

*La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.*

*El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castello, 77. Madrid-6).*

*La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.*

*Estos trabajos abarcan las siguientes especialidades: Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas; Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales; Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía; Física; Geología; Historia; Ingeniería; Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina, Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología. A ellas corresponden los colores de la cubierta.*

Edición no venal de 300 ejemplares, que se reparte gratuitamente a investigadores, Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

*Este trabajo fue realizado con una Beca en el Extranjero, 1975. Departamento de Física.*

Fundación Juan March



FJM-Uni 29-Alo  
Transferencia de carga en aleaciones  
Alonso Martín, Julio A.  
1031743



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

# Transferencia de carga en aleaciones binarias

Julio A. Alonso

Transferencia de carga en aleaciones binarias/Julio A. Alonso

FJM  
Uni-  
29  
Alo

29



Fundación Juan March  
Serie Universitaria

29

# Transferencia de carga en aleaciones binarias

Julio A. Alonso



Fundación Juan March  
Castelló, 77. Teléf. 225 44 55  
Madrid - 6

Fundación Juan March (Madrid)

*La Fundación Juan March no se solidariza necesariamente con las opiniones de los autores cuyas obras publica.*

**Deposito Legal: M – 19065 – 1977**

**I.S.B.N. 84 - 7075 - 053 - 4**

**Ibérica, Tarragona, 34.- Madrid –7**

# I N D I C E

	<b>Página</b>
RESUMEN . . . . .	7
I.— INTRODUCCION . . . . .	9
II.— APROXIMACION DE LA DENSIDAD LOCAL. APLICACION A METALES.	
II. 1 Formalismo de la Densidad Local . . . . .	12
II. 2 Aplicación a metales. Propiedades cohesivas . . . . .	16
II. 3 Densidad en la superficie de las celdas . . . . .	17
III.— FORMACION DE ALEACIONES Y TRANSFERENCIA DE CARGA	18
IV.— IMPUREZAS SEMIMETALICAS EN Fe- $\alpha$ . . . . .	21
V.— COMPUESTOS INTERMETALICOS.	
V. 1 Transferencia de carga . . . . .	25
V. 2 Propiedades cohesivas . . . . .	30
V. 3 Otras Aleaciones . . . . .	33
VI.— CONCLUSIONES . . . . .	35
BIBLIOGRAFIA . . . . .	39
FIGURAS . . . . .	42
TABLAS . . . . .	43



## PROLOGO

El presente trabajo ha sido realizado durante mi estancia en la Universidad de Pennsylvania como becario de la Fundación Juan March. Agradezco por ello la singular oportunidad que la Fundación Juan March me ha proporcionado para mejorar mi formación científica. Quiero agradecer también la constante orientación y colaboración del Profesor L. A. Girifalco , del Department of Metallurgy and Materials Science , bajo cuya dirección he desarrollado mi trabajo. Por último deseo agradecer al Profesor E. Santos , director de mi Tesis Doctoral en la Universidad de Valladolid su orientación y ayuda . De él aprendí las técnicas básicas usadas en el presente trabajo.



Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. D. Mariano Mellado Rodriguez, Director del Dpto. de Automática e Informática de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Bilbao, sin cuyo apoyo y dirección no habría sido posible la realización del presente trabajo.

Asimismo agradezco al Prof. Dr. D. Sebastían Dormido Bencomo la inestimable ayuda prestada con sus comentarios, discusiones y visión global del problema.



## SUMARIO

=====

La llegada de las calculadoras digitales ha permitido la implementación práctica de los métodos de integración aproximada de gran precisión conocidos en los traslados de Análisis Numérico. Sin embargo en el momento presente las calculadoras digitales de tipo universal, incluso las de mayor velocidad operativa, por su estructura fundamentalmente serie no son apropiadas para control y solución de ecuaciones diferenciales en tiempo real.

No es sorprendente por lo tanto que se realizasen intentos de combinar la precisión inherente a todo sistema digital con la velocidad operativa de las calculadoras analógicas. El resultado fue el nacimiento del Analizador Diferencial Digital (A.D.D.).

El ADD podríamos pues definirlo como un sistema de cálculo que ejecuta sus operaciones de forma digital pero está organizado de forma tal que tiene las propiedades operativas de una calculadora analógica.

En el presente trabajo realizamos un estudio de los métodos de integración digital desde el punto de vista de la teoría general de sistemas, utilizando el método de la transformada Z.

Abordamos asimismo el problema de acotamiento y reducción de los errores inherentes a todo proceso digital de integración como son los de truncación, redondeo y retardo, considerando este último como un aspecto del de truncación. Esto induce a buscar un orden óptimo de procesamiento de los integradores para cada problema y tipo de integrador. Cuando el método de integración es el rectangular la obtención de dicho orden óptimo nos lleva a definir un nuevo tipo de integrador numérico de características satisfactorias. Este resultado positivo y su sencillez de implementación nos induce a optar por el método rectangular de integración.

Queda descrito en el presente trabajo el proceso de diseño y construcción de un Integrador rectangular modular de 8 bits con posibilidades de conectarse formando integradores de  $8.n$  bits.

A partir de dicho módulo ha sido construido un ADD de 8 integradores de 8 bits cuyas características describimos.

## RESUMEN

El formalismo de la densidad local , en la aproximación de Thomas-Fermi-Dirac , es usado para investigar la transferencia de carga en aleaciones binarias ordenadas y en aleaciones diluídas de Fe- $\alpha$  . Este método se usa para calcular la densidad electrónica fuera del "core" iónico . En cada "core" iónico , la densidad es calculada a partir de funciones de onda del átomo libre .

Las propiedades cohesivas de metales puros se predicen en buen acuerdo con los resultados experimentales. Para impurezas semimetálicas en Fe- $\alpha$  la variación cualitativa del parámetro de la red con la concentración de impureza se predice correctamente. Se ha encontrado una interesante correlación con el poder fragilizante que dichas impurezas tienen sobre los aceros.

Este método hace ver la importancia que la densidad electrónica en la superficie de las celdas atómicas de los metales puros tiene en la formación de la aleación . La transferencia de carga en compuestos intermetálicos formados por metales de transición muestra buen acuerdo con los resultados de otros au-

tores y demuestra que los elementos de transición a la izquierda del Cr transfieren electrones a los elementos a la derecha . Se ha estudiado también la influencia de la transferencia de carga en la formación de la aleación.

## I. - INTRODUCCION

Aunque actualmente las propiedades cohesivas de metales (incluidos metales de transición) se explican teóricamente de modo satisfactorio, la Teoría Cohesiva de aleaciones está muy poco desarrollada. El calor de formación en aleaciones es típicamente un orden de magnitud menor que la energía cohesiva de los metales. Incluso el signo del calor de formación es difícil de predecir. Ya que la energía de un cristal es un funcional de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  (1), información sobre  $\rho(\vec{r})$  y sobre la transferencia de carga (o grado de ionización) es fundamental para explicar la formación de aleaciones. Tal información solo existe para aleaciones simples (con electrones cuasilibres). El calor de formación se relaciona con la carga transferida  $\Delta Q$ . El valor de  $\Delta Q$  depende de la definición usada. En aleaciones con estructura cristalográfica sencilla es frecuente dividir el sólido en celdas atómicas de igual volumen (construyendo celdas de Wigner-Seitz); en este caso  $\Delta Q$  se identifica con la carga neta de cada celda. Este es el criterio seguido en el presente trabajo. La relación entre  $\Delta Q$  obtenida en cálculos teóricos y la obtenida experimentalmente no es directa, ya que los experimentos no miden una  $\Delta Q$

