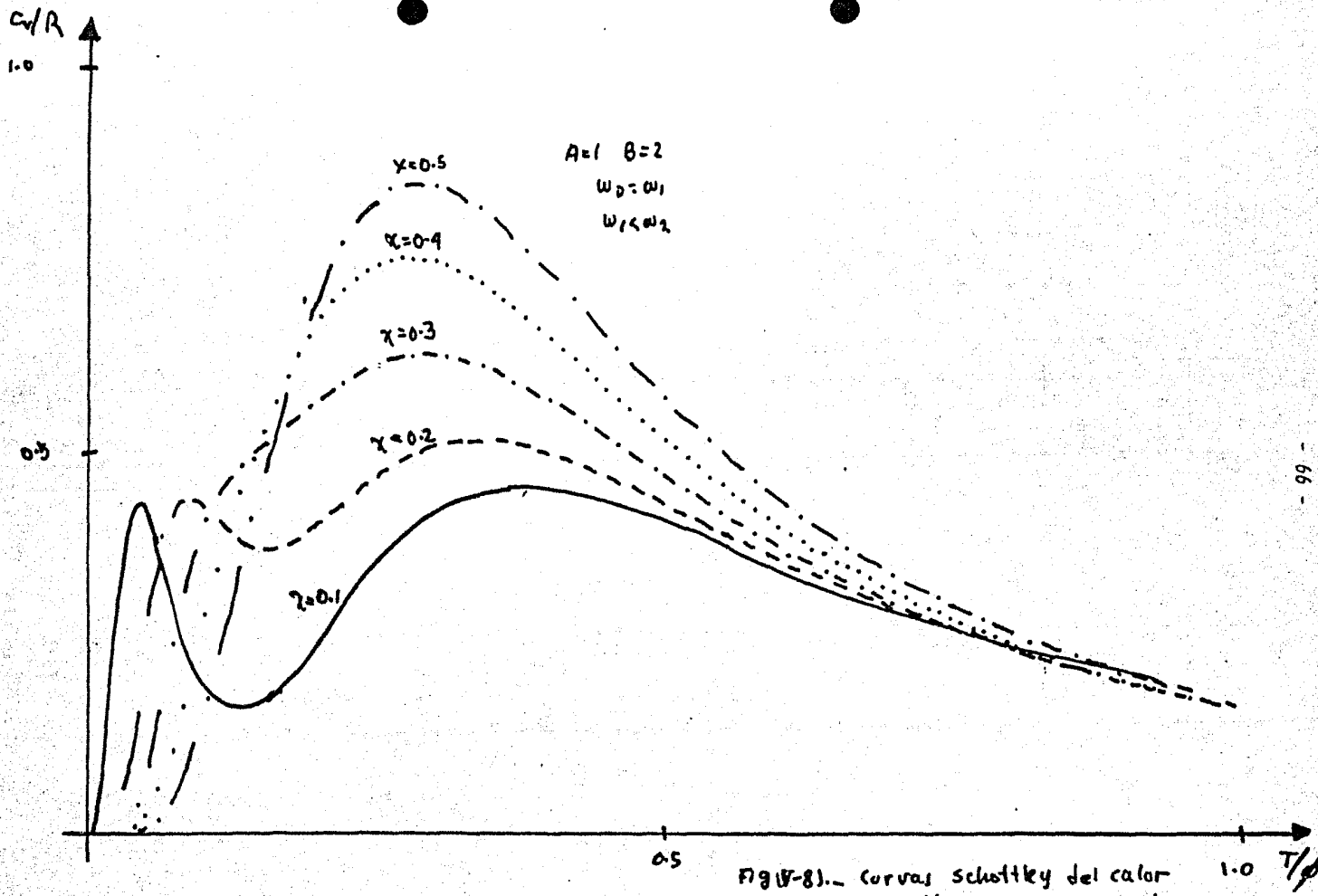


FIG. 8).— Curvas Schottky del calor específico para un conjunto de tres niveles, con pesos $A < B$, y χ el espaciamiento relativo de los niveles.

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v/R \approx (\phi/T)^2 e^{-\phi/T}$$

(4-10a)

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_v/R \approx (\phi/T)^2 [\text{coeficientes}]$$

(4-10b)

donde los coeficientes en el límite de altas temperaturas dependen del espaciamiento relativo entre los niveles y sus degeneraciones. Por lo tanto, en el estudio del calor específico que haremos a -- continuación usando como espectros los calculados en la sección -- (II-4), esperamos un comportamiento similar al que aparece en la -- anomalía Schottky.

IV-3).- ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL CALOR ESPECIFICO PARA LOS DIFERENTES TI-- POS DE ORBITALES.

En la sección (III.3) se ha descrito a grandes rasgos el algoritmo utilizado en el (MCC) para el cálculo de las propiedades termodinámicas y en la sección anterior se ha estudiado el comportamiento límite del calor específico a volumen constante, para un sistema con un número pequeño de niveles y con degeneraciones diversas. En las siguientes secciones se muestran los resultados numéricos para los diferentes orbitales estudiados bajo la aproximación de amarre fuerte (II-4).

Dado el criterio de banda de excitación establecido en la sección -- (III-3), se establece que la probabilidad de que los electrones puedan encontrar se en otros estados diferentes al estado base viene dada por la expresión

$$S = e^{-\beta \Delta E} \quad (4-11)$$

donde $S = 10^p$ con p la precisión requerida en nuestros cálculos; $\Delta E = (E_f)_i - (E_f)_i$ y $E = 2J E_K$ siendo J la integral de intercambio. De esta manera, la relación -- precedente (4-11) se reduce a

$$\Delta E = \theta \times p \times \ln 10 \quad (4-12)$$

donde $\theta = kT/2J$, es la temperatura reducida. Nótese que la expresión para E_K --

depende del tipo de orbital en estudio. A continuación realizamos un estudio de curvas del calor específico C_v para los diferentes tipos de orbitales estudiados anteriormente, siendo más detallado el estudio para el caso del orbital S cuya relativa simplicidad nos permite una mejor ilustración del método de cálculo así - como una mejor descripción de diferentes comportamientos y dependencias del calor específico.

a).- ORBITALES S

Para el caso del orbital S (simetría esférica) la expresión para el espectro de energías viene dada por la relación (2-25a); para una red cúbica sim-ple bidimensional como la de la fig. (IV-9), al hacer coincidir el origen de energías con el valor $(E'_0 - \alpha)$ la relación (2-25a) se reduce a:

$$E = 2JE_K = -2J(\cos k_x a_0 + \cos k_y a_0) \quad (4-13a)$$

donde $K_{x,y} = \frac{n_{x,y}\pi}{N_{x,y}a_0}$ con $n_{x,y} = 1, \dots, N_{x,y}$ (4-13b)

con a_0 el parámetro de la red.

En el (MCC) (2) y usando el criterio de la banda de excitación establecido por la condición (4-12), se varía la temperatura y se obtienen los estados accesibles del sistema y por lo tanto sus propiedades termodinámicas como el calor específico a volumen constante C_v , en función de la temperatura escalada \mathcal{T} . A continuación describimos algunos aspectos característicos del método y de los resultados:

i).- ILUSTRACION DE LA VARIACION CON LA TEMPERATURA DE LAS DISTINTAS - VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL CALCULO DEL CALOR ESPECIFICO.

En la tabla I se muestran los valores obtenidos del calor específico $C_v(T)$ para un arreglo de $13 \times 22 = 286$ partículas, indicándose - la temperatura absoluta T , la temperatura reducida Θ y la temperatura escalada \mathcal{T} definida como

$$\mathcal{T} = kT/\bar{\epsilon} \quad (4-14)$$

siendo $\bar{\epsilon}$ el espaciamiento promedio entre los niveles del espectro generado por -

(4-13a). Asimismo se muestra el número de niveles superiores N_s e inferiores N_x al de Fermi y por tanto el número total de niveles $N = N_x + N_s + N_{MF}$ (con N_{MF} - el número de niveles correspondientes a la energía de Fermi) excitables dentro de la banda considerados para el cálculo de C_V para la precisión p - escogida. ΔE_{F+1} y ΔE_{F-1} representan el espaciamiento de los niveles inmediatos al de Fermi; $\Delta E_{F+1} = |E_F - E_{F+1}|$ y $\Delta E_{F-1} = |E_F - E_{F-1}|$. En la fig. (IV-10) se muestra el comportamiento del calor específico en función de la temperatura escalada $C_V(T)/R$ con $R = Nk_B$ para el mismo.

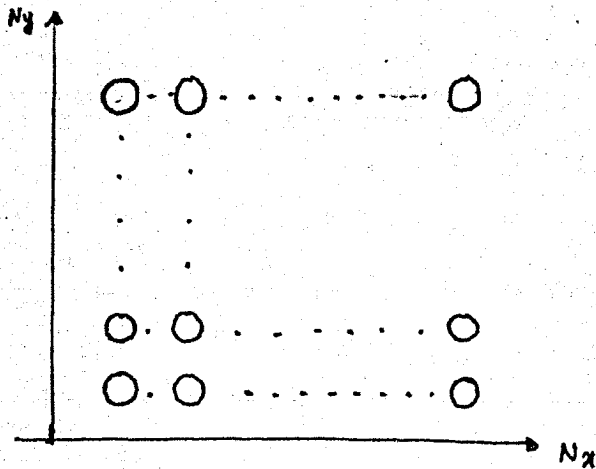


Fig. (IV-9).- Arreglo bidimensional de un Polvo Metálico de $N = N_x \times N_y$ partículas.

En este caso se tomó a la integral de intercambio J como $J = 1.5eV$ y a la precisión $P = 8^{(*)}$ se puede observar a partir de la tabla I que el valor máximo a $C_V(T)/R = 1.318$ y las temperaturas respectivas $T = 0.070$, $T(^{\circ}K) = 11.29^{\circ}K$ -

(*) Este valor de la precisión se encontro ser el adecuado, la explicación referente a esto aparece en la referencia (1).

| $\eta (\times 10^{-3})$ | T (OK) | $\theta (\times 10^{-5})$ | N_3 | N_2 | N | ρ | $C_v(T)$ |
|-------------------------|--------|---------------------------|-------|-------|---|--------|----------|
| 1 | 0.16 | 0.46 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 |
| 5 | 0.81 | 2.32 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| 10 | 1.61 | 4.63 | 1 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| 15 | 2.42 | 6.95 | 1 | 0 | 2 | 2 | 0.00145 |
| 20 | 3.22 | 9.26 | 1 | 0 | 2 | 2 | 0.02142 |
| 25 | 4.03 | 11.58 | 1 | 0 | 2 | 2 | 0.09693 |
| 30 | 4.84 | 13.89 | 1 | 1 | 4 | 4 | 0.24666 |
| 35 | 5.64 | 16.21 | 1 | 1 | 4 | 4 | 0.45336 |
| 40 | 6.45 | 18.52 | 1 | 1 | 4 | 4 | 0.68086 |
| 45 | 7.26 | 20.84 | 1 | 1 | 4 | 4 | 0.9392 |
| 50 | 8.06 | 23.16 | 1 | 1 | 4 | 4 | 1.0689 |
| 55 | 8.87 | 25.48 | 1 | 1 | 4 | 4 | 1.1967 |
| 60 | 9.67 | 27.79 | 1 | 1 | 4 | 4 | 1.2747 |
| 65 | 10.48 | 30.11 | 1 | 1 | 4 | 4 | 1.3124 |
| 70 | 11.29 | 32.43 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.3182 |
| 75 | 12.09 | 34.74 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.3013 |
| 80 | 12.71 | 37.05 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.2698 |
| 85 | 14.47 | 39.37 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.2307 |
| 90 | 15.32 | 41.69 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.1925 |
| 95 | 16.12 | 44.00 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.1492 |
| 100 | 16.93 | 46.32 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.1041 |
| 105 | 17.93 | 48.64 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.0669 |
| 110 | 17.79 | 50.96 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.0329 |
| 115 | 18.54 | 53.27 | 1 | 2 | 4 | 6 | 1.0053 |
| 120 | 19.25 | 55.58 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0.9809 |
| 125 | 20.15 | 57.90 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0.9438 |
| 130 | 20.96 | 60.22 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0.9303 |
| 135 | 21.72 | 62.53 | 1 | 2 | 4 | 6 | 0.9198 |
| 140 | 22.52 | 64.85 | 2 | 2 | 5 | 6 | 0.9112 |
| 145 | 23.32 | 67.17 | 2 | 2 | 5 | 6 | 0.9110 |
| 150 | 24.19 | 69.49 | 2 | 2 | 5 | 6 | 0.9058 |

TABLA I. - Características del calor específico,
 para un arreglo rectangular de $E_{13}, 223$
 (286 partículas) donde $T = 1.5 eV$, $\bar{s} = 0.0139$
 $\Delta E_{F+1} = 0.000907234$ $\Delta E_{F-1} = 0.00237472$.

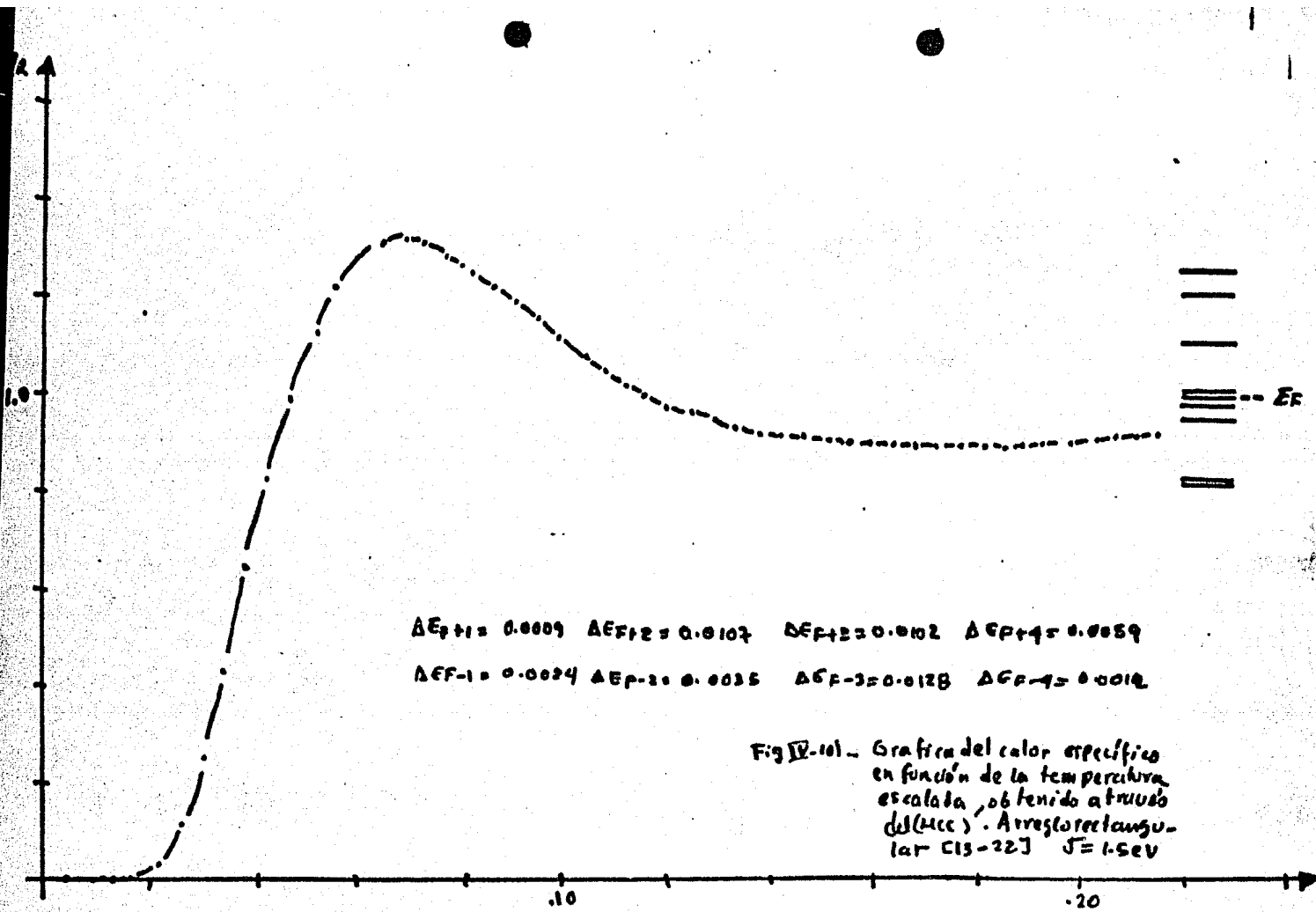


Fig IV-101 - Gráfica del calor específico en función de la temperatura escalada, obtenido a través del (MCC). Arreglo rectangular [13-22] $J = 1.5 eV$

y $\Theta = 32 \times 10^{-5}$. El espaciamiento promedio a lo largo de todo el espectro es de $\bar{\xi} = 0.0139$.

En la fig. (IV-10) además de la curva $Cv(\mathbb{T})$ se añade el espectro de energías alrededor del nivel de Fermi, mostrándose los espaciamientos adyacentes. Observamos que el comportamiento del calor específico a volumen constante - $Cv(\mathbb{T})/R$ se asemeja a una curva Schttky. Por lo tanto el comportamiento límite a muy bajas temperaturas será el descrito por la relación (4-10a) y salvo el coeficiente a muy altas temperaturas el comportamiento será como en (4-10b).

ii).- DEPENDENCIA DE LA FORMA DEL ARREGLO BIDIMENSIONAL.

En el análisis del comportamiento del calor específico Cv/R a través de la aproximación de amarre fuerte la forma de partículas metálicas es esencial. Para nuestro modelo, se pueden tener los siguientes casos.

- 1) Partículas rectangulares sin degeneración.
- 2) Partículas rectangulares con degeneración.
- 3) Partículas de forma cuadrada donde la degeneración presente es máxima.

Para el caso de partículas rectangulares sin degeneración N_x y N_y son números primos entre sí, no sucediendo así para las partículas rectangulares donde aparece la degeneración. Para el caso de partículas cuadradas $N_x = N_y$ la degeneración presente es máxima (*).

En la fig. (IV-11) aparecen tres curvas del calor específico a volumen constante Cv en función de la temperatura escalada \mathbb{T} . Como puede observarse se escogieron tres tipos de sistemas donde el espaciamiento promedio a través del espectro correspondiente a cada polvo es similar; en este caso $\bar{\xi} = 0.0109$. Las partículas que presentan este tipo de comportamiento, mostrado por la fig. (IV-11) tienen las características siguientes:

(*) Un análisis detallado del estudio de las familias de polvos metálicos, referente a la degeneración aparece en la referencia (1).

