Conductividad y relajación en vidrios de Coulomb

Manuel Caravaca Garratón

Departamento de Física

Centro de Investigación en Óptica y Nanofísica

Universidad de Murcia

Abril de 2010

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Físicas por la Universidad de Murcia

Directores: Miguel Ortuño Ortín

Andrés M. Somoza Gimeno

Agradecimientos

Han pasado ya unos cuantos años desde que iniciara mis estudios de doctorado. Si echo la vista atrás, me queda la sensación de que todo ha sucedido muy rápido. Por fin entiendo a Óscar Wilde cuando sostenía que "a veces podemos pasarnos años sin vivir en absoluto, y de pronto toda nuestra vida se concentra en un solo instante". Es la primera vez que advierto tan claramente dicho colapso temporal. Haciendo balance, ha habido momentos buenos y malos, pero aquéllos superan a éstos con creces. Derivado de este hecho, siento la imperiosa necesidad de mostrar mi agradecimiento a todas las personas que, en mayor o menor medida, han contribuido a que esta tesis se haya podido llevar a cabo o que, simplemente, han estado a mi lado todo este tiempo.

En primer lugar, quiero agradecer sinceramente a mis directores de tesis, el Prof. Miguel Ortuño y el Dr. Andrés Somoza, la oportunidad que me brindaron para realizar la tesis doctoral. Aprovecho la ocasión para felicitarles como equipo investigador, porque forman una especie de sociedad indisoluble que, a pesar de tener caracteres muy distintos, ofrece resultados excelentes a nivel científico.

Tengo un recuerdo especial para el Prof. Rafael Garcia Molina (el apellido, intencionadamente sin tilde) por sus infinitas enseñanzas dentro y fuera de la Física. Tenía un profesor y ahora me llevo dos cosas: un amigo y una obsesión por recolectar azúcar. También quiero agradecer a los miembros del CIOyN: Javier Abellán, Jaime Colchero, Adela Hernández, Javier Bussons, Antonio Guirao y Juan Manuel Bueno. Y a otros tantos, que no se me olvidan, como Juanfran, Joakim Bergli, Pablo, Inés, Elisa, Javier Prior, Óscar del Barco y Santiago Heredia.

Mis compañeros me han dado vida en todo este tiempo y no me perdonaría

dejarlos aparte, porque son unos auténticos fuera de serie. Sonia merece ella sola la escritura de una tesis, o dos. Siempre has estado conmigo, y yo también estaré contigo. Santi, cada poro de tu piel destila arte y me haces falta, aunque no te llames Fidel. Juanjo, de todos tú eres el más auténtico (¡ni se te ocurra cambiar!), y muchas veces has recordado implícitamente a este alma impía cómo se debe ser en realidad. Raquel, no dudes que echaré de menos tu cruda sinceridad. Jose (grandes noches juntos), Juanpe (mereces estar aquí por tus chistes), Félix (el de mayor edad), Vane, Paco Alonso (*the freakest freak*), Bea (un encanto), Super Ele, Jesús, Manu, María, Eli, Pedro, Emilio (digo Pantu)...todo se resume en un gracias.

Mención especial merece mi familia, que siempre me ha apoyado en cada decisión que he tomado, sin remisión alguna. Somos tan pocos que he de nombrarlos a todos: Patricio y Fátima, Jaime, Paquita, Juan y Olga, y Juan. Y un abrazo para mis abuelos Manuel, Mercedes, Jaime y Rosario, que en paz descansen.

María y Dani, estáis hechos de una pasta que yo no he visto en mi vida. Por tenerme tanto cariño, el mismo que yo os tengo, también os lo agradezco.

No puedo terminar sin dedicar unas palabras a la gasolina de mi alma: la música. Y dentro de ella, a mi estilo predilecto, el rock. Y dentro de él, a mis ídolos, Jim Morrison y Rory Gallagher. El poder de la música es más importante de lo que se cree, y cada página de esta tesis se ha escrito con acordes de Whitesnake o con ritmos *boogie* de ZZ Top de fondo. Según Platón, "cuando las formas de la música cambian, las leyes fundamentales del estado cambian con ellas". Me gusta esta frase. Tiene estilo. Al igual que la banda en la que canta y toca la guitarra un servidor: Gölden Axe. Pepe, Quique e Israel, sois mis hermanos.

El otro día caminaba animadamente calle abajo, escuchando la *opera prima* de The Jimi Hendrix Experience, *Are you experienced?*, en concreto la canción *The wind cries Mary*. El aire se movía azarosamente, y precisamente sentí en mi cara que el viento susurraba María. Por eso, y por mucho más, va por ti.

Publicaciones

El trabajo realizado durante esta tesis doctoral ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

1. Ortuño, M., Caravaca, M., y Somoza, A. M. 2008. Numerical study of relaxation in Coulomb glasses. *Physica Status Solidi C*, **5** (3), 674-679.

2. Somoza, A. M., Ortuño, M., Caravaca, M., y Pollak, M. 2008. Effective temperature in relaxation of Coulomb glasses. *Physical Review Letters*, **101** (5), 056601.

3. Caravaca, M., Somoza, A. M., y Ortuño, M. 2009. Effective temperature in Coulomb glasses. *Modeling and simulations of new materials: tenth Granada Lectures*, 182-184.

4. Caravaca, M., Voje, A., Bergli, J., Ortuño, M., y Somoza, A. M. 2009. Nonlinear conductivity in Coulomb glasses. *Annalen der Physik*, **18** (12), 873-876.

5. Caravaca, M., Somoza, A. M., y Ortuño, M. 2010. Nonlinear conductivity of two-dimensional Coulomb glasses. *Physical Review B* (enviado)

"Cuando las puertas de la percepción se despejen, el hombre verá las cosas como realmente son, infinitas."

Traducido de *El matrimonio del cielo y el infierno*,
William Blake (1790-1793)

Índice general

Introducción **1**

1. Sistemas desordenados interactuantes **5**

1.1. Sistemas desordenados 6

1.2. Sistemas interactuantes 8

1.3. Sistemas desordenados interactuantes 9

1.3.1. Densidad de estados. *Gap* de Coulomb 12

1.3.2. Ergodicidad 14

1.3.3. Vidrios de espín 15

1.4. Conductividad 19

1.5. Relajación lenta 26

1.6. Envejecimiento 28

1.7. Materiales 29

2. Algoritmos numéricos **35**

2.1. Método de Monte Carlo 37

2.2. Simulaciones numéricas en vidrios de Coulomb 42

2.2.1. Algoritmos dinámicos 43

2.2.2. Algoritmos de configuraciones 49

2.3. Nuevo algoritmo 51

2.3.1. Selección de transiciones relevantes 53

2.3.2. Conjunto de configuraciones internas 55

3. Propiedades de equilibrio en vidrios de Coulomb **63**

3.1. Densidad de estados de una partícula 65

3.2. Densidad de excitaciones de una partícula 76

3.3. Energía en función de la temperatura 78

3.4. Densidad de estados de muchas partículas 87

3.5. Potencia absorbida y emitida 90

4. Relajación lenta **93**

4.1. Relajación de la energía 95

4.2. Densidad de estados y probabilidad de ocupación de sitios 103

4.3. Densidad de excitaciones 106

4.4. Temperatura efectiva 110

4.4.1. Dependencia temporal de la temperatura efectiva 112

4.5. Teorema de fluctuación-disipación 116

5. Conductividad **123**

5.1. Conductividad en vidrios de Coulomb 126

5.1.1. Red de resistencias de Miller-Abrahams 126

5.1.2. Percolación 130

5.2. Conductividad en el régimen lineal 131

5.2.1. Ley de Mott 132

5.2.2. Ley de Efros-Shklovskii 137

5.2.3. Relajación de la conductividad 144

5.3. Conductividad en el régimen no lineal 146

5.3.1. Temperatura efectiva 149

5.3.2. Conductividad no lineal 156

5.3.3. Conductividad en función de la temperatura efectiva 158

5.3.4. Potencia disipada 160

6. Envejecimiento **165**

Conclusiones **173**

Introducción

Este trabajo está dedicado al estudio numérico de los vidrios de Coulomb, sistemas que presentan una fuerte localización de las funciones de onda de los estados electrónicos debido a la presencia de desorden, y donde los portadores interaccionan mediante un potencial de Coulomb. Las características de estos sistemas se asemejan a las de un sólido amorfo, y es por ello que se acuñaron los términos de *electron glass* (Davies *et al.*, 1982, 1984) y *Coulomb glass* para su catalogación. Estudiaremos, mediante simulaciones de Monte Carlo, las propiedades vítreas de los vidrios de Coulomb a muy bajas temperaturas. Haremos especial hincapié en los fenómenos de equilibrio, relajación lenta, conductividad en el régimen de rango variable (*variable-range hopping*) y envejecimiento (*aging*).

La motivación principal para el estudio de estos sistemas radica en el interés sobre problemas abiertos en la teoría de los estados electrónicos en los semiconductores dopados. Estos problemas surgieron a mitad de la década de 1980 y, a día de hoy, siguen siendo objeto de discusión. El estudio de los semiconductores dopados ha resultado fundamental con el paso de los años, ya que las impurezas juegan un papel principal en la mayoría de dispositivos electrónicos. En efecto, un semiconductor dopado a muy baja temperatura puede describirse mediante el modelo de los vidrios de Coulomb. Aun así, se puede encuadrar varios tipos de materiales bajo este nombre, como posteriormente veremos.

La existencia conjunta de desorden e interacción es la causante de la presencia de efectos vítreos. En un sistema cristalino perfecto se puede aprovechar la simetría de traslación de la red para hallar las funciones de onda de los portadores, en virtud del teorema de Bloch. La interacción de una partícula con el resto puede

sustituirse por la interacción con un potencial promedio, debido al apantallamiento de la carga eléctrica. En cambio, la presencia de desorden provoca, bajo ciertas circunstancias, localización de los estados electrónicos, por lo que la interacción no se puede apantallar y se vuelve una cuestión esencial.

De una manera general, el estudio de los sistemas desordenados adquiere gran importancia, ya que los sistemas cristalinos son, realmente, una excepción en la naturaleza. Siempre tenemos presente cierto grado de desorden, ya sea por imperfecciones estructurales en la red cristalina o por la inclusión deliberada de impurezas, que modifican las propiedades electrónicas del material.

Los efectos no ergódicos asociados a los vidrios de Coulomb dificultan su estudio teórico. Los métodos numéricos se presentan como una herramienta fundamental para su correcta comprensión bajo el marco de la física estadística. Los objetivos de las simulaciones numéricas incluyen la revisión de modelos teóricos o el planteamiento de nuevas cuestiones al campo experimental, entre otros. Uno de los fenómenos principales es el de relajación lenta, cuyo estudio ofrece datos relevantes acerca de la importancia de las interacciones. Por su parte, la densidad de estados de una partícula presenta un *gap* alrededor del nivel de Fermi, denominado *gap* de Coulomb (Pollak, 1970; Efros y Shklovskii, 1975). Otro efecto importante se manifiesta en la conductividad, que a temperaturas muy bajas está dominada por saltos de rango variable y se rige por la ley de Efros-Shklovskii (1975), que muestra la siguiente dependencia con la temperatura

$$\sigma T^{\gamma} \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right]. \tag{1}$$

El significado de los símbolos de esta expresión se explicará a lo largo de esta memoria. El estudio de la conductividad resulta controvertido. Aun cuando los datos experimentales se ajustan razonablemente bien a lo predicho por la ley de Efros-Shklovskii, los valores obtenidos para T_0 suelen ser menores que los propuestos por la teoría.

Con todo lo anterior en mente, planteamos los siguientes objetivos fundamentales en este trabajo:

- Estudiar las propiedades de equilibrio en los vidrios de Coulomb, mediante simulaciones de Monte Carlo de equilibrio y las configuraciones de más baja energía del sistema.

- Estudiar el fenómeno de relajación lenta mediante simulaciones de Monte Carlo, reproduciendo un experimento de enfriamiento rápido (*quench*) a muy baja temperatura. Comprobar que la escala natural de relajación es logarítmica y obtener una ley para la energía en función del tiempo.

- Modelar el comportamiento de no equilibrio en los vidrios de Coulomb mediante el empleo de dos temperaturas: la del baño térmico y una nueva, mayor que la anterior, denominada temperatura efectiva (T_{ef}), que tiende a la real conforme el sistema se aproxima al equilibrio.

- Estudiar la conductividad en el régimen lineal mediante simulaciones de Monte Carlo, y comprobar que se cumple la ley de Efros-Shklovskii en 2D y 3D. Obtener los valores de T_0 en ambos casos.

- Caracterizar la conductividad y la temperatura efectiva en función del campo eléctrico aplicado y la temperatura real, dentro del régimen no lineal.

- Investigar los efectos de envejecimiento en vidrios de Coulomb.

La memoria consta de seis capítulos. En el primer capítulo describiremos las generalidades sobre los sistemas desordenados interactuantes, haciendo énfasis en los vidrios de Coulomb. Se presentarán los conocimientos básicos, de los que haremos constante uso en el resto del trabajo.

El capítulo 2 está dedicado a los algoritmos numéricos que empleamos en nuestras simulaciones. En concreto, desarrollaremos un nuevo método que permite alcanzar tiempos macroscópicos en los cálculos.

En el capítulo 3 estudiaremos las propiedades de equilibrio en los vidrios de Coulomb. En los capítulos 4 y 5, la relajación lenta y la conductividad, respectivamente. Dentro del 5, analizaremos tanto el régimen lineal como el no lineal. Por

último, en el capítulo 6, investigaremos el fenómeno de envejecimiento en los vidrios de Coulomb.

Al final del trabajo se presentarán las conclusiones de nuestro estudio y los objetivos futuros.

Capítulo 1

Sistemas desordenados interactuantes

El objetivo de esta memoria es el estudio numérico de los vidrios de Coulomb, que son sistemas desordenados interactuantes cuyas funciones de onda electrónicas se encuentran fuertemente localizadas y donde la interacción viene descrita por un potencial coulombiano.

Este primer capítulo tiene como función introducir una serie de conceptos básicos necesarios para desarrollar este estudio, que se emplearán de modo recurrente a lo largo de todo el trabajo.

Iremos introduciendo sucesivamente los conceptos concernientes a sistemas con desorden, sistemas con interacción y, en último lugar, sistemas con desorden e interacción, para desembocar de manera más concreta en la descripción general de los vidrios de Coulomb. En cada sección se presentarán los ingredientes básicos relevantes y se describirán los modelos matemáticos pertinentes. El desglose de la sección sobre vidrios de Coulomb integra dos subsecciones dedicadas a las generalidades de los fenómenos asociados. Estos son el *gap* en la densidad de estados en torno al nivel de Fermi (*gap* de Coulomb, producido por el efecto conjunto de desorden e interacción) y la falta de ergodicidad. Se ofrecerá, asimismo, una breve descripción de otros sistemas en estrecha relación con los presentados en este trabajo, los vidrios de espín (*spin glasses*). Muchos de los conceptos desarrollados para

estos sistemas son extensibles a nuestro estudio. En concreto, emplearemos los referentes al teorema de fluctuación-disipación fuera del equilibrio. Los fenómenos de relajación lenta, conductividad en el régimen de rango variable y envejecimiento (*aging*) poseen sendas secciones independientes en este capítulo, debido a que constituyen la base de nuestras investigaciones. En la sección final describiremos de manera breve el tipo de materiales que pueden encuadrarse dentro del modelo de vidrios de Coulomb, e indicaremos algunas de sus aplicaciones.

1.1. Sistemas desordenados

Ya comentamos en la introducción que los sistemas puramente cristalinos son una excepción en la naturaleza. Ello puede deberse a la falta de estructura periódica, a la adición de impurezas que modifican las propiedades electrónicas del material o a la presencia de varios tipos de defectos. La física de semiconductores tuvo su desarrollo debido al beneficio producido por el dopado mediante impurezas, que sólo puede ser controlado hasta cierto grado. Es por ello que, en parte, en las últimas décadas se ha prestado una especial atención al estudio de los sistemas desordenados.

De manera ideal, las funciones de onda de los portadores en una red cristalina satisfacen el teorema de Bloch. La solución de la ecuación de ondas da como resultado una onda plana modulada por una función que tiene la periodicidad de la red. Anderson fue el primero que intentó resolver la ecuación de Schrödinger para un medio desordenado (1958). Se basó en un modelo de pozos de potencial de la misma anchura pero con profundidad variable. En él, se considera que cada electrón se encuentra en un único nivel energético, que será distinto dependiendo del sitio. El modelo más simple asume que dichas energías, ϕ_i, están descorrelacionadas y son aleatorias, con una distribución uniforme P en cierto intervalo de anchura W

$$P(\phi_i) = \begin{cases} 1/W, & |\phi_i| < W/2; \\ 0, & |\phi_i| > W/2. \end{cases} \tag{1.1}$$

En lo sucesivo, llamaremos potencial de sitio a cada una de estas energías, cuyo

desorden está caracterizado por el parámetro W. Resulta sencillo hacerse una idea intuitiva de cómo este desorden afecta a la localización. Imaginemos el problema unidimensional de dos pozos de potencial de profundidad distinta separados una cierta distancia d. Si las profundidades fueran iguales, incluso cuando d fuese grande, la probabilidad de que cada pozo contuviera al electrón sería exactamente la misma. Si las profundidades son distintas, las soluciones de la ecuación de onda serán cada vez más similares a la función de onda del electrón en cada pozo aislado, en tanto en cuanto vayamos aumentando la diferencia de profundidades. De este modo, un pequeño alejamiento provoca la localización del estado electrónico.

El hamiltoniano del modelo de Anderson es

$$H = \sum_i \phi_i n_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c^\dagger_{i\sigma} c_{j\sigma}, \tag{1.2}$$

donde $c^\dagger_{i\sigma}(c_{i\sigma})$ es el operador cuántico de creación (destrucción) de un electrón de espín σ en el átomo i, $n_{i\sigma} = c^\dagger_{i\sigma} c_{i\sigma}$ es el operador número de ocupación, ϕ_i es el potencial de sitio aleatorio de cada átomo y t_{ij} es la energía de transferencia entre el átomo i y el j. Para el caso de fermiones, $n_{i\sigma}$ solamente puede tomar los valores 0 o 1. Para este modelo se considera que el desorden lo produce únicamente el potencial aleatorio ϕ_i. Se toman las energías de transferencia iguales $t_{ij} = -t$ para átomos vecinos, y $t_{ij} = 0$ en otro caso. El parámetro relevante en la teoría de Anderson es el cociente W/t.[1]

En una y dos dimensiones todos los estados electrónicos se encuentran localizados en presencia de desorden. En sistemas tridimensionales se produce, para un desorden crítico, una transición de estados extendidos a localizados, conocida como transición metal-aislante de Anderson (Abrahams *et al.*, 1979). En el régimen localizado, una función de onda Ψ típica se mantiene siempre en torno a una región espacial finita, no se produce expansión del paquete de ondas y, por tanto, $\lim_{t\to\infty} |\Psi(\vec{r}, t)|^2$ adquiere un valor finito. Concretamente, si $\vec{r}_0$ es la posición del centro de localización, la teoría predice un decaimiento exponencial del cuadrado

[1] No debe confundirse el símbolo t con el referente al tiempo, que se introducirá posteriormente.

del módulo de la función de onda con respecto a dicho centro

$$|\Psi(\vec{r},t)|^2 \propto \exp\left(-\frac{2|\vec{r}-\vec{r}_0|}{\xi}\right), \tag{1.3}$$

donde ξ es la longitud de localización.

1.2. Sistemas interactuantes

Existe un gran número de sistemas físicos en los que la energía de interacción entre las entidades que lo integran es mucho mayor que el resto de energías relevantes, como por ejemplo la energía de desorden. En estos casos, el comportamiento del sistema se puede modelar haciendo uso del hamiltoniano genérico

$$H = \sum_{j>i} V_{ij} n_i n_j + \sum_i h_i n_i. \tag{1.4}$$

El primer término representa la interacción entre cada par de partículas y el segundo el efecto de un campo externo. Las sumas se extienden hasta el número de sitios del sistema, N. El término V_{ij} representa la interacción entre las partículas i y j, n_i es la variable que representa el estado de la partícula i y h_i es una magnitud proporcional al campo generado en el sitio i. Se puede definir el vector $\vec{n} = (n_1, n_2, \cdots, n_N)$, que caracteriza la configuración del sistema en un instante dado. Dicho vector ha de tener en cuenta las restricciones impuestas a las componentes n_i, que dependen del sistema en cuestión.

Uno de los modelos de interacción más sencillos es el de Ising, propuesto para modelar sistemas ferromagnéticos. En este caso, las variables n_i de la ecuación (1.4) indican, por ejemplo, las dos orientaciones posibles para el espín de un dipolo magnético, y se le pueden asociar los valores -1 o 1. Por lo general, los términos de interacción V_{ij} dependen de la distancia entre los sitios i y j. Para el importante caso de corto alcance, la interacción se considera sólo a pares de partículas que son primeros vecinos, y toma un valor constante $-J$. Efectuando, en base a la notación estándar para este modelo, la sustitución $n_i \to S_i$, el hamiltoniano que describe al sistema es

$$H = -J \sum_{<ij>} S_i S_j + h \sum_i S_i, \tag{1.5}$$

donde los términos de campo h_i se han escogido constantes e iguales a h. La primera suma está restringida a primeros vecinos.

Para el caso de una interacción de Coulomb entre partículas, se obtiene el hamiltoniano

$$H = \frac{q^2}{\kappa} \sum_{j>i} \frac{n_i n_j}{r_{ij}}, \tag{1.6}$$

donde q es la carga de las partículas interactuantes, bajo el supuesto de que son iguales[2], y κ es la constante dieléctrica del medio. Se ha tomado $1/4\pi\varepsilon_0$ como la unidad, siendo ε_0 la permitividad eléctrica del vacío. Mantendremos esta notación hasta el final del trabajo.

1.3. Sistemas desordenados interactuantes. Vidrios de Coulomb

En los sistemas cristalinos, la teoría de Landau del líquido de Fermi asegura que, incluso en presencia de interacciones, no se obtiene singularidad en la densidad de estados de una partícula en la región cercana al nivel de Fermi. En el caso de sistemas desordenados, la teoría no puede garantizar este comportamiento, en tanto en cuanto se apoya en la homogeneidad espacial del sistema. Como veremos, la conjunción de desorden e interacción puede provocar singularidades en torno al nivel de Fermi en el régimen localizado.

El desorden, además del producido por las fluctuaciones térmicas, puede ser de tres tipos en los sistemas desordenados interactuantes. Podemos encontrar desorden en el término de interacción V_{ij}, en el potencial de sitio ϕ_i y en la energía de transferencia t_{ij}. Este último se conoce como desorden no diagonal y generalmente se suele despreciar, pues no modifica cualitativamente las características del sistema. El desorden en las ϕ_i se denomina diagonal y simula el efecto de un campo externo aleatorio. En los sistemas desordenados interactuantes, el balance entre las

[2]En lo sucesivo, consideraremos que los portadores son electrones, obteniéndose un tratamiento similar en el caso de huecos.

energías térmica, de desorden diagonal y de interacción definirá el comportamiento del sistema.