global sino la correspondiente a ciertos electrones característicos (por ejemplo, electrones en la superficie de Fermi en un experimento de "Knight shift"). Hodges y Wearie (2) han sumariado los resultados teóricos más importantes en la Teoría de formación de aleaciones. Los métodos usados más frecuentemente en aleaciones sencillas son el método de Pseudopotenciales y el de la Densidad Local. Los cálculos existentes demuestran que, en general, la transferencia de carga es pequeña, del orden de fracciones de electrón, incluso en aleaciones heterovalentes. La escala de electronegatividad de Pauling ayuda a predecir la dirección en que la carga es transferida, aunque no es universalmente válida para aleaciones. El principal esfuerzo se cifra actualmente en investigar los parámetros físicos que gobiernan  $\Delta Q$  y el calor de solución. Se han obtenido ciertos éxitos parciales tomando como parámetros más importantes el potencial químico de los metales componentes (o alguna magnitud relacionada con él, como la función de trabajo) y la densidad en la superficie de las celdas atómicas. Basado en estas ideas, Miedema(3) ha conseguido racionalizar empíricamente ciertas propiedades de un gran número de aleaciones.

Las aleaciones que incluyen metales de transición

presentan mayores complicaciones debido a los electrones  $d$ . Por esto solo han sido estudiados el límite diluído y aleaciones equiatómicas ordenadas con estructura de Cs Cl. Además, los valores de  $\rho(\vec{r})$  y  $\Delta Q$  obtenidos a partir de funciones de onda en un cálculo de bandas dependen seriamente de que éste sea auto-consistente (para un resumen de los resultados existentes en cálculos de  $\Delta Q$  vease las ref. (4) y (5)).

En este trabajo estudiamos la formación de aleaciones usando un método basado en el Formalismo de la Densidad Local. El método, que permite estudiar un gran número de aleaciones sin excesivo esfuerzo, deriva en último término de la Teoría de Hohenberg y Kohn (1), que muestra la conexión entre los métodos cuánticos y las generalizaciones del Modelo Estadístico de Thomas-Fermi. Los métodos basados en el Modelo de Thomas-Fermi asumen que el potencial que actúa sobre los electrones varía lentamente, lo cual no es cierto en las proximidades de los núcleos. Por ello nuestra modificación consiste en usar el Formalismo de la Densidad Local (en la aproximación de Thomas-Fermi-Dirac) para calcular  $\rho(\vec{r})$ , solo en regiones no muy cercanas a los núcleos. Cerca de los núcleos  $\rho(\vec{r})$  se construye a partir de funciones de onda del átomo libre, eligiendo la configuración más a-

propiada para el sólido. Esto permite tratar de forma aproximada incluso electrones  $d$ , ya que la delocalización que estos sufren al pasar del átomo libre al sólido es simulada por la forma de tratar la región externa de las celdas atómicas.

El objetivo principal de este trabajo es investigar los parámetros físicos relevantes en la formación de aleaciones, el origen de la transferencia de carga y la relación de ésta con las propiedades cohesivas.

En II se introduce el modelo y se aplica al estudio de ciertas propiedades de metales puros. Un sencillo esquema de la formación de aleaciones es presentado en III. IV y V se dedican a aplicaciones a ciertos tipos especiales de aleaciones: impurezas semimetálicas en Hierro- $\alpha$  y compuestos intermetálicos ordenados. En VI se resumen las conclusiones del trabajo.

## II. -APROXIMACION DE LA DENSIDAD LOCAL. APLICACION A METALES

### II.1 Formalismo de la Densidad Local

Hohenberg y Kohn (1) han demostrado que la energía del estado fundamental de un sistema de electrones y núcleos es un funcional de la densidad electrónica dado por

$$U = \int_{\Omega} g(\rho) dz - e \int_{\Omega} \rho V_N dz - \frac{e}{2} \int_{\Omega} \rho V_e dz + U_N \quad [1]$$

donde el segundo y tercer términos representan respectivamente la interacción coulombiana de los electrones con los núcleos y de los electrones entre si;

$U_N$  da cuenta de las interacciones nucleares y el primer término incluye las energías cinética, de intercambio y de correlación de los electrones. Si  $\rho$  varía lentamente con  $\vec{r}$ , el primer término puede aproximarse por (1)

$$\int_{\Omega} g(\rho) dz = \int_{\Omega} dz \left\{ \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \rho^{5/3} + \frac{(\nabla \rho)^2}{72 \rho} - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} - 0.0311 \rho \ln [1 + 9(4\pi \rho/3)^{1/3}] \right\} \text{u.a.} [2]$$

donde los dos primeros sumandos representan la energía cinética, el tercero la de intercambio y el cuarto la de correlación. Shih (6) demostró, usando [2] en [1] que el funcional resultante da una excelente aproximación a la energía de átomos libres cuando se usa una densidad suficientemente exacta.

En un sólido (o en átomos o moléculas), la densidad  $\rho(\vec{r})$  puede calcularse (fijadas las posiciones de los núcleos) minimizando [1] con la condición adicional de que el número total de electrones sea constante. Despreciando en [2] la correlación y el término

gradiente, la minimización lleva a la relación de Thomas-Fermi-Dirac

$$\Phi = \frac{\pi^2}{2} (3\rho/\pi)^{2/3} - (3\rho/\pi)^{1/3} - \mu \quad [3a]$$

donde  $\Phi$  es el potencial electrostático y  $\mu$  es una constante que se identifica con el potencial químico. Imponiendo autoconsistencia entre  $\rho$  y  $\Phi$  por medio de la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \Phi = 4\pi\rho \quad [3b]$$

el problema se reduce a resolver [3a] y [3b] con las condiciones de contorno apropiadas. Sin embargo, las hipótesis que han llevado a deducir [3a] fallan en la proximidad de los núcleos; por ello nuestra modificación consiste en dividir el cristal en dos regiones :

a) Alrededor de cada núcleo consideramos un volumen esférico de radio  $R_c$  ( $R_{c1}$ ,  $R_{c2}$ , etc. si hay diferentes tipos de núcleos) en el que la densidad  $\rho(\vec{r})$ , esféricamente simétrica, es construída a partir de funciones de onda de Hartree-Fock para átomos libres, pero con la configuración electrónica apropiada al sólido.

b) En el resto del cristal,  $\rho$  es calculada integrando [3a] y [3b].

Esta división es reminiscente , aunque no idéntica, de la división de un cristal en iones y electrones de valencia. En las superficies de radio  $R_c$  imponemos las condiciones de contorno :

a) Continuidad de  $\rho(\vec{r})$  en  $r = R_c$

b) Continuidad del campo eléctrico  $\vec{E} (\equiv -\nabla\phi)$  en  $r=R_c$ .

$\vec{E}(R_c)$  se calcula por medio del Teorema de Gauss

$$\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_{R_c} = -R_c^{-2} \left( Z - 4\pi \int_0^{R_c} r^2 \rho dz \right) \quad [4]$$

En la práctica el problema se simplifica dividiendo el sólido en celdas (polihedros ) atómicas, lo que permite transformar [1] en

$$U = \sum_i \int_{\Omega_i} \left[ g(\rho) + \frac{E^2}{8\pi} \right] dz + U_M \quad [5]$$

donde  $\Omega_i$  es el volumen de la  $i$ -ésima celda. La integral de  $E^2/8\pi$  es una forma más compacta de escribir la energía potencial.  $U_M$  es una energía de Madelung, presente solo si las celdas no son eléctricamente neutras (la forma de construir las celdas es arbitraria). La división en celdas permite simplificar la integración de [3a] y [3b] , suponiendo simetría esférica dentro de cada celda y sustituyendo , para propósitos computacionales, el polihedro por una esfera de igual volumen. Debe añadirse la condición de contorno siguiente:

c) Continuidad de  $\rho$  y  $\vec{E}$  en la superficie de las celdas, que implica la continuidad de  $d\rho/dr$ .