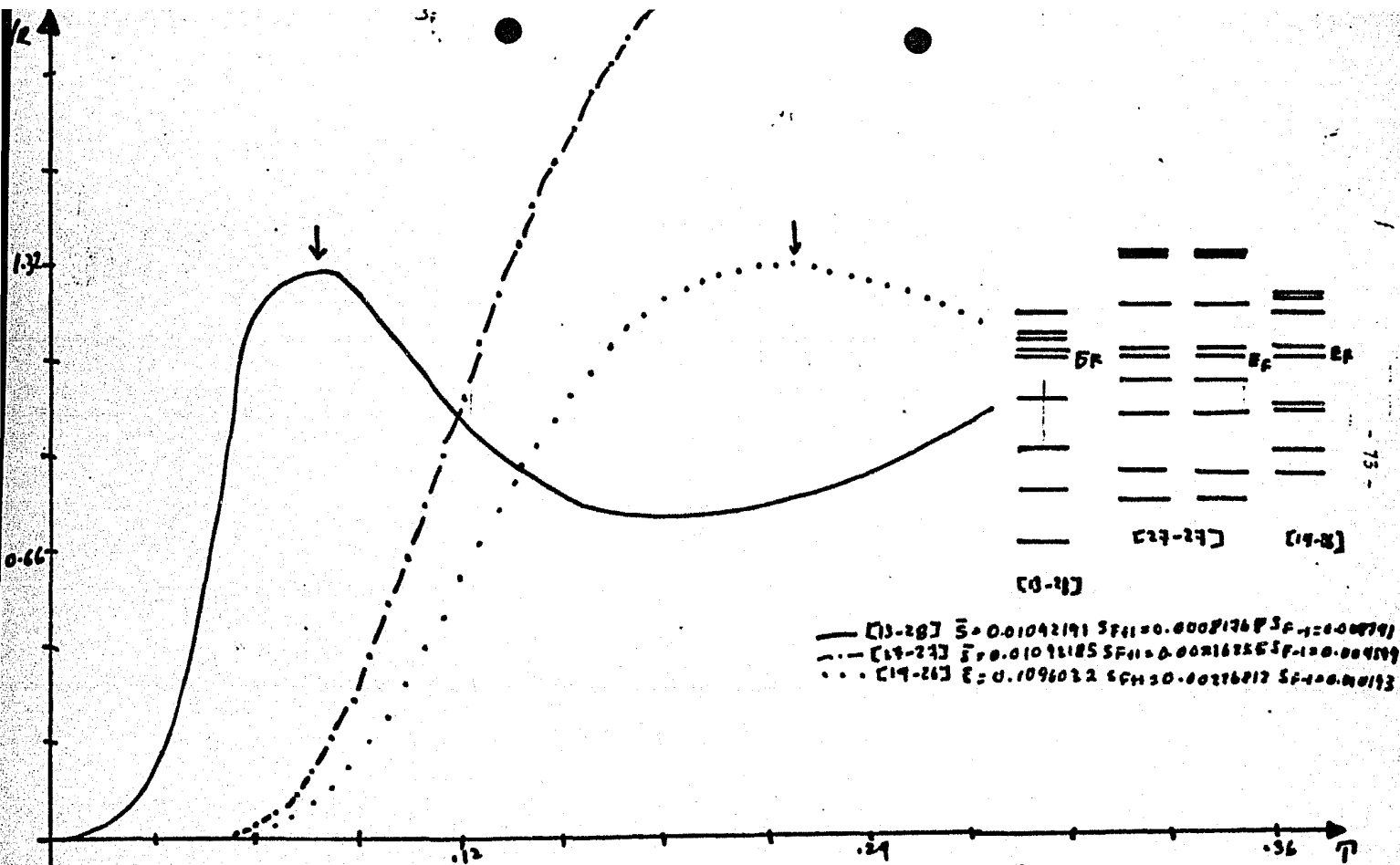


Fig. IV-11) - Gráficas del calor específico en función de la temperatura
 — rectangular sin dog.
 ... rectangular con dog.
 -.- cuadrados. dog mín.

POLVOS METALICOS

1).- Arreglo rectangular - sin degeneración

$$N_x = 13 \quad N_y = 28 \quad p = 364$$

la energía de Fermi $E_F = 0.09821$

y los espaciamientos alrededor de la energía de Fermi

$$\Delta E_{F+1} = 0.000817$$

$$\Delta E_{F-1} = 0.008741$$

2).- Arreglo rectangular - con degeneración

$$N_x = 14 \quad N_y = 26 \quad p = 364$$

la energía de Fermi $E_F = 0.089471$

y-los espaciamientos vecinos al de Fermi

$$\Delta E_{F+1} = 0.002268$$

$$\Delta E_{F-1} = 0.010930$$

NOTA: Existe degeneración en el espectro pero esta no se observa en este caso en el primer conjunto de niveles que aparecen en la banda de excitación esto es, en los niveles vecinos a la energía de Fermi que contribuyen a C_v para las temperaturas calculadas. Sin embargo la aparición de estados degenerados aunque sea en niveles muy alejados del de Fermi si modifica sustancialmente los espaciamientos de los niveles comprendidos en la banda de excitación.

3).- Arreglo cuadrado - degeneración máxima

$$N_x = 27 \quad N_y = 27 \quad p = 729$$

La energía de Fermi $E_F = 0.058144$

y los espaciamientos alrededor del de Fermi

$$\Delta E_{F+1} = 0.002268$$

$$\Delta E_{F-1} = 0.010930$$

NOTA: La degeneración es de orden de dos en los niveles de energía en la región de la banda de excitación próxima a la energía de Fermi.

Uno de los primeros resultados que pueden extraerse de las curvas precedentes es que el comportamiento cualitativo de $C_v(T)$ a bajas temperaturas no depende del número total de elementos (electrones) que constituyen al sistema -- (polvo metálico). Esto puede verse al analizar los dos arreglos rectangulares; -- si bien el número de elementos que constituyen al polvo es el mismo $p = 364$ y las dos curvas de $C_v(T)$ crecen exponencialmente a bajas temperaturas, la curva para el arreglo rectangular sin degeneración crece más rápidamente y en una región de temperaturas menor que para el arreglo rectangular con degeneración, alcanzando esta curva un valor máximo sensiblemente igual al del arreglo sin degeneración, -- pero para temperaturas mucho mayores. La región en donde se observa el comportamiento exponencial de C_v se ha indicado en la fig. (IV-11) mediante el símbolo (\leftrightarrow) , mientras que el máximo de C_v corresponde a una flecha (\downarrow). El comportamiento anterior se debe a que el espaciamiento entre el nivel de Fermi y su inmediato superior es mayor en aquellas partículas donde hay degeneración. No obstante las curvas rectangulares sin degeneración se saturan a más bajas temperaturas, mientras que las partículas cuadradas se saturan a temperaturas mayores.

iii) COMPORTAMIENTO DE LA DENSIDAD DE ESTADOS Y DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE ESPACIAMIENTOS.

En las figuras (IV-12) y (IV-13) se muestra la densidad de estados $\rho(\epsilon_i)$ para las partículas anteriormente mencionadas; observamos que en cada una de ellas existe una singularidad en la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi. Si bien el comportamiento de la densidad de estados para cada uno de ellas es similar; esta singularidad es más notable en los arreglos cuadrados -- fig. (IV-13). Las figuras (IV-14) y (IV-15) muestran la función de distribución de espaciamientos entre niveles $p(x)$ a lo largo del espectro para partículas rectangulares (IV-14a) y (IV-14b) y arreglos cuadrados (IV-15). La variable $\bar{x} = (\epsilon_{i+1} - \epsilon_i) / \bar{\epsilon}$ mide los espaciamientos entre niveles próximos vecinos, normalizados por el valor promedio de dichos espaciamientos.

Los histogramas de la distribución de espaciamientos son descritos por una función de distribución del tipo

$$p(x, w) = A x^w \exp(-B x^{w+1}) \quad (IV-15)$$

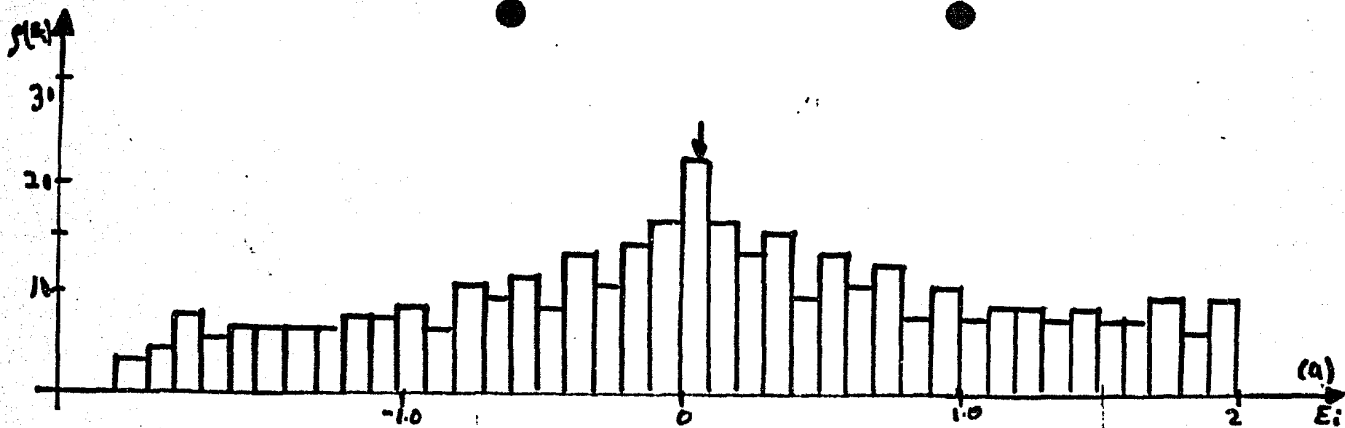
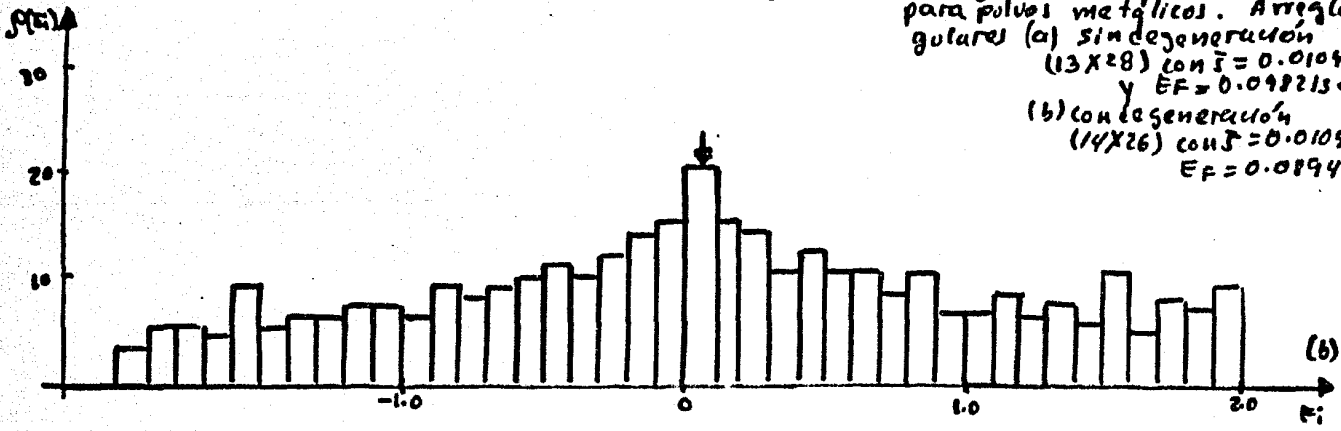


Fig. (12).-- Histograma de la densidad de estados para polvos metálicos. Arreglos rectangulares (a) sin degeneración
 (13X28) con $\bar{f} = 0.01042191$
 y $EF = 0.09221548$ (b)
 (b) con degeneración
 (14X26) con $\bar{f} = 0.01096032$
 $EF = 0.08947188$



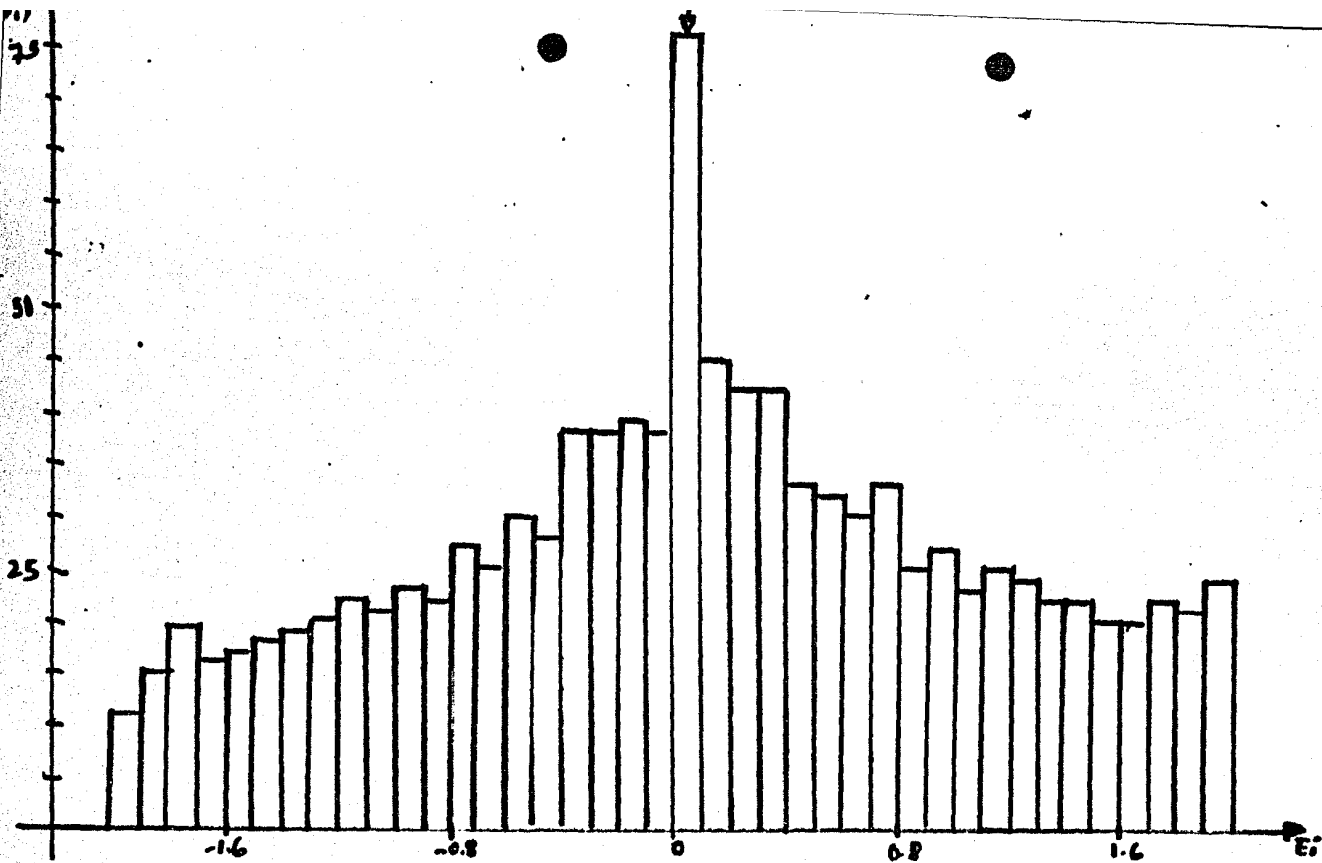


Fig. N-131.- Histograma de la densidad de estados para polvos metálicos. Arreglo cuadrado (27x27) máxima degeneración, con $\beta = 0.01092185$ y $EF = 0.05814482$.