En el estudio del régimen muy localizado, la energía de transferencia t es mucho menor que las restantes y, en una primera aproximación, se considera despreciable. Como ya argumentamos, la energía de desorden está caracterizada mediante el parámetro W. Dentro del mismo régimen, si suponemos una interacción electrostática entre partículas, la energía de Coulomb característica es

$$E_{\mathrm{C}} = \frac{e^2}{\kappa \overline{r}}, \tag{1.7}$$

donde κ es la constante dieléctrica efectiva del medio, $\overline{r}$ es la distancia de separación media entre sitios y e es la carga del electrón. Por otra parte, la energía térmica es proporcional a la temperatura, $E_T \propto k_{\mathrm{B}}T$, siendo k_{B} la constante de Boltzmann. Cuando las tres energías anteriores son comparables, como en el caso de los semiconductores ligeramente dopados a muy baja temperatura, los efectos vítreos adquieren gran relevancia.

Un modelo de hamiltoniano bastante realista para describir el comportamiento de los electrones en un medio desordenado es el siguiente

$$H = \sum_i \phi_i n_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t_{ij} c^{\dagger}_{i\sigma} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i\sigma} \sum_{j>i,\sigma'} V_{ij} n_{i\sigma} n_{j\sigma'}. \tag{1.8}$$

En los dos primeros sumandos se reconoce fácilmente el hamiltoniano del modelo de Anderson, ecuación (1.2). El último representa la interacción entre electrones en átomos distintos. El tercer sumando corresponde a la interacción Hubbard entre electrones de distinto espín en el mismo átomo. Para un potencial coulombiano, y en el régimen fuertemente localizado, el término U de interacción Hubbard es mucho mayor que las otras energías. Por ello, los sitios no van a estar nunca doblemente ocupados, y puede despreciarse. Si, además, consideramos que la energía t de transferencia entre átomos vecinos es mucho más pequeña que el resto de energías relevantes, podemos despreciar también el segundo sumando de la ecuación (1.8). De este modo, tenemos el modelo para los vidrios de Coulomb, cuyo hamiltoniano

es el siguiente (Pollak y Ortuño, 1985; Efros y Shklovskii, 1985)

$$H = \sum_i \phi_i n_i + \sum_{i<j} \frac{(n_i - K)(n_j - K)}{r_{ij}}, \tag{1.9}$$

donde n_i es el número de ocupación del sitio i, que valdrá 0 o 1, y r_{ij} es la distancia entre los sitios i y j. K es la compensación, que garantiza la neutralidad eléctrica del sistema. Generalmente consideramos un valor de $K = 0{,}5$. Asimismo, se ha tomado el valor de la unidad para la carga del electrón y para la constante dieléctrica del medio. En este modelo concreto el electrón se considera exactamente en la posición del centro de la impureza, lo cual pone de manifiesto la suposición de que la longitud de localización sea pequeña.

Un concepto básico en los vidrios de Coulomb, al igual que en otros sistemas con desorden e interacción, es el de frustración: la incapacidad de un sistema físico para hacer mínima la energía de todas sus interacciones. Hemos de decir que en ausencia de desorden sí puede haber frustración, como en el caso de una red cristalina triangular, pero la presencia de desorden potencia los efectos. Los vidrios de Coulomb exhiben esta característica, presentando una velocidad de relajación muy lenta a temperaturas bajas, que les confiere falta de ergodicidad. Este es el principal problema en su estudio, en tanto en cuanto la física estadística se aplica fundamentalmente a sistemas en equilibrio. En los vidrios ni siquiera el concepto de temperatura está bien definido. Una de las metas de la física estadística es la caracterización del estado vítreo mediante la extensión de ciertos conceptos inherentes al equilibrio, que garanticen una descripción macroscópica de los sistemas basada en un número finito de variables termodinámicas.

La clave para comprender los vidrios de Coulomb reside en que poseen mínimos locales muy cercanos en energía, y se necesita un tiempo de transición grande para pasar de uno a otro. Estos estados, observados por primera vez por Baranovskii *et al.* (1979) durante la primera simulación de vidrios de Coulomb, son los llamados PSG's (*Pseudo Ground States*). Son valles energéticos, separados por barreras de potencial grandes. Cuando la temperatura es lo suficientemente baja, la energía térmica no es suficiente para superar las barreras. La pareja desorden-interacción

tiene efectos importantes que desarrollaremos en los siguientes subapartados, como la pérdida de ergodicidad o la formación de un *gap* en la densidad de estados en torno al nivel de Fermi, conocido como *gap* de Coulomb. Dichos efectos poseen relevancia en los fenómenos de conductividad, relajación lenta y *aging*, los cuales constituyen sendas secciones independientes en este capítulo, pues constituyen la base de nuestras simulaciones numéricas.

Recientes estudios experimentales sobre relajación en óxidos de indio, realizados por Ovadyahu y Pollak (2003) han demostrado claramente la naturaleza vítrea de los aislantes de Coulomb. Los fenómenos de relajación logarítmica, envejecimiento y otros relacionados, como los efectos de memoria, están presentes en estos materiales por debajo de cierta temperatura crítica.

Se han observado efectos similares en películas metálicas ultrafinas y en metales granulares. Todos estos sistemas están bien descritos por el modelo de vidrios de Coulomb.

1.3.1. Densidad de estados. *Gap* de Coulomb

Como se ha mencionado con anterioridad, los vidrios de Coulomb son sistemas de muchas partículas donde los electrones poseen funciones de onda muy localizadas, debido al desorden, e interaccionan mediante un potencial de Coulomb. En los sólidos cristalinos ideales la presencia de estados extendidos de portadores de carga provoca un apantallamiento de los campos eléctricos, mientras que los estados localizados no apantallan la interacción, haciendo así que ésta se vuelva de vital importancia. El estudio de las interacciones electrón-electrón para el régimen localizado fue iniciado por Pollak (1970) y Srinivasan (1971).

Es conveniente definir en este punto el potencial total de cada sitio, que llamaremos energía de sitio en lo sucesivo, y cuya expresión es

$$\epsilon_i = \phi_i + \sum_{j \neq i} \frac{(n_j - K)}{r_{ij}}. \tag{1.10}$$

Esta definición sirve para introducir la densidad de estados de una partícula como el número de estados por unidad de volumen que tienen una energía comprendida

en el intervalo $[\epsilon, \epsilon + \mathrm{d}\epsilon]$.

La localización por sí sola no modifica significativamente la densidad de estados en sistemas no interactuantes. Sin embargo, si consideramos la interacción de Coulomb, el efecto combinado desorden-interacción produce un *gap* alrededor del nivel de Fermi, denominado *gap* de Coulomb (Pollak, 1970; Efros y Shklovskii, 1975). Pertenece a los denominados *gaps* blandos (*soft gaps*), debido a que la densidad de estados se vuelve estrictamente cero sólo en el nivel de Fermi. Estamos interesados en obtener una expresión de la densidad de estados en función de la energía de sitio, dada por la ecuación (1.10), y de la dimensión del sistema. Para ello, seguiremos el argumento de Shklovskii y Efros (1984). Calcularemos previamente la variación de energía producida cuando se lleva a cabo una transición de un sitio ocupado a uno vacío. De forma genérica, la diferencia de energía entre dos configuraciones α y β viene dada por

$$\Delta E_{\alpha\beta} = \sum_i \phi_i (n_i^\beta - n_i^\alpha) + \sum_{i<j} \sum_{j \neq i} \frac{(n_i^\beta - K)(n_j^\beta - K) - (n_i^\alpha - K)(n_j^\alpha - K)}{r_{ij}}, \quad (1.11)$$

donde n_i^α son las componentes del vector de ocupación antes de la transición y n_i^β las mismas tras su realización. Si consideramos una transición monoelectrónica entre los sitios genéricos k y l, los vectores de ocupación solamente difieren en dichos subíndices, y la expresión para la diferencia de energía se reduce a

$$\Delta E_{\alpha\beta} = \Delta E_{kl} = \epsilon_l - \epsilon_k - \frac{1}{r_{kl}}. \quad (1.12)$$

Esta expresión se interpreta como la diferencia de energías de sitio menos un término excitónico, que constituye la interacción de Coulomb del par electrón-hueco creado, y que será responsable de la aparición del *gap*. En efecto, a partir del estado fundamental, el sistema debe de ser estable ante las transiciones de una partícula, $\Delta E_{kl} \geq 0$, de modo que la distancia entre el sitio ocupado y el vacío deber ser mayor que la inversa de la diferencia de las energías de sitio

$$r_{kl} > \frac{1}{\epsilon_l - \epsilon_k}. \quad (1.13)$$

Conforme nos acercamos al nivel de Fermi se cumple que $\epsilon_l - \epsilon_k \to 0$, por lo que los

electrones han de saltar distancias cada vez más grandes. De esta forma se reduce drásticamente el número de estados accesibles, lo cual da lugar al *gap* de Coulomb.

Para dilucidar la forma del *gap* de manera cualitativa, consideremos un intervalo de energía en torno al nivel de Fermi ϵ_{F}, y definamos $\widetilde{\epsilon} = |\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}|$. Parece razonable asumir que la distribución de sitios ocupados y vacíos es uniforme en torno a ϵ_{F}, por lo que suponemos que la distancia electrón-electrón es del mismo orden que la distancia electrón-hueco. A partir de la ecuación (1.13) obtenemos una cota inferior para ambas, $r > 1/\widetilde{\epsilon}$. Esta afirmación es válida siempre que no haya agrupación relevante de carga electrónica (*clustering*). La cota inferior en distancias implica una cota superior para el número de estados total en el intervalo de energías en consideración, $N(\widetilde{\epsilon}) < \widetilde{\epsilon}^{\,d}$, donde d es la dimensión del sistema. Dado que $g(\widetilde{\epsilon}) = \mathrm{d}N(\widetilde{\epsilon})/\mathrm{d}\widetilde{\epsilon}$, se concluye que la densidad de estados no puede ser mayor que $\widetilde{\epsilon}^{\,d-1}$. Pero esto implica que $g(\widetilde{\epsilon})$ tiende a cero como $\widetilde{\epsilon}^{\,d-1}$ cuando $\widetilde{\epsilon}$ se aproxima a cero. Se encuentra que la densidad de estados es de la forma

$$g(\epsilon) = k\,|\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}|^{d-1}\,, \tag{1.14}$$

con k una constante adimensional de valor universal. Para el caso $d = 1$, este simple argumento predice una densidad de estados constante, sin *gap*.

Mediante un modelo autoconsistente se verifican los resultados anteriores en sistemas bidimensionales y tridimensionales (Efros, 1976), para los cuales se obtiene $k = 2/\pi$ y $k = 3/\pi$, respectivamente. Para sistemas unidimensionales se halla una solución aproximada de la ecuación autoconsistente, y se encuentra una singularidad logarítmica en la densidad de estados (Raikh y Efros, 1987).

1.3.2. Ergodicidad

Otra característica fundamental de los sistemas desordenados interactuantes, que los mantiene alejados del equilibrio termodinámico, es la ausencia de ergodicidad en un amplio rango de temperaturas. Un sistema dinámico se dice ergódico cuando en un cierto intervalo de tiempo finito, similar al característico del experimento, recorre todas las zonas del espacio de configuraciones compatibles con

sus restricciones macroscópicas. Cuando esto ocurre, el promedio sobre colectivos es equivalente al promedio temporal. Los vidrios de Coulomb presentan comportamiento no ergódico a temperaturas bajas. Ello se debe, como comentamos, a que las configuraciones de mínimo local cercanas en energía están separadas por barreras de potencial grandes, por lo que hay que trazar un camino complicado en el espacio de configuraciones para conectarlas. Además, el tiempo de tránsito de una a otra dependerá del solapamiento de las funciones de onda, que poseen un decaimiento exponencial respecto al centro de impureza, tal y como se desprende de la ecuación (1.3). Por ello, dicho tiempo contendrá un factor de la forma

$$\tau_{\alpha\beta} \propto \exp\left(\frac{2\sum r}{\xi}\right), \tag{1.15}$$

donde α y β etiquetan los estados inicial y final, respectivamente, y $\sum r$ es la suma de las distancias de salto entre ambos. Por otro lado, debido al *gap* de Coulomb, conforme avanza el tiempo tenemos menos estados accesibles y los electrones deben saltar distancias cada vez más grandes. Ello provoca que los tiempos característicos de relajación se vuelvan mayores que los de experimentación, llevando irrevocablemente a la no ergodicidad. En ausencia de interacciones también se puede producir este fenómeno, pero sin duda el efecto de las interacciones potencia su intensidad.

1.3.3. Vidrios de espín

Otro tipo de sistemas muy importantes con desorden e interacción, objeto de un dilatado estudio, son los vidrios de espín (*spin glasses*). Son, básicamente, materiales magnéticos que poseen frustración a bajas temperaturas debido a la interacción competitiva entre los momentos magnéticos que integran el sistema. Dicha interacción es aleatoria, al menos en parte. El modelo más típico que describe este tipo de materiales fue introducido por Edwards y Anderson (1975) en el artículo que se considera piedra angular del inicio de estudio de vidrios de espín. Se trata de un modelo de espines con campo aleatorio situados en una red, cuyo hamiltoniano es

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{<ij>} J_{ij}\mathbf{S}_i\mathbf{S}_j + \sum_i h_i\mathbf{S}_i. \tag{1.16}$$

Las variables $\mathbf{S}_i$ son los momentos magnéticos de cada sitio, h_i representa un término proporcional al campo aleatorio en el sitio i y las J_{ij} constituyen los términos de interacción entre espines, que dependen de sus distancias de separación. La interacción decae rápidamente con la distancia, por lo que se considera únicamente a primeros vecinos, y alterna de signo con mucha frecuencia. Por ello, los términos J_{ij} se toman como variables aleatorias independientes, con una distribución que depende únicamente de la distancia de separación entre sitios, $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$. En particular, es común considerar para la distribución de probabilidad de las J_{ij} los casos de una distribución gaussiana simétrica o una doble función delta.

Una simplificación que permite describir las propiedades esenciales de los vidrios de espín consiste en considerar espines de Ising en el modelo dado por la expresión (1.16), reteniendo únicamente una componente del momento magnético. Así, sustituimos las $\mathbf{S}_i$ por S_i. En esta representación existe una analogía con el modelo de vidrios de Coulomb descrito por la ecuación (1.9), donde las variables $S_i = \pm 1$ equivalen a sitio ocupado/vacío, respectivamente. Los vidrios de Coulomb se sitúan entre el modelo de vidrios de espín con interacción a primeros vecinos y el llamado de largo alcance (rango infinito), debido al carácter de la interacción coulombiana, del tipo $1/r$. Existe una diferencia en la dinámica de los sistemas. Los vidrios de Coulomb evolucionan mediante el intercambio de un sitio vacío y otro lleno, conservándose la carga total. Por su parte, los vidrios de espín evolucionan mediante *spin flip* (se cambia el estado de una de las variables mediante la influencia de la configuración restante). Sin embargo, el mapeo entre modelos garantiza que muchos de los fenómenos observados en vidrios de espín sean extensibles al caso de vidrios de Coulomb.

A raíz de los estudios teóricos en este campo (Cugliandolo *et al.*, 1997), se consigue modelar el no equilibrio mediante la inclusión de una nueva temperatura, denominada temperatura efectiva (T_{ef}). Su valor es mayor que la del baño térmico, T, y tiende a esta última conforme el sistema se aproxima al equilibrio. El modelo teórico de Cugliandolo *et al.* (1997) se basa en un intento de generalización del teorema de fluctuación-disipación (FDT) lejos del equilibrio, que se expresa de manera

general como

$$R(t, t_{\rm w}) = \frac{X(C)}{T} \frac{\delta C(t, t_{\rm w})}{\delta t_{\rm w}}. \tag{1.17}$$

Aquí $C(t, t_{\rm w})$ es una función de correlación característica, medida a partir de $t_{\rm w}$, que es el tiempo de espera a partir del cual se prepara el sistema antes de aplicar la perturbación externa. Por norma general, dados dos observables $\mathcal{O}_1$ y $\mathcal{O}_2$, la función de correlación es de la forma

$$C_{12}(t, t_{\rm w}) \equiv \langle \mathcal{O}_1(t) \mathcal{O}_2(t_{\rm w}) \rangle - \langle \mathcal{O}_1(t) \rangle \langle \mathcal{O}_2(t_{\rm w}) \rangle . \tag{1.18}$$

$R(t, t_{\rm w})$ es la función respuesta lineal y $X(C)$ es el llamado factor de violación FDT. Es conveniente introducir la siguiente expresión para la respuesta total integrada

$$\chi(t, t_{\rm w}) = \int_{t_{\rm w}}^{t} {\rm d}t' R(t, t'). \tag{1.19}$$

El teorema de fluctuación-disipación para sistemas desplazados ligeramente del equilibrio asegura que, en el régimen lineal, la respuesta de un sistema ante una perturbación externa es equivalente a una fluctuación espontánea en el equilibrio. Ello implica que el factor $X(C)$ es exactamente 1, lo cual no es aplicable, en general, a sistemas fuera del equilibrio. Cugliandolo *et al.* (1997) analizaron teóricamente el problema en vidrios de espín para sistemas en contacto con un baño térmico a temperatura T, que se perturban de manera lenta, mediante una fuerza que es proporcional a cierta variable D. Estudiaron sistemas en relajación ($D = 0$) y en estado estacionario (varios valores de D), basándose en una aproximación de campo medio. Realizaron la representación paramétrica de $\chi(t, t_{\rm w})$ frente a $C(t, t_{\rm w})$, para varios valores de $t_{\rm w}$. Los resultados pueden verse en la figura 1.1. El caso de relajación aparece en la figura 1.1.a, donde las curvas presentan una desviación sistemática con respecto al comportamiento en equilibrio, a partir de cierto valor concreto de la correlación. Por su parte, el caso estacionario, representado en la figura 1.1.b, presenta dos pendientes bien diferenciadas, proporcionales a $-1/T$ y $-1/T_{\rm ef}$, respectivamente.

En el capítulo 4, dedicado al estudio de la relajación lenta, se mostrará la existencia de una temperatura efectiva similar en vidrios de Coulomb. Su valor se

obtendrá a partir del cálculo de la probabilidad de ocupación de sitios, de la función de distribución de excitaciones de un electrón y a través el teorema de fluctuación-disipación. Se mostrará la compatibilidad de los tres métodos. En el capítulo 5 justificaremos, asimismo, su existencia para sistemas que han alcanzado un estado estacionario mediante la aplicación de un campo eléctrico fuera del régimen lineal.

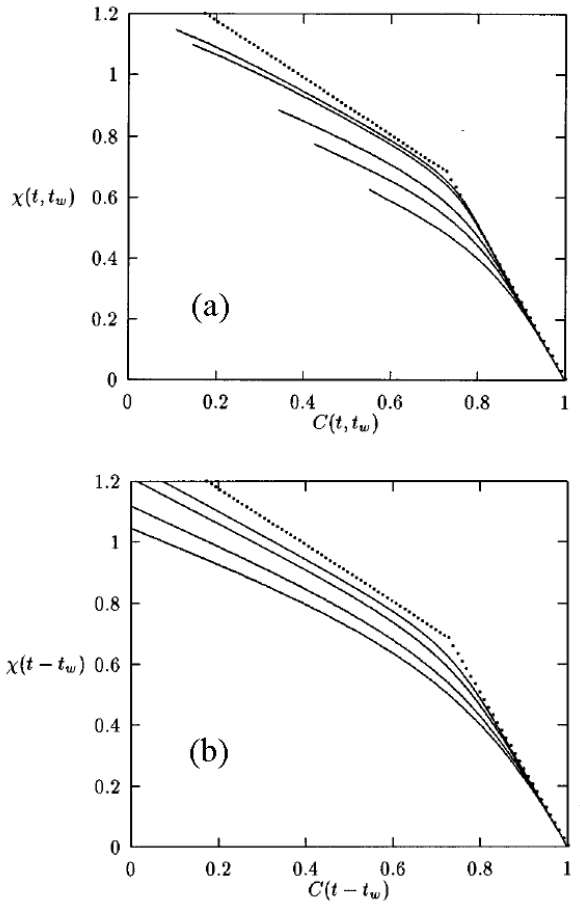

Figura 1.1: Respuesta total frente a la función de correlación, para sistemas en relajación (a) y en estado estacionario (b). En (a), las líneas continuas corresponden a diferentes tiempos totales. La línea punteada representa la solución analítica para $t_{\rm w} \to \infty$. En (b), las líneas continuas corresponden a varios valores del parámetro D. La línea punteada representa la solución analítica para el límite $D \to 0$ (Cugliandolo *et al.*, 1997).

1.4. Conductividad

Los semiconductores ligeramente dopados han sido y siguen siendo una extensa fuente experimental para el estudio de los vidrios de Coulomb. La conductividad en estos materiales depende fuertemente de la temperatura. La zona de interés para nuestro estudio se corresponde con los valores de T más bajos. Muchas de las ideas presentadas en esta sección se pueden generalizar a la mayoría de los sistemas localizados. El comportamiento de la conductividad en los semiconductores ligeramente dopados puede dividirse en cuatro regiones bien diferenciadas, que pueden observarse de manera cualitativa en la figura 1.2. En ella se representa el logaritmo natural de la resistividad en función de la inversa de la temperatura para un semiconductor ligeramente dopado, que supondremos del tipo p. El comportamiento es extensible a semiconductores del tipo n. En la región A, correspondiente a la zona de temperaturas más altas, la contribución a la conductividad σ proviene de la activación térmica de los electrones a la banda de conducción. Éstos proceden tanto de las impurezas como de la red, y es por ello que la conductividad en este régimen se conoce como intrínseca, ya que no depende del grado de dopado del material. En la región B, los electrones de la red no poseen la suficiente energía térmica como para ser activados hasta la banda de conducción. En cambio, las impurezas se encuentran totalmente ionizadas. La conductividad en el material sí depende ahora del grado de dopado, y a partir de esta región se denomina extrínseca. La disminución de la pendiente en el tramo B es debido a la reducción de la dispersión (*scattering*) de los electrones por los fonones, ya que la conductividad únicamente se rige aquí por la movilidad de los portadores. Por ello, σ aumenta conforme disminuye la temperatura. En la región C se produce una inhibición paulatina de los portadores libres, y las impurezas comienzan a capturar a su electrón. La conductividad aquí, generalmente denominada σ_3, sigue una ley de activación del tipo

$$\sigma_3 = \sigma_{03} \exp\left(-\epsilon_3 / k_{\mathrm{B}} T\right), \tag{1.20}$$

donde ϵ_3 es la energía de activación desde el nivel de Fermi a una banda de energía superior y σ_{03} es un prefactor que puede depender de T. En la zona de más bajas

temperaturas, a partir de la región D, no existen portadores libres de carga, y la conductividad se produce por saltos (*hopping*) de los portadores entre impurezas. Este régimen tiene un carácter general y existe siempre que tengamos estados localizados, tanto si el sistema es interactuante como no interactuante. Su existencia fue propuesta por primera vez por Mott (1968). Este régimen se divide a su vez en varios. Dentro de él, en la zona de más altas temperaturas, la conductividad es activada (*activated hopping*), y tanto el camino en el espacio de configuraciones como la distancia típica de salto son independientes de T. En la figura 1.2 se corresponde con la región D. En la zona de temperaturas más bajas, la energía de activación disminuye al bajar T, mientras que la distancia típica de salto se incrementa. A este último régimen se le denomina de rango variable (*variable-range hopping*, VRH), y queda delimitado por la región E de la gráfica. Para favorecer la corriente se suele colocar en el sistema cierta fracción de impurezas donadoras y aceptoras, cuya proporción en tanto por uno de aquéllas sobre éstas viene dada por K, la constante de compensación del sistema, que introdujimos en la ecuación (1.9). La adición de impurezas donadoras y aceptoras en distinta cantidad produce que las que están en exceso cedan sus portadores a las otras, lo que permite establecer una dinámica de saltos entre impurezas.