## II.2 Aplicación a metales. Propiedades cohesivas.

En este caso el cálculo se simplifica, ya que todas las celdas son iguales (eligiendo celdas de Wigner-Seitz). Debido a esto y llamando  $R$  al radio de las celdas la condición c) se transforma en

$$\vec{E}(R) = 0 \quad (\text{neutralidad eléctrica de la celda})$$

Variando  $R_c$  obtenemos soluciones correspondientes a diferentes  $R$ . Entonces, usando [5] y [2] se calcula  $U(R)$  como función de  $R$  y el  $R$  de equilibrio. Nótese que en el cálculo de energías, la energía de correlación y el término en  $(\nabla\rho)^2$  son usados como perturbaciones. La energía cohesiva está dada por (las energías en [6] representan energías por átomo)

$$U_{\text{coh}} = U(R_{\text{eq}}) - U(\text{at. libre}) \quad [6]$$

donde  $U(\text{at. libre})$  se calcula también usando el funcional dado en [5] y [2], usando para  $\rho(\vec{r})$  en todo el espacio, la correspondiente al átomo libre. En un trabajo anterior (7-9) calculamos propiedades cohesivas de algunos metales usando funciones de onda analíticas. En el presente trabajo hemos usado funciones de onda de Hartree-Fock numéricas, obtenidas

usando el programa de Herman-Skillman (10). Los resultados para  $U_{\text{coh}}$  y  $R_{\text{eq}}$  están dados en la Tabla I. Nuestro principal interés se cifra en metales de transición. Para ellos se usaron las configuraciones electrónicas  $d^{n-2} s^2$  (n es el número total de electrones d y s externos) y  $d^{n-1} s^1$ . Esta última es más apta para el sólido (4). Los resultados son aceptables especialmente para metales de transición.

### II. 3 Densidad en la superficie de las celdas.

El interés en conocer los valores de  $\rho$  en la superficie de las celdas atómicas en metales ha crecido recientemente, ya que  $\rho(R)$  se considera un parámetro fundamental en la formación de aleaciones (2-5). Ante la falta de información sobre  $\rho(R)$ , Miedema propuso la relación semiempírica (3)

$$\rho(R_{\text{eq}}) = 0.82 \cdot 10^{-4} (B/V_M)^{1/2} \quad [7]$$

donde B es el inverso de la compresibilidad y  $V_M$  el volumen molar. Su validez no está probada (5); por ello hemos calculado  $\rho(R_{\text{eq}})$  para algunos metales de transición. Los resultados se dan en la Tabla II. Las configuraciones electrónicas usadas son las sugeridas recientemente por Nieminen y Hodges (11), dadas en la Tabla II. Estos autores han estimado también  $\rho(R_{\text{eq}})$

a partir de cálculos de bandas. Nuestros resultados están en buen acuerdo con los suyos. Los obtenidos a partir de la fórmula [7] aparentemente sobreestiman  $\rho(R_{eq})$ ; sin embargo, reproducen la variación relativa correctamente, lo que puede explicar las interesantes correlaciones encontradas por Miedema.

### III. FORMACION DE ALEACIONES Y TRANSFERENCIA DE CARGA.

La formación de una aleación binaria puede entenderse por medio del siguiente proceso esquemático, que pone de relieve la importancia de  $\rho(R)$ , la densidad electrónica en la superficie de las celdas atómicas. Usaremos la Figura 1 para facilitar la descripción.

a) Expandamos o comprimamos los metales puros A y B, hasta que adquieran un volumen atómico  $\Omega_{al}$ , el volumen experimental por átomo en la aleación, lo que corresponde a seleccionar los puntos con abscisa  $R_{al}$  en la Fig. 1. Esta etapa requiere una energía elástica que se opone a la formación de la aleación.

b) Transformemos ahora los metales de modo que adquieran la estructura cristalográfica de la aleación,

para lo cual debemos suministrar , normalmente, una pequeña cantidad de energía. En este momento, las celdas atómicas de los dos metales (las llamaremos "celdas preparadas" )tienen el mismo tamaño y forma.

c) Separemos los metales en celdas de Wigner-Seitz y formemos la aleación a partir de ellas, sin permitir que la densidad se relaje. Este paso requiere una pequeña energía electrostática, debido a la no esfericidad de las celdas. En este momento  $\rho$  es discontinua en la superficie de las celdas atómicas , como puede verse en la Figura 1 y  $\mu_A$  el potencial químico de las celdas A , es diferente de  $\mu_B$  . Estos potenciales químicos se calculan por medio de la ecuación [3a] tomando como cero de  $\Phi$  el potencial electrostático en la superficie de la celda (esta es la convención usual en el modelo de Thomas-Fermi).

d) Por último, permitamos que la densidad electrónica se relaje (manteniendo fijas las posiciones de los núcleos) hasta su distribución de equilibrio, lo que hace  $\rho$  continua e iguala  $\mu$  . Este paso libera energía y favorece la formación de la aleación. Esta relajación puede entenderse de dos formas equivalentes: bien como una relajación del volumen de las cel-

das (como se indica en la figura 1) que conserva la neutralidad eléctrica de cada celda, o bien como una transferencia de carga entre celdas que conserva el volumen de cada celda. Nuestros cálculos corresponden a la primera interpretación (condiciones de contorno más simples) aunque la transferencia de carga (segunda interpretación) se calcula inmediatamente una vez conocida  $\varphi(\vec{r})$ .

Como Hodges y Weaire (2) han hecho notar, esta definición de transferencia de carga no correlaciona necesariamente con la obtenida a partir de la escala de electronegatividad de Pauling (12). Al permitir que la densidad se relaje, la carga será transferida de las celdas con mayor  $\mu$  a las celdas con menor  $\mu$  o lo que es igual, de las celdas con mayor  $\varphi(R)$  a aquellas con menor  $\varphi(R)$  (vease ec. [3a]). Como puede verse en la Figura 1, si la curva  $\varphi = \varphi(R)$  del metal A está por encima de la del metal B, la carga es transferida de las celdas A a las celdas B. Si consideramos el problema en términos de celdas neutras, el volumen de las celdas A aumenta durante el proceso de relajación, mientras que el de las celdas B disminuye.

El método expuesto es poco adecuado para metales con grandes distancias interatómicas y pequeño radio iónico por razones expuestas en las ref. (4) y (9).

#### IV.- IMPUREZAS SEMIMETALICAS EN Fe- $\alpha$

En esta sección estudiamos la transferencia de carga en aleaciones diluídas de Fe- $\alpha$  con elementos de los grupos IV A, V A, VI A. Las impurezas sustitucionales Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, han sido elegidas, aparte de por su interés intrínseco, por su efecto fragilizante sobre los aceros(13).