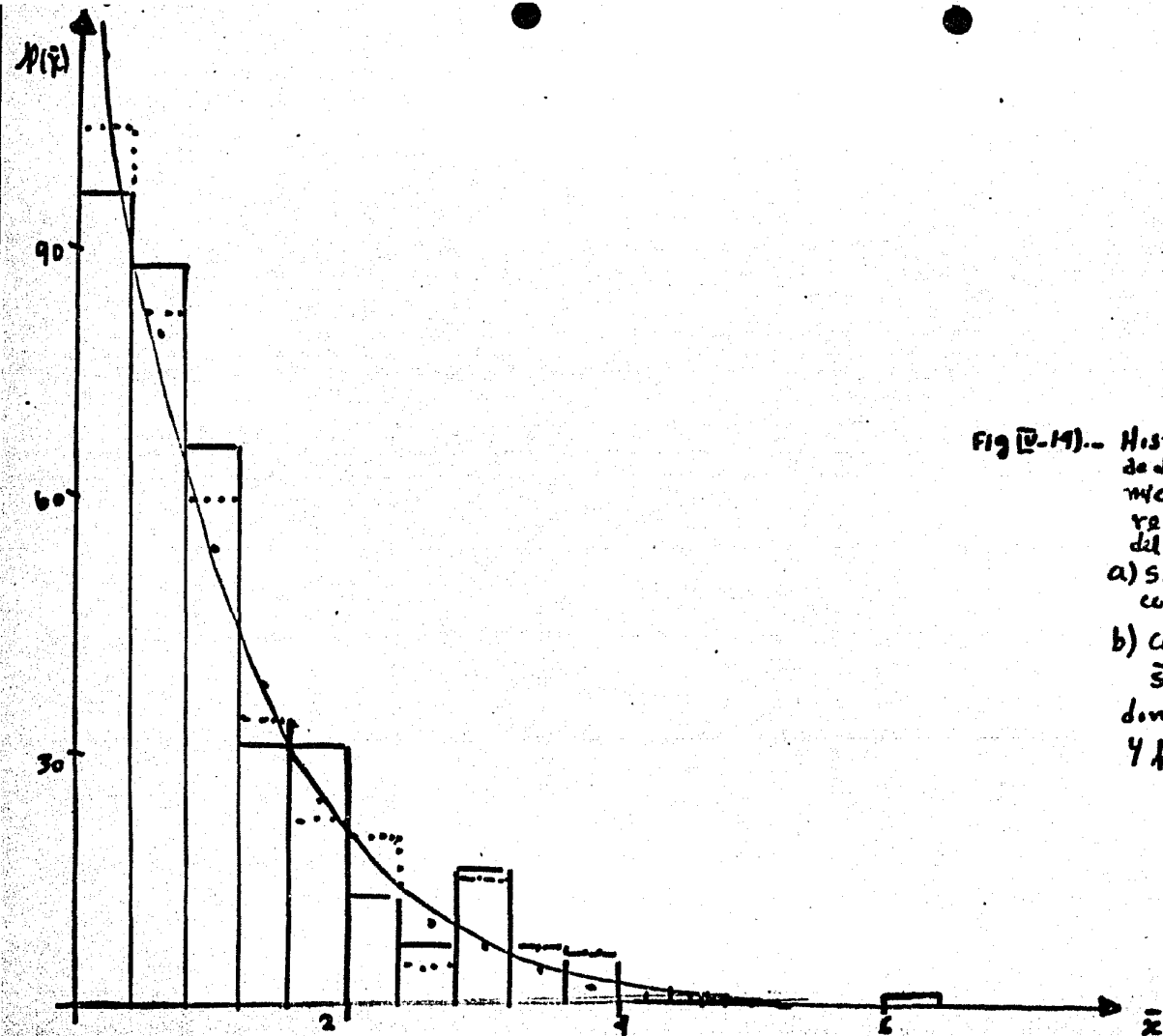


Fig (2-14).- Histograma de la función de distribución de espaciamientos para arreglos rectangulares a lo largo del espectro.

a) Sin degeneración (13x18)
 con $\bar{x} = 0.01092191$ ———

b) Con degeneración (14x18)
 $\bar{x} = 0.01096032$...

donde $\bar{x} = (\sum_{i=1}^n x_i) / n$
 y $p(x)$ es la frecuencia.

a través de un ajuste adecuado (3,4), donde A y B están expresadas por

$$A = (w+1)B \quad (4-16)$$

$$B = \left(\Gamma \left(\frac{w+2}{w+1} \right) \right)^{w+1} \quad (4-17)$$

Determinados valores del parámetro w reproducen distintas distribuciones; por ejemplo, para $w=0$ obtenemos la distribución de Poisson (repulsión cero-entre niveles), para $w=1$ tenemos la distribución de Wigner. Para los arreglos - en estudio se realizó un ajuste de los histogramas de los diferentes arreglos -- (figuras (IV-14a), (IV-14b) y (IV-15)), considerando que $w=0$; de forma tal que - la relación (4-15) se reduce a:

$$p(x)dx = ae^{-x}dx \quad (4-18)$$

en este caso "a" representa un factor de normalización (*); la prueba de la bondad de tal ajuste (4-18) se efectuó por medio de la distribución χ^2 (*); mostrándose los resultados en la tabla II.

| n | a | χ^2 | $P(\chi^2)$ |
|-----|--------|----------|-------------|
| 16 | 145.44 | 14.128 | 60% |
| 17 | 146.40 | 16.266 | 60% |
| 11 | 144.17 | 29.805 | 0.5% |

TABLA II.- Prueba de la bondad de la bondad del ajuste.

n = Número de grados de libertad.

a = Factor de Normalización.

χ^2 = Distribución. χ^2

$p(\chi^2)$ = Función de peso de χ^2

(*) Una discusión detallada en cuanto a la evaluación del parámetro "a" y la bondad del ajuste aparece en el apéndice (II).

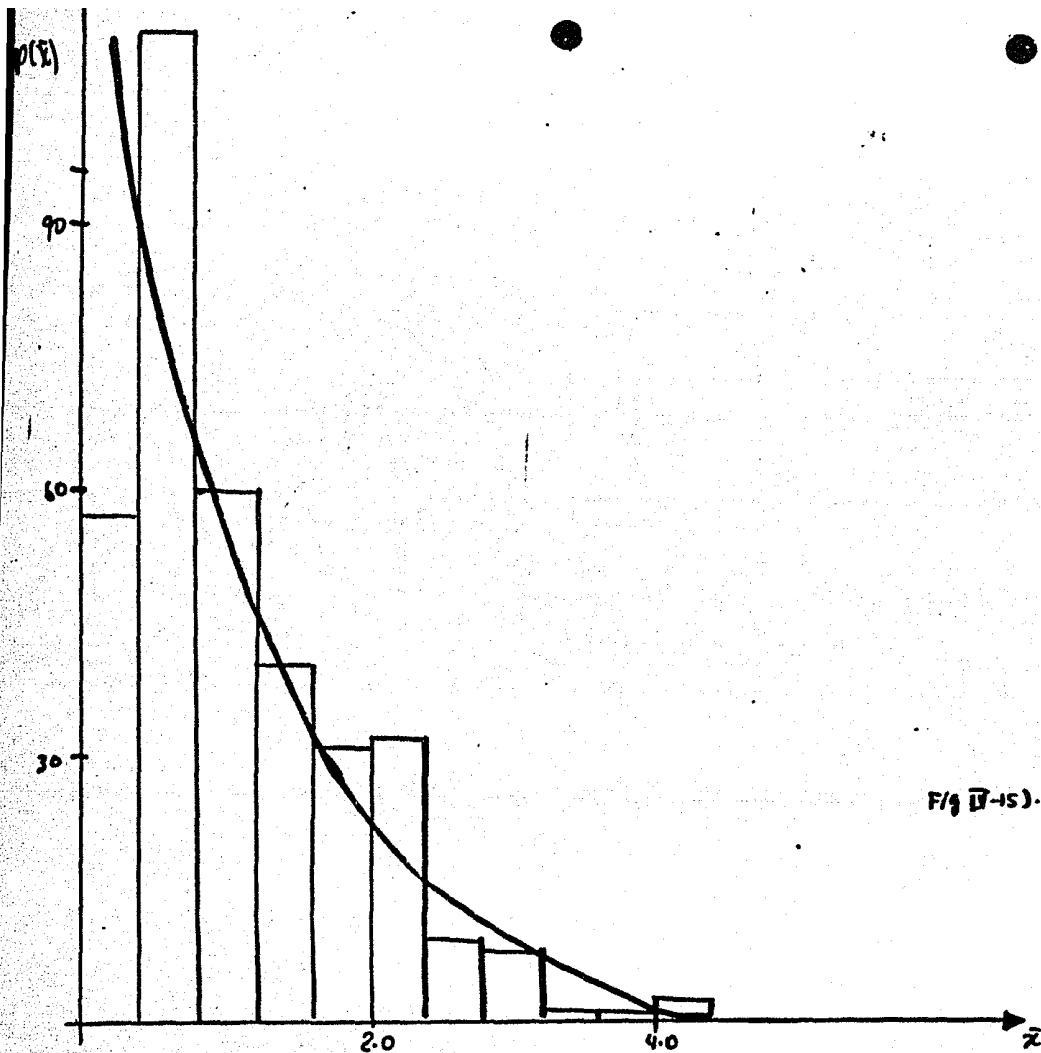


Fig. II-15).- Histograma de la función de distribución de espaciamiento a lo largo del espectro, para un arreglo cuadrado (27x27) con $n = 0.01092175$ y $\bar{x} = (E_{11} - E_1)/5$ y $p(x)$ la frecuencia.

Por medio de la tabla II observamos que las partículas rectangulares-- están descritas por una función de distribución de espaciamientos tipo Poisson (4-18) la cual aparece en las figuras (IV-14a) y (IV-14b); mientras que el ajuste correspondiente para arreglos cuadrados fue bastante malo, lo cual viene a -- mostrar la clara existencia de repulsión de niveles, esto es $w \neq 0$ o lo cual impli- ca que $p(x)$ tiende a cero cuando x tiende a cero.

iv).- EFFECTO DE LA DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PARTICULAS.

Dado que contamos con un conjunto determinado de partículas de-- diferente tamaño y cada uno con su correspondiente curva de ca-- lor específico, es necesario encontrar una función de peso w_i pa-- ra poder calcular el calor específico de un ensamble de estas par-- tículas. De esta manera el calor específico correspondiente al-- ensamble de este conjunto de partículas se calcula como

$$C_V(\mathcal{T}) = \sum_{i=1}^M w_i C_{Vi}(\mathcal{T}) \quad (4-19)$$

con $M = 38$ para los arreglos cuadrados, dado que escogimos arre-- glos de (13X13) hasta (50X50).

Es entonces necesario encontrar una función de distribución de tamaño-- de las partículas, la cual sería la función de peso w_i requerida para la determi-- nación del calor específico $C_V(\mathcal{T})$ correspondiente al ensamble. Este tipo de -- estudios han sido exhaustivamente realizados, en este caso se tomo como referen-- cia el artículo elaborado por C.G. Granquist, Buhrman, Loyw y Sievers (5), en -- donde se discute la técnica de producción y de medición de las partículas así co-- mo el tipo de curva que mejor ajusta la distribución de tamaños. No obstante -- que las partículas tienen una forma muy variada generalmente de pirámide trunca-- da, se les asigna una forma esférica cuyo diametro es denotado por x . En la re-- ferencia (5) se comparó un histograma experimental del tamaño de las partículas-- con una función de distribución log.-normal, donde el número de partículas -- por el intervalo del logaritmo del diametro $\Delta(\ln x)$ es $\Delta n = f_{\ln}(x) \Delta(\ln x)$. Es-- decir que la función de peso w_i corresponde a la distribución

$$f_{\ln}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x/\bar{x}_H)}{\ln \sigma_g}\right)^2\right] \quad (4-20)$$

donde \bar{x}_m denota el promedio estadístico del diámetro y σ_g la desviación geométrica estandar. En este artículo (4) se muestra que la función de distribución propuesta está en muy buena correspondencia con los datos experimentales, aún cuando existe discrepancia en la literatura respecto a si tal dependencia analítica es la más adecuada para todo tipo de tamaños y sistemas.

En la fig. (IV-16) se muestra el calor específico para ensambles cuyas partículas son rectangulares y cuadradas; haciéndose uso de la función de peso $w_i = f_{iN}$ (4-20). Se han aplicado dos criterios para definir el diámetro promedio; primero $\bar{x} = \sqrt{N_x N_y}$ y segundo a la media aritmética $\bar{x} = \frac{N_x + N_y}{2}$; las cuales coinciden para los arreglos cuadrados ($N_x = N_y$). El comportamiento del calor específico $Cv(\mathbb{T})/R$ es similar al de las curvas anteriormente analizadas. Observándose nuevamente que el calor específico crece más rápidamente y a más bajas temperaturas para los arreglos rectangulares que para los arreglos cuadrados. Es entonces necesario la función de distribución de los espaciamientos alrededor del nivel de Fermi correspondiente al ensamble para arreglos cuadrados y rectangulares.

Tomando a $\bar{x}_s = \frac{E_{F1} - E_F}{\xi}$ como el espaciamiento entre el nivel de Fermi y su inmediato superior, normalizado con respecto al espaciamiento promedio a lo largo de todo el ensamble, y utilizando el criterio de la χ^2 (apéndice II); observamos que para los arreglos rectangulares el ajuste de una función de distribución de Poisson (4-18) al histograma correspondiente, es bastante representativo; ya que $p(\chi^2)$ es del orden del 75%. Mientras que para los arreglos cuadrados $p(\chi^2)$ es del orden del 10%; si bien el nivel de significación para aceptar o rechazar una hipótesis es del 1% ó 5%; en este caso no podemos rechazar la hipótesis de la existencia de repulsión de niveles, esto es, que los arreglos cuadrados esten regidos por una distribución de espaciamientos del tipo (4-15) con $w > 0$. Debido a que en este caso la estadística fue muy pobre, a decir 38 espaciamientos; se espera que en cuanto se mejore $p(\chi^2)$ de crezca.

v). - DEPENDENCIA DE LA ESTRUCTURA DE LA RED.

A continuación elaboramos un análisis del comportamiento del calor específico $Cv(\mathbb{T})$ y de las propiedades estadísticas para polvos metálicos, con estructuras diferentes a la red cúbica simple (SC). El caso de la estructura de un cuerpo centrado en el cubo (BCC) y de un cubo -

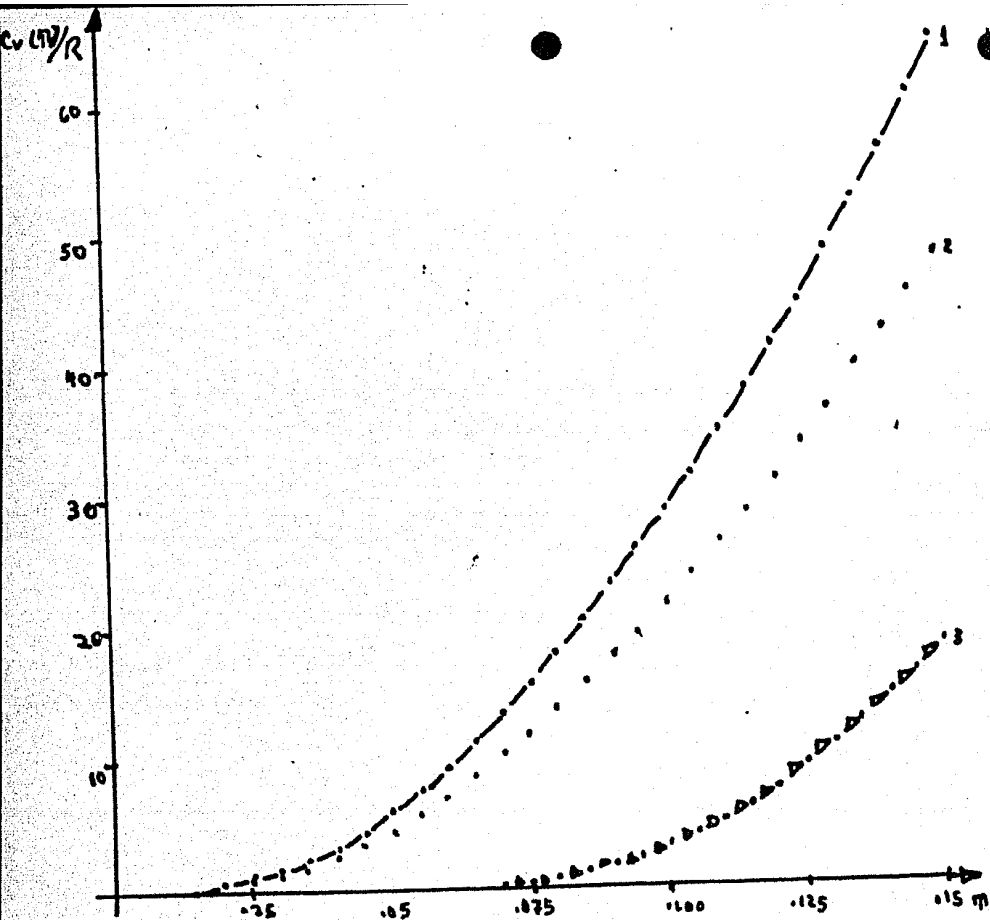


Fig (V-16) .- Graficas del calor específico correspondiente al ensamble, para partículas rectangulares (2 y 2), y cuadradas (3); cuya función de peso corresponde a la función $f(x)$ tomando como centro $x = \frac{U_x + U_y}{2}$

centrado en las caras (FCC) son de especial interés. Para un cubo centrado en el cuerpo (BCC) la relación para la energía (2-25b) se reduce para arreglos bidimensionales a la expresión

$$E = -\theta J \cos \frac{k_x a_0}{2} \cos \frac{k_y a_0}{2} \quad (4-21)$$

donde $k_{x,y} = \frac{n_{x,y} \pi}{N_{x,y}}$ con $n_{x,y} = 1, \dots, N_{x,y}$ (4-22)

Nuevamente mediante el método de cálculo combinatorial (MCC) se elaboraron los estados accesibles y se evaluó el calor específico $C_v(\pi)$, el cual se muestra en la fig. (4-17) para los arreglos:

rectangulares: $N_x = 13$ $N_y = 28$

$N_x = 14$ $N_y = 26$

cuadrado: $N_x = N_y = 27$

El comportamiento de $C_v(\pi)$ es similar al que aparece en el análisis del calor específico $C_v(\pi)$ para una red cúbica simple fig. (IV-II). Esto es, -- los argumentos anteriormente vertidos en el caso de una red cúbica simple son -- igualmente válidos para la estructura (BCC). Para mejor comparación en la fig. (IV-17) se muestran las correspondientes curvas para la red cúbica simple y el cubo centrado en el cuerpo, para arreglos idénticos. Se realizó nuevamente el estudio de las propiedades estadísticas de los polvos metálicos y de la función de distribución de espaciamientos a lo largo del espectro.