Para un sistema no interactuante y en el régimen lineal, la conductividad en función de la temperatura en la zona de VRH sigue la denominada ley de Mott (Mott, 1968)

$$\sigma = \sigma_{\mathrm{M}} T^{-\gamma_{\mathrm{M}}} \exp\left[-\left(\frac{T_{\mathrm{M}}}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right], \tag{1.21}$$

donde d es la dimensión del sistema,γ_{M} un factor que depende de d y T_{M} cierto parámetro característico. Los detalles se analizarán en el capítulo 5. Esta ley es bien conocida y se ha verificado experimentalmente de manera sistemática desde la década de 1970 (Tokumoto *et al.*, 1982). La transición dimensional de la conductividad también está bien justificada, como se observa en los experimentos con películas de a-Ge, donde al aumentar el grosor se cambia paulatinamente de una ley del tipo $T^{-1/3}$ a otra de la forma $T^{-1/4}$.

Cuando el efecto de las interacciones de Coulomb es importante, la conductivi-

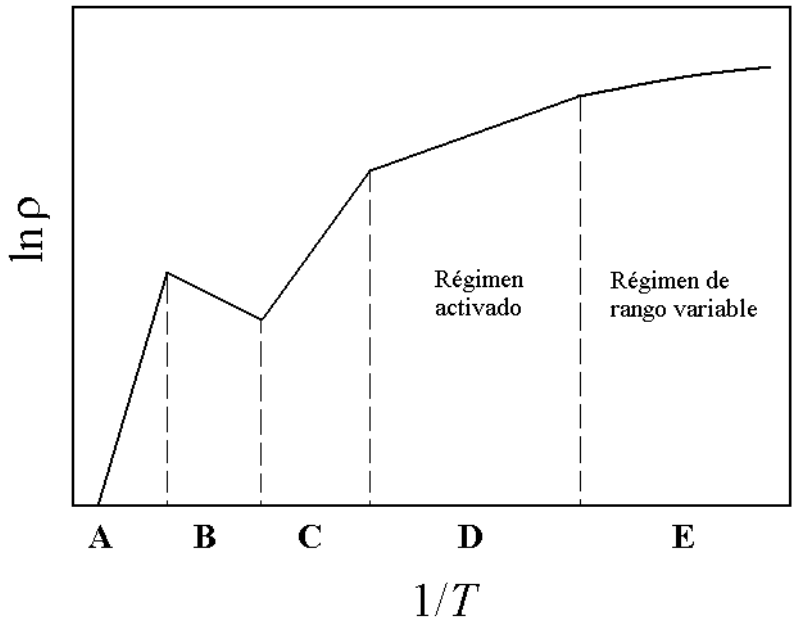

Figura 1.2: Representación cualitativa del logaritmo natural de la resistividad en función de la inversa de la temperatura para un semiconductor ligeramente dopado.

dad en función de la temperatura para el régimen lineal satisface la ley de Efros-Shklovskii (ES) (Shklovskii y Efros, 1984), que es independiente de la dimensión del sistema

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\gamma} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right]. \tag{1.22}$$

En esta expresión las variables tienen un significado similar a las introducidas en la ley de Mott, dada por la ecuación (1.21). Ofreceremos una descripción más extensa en el capítulo 5. Esta ley se ha verificado experimentalmente desde la década de 1980 (Itoh *et al.*, 1996; Yakimov *et al.*, 2000), aunque se observa cierta controversia en la determinación del parámetro T_0, cuyo valor experimental es por lo general más pequeño que el predicho teóricamente.

A medida que aumentamos la temperatura, el efecto de las interacciones se vuelve menos importante, y la energía térmica posee más importancia. De hecho, el

gap acaba desapareciendo a temperaturas lo suficientemente altas, lo que se traduce en una densidad de estados constante. Es por ello que se espera un cruce (*crossover*) entre los regímenes de Efros-Shklovskii y Mott. Este hecho también se ha verificado experimentalmente de manera frecuente (Yakimov *et al.*, 2000). Dentro de este tipo de experimentos, destacan los dedicados a la conductividad por VRH cerca de un electrodo metálico, que apantalla la interacción a distancias mayores que la distancia entre el electrodo y la muestra (Hu *et al.*, 1995; Van Keuls *et al.*, 1997b). En este caso el *crossover* de la ley de ES a la ley de Mott se produce al decrecer la temperatura, al contrario de la situación usual. En dichos experimentos, T_0 también tiene un valor menor que el predicho por la teoría.

En la figura 1.3 se muestra un ejemplo típico del comportamiento de la conductividad en el régimen de VRH en vidrios de Coulomb, a partir de los datos de Roy *et al.* (2002). Los datos corresponden a muestras de hidruro de itrio, donde el desorden se produce mediante diferentes grados de radiación ultravioleta aplicada al sistema. El ajuste de los datos contiene un prefactor proporcional a $T^{1/6}$, que los autores explican como fluctuaciones cuánticas críticas. La extrapolación de los datos coincide en un punto común, que se corresponde con un valor negativo de $T^{-1/2}$. La información más importante de este experimento es el valor de T_0, que varía conforme aumenta la concentración de impurezas, n. Ello plantea la importancia de las transiciones simultaneas de varios electrones en el proceso de conducción a muy bajas temperaturas, tema de dilatada controversia.

Para el caso de semiconductores fuertemente dopados la conductividad es de naturaleza distinta. Los estados dejan de estar localizados a concentraciones lo suficientemente altas, cuando tiene lugar la llamada transición metal-aislante de Mott (Mott, 1958). En esas circunstancias el sistema exhibe un comportamiento metálico.

Conductividad en el régimen no lineal

Otro fenómeno interesante es la conductividad fuera del régimen lineal en sistemas con desorden e interacción. La escasez de resultados teóricos le confiere cierto

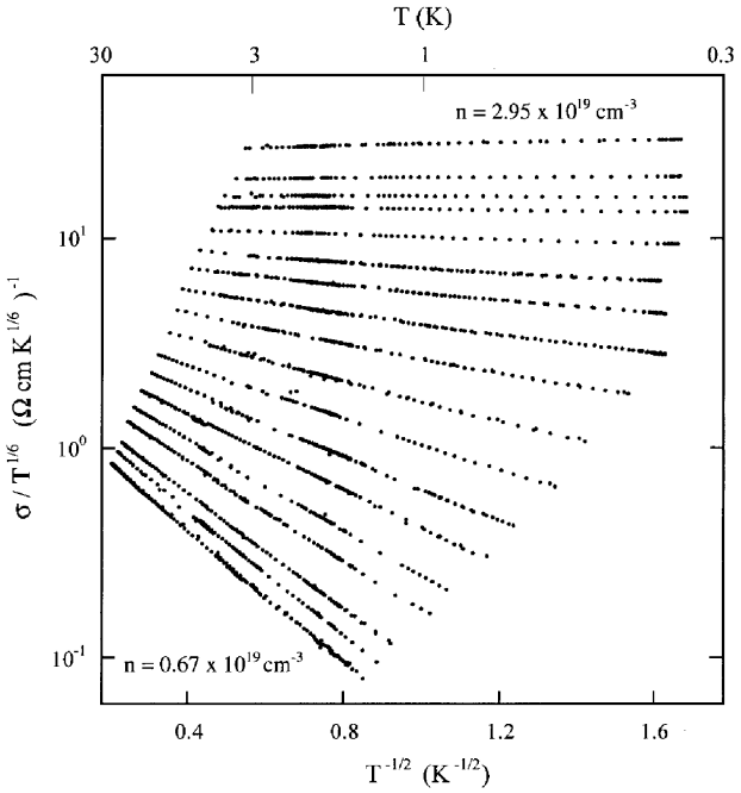

Figura 1.3: Representación de $\sigma/T^{1/6}$ en función de $T^{-1/2}$, para muestras de hidruro de itrio. Cada curva representa una concentración de impurezas n distinta (Roy *et al.*, 2002).

carácter abierto, y es por ello que hemos dedicado parte de nuestro trabajo a su estudio. La conductividad en el régimen no lineal no está bien definida. Por lo general, se emplean dos definiciones alternativas. La primera de ellas es

$$\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}}, \tag{1.23}$$

donde j es la densidad de corriente de la muestra y $\mathcal{E}$ es el campo eléctrico aplicado. La segunda definición, que es la más utilizada en los estudios experimentales, es la llamada conductividad diferencial

$$\sigma = \frac{1}{L^{d-2}} \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}V}, \tag{1.24}$$

donde I es la intensidad de corriente de la muestra, V es el potencial eléctrico aplicado, L es la longitud de la muestra y d es la dimensión del sistema. En el régimen lineal las dos definiciones de la conductividad coinciden.

La presencia de un campo eléctrico $\mathcal{E}$ no demasiado pequeño en sistemas con *hopping* produce una dependencia directa de la conductividad con dicho campo. Este rango define el régimen no lineal de la conductividad. Los modelos teóricos se han propuesto, en su mayoría, para el régimen de VRH no interactuante, y se han extendido posteriormente al caso interactuante adaptando la expresión de la distancia de salto típica. Estos modelos se conocen como de efecto de campo (*field-effect models*), y tuvieron relativo éxito en la explicación de los primeros resultados experimentales. Sin embargo, no concuerdan con los experimentos modernos en un rango amplio de parámetros. Las simulaciones numéricas se presentan como una herramienta eficaz para analizar en profundidad el problema.

Dentro de los modelos de efecto de campo, Pollak y Riess (1976) extendieron la teoría de percolación para *variable-range hopping* al caso de campos eléctricos grandes, aplicándola al modelo de Mott en tres dimensiones (densidad de estados constante). El criterio para el campo eléctrico que escogieron fue $\mathcal{E}r_{\mathrm{m}} > T$, donde $r_{\mathrm{m}} = \xi a/2$ es la distancia de percolación, siendo $a = (T_0/T)^{1/4} \gg 1$. Obtuvieron una dependencia de la conductividad con el campo eléctrico y la temperatura de la forma

$$\sigma(T, \mathcal{E}) = \sigma(T, 0) \exp\left(C \frac{\mathcal{E} r_{\mathrm{m}}}{T}\right), \tag{1.25}$$

donde $\sigma(T, 0)$ es la conductividad en el régimen lineal y C es una constante, cuyo valor estimaron en 0,17. Estos resultados extendieron los obtenidos por Hill (1971), que halló la misma dependencia de la conductividad con $\mathcal{E}$, estimando de manera preliminar que $C = 0{,}8$.

Por otro lado, Apsley y Hughes (1975) hallaron una ley distinta para la conductividad en el régimen no lineal, también en el caso no interactuante, de la forma

$$\ln \sigma(T, \mathcal{E}) \propto \mathcal{E}^2, \tag{1.26}$$

para el mismo rango de campos.

Por su parte, Shklovskii (1976) estudió el problema mediante la activación de portadores al nivel de percolación en la banda de conducción, cuando esta banda se ve distorsionada por un potencial aleatorio. Encontró que la característica corriente-

voltaje es similar a la obtenida mediante el efecto Poole-Frenkel, y obtuvo la ley

$$\sigma(T,\mathcal{E}) = \sigma(T,0)\exp\left(\frac{\beta\mathcal{E}^{1/2}}{T}\right), \tag{1.27}$$

donde $\beta = kbV_0$. En la expresión anterior, k es una constante, b es la anchura espacial característica del potencial aleatorio y V_0 es la amplitud de las fluctuaciones de dicho potencial. El argumento de la función exponencial depende, pues, del grado de desorden, al contrario que en la ley de Poole-Frenkel, donde se sustituye β por $\gamma = (4/\varepsilon)^{1/2}$, siendo ε la permitividad del medio.

Años después, Wang *et al.* (1990) presentaron resultados experimentales de Ge dopado por transmutación de neutrones, que no se ajustaban a ningún modelo de efecto de campo. En cambio, los resultados se pudieron interpretar en términos del modelo de electrones calientes (*hot electron model*). A día de hoy, es el más empleado para la explicación de los fenómenos no lineales en el régimen interactuante. En el capítulo 5 profundizaremos en su estudio, y lo utilizaremos para interpretar los datos de nuestras simulaciones numéricas.

Un fenómeno interesante, que parece ser inherente a los sistemas con *hopping*, es el descenso de la conductividad diferencial para valores muy grandes del campo eléctrico, hasta valores menores que cero. Este efecto se conoce como conductividad diferencial negativa. Nenashev *et al.* (2008) mejoraron la teoría analítica de Nguyen y Shklovskii (1981) para sistemas no interactuantes, y lograron un mayor acuerdo entre los resultados teóricos y experimentales.

En nuestro problema concreto, simulamos el régimen no lineal mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, lo que añade un término extra al hamiltoniano de la ecuación (1.9), de la forma

$$\sum_i \vec{\mathcal{E}}\vec{r}_i n_i, \tag{1.28}$$

donde $\vec{\mathcal{E}}$ el campo eléctrico aplicado y $\vec{r}_i$ es el vector de posición del sitio i. Analizaremos la dependencia de la conductividad con el módulo del campo eléctrico, para varias temperaturas, tanto en el caso interactuante como en el no interactuante.

En el capítulo 5 estudiaremos en más detalle todo lo referente a la conductividad, y presentaremos los resultados de nuestras simulaciones numéricas. Trataremos

tanto el régimen lineal como el no lineal, en dos y tres dimensiones.

1.5. Relajación lenta

Hemos visto que en los sistemas con desorden e interacción los electrones han de saltar distancias cada vez más grandes conforme avanza el tiempo. Este hecho provoca una pérdida de ergodicidad, ya que los tiempos de relajación pueden ser mucho mayores que los de experimentación. Ello lleva a una relajación no exponencial hacia el equilibrio, que se ha verificado experimentalmente desde la década de 1970 y parece ser una característica común a los sistemas con localización (Hernandez *et al.*, 2004; Delahaye *et al.*, 2008), potenciada por la presencia de interacción.

Mochena y Pollak (1991a) estudiaron por primera vez la dependencia temporal de los procesos de relajación, haciendo uso de un conjunto de configuraciones de baja energía. Posteriormente, Schreiber *et al.* (1994) mejoraron el correspondiente método de simulación. Poco después, Pérez-Garrido *et al.* (1999) encontraron una dependencia en ley de potencias para la relajación de la energía en vidrios de Coulomb, con un exponente de valor 0,15.

De entre los experimentos reales en vidrios de Coulomb que estudian los fenómenos de relajación lenta y otros relevantes como el envejecimiento, destacan por su calidad los del grupo de Ovadyahu (Ovadyahu y Pollak, 2003; Orlyanchik y Ovadyahu, 2007; Ovadyahu, 2006a,b, 2008, 2009). Esta serie de experimentos ha producido un nuevo interés acerca de las propiedades de los vidrios de Coulomb. Estudios recientes sobre la conductancia en películas de óxido de indio (In_2O_{3-x}, cristalino; In_2O_3, amorfo) han mostrado una ley logarítmica pura en función del tiempo (Ovadyahu y Pollak, 2003). Las muestras usadas (50 Å de espesor, 1×1 mm^2 de superficie) se preparan mediante bombardeo de electrones y evaporación sobre un cubrimiento de vidrio. Se deposita una película de oro de 500 Å de espesor en la parte posterior, que sirve como electrodo de puerta (*gate electrode*). Para las medidas de conductividad se utiliza una técnica de doble terminal en AC mediante el empleo de un pre-amplificador de corriente 1211-ITHACO y un amplificador

lock-in PAR-124A. Las muestras se enfrían hasta $T = 4{,}11$ K con helio líquido, con una resistencia típica R de 30-80 MΩ a esa temperatura. El voltaje de polarización AC es suficientemente pequeño para garantizar condiciones óhmicas. La figura 1.4 muestra el montaje experimental típico. En la figura 1.5 se muestra la dependencia de la conductancia G con el tiempo, para un experimento de enfriamiento desde altas temperaturas hasta la temperatura de experimentación $T_{\rm exp}$. La conductancia G sigue una ley logarítmica, a lo largo de más de cinco décadas temporales, del tipo

$$G = a + b \ln t, \tag{1.29}$$

donde a y b son constantes.

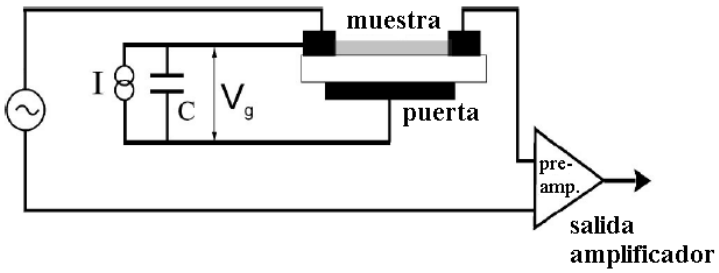

Figura 1.4: Montaje experimental típico para un experimento de relajación en vidrios de Coulomb.

Nuestras simulaciones numéricas sobre relajación están dedicadas, primordialmente, al estudio de la energía total E. En menor medida hemos analizado el caso de la conductividad, que se espera que se comporte de manera similar en función del tiempo. El cálculo de la energía resulta más sencillo, pues es función de un solo tiempo, y está sujeto a menos ruido. En nuestro estudio numérico encontramos que la escala de relajación de la energía es esencialmente logarítmica, siguiendo una ley de potencias logarítmica en función del tiempo, con un exponente característico. Todo ello se analizará convenientemente en el capítulo 4.

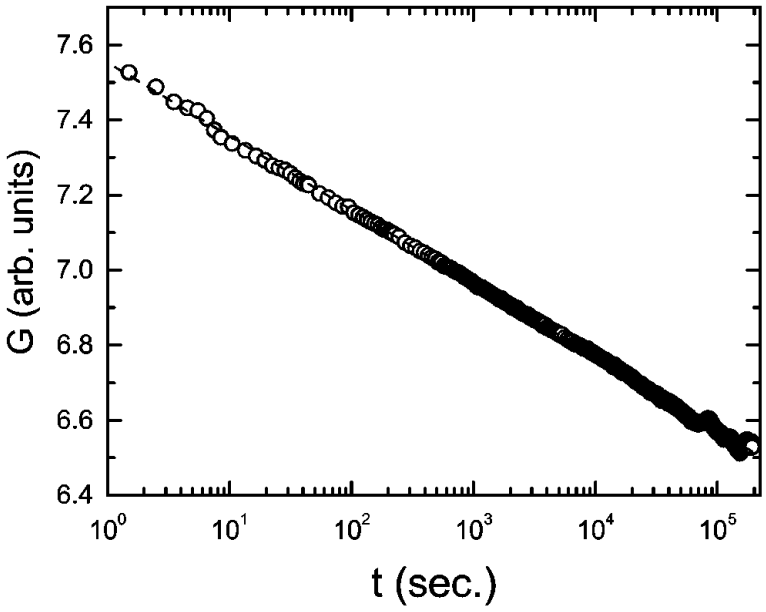

Figura 1.5: Conductancia en función del tiempo en escala logarítmica para un experimento de enfriamiento desde $T = 120\ K$ a $T_{\text{exp}} = 4{,}11\ K$ (Ovadyahu y Pollak, 2003).

1.6. Envejecimiento

Otro efecto importante de los sistemas desordenados interactuantes es la memoria que adquieren en su trazado por el espacio de configuraciones, donde las correlaciones electrónicas juegan un papel esencial. Un fenómeno relacionado, que es común a la mayoría de sistemas vítreos, es el envejecimiento (*aging*), tal como ya se ha mencionado. Este término se refiere a la respuesta de un sistema cuando está sujeto a la influencia de dos diferentes condiciones temporales impuestas. La primera, de tiempo macroscópico t_{w}, seguida inmediatamente de otra de duración t. Se dice que el sistema exhibe envejecimiento cuando la respuesta depende de t_{w} y t, en contraste con los sistemas ergódicos, donde la respuesta depende únicamente de t. En vidrios de Coulomb es común observar envejecimiento en la conductancia, G. Si consideramos el montaje experimental descrito en la figura 1.4, una manera de preparar el sistema consiste en cambiar repentinamente el voltaje de puerta inicial V_{g} hasta un valor superior V_1, una vez que el sistema ha estado relajado durante un tiempo macroscópico grande. Tras mantener la nueva configuración durante un

tiempo t_w, se restaura el valor original V_0 y se mide durante un tiempo t. Observaciones experimentales, como las del grupo de Ovadyahu, han revelado que la función de envejecimiento $\Delta G/G$ para vidrios de Coulomb es únicamente función de t/t_w (Ovadyahu y Pollak, 2003). A esta dependencia se le denomina envejecimiento completo (*full aging*), y no se observa de manera tan clara en otros sistemas vítreos.

En la figura 1.6 se muestra la variación relativa de la conductancia en función de t/t_w en escala logarítmica, para un experimento típico de *aging*. Cuando t/t_w se aproxima a la unidad se observa una desviación del comportamiento logarítmico ideal.

En el capítulo 6 mostraremos los resultados de envejecimiento obtenidos a partir de nuestras simulaciones numéricas.

1.7. Materiales

Para terminar este capítulo, describiremos brevemente los materiales que pueden describirse mediante el modelo de los vidrios de Coulomb. La importancia de la interacción puede medirse, como comentamos, mediante la energía de Coulomb característica, dada por la ecuación (1.7). Si suponemos que la energía de solapamiento t es despreciable, el balance entre las energías de desorden, interacción y térmica definirá el comportamiento del sistema. A continuación mostramos los materiales que podemos encuadrar dentro del marco de los vidrios de Coulomb, dado que su energía de interacción es, al menos, comparable con el resto de energías de interés.

Semiconductores ligeramente dopados.

El modelo de vidrios de Coulomb fue desarrollado inicialmente para los semiconductores ligeramente dopados, que aún constituyen una gran fuente experimental de datos concernientes al *gap* de Coulomb (Massey y Lee, 2000; Zabrodskii, 2001; Helgren *et al.*, 2002). Estos materiales poseen impurezas colocadas al azar. A muy bajas temperaturas, la conductividad se produce mediante saltos de los portadores de una impureza a otra. Si consideramos el germanio o el silicio ligeramente dopados,

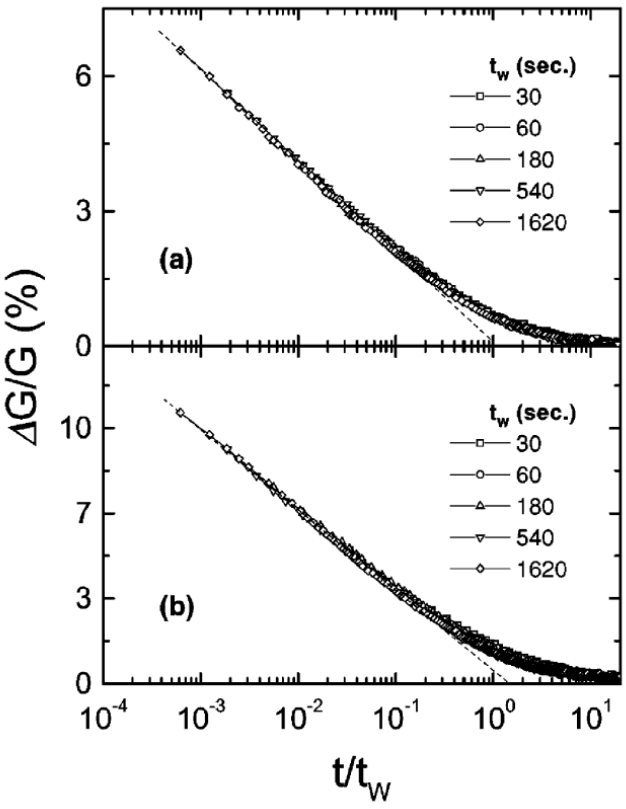

Figura 1.6: Variación relativa de la conductancia en función de t/t_{w}, para dos conjuntos de experimentos de *aging*. En (a) la diferencia entre los voltajes de puerta aplicados es de 100 V y en (b) es de 400 V. En ambos casos, los datos para diferentes tiempos de espera colapsan en una única curva (Ovadyahu y Pollak, 2003).

obtenemos que la energía de desorden W vale 10^{-3} y 10^{-2} meV, respectivamente, que es además del mismo orden que la energía de Coulomb característica, a bajas temperaturas. Debido a ello, el efecto conjunto de desorden e interacción no es despreciable frente a la energía térmica, por lo que se formará *gap* de Coulomb. La importancia de estos efectos es máxima para un grado de compensación $K = 0{,}5$.