Aunque el volumen atómico de estos elementos en sus respectivos sólidos elementales es, en todos los casos, mayor que el volumen atómico del Fe- $\alpha$ , solamente Ge, As, Sn, y Sb (y probablemente Se y Te) inducen un aumento en la constante de la red del Fe. Para analizar los orígenes de este diferente comportamiento, usamos un modelo teórico muy sencillo para aleaciones en el límite diluído: suponemos que las celdas atómicas (neutras) de la matriz, conservan el mismo volumen atómico  $\Omega_{Fe}$  que tenían en el metal puro y la misma densidad electrónica; entonces la celda neutra de la impureza ajusta su propio volumen de modo que la densidad electrónica en la super-

ficie de la celda sea igual a la densidad en la superficie de las celdas de Fe. Llamemos  $\Omega_I$  a este volumen efectivo de la impureza en Fe- $\alpha$ . Como  $\Omega_I$  y  $\Omega_{Fe}$  son diferentes, la sustitución de un átomo de Fe por un átomo de impureza induce una variación en el volumen del cristal y una correspondiente distorsión en la red, localizada alrededor de la impureza. Para pequeña concentración de impureza (única situación en la que el modelo está justificado) tenemos entonces una relación semejante a la Ley de Vegard

$$\Omega = C_I \Omega_I + (1 - C_I) \Omega_{Fe} \quad [8]$$

donde  $C_I$  es la concentración de la impureza y  $\Omega$  en el primer miembro es el volumen por átomo en la aleación.

Un modelo más realista debería tener en cuenta el posible cambio en la configuración electrónica de los átomos de Fe próximos a la impureza. Este efecto debería tenerse en cuenta, por ejemplo, si la matriz fuese Ni; sin embargo, siendo la matriz Fe y la impureza un elemento no de transición, la perturbación en los vecinos es muy pequeña. Experimentalmente se ha comprobado que la variación en el momento magnético de los átomos de Fe próximos a la

impureza es muy pequeña, lo que indica que los electrones d del Fe apenas son alterados. Terakura (14) y Sayers (15) han propuesto recientemente explicaciones teóricas de este hecho.

Hemos calculado la variación fraccional, con la concentración de impureza, del volumen por átomo en la aleación

$$\frac{1}{a} \frac{da}{dc_I} \Big|_{c_I \rightarrow 0} = \frac{1}{3} (\Omega_I / \Omega_{Fe} - 1) \quad [9]$$

En [9]  $a$  representa el radio de una esfera de volumen  $\Omega$  (volumen por átomo en la aleación). Los resultados teóricos y experimentales se comparan en la Tabla III. Las dos series teóricas corresponden a las configuraciones  $3d^6 4s^2$  y  $3d^7 4s^1$ . Con ambas se predice de forma cualitativa correcta el cambio en el parámetro de la red y el modelo explica porqué Si, P (y quizá S) inducen una disminución en el parámetro de la red, mientras el resto inducen una expansión. Confirmamos también que la expansión se acentúa según nos movemos de arriba hacia abajo en la Tabla Periódica. También hemos calculado la transferencia de carga. Para ello consideramos un "cluster" formado por la impureza y sus primeros y se-

gundos vecinos (catorce en total) y definimos como volumen local de la celda de Wigner-Seitz, el correspondiente al volumen por átomo en el "cluster". Entonces, la transferencia de carga se calcula de acuerdo con la definición dada en III. Los resultados se dan en la Tabla IV. Si se usara la configuración propuesta por Nieminen y Hodges (Tabla II) los resultados serían intermedios entre las dos series de la Tabla IV. Como ya se indicó, los resultados no correlacionan necesariamente con la escala de Pauling (12). La razón podemos verla como un efecto de volumen: Para llevar, por ejemplo, la celda de Sn, desde su volumen en Sn puro, hasta el volumen de la celda de Fe, su volumen debe sufrir una compresión del 40%. Es dudoso el que la escala de Pauling sea válida en estas circunstancias.

Las impurezas que estamos estudiando tienen importantes efectos sobre las propiedades de fractura de los aceros comerciales. Aunque su concentración allí es muy pequeña, (del orden de partes por millón), estas impurezas segregan hacia las superficies de los microcristales, donde pueden alcanzar concentraciones apreciables y fragilizan los aceros. La razón física ha sido propuesta recientemente por

varios autores (4, 13, 16). La idea es que cuando una impureza substitucional de radio atómico  $R_I$ , tal que  $R_I > R_{Fe}$  llega a las interfases entre microcristales, induce un aumento de las distancias interatómicas entre los microcristales, lo que resulta en una pérdida de cohesión. El análisis de estos efectos es difícil debido a que la velocidad de segregación es diferente, pero si nos concentramos en el efecto en las superficies de los microcristales, podemos observar que la variación cualitativa experimental del poder fragilizante correlaciona con los resultados de las Tablas III y IV; es decir, a medida que el radio efectivo de la impureza aumenta, aumenta también su poder fragilizante. Puede establecerse una interpretación análoga en términos de la transferencia de carga: debido a la presencia de la impureza se origina una pequeña repulsión electrostática entre los átomos de Fe vecinos.

## V COMPUESTOS INTERMETALICOS

### V.1 Transferencia de carga

Los compuestos intermetálicos ordenados con estructura de Cs Cl ofrecen un atractivo especial para la aplicación de nuestro modelo ya que la celda de Wigner-Seitz presenta gran simetría, (la red es b.c.c)

y para algunos de ellos se ha calculado teóricamente la transferencia de carga.

Usando las configuraciones electrónicas de la Tabla II hemos calculado la transferencia de carga en ciertos compuestos de metales de transición, con los resultados de la Tabla V. Estos resultados corresponden al volumen experimental. El usar en el compuesto la misma configuración electrónica del metal puro, es válido solo en primera aproximación (usaremos una mejor aproximación en esta misma sección), pero produce resultados cualitativos interesantes. La mayoría de los compuestos estudiados son tales que uno de los elementos está a la izquierda del Cr en la Tabla Periódica y el otro a la derecha. De los resultados se deducen varias conclusiones:

a) Llamando  $R_M^A$  al radio atómico del metal puro A y  $R_A^A$  al radio efectivo (de la celda neutra) en la aleación,  $R_A^A / R_M^B$  es más próximo a la unidad que  $R_M^A / R_M^B$ .

b) Dentro de un mismo período, el elemento a la izquierda del Cr transfiere electrones al elemento a derecha. Llamaremos  $\Delta Q$  a la carga transferida. Ejemplos son V Fe, Ti Fe, Ti Co, Sc Ni, Sc Cu,

Y Rh , Y Ag. Este resultado está de acuerdo con los cálculos de Yamashita- Asano (17), Papaconstantopoulos (18) y Giner (19). Estos autores demostraron que la mayor parte de la transferencia de carga se debe a los electrones d.

c)  $\Delta Q$  aumenta con la distancia de los componentes en la Tabla Periódica : nótese la secuencia V Fe, Ti Fe , Ti Co , Sc Co , Ti Ni , Sc Ni , Sc Cu.

d) Cuando los componentes pertenecen a diferentes períodos la carga fluye del elemento en el período 4d al elemento en el 3d.