En los histogramas que muestran el comportamiento de la densidad de -- los estados (IV-18) y (IV-19) se observa que existe una singularidad en la densidad de estados, a energías mayores a la energía de Fermi, a diferencia de la red cúbica simple donde la singularidad aparece precisamente en el nivel de Fermi. -- Se observa igualmente que la simetría que aparece en la densidad de estados para la red cúbica simple se pierde totalmente para la red cúbica centrada en el cuerpo; sin embargo el pico es más pronunciado para los arreglos cuadrados, tal como sucede para una red cúbica simple (SC). Como en el caso anterior la diferencia entre los arreglos rectangulares estudiados es despreciable y por eso en la fig. (IV-18) sólo se ilustra uno de dichos casos. El comportamiento de la función de

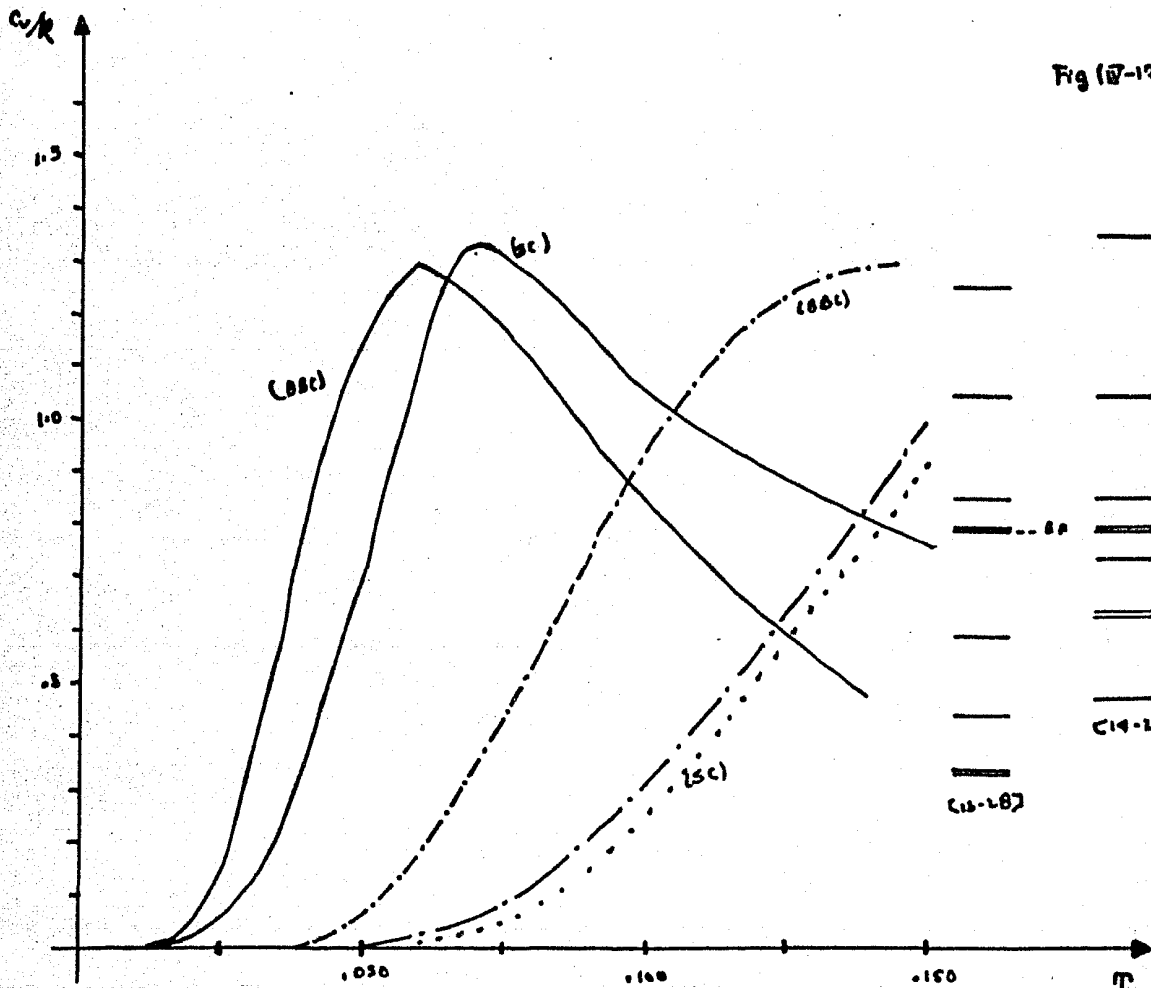
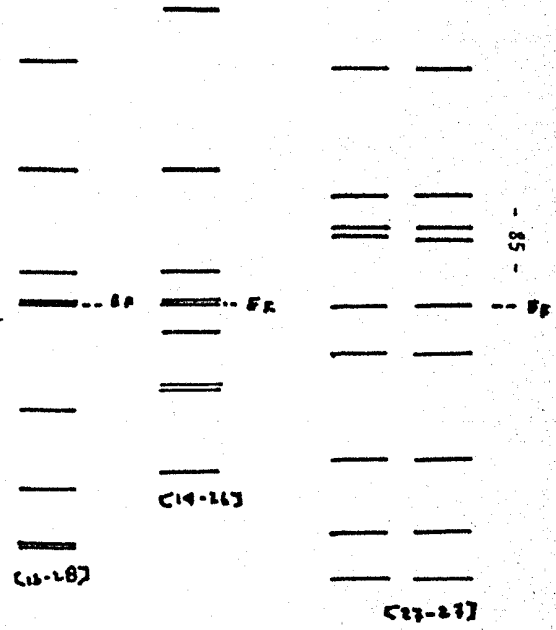


Fig (B-17) Gráfica del calor específico para pivos metálicos de estructura (b s c), comparados con (sc).

— [13-24]
 - - - [19-26]
 [27-27]



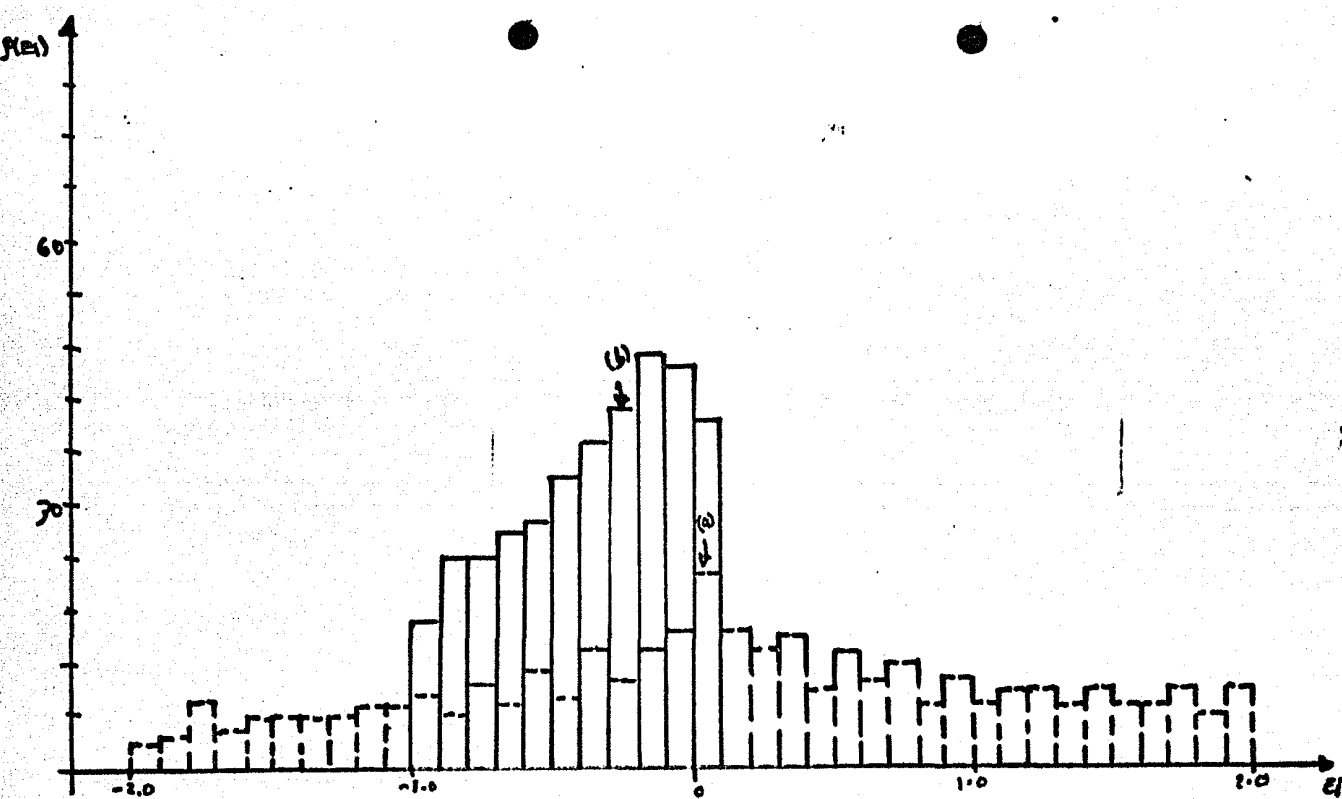


Fig. (18) -- Histograma de la Densidad de estados para un polvo metálico de (13x28) para
 (a) red cúbica simple (SC) $E_F = 0.09211346$
 (b) red con cuerpo centrado en el cubo (CC) $E_F = -0.22076493$

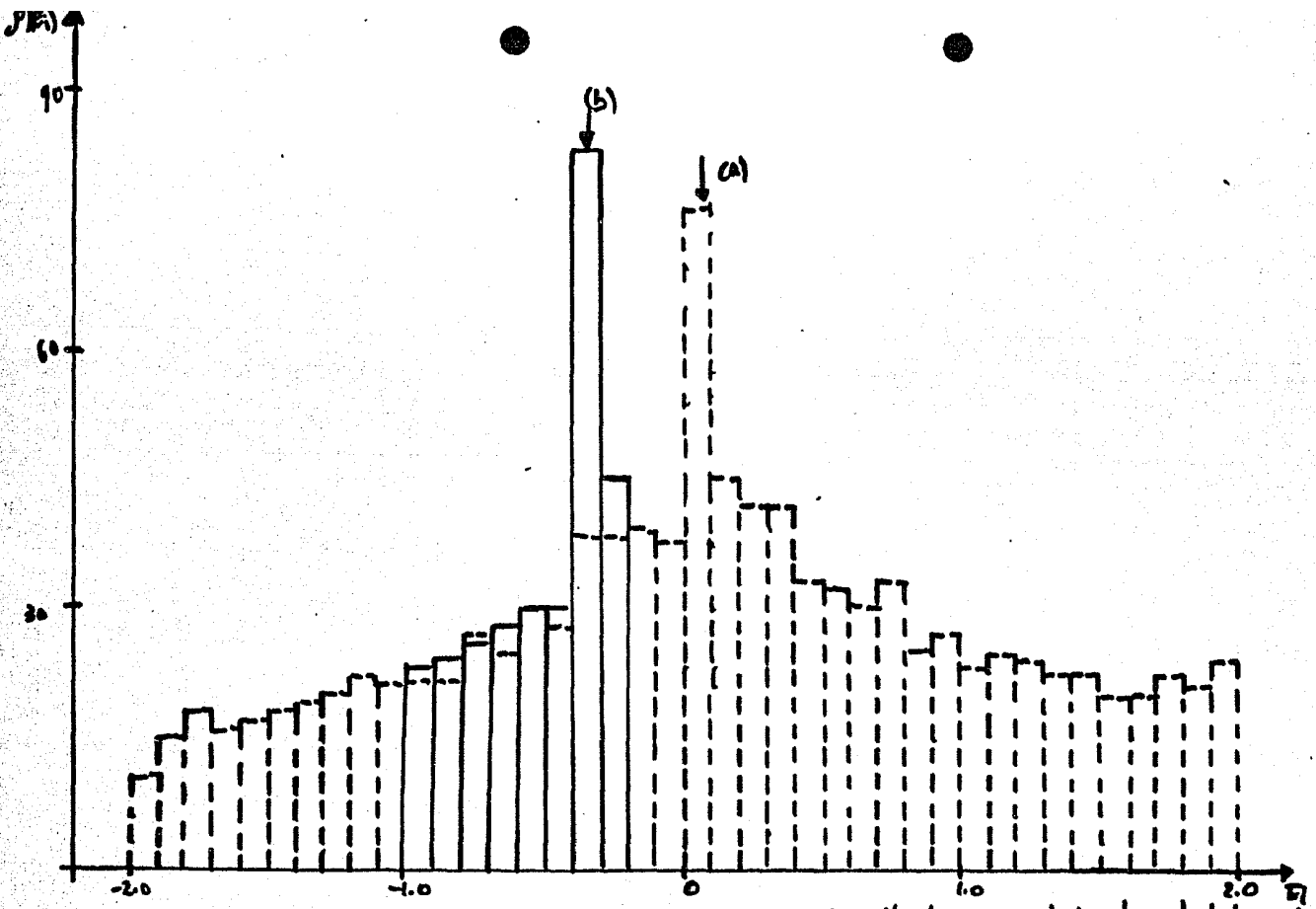


Fig (V-19)-- Histograma de la densidad de estados para un polvo metálico - redshiftada
 (a) redshiftada simple $EF = 0.05914992$
 (b) redshiftada contractada en el cuerpo $EF = -0.33091991$

distribución de espaciamientos a lo largo del espectro para una red cúbica centrada en el cuerpo presenta las mismas características que aparecen en la red cúbica simple (ver tabla III); es decir, la función de distribución de espaciamientos de tipo Poisson (4-18) describe a redes rectangulares; mientras que a los arreglos cuadrados les corresponde una función de distribución del tipo (4-15) con $w > 0$. En la tabla III aparecen las características de estas funciones de distribución.

| | n | a | χ^2 | p(χ^2) |
|----|----|--------|----------|---------------|
| a) | 14 | 145.74 | 13.234 | 55% |
| b) | 15 | 145.36 | 5.192 | 99% |
| c) | 9 | 160.79 | 13.030 | 1.5% |

TABLA III.- Prueba de la bondad del ajuste

- a) arreglo rectangular (13X28)
- b) arreglo rectangular (14X26)
- c) arreglo rectangular (27X27)

Otra estructura de interés corresponde a la red cúbica centrada en las caras (FCC) cuyo espectro de energías se obtiene a través de la relación (2-25c), esta ecuación se reduce para arreglos bidimensionales a la expresión:

$$E = -2J \left[\cos \frac{k_x a_0}{2} + \cos \frac{k_y a_0}{2} + 2 \cos \frac{k_x a_0}{2} \cos \frac{k_y a_0}{2} \right] \quad (4-23)$$

con k_x, k_y dada por la expresión (4-22).

Usando nuevamente el mismo método anteriormente descrito y aplicado -- (MCC), se obtuvo el calor específico C_v en función de la temperatura escalada. La fig. (IV-20) muestra el calor específico para tales arreglos; en este caso no aparece la curva correspondiente al arreglo rectangular (13X28), para el interva

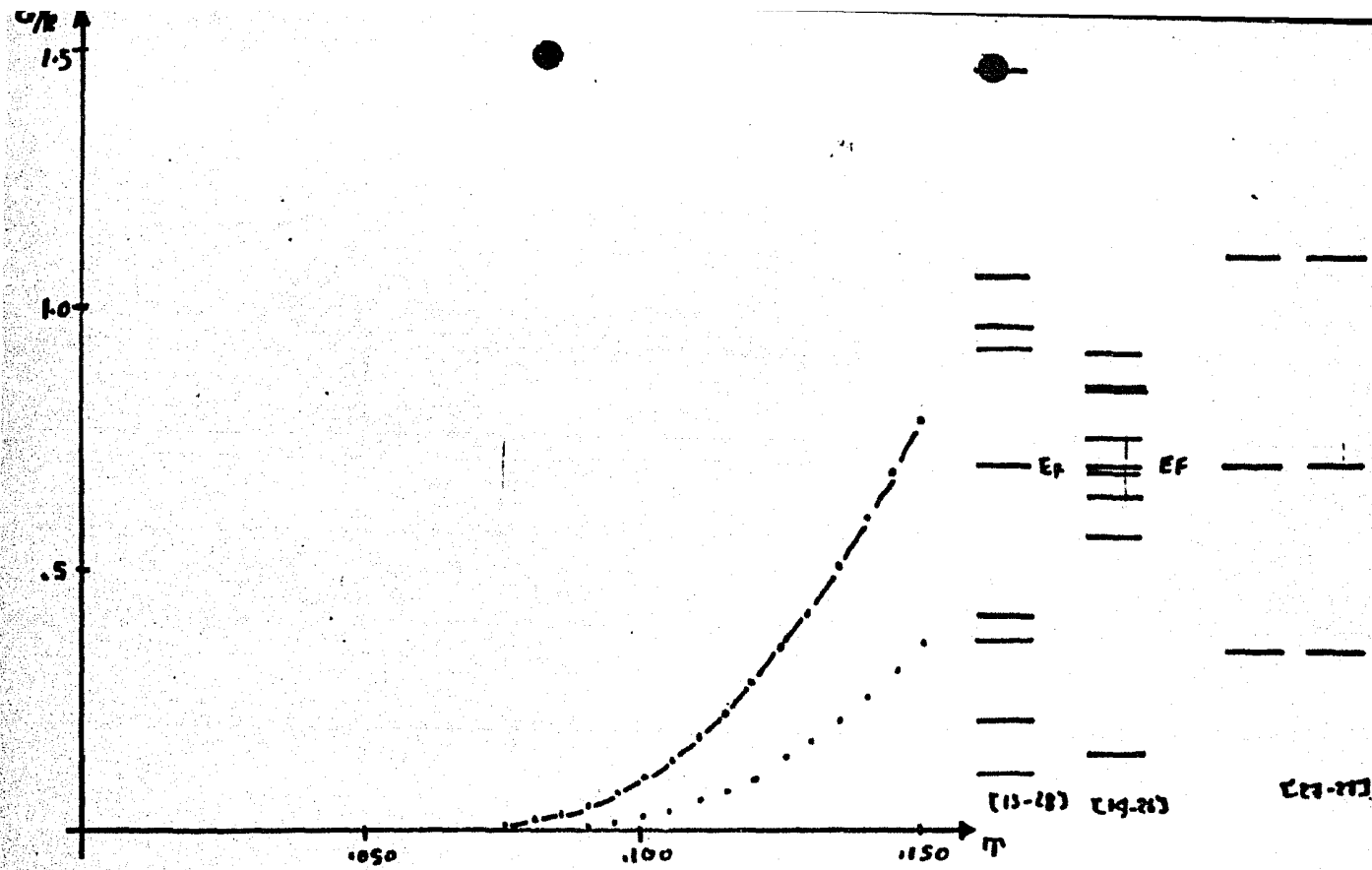


Fig B-20).- Gráfica del calor específico $C_p(T)$
 Estructuras (FCC)
 - - - [14-26]
 . . . [27-27]
 — [13-28]

lo de temperaturas analizado. Sin embargo es precisamente este arreglo el cual a muy bajas temperaturas, tiene una mayor contribución que con los arreglos -- (14X26) y (27X27). Esto puede interpretarse en términos de las propiedades estadísticas de estos polvos metálicos.