Semiconductores amorfos.

En los semiconductores amorfos el desorden está producido por la ausencia de estructura cristalina. Sin embargo, no todos poseen *gap* de Coulomb a bajas temperaturas, pues en algunos la energía de desorden es la predominante, y se puede despreciar el efecto de la energía de interacción. Por ejemplo, en el germanio amorfo se obtiene típicamente $W = 10^{-2}$ meV, mientras que $E_{\mathrm{C}} = 10^{-3}$ meV, que es un orden de magnitud menor. Ello implica que la energía dominante es la de desorden, y podemos despreciar el efecto de la interacción. Sin embargo, en el óxido de indio amorfo ambas energías son comparables y del mismo orden que la energía térmica a bajas temperaturas, por lo que el material presenta un *gap* de Coulomb. Este semiconductor amorfo se ha empleado por muchos investigadores para los estudios sobre vidrios de Coulomb referentes a la conductividad, entre los cuales destacan los del grupo de Ovadyahu (Ovadyahu y Pollak, 2003; Orlyanchik y Ovadyahu, 2007; Ovadyahu, 2008, 2009). Otros materiales relacionados son las películas de *a*-YSi amorfo (Ladieu *et al.*, 2000).

Superconductores de alta temperatura

Los superconductores de alta temperatura pueden volverse aislantes mediante diferentes mecanismos, tales como irradiación o cambio en el dopado. En la zona aislante la conductividad en función de la temperatura sigue la ley de ES, dada por la ecuación (1.22). Ejemplos de este tipo de materiales son $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Milliken y Koch, 2001) y $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (Raicevic *et al.*, 2008).

Metales desordenados.

Los metales tienen generalmente estructura cristalina, por lo que no poseen *gap* de Coulomb. No obstante existen metales desordenados bidimensionales (películas metálicas) que presentan un mínimo en su densidad de estados en el nivel de Fermi, debido a la interacción electrón-electrón. Si el desorden crece tanto que los estados se localizan, la densidad de estados se vuelve cero en el nivel de Fermi (Altshuler y

Aronov, 1979).

Materiales relevantes dentro de este grupo son las películas de bismuto (Adkins y Astrakharchik, 1998) y berilio (Butko *et al.*, 2000). Para el bismuto, son importantes los estudios de relajación y efectos de memoria en películas ultrafinas (Hernandez *et al.*, 2003).

Metales granulares.

Son básicamente materiales compuestos por metales y aislantes, siendo los más conocidos y empleados los llamados *cermets* (metales cerámicos). Según la proporción del metal frente al aislante se definen tres regiones estructurales de interés. En la región metálica, la proporción del metal es grande, pudiéndose considerar todo el conjunto como un continuo metálico con inclusiones dieléctricas. En la región de transición la fracción del metal es importante y comienza a aparecer el comportamiento metálico. Finalmente, en la región dieléctrica la fracción del metal es pequeña y las partículas metálicas se encuentran dispersas en un medio dieléctrico. Esta última región es la de interés para nuestro estudio, puesto que los estados electrónicos se encuentran localizados en los granos metálicos y el efecto de las interacciones de Coulomb es importante. El *gap* en la densidad de estados se verificó de forma experimental por mediciones de la conductividad túnel (White *et al.*, 1986).

Ejemplos de estos materiales son las películas delgadas granulares de aluminio en el régimen aislante (Grenet, 2003, 2004; Grenet *et al.*, 2007; Delahaye *et al.*, 2008). La fenomenología observada en estos sistemas es similar a la de los experimentos en óxido de indio.

Otros materiales

Otros materiales y sistemas descritos por el modelo de vidrios de Coulomb son las capas de inversión y vórtices en superconductores (Fisher *et al.*, 1991; Täuber *et al.*, 1995; Sefrioui *et al.*, 2001). Asimismo, se ha encontrado evidencia de la presencia de *gap* de Coulomb en 2D en dispositivos MOSFET de silicio y en heteroestructuras

$GaAs/Al_xGa_{1-x}As$. Para ambos casos el *gap* se observa tanto en ausencia de campo magnético (Mason *et al.*, 1995; Van Keuls *et al.*, 1997b; Khondaker *et al.*, 1999), como en el régimen Hall cuántico (Murzin *et al.*, 2001; Shlimak *et al.*, 2004). Otras manifestaciones de su existencia surgen en películas delgadas de CrSiO amorfo (Elefant *et al.*, 1991), películas de Mo-C (Lee *et al.*, 1992), en el fotoconductor $Cd_{0,91}Mn_{0,09}Te : In$ (Terry *et al.*, 1992) y en los *arrays* de *quantum dots* de Ge/Si (Yakimov *et al.*, 2004).

Recientemente, los efectos de la interacción de Coulomb se han asociado al régimen de conductividad por saltos en cuasicristales (Su *et al.*, 2002; Yu *et al.*, 2004; Fang *et al.*, 2004). Del mismo modo, adquieren una importancia crucial en la zona aislante de los siguientes sistemas fuertemente correlacionados: el espejo conmutable de hidruro de itrio (Roy *et al.*, 2002), la aleación $LaCo_{1-y}Ni_yO_3$ (Hammer *et al.*, 2004), $Sr_2Y_{0,5}Ca_{0,5}Co_2O_7$ (Yamaura *et al.*, 2001) y $LaSr_2Mn_2O_7$ (Chen *et al.*, 2003).

El *gap* de Coulomb es relevante, asimismo, para la conductividad por saltos en los polímeros conductores (Yoon *et al.*, 1995; Granholm *et al.*, 1997; Kodama *et al.*, 2001) y para los nanotubos de óxido de estaño (Ma *et al.*, 2004).

Capítulo 2

Algoritmos numéricos

Los algoritmos de simulación por ordenador son en la actualidad una herramienta que se emplea frecuentemente en muchas ramas de la ciencia. La motivación para el empleo de estos métodos numéricos se debe a muchas razones, pero una de las principales es que elimina aproximaciones de los desarrollos teóricos. Por lo general, resolver un modelo de manera analítica en sistemas reales se convierte en una tarea inabordable, y se deben emplear ciertas aproximaciones, como podría ser alguna del tipo campo medio. La simulación por ordenador permite estudiar sistemas que no son tratables desde una perspectiva analítica, pudiendo ser potencialmente complejos. Este tratamiento permite comparar teoría con experimentos y confirmar o refutar la validez de modelos. Además, nos capacita para evaluar ciertas magnitudes que no son susceptibles de medida directa en los experimentos reales, por lo que ocupa un lugar propio al mismo nivel que la teoría y la experimentación.

Para iniciar la simulación necesitamos un modelo matemático que describa el sistema físico. El tratamiento que emplearemos considera que las magnitudes u observables a determinar son promedios estadísticos sobre cierto espacio muestral. Supondremos que el sistema que vamos a estudiar posee un hamiltoniano H, y denotaremos de manera genérica su estado mediante el vector $\vec{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$, donde n es el número de grados de libertad. Las componentes x_i pueden tomar cualquier valor compatible con las restricciones del sistema físico. El conjunto de todos los estados constituye el espacio de fases Ω. La cuestión principal es cómo

propagaremos el sistema a través de dicho espacio. A tal efecto podemos emplear, principalmente, dos métodos: los deterministas y los estocásticos.

En los métodos deterministas es la dinámica intrínseca del sistema la que produce la evolución en el espacio de fases. Deberemos tomar las ecuaciones de movimiento e integrar en el tiempo. Para un sistema clásico nos llevará a una trayectoria en dicho espacio de fases caracterizada por los vectores posición, $\vec{x}^{\,i}(t)$, y momento lineal, $\vec{p}^{\,i}(t)$, de cada una de las partículas, dadas las condiciones iniciales $\vec{x}^{\,1}(0), \ldots, \vec{x}^{\,N}(0)$ y $\vec{p}^{\,1}(0), \ldots, \vec{p}^{\,N}(0)$. Aquí N es el número de partículas.

Por su parte, los métodos estocásticos siguen un tratamiento ligeramente diferente. De hecho, únicamente es necesario evaluar la parte configuracional del problema. El punto clave consiste en inducir transiciones de una configuración a otra, que en el método determinista quedarían establecidas a través de los momentos $\vec{p}^{\,i}(t)$. Esto se logra mediante una evolución probabilística a través de un proceso de Markov, que es el análogo a la dinámica intrínseca. Los métodos estocásticos tienen la ventaja de permitir la simulación en sistemas que no poseen una dinámica explícita, y son muy versátiles, aplicables incluso a problemas que no poseen un carácter estocástico propio.

Aun cuando la aplicabilidad de estas dos familias de métodos es muy amplia, cuentan con dos problemas fundamentales. En primer lugar, no se puede garantizar la ergodicidad del sistema a través de la igualdad entre promedio por colectivos y promedio temporal, dado que no es posible simular hasta tiempo infinito (incluso en ocasiones, ni a un tiempo lo suficientemente grande). Por ello, no es posible asegurar que el promedio obtenido represente exactamente el valor promedio real del observable a medir. Por otro lado, aparecen efectos de tamaño finito, debido a que en los sistemas complejos no se puede alcanzar dimensiones demasiado grandes, ya que la simulación numérica sería inabordable.

Los métodos deterministas y estocásticos más utilizados son, respectivamente, los de dinámica molecular y los de Monte Carlo.

El punto inicial para los métodos de dinámica molecular es una descripción microscópica bien definida de un sistema físico, que puede ser un sistema de pocas o

de muchas partículas. La descripción puede realizarse mediante un hamiltoniano o lagrangiano, aunque también se puede expresar directamente mediante las leyes de la dinámica de Newton. Como su propio nombre sugiere, este método calcula las propiedades del sistema a partir de la resolución de las ecuaciones de movimiento, lo que permite obtener tanto la solución estática como la dinámica del problema. La técnica empleada consiste en resolver numéricamente dichas ecuaciones de movimiento, que son aproximadas de manera conveniente. El orden del error depende de la aproximación, y en principio puede hacerse tan pequeño como se desee, restringido únicamente por la velocidad y memoria del ordenador.

2.1. Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo se basa en la teoría de la probabilidad y la mecánica estadística. Permite el tratamiento de problemas de naturaleza probabilística, pero también de otros que son, en esencia, deterministas. Su versatilidad lo convierte en un método poderoso en el campo de la física computacional. En este trabajo trataremos únicamente con métodos de Monte Carlo aplicados a sistemas clásicos. Nos restringiremos, asimismo, a los métodos de Monte Carlo cinéticos (Bortz *et al.*, 1975), dado que estamos interesados en simular la evolución temporal del sistema de estudio.

El punto de partida del método de Monte Carlo, y en general de los métodos estocásticos, es el concepto de proceso o cadena de Markov. Este proceso se caracteriza por la ausencia de memoria. Esto es, las propiedades estadísticas del sistema en instantes futuros dependen únicamente del instante presente, independientemente del pasado. El problema del caminante aleatorio es un ejemplo de cadena de Markov: se considera el movimiento del caminante sobre una superficie determinada como una secuencia de estados. La transición de un estado a otro depende únicamente del estado inmediatamente anterior.

De una manera formal, una secuencia de estados $\vec{x}_0, \vec{x}_1, \ldots, \vec{x}_n, \ldots$ se llama cadena de Markov si, para cada n, se obtiene la siguiente relación de probabilidades

condicionadas

$$P(\vec{x}_n|\vec{x}_{n-1},\ldots,\vec{x}_0) = P(\vec{x}_n|\vec{x}_{n-1}). \tag{2.1}$$

Por inducción, es fácil generalizar que la probabilidad de que tenga lugar una secuencia de estados $\vec{x}_0,\vec{x}_1,\ldots,\vec{x}_n$ se puede escribir del siguiente modo

$$P(\vec{x}_0,\vec{x}_1,\ldots,\vec{x}_n) = P(\vec{x}_n|\vec{x}_{n-1})\ldots P(\vec{x}_1|\vec{x}_0)P(\vec{x}_0). \tag{2.2}$$

Debido a esta propiedad, a las probabilidades condicionadas se les llama *probabilidades de transición*, que se representan de manera equivalente mediante $P(\vec{x}_j|\vec{x}_i)$, $P_{j,i}$ o $P(\vec{x}_i \to \vec{x}_j)$.

El método de Monte Carlo obtiene la solución de un problema general como un parámetro de una población hipotética, empleando una secuencia de números aleatorios para construir una muestra de dicha población. De esta secuencia podremos obtener promedios estadísticos del parámetro en cuestión. La dinámica del sistema se genera aprovechando el concepto de cadena de Markov, aunque únicamente esté referida a la parte configuracional del problema.

Supongamos que $\vec{x}_0,\vec{x}_1,\ldots,\vec{x}_n$ son los estados accesibles a nuestro sistema y que conocemos las probabilidades de transición entre ellos, $P(\vec{x}_j|\vec{x}_i)$. La evolución temporal de la probabilidad de encontrar el sistema en el estado $\vec{x}_i$, que llamaremos $P(\vec{x}_i,t)$, viene dada por la ecuación maestra

$$\frac{\mathrm{d}P(\vec{x}_i,t)}{\mathrm{d}t} = -\sum_{j\neq i} W(\vec{x}_j|\vec{x}_i)P(\vec{x}_i,t) + \sum_{j\neq i} W(\vec{x}_i|\vec{x}_j)P(\vec{x}_j,t), \tag{2.3}$$

donde $W(\vec{x}_j|\vec{x}_i)$ es la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre los estados $\vec{x}_i$ y $\vec{x}_j$. El primer término de la ecuación anterior representa el ritmo de escape a las configuraciones fuera del estado considerado, mientras que el segundo describe el ritmo de entrada. La solución estacionaria implica que

$$\sum_{j\neq i} W(\vec{x}_j|\vec{x}_i)P(\vec{x}_i,t) = \sum_{j\neq i} W(\vec{x}_i|\vec{x}_j)P(\vec{x}_j,t). \tag{2.4}$$

Para obtener la convergencia del proceso de Markov a una distribución deseada de probabilidades en equilibrio debemos imponer la condición de *balance detallado*

$$W(\vec{x}_j|\vec{x}_i)P(\vec{x}_i) = W(\vec{x}_i|\vec{x}_j)P(\vec{x}_j) \tag{2.5}$$

para cada par de configuraciones.

El procedimiento general de los algoritmos de Monte Carlo se efectúa de la siguiente manera. Se especifica un estado inicial $\vec{x}_0$ del espacio de fases y se genera un nuevo estado $\vec{x}'$. Se evalúa la probabilidad de transición $P(\vec{x}'|\vec{x}_0)$ y se genera un número aleatorio R de una distribución uniforme en el intervalo $[0, 1)$. Se acepta la transición de un estado a otro si $P > R$. En caso contrario, se mantiene la configuración actual y se procede a un nuevo sorteo.

Las limitaciones básicas del método provienen fundamentalmente de dos fuentes. Primeramente, el tamaño de las muestras es pequeño para el límite termodinámico, aún cuando es posible simular tamaños mucho más grandes que con el método de dinámica molecular. Por otro lado, debemos atender al carácter finito de la cadena de Markov, que limita el tiempo total de simulación.

Es posible efectuar simulaciones de Monte Carlo en el contexto de cualquier colectivo estadístico determinado, aunque lo más común consiste en considerar al sistema en equilibrio con un baño térmico a temperatura T, refiriéndonos por ello al colectivo canónico. Dentro de esta colectividad se emplean dos algoritmos fundamentales, el de Metropolis y el de Glauber, que revisaremos sucintamente. Para sistemas en los que el intercambio energético está mediado por partículas de espín entero es común emplear el método denominado de dinámica por bosones, que también comentaremos de manera breve. Estos tres algoritmos forman parte de los denominados métodos de Monte Carlo cinéticos.

Algoritmo de Metropolis

En el problema del caminante aleatorio todos los estados del espacio de fases son igualmente probables *a priori*, situación que puede extenderse al estudio de la colectividad microcanónica. Sin embargo, un simple camino aleatorio no es aplicable directamente en el caso de la colectividad canónica para la evaluación de observables en el colectivo (N, V, T). Aquí el número de partículas N, el volumen V y la temperatura T son constantes. En equilibrio termodinámico, ciertos estados ocurren más frecuentemente. Para generar una trayectoria en la cual los estados sucedan

con la probabilidad correcta, debemos construir un proceso de Markov que lleve a una distribución límite correspondiente a la distribución en equilibrio del colectivo canónico.

En esta colectividad, el número de partículas N, el volumen V y la temperatura T son cantidades fijas, como hemos dicho. Para esta situación, el valor del observable genérico A se obtiene de la siguiente manera

$$\langle A\rangle = \frac{1}{Z}\int_{\Omega} A(\vec{x})\exp\left[-H(\vec{x})/k_{\mathrm{B}}T\right]\mathrm{d}\vec{x}, \tag{2.6}$$

donde H es el operador hamiltoniano del sistema y Z es la función de partición canónica

$$Z = \int_{\Omega} \exp\left[-H(\vec{x})/k_{\mathrm{B}}T\right]\mathrm{d}\vec{x}. \tag{2.7}$$

La integral está extendida a todo el espacio de fases compatible con las restricciones del propio sistema físico. Para desarrollar el método de Monte Carlo usamos la distribución de estados en equilibrio

$$P(\vec{x}) = \frac{1}{Z}\exp\left[-H(\vec{x})/k_{\mathrm{B}}T\right], \tag{2.8}$$

que es la distribución de Boltzmann.

Si imponemos la condición de balance detallado, dada por la ecuación (2.5), para los estados genéricos $\vec{x}$ y $\vec{x}\,'$, donde $\vec{x}$ es el de origen, obtenemos

$$\frac{W(\vec{x}\,'|\vec{x})}{W(\vec{x}|\vec{x}\,')} = \frac{P(\vec{x}\,')}{P(\vec{x})}. \tag{2.9}$$

Debido a las propiedades de la función exponencial, la razón entre las probabilidades de transición por unidad de tiempo depende únicamente del cambio de energía ΔH al pasar de un estado a otro

$$\frac{W(\vec{x}\,'|\vec{x})}{W(\vec{x}|\vec{x}\,')} = \exp\left\{-\left[H(\vec{x}\,') - H(\vec{x})\right]/k_{\mathrm{B}}T\right\} = \exp\left(-\Delta H/k_{\mathrm{B}}T\right). \tag{2.10}$$

Por comodidad suele establecerse

$$W(\vec{x}\,'|\vec{x}) = \begin{cases} \exp\left(-\Delta H/k_{\mathrm{B}}T\right), & \Delta H > 0; \\ 1, & \Delta H \leq 0. \end{cases} \tag{2.11}$$

Por lo tanto, las nuevas configuraciones seleccionadas que reducen la energía se aceptan siempre, mientras que aquéllas que incrementan la energía se aceptarán de acuerdo al factor de Boltzmann de la diferencia de energías. Este algoritmo constituye un estándar dentro de los métodos de simulación numérica, y fue introducido por Metropolis *et al.* (1953), de donde toma el nombre.

Algoritmo de Glauber

En este algoritmo, similar al de Metropolis, la probabilidad por unidad de tiempo de pasar de un punto a otro en el espacio de configuraciones es

$$W(\vec{x}'|\vec{x}) = \frac{1}{1+\exp\left(\Delta H/k_{\mathrm{B}}T\right)}. \tag{2.12}$$

De este modo se evita la sentencia lógica condicional concerniente a la energía. Es fácil comprobar, asimismo, que la razón entre las probabilidades de transición por unidad de tiempo de dos configuraciones $\vec{x}$ y $\vec{x}'$ también cumple la condición de balance detallado. En promedio, la dinámica debe ofrecer resultados similares a los del método de Metropolis. Ambos algoritmos son equivalentes a muy bajas temperaturas, excepto en el caso especial en el que $\Delta H = 0$.

Método de dinámica por bosones

Es usual encontrar algunos sistemas en los cuales el intercambio de energía viene determinado por la interacción entre las partículas que producen los fenómenos de transporte y los bosones del sistema. En este caso, las probabilidades de transición por unidad de tiempo dependen del número de bosones que hay a la energía propia de la transición

$$W(\vec{x}'|\vec{x}) = g(|\Delta H|)\begin{cases} N(\Delta H), & \Delta H > 0; \\ 1+N(|\Delta H|), & \Delta H \leq 0. \end{cases} \tag{2.13}$$

En esta expresión, $g(|\Delta H|)$ es la densidad de estados bosónica y $N(\Delta H)$ es la distribución de Bose-Einstein a la temperatura de operación, T. Si la transición aumenta la energía, $W(\vec{x}'|\vec{x})$ viene dada únicamente por el número de bosones que

hay a la energía ΔH considerada. En este proceso se produce la destrucción de un bosón. En cambio, si la transición reduce la energía, la expresión de $W(\vec{x}'|\vec{x})$ contiene dos términos. El primero de ellos se conoce como de emisión espontánea y el segundo, de emisión estimulada. Resulta fácil comprobar que las probabilidades de transición por unidad de tiempo así definidas también verifican la condición de balance detallado.

Este método resulta particularmente útil en el contexto de los vidrios de Coulomb, donde la energía se intercambia a través de la interacción entre fonones y electrones. Las simulaciones numéricas para estos materiales emplean, mayoritariamente, los algoritmos de Metropolis y Glauber descritos anteriormente, aunque el método de dinámica por bosones resulta más cercano a la dinámica real del sistema. Sin embargo, a temperaturas lo suficientemente bajas los resultados obtenidos mediante los tres métodos son proporcionales, hecho que hemos comprobado en nuestras simulaciones de Monte Carlo. En el límite $T \to 0$ los tres algoritmos convergen.

En un trabajo conjunto entre los grupos de Murcia y Oslo (Caravaca *et al.*, 2009) se emplearon los métodos de Metropolis y de dinámica por bosones, respectivamente, para el estudio de la conductividad en el régimen no lineal en vidrios de Coulomb. El grupo de Oslo efectuó los cálculos en un modelo de red, mientras que el de Murcia empleó un modelo con desorden posicional aleatorio. Los resultados presentados muestran la compatibilidad de ambos algoritmos a temperaturas bajas.

2.2. Simulaciones numéricas en vidrios de Coulomb

Las simulaciones numéricas en vidrios difieren notablemente de las realizadas en sólidos cristalinos. Los estados vítreos de la materia continúan teniendo interés en la comunidad científica, desde los físicos de materiales interesados en las propiedades mecánicas del sistema hasta los físicos teóricos, que buscan describir a un nivel fundamental el estado "vítreo". Una característica común a este tipo de materiales es que su dinámica se ralentiza notablemente en cierta parte de su diagrama de

fases, lo cual provoca la presencia de estructuras amorfas congeladas a las escalas temporales de experimentación. Para muchos materiales no se posee conocimiento suficiente acerca de los procesos microscópicos responsables del comportamiento vítreo. A pesar del vacío existente entre las escalas temporales experimentales y numéricas, las simulaciones por ordenador constituyen una herramienta eficaz para obtener información útil acerca de dicho estado.