Existen algunos cálculos de la transferencia de carga en estos compuestos a partir de la estructura de bandas, calculada usando los metodos KKR y APW. Los resultados están dados en la Tabla V. Solo los resultados de Moruzzi (20) son directamente comparables con los nuestros. En los demas casos hemos calculado la transferencia de carga apropiada a nuestra definición a partir de los resultados de los trabajos originales para lo cual deben hacerse ciertas simplificaciones ( 5 ). Se aprecia que nuestros cálculos subestiman cuantitativamente la transferencia de carga, clara consecuencia de usar para la aleación las

mismas configuraciones electrónicas de los metales puros. Con todo la dirección se predice correctamente. Cálculos de la estructura de bandas demuestran (17-19) la existencia de una pequeña transferencia de electrones  $d$ , del metal a la izquierda del Cr al metal a la derecha. Su origen puede predecirse, en nuestra opinión, analizando la estructura de bandas de los metales componentes. Papaconstantopoulos (21) ha sugerido que una compresión del volumen en metales de transición tiene por efecto el reducir ligeramente el carácter  $d$  de la carga electrónica. Si comparamos el radio de Wigner-Seitz de los metales (Tabla II) con el de los compuestos (Tabla V), observamos que al "preparar" las celdas de acuerdo con el proceso descrito en III, las celdas de los metales a la izquierda del Cr deben ser comprimidas, y las de los metales a la derecha, expandidas. Si suponemos que una expansión en el volumen tiene el efecto opuesto al estimado por Papaconstantopoulos para la compresión, podemos concluir que las celdas "preparadas" tienen ya una configuración electrónica muy similar a la configuración final en la aleación. Esta explicación es solo tentativa, en ausencia de cálcu-

los detallados sobre la influencia de la presión en la estructura de bandas .

Sobre esta base , hemos repetido los cálculos usando la configuración  $d^{n-2} s^2$  a la izquierda del Cr y  $d^{n-1} s^1$  para los de la derecha. Los nuevos resultados aparecen en la Tabla VI .El acuerdo con otros autores es ahora mejor pero las conclusiones derivadas anteriormente permanecen válidas , lo que justifica la validez del modelo , incluso en su versión más simple , al menos para estudiar tendencias cualitativas. Un comentario final es necesario : si tomamos un compuesto como Sc Rh y comparamos los elementos en la aleación con los metales puros , podemos decir que el Sc cede electrones d al Rh. Sin embargo la transferencia de carga total, entre celdas de igual volumen , tiene la dirección opuesta. Este ejemplo hace ver las dificultades con que tropieza toda definición de transferencia de carga . La definición usada en este trabajo es útil en un análisis de la energía de cohesión , como se verá en la Sección V.2. En la Tabla VI damos también el valor de la densidad electrónica en la superficie de las celdas.

## V. 2 Propiedades Cohesivas

Ya que la energía es un funcional de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , una vez conocida  $\rho(\vec{r})$  (obtenida en el proceso de cálculo de la transferencia de carga) podemos calcular teóricamente el parámetro de la red de la aleación. Para ello minimizamos la energía, dada en las ecuaciones [5] y [2] con respecto al parámetro de la red. En este cálculo es conveniente considerar celdas neutras, con lo que no aparece  $U_M$ . A partir de los radios de equilibrio de las celdas de tipo A y B obtenemos el radio de Wigner-Seitz de la aleación, que está dado en la Tabla VI y compara favorablemente con el resultado experimental; el error promedio es del 8%.

Para la energía de formación es más conveniente usar el proceso descrito en III, que permite analizar la importancia de cada contribución. Tres contribuciones son las más importantes:

a) Energía elástica para formar las celdas "preparadas"

$$U_{el} = [U(R_{a1}^A) - U(R_M^A)] + [U(R_{a1}^B) - U(R_M^B)] \quad [10]$$

donde  $U(R_{al}^A)$  y  $U(R_{al}^B)$  son las energías de las celdas preparadas y  $U(R_M^A)$  y  $U(R_M^B)$  son las energías por átomo de los metales puros en la situación experimental de equilibrio. Este cambio de energía, por átomo, puede calcularse a partir de la compresibilidad experimental  $\chi$

$$\begin{aligned}
 U(R_{al}^A) - U(R_M^A) &= \frac{1}{2} (\Omega_{al}^A - \Omega_M^A) \left( \frac{d^2 U}{d \Omega^A{}^2} \right)_{\Omega^A = \Omega_M^A} \\
 &= \frac{2\pi}{3} \cdot \frac{1}{\chi^A} \cdot \frac{[(R_{al}^A)^3 - (R_M^A)^3]^2}{(R_M^A)^3} \quad [11]
 \end{aligned}$$

y análogamente para el componente B. Esta fórmula está más justificada para compresiones que para expansiones, donde la curva Energía-Volumen puede diferir apreciablemente de una parábola. Por ello, para expansiones hemos calculado el cambio de energía teóricamente. Ya que los resultados teóricos tienen la limitación de que el R metálico de equilibrio no coincide con el experimental, hemos desplazado la curva teórica Energía-Volumen para corregir este defecto. A pesar de esta arbitrariedad, consideramos que los resultados tienen menos error que si usáramos la ecuación [11], ya que las expansiones son

a veces grandes.

b) Energía electroquímica,  $U_{ec}$  liberada al igualarse los potenciales químicos de las celdas A y B. En primer orden en  $\Delta Q$ ,  $U_{ec}$  es (22)

$$U_{ec} = \frac{1}{2} (\mu_A - \mu_B) \Delta Q \quad [12]$$

Por medio de la ecuación [3a], el potencial químico en las celdas "preparadas" (incluyendo además el efecto de correlación) es función de la densidad en la superficie de las celdas

$$\mu = 4.78 \rho_s^{2/3} - 0.98 \rho_s^{1/3} - 0.031 \left[ \ln(1 + 14.51 \rho_s^{1/3}) + \frac{4.84 \rho_s^{1/3}}{\ln(1 + 14.51 \rho_s^{1/3})} \right] \quad [13]$$

c) Energía de Madelung  $U_M$ , que resulta de la transferencia de carga. Para la estructura Cs Cl esta energía es (por átomo)

$$U_M = -2.03536 (\Delta Q)^2 / \lambda \quad [14]$$

donde  $\lambda$  es el parámetro de la red.

La energía de formación es la suma de las tres contribuciones. Los resultados están dados en la Tabla VII. El calor de formación, que debe ser negativo, solo ha sido medido en algunos casos; de los diecinueve compuestos estudiados, catorce tienen ca-

lor de formación teórico negativo y cinco , positivo, dos de estos últimos, cercano a cero ( $\sim 10^{-3}$  ryd.). Los resultados son alentadores, teniendo en cuenta que las energías de formación son pequeñas. Es de esperar que los compuestos intermetálicos formados por metales del período 4d tengan un calor de formación relativamente grande (3) lo cual está de acuerdo con nuestros resultados para Zr Co , Y Cu y Rh Fe.

Podemos ver en la Tabla que  $U_{ec}$  es suficiente para compensar  $U_{el}$  sin necesidad de la contribución de Madelung en los casos V Fe , Zn Cu , Ag Zn , Zr Co , Y Cu y Rh Fe . Todos estos sistemas binarios, excepto Zr Co forman solución sólida para un rango extenso de concentraciones , lo que sugiere que en orden a formar solución sólida , debe ocurrir  $U_{el} + U_{ec} < 0$  , ya que para la solución sólida la falta de orden hará que la energía de Madelung no contribuya.