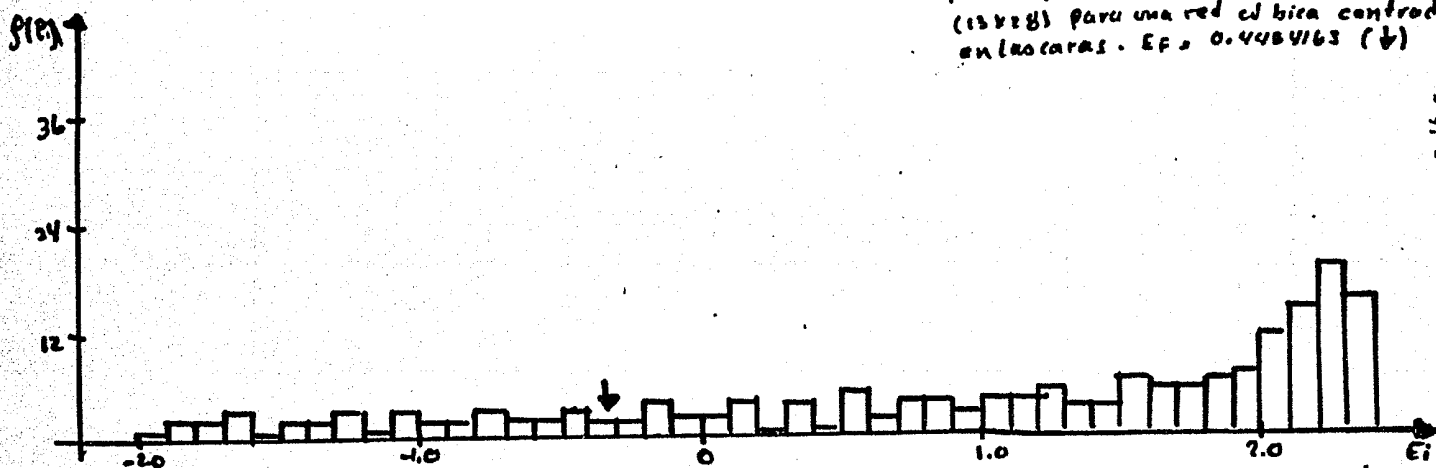
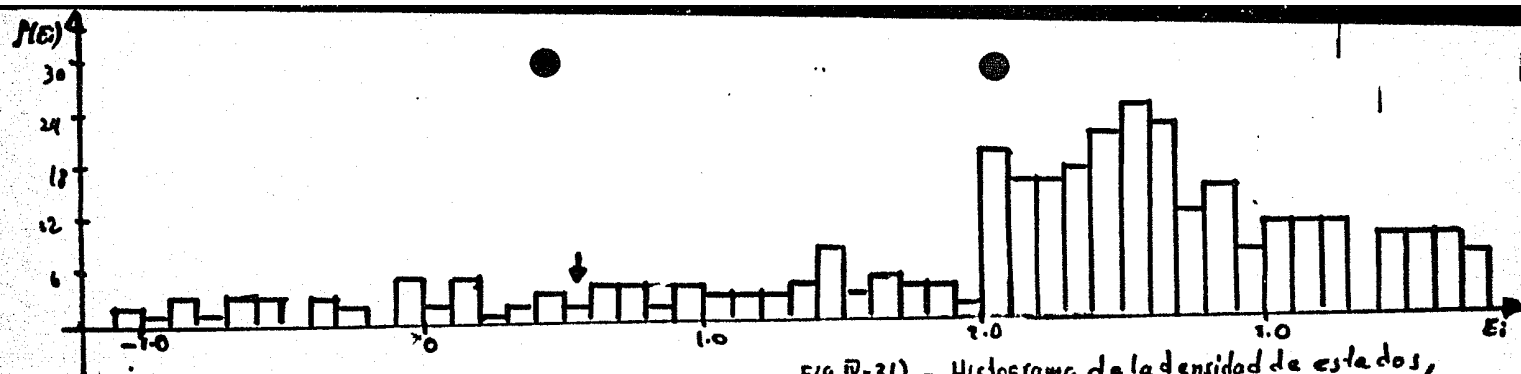
Las figuras (IV-21) y (IV-22) muestran la función de densidad de estados para los arreglos anteriormente mencionados de una red cúbica centrada en las caras (FCC); las curvas que aparecen en tales figuras muestran un comportamiento en gran parte constante de la densidad de estados a lo largo de todo el espectro, siendo más pronunciado tal comportamiento para los arreglos cuadrados fig. (IV-22). Este hecho diferencia totalmente a esta estructura (FCC) de las anteriores (BCC) y (SC); si bien en este caso aparece una singularidad en la densidad de estados, esta se encuentra muy alejada del nivel de Fermi respectivo al espectro, y poco perceptible.

Otra diferencia sustancial aparece en el comportamiento de la función de distribución de espaciamentos a lo largo del espectro; la tabla IV muestra las características particulares para tales arreglos.

| | n | α | χ^2 | $p(\chi^2)$ |
|-----|-----|----------|----------|-------------|
| (a) | 17 | 143.36 | 13.09 | 75% |
| | 24 | 143.20 | 91.80 | 9% |
| (b) | 12 | 146.90 | 10.96 | 90% |
| | 22 | 145.22 | 57.75 | < 0.1% |
| (c) | 12 | 137.53 | 8.32 | 75% |

TABLA IV.- Características de las funciones de distribución para los arreglos:

- a) rectangular (13X28) con $n = 17$ y $n = 24$ clases
6 grados de libertad.
- b) rectangular (14X26) con $n = 12$ y $n = 22$
- c) cuadrado (27X27) con $n = 12$



A partir de la tabla IV se percibe que los arreglos cuadrados están -- descritos por una función de distribución tipo Poisson (4-18), dado que la prueba de bondad del ajuste resultó bastante satisfactoria. Mientras que los arreglos rectangulares ((a) y (b)) muestran dicho comportamiento (4-18) pero únicamente cuando se restringen el número de clases en estudio; esto es presentan una función de distribución tipo Poisson anómalo; la fig. (4-23) muestra dicho comportamiento.

b).- ORBITAL p:

Para el caso del orbital p la expresión del espectro de energías viene dada por la relación (2-36) para un arreglo bidimensional correspondiente a una red cúbica simple, al hacer coincidir el origen de energías con el valor $(E_0 - \epsilon')$ la relación (2-36) se reduce a:

$$E = 2J_1 [\cos k_x a_0 + J_1'/J_1 \cos k_y a_0] \quad (4-24a)$$

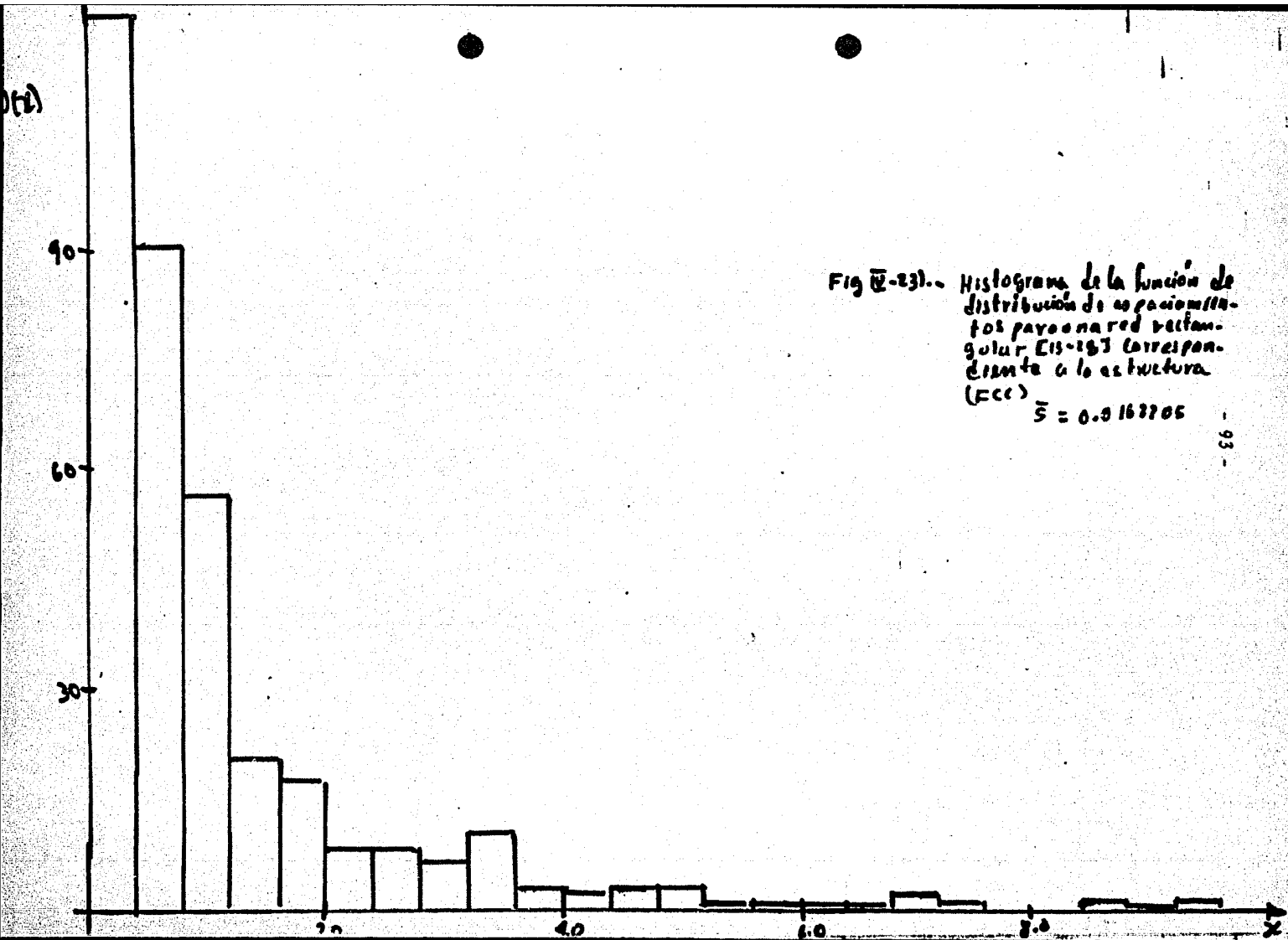
con $|J_1'| < J_1$ y $J_1' < 0$ (4-24b)

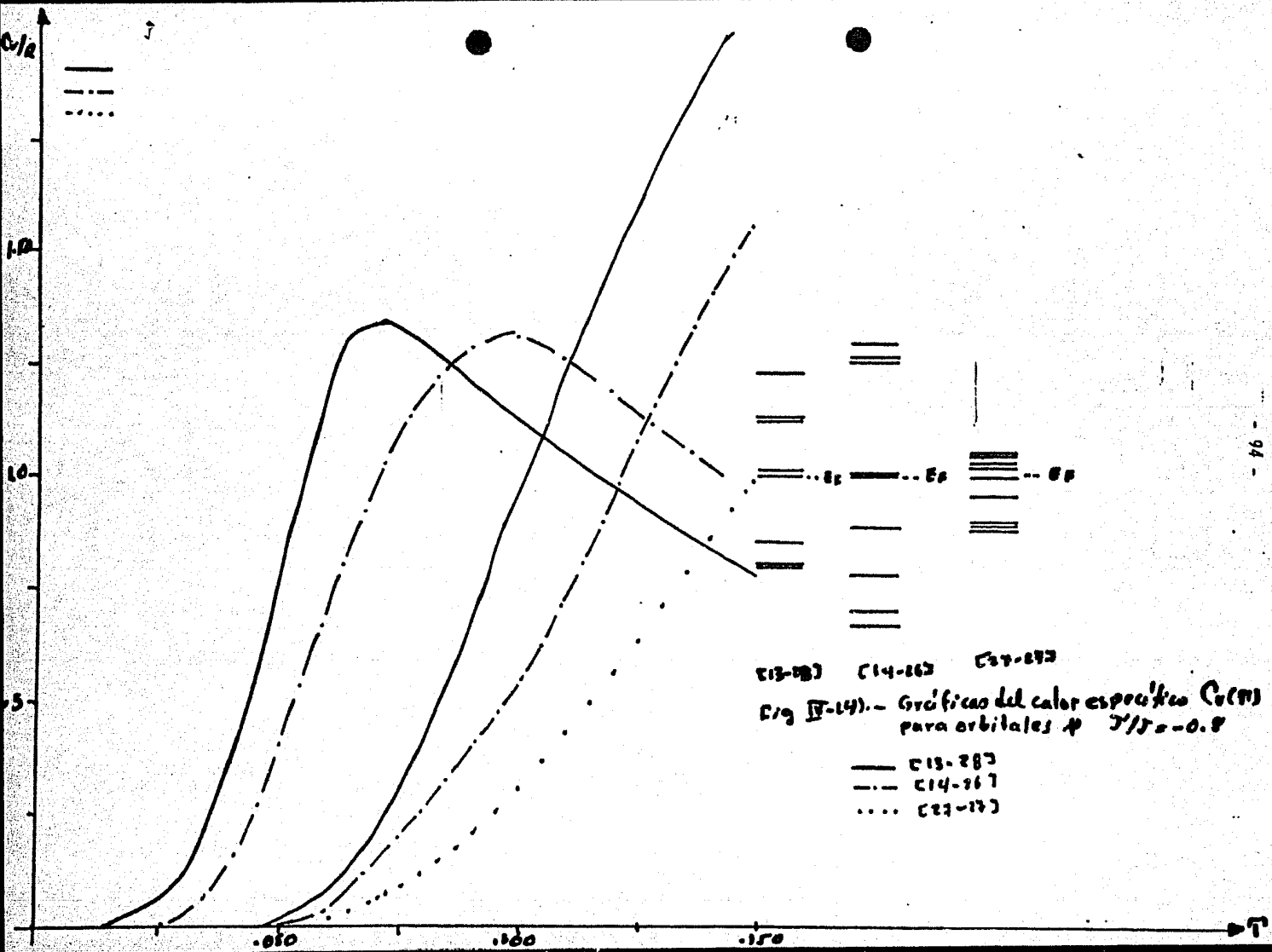
Se observa una notable diferencia entre la expresión del espectro de energías (4-24a) y el correspondiente al orbital s (4-13a); los argumentos de simetría anteriormente presentes se pierden totalmente, ello se debe esencialmente a que el orbital p es triplemente degenerado.

i).- COMPARACION CON LOS RESULTADOS PARA EL ORBITAL s.

Las curvas para los arreglos rectangulares (13X24) (14X26) y cuadrado (27X27) del calor específico $C_v(\overline{p})$ para $J'/J = -0.8$ se muestran en la fig. (IV-24), estas curvas se comparan con las obtenidas para el orbital s de una red cúbica simple. Observamos a través de la fig. (IV-24) del calor específico para los orbitales p no son similares a las obtenidas para el orbital s; ello nos conduce a analizar el comportamiento estadístico para estos polos.

Los histogramas correspondientes a la densidad de estados aparecen en las figuras (IV-25) y (IV-26), en este caso reportamos únicamente el histograma para el arreglo (13X28) (fig. (IV-25)) ya que el correspondiente al arreglo --





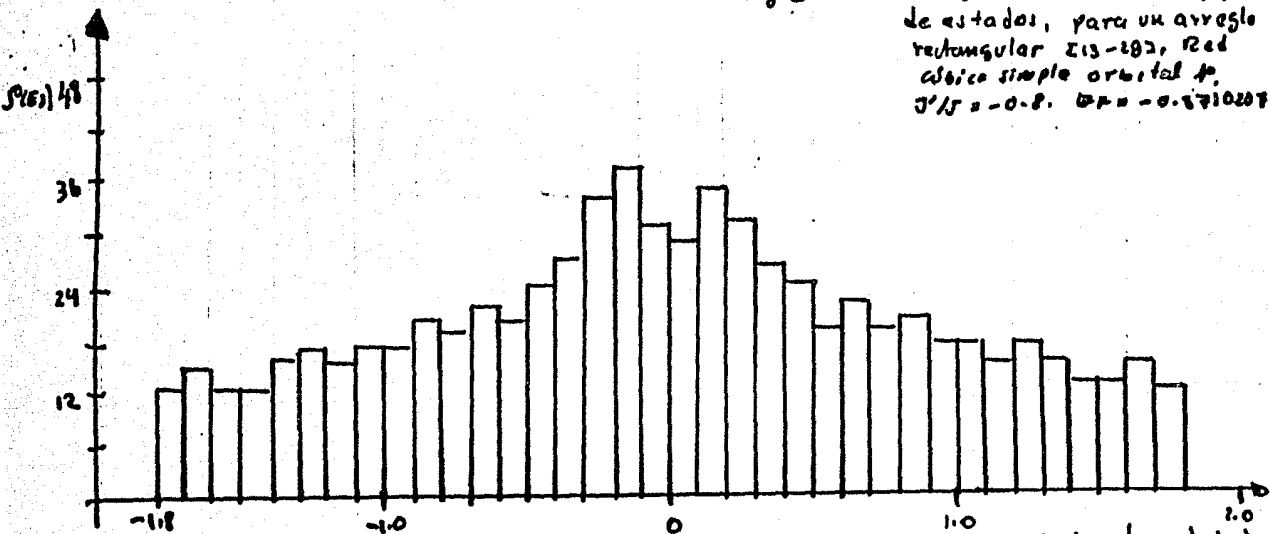
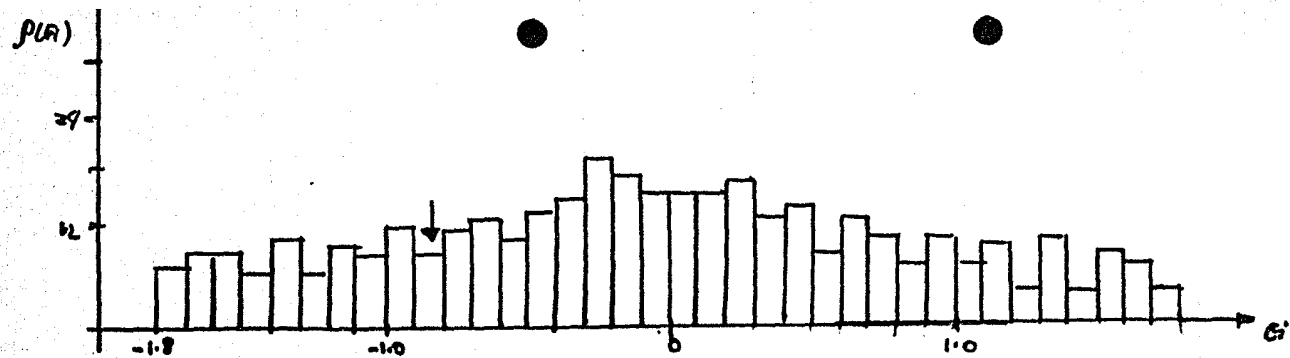
(14X26) es totalmente análogo, y el del arreglo cuadrado (fig. (IV-26)). En este caso se observa un comportamiento más suave en la densidad de los estados, esto es, no aparece una discontinuidad en la densidad de estados, tal como se manifiesta para los orbitales S (fig. (IV-12)), y nuevamente la diferencia entre los arreglos cuadrados es mínima. Se analizó igualmente la función de distribución de espaciamientos a lo largo de todo el espectro, la tabla V muestra las características del ajuste de éste histograma, con la función de distribución de Poisson (4-18).

| | η | α | χ^2 | $P(\chi^2)$ |
|-----|--------|----------|----------|-------------|
| (a) | 12 | 196.90 | 16.21 | 17% |
| (b) | 15 | 195.56 | 9.196 | 85% |
| (c) | 19 | 291.87 | 11.754 | 65% |