Los vidrios de Coulomb exhiben este tipo de dinámica, sobre todo a muy bajas temperaturas, dónde se sitúan, como comentamos, fuera del equilibrio, provocado por la falta de ergodicidad. La gran complejidad de estos sistemas desordenados interactuantes convierte a los métodos numéricos en una herramienta fundamental para la determinación de sus propiedades termodinámicas.

Según su finalidad, podemos clasificar los algoritmos de simulación en vidrios de Coulomb en:

- Algoritmos dinámicos. Simulan el comportamiento termodinámico del sistema a una temperatura dada. Se aplican, fundamentalmente, al estudio de la relajación no exponencial hacia el equilibrio y al cálculo de la conductividad en el régimen estacionario.

- Algoritmos de configuraciones. Están basados en la obtención de las configuraciones de más baja energía del sistema. A partir de ellas se pueden realizar promedios en el colectivo estadístico de estudio para hallar las propiedades termodinámicas de equilibrio. Asimismo, es posible iniciar cálculos dinámicos haciendo uso de dichas configuraciones de baja energía, mediante el empleo de la ecuación maestra dada por la expresión (2.3). Estos algoritmos son efectivos, únicamente, a muy bajas temperaturas, y los cálculos dinámicos citados son aún más limitados.

2.2.1. Algoritmos dinámicos

La dinámica lenta de los vidrios de Coulomb rompe la igualdad entre promedio temporal y promedio por colectivos, debido a la falta de ergodicidad. Estos sis-

temas presentan desorden, por lo que deberemos de promediar con respecto a él en nuestras simulaciones. Para ello, construimos un número finito de muestras del sistema con distinto desorden. Además, hemos de realizar promedio en las condiciones iniciales mediante la selección de varias configuraciones de partida distintas para cada muestra. Las magnitudes de interés se promedian a tiempos fijos, y se suelen escoger de carácter auto-promediable. Dichas magnitudes son, básicamente, las variables extensivas del sistema. En general, necesitaremos un elevado número de muestras distintas para lograr un conjunto de datos con buen promedio. Los algoritmos de Monte Carlo se presentan como los más efectivos para la simulación en vidrios de Coulomb. Dentro de ellos, el más empleado es el de Metropolis.

Para desarrollar este algoritmo en nuestra simulación es necesario determinar las probabilidades de transición por unidad de tiempo, $W(\vec{x}\,'|\vec{x})$, entre estados del espacio de fases. Las transiciones de muchos electrones son relevantes a muy bajas temperaturas y a tiempos de relajación largos. En dichas condiciones, es más eficiente escapar de un valle energético profundo mediante el salto colectivo de muchas partículas. Sin embargo, es importante conocer primero los resultados para la dinámica mediante saltos de un electrón. Por ello, en este trabajo trataremos únicamente con transiciones monoelectrónicas. Es decir, la configuración final sólo difiere de la inicial en el estado individual de dos sitios.

Mediante el cálculo de la interacción electrón-fonón podemos estimar la probabilidad por unidad de tiempo, $\Gamma_{\beta,\alpha}$, de que el sistema efectúe una transición de una configuración α a otra β (Shklovskii y Efros, 1984). Cuando la transición aumenta la energía se obtiene la expresión

$$\Gamma_{\beta,\alpha} = \tau_0^{-1} \frac{\exp\left(-2r_{ij}/\xi\right)}{\exp\left(\Delta E_{ij}/k_{\mathrm{B}}T\right) - 1}, \tag{2.14}$$

si las configuraciones α y β están conectadas mediante el salto de un electrón del sitio i al j. En cualquier otro caso, $\Gamma_{\beta,\alpha} = 0$. ΔE_{ij} es la diferencia de energía entre ambas configuraciones, r_{ij} es la distancia que separa ambos sitios, ξ es la longitud de localización y τ_0 es el tiempo de interacción electrón-fonón, del orden de 10^{-13} s. En general, τ_0 depende de varios factores, pero resulta una buena aproximación considerarlo como constante. A temperaturas muy bajas podemos aproximar el

término dependiente de la temperatura por una exponencial, por lo que la expresión anterior queda como

$$\Gamma_{\beta,\alpha} = \tau_0^{-1} \exp\left(-2r_{ij}/\xi\right) \exp\left(-\Delta E_{ij}/k_{\mathrm{B}}T\right). \tag{2.15}$$

Si la transición lleva a una reducción de la energía, la probabilidad por unidad de tiempo es independiente de la temperatura y depende únicamente del factor espacial

$$\Gamma_{\beta,\alpha} = \tau_0^{-1} \exp\left(-2r_{ij}/\xi\right). \tag{2.16}$$

Para relacionar la dinámica del algoritmo de Monte Carlo con la dinámica real resulta conveniente discretizar la ecuación que gobierna la dinámica del sistema. A partir de la ecuación maestra dada por la expresión (2.3), si llamamos P_α a $P(\vec{x}_i, t)$, encontramos que la evolución temporal de la probabilidad de encontrar al sistema en la configuración α viene dada por

$$\frac{\mathrm{d}P_\alpha(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_{\beta\neq\alpha} \Gamma_{\alpha,\beta} P_\beta(t) - \sum_{\beta\neq\alpha} \Gamma_{\beta,\alpha} P_\alpha(t). \tag{2.17}$$

En equilibrio, necesariamente se ha de cumplir

$$\frac{\mathrm{d}P_\alpha(t)}{\mathrm{d}t} = 0. \tag{2.18}$$

Si desarrollamos hasta primer orden en el tiempo el lado izquierdo de la ecuación (2.17), obtenemos

$$\begin{aligned} P_\alpha(t+dt) &= P_\alpha(t) + \left(\sum_{\beta\neq\alpha} \Gamma_{\alpha,\beta} P_\beta(t) - \sum_{\beta\neq\alpha} \Gamma_{\beta,\alpha} P_\alpha(t)\right) \mathrm{d}t = \\ &= P_\alpha(t) \left(1 - \sum_{\beta\neq\alpha} \Gamma_{\beta,\alpha} dt\right) + \sum_{\beta\neq\alpha} \Gamma_{\alpha,\beta} P_\beta(t) \mathrm{d}t. \end{aligned} \tag{2.19}$$

Reescribimos este resultado en forma matricial del modo

$$\vec{P}(t+\Delta t) = \mathcal{A}\vec{P}(t), \tag{2.20}$$

donde hemos considerado que la diferencia de tiempos viene representada por un pequeño intervalo temporal Δt, no infinitesimal. Los vectores $\vec{P}(t)$ y $\vec{P}(t+\Delta t)$ contienen la probabilidad de encontrar al sistema en cada una de sus configuraciones,

en los tiempos t y $t + \Delta t$, respectivamente. Podemos interpretar que el proceso de relajación está gobernado por la matriz dinámica $\mathcal{A}$, que da la probabilidad de pasar de una configuración α a otra β en un pequeño intervalo de tiempo Δt. $\mathcal{A}$ es la matriz infinita

$$\begin{pmatrix} 1-\Sigma_1 & \Gamma_{1,2}\Delta t & \cdots \\ \Gamma_{2,1}\Delta t & 1-\Sigma_2 & \cdots \\ \Gamma_{3,1}\Delta t & \Gamma_{3,2}\Delta t & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{2.21}$$

En los términos de la diagonal aparece la variable

$$\Sigma_\alpha = \sum_\beta \Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t, \tag{2.22}$$

la cual indica la probabilidad de escapar del estado α en un intervalo de tiempo Δt. Dicho intervalo ha de ser lo suficientemente pequeño para que todas las Σ_α sean menores que la unidad, ya que los términos diagonales de la matriz $\mathcal{A}$ han de ser mayores que cero.

Un método de Monte Carlo consiste en realizar una trayectoria única en el espacio de configuraciones, con lo cual el vector de probabilidades $\vec{P}(t)$ es, en cada paso temporal, de la forma

$$\vec{P}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{2.23}$$

El valor 1 se encuentra en la posición correspondiente a la configuración en la que se encuentra el sistema. De acuerdo a la matriz dinámica $\mathcal{A}$, la probabilidad de efectuar una transición entre las configuraciones α y β es $\Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t$. En el tiempo Δt se han intentado todas las transiciones, con dichas probabilidades de ocurrencia. En cambio, en la simulación de Monte Carlo, se selecciona una única transición en cada paso, con probabilidad $1/N^2$. Por ello, el tiempo asociado al algoritmo,

que llamaremos τ, es $\Delta t/N^2$, con N el número de sitios del sistema. En todas nuestras simulaciones fijaremos Δt como τ_0. Este método de Monte Carlo tiene el inconveniente de que posee un rechazo elevado a bajas temperaturas.

Podemos ofrecer una dinámica alternativa al problema. Calculemos, primeramente, la probabilidad de escapar por primera vez de una configuración α a otra β, en cualquier número de pasos temporales

$$\begin{aligned} P_{\beta,\alpha} &= \Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t + (1-\Sigma_\alpha)\Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t + (1-\Sigma_\alpha)^2\Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t + \cdots \\ &= \Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t \sum_{n=1}^{\infty}(1-\Sigma_\alpha)^n = \frac{\Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t}{\Sigma_\alpha}. \end{aligned} \tag{2.24}$$

Obtenemos la misma dinámica, en promedio, si de un estado α cambiamos a otro nuevo β de acuerdo al conjunto de probabilidades $P_{\beta,\alpha}$. En este caso, $P_{\beta,\alpha}$ son los elementos no diagonales de una nueva matriz dinámica, $\mathcal{M}$, en la que los elementos diagonales son cero, por construcción

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} 0 & P_{1,2} & P_{1,3} & \cdots \\ P_{2,1} & 0 & P_{2,3} & \cdots \\ P_{3,1} & P_{3,2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \tag{2.25}$$

El tiempo físico asociado a cada transición, en lugar de ser Δt, depende de la configuración inicial α (Bortz *et al.*, 1975; Möbius y Thomas, 1997)

$$\begin{aligned} \tau_\alpha &= \sum_\beta \left[\Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t^2 + 2(1-\Sigma_\alpha)\Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t^2 + 3(1-\Sigma_\alpha)^2\Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t^2 + \cdots\right] = \\ &= \sum_{\beta,n} -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Sigma_\alpha}(1-\Sigma_\alpha)^{n+1}\Gamma_{\beta,\alpha}\Delta t^2 = \frac{\Delta t}{\Sigma_\alpha}. \end{aligned} \tag{2.26}$$

Si asumimos esta filosofía para el método de Monte Carlo, el tiempo propio de cada transición será, igualmente, $\Delta t/\Sigma_\alpha$. Si queremos llevar a cabo una transición de acuerdo a las probabilidades $P_{\beta,\alpha}$ no obtendremos intentos fallidos, es decir, siempre cambiaremos de configuración en cada intento. Ello está relacionado con que los elementos diagonales de la matriz $\mathcal{M}$ sean estrictamente cero. Sin embargo, tenemos que recalcular en cada paso todas las energías de sitio, cuya expresión viene dada por la ecuación (1.10), así como todas las probabilidades. Para optimizar el

gasto computacional es posible escoger diferentes variantes para la selección de las transiciones en nuestro método de Monte Carlo, como se verá en el epígrafe siguiente.

Estrategias de selección de transiciones

La ralentización en la dinámica de los vidrios de Coulomb en cierta región del diagrama de fases provoca, como sabemos, una relajación de tipo no exponencial hacia el equilibrio. Las simulaciones de Monte Carlo se han instaurado como un estándar para su análisis, por lo que se han desarrollado varios tipos de algoritmo a tal efecto, los cuales toman como punto de partida las ecuaciones (2.15) y (2.16). El procedimiento básico de cada método consiste en escoger un par de sitios con cierta probabilidad, y después aceptar o rechazar el salto.

En los antiguos algoritmos de Monte Carlo para sistemas con *hopping*, se selecciona un par de sitios al azar con igual probabilidad. Se decide si llevar a cabo o no la transición de acuerdo a los factores espacial y energético que contribuyen a la probabilidad total de salto, $P_{\beta,\alpha}$. Para estos algoritmos, cada paso Monte Carlo es poco costoso pero el tiempo de cada transición es de orden $\tau_\alpha \propto 1/N^2$, como comentamos en el apartado anterior. De nuevo, N es el número de sitios del sistema. Tras cada paso tenemos que recalcular las energías de sitio, tarea que es de orden $O(N)$. Por ello, el coste total de la simulación es de orden $O(N^3)$.

Los siguientes algoritmos desarrollados escogen directamente un par de sitios con una probabilidad proporcional al factor de distancias de $P_{\beta,\alpha}$, cuya dependencia aparece en las ecuaciones (2.15) y (2.16). Después se decide si efectuar o no la transición de acuerdo al factor de energías restante (Tsigankov *et al.*, 2003). Este método es mucho más efectivo, lo que compensa el esfuerzo computacional adicional en cada paso. El tiempo de transición es ahora $\tau_\alpha \propto 1/N$ y el coste total de simulación es de orden $O(N^2)$. Pero, aún con esta variación introducida, las simulaciones distan de alcanzar tiempos macroscópicos. Este algoritmo resulta óptimo para el estudio de la conductividad en el régimen estacionario, donde no es necesario un tiempo elevado para alcanzar la configuración independiente del

tiempo. Además, el tiempo de simulación es independiente de la temperatura. Es por ello que este algoritmo constituye la base de las simulaciones numéricas del capítulo 5, dedicado a la conductividad en vidrios de Coulomb. Del mismo modo, se empleará en el capítulo 3 para el cálculo de las propiedades de equilibrio.

Existe, como comentamos en el apartado anterior, la posibilidad de escoger directamente una transición de acuerdo a la probabilidad de salto completa, incluyendo los factores de distancia y de energía. Todos los intentos son exitosos pues, pero hay que recalcular todas las probabilidades en cada paso. El tiempo asociado a cada transición es de orden $\tau_\alpha \propto 1/N$, lo que convierte el problema en uno de orden $O(N^3)$, debido al carácter de largo alcance de la interacción. La introducción de nuestras mejoras reducirá un orden el esfuerzo computacional, como se verá en el apartado 2.3. Este nuevo algoritmo, generalizado, es el eje central de las simulaciones de relajación del capítulo 4. Con él, alcanzamos tiempos macroscópicos en las simulaciones.

2.2.2. Algoritmos de configuraciones

Otro tipo de algoritmos están específicamente diseñados para extraer las propiedades de equilibrio del sistema en cuestión, mediante el cálculo del estado fundamental y de las configuraciones de más baja energía. Son llamados también algoritmos de optimización. Si se conoce la densidad de estados de una partícula es posible determinar parte del comportamiento del sistema a bajas temperaturas. A partir de dichos estados de baja energía podemos hallar promedios termodinámicos de las magnitudes, sin más que considerar la función de distribución asociada en equilibrio. En el caso de los vidrios de Coulomb dicha distribución es la de Boltzmann.

También es posible continuar la dinámica del sistema partiendo de dichas configuraciones, mediante la simulación de la relajación hacia el equilibrio (Möbius y Thomas, 1997). No obstante, dado el crecimiento exponencial del número de configuraciones con la energía, es imposible simular con este método sistemas de tamaño grande o tiempos de relajación largos.

Por otro lado, el cálculo de la energía fundamental del sistema puede arrojar

información importante acerca de su comportamiento. Bray y Moore (1984) calcularon la dimensión crítica de los vidrios de espín mediante la determinación del cambio de la energía fundamental cuando se modifican las condiciones de contorno. Obtuvieron un valor comprendido entre 2 y 3.

El primer algoritmo de optimización para vidrios de Coulomb fue desarrollado por Baranovskii *et al.* (1979), mediante la búsqueda de todas las transiciones monoelectrónicas que reducían la energía del sistema. Davies *et al.* (1982; 1984) mejoraron poco después el procedimiento incluyendo las transiciones de dos electrones. El primer espectro calculado por encima del estado fundamental fue obtenido por Mochena y Pollak (1991b), mediante un procedimiento que consistía en determinar exactamente los estados de mínima energía para sistemas de pequeño tamaño. Posteriormente, unían dos sistemas y construían el espectro del conjunto mediante la combinación de los estados de mínima energía de cada uno de ellos. Otros métodos para la obtención de estos estados son los de enfriamiento simulado (*simulated annealing*). Mediante simulaciones de Monte Carlo, se reduce progresivamente la temperatura del sistema hasta que éste queda atrapado en un mínimo energético (Schreiber y Tenelsen, 1994; Möbius y Pollak, 1996; Pérez-Garrido *et al.*, 1997).

Díaz-Sánchez *et al.* (1998; 1999) realizaron importantes mejoras concernientes a la búsqueda de estas configuraciones de mínima energía, mediante dos nuevos algoritmos que denominaron "ciclo térmico" y "reducción de grados de libertad". El primero de ellos aúna las ventajas del método de enfriamiento simulado con los algoritmos de búsqueda local (Díaz-Sánchez *et al.*, 1998, 1999). Para sistemas fuertemente localizados con interacción, este procedimiento es altamente más eficiente que el resto de métodos descritos. Por su parte, el segundo método desarrollado congela los grados de libertad que son comunes en los mínimos locales, obtenidos mediante la minimización de la energía de muchas configuraciones iniciales aleatorias. De este modo, al volver a aplicar el método de búsqueda de estados de baja energía se emplea un hamiltoniano renormalizado que sólo tendrá en cuenta los grados de libertad no congelados. Los autores encontraron que el método de reducción de grados de libertad resulta más efectivo que el de ciclo térmico para la mayoría de estudios

realizados, excepto para valores de desorden pequeños.

2.3. Nuevo algoritmo

En nuestras simulaciones, seleccionamos un par de sitios en virtud de la probabilidad total $P_{\beta,\alpha}$, por lo que el sistema siempre se mueve hacia un estado distinto en cada transición. Como comentamos, la simulación es, en principio, de orden $O(N^3)$. A continuación veremos cómo podemos reducir el esfuerzo computacional hasta orden $O(N^2)$.

Para el presente método es conveniente definir las energías de sitio del siguiente modo:

$$\epsilon_i = (1 - 2n_i) \left[\phi_i + \sum_{j \neq i} \frac{(n_j - K)}{r_{ij}} \right]. \tag{2.27}$$

La definición estándar de las energías de sitio en la literatura sobre los vidrios de Coulomb no contiene el factor $1-2n_i$, que cambia el signo de la energía de los sitios ocupados. Con nuestra definición todas las energías de sitio son positivas cuando el *gap* de Coulomb se forma, y pueden tratarse los sitios vacíos y ocupados de manera equivalente. En la figura 2.1 se muestra, de manera cualitativa, la ocupación de electrones y huecos antes y después de la simetrización.

Si tomamos Δt como la unidad, la dinámica se establece mediante saltos de un electrón de acuerdo a las probabilidades de transición

$$P_{\beta,\alpha} = \frac{\Gamma_{\beta,\alpha}}{\Sigma_\alpha}, \tag{2.28}$$

donde $\Gamma_{\beta,\alpha}$ viene dada por las ecuaciones (2.15) y (2.16). El tiempo físico asociado a cada transición depende de la configuración inicial

$$\tau_\alpha = (\Sigma_\alpha)^{-1}. \tag{2.29}$$

Para acelerar la simulación hemos introducido dos mejoras en el algoritmo. La primera de ellas elimina la dependencia $O(N^3)$ al aprovechar la existencia del *gap* de Coulomb, mediante la selección de las transiciones relevantes en cada paso. La

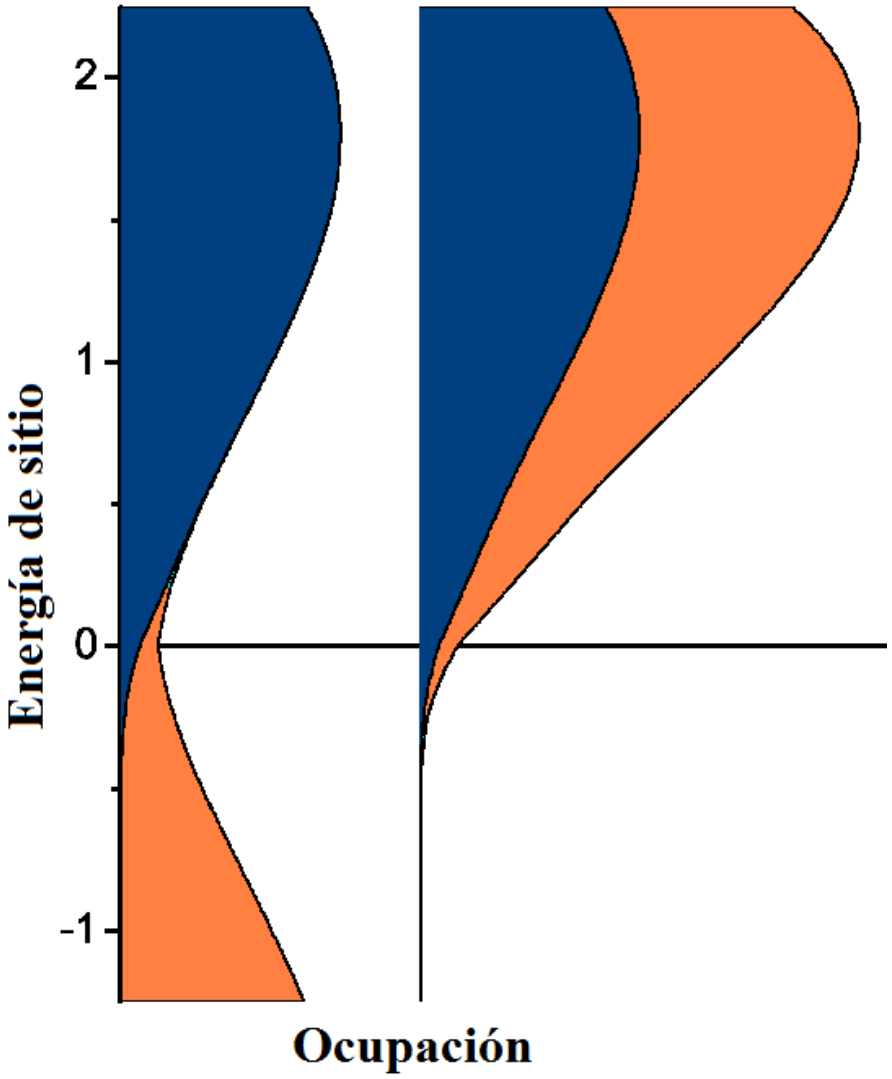

Figura 2.1: Izquierda: ocupación de huecos (parte superior) y electrones (parte inferior) en función de la energía de sitio. Derecha: ocupación teniendo en cuenta el factor $(1-2n_i)$, que cambia el signo de las energías de los sitios ocupados.

otra reduce la ralentización en la simulación producida por la presencia de transiciones débiles y estados metaestables. Las primeras son configuraciones que difieren únicamente en un electrón y que se visitan continuamente de ida y vuelta. Su probabilidad de retorno es elevada, y producen la primera ralentización en la dinámica

del sistema. Por su parte, los estados metaestables son mínimos locales de energía, con unas cuantas configuraciones de las que es difícil escapar, ya que la probabilidad de retorno es grande. Conforme avanza el tiempo estos valles energéticos se hacen más profundos y el efecto se acentúa. La mejora consiste en construir un *cluster* con estas configuraciones que se repiten continuamente, considerándolo como una única entidad. Se calcula el tiempo efectivo que el sistema permanece en este conjunto de configuraciones internas, aligerando de este modo la simulación.

En las dos subsecciones siguientes describiremos las dos mejoras introducidas por nuestro algoritmo.