### V.3 Otras aleaciones

Terminamos esta sección con un comentario sobre transferencia de carga en otra clase de aleaciones binarias : aleaciones homovalentes no ordenadas de metales con electrones cuasilibres , es decir, aquellas

formadas , por ejemplo , por dos metales alcalinos o dos metales alcalino-terreos . Comentamos al final de la Sección III que nuestro método no es adecuado para estos metales. A pesar de ello puede utilizarse en ciertos casos especiales para investigar tendencias cualitativas. Consideremos los metales alcalinos : Hemos comprobado que para estos metales nuestro método subestima (4,9) sistemáticamente  $\varphi(R)$  ; sin embargo esperamos que conserve el orden relativo de las curvas  $\varphi = \varphi(R)$  entre los distintos metales alcalinos . Ya que es el orden lo que cuenta a la hora de investigar la dirección de la transferencia de carga, hemos calculado la siguiente escala de electronegatividad (la transferencia de carga sigue la dirección de las flechas)



lo que está de acuerdo con otros estudios (22) y con los resultados de la teoría de Pseudopotenciales (23) : la profundidad del Pseudopotencial (22) y por tanto su carácter atractivo , aumenta en la dirección de las flechas . Las mismas ideas permiten establecer para los alcalino-terreos , la escala



## VI. CONCLUSIONES

Hemos investigado la transferencia de carga en aleaciones binarias ordenadas y en aleaciones diluídas de Fe- $\alpha$  usando una modificación del Método de Thomas-Fermi-Dirac , consistente en usar la Teoría de TFD solamente en regiones del cristal no cercanas a los núcleos. En una región esférica centrada en cada núcleo , la densidad es calculada usando funciones de onda del átomo libre (con la configuración apropiada al sólido ).

Este método reproduce satisfactoriamente las propiedades cohesivas de metales puros , en especial metales de transición .

Para impurezas semimetálicas en Fe- $\alpha$  la variación del parámetro de la red con la concentración muestra buen acuerdo con los resultados experimentales. Hemos encontrado una interesante correlación entre la transferencia de carga y el poder fragilizante de estas impurezas sobre los aceros.

Nuestro modelo demuestra explícitamente la importancia que  $\rho(R)$ , la densidad electrónica en la superficie de las celdas atómicas , tiene en la formación de aleaciones y en la transferencia de carga.

Valores de  $\mathcal{G}(R)$  calculados para metales de transición están en buen acuerdo con los calculados a partir de funciones de onda obtenidas en cálculos de bandas .

La formación de una aleación puede visualizarse como un proceso en el que : a) las celdas atómicas de los metales puros se expanden o comprimen hasta alcanzar el volumen por átomo de la aleación ; b) estas celdas "preparadas" se llevan a la posición que van a ocupar en la aleación ; c) se permite que la densidad electrónica se redistribuya hasta alcanzar la distribución de equilibrio . En este último paso se transfiere carga desde las celdas con mayor  $\mathcal{G}(R_{Al})$  hasta aquellas con menor  $\mathcal{G}(R_{Al})$ .

Cálculos en compuestos intermetálicos ordenados con estructura de CsCl demuestran : a) El cociente de los volúmenes de las celdas atómicas neutras es más cercano a la unidad que el correspondiente cociente para las celdas de los metales puros; b) dentro de un mismo período , el elemento a la izquierda del grupo del Cr transfiere electrones al elemento a la derecha . Esta transferencia aumenta al aumentar la separación de los dos componentes en la Tabla

Periódica ; c) el radio de Wigner-Seitz teórico muestra buen acuerdo con el experimental; d) el cálculo de la energía de formación por medio del proceso descrito anteriormente produce resultados semicuantitativos razonables y proporciona una imagen física clara del proceso de formación de una aleación . En todos los cálculos de energías hemos tenido en cuenta la correlación y la corrección de inhomogeneidad a la energía cinética.

- Comentario sobre Trabajos relacionados :

El método para sólidos metálicos expuesto en este trabajo fue propuesto simultáneamente por el autor (7) y por Ratti y Ziman (25) . Nuestra versión tiene la ventaja de que incluye intercambio y de que las condiciones de contorno en  $r = R_c$  son físicamente más correctas (Ratti y Ziman no exigen continuidad de  $\rho$  en  $r = R_c$  ). Recientemente Cragg y Fletcher (26) han extendido el trabajo de Ratti y Ziman exigiendo la continuidad de  $\rho$  pero tampoco introducen intercambio , sino que continúan en la aproximación de Thomas-Fermi . En su trabajo también plantean cuestiones sobre la influencia de la configuración electrónica elegida para la zona interna , que han sido

investigadas en detalle en nuestro trabajo . De la comparación (5) entre la transferencia de carga calculada por Cragg y Fletcher y la calculada en este trabajo , podemos concluir que la corrección de intercambio debe ser considerada como importante en el cálculo de transferencia de carga en aleaciones.

### Bibliografía

- 1.- P. Hohenberg y W. Kohn: Phys. Rev. 136B, 864 (1964).
- 2.- C. Hodges y D. Wearie: Proceedings of the Twin Symposia on Charge Transfer in Alloys and Electronic Structure of Alloys, ed. L. Bennet (A.I.M.E) p. **127** . (1974).
- 3.- A. Miedema , F. de Boer y P. de Chatel: J. Phys. F: Metal Phys. 3, 1558 (1973) y J. Less Common Metals , 32, 117 (1973).
- 4.- J. Alonso y L. Girifalco: J. Phys. Chem. Solids (en prensa).
- 5.- J. Alonso y L. Girifalco: enviado a J. Phys. Chem. Solids.
- 6.- C. Shih: Phys. Rev. A14, 919 (1976).
- 7.- J. Alonso y M. Fonseca: An. Fís. 70, 371 (1974).
- 8.- J. Alonso: Tesis Doctoral (Universidad de Valladolid , 1975).
- 9.- J. Alonso y E. Santos : J. Phys. Chem. Solids (en prensa).
- 10.- F. Herman y S. Skillman: Atomic Structure Calculations (Prentice Hall , 1963).
- 11.- R. Nieminen y C. Hodges : J. Phys. F: Metal

- Phys. 6, 573(1973).
- 12.- L. Pauling :The Nature of the Chemical Bond  
( Cornell Univ. Press , 1960).
- 13.- C. Mc Mahon :Mat. Sci. Eng. 25, 233 (1976).
- 14.- K. Terakura :Physica B y C (en prensa).
- 15.- C. Sayers : J. Phys F : Metal Phys. 6, 1939(1976)
- 16.- M. Seah : Proc. R. Soc. London A 439, 535 (1976).
- 17.- J. Yamashita y S. Asano :Prog. Theor. Phys. 48,  
2119 (1972).
- 18.- D. Papaconstantopoulos :Phys. Rev. B11, 4801  
(1975).
- 19.- J. Giner , F. Brouers , F. Gautier y J. van der  
Rest : J. Phys. F : Metal Phys. 6, 1281 (1976).
- 20.- V. Moruzzi , A. Williams y J. Janak : Phys.  
Rev. B 10, 4856 (1974) y en Ref. 2 , p. 149.
- 21.- D. Papaconstantopoulos , J. Anderson y J. Mc  
Caffrey : Phys. Rev. B5 , 1214 (1972).
- 22.- L. Girifalco : Acta Met. 24, 759 (1976).
- 23.- J. Inglesfield : J. Phys. C 2, 1285 , 1293 (1969) y  
Acta Met. 17, 1395 (1969).
- 24.- J. Yamashita , S. Wakoh y S. Asano : J. Phys.  
Soc. Japan 21, 53 (1966).
- 25.- V. Ratti y J. Ziman : J. Phys. F: Metal Phys. 4, 1684

(1974).

26.-D. Cragg y G. Fletcher, J. Phys. F: Metal Phys.  
7 ,87 (1977).