TABLA V.- Características del ajuste de los Histogramas de la función de distribución para arreglos:

- a) rectangulares (13X28)
- b) rectangulares (14X26)
- c) cuadrados (27X27)

A través de la tabla V observamos que la bondad del ajuste de la función de distribución (4-18) resultó ser bastante adecuada para el arreglo rectangular (14X26) y el arreglo cuadrado (27X27), no así para el arreglo rectangular (13X28) fig. (IV-27) en la cual el ajuste no resulta tan satisfactorio, tal como sucede para los arreglos cuadrados (27X27) en el orbital S. De ésta manera se puede explicar porque las curvas del calor específico para el arreglo rectángu-



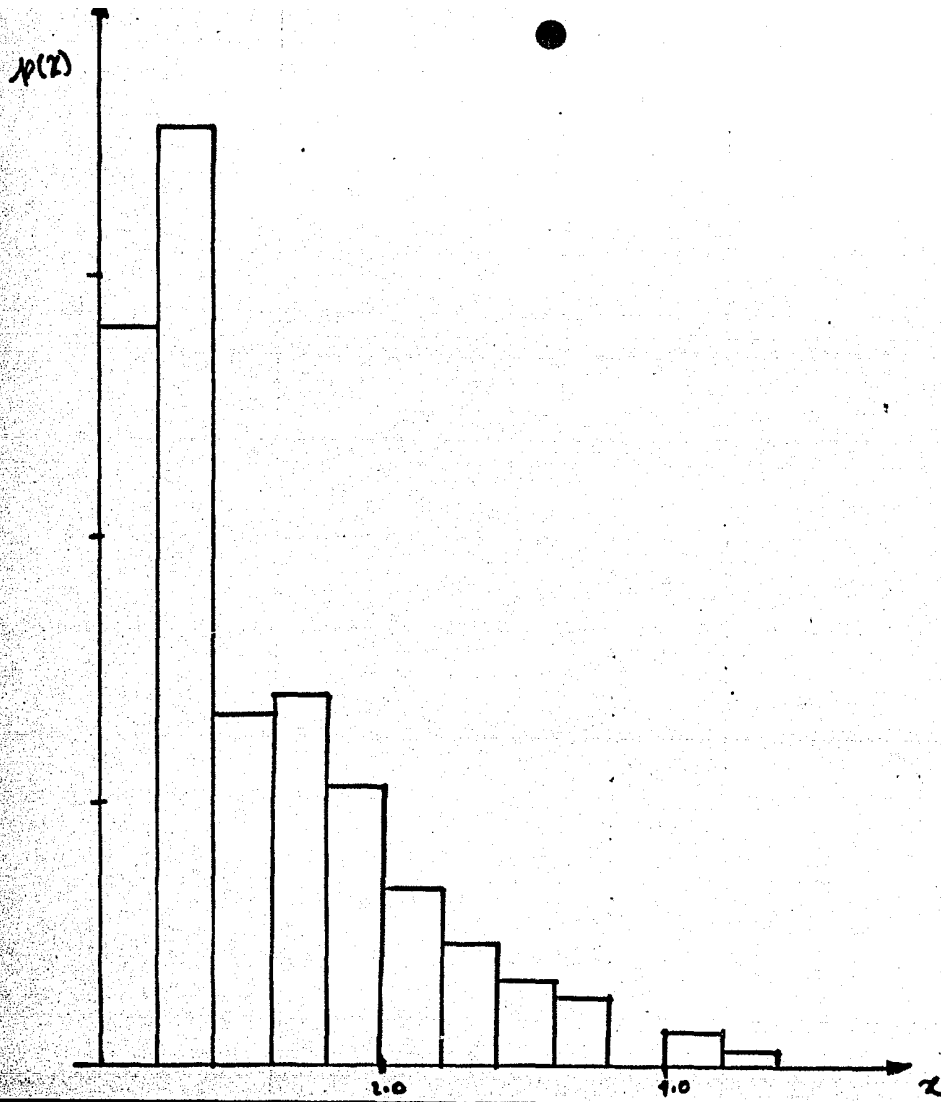


Fig Q-291.- Histograma de la función de distribución, para un arreglo rectangular $\Sigma 18-283$ de una red ibica simple, orbital ϕ
 $J/J = -0.8$; $\xi = 0.00482398$

lar (13X28) del orbital p y del arreglo cuadrado (27X27) son tan parecidas (ver fig. (IV-24)).

ii).- EFFECTO DE LA VARIACION J_1'/J_1

El comportamiento del calor específico $Cv(\mathcal{T})$ para distintos valores de J_1'/J_1 , se muestra en las figuras (IV-28) y (IV-29). La fig. (IV-28) muestra el comportamiento de $Cv(\mathcal{T})$ para los arreglos rectangulares (13X28) para J_1'/J_1 en el intervalo $[-0.9, -0.1]$, así como una región del espectro de energías alrededor del nivel de Fermi. Para el intervalo de temperaturas y de la razón entre los integrales de intercambio J_1'/J_1 estudiados no apareció contribución alguna correspondiente al arreglo (14X26); en los arreglos cuadrados aparece el comportamiento de $Cv(\mathcal{T})$ en la fig. (IV-29). Estas curvas fig. (IV-28) y (IV-29) no muestran un comportamiento sistemático ante la variación de J_1'/J_1 ; esto puede observarse en ambas figuras. En el rango de temperaturas estudiado únicamente contribuyeron al calor específico $Cv(\mathcal{T})$ los espectros para los valores de J_1'/J_1 igual a: -0.8, -0.9 y -0.5 siendo este último el de mayor contribución mientras que para los arreglos cuadrados únicamente contribuyó al calor específico el espectro especificado por $J_1'/J_1 = -0.5$ fig. (IV-29).

c).- ORBITAL d:

En el caso de orbitales d, aparece una degeneración de orden cinco, esto se debe a que el número cuántico l es igual a dos. La relación para el espectro de energías puede extraerse de la ecuación secular (2-51); para $k_7=0$ (2-51) se reduce a:

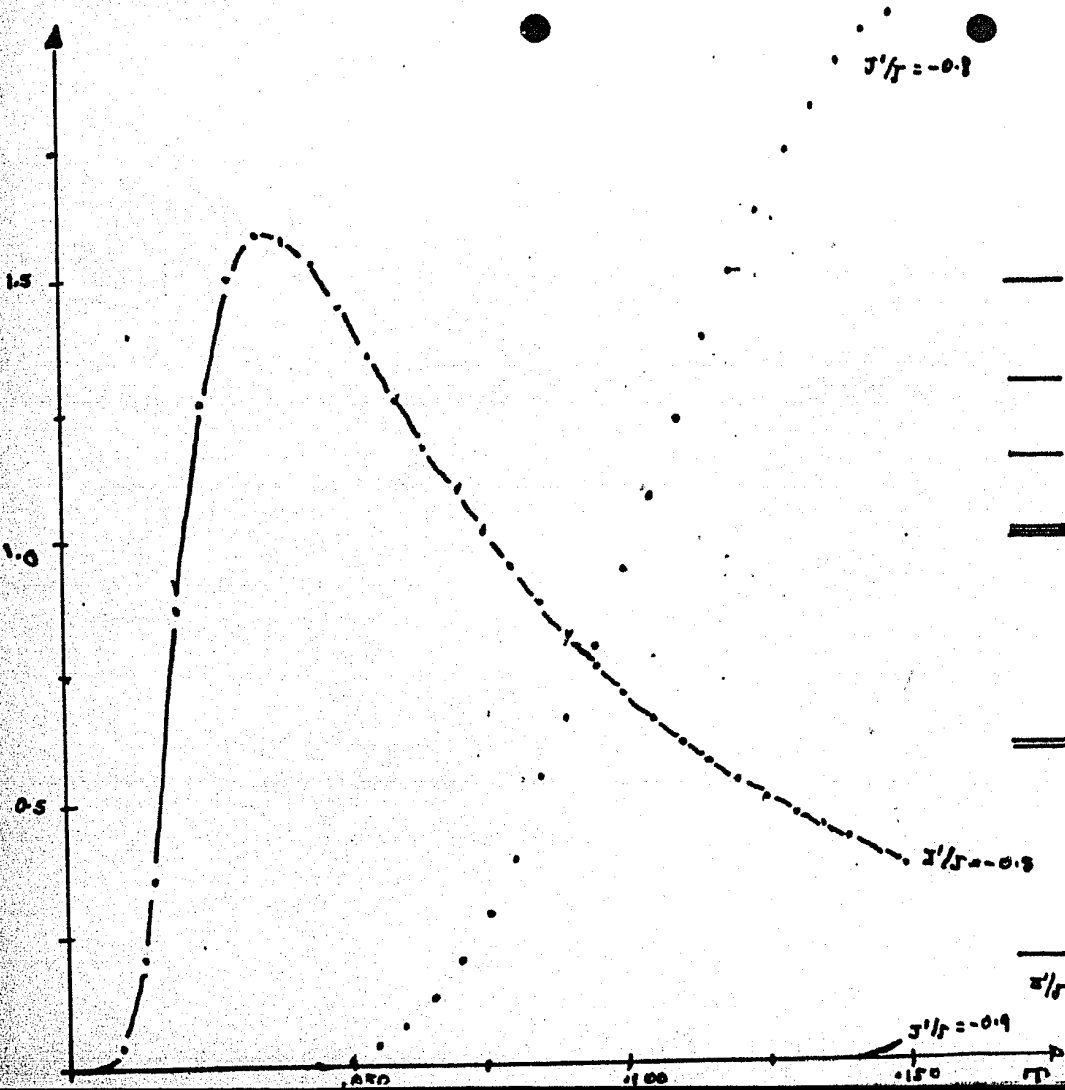
lar (13X28) del orbital p y del arreglo cuadrado (27X27) son tan parecidas (ver fig. (IV-24)).

ii).- EFFECTO DE LA VARIACION J_1'/J_1

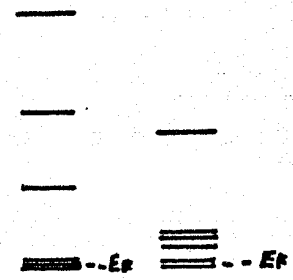
El comportamiento del calor específico $Cv(\mathcal{P})$ para distintos valores de J_1'/J_1 , se muestra en las figuras (IV-28) y (IV-29). La fig. (IV-28) muestra el comportamiento de $Cv(\mathcal{P})$ para los arreglos rectangulares (13X28) para J_1'/J_1 en el intervalo $[-0.9, -0.1]$, así como una región del espectro de energías alrededor del nivel de Fermi. Para el intervalo de temperaturas y de la razón entre los integrales de intercambio J_1'/J_1 estudiados no apareció contribución alguna correspondiente al arreglo (14X26); en los arreglos cuadrados aparece el comportamiento de $Cv(\mathcal{P})$ en la fig. (IV-29). Estas curvas fig. (IV-28) y (IV-29) no muestran un comportamiento sistemático ante la variación de J_1'/J_1 ; esto puede observarse en ambas figuras. En el rango de temperaturas estudiado únicamente contribuyeron al calor específico $Cv(\mathcal{P})$ los espectros para los valores de J_1'/J_1 igual a: -0.8, -0.9 y -0.5 siendo este último el de mayor contribución mientras que para los arreglos cuadrados únicamente contribuyó al calor específico el espectro especificado por $J_1'/J_1 = -0.5$ fig. (IV-29).

c).- ORBITAL d:

En el caso de orbitales d, aparece una degeneración de orden cinco, esto se debe a que el número cuántico l es igual a dos. La relación para el espectro de energías puede extraerse de la ecuación secular (2-51); para $k_j = 0$ (2-51) se reduce a:



$J/J_0 = -0.8$



$J/J_0 = -0.8$

Fig D-28) Arreglos rectangulares (E3-28) para un orbital "p" de una red cubica simple para valores de $J/J_0 \in [-0.9, -0.1]$

$J/J_0 = -0.5$

$J/J_0 = -0.4$

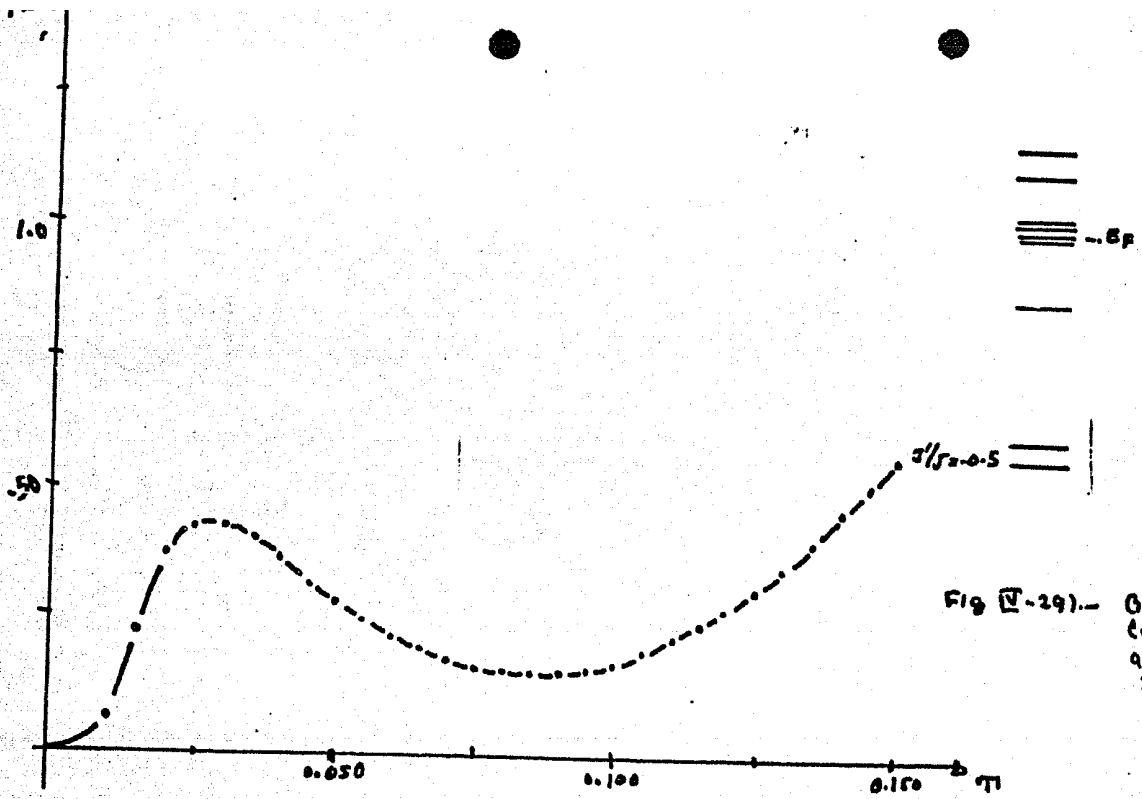


Fig (V-29).— Gráficas del calor específico $v(T)$ para orbitales p. Para arreglos 6p-6p, y valores de J'/J 6s-0.9, -0.13

$$\begin{aligned}
 H_{33} &= 4 \left[-J_1 \cos \frac{1}{2} k_x a_0 + J_2 \left(\cos \frac{1}{2} k_x a_0 \cos \frac{1}{2} k_y a_0 + \cos \frac{1}{2} k_y a_0 \right) \right] \\
 H_{44} &= 4 \left[J_4 \cos \frac{1}{2} k_x a_0 \cos \frac{1}{2} k_y a_0 - J_5 \left(\cos \frac{1}{2} k_y a_0 + \cos \frac{1}{2} k_x a_0 \right) \right] \\
 H_{55} &= -4 J_3 \sin \frac{1}{2} k_x a_0 \sin \frac{1}{2} k_y a_0 \\
 H_{45} &= \frac{4}{\sqrt{3}} (J_4 + J_5) \left(\cos \frac{1}{2} k_y a_0 - \cos \frac{1}{2} k_x a_0 \right)
 \end{aligned} \tag{4-28}$$

donde $k_{xy} = \frac{n_{xy} \pi}{N_{xy} a_0}$ $n_{x,y} = 1, \dots, N_{x,y}$ (4-29)

siendo a_0 el parámetro de la red. De acuerdo a la referencia (6) las integrales de intercambio toman los valores

$$\begin{aligned}
 J_1 &= 0.1928 E_0, \\
 J_2 &= 0.0572 E_0, \\
 J_3 &= 0.0776 E_0, \\
 J_4 &= 0.1348 E_0, \\
 J_5 &= 0.0247 E_0, \\
 J_6 &= 0.0862 E_0,
 \end{aligned} \tag{4-30}$$

con $E_0 = 4 (J_1 + J_2) = 1.349 \text{ ev.}$ (4-31)

Los histogramas correspondientes a la densidad de estados son similares a los mostrados en las figuras (IV-25) y (IV-26); esto no sucede con la función de distribución de espaciamientos a lo largo de todo el espectro. La tabla II muestra las características del ajuste de los histogramas, a través de una relación tipo Poisson (4-18) para un valor de $J_1'/J_1 = -0.5$.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E & H_{23} & 0 & 0 \\ 0 & H_{32} & H_{33} - E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - E & H_{45} \\ 0 & 0 & 0 & H_{54} & H_{55} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4-25)$$

Tenemos cinco valores de la energía; es decir

$$E_1 = H_{11} \quad (4-26a)$$

$E_{2,3}$ se extraen del determinante

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4-26b)$$

y $E_{4,5}$ se extraen de:

$$\begin{vmatrix} H_{44} - E & H_{45} \\ H_{54} & H_{55} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4-26c)$$

Las cinco raíces de la ecuación secular (4-25) se reducen al conjunto de ecuaciones (4-26), resultando los siguientes valores

$$\begin{aligned} E_1 &= H_{11} \\ E_{2,3} &= \frac{(H_{22} + H_{33}) \pm \sqrt{(H_{22} + H_{33})^2 - 4(H_{22}H_{33} - H_{23}^2)}}{2} \\ E_{3,4} &= \frac{(H_{44} + H_{55}) \pm \sqrt{(H_{44} + H_{55})^2 - 4(H_{44}H_{55} - H_{45}^2)}}{2} \end{aligned} \quad (4-27)$$

con:

$$H_{11} = 4 \left[-J_1 \cos \frac{1}{2} k_x a_0 \cos \frac{1}{2} k_y a_0 + J_2 (\cos \frac{1}{2} k_y a_0 + \cos \frac{1}{2} k_x a_0) \right]$$

$$H_{22} = 4 \left[-J_1 \cos \frac{1}{2} k_x a_0 + J_2 (\cos \frac{1}{2} k_x a_0 + \cos \frac{1}{2} k_y a_0 \cos \frac{1}{2} k_x a_0) \right]$$

| | n | a | χ^2 | $p(\chi^2)$ |
|-----|-----|--------|----------|-------------|
| (a) | 14 | 275.52 | 24.39 | 45% |
| (b) | 11 | 247.00 | 19.2 | 5.5% |

TABLA VI.- Características de la bondad del ajuste a una función de distribución tipo Poisson para $J_1'/J_1 = 0.5$
 a) arreglo rectangular (13X28)
 b) arreglo cuadrado (27X27)

(En este caso la bondad del ajuste resultó tan satisfactoria, haciéndose presente una cierta repulsión de niveles; esto es la función de distribución del tipo (4-15) con $w > 0$.)