2.3.1. Selección de transiciones relevantes

A tiempos cortos hay un enorme número de transiciones con probabilidades pequeñas. Cuando el gap de Coulomb se forma y el sistema se sitúa en un valle energético, sólo hay un pequeño número de transiciones relevantes. La búsqueda de todos los pares de transiciones es de orden $O(N^2)$. El interés fundamental estriba en reducir el cálculo al menos en un orden, teniendo en cuenta únicamente las transiciones que son importantes.

El procedimiento básico consiste en realizar un corte en distancias para las transiciones a partir de un corte inicial en probabilidades. Debido a nuestros tiempos de simulación escogemos $\Gamma_c = 10^{-15}\tau_0^{-1}$ como el corte para las $\Gamma_{\beta,\alpha}$. En la figura 2.2 podemos ver cómo decrece el número de transiciones relevantes, con $\Gamma_{\beta,\alpha} < \Gamma_c$, conforme avanza el tiempo de relajación.

Efectuamos un doble bucle para calcular las transiciones relevantes. El bucle exterior se ejecuta sobre todos los sitios en orden de energías de sitio crecientes, mientras que el interno se extiende a los vecinos del sitio fijado en el bucle exterior, y en orden de distancias crecientes. Consideramos transiciones entre sitios de distinta ocupación, y para no calcular las transiciones por duplicado aseguramos que la energía del sitio "interno" es menor que la del "externo". Podemos entonces

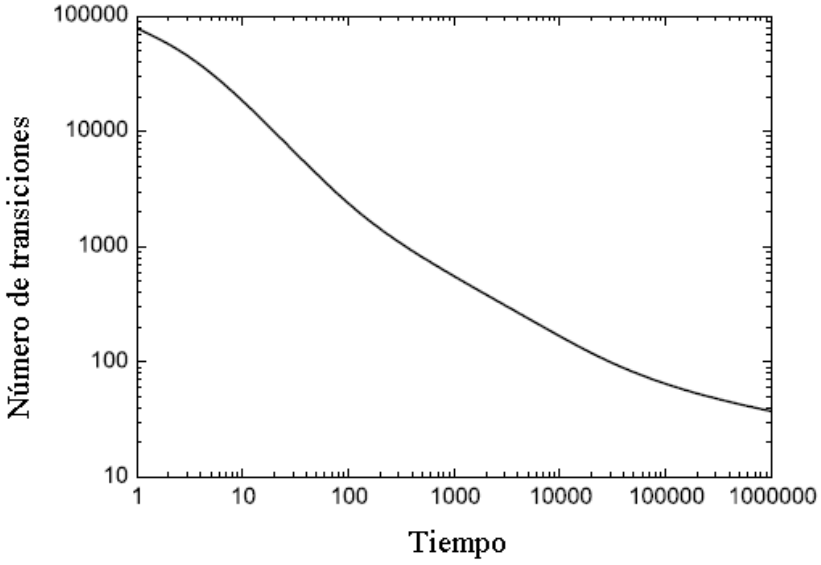

Figura 2.2: Promedio del número de transiciones relevantes en función del tiempo de relajación, en doble escala logarítmica. Las transiciones involucradas tienen una probabilidad por unidad de tiempo menor que el corte $\Gamma_{\rm c}$.

establecer el corte en distancias, $r_{\rm c}$, a partir de

$$\Gamma_{\rm c} = \frac{2r_{\rm c}}{\xi} + \frac{\epsilon_i + \epsilon_i^* - 1/r_{\rm c}}{k_{\rm B}T}, \tag{2.30}$$

donde ϵ_i es la energía del sitio del bucle externo y ϵ_i^* es la siguiente energía de sitio más grande. Pero, dado que $r_{\rm c}$ decrece muy rápidamente al aumentar $\epsilon_i + \epsilon_i^*$, muchas de las transiciones calculadas tienen bajas energías de sitio. Por ello, podemos mejorar el procedimiento dividiendo el bucle interno en otros dos consecutivos, uno en energías y otro sobre distancias, ambos en orden creciente. El primero explora los estados de baja energía dentro del gap hasta una energía $\epsilon_{\rm c}$, y establece un nuevo corte para la distancia, con ϵ_i^* sustituido ahora por $\epsilon_{\rm c}$. La determinación de este valor límite depende en gran medida del tamaño y la temperatura del sistema. El corte óptimo para escoger $\epsilon_{\rm c}$ se consigue con $r_{\rm c}$ entre 2,5 y 3, a muy bajas temperaturas. Para un sistema de 1000 sitios con una energía térmica mucho más baja que la energía de Coulomb típica, tenemos que calcular las transiciones de 2000

pares, aproximadamente, en lugar de 250000, reduciendo el cálculo en más de un factor 100.

2.3.2. Conjunto de configuraciones internas

Los métodos de Monte Carlo, por lo general, consumen mucho tiempo efectuando transiciones de ida y vuelta, llamadas transiciones débiles, o visitando repetidamente un conjunto de configuraciones de un estado metaestable. Nuestro nuevo método integra de manera exacta dichas transiciones y los saltos repetitivos en un valle. El sistema trata únicamente con el resto de excitaciones, evitando el estancamiento por un largo período de tiempo en estas configuraciones.

En cada paso consideramos un conjunto de N configuraciones "internas", por lo general con probabilidades mutuas mucho más grandes que el resto de configuraciones, a las que llamamos "externas". Estamos interesados en tratar el problema como una caja negra, para calcular las probabilidades de escape hacia el conjunto de configuraciones externas y el tiempo que se ha gastado en el *cluster* interno. El precio que pagamos es el desconocimiento de las configuraciones internas visitadas en el proceso. Denotaremos con letras latinas las configuraciones internas y con letras griegas las externas. Llamemos $\widetilde{\mathcal{M}}$ a la matriz dinámica $\mathcal{M}$ restringida al espacio de las N configuraciones internas e $\widetilde{\mathcal{I}}$ a la matriz identidad restringida al mismo espacio. La probabilidad renormalizada $\widetilde{P}_{\alpha,a}$ de que, al comenzar en la configuración a, el sistema acabe en la configuración externa α después de haber visitado cualquier configuración interna un número arbitrario de veces es

$$\widetilde{P}_{\alpha,a} = P_{\alpha,a} + \sum_b P_{\alpha,b}P_{b,a} + \sum_{b,c} P_{\alpha,c}P_{c,b}P_{b,a} + \cdots = \sum_b P_{\alpha,b}\left[(\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}})\right]^{-1}_{b,a}. \quad (2.31)$$

En esta expresión $P_{\alpha,a}$ es la probabilidad de escapar de cualquier configuración interna a. El tiempo medio que el sistema tarda en escapar de dicha configuración es

$$\widetilde{\tau}_a = \sum_\alpha P_{\alpha,a}\tau_a + \sum_{\alpha,b} P_{\alpha,b}P_{b,a}(\tau_a + \tau_b) + \cdots = \sum_{\alpha,b} \widetilde{P}_{\alpha,b}\tau_b \left[(\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}})\right]^{-1}_{b,a}. \quad (2.32)$$

Las dos últimas expresiones son el ingrediente principal de nuestro método de Monte Carlo.

Podemos reescribir las ecuaciones (2.31) y (2.32), de modo más compacto, en la notación de Dirac. Sea $\widetilde{P}_{\alpha,a}$

$$\widetilde{P}_{\alpha,a} = \vec{P}_{\alpha}(\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}})^{-1}\vec{P}_0 = \langle P_\alpha|(\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}})^{-1}|P_0\rangle, \tag{2.33}$$

donde

$$\langle P_\alpha| = \langle P_{\alpha,a}, P_{\alpha,b}, \dots| \tag{2.34}$$

es el vector que contiene las probabilidades de escape de todas las configuraciones internas a la configuración α. $|P_0\rangle$ es el vector que nos da la probabilidad de encontrarnos en cada una de las configuraciones del *cluster*. En nuestro método siempre nos encontraremos en la última configuración añadida al conjunto interno, y por ello el vector tiene la forma $|P_0\rangle = |0, 0, \dots, 1\rangle$. Para el tiempo renormalizado, $\widetilde{\tau}_a$, tenemos

$$\widetilde{\tau}_a = \sum_\alpha \langle P_\alpha \tau|(\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}})^{-2}|P_0\rangle, \tag{2.35}$$

con

$$\langle P_\alpha \tau| = \langle P_{\alpha,a}\tau_a, P_{\alpha,b}\tau_b, \dots|. \tag{2.36}$$

Como ejemplo para ilustrar el método, consideremos el caso de dos únicas configuraciones internas, a y b. Supongamos que en un tiempo dado estamos situados en la configuración a, con una probabilidad dada de ir a la configuración b, que sólo difiere de la anterior en la ocupación de dos sitios. Si la transición que conecta ambas configuraciones es débil, las probabilidades $P_{b,a}$ y $P_{a,b}$ serán, por lo general, grandes. En promedio, el sistema estará mucho tiempo en cualquiera de estas dos configuraciones hasta saltar a una nueva configuración externa α. De acuerdo con la ecuación (2.31), la probabilidad de escapar a α si se comienza en la configuración a es

$$\widetilde{P}_{\alpha,a} = \frac{P_{\alpha,a} + P_{\alpha,b}P_{b,a}}{1 - P_{a,b}P_{b,a}}, \tag{2.37}$$

donde $P_{\alpha,a}$ y $P_{\alpha,b}$ son las probabilidades de ir de a y b a α, respectivamente. El tiempo renormalizado para escapar del conjunto interno, al comenzar en la configuración

a es

$$\widetilde{\tau}_a = \frac{\tau_a + \tau_b P_{b,a}}{1 - P_{a,a} P_{b,a}}, \tag{2.38}$$

donde τ_a y τ_b son los tiempos para escapar de las configuraciones a y b, dados por la ecuación (2.29).

El algoritmo es exacto, en el sentido de que proporciona los mismos resultados, en promedio, que el método de Monte Carlo estándar. Puede aplicarse incluso para valores pequeños de las probabilidades de transición entre las configuraciones internas, aunque en dicho caso puede resultar ineficiente. Es mucho más efectivo que la aproximación de equilibrio térmico local en el conjunto de las configuraciones internas, que no verifica la condición de balance detallado. Recupera este límite cuando se satisfacen sus condiciones, es decir, siempre y cuando $\widetilde{\tau}_a$ sea pequeño. Krauth y Pluchery (1994) utilizaron la aproximación de equilibrio térmico en vidrios de espín para integrar los grados de libertad rápidos. Emplearon un *cluster* de estados para configuraciones cercanas en energía, suponiendo que dicho conjunto se encontraba en equilibrio térmico. Nuestro algoritmo evita dicha suposición, salvo en el caso en el que la probabilidad de escape del conjunto de configuraciones internas es muy pequeña.

La implementación de las ecuaciones (2.31) y (2.32) en nuestro programa es la siguiente. Inicialmente, el conjunto interno consiste en la configuración actual, únicamente. Escogemos una nueva configuración con una probabilidad dada por la ecuación (2.31), y la incorporamos al conjunto interno, que ahora constará de dos configuraciones. Visitamos otra configuración externa con una probabilidad dada, de nuevo, por la ecuación (2.31). Cada vez que se visita un nuevo estado, lo añadimos al *cluster* interno, que continua creciendo hasta un tamaño máximo. Este número, del orden de 200, se escoge de modo que el tiempo computacional de inversión de la matriz $\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}}$ sea similar al tiempo de búsqueda de las transiciones relevantes. Depende de la temperatura y del tamaño del sistema. Cuando se alcanza el tamaño máximo del *cluster*, comenzamos de nuevo con un conjunto que contiene únicamente la configuración presente.

Cuando añadimos una configuración al conjunto interno, las matrices en dicho

espacio se incrementan en una fila y una columna. Calculamos la nueva matriz inversa $\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}}$ a partir de la antigua matriz inversa de la siguiente manera. Llamemos $\mathcal{A}$ a la matriz que deseamos invertir y a_{ij} a sus elementos. Podemos descomponer $\mathcal{A}$ como sigue

$$\begin{aligned}\mathcal{A} &= \begin{pmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,n-1} & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{n-1,1} & \cdots & a_{n-1,n-1} & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & a_{n,n} \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} 0 & \cdots & 0 & a_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & a_{n-1,n} \\ a_{n,1} & \cdots & a_{n,n-1} & 0 \end{pmatrix} \equiv \mathcal{A}_0 + \mathcal{V} \end{aligned} \tag{2.39}$$

La inversa de $\mathcal{A}_0$ está directamente relacionada con la inversa de la matriz original. Si usamos el desarrollo de Dyson obtenemos la siguiente relación para la inversa de la matriz $\mathcal{A}$

$$\begin{aligned}\mathcal{A}^{-1} &= \mathcal{A}_0^{-1} - \mathcal{A}_0^{-1}\mathcal{V}\mathcal{A}_0^{-1} + \mathcal{A}_0^{-1}\mathcal{V}\mathcal{A}_0^{-1}\mathcal{V}\mathcal{A}_0^{-1} - \cdots \\ &= \mathcal{A}_0^{-1} - \mathcal{A}_0^{-1}\mathcal{V}(\mathcal{A}_0^{-1} - \mathcal{A}_0^{-1}\mathcal{V}\mathcal{A}_0^{-1} + \cdots) = \mathcal{A}_0^{-1} - \mathcal{A}_0^{-1}\mathcal{V}\mathcal{A}^{-1} \end{aligned} \tag{2.40}$$

Con esta ecuación podemos hallar fácilmente los elementos de matriz de $\mathcal{A}^{-1}$, que llamaremos $b_{i,j}$, en términos de los elementos de $\mathcal{A}_0^{-1}$, que llamaremos $b^0_{i,j}$. Primero hemos de hallar el elemento de la última fila y la última columna, que viene dado por

$$b_{n,n} = \frac{1}{a^0_{n,n} - \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1}\mathcal{V}_{n,i}b^0_{i,j}\mathcal{V}_{j,n}} \qquad i < n. \tag{2.41}$$

Si empleamos esta expresión podemos escribir los elementos de matriz de la última columna como

$$b_{i,n} = \sum_{j=1}^{n-1} b^0_{i,j}\mathcal{V}_{j,n}b_{n,n} \qquad i < n. \tag{2.42}$$

De manera análoga, los elementos de la última fila son

$$b_{n,i} = \sum_{j=1}^{n-1} b_{n,n} \mathcal{V}_{n,j} b^0_{j,i} \qquad i < n. \tag{2.43}$$

Los elementos restantes se computan fácilmente a partir de los elementos previos, y vienen dados por

$$b_{i,j} = b^0_{i,j} + \sum_{k=1}^{n-1} b^0_{i,k} \mathcal{V}_{k,n} b_{n,j} \qquad i,j < n. \tag{2.44}$$

En ocasiones, el determinante de la matriz $\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}}$ es muy cercano a cero, lo que supone un problema numérico real. En concreto, el valor de $b_{n,n}$ dado por la ecuación (2.41) diverge conforme dicho determinante tiende a cero. Que el determinante se anule implica que la probabilidad de escapar del conjunto de configuraciones internas es muy pequeña, pues la suma de los elementos de cada columna de la matriz $\widetilde{\mathcal{M}}$ es prácticamente la unidad. Podemos entonces descomponer $\widetilde{\mathcal{M}}$ como suma de dos matrices

$$\begin{aligned} \widetilde{\mathcal{M}} &= \begin{pmatrix} 1 - \Sigma^{\text{int}}_a & P_{a,b} & \cdots \\ P_{b,a} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & 1 - \Sigma^{\text{int}}_n \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} \Sigma^{\text{ext}}_a & 0 & \cdots \\ 0 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \Sigma^{\text{ext}}_n \end{pmatrix} = \widetilde{\mathcal{M}}_0 + \widehat{\delta}, \end{aligned} \tag{2.45}$$

donde Σ^{int}_a representa la suma de las probabilidades de tránsito de la configuración a hacia cualquier otra configuración interna. Σ^{ext}_a es el análogo para las configuraciones externas, únicamente. La matriz $\widetilde{\mathcal{M}}_0$ es una matriz de Markov pura, por lo que su mayor autovalor es exactamente uno. La matriz $\widehat{\delta}$ puede tratarse como una pequeña perturbación. Haremos uso de la aproximación por teoría de perturbaciones a primer orden para obtener la expresión de $\widetilde{P}_{\alpha,a}$ y $\widetilde{\tau}_a$. Recuperamos la notación de Dirac introducida en las ecuaciones (2.33) y (2.35).

Hemos de invertir la matriz $\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}}$, que podemos escribir, en virtud de la expresión (2.45), como $(\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}}_0) - \widehat{\delta}$. Llamemos λ^0_i a los autovalores de $\widetilde{\mathcal{M}}_0$. Los

autovectores de $\widetilde{\mathcal{M}}_0$ por la izquierda y por la derecha son $\langle w_i^0|$ y $|v_i^0\rangle$, respectivamente. Cumplen las relaciones

$$\begin{aligned} \sum_i |v_i^0\rangle\langle w_i^0| &= \widetilde{\mathcal{I}}, \\ \langle w_i^0|v_i^0\rangle &= \delta_{i,j}. \end{aligned} \tag{2.46}$$

Los autovectores de $\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}}_0$ son los mismos que los de $\widetilde{\mathcal{M}}_0$, mientras que sus autovalores pasan a ser $\lambda_i = 1 - \lambda_i^0$. El único autovalor relevante para nuestros cálculos es λ_1, igual a cero. Los restantes autovalores son mucho mayores. Los autovectores asociados a dicho autovalor son $\langle w_1| = \langle w_1^0|$ y $|v_1\rangle = |v_1^0\rangle$, que escogemos como

$$\begin{aligned} \langle w_1| &= \langle 1, 1, \ldots, 1| \\ |v_1\rangle &= |\ldots, e^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T}/Z, \ldots\rangle, \end{aligned} \tag{2.47}$$

donde E_i es la energía total de la configuración interna i-ésima del *cluster* y Z es la función de partición canónica. Si desarrollamos la ecuación (2.33) en la base diagonal de los autoestados de $\widetilde{\mathcal{I}} - \widetilde{\mathcal{M}}$ tenemos

$$\widetilde{P}_{\alpha,a} = \sum_i \langle P_\alpha|v_i'\rangle \frac{1}{\lambda_i'} \langle w_i'|P_0\rangle. \tag{2.48}$$

En función de la teoría de perturbaciones a primer orden, los autovectores $\langle w_i'|$ y $|v_i'\rangle$ son $\langle w_i|$ y $|v_i\rangle$. Los autovalores λ_i' son de la forma $\lambda_i + \langle w_i^0|\widehat{\delta}|v_i^0\rangle$. El único sumando relevante de la ecuación (2.48) es el primero. La ecuación (2.48) se reduce, pues, a

$$\widetilde{P}_{\alpha,a} = \frac{\langle P_\alpha|v_1^0\rangle}{\langle w_1^0|\widehat{\delta}|v_1^0\rangle}. \tag{2.49}$$

De manera análoga, la expresión dada en la ecuación (2.35) para $\widetilde{\tau}_a$ se reduce a

$$\widetilde{\tau}_a = \sum_\alpha \frac{\langle P_{\alpha\tau}|v_1^0\rangle}{\langle w_1^0|\widehat{\delta}|v_1^0\rangle^2}. \tag{2.50}$$

Con la implementación de estas dos últimas expresiones en nuestro programa, el problema numérico queda solventado.

Con objeto de mantener una dinámica exacta, en promedio, limitamos el valor del tiempo renormalizado $\widetilde{\tau}_a$, dado por la ecuación (2.32), a una décima parte del

tiempo de simulación acumulado. En el caso de que $\widetilde{\tau}_a$ supere dicho valor, reiniciamos el tamaño del *cluster* a la unidad y repetimos la iteración sin contarla.

En nuestras simulaciones, alcanzamos $10^{13}\,\tau_0$ pasos de simulación Monte Carlo y, por lo tanto, tiempos macroscópicos, para muestras de más de 1000 sitios a temperaturas muy bajas (Ortuño *et al.*, 2008). Para muestras más grandes, alcanzamos configuraciones de energía suficientemente baja, que se pueden continuar hasta tiempos macroscópicos mediante el método desarrollado por Pérez-Garrido *et al.* (1998). Para ello empleamos las configuraciones multielectrónicas de baja energía.

La eficiencia de nuestro algoritmo disminuye al aumentar la temperatura. El método de rellenado de configuraciones del *cluster* para valles energéticos se ve afectado por el aumento de la energía térmica, que puede provocar transiciones de un valle a otro, lo cual provoca una reducción de la eficacia del método.

Este algoritmo está diseñado específicamente para el estudio de la relajación de la energía y la conductividad, y es la base de los cálculos numéricos del capítulo 4. En en capítulo 5, dedicado a la conductividad, estudiamos un amplio rango de temperaturas para nuestros sistemas. En dichos cálculos, como comentamos, no es necesario alcanzar tiempos muy largos en la simulación para obtener resultados relevantes, por lo que emplearemos el algoritmo híbrido desarrollado por Tsigankov *et al.* (2003), cuya velocidad de simulación indicamos en la subsección 2.2.1 que no depende de T.

Capítulo 3

Propiedades de equilibrio en vidrios de Coulomb

En este capítulo estudiaremos, mediante simulación numérica, las propiedades de equilibrio de los vidrios de Coulomb, que resultarán útiles en el resto del trabajo. Como comentamos en el capítulo 1, en los sistemas vítreos ni siquiera el concepto de temperatura está bien definido. Dado que la física estadística se aplica a sistemas en equilibrio, resulta necesario extender ciertos conceptos de esta disciplina al estudio fuera del equilibrio.

Dividiremos el análisis de las propiedades de equilibrio en vidrios de Coulomb en propiedades de una y de muchas partículas, respectivamente. El grupo de las primeras incluye la probabilidad de ocupación de sitios, la función de distribución de las excitaciones monoelectrónicas, la densidad de estados de una partícula (DOS) y el mínimo de la densidad de estados en función de la temperatura. Para las dos primeras, encontramos que se comportan como una distribución de Fermi-Dirac (DFD) a la temperatura real, T. Este resultado se demostrará de manera teórica. Mostraremos que la DOS sigue la forma dada por la ecuación (1.14), salvo en un entorno cercano al nivel de Fermi, en el cual el mínimo de la función toma un valor aproximadamente constante, que depende de la temperatura. Como veremos, dicho mínimo, que llamaremos g_0, es directamente proporcional a T.

Dentro de las propiedades de muchas partículas, investigaremos la dependencia

de la energía total del sistema con la temperatura. Encontramos que dicha magnitud sigue una ley de potencias con un exponente muy cercano a 2. Con objeto de formalizar esta relación estudiaremos, del mismo modo, la densidad de estados de muchas partículas. Por otro lado, investigaremos el intercambio de energía entre el baño térmico y la muestra. A tal efecto, analizaremos la dependencia con la temperatura de la potencia absorbida y emitida por el sistema que, como determinaremos a través de nuestros cálculos numéricos, son iguales en magnitud.

El estudio numérico se ha realizado de dos modos. Primeramente, mediante el empleo de las configuraciones de más baja energía del sistema, que pueden obtenerse con algoritmos de optimización como los descritos en la subsección 2.2.2. A partir de dichas configuraciones se calculan las magnitudes en equilibrio mediante la aplicación de los estándares de la mecánica estadística. En segundo lugar, a través de simulaciones de Monte Carlo mediante el algoritmo híbrido de Tsigankov y colaboradores (2003), a temperaturas lo suficientemente altas para que el sistema alcance de manera rápida el equilibrio térmico. Dicho algoritmo se describió en la sección 2.2.1. La razón para el empleo de ambos métodos radica en la necesidad de obtener información en un amplio rango de temperaturas. Las simulaciones a partir de las configuraciones de más baja energía resultan válidas en el rango de muy bajas temperaturas, mientras que las realizadas por el método de Monte Carlo son ineficaces en la misma región, dado que el sistema no alcanza fácilmente el equilibrio térmico. En cambio, estas últimas funcionan muy bien a valores de T mayores. Un empleo conjunto de ambas técnicas permite estudiar un amplio intervalo de temperaturas.