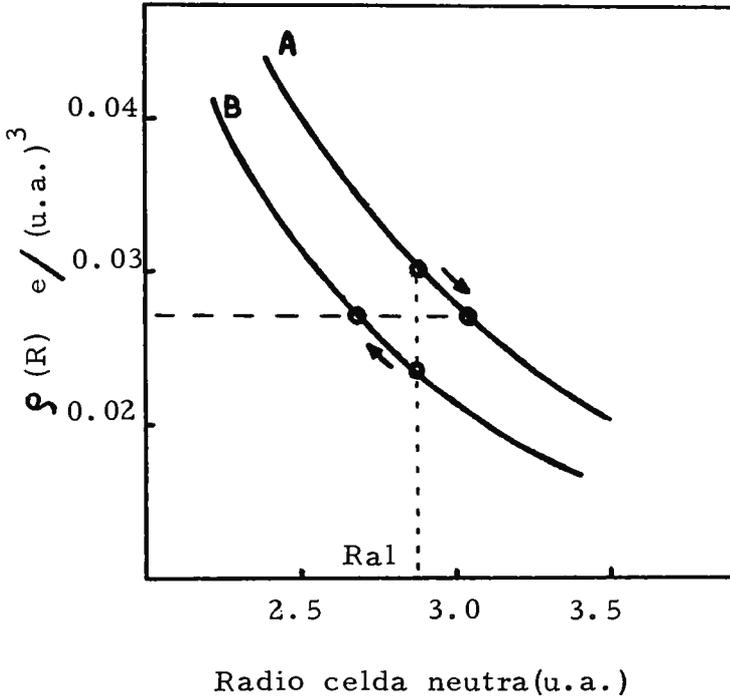


Figura 1 : Proceso esquemático de la formación de una aleación. Cuando las celdas de los metales puros se comprimen o expanden de modo que adquieran el  $R_{ws}$  de la aleación,  $R_{al}$ , la densidad electrónica es discontinua en la superficie de las celdas. Entonces las celdas se relajan hasta que  $\rho(R)$  es continua.

Tabla I.-Radio de Wigner-Seitz (en u.a.) y  
Energía cohesiva(en eV.)

Metal	$R_{eq}$ (exp.)	$R_{eq}$ (teor.)	$U_{coh}$ (exp.)	$U_{coh}$ (teor.)
Li	3.27	2.38		
Be	2.37	2.60	3.33	10.57
Na	3.99	2.71	1.13	2.77
Mg	3.34	2.87		
Al	2.99	3.18		
Ca	4.12	3.24		
Sc	3.43	3.27(3.17)	3.93	5.38
Ti	3.18	3.26(3.13)	4.86	4.76
V	2.82	3.25(3.11)	5.30	4.15
Cr	2.68	(3.07)		
Mn	2.70	3.22(3.04)	2.98	3.15
Fe	2.67	3.20(2.98)	4.29	2.77
Co	2.62	3.18(2.97)	4.39	2.46
Ni	2.60	3.17(2.93)	4.44	2.21
Cu	2.67	2.92	3.50	1.36
Zn	2.90	3.12	1.35	1.85
Ge	3.07	3.25		
Y	3.76	3.47		
Zr	3.35	3.45		
Mo	2.93	3.48	6.81	2.75
Rh	2.81	3.41		
Ag	3.02	3.28	2.96	1.78
Cd	3.26	3.40		
Sn	3.52	3.44		
Hg	3.35	3.50		
Pb	3.66	3.55		

Nota:valores en paréntesis corresponden a la configuración  $3d^{n-1} 4s^1$ . Y, Zr y Rh con config. de N-H

Tabla II . Densidad electrónica en la superficie<sub>2</sub> de las celdas.

Metal	R(u. at.)	Config.(†)	Densidad $\rho$ (R <sub>eq</sub> ) · 10 <sup>3</sup> e / (u.a.) <sup>3</sup>	(11) Nieminen	(11) Bandas	(11) Miedema	(3)
Este trab.							
Sc	3.44	1.8(1.2)	0.95	0.9			1.4
Ti	3.05	2.7(1.3)	1.78	1.9			2.6
V	2.82	3.9(1.1)	2.50	3.0	3.7		3.6
Cr	2.68	4.7(1.3)	3.25	3.5	3.5		4.3
Fe	2.67	6.6(1.4)	3.20	3.3	3.6		4.0
Co	2.61	7.6(1.4)	3.43	3.2			4.4
Ni	2.58	8.7(1.3)	3.40	3.2	3.8		4.4
Cu	2.65	9.7(1.3)	2.88	2.8	2.9		3.6
Zn	2.90	10 (2)	2.08				2.1
Y	3.78	1.5(1.5)	0.85	0.9			1.1
Zr	3.35	2.7(1.3)	1.65	1.3			2.0
Rh	2.81	7.7(1.3)	4.15	3.5			4.7
Ag	3.00	9.7(1.3)	2.67	2.0			2.6

(†) número de elec. externos d y s ;estos últimos entre paréntesis.

Tabla III.- Variación fraccional, con la concentración de impureza, del volumen por átomo en la aleación

Impureza	Si	P	S	Ge	As	Se	Sn	Sb	Te
Expt. <sup>a</sup>	- 0.06	-0.08		0.06	0.02		0.24	0.25	
Teor(1)	-0.07	-0.06	-0.04	0.00	0.02	0.02	0.09	0.10	0.12
Teor(2)	-0.02	- 0.01	0.00	0.06	0.10	0.08	0.15	0.16	0.17

(1) Configuración  $3d^6 4s^2$  para Fe.

(2) Configuración  $3d^7 4s^1$ .

Nota: El que la configuración (1) de mejores resultados cuando las impurezas pertenecen al período segundo y la configuración (2) cuando pertenecen al cuarto está justificado debido a mezcla covalente de orbitales de la impureza con orbitales de los vecinos ( Vease ref. (15))

(a) Vease Ref. 4.

Tabla IV.-Total exceso o defecto de carga en la celda de W-S de la impureza. El signo menos indica que la celda está negativamente cargada (en fracciones de electrón).

Impureza	Si	P	S	Ge	As	Se	Sn	Sb	Te
Carga(1)	-0.50	-0.42	-0.34	0.03	0.15	0.21	0.73	0.82	0.89
Carga(2)	-0.1	-0.03	0.00	0.37	0.46	0.53	1.0	1.1	1.2

(1) Configuración  $3d^6 4s^2$  para Fe

(2) Configuración  $3d^7 4s^1$  para Fe

Tabla V.- Transferencia de carga (en fracciones de electrón). La dirección es  $A \rightarrow B$ .

Compuesto A - B	$R_{al}$ (u. a.)	$\frac{R_M^A}{R_M^B}$	$\frac{R_A^A}{R_B^A}$	$\Delta Q$	$\Delta Q$ Otros
Ti Fe	2.769	1.15	1.02	0.09	0.30 <sup>b</sup>
V Fe	2.708	1.06	1.01	0.03	
Sc Co	2.926	1.31	1.03	0.11	0.54 <sup>a</sup>
Ti Co	2.783	1.17	1.03	0.11	
Sc Ni	2.950	1.32	1.05	0.14	
Ti Ni	2.805	1.17	1.04	0.15	
Sc Cu	3.029	1.28	1.05	0.15	0.58 <sup>a</sup>
Fe Co	2.658	1.02	1.01	0.03	0.25 <sup>c</sup>
Zn Ni	2.711	1.12	1.02	0.08	0.16 <sup>d</sup>
Zn Cu	2.748	1.09	1.03	0.09	0.15 <sup>d</sup>
Ag Sc	3.175	0.88	1.05	0.18	
Ag Zn	2.936	1.04	1.08	0.28	
Zr Co	2.975	1.28	1.12	0.45	
Y Cu	3.235	1.41	1.14	0.40	
Rh Sc	2.983	0.89	1.08	0.31	
Y Rh	3.174	1.34	1.01	0.04	
Y Ag	3.365	1.25	1.03	0.10	
Rh Fe	2.773	1.13	1.11	0.47	

(a) Ref. 17    (b) Ref. 18    (c) Ref. 24    (d) Ref. 20

Tabla VI.- Transferencia de carga (nueva aproximación).