Las curvas del calor específico $Cv(T)$ para los arreglos (13X28), (14X26) y (27X27) se muestran en la fig. (IV-30) al comparar estas curvas con las obtenidas para el orbital S fig. (IV-11) se nota una diferencia para los arreglos cuadrados; pues en los orbitales S se observa un comportamiento exponencial para un intervalo de temperaturas (0.06-0.10) mientras que para los orbitales d se observa tal comportamiento a intervalos de temperatura menores (0.02-0.03), sin llegarse a saturar tal como sucede para el caso de orbitales S. Asimismo observamos que en el caso de los arreglos cuadrados el calor específico $Cv(T)$ crece más rápidamente que en los arreglos rectangulares, a diferencia del orbital S, donde sucede lo contrario.

Las curvas del calor específico $C_v(T)$ para los arreglos (13X28), ---- (14X26) y (27X27) se muestran en la fig. (IV-30) al comparar estas curvas con -- las obtenidas para el orbital S fig. (IV-11) se nota una diferencia para los - - arreglos cuadrados; pues en los orbitales S se observa un comportamiento exponen- cial para un intervalo de temperaturas (0.06-0.10) mientras que para los orbi- tales d se observa tal comportamiento a intervalos de temperatura menores ----- (0.02-0.03) , sin llegarse a saturar tal como sucede para el caso de orbitales S. Asimismo observamos que en el caso de los arreglos cuadrados el calor especí- fico C_v () crece más rápidamente que en los arreglos rectangulares, a diferencia del orbital S, donde sucede lo contrario.

Estas diferencias tan marcadas pueden interpretarse una vez más a par- tir de las propiedades estadísticas de los polvos; en este caso a través de la - densidad de estados y la función de distribución de espaciamientos a lo largo -- del espectro. Los arreglos de la densidad de estados correspondientes al orbi- tal aparecen en la fig. (IV-31) mostrándose únicamente al arreglo (13X28) dado que para el arreglo (14X26) es muy similar, y en la fig. (IV-32) se muestra la - correspondiente al arreglo cuadrado (27X27). Los histogramas de la densidad de- estados para los arreglos anteriores correspondientes al orbital d muestran un - máximo muy marcado alrededor del nivel de Fermi, esto es más notable para el - - arreglo cuadrado fig. (IV-32); sin embargo la curva no muestra una simetría con- respecto a la energía de Fermi E_F tal como aparece en los orbitales S. Las figu- ras (IV-33) y (IV-34) muestran el comportamiento de la función de distribución - de espaciamientos de energía; en todos los casos analizados se nota la ausencia- de repulsión de niveles ($x \rightarrow 0$ entonces $p(x) \rightarrow 0$).

Nuevamente se efectuó un ajuste de los histogramas mediante la función de distribución tipo Poisson (4-18), mostrándose las características de la bon- dad del ajuste a través de la tabla VII.

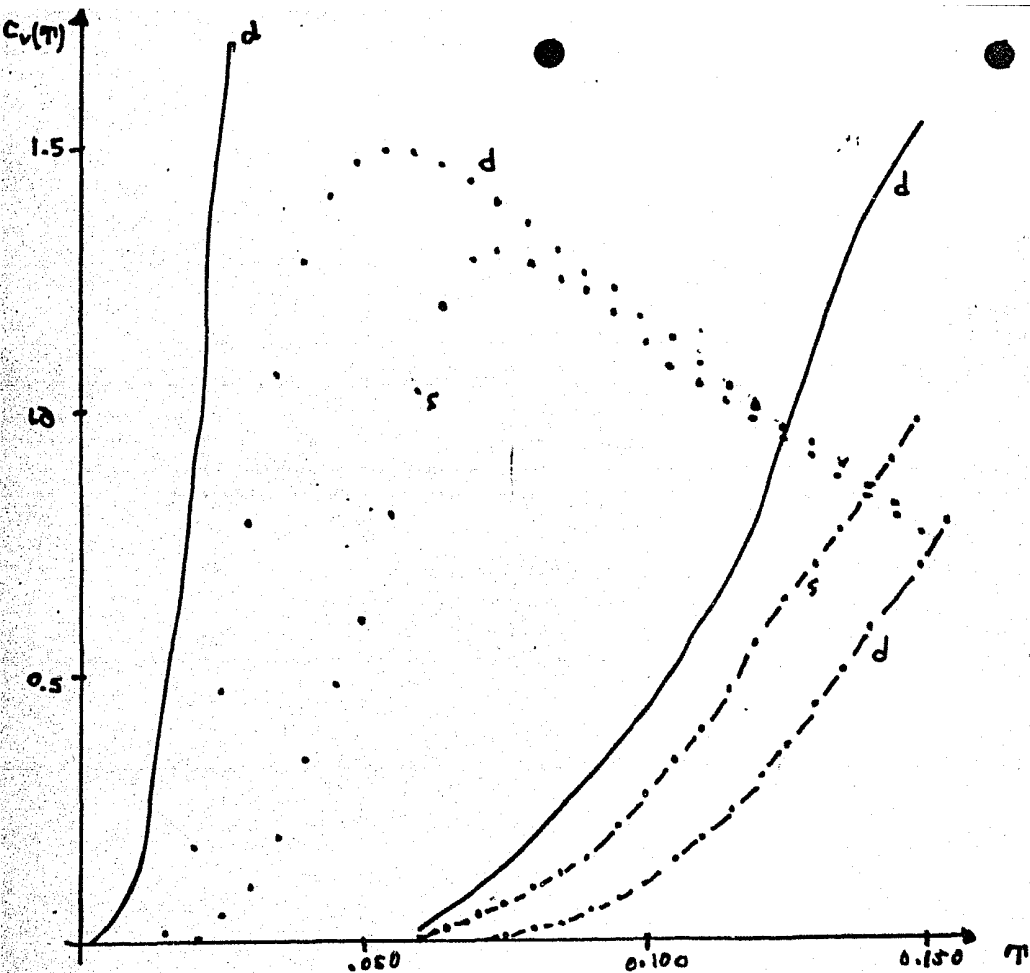


Fig (B-30).- Grafica del calor específico a volumen constante $C_v(T)$ para los arreglos [13-28], [14-26], [19-27] Orbitalu syd

- - - [14-26]
 . . . [13-28]
 ——— [19-27]

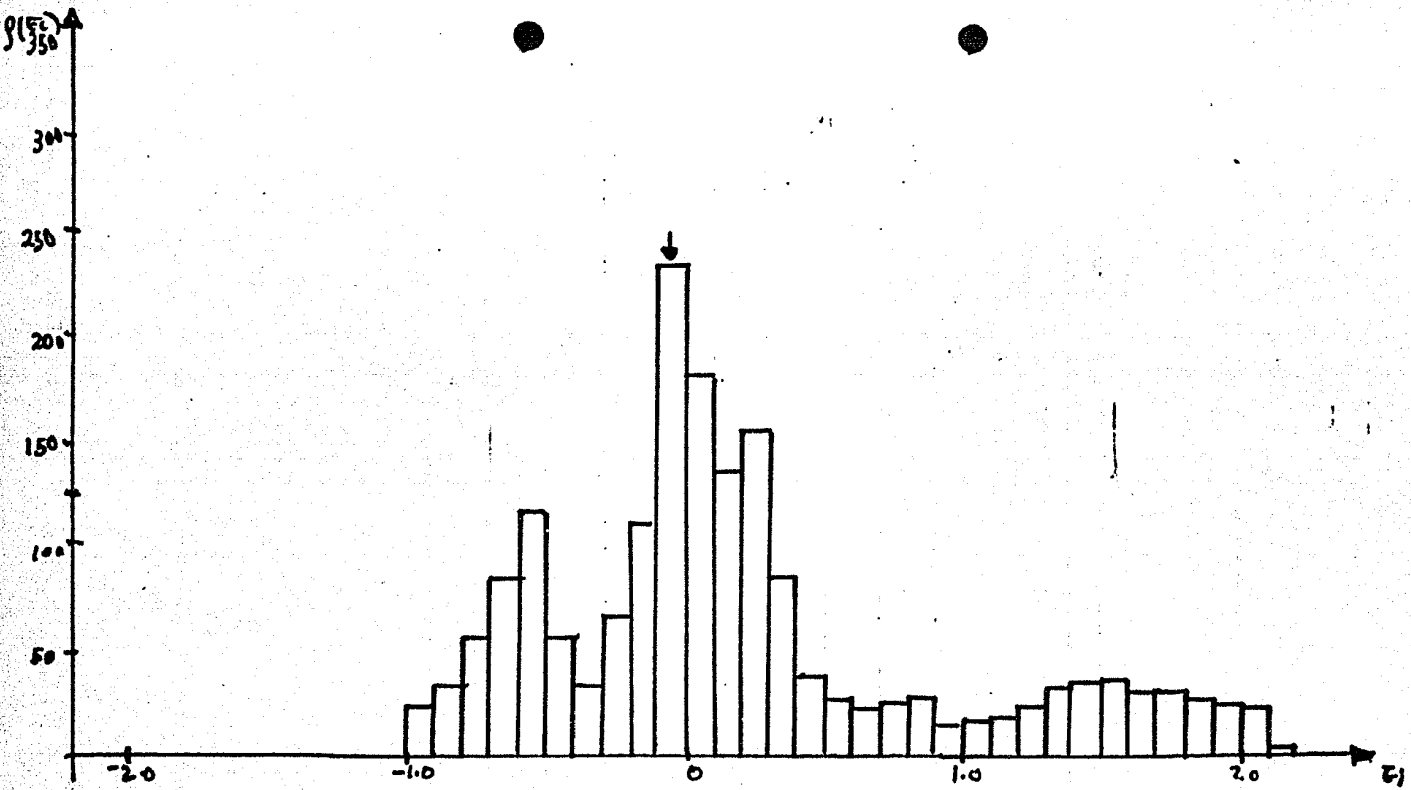


Fig D-31) - Histograma de la densidad de estados para un polvo metálico de $\tau_{13,287}$ con $\tau = 0.00172137$
 $E_f = -0.12015922$

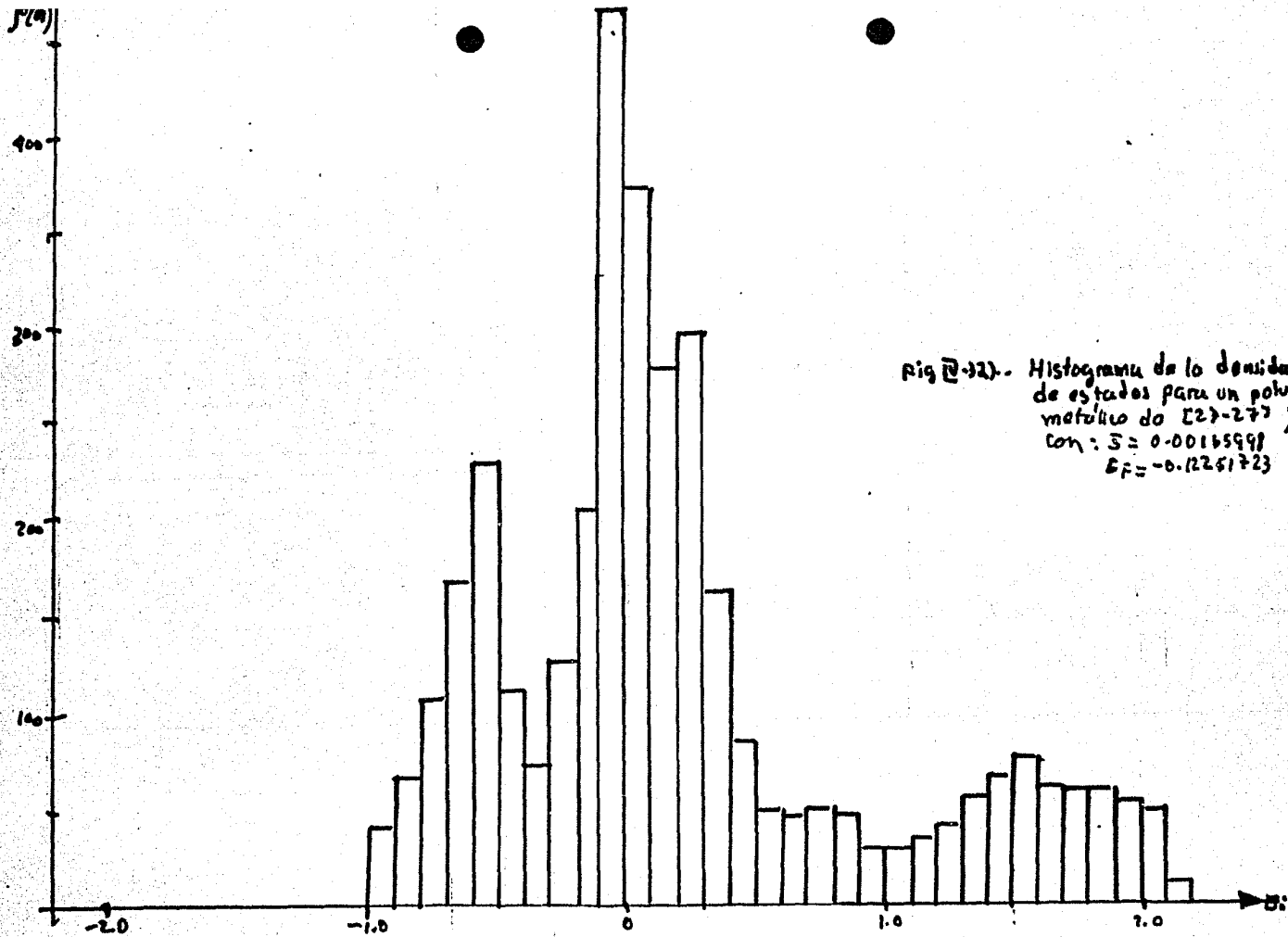


Fig 22.- Histograma de la densidad de estados para un polvo metálico de [27-27] ;
 con: $S = 0.00165998$;
 $S_f = -0.12251723$

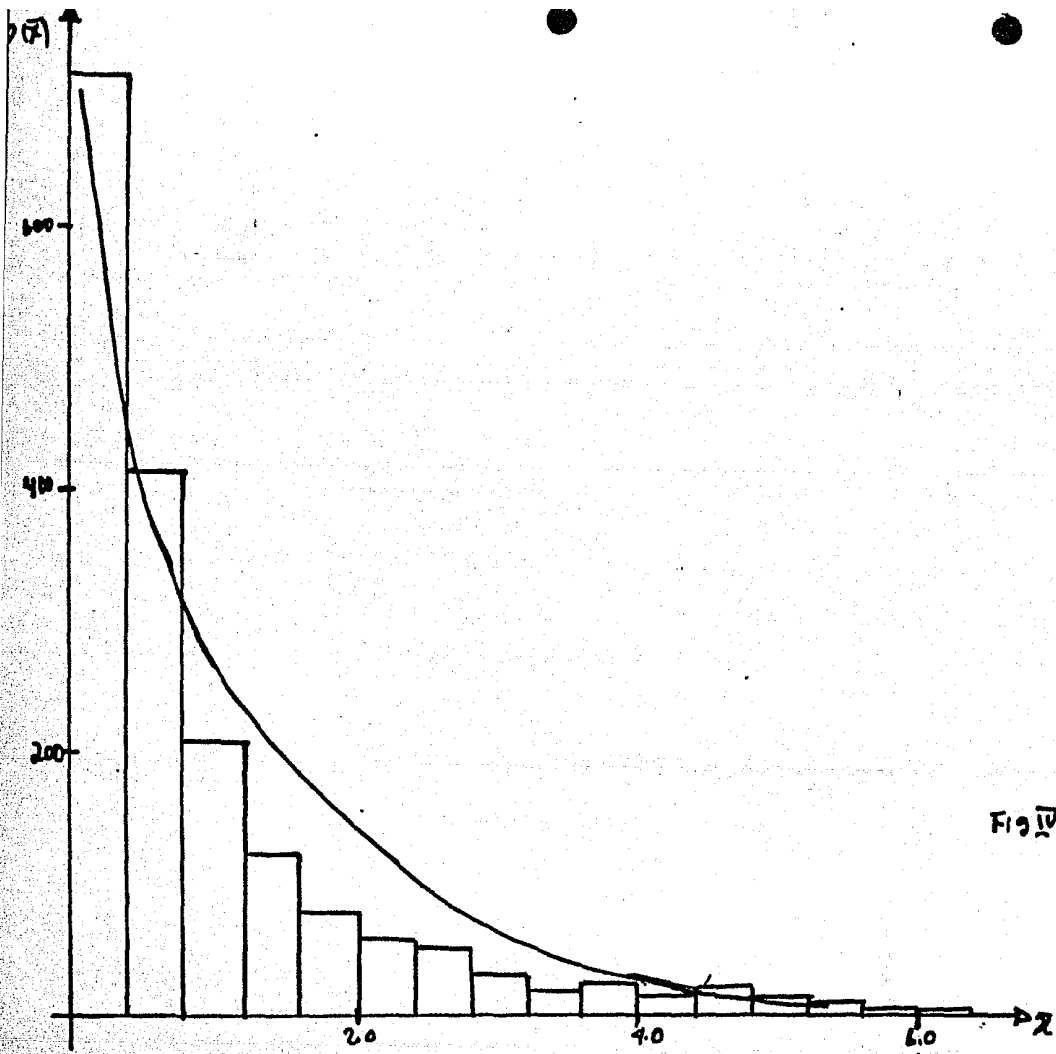


Fig. IV-31.- Histograma de la Función de distribución de espacimientos a lo largo del aspecto, para un arreglo rectangular con $\bar{x} = 0.00172157$ E13-287
 respectivamente $f(x)$ frecuencia