Las muestras consideradas, tanto en este capítulo como en los restantes, son semiconductoras con impurezas colocadas al azar, en el régimen de fuerte localización y a muy bajas temperaturas. Esto equivale a suponer que el sistema se comporta como material dieléctrico y las transiciones se producen por saltos de los electrones entre impurezas, en el régimen de rango variable (VRH), tal y como comentamos en el capítulo 1. Consideramos que la posición del electrón coincide con la de la impureza, dado que el valor de la longitud de localización, ξ, es muy pequeño. El hamiltoniano que describe el sistema viene dado por la ecuación (1.9),

y lo recordamos a continuación

$$H = \sum_i \phi_i n_i + \sum_{i<j} \frac{(n_i - K)(n_j - K)}{r_{ij}}. \tag{3.1}$$

Estudiamos muestras cuadradas y cúbicas, dato que será indicado convenientemente según corresponda, de dimensión lateral L y con sitios colocados de manera aleatoria en ellas. En el cálculo de la conductividad no lineal hemos empleado puntualmente un modelo de red.

Las unidades que empleamos en todas las simulaciones del trabajo son las siguientes. $l_0 = L/\sqrt{N}$ es la unidad de longitud y $1/l_0$ la unidad de energía y temperatura, si se toma como la unidad la carga del electrón, e, y la constante de Boltzmann, k_B. Consideramos sistemas en el rango de 500 a 8000 sitios, con una distancia mínima entre ellos de 0,2. En la mayor parte de las simulaciones, el rango de desorden es $W = 2$ y la longitud de localización $\xi = 1$. Cuando alguno de estos parámetros tome otro valor, se señalará convenientemente. El tiempo característico de interacción electrón-fonón, τ_0, se toma como la unidad de tiempo. Escogemos $K = 1/2$ y usamos condiciones periódicas de contorno. Consideramos que cada partícula interacciona únicamente con su imagen más cercana y, por lo tanto, no realizamos suma de Ewald.

En este capítulo, en concreto, para las simulaciones que emplean las configuraciones de más baja energía, se ha realizado un promedio estadístico sobre 1000 muestras. En las simulaciones de Monte Carlo se han empleado 100 muestras, con diferentes ocupaciones iniciales, y se ha alcanzado un número total de ejecuciones variable entre 1000 y 5000. Nos centramos aquí en la simulación de sistemas en 2D. Aún así, hemos realizado cálculos de algunas magnitudes en tres dimensiones para obtener una mayor solidez en la comprensión del caso bidimensional.

3.1. Densidad de estados de una partícula

La densidad de estados de una partícula de un sistema físico se define como el número de niveles individuales energéticos por unidad de energía y volumen.

Llamaremos $g(\varepsilon)$ a dicha función, donde ε es una variable genérica que representa la energía del estado de una única partícula. Otra función interesante es la probabilidad de ocupación del nivel energético ε, que denotaremos como $f(\varepsilon)$. Conocidas estas dos funciones es posible calcular la densidad de estados ocupados, $n(\varepsilon)$, como sigue

$$n(\varepsilon) = g(\varepsilon) f(\varepsilon). \tag{3.2}$$

La función $g(\varepsilon)$ está bien definida para sistemas no interactuantes, donde los niveles energéticos individuales se encuentran bien determinados. Para un sistema cuántico de fermiones no interactuante en equilibrio, con un desorden aleatorio en cierto intervalo de anchura W, la DOS es constante en todo el rango de energías. En este caso podemos llamar ε_i a la energía individual del nivel i-ésimo del sistema. Asimismo, la función de distribución $f(\varepsilon)$ asociada es una DFD a la temperatura de equilibrio (Chandler, 1987)

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left[(\varepsilon - \mu)/k_{\mathrm{B}}T\right]}, \tag{3.3}$$

donde μ es el potencial químico en equilibrio. Esta situación se corresponde con el modelo de los vidrios de Coulomb sin término de interacción, sin más que hacer el cambio $\varepsilon_i \to \phi_i$.

Podemos preguntarnos si es posible obtener algún resultado similar para el caso interactuante. Para ello debemos comprender mejor qué implica la definición de la energía de sitio dada por la ecuación (1.10). Volvamos por un momento al caso no interactuante. En esta situación el hamiltoniano, que llamamos H_{ni}, viene dado únicamente por los términos de energía diagonal

$$H_{\mathrm{ni}} = \sum_i n_i \phi_i. \tag{3.4}$$

Imaginemos ahora que introducimos en un determinado momento un nuevo electrón en el sistema, en la posición k-ésima. La variación en el hamiltoniano con respecto al sistema inicial, ΔH, viene dada por

$$\Delta H = \phi_k. \tag{3.5}$$

Cuando entra en juego la interacción, si introducimos un nuevo electrón en el sistema, la variación en el hamiltoniano contiene los términos de interacción entre las partículas y queda

$$\Delta H = \phi_k + \sum_{j\neq k} \frac{(n'_k - K)(n'_j - K)}{r_{kj}} - \sum_{j\neq k} \frac{(n_k - K)(n_j - K)}{r_{kj}}. \tag{3.6}$$

Las componentes n'_i hacen referencia al sistema en el estado final, mientras que las n_i se corresponden con el inicial. El primer sumando es la diferencia de las energías diagonales. El segundo es el nuevo término de interacción que surge como consecuencia de introducir un nuevo electrón ocupando el sitio k-ésimo. El último término es el sumando que hay que restar como consecuencia del segundo, dado que ahora el sitio en la posición k ya no se encuentra vacío. Si tenemos en cuenta que $n_k = 0$ y $n'_k = 1$, la expresión precedente se reduce a

$$\Delta H = \phi_k + \sum_{j\neq k} \frac{(n'_j - K)}{r_{jk}}[1 - K - (-K)] = \phi_k + \sum_{j\neq k} \frac{(n'_j - K)}{r_{jk}} = \epsilon_k, \tag{3.7}$$

donde ϵ_k es la energía de sitio en la posición k, tal y como se definió en la ecuación (1.10). El valor de ϵ_k se corresponde, pues, con el incremento de energía del sistema al introducir una nueva partícula.

Dado que la DOS y la probabilidad de ocupación de los sistemas localizados no interactuantes se calculan con respecto al potencial de desorden, ϕ_i, tiene sentido que en sistemas con interacción la variable natural sea ϵ_i. De este modo, a partir de los cálculos numéricos se obtiene una forma de la DOS como la dada por la expresión (1.14), calculada para $T = 0$, en dos y tres dimensiones (Möbius *et al.*, 1992). A temperatura distinta de cero, la forma es cualitativamente igual, excepto que la DOS posee un mínimo cuyo valor es mayor que cero, aproximadamente constante en una pequeña región en torno al nivel de Fermi (Goethe y Palassini, 2009). Esto se debe al incremento de energía térmica, que permite realizar con mayor facilidad transiciones cercanas en energía. Los estudios experimentales de equilibrio también verifican la expresión (1.14) (Massey y Lee, 1995). Dentro los trabajos modernos acerca del *gap* de Coulomb, el de Goethe y Palassini (2009) es el más detallado. Mediante simulaciones de Monte Carlo en un modelo de red tridimensional, los

autores han obtenido una forma de la DOS como la dada por la ecuación (1.14), con un exponente igual a $2{,}01 \pm 0{,}05$, en acuerdo con las predicciones teóricas.

A raíz de nuestras simulaciones, comprobamos la expresión teórica de la DOS tanto en sistemas interactuantes como no interactuantes en equilibrio. En primer lugar, estudiamos el número de sitios ocupados por unidad de área con energía $\epsilon_i \in [\epsilon, \epsilon + \Delta\epsilon]$, con respecto al nivel de Fermi. Podemos aprovechar la simetría electrón-hueco del sistema mediante la redefinición de las energías de sitio dada por la expresión (2.27) y, así, obtener el doble de estadística para la función de ocupación, que denotaremos por $n(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})\Delta\epsilon$. Calculamos el nivel de Fermi como la semisuma de las ϵ_i correspondientes al último sitio ocupado y al primero vacío, respectivamente, correspondientes al estado fundamental. En el límite de tamaño infinito, el valor de esta energía de Fermi, ϵ_{F}, debe ser estrictamente cero para el caso $K = 1/2$. Para sistemas finitos, la elección del nivel de Fermi supone un problema real. En el capítulo 4 se realizará un estudio más profundo sobre la relevancia de la elección del nivel de Fermi de cara a los resultados obtenidos. En concreto, se analizará la convergencia para tres distintas definiciones en función del tamaño del sistema.

Dada, pues, la simetría explícita de nuestro sistema, la densidad de estados puede calcularse como

$$g(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}) = n(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}) + n(\epsilon_{\mathrm{F}} - \epsilon), \tag{3.8}$$

y, por tanto, la probabilidad de ocupación es

$$f(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}) = \frac{n(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})}{g(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})}. \tag{3.9}$$

En los subapartados siguientes demostraremos que la probabilidad de ocupación por partícula para el caso interactuante también se adecua a una DFD a la temperatura de experimentación.

Nuestros datos para la DOS se han obtenido a partir de simulaciones de Monte Carlo de equilibrio, mediante el algoritmo de Tsigankov y colaboradores (2003). El error en las medidas se ha obtenido suponiendo que el histograma de datos calculado para la función $n(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})\Delta\epsilon$ sigue una distribución de Poisson. El error de

las medidas en cada caja es, pues, $\sqrt{n}$, donde n el número de eventos brutos en cada una de ellas. A partir de la ecuación (3.8) hallamos los errores para la función $g(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})$. En las figuras 3.1 y 3.2 se muestra la forma de la DOS respecto al nivel de Fermi para un sistema fuertemente localizado en ausencia y en presencia de interacción, respectivamente. En ambos casos hemos escogido muestras bidimensionales de tamaño $N = 2000$. Para el caso no interactuante se obtiene una densidad de estados constante en todo el rango de energías. En el caso con interacción la densidad de estados exhibe la forma obtenida en la expresión (1.14) en casi todo el rango de energías. A partir del ajuste lineal (línea recta) mostrado en la figura 3.2 obtenemos un coeficiente de correlación de 0,999. En la región cercana al nivel de Fermi los datos discrepan de los resultados teóricos. Esto se debe, entre otras razones, a que operamos a $T \neq 0$ y a la presencia de efectos de tamaño finito. La altura del mínimo de la DOS depende de la temperatura, tal y como se verá en el apartado siguiente.

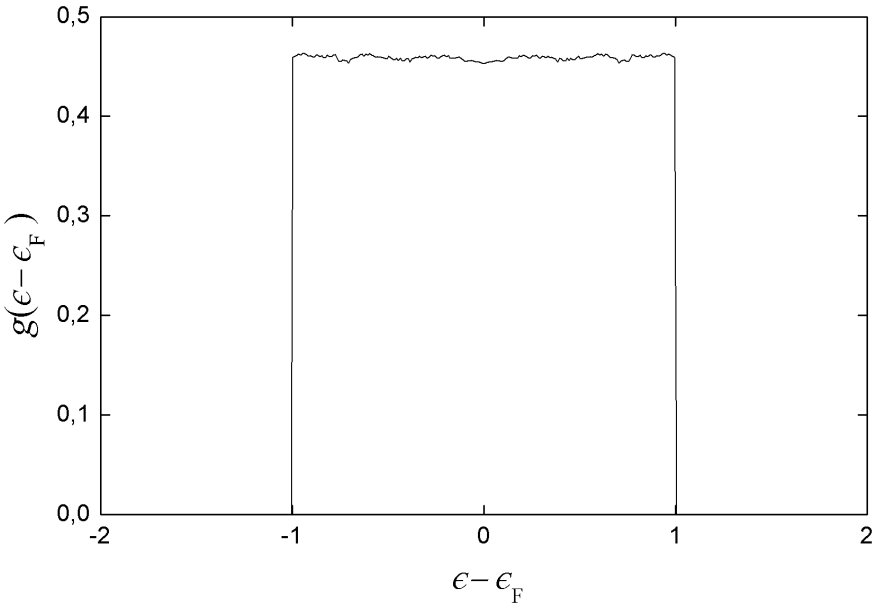

Figura 3.1: Densidad de estados de una partícula para un sistema no interactuante de tamaño $N = 2000$. La función $g(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})$ tiene un valor constante en todo el rango de variación del potencial de desorden aleatorio por sitio, ϕ_i.

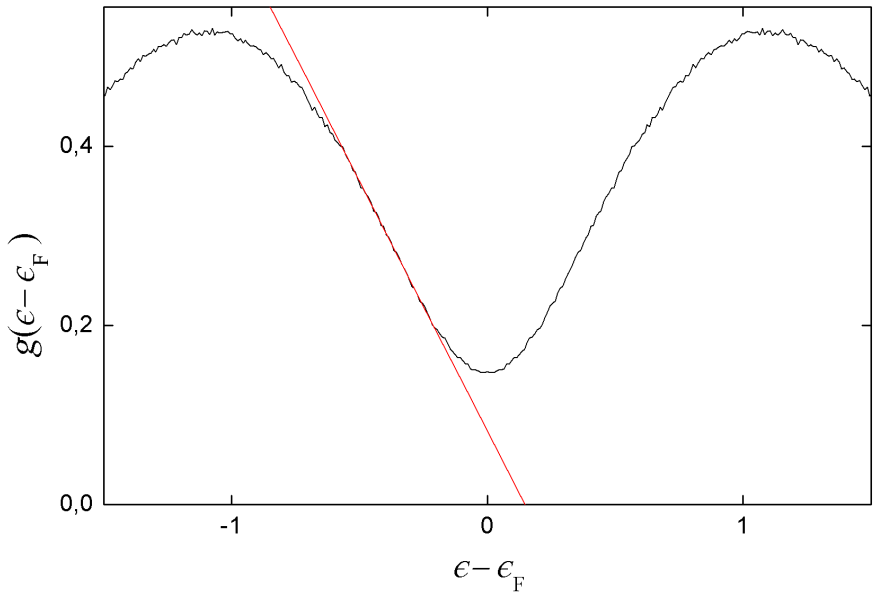

Figura 3.2: Densidad de estados de una partícula para un sistema interactuante de tamaño $N = 2000$ a $T = 0{,}1$. El ajuste lineal de la zona interna del *gap* revela una dependencia de la DOS como la determinada a partir de la ecuación (1.14), excepto en un entorno centrado en el nivel de Fermi.

Mínimo de la densidad de estados

Un buen termómetro en equilibrio para los vidrios de Coulomb es el mínimo de la DOS de una partícula, $g_0 \equiv g(0)$. Constituye una magnitud determinable de manera experimental, por ejemplo, mediante experimentos de conducción por efecto túnel. Massey y Lee (1995) observaron y caracterizaron cuantitativamente en 3D el *gap* de Coulomb en la densidad de estados para el semiconductor dopado Si:B, mediante la medida de la conductancia túnel en función del voltaje de *bias*. Consiguieron un régimen puro de conductividad túnel, y determinaron el valor de g_0 a partir de los datos experimentales obtenidos. Mediante simulaciones de Monte Carlo se ha encontrado que g_0 depende de manera lineal con la temperatura en sistemas bidimensionales (Menashe *et al.*, 2001). A continuación se presenta un argumento intuitivo para justificar dicha dependencia, para el cual contamos con el apoyo

cualitativo de la figura 3.3. En ella, las líneas continuas rectas y curva representan la forma de la DOS a temperatura cero y distinta de cero, respectivamente. Las líneas verticales discontinuas marcan el ancho marcado por la energía térmica, que es proporcional a T. A temperatura igual a cero el mínimo de la DOS es estrictamente cero. El efecto de la temperatura consiste en incrementar la energía térmica de las partículas en un factor proporcional a T, por lo que podrán desplazarse en una ventana de la anchura de dicha energía térmica en el eje horizontal. Por ello, el valor de g_0 será similar al de $g(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}} = T/2)$. Dado que la forma del gap de Coulomb en dos dimensiones es lineal con la energía de sitio respecto del nivel de Fermi, g_0 tendrá un comportamiento lineal con respecto a T. Del mismo modo, en el caso tridimensional, g_0 debería tener una dependencia de orden cuadrático con T.

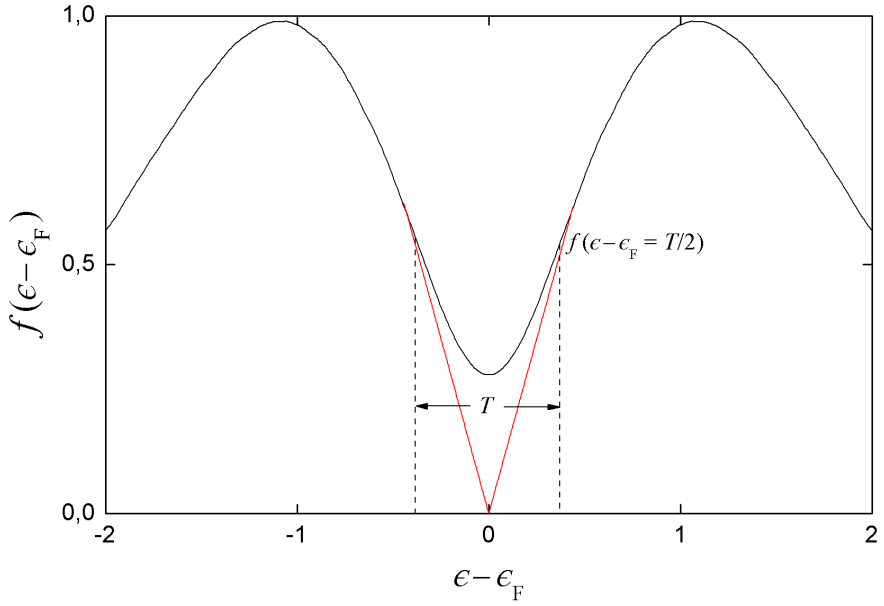

Figura 3.3: Forma cualitativa de la DOS a temperatura cero (líneas continuas rectas) y distinta de cero (línea continua curva). Las líneas discontinuas delimitan el incremento de energía térmica por partícula producido por efecto de la temperatura.

En nuestras simulaciones hemos calculado, del mismo modo, la dependencia de g_0 con respeto a la temperatura, tanto en dos como en tres dimensiones, para

sistemas de tamaño $N = 2000$. Como puede observarse en la figura 3.2, la región circundante a g_0 es aproximadamente constante en un pequeño intervalo de energías centrado en cero. Determinamos el valor de g_0 mediante el promedio de la densidad de estados en dicho intervalo. El error de los datos se ha determinado del mismo modo que el de la función $g(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})$. En cada una de las figuras siguientes los errores son del orden del tamaño del punto, por lo que se han obviado en la representación gráfica. Sin embargo, todos los cálculos se han efectuado teniéndolos en cuenta. En la figura 3.4 se muestra la dependencia de g_0 con T en 2D, para un sistema de tamaño 2000. Se observa que dicha dependencia es, muy aproximadamente, lineal. Para comprobarlo, supongamos primeramente que g_0 sigue una ley de potencias del tipo T^{γ}. Si representamos gráficamente la variable $\ln g_0$ frente a $\ln T$ y efectuamos un ajuste lineal de los datos, obtenemos γ directamente a partir de la pendiente del cálculo. En el detalle de la figura 3.4 se muestra la representación de g_0 frente a T, en doble escala logarítmica. La pendiente de la recta toma el valor $m = 1{,}01 \pm 0{,}01$, con lo cual se comprueba que la dependencia lineal entre las magnitudes es bastante buena. En la gráfica principal de la figura 3.4, el ajuste lineal de los datos da como resultado

$$g_0 = (-5{,}3 \pm 4{,}0) \times 10^{-4} + (0{,}72 \pm 0{,}01)T. \tag{3.10}$$

El cálculo para sistemas tridimensionales es análogo. En la figura 3.5 representamos de nuevo g_0 frente a T en doble escala logarítmica, esta vez para el caso en 3D. La pendiente del ajuste lineal tiene un valor de $1{,}9 \pm 0{,}1$, lo que revela una dependencia cuadrática en muy buena aproximación, tal y como se esperaba.

Probabilidad de ocupación de sitios

Para el caso de un sistema no interactuante, concluimos que la probabilidad de ocupación de sitios en equilibrio se correspondía con una DFD a la temperatura real. Es posible demostrar teóricamente que, incluso en presencia de interacciones, este resultado continúa siendo válido. Para llevar a cabo la demostración consideraremos el promedio de ocupación de cualquier sitio a una determinada energía de sitio. Dicha energía es variable para un mismo sitio, pues depende de la configuración

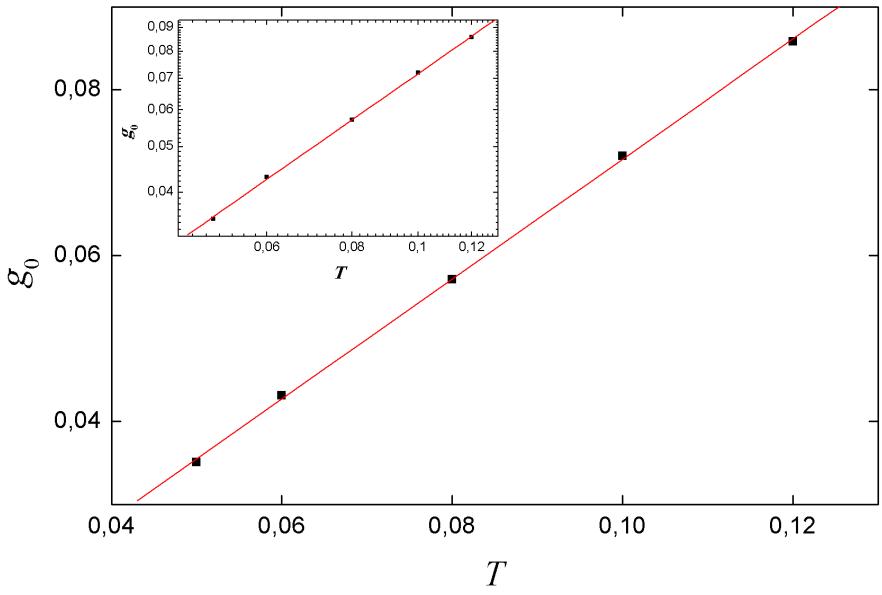

Figura 3.4: Dependencia del mínimo de la DOS, g_0, con T para un sistema bidimensional de tamaño 2000. El detalle representa los mismos datos en doble escala logarítmica. Dentro de él, la pendiente del ajuste lineal es 1,01 ± 0,01, lo que confirma la dependencia lineal prevista entre ambas magnitudes.

del sistema. Por ello, para calcular la probabilidad de ocupación impondremos la condición aneja de que el sitio posee la energía concreta ϵ_1.