Compuesto A - B	$\frac{R_A^A}{R_A^B}$	$\Delta Q$	Boundary Density	$R_{al}^{(teor)}$
Ti Fe	1.07	0.25	0.028	3.13
V Fe	1.06	0.24	0.031	3.12
Sc Co	1.08	0.26	0.021	3.14
Ti Co	1.08	0.27	0.027	3.12
Sc Ni	1.09	0.27	0.019	3.13
Ti Ni	1.10	0.29	0.025	3.09
Sc Cu	1.10	0.27	0.017	3.12
Fe Co	1.01	0.03	0.028	2.99
Zn Ni	1.04	0.14	0.025	3.03
Zn Cu	1.05	0.16	0.024	3.02
Ag Sc	1.02	0.06	0.017	3.28
Ag Zn	1.07	0.25	0.024	3.20
Zr Co	1.15	0.54	0.023	3.23
Y Cu	1.16	0.45	0.014	3.20
Rh Sc	1.05	0.21	0.029	3.31
Y Rh	1.02	0.08	0.021	3.40
Y Ag	1.04	0.14	0.015	3.36
Rh Fe	1.12	0.49	0.032	3.19
Cd Ag	1.01	0.05	0.021	3.29

Tabla VII.- Calor de formación en compuestos intermetálicos. (en  $10^3$  Ryd. por átomo)

Compuesto	$U_{ec}$	$U_M$	$U_{el}$	C. Form.	Expt. <sup>a</sup>
Ti Fe	-15.3	-22.1	28.1	-9.3	-15.5
V Fe	-10.5	-21.3	3.4	-28.4	
Sc Co	-14.6	-22.5	22.8	-14.2	
Ti Co	-18.6	-26.9	27.8	-17.7	
Sc Ni	-16.7	-25.7	22.2	-20.2	
Ti Ni	-21.6	-31.1	26.3	-26.4	-25.9
Sc Cu	-15.1	-24.3	16.3	-23.1	
Fe Co	-0.3	-0.4	0.9	0.3	
Zn Ni	-5.8	-7.3	7.4	-5.7	
Zn Cu	-7.0	-9.4	2.9	-13.5	-8.5
Ag Sc	-0.8	-1.1	7.1	5.2	
Ag Zn	-13.9	-21.0	1.3	-33.6	-5.1
Zr Co	-60.5	-97.5	26.0	-132.0	
Y Cu	-37.5	-61.9	26.9	-72.5	
Rh Sc	-9.6	-14.8	21.1	-3.3	
Y Rh	-1.1	-2.1	30.0	26.8	
Y Ag	-3.3	-6.2	17.1	7.8	
Rh Fe	-62.1	-87.5	1.2	-148.4	
Cd Ag	-0.5	-0.9	2.8	1.5	-5.9

a. -R. Hultgren: Selected val. of prop. of alloys (ASM), 1973





FUNDACION JUAN MARCH  
SERIE UNIVERSITARIA

**Titulos Publicados:**

- 1.— *Semántica del lenguaje religioso*/A. Fierro  
(Teología. España, 1973)
- 2.— *Calculador en una operación de rectificación discontinua*/A. Mulet  
(Química. Extranjero, 1974)
- 3.— *Skarns en el batolito de Santa Olalla*/F. Velasco  
(Geología. España, 1974)
- 4.— *Combustión de compuestos oxigenados*/J. M. Santiuste  
(Química. España, 1974)
- 5.— *Películas ferromagnéticas a baja temperatura*/José Luis Vicent López  
(Física. España, 1974)
- 6.— *Flujo inestable de los polímeros fundidos*/José Alemán Vega  
(Ingeniería. Extranjero, 1975)
- 7.— *Mantenimiento del hígado dador in vitro en cirugía experimental*  
José Antonio Salva Lacombe (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1973)
- 8.— *Estructuras algebraicas de los sistemas lógicos deductivos*/José Plá Carrera  
(Matemáticas. España, 1974)
- 9.— *El fenómeno de inercia en la renovación de la estructura urbana.*  
Francisco Fernández-Longoría Pinazo (Urbanización del Plan Europa 2.000  
a través de la Fundación Europea de la Cultura)
- 10.— *El teatro español en Francia (1935—1973)*/F. Torres Monreal  
(Literatura y Filología. Extranjero, 1971)
- 11.— *Simulación electrónica del aparato vestibular*/J.M. Drake Moyano.  
(Métodos Físicos aplicados a la Biología. España, 1974)
- 12.— *Estructura de los libros españoles de caballerías en el siglo XVI.*  
Federico Francisco Curto Herrero (Literatura y Filología. España, 1972)
- 13.— *Estudio geomorfológico del Macizo Central de Gredos*  
M. Paloma Fernández García (Geología. España, 1975)
- 14.— *La obra gramatical de Abraham Ibn <sup>c</sup>Ezra*/Carlos del Valle Rodríguez  
(Literatura y Filología. Extranjero, 1970)

15. – *Evaluación de Proyectos de Inversión en una Empresa de producción y distribución de Energía Eléctrica.*  
*Felipe Ruíz López (Ingeniería. Extranjero, 1974)*
16. – *El significado teórico de los términos descriptivos.* / *Carlos Solís Santos (Filosofía. España, 1973)*
17. – *Encaje de los modelos econométricos en el enfoque objetivos-instrumentos relativos de política económica.* / *Gumersindo Ruíz Bravo (Sociología. España, 1971)*
18. – *La imaginación natural (estudio sobre la literatura fantástica norteamericana).* / *Pedro García Montalvo (Literatura y Filología. Extranjero, 1974)*
19. – *Estudio sobre la hormona Natriurética.* / *Andrés Purroy Unanua (Medicina, Farmacia y Veterinaria. Extranjero, 1973)*
20. – *Análisis farmacológico de las acciones miocárdicas de bloqueantes Beta–Adrenérgicos.* / *José Salvador Serrano Molina (Medicina, Farmacia y Veterinaria. España, 1970)*
21. – *El hombre y el diseño industrial.* / *Miguel Durán–Lóriga (Artes Plásticas. España, 1974)*
22. – *Algunos tópicos sobre teoría de la información.* / *Antonio Pascual Acosta (Matemáticas. España, 1975)*
23. – *Un modelo simple estático. Aplicación a Santiago de Chile.*  
*Manuel Bastarache Alfaro (Arquitectura y Urbanismo. Extranjero, 1973)*
24. – *Moderna teoría de control: método adaptativo-predictivo*  
*Teoría y realizaciones.* / *Juan Manuel Martín Sánchez (Ingeniería España, 1973)*
25. – *Neurobiología (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
26. – *Genética (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
27. – *Genética (I Semana de Biología. Conferencias-coloquio sobre Investigaciones biológicas 1977)*
28. – *Investigación y desarrollo de un analizador diferencial digital (A.D.D.) para control en tiempo real.* / *Vicente Zugasti Arbizu (Física. España, 1975)*