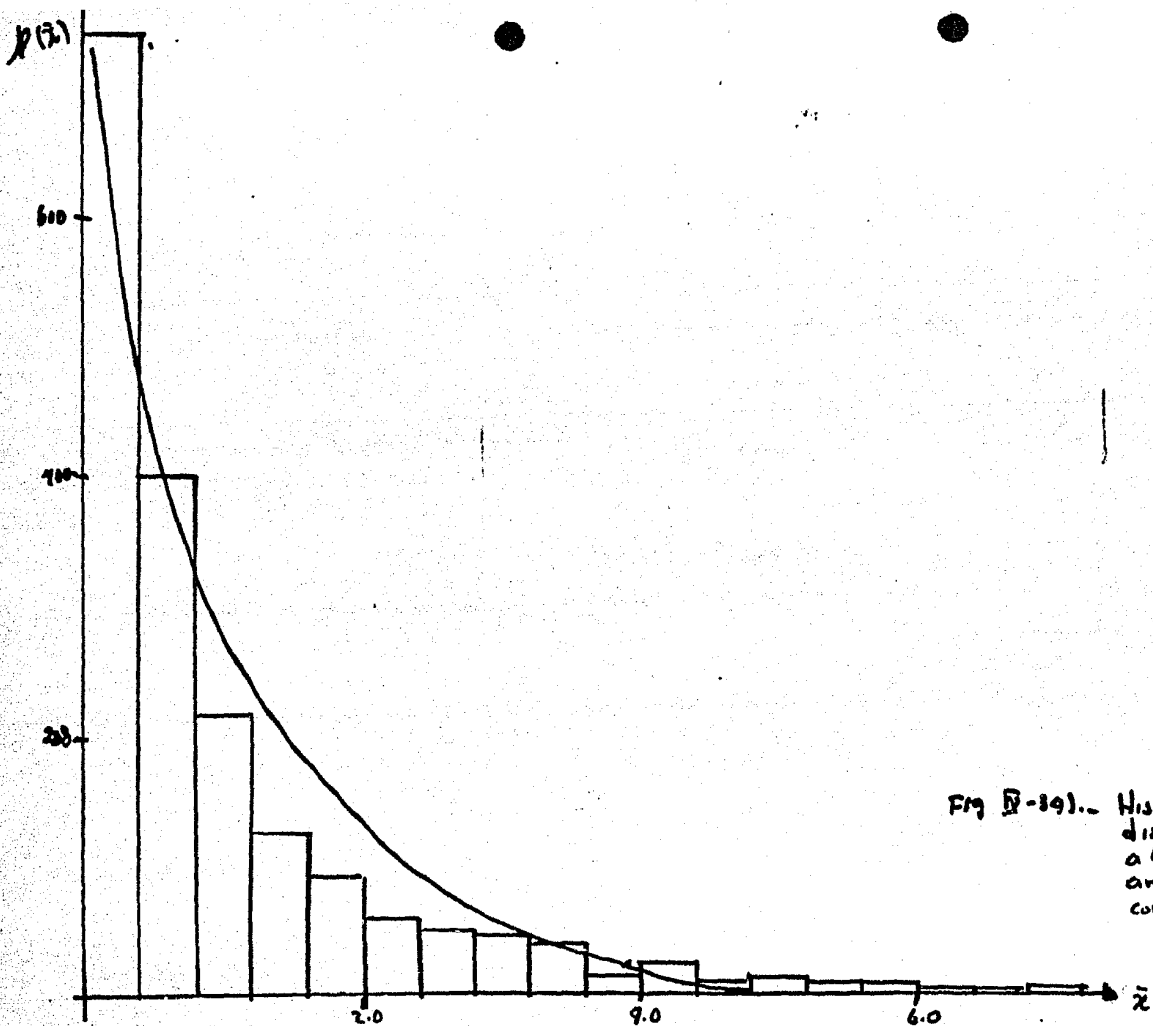


Fig B-29).- Histograma de la función de distribución de espaciamientos a lo largo del espectro para un ángulo medido [27-27] con: $T = 0.0016399$
 \bar{x} = espaciamiento
 $p(\bar{x})$ = frecuencia

| | n | a | χ^2 | $P(\chi^2)$ |
|-----|-----|--------|----------|-------------|
| (a) | 16 | 715.59 | 59.513 | > 1% |
| (b) | 20 | 723.89 | 74.88 | < 1% |
| | 18 | 751.76 | 68.59 | < 1% |

TABLA VII .- Prueba de la bondad del ajuste para arreglos

a) rectangular (13X28)

b) rectangular (14X26)

c) rectangular (27X17)

Es evidente a partir de la tabla VII que tal ajuste es aparentemente malo; en este caso no podemos suponer como en los casos anteriores que la función de distribución que se ajusta es del tipo (4-15) con $w = 0$. Sin embargo dicho ajuste mejora si el intervalo de espaciamento Δx para los histogramas correspondientes se hace más fino, de forma tal que aumente el número de clases n ; mostrándose que la función adecuada es la de Poisson (4-18).

IV.5).- CONCLUSIONES:

De los análisis anteriormente realizados sobre las propiedades estadísticas y del cálculo del calor específico $C_V(T)$ se desprenden los resultados siguientes.

- i).- A muy bajas temperaturas el comportamiento límite del calor específico es el correspondiente a la de una curva Schottky.

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V(T)/R = \left(\frac{w_1}{w_0}\right) \left(\frac{\theta_f}{T}\right)^2 e^{-\theta_f/T}$$

- ii).- El comportamiento del calor específico $C_V(T)$ depende de las propiedades estadísticas de los polvos metálicos. Es decir de la densidad de estados y la función de distribución de espaciamientos.

- iii).- Las propiedades estadísticas, son diferentes para cada tipo de orbital; no presentándose siempre una función ausente de repulsión de niveles.

Es evidente que en este trabajo se han realizado simplificaciones, como:

- a) Considerar arreglos cuadrados.
- b) Despreciar los arreglos de superficie.

es por ello necesario extender el (MCC) a tres dimensiones, y considerar los efectos de superficie tal y como se propone en la referencia (4). No obstante se seguirá satisfaciendo el límite a muy bajas temperaturas (i); aunque las propiedades estadísticas y por lo tanto la forma de $C_V(T)$ serán ampliamente afectadas.

Existe una gran dificultad en la determinación experimental del calor específico; esta dificultad no radica en el alcance de temperaturas pequeñas; sino más bien en la preparación de dichas partículas (polvos metálicos). Creemos que el modelo teórico que hemos propuesto podrá ser contrastado en un momento dado con los cálculos experimentales, si se toman en cuenta los efectos de superficies; de forma tal que las integrales de intercambio sobre la superficie se consideren como variables aleatorias, tratando de observar si se obtiene ahora una repulsión de niveles, dado que se modificará grandemente la región alrededor del nivel de Fermi.

BIBLIOGRAFIA

- 1).- Paul H. E. MEIJER; Jack H. Colwell; B.P. Shah.
- A note on the Morphology of. Heat Capacity Curves - AJP 41(1973), 332
- 2).- J. Barojas; H. Galan; E. Blastein; G. Monsivais, J. Flores -
Termodinámica de sistemas cuánticos pequeños -
Mecánica estadística numérica.
Reporte interno UAM - Iztapalapa (1978).
- 3).- T. A. Brody, Lett. Nov. Cim. 7 (1973) 482
- 4).- María de Lourdes Rojas y Rojas; tesis profesional
-Análisis Estadístico del Espectro de niveles electrónicos en partículas
metálicas pequeñas - Facultad de Ciencias UNAM (1976).
- 5).- C.G. Granquist, R.A. Buhrman, J. Wynn y A. J. Sievers
- Far - in Farred Absorption in Ultraviolet Al particles - physical Review
Letter 37,10; 6-1976.
- 6).- G.C. Fletcher - Density of State Curve for the 3d electrons in Nickel -
Proc. Roy Soc. A 65; 192 (1952).

PROGRAMA BASE TRES

```

100 FILE 6=TTY,UNIT=PRINTER
110 FILE 56=CH,NFS,UNIT=DISK,RECORD=15,BLOCKINC=30,AREA=300*2.
120 *SAVE=05
130 COMMON/BETA/KJ
140 DIMENSION LS(100)
150 NP=1
160 N=10
170 NI=N*2
180 KJ=1
190
200 10 NT=NP
210 WRITE(6,1) N,NP
220 1 FOPMAT(2X,'N=',I4,2X,'NP=',I4)
230 L=0
240 DO 15 JIY=1,N
250 15 LS(JIY)=J
260 DO 20 I=1,N
270 IF(NT-LS(I)) GO TO 20
280 J=1
290 IF(NT-LS(2)) J=2
300 LS(I)=J
310 20 CONTINUE
320 CALL CNF(LS,N,NP)
330 IF(NP-1) 30,40,40
340 30 NP=NP+1
350 KJ=KJ+1
360 GO TO 10
370 40 LOCK 56
380 STOP
390 END
400 SUBROUTINE CNNP(ICN,N,NP)
410 DIMENSION ICN(100),ICT(10)
420 COMMON/ALFA/DEGEN
430 COMMON/BETA/KJ
440 DO 10 IR=1,N
450 ITS=2*IR-1
460 ISI=N-ITS
470 ICT(IR)=ICN(ITS)
480 10 CONTINUE
490 IS=NP/2
500 IS=IS*2
510 JIS=NP-IS
520 DEGEN=2**(JIS)
530 13 FURMAT(20X,'KJ=',I4)
540 20 WRITE(66,KJ) (ICN(IT),IT=1,N),DEGEN
550 DO 30 I=1,N
560 IF(CTC(JI)-ICN(JI)) 40,30,40
570 30 CONTINUE
580 GO TO 50
590 40 CALL TRF(ICN,N,NP)
600 KJ=KJ+1
610 GO TO 20
620 50 RETURN
630 END
640 SUBROUTINE TRF(ICN,N,NP)
650 DIMENSION ICN(100),JIT(100)
660 COMMON/ALFA/DEGEN
670 I=0
680 10 IN=N-I
690 IF(IN-EG(0)) GO TO 40
700 IF(ICN(IN)-0) 30,20,30
710 20 ICN(IN)=2
720
730
740 I=I+1
750 GO TO 10
760 30 ICN(IN)=ICN(IN)-1
770 IT=0
780 DO 40 IJ=1,N
790 IT=IT+ICN(IJ)
800 40 CONTINUE
810 I=0
820 IF(IT-NP) 60,60,10
830 DO 70 IJ=1,N
840 IJS=ICN(IJS)+1
850 JIT(IJS)=JIT(IJS)+1
860 DEGEN=2**(JIT(2))
870 RETURN
880 END

```

APENDICE II

PRUEBA DE LA BONDAD DEL AJUSTE:

Para los histogramas que describen a la función de distribución de espaciamientos (fig. (IV-14), se considera que el ajuste adecuado corresponde a la función de distribución de Poisson (4-18).

$$p(x)dx = ae^{-x}dx \quad (1)$$

en este caso "a" representa un factor de normalización cuyo valor está expresado por:

$$a = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} p(x_n) \Delta x_n}{e^{-a_0} - e^{-a_1}} \quad (2)$$

siendo $p(x_n)$ la frecuencia correspondiente a la clase n, en el caso del arreglo rectangular (13X26) el número de clases fue de 16; Δx_n corresponde al intervalo de espaciamiento en que se dividió a las clases, en este caso fue constante y de 0.4, $a_0=0$ y $a_1=nx \Delta x_n$. Los valores correspondientes, a tales parámetros se muestran en la tabla I a manera de ejemplo.

La pregunta a responder una vez realizado el ajuste, es que tan representativo resulta; para ello efectuamos una prueba de la bondad del ajuste utilizando la prueba de la χ^2 ; de tal forma, que se puede juzgar si cualesquiera diferencias entre las frecuencias observadas y las esperadas, son reales o debidas al azar.

Para efectuar la prueba, se calcula la cantidad

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(F_o(i) - F_{exp}(i))^2}{F_{exp}(i)} \quad (3)$$

donde $F_o(i)$ = Frecuencia esperada (ó teórica)

$F_{exp}(i)$ = Frecuencia observada

Y el peso asignado a cada valor de χ^2 aparece en la tabla II.

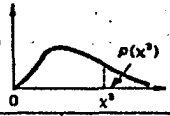
En este caso tomamos a las frecuencias esperadas y observadas, como -- las áreas bajo la curva (del ajuste) y del histograma, de forma tal que:

$$F_x(n) = a [e^{-an} - e^{-a(n+1)}]$$

$$F_{exp}(n) = p(x_n) \Delta x$$

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^i \frac{(f_o(n) - f_{exp}(n))^2}{f_{exp}(n)}$$

Tabla VIII. Distribución χ^2



| Grados de libertad | 0,99 | 0,95 | 0,90 | 0,80 | 0,70 | 0,50 | 0,30 | 0,20 | 0,10 | 0,05 | 0,01 | 0,001 |
|--------------------|----------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0,000157 | 0,00393 | 0,0158 | 0,0642 | 0,148 | 0,455 | 1,074 | 1,642 | 2,706 | 3,841 | 6,635 | 10,827 |
| 2 | 0,0201 | 0,103 | 0,211 | 0,446 | 0,713 | 1,386 | 2,408 | 3,219 | 4,605 | 5,991 | 9,210 | 13,815 |
| 3 | 0,115 | 0,352 | 0,584 | 1,005 | 1,424 | 2,366 | 3,665 | 4,642 | 6,251 | 7,815 | 11,345 | 16,268 |
| 4 | 0,297 | 0,711 | 1,064 | 1,649 | 2,195 | 3,357 | 4,878 | 5,989 | 7,779 | 9,488 | 13,277 | 18,465 |
| 5 | 0,554 | 1,145 | 1,610 | 2,343 | 3,000 | 4,351 | 6,064 | 7,289 | 9,236 | 11,070 | 15,086 | 20,517 |
| 6 | 0,872 | 1,635 | 2,204 | 3,070 | 3,828 | 5,348 | 7,231 | 8,558 | 10,645 | 12,592 | 16,812 | 22,457 |
| 7 | 1,239 | 2,167 | 2,833 | 3,822 | 4,671 | 6,346 | 8,383 | 9,803 | 12,017 | 14,067 | 18,475 | 24,322 |
| 8 | 1,646 | 2,733 | 3,490 | 4,594 | 5,527 | 7,344 | 9,524 | 11,030 | 13,362 | 15,507 | 20,090 | 26,125 |
| 9 | 2,088 | 3,325 | 4,168 | 5,380 | 6,393 | 8,343 | 10,657 | 12,242 | 14,684 | 16,919 | 21,666 | 27,877 |
| 10 | 2,558 | 3,940 | 4,865 | 6,179 | 7,267 | 9,342 | 11,781 | 13,442 | 15,987 | 18,307 | 23,209 | 29,588 |
| 11 | 3,053 | 4,575 | 5,578 | 6,989 | 8,148 | 10,341 | 12,899 | 14,631 | 17,275 | 19,675 | 24,275 | 31,264 |
| 12 | 3,571 | 5,226 | 6,304 | 7,807 | 9,034 | 11,340 | 14,011 | 15,812 | 18,549 | 21,026 | 26,217 | 32,909 |
| 13 | 4,107 | 5,892 | 7,042 | 8,634 | 9,926 | 12,340 | 15,119 | 16,985 | 19,812 | 22,362 | 27,688 | 34,528 |
| 14 | 4,660 | 6,571 | 7,790 | 9,467 | 10,821 | 13,339 | 16,222 | 18,151 | 21,064 | 23,685 | 29,141 | 36,123 |
| 15 | 5,229 | 7,261 | 8,547 | 10,307 | 11,721 | 14,339 | 17,322 | 19,311 | 22,307 | 24,996 | 30,578 | 37,697 |
| 16 | 5,812 | 7,962 | 9,312 | 11,152 | 12,624 | 15,338 | 18,418 | 20,465 | 23,542 | 26,296 | 32,000 | 39,252 |
| 17 | 6,408 | 8,672 | 10,085 | 12,002 | 13,531 | 16,338 | 19,511 | 21,615 | 24,769 | 27,587 | 33,409 | 40,790 |
| 18 | 7,015 | 9,390 | 10,865 | 12,857 | 14,440 | 17,338 | 20,601 | 22,760 | 25,989 | 28,869 | 34,805 | 42,312 |
| 19 | 7,633 | 10,117 | 11,651 | 13,716 | 15,352 | 18,338 | 21,689 | 23,900 | 27,204 | 30,144 | 36,191 | 43,820 |
| 20 | 8,260 | 10,851 | 12,443 | 14,578 | 16,266 | 19,377 | 22,775 | 25,038 | 28,412 | 31,410 | 37,566 | |
| 21 | 8,897 | 11,501 | 13,240 | 15,445 | 17,182 | 20,377 | 23,858 | 26,171 | 29,615 | 32,671 | 38,932 | 46,797 |
| 22 | 9,542 | 12,338 | 14,041 | 16,314 | 18,101 | 21,337 | 24,939 | 27,301 | 30,813 | 33,924 | 40,289 | 48,268 |
| 23 | 10,196 | 13,091 | 14,848 | 17,187 | 19,021 | 22,337 | 26,018 | 28,429 | 32,007 | 35,172 | 41,638 | 49,728 |
| 24 | 10,856 | 13,848 | 15,659 | 18,062 | 19,943 | 23,337 | 27,096 | 29,553 | 33,196 | 36,415 | 42,980 | 51,179 |
| 25 | 11,524 | 14,611 | 16,473 | 18,940 | 20,867 | 24,337 | 28,172 | 30,675 | 34,382 | 37,652 | 44,314 | 52,620 |
| 26 | 12,198 | 15,379 | 17,292 | 19,820 | 21,792 | 25,336 | 29,246 | 31,795 | 35,563 | 38,885 | 45,642 | 54,052 |
| 27 | 12,879 | 16,151 | 18,114 | 20,703 | 22,719 | 26,336 | 30,319 | 32,912 | 36,741 | 40,113 | 46,963 | 55,476 |
| 28 | 13,565 | 16,928 | 18,939 | 21,588 | 23,647 | 27,336 | 31,391 | 34,027 | 37,916 | 41,337 | 48,278 | 56,893 |
| 29 | 14,256 | 17,708 | 19,768 | 22,475 | 24,577 | 28,336 | 32,461 | 35,139 | 39,087 | 42,557 | 49,588 | 58,302 |
| 30 | 14,953 | 18,493 | 20,599 | 23,364 | 25,508 | 29,336 | 33,530 | 36,250 | 40,256 | 43,773 | 50,892 | 59,703 |

275