Por definición, $\langle n(\epsilon_1)\rangle$ es

$$\langle n(\epsilon_1)\rangle = \frac{\mathrm{Tr}\left\{n_1 \exp\left[-(H-\mu\Sigma_i n_i)/k_\mathrm{B}T\right]\delta(\epsilon-\epsilon_1)\right\}}{\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-(H-\mu\Sigma_i n_i)/k_\mathrm{B}T\right]\delta(\epsilon-\epsilon_1)\right\}}. \tag{3.11}$$

Aquí μ es el potencial químico, que a muy bajas temperaturas tiene, en buena aproximación, el mismo valor que la energía de Fermi. Para un sistema con $K = 1/2$ se obtiene $\mu = 0$ en el límite en el que el tamaño tiende a infinito, como comentamos anteriormente. El hamiltoniano H dado por la ecuación (1.9) puede descomponerse como $H = n_1\epsilon_1 + H'$, donde H' no depende de n_1. Esto permite descomponer la traza de la ecuación anterior en el producto de dos. Éstas son Tr_1, que contiene la información únicamente de n_1 y Tr', que contiene toda la información que excluye

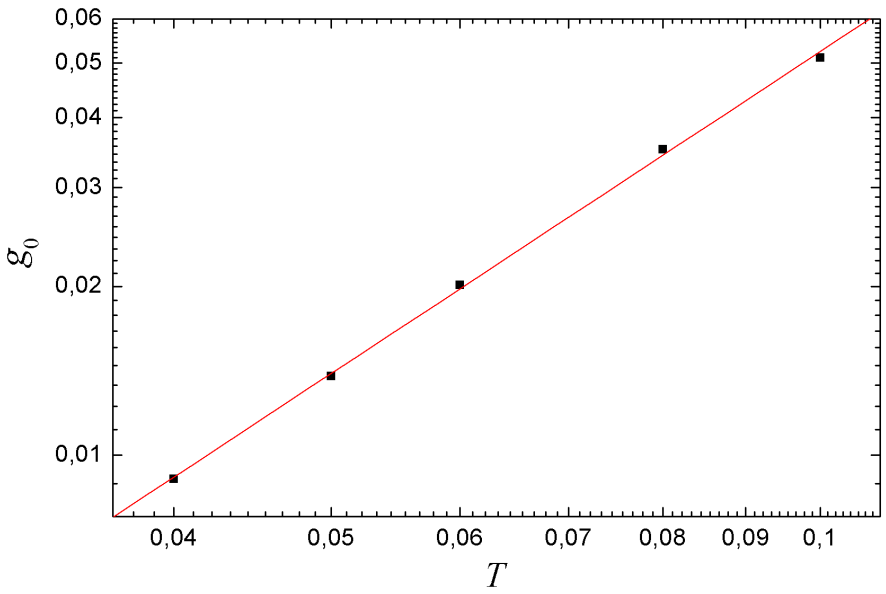

Figura 3.5: Dependencia del mínimo de la DOS, g_0, con T para un sistema tridimensional de tamaño 2000, en doble escala logarítmica. La pendiente del ajuste es $1{,}9 \pm 0{,}1$, lo que confirma en buen grado la dependencia cuadrática prevista para ambas magnitudes.

a n_1. De manera explícita

$$\langle n(\epsilon_1)\rangle = \frac{\mathrm{Tr}_1\left\{n_1 \exp\left[-n_1(\epsilon-\mu)/k_\mathrm{B}T\right]\right\}\mathrm{Tr}'\left\{\exp\left[-(H'-\mu\Sigma_i' n_i)/k_\mathrm{B}T\right]\delta(\epsilon-\epsilon_1)\right\}}{\mathrm{Tr}_1\left\{\exp\left[-n_1(\epsilon-\mu)/k_\mathrm{B}T\right]\right\}\mathrm{Tr}'\left\{\exp\left[-(H'-\mu\Sigma_i' n_i)/k_\mathrm{B}T\right]\delta(\epsilon-\epsilon_1)\right\}}. \tag{3.12}$$

En esta expresión Tr_1 es la traza sobre la variable $n_1 \in \{0,1\}$, por lo que la expresión anterior se reduce a

$$\langle n(\epsilon_1)\rangle = f(\epsilon) = \frac{\exp\left[-(\epsilon-\mu)/k_\mathrm{B}T\right]}{1+\exp\left[-(\epsilon-\mu)/k_\mathrm{B}T\right]} = \frac{1}{1+\exp\left[(\epsilon-\mu)/k_\mathrm{B}T\right]}, \tag{3.13}$$

que es la distribución de Fermi-Dirac buscada.

Los datos obtenidos a partir de nuestras simulaciones numéricas confirman este último resultado, tanto en presencia como en ausencia de interacciones. La función de distribución $f(\epsilon-\epsilon_\mathrm{F})$ se calcula a partir de la ecuación (3.9), una vez obtenidos los datos para la densidad de ocupación $n(\epsilon-\epsilon_\mathrm{F})$ y calculada la densidad de estados $g(\epsilon-\epsilon_\mathrm{F})$. Los errores de los datos se calculan de nuevo asumiendo una distribu-

ción de Poisson para la función de ocupación $n(\epsilon - \epsilon_F)\Delta\epsilon$. La figura 3.6 muestra la forma de $f(\epsilon - \epsilon_F)$ para un sistema interactuante de tamaño $N = 2000$. La representación incluye varias temperaturas de equilibrio. Lo errores son del orden del tamaño del punto, por lo que no se han representado. Las líneas continuas se corresponden con las expresiones teóricas de la DFD a cada una de las temperaturas calculadas. En la figura 3.7 se presentan los datos para el mismo sistema y a las mismas temperaturas, pero en ausencia de interacción. Para los dos casos, los ajustes de $f(\epsilon - \epsilon_F)$ a una DFD son precisos incluso a tamaños más pequeños, hasta $N = 500$, independientemente de las condiciones iniciales.

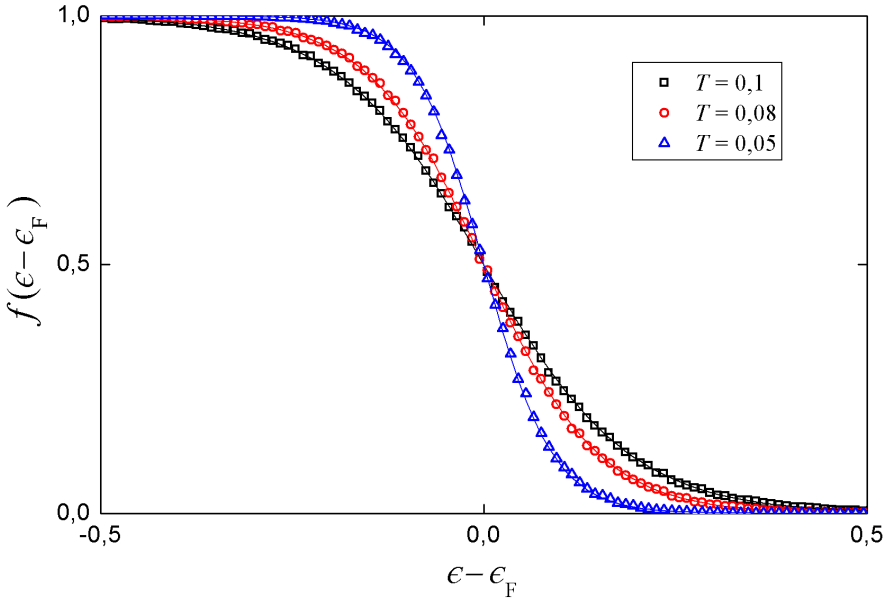

Figura 3.6: Probabilidad de ocupación de sitios para un sistema interactuante de tamaño $N = 2000$ en equilibrio. Las temperaturas representadas son 0,1 (cuadrados), 0,08 (círculos) y 0,05 (triángulos). Las curvas representan las distribuciones de Fermi-Dirac a las temperaturas consideradas.

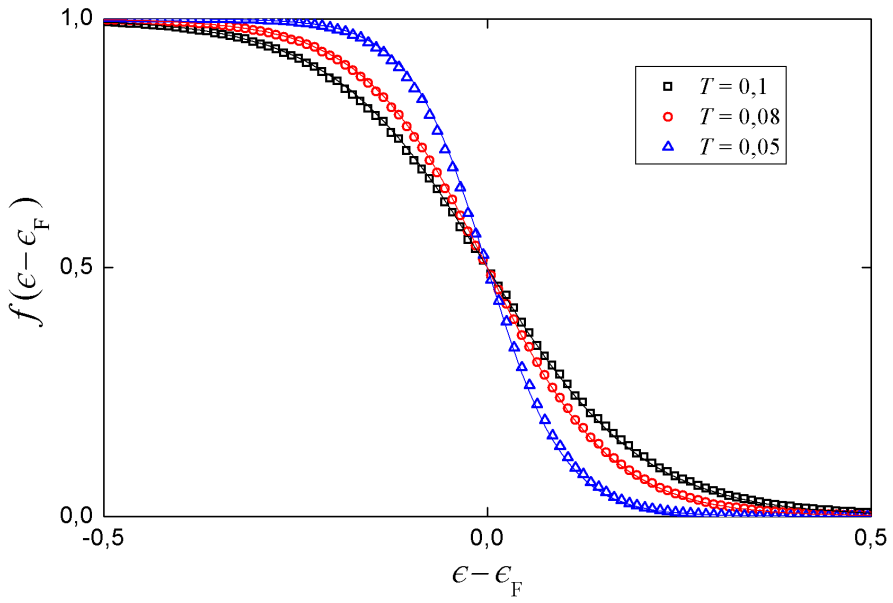

Figura 3.7: Probabilidad de ocupación de sitios para un sistema no interactuante de tamaño $N = 2000$ en equilibrio. Las temperaturas representadas son 0,1 (cuadrados), 0,08 (círculos) y 0,05 (triángulos). Las curvas representan las distribuciones de Fermi-Dirac a las temperaturas consideradas.

3.2. Densidad de excitaciones de una partícula

Otra magnitud de cierta relevancia que podemos calcular en nuestro sistema es la densidad de excitaciones de una partícula (DOE), así como su función de distribución asociada. La variable natural de cálculo para ambas funciones es la diferencia de energías entre las configuraciones final e inicial, que difieren en la ocupación de los sitios genéricos i y j, esto es, $\Delta E_{ij} = \epsilon_j - \epsilon_i - 1/r_{ij}$. El cálculo de la densidad de excitaciones posee la ventaja de que no depende del nivel de Fermi escogido por cualquiera de los criterios que se puedan tener en cuenta. Del mismo modo que calculamos en nuestro programa la densidad de ocupaciones de una partícula, procedemos para la determinación de la densidad de excitaciones, que denominaremos $N(\Delta E)$. Los errores se han calculado del mismo modo que para $n(\epsilon - \epsilon_F)$ en la sección anterior. En la figura 3.8 podemos apreciar la forma

de la función $N(\Delta E)$ en función de ΔE, para un sistema con $N = 2000$. En la gráfica coexisten varias temperaturas. A partir de los datos se observa cómo las excitaciones con $\Delta E > 0$ dominan en equilibrio. En el caso del estado fundamental, todas las excitaciones han de ser positivas.

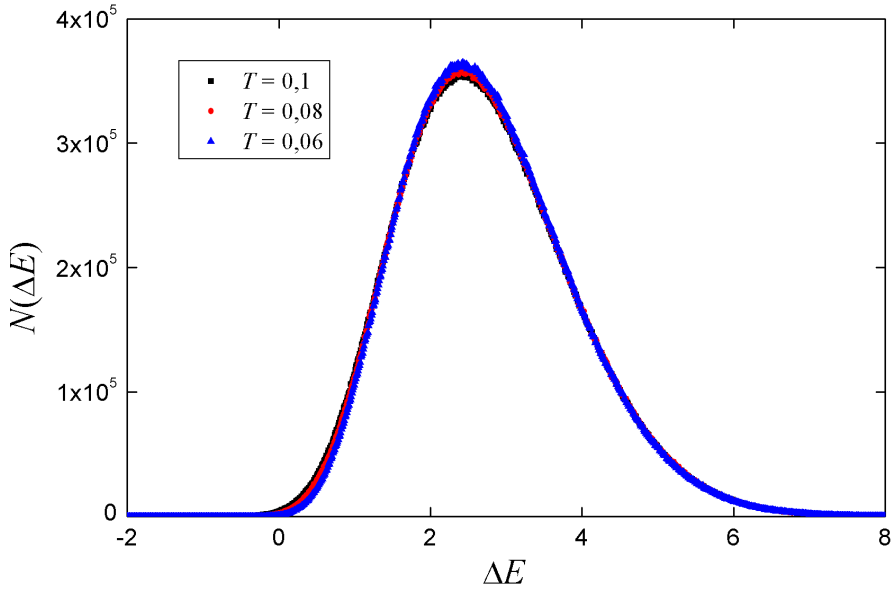

Figura 3.8: Densidad de excitaciones de una partícula, $N(\Delta E)$, para las temperaturas 0,1 (cuadrados), 0,08 (círculos) y 0,06 (triángulos). El tamaño es $N = 2000$. Las excitaciones positivas dominan en equilibrio.

Del mismo modo que hicimos para la probabilidad de ocupación de sitios, podemos definir la función de distribución asociada

$$F(\Delta E) = \frac{N(\Delta E)}{N(\Delta E) + N(-\Delta E)}. \tag{3.14}$$

Al igual que en apartado anterior, se puede demostrar de manera teórica que la función de distribución $F(\Delta E)$ obedece a una DFD a T. Para ello, fijemos nuestra atención en una transición monoelectrónica entre dos sitios i y j, y sea ΔE el cambio de energía entre las configuraciones final e inicial. La excitación inversa, una vez recalculadas las energías de sitio, tiene energía $-\Delta E$. De este modo, y si tenemos en cuenta las expresiones (2.15) y (2.16), que indican la probabilidad de transición por

unidad de tiempo entre dos configuraciones separadas por el salto de un electrón, obtenemos que

$$\frac{\Gamma(\Delta E)}{\Gamma(-\Delta E)} = \exp\left(-\beta \Delta E\right), \tag{3.15}$$

con $\beta = (k_{\mathrm{B}}T)^{-1}$. En la expresión anterior, las probabilidades por unidad de tiempo se han renombrado como $\Gamma(\Delta E)$ y $\Gamma(-\Delta E)$, por comodidad. Consideramos que $\Gamma(\Delta E)$ es la probabilidad por unidad de tiempo de ida para efectuar la transición indicada entre ambas configuraciones, y suponemos, además, que dicha transición incrementa la energía total del sistema.

La probabilidad por unidad de tiempo de efectuar una transición de excitación energética ΔE es directamente proporcional a la cantidad de excitaciones que hay a dicha energía. Por lo tanto, podemos obtener la relación

$$\frac{\Gamma(\Delta E)}{\Gamma(-\Delta E)} = \frac{N(\Delta E)}{N(-\Delta E)}. \tag{3.16}$$

Con ello, y en virtud de la ecuación (3.14), la expresión para $F(\Delta E)$ se reduce a

$$F(\Delta E) = \frac{\Gamma(\Delta E)}{\Gamma(\Delta E) + \Gamma(-\Delta E)} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\Delta E / k_{\mathrm{B}}T\right)}, \tag{3.17}$$

que se corresponde con una distribución de Fermi-Dirac a la temperatura T, centrada en cero.

Nuestras simulaciones verifican este último resultado y ofrecen datos con una muy buena estadística. Además, como hemos comentado, el cálculo de $F(\Delta E)$ no depende de la elección del nivel de Fermi. La forma de $F(\Delta E)$ se presenta en la figura 3.9 para un sistema con $N = 2000$ y dos temperaturas distintas. Las líneas continuas corresponden a la expresión teórica para la DFD. Al igual que en el caso de la DOS, el acuerdo de nuestros datos con la distribución teórica sigue verificándose incluso a tamaños más pequeños. En concreto, sigue siendo válido para sistemas con $N = 1000$, e incluso $N = 500$.

3.3. Energía en función de la temperatura

Pasamos ahora a analizar las propiedades de equilibrio de muchas partículas en vidrios de Coulomb. Comencemos con la dependencia de la energía en función de la

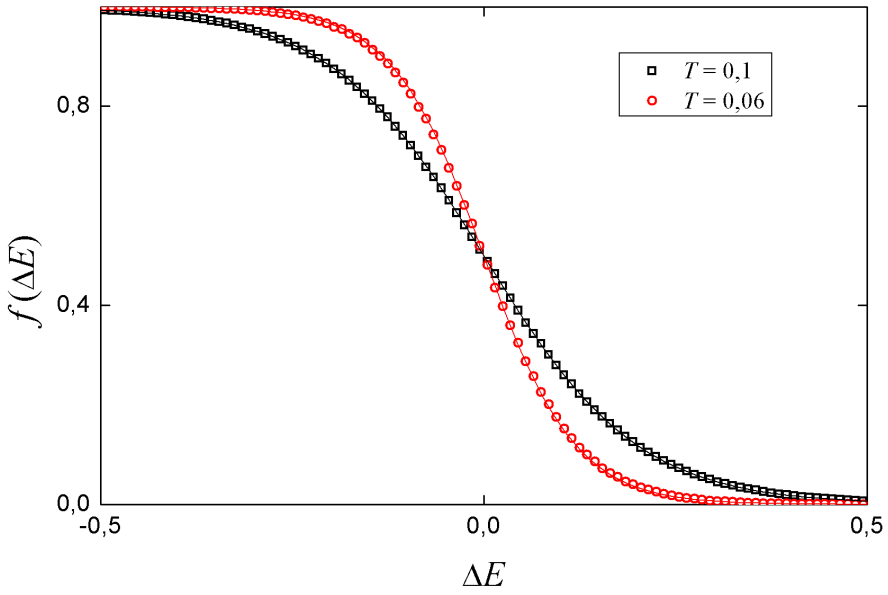

Figura 3.9: Función de distribución asociada a las excitaciones de una partícula para un sistema interactuante de tamaño $N = 2000$. Las temperaturas representadas son 0,1 (cuadrados) y 0,06 (círculos). Las curvas representan las distribuciones de Fermi-Dirac a las temperaturas consideradas.

temperatura. Supongamos, en primer lugar, un sistema no interactuante. Podemos escribir la energía media del sistema por partícula, $\langle E \rangle / N$, como sigue

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon = g_0 \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon f(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon. \tag{3.18}$$

Aquí $g(\epsilon)$ es la densidad de estados de una partícula libre. Esta función no presenta ninguna singularidad en ausencia de interacciones y, a temperaturas muy bajas, es una buena aproximación suponer que es constante, como vimos en la sección 3.1. Por ello, se ha extraído de la integral en la ecuación (3.18). Llamamos de nuevo g_0 a dicho valor constante y $f(\epsilon)$ a la probabilidad de ocupación de sitios. En equilibrio, se corresponde con una DFD a la temperatura real, T, como también comprobamos en la sección 3.1.

Podemos desarrollar, primeramente, un argumento intuitivo para evaluar la de-

pendencia de $\langle E \rangle$ con la temperatura. Para ello, nos basamos en la forma particular de las funciones $g(\epsilon)$ y $f(\epsilon)$, que se muestra de manera cualitativa en la figura 3.10. En ella, la energía de sitio ϵ se ha fijado con respecto al nivel fundamental. Para

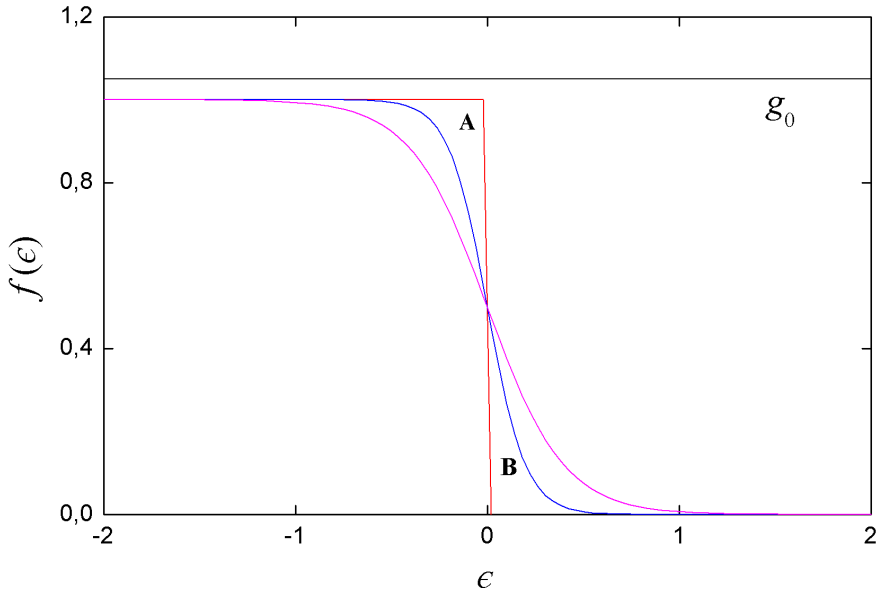

Figura 3.10: Forma cualitativa de la probabilidad de ocupación, $f(\epsilon)$, y la densidad de estados, g_0, para un sistema desordenado con fuerte localización en ausencia de interacciones, para varias temperaturas. El valor de g_0 es independiente de T.

cualquier temperatura, la densidad de estados tiene un valor constante, mientras que la función de distribución de energías de sitio depende de T. A $T = 0$, es una función escalón descendente centrada en el nivel de Fermi, mientras que a $T \neq 0$ comienza a aumentar la pendiente de la función en el tramo central. En virtud de la expresión teórica de la distribución de Fermi-Dirac podemos hallar fácilmente que la pendiente en dicho tramo es igual a $1/T$. Si nos fijamos en la zona cercana al nivel de Fermi de la figura 3.10, podemos ver que los electrones que se encontraban en la región A a $T = 0$ se han "movido" a la región B una vez que ha aumentado la temperatura. El desplazamiento típico horizontal es del orden de T, dado que la altura vertical de la distribución es constante. Además, el número de electrones des-

plazados es proporcional al área de la región A. Aproximamos dicha región por un triángulo rectángulo de hipotenusa $1/T$, que es la pendiente de la DFD. El área de dicho triángulo es del orden de T. El producto del número de electrones que se han movido, en promedio, por el desplazamiento típico en energías da la dependencia con T de la energía total. De este modo

$$\langle E\rangle \propto T^2. \tag{3.19}$$

Podemos calcular de forma rigurosa la integral dada en la ecuación (3.18). Si escribimos la expresión de $f(\epsilon)$ y efectuamos el cambio de variable $x = \epsilon/k_{\mathrm{B}}T$, tenemos

$$\frac{\langle E\rangle}{N} = g_0\,(k_{\mathrm{B}}T)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x}{1+\exp(x)}\mathrm{d}x. \tag{3.20}$$

Si calculamos el valor de $\langle E\rangle$ con respecto a la energía del nivel fundamental, $\langle E_0\rangle$, y tenemos en cuenta la forma de $f(\epsilon)$ a $T = 0$, podemos modificar la expresión anterior como sigue

$$\begin{aligned}\frac{\langle E\rangle - \langle E_0\rangle}{N} &= g_0\,(k_{\mathrm{B}}T)^2 \int_{-\infty}^{0} x\left(\frac{1}{1+\exp(x)} - 1\right)\mathrm{d}x + \int_{0}^{\infty}\frac{x}{1+\exp(x)}\mathrm{d}x \\ &= 2g_0\,(k_{\mathrm{B}}T)^2 \int_{0}^{\infty}\frac{x}{1+\exp(x)}\mathrm{d}x = \frac{\pi^2}{6}g_0\,(k_{\mathrm{B}}T)^2,\end{aligned} \tag{3.21}$$

lo que confirma la dependencia cuadrática de la energía con la temperatura. Este cálculo es independiente del grado de localización del sistema.

Sistema interactuante

Vamos a intentar extender el análisis precedente al caso interactuante, cuyo resultado sí que depende del grado de localización. Nos concentraremos en el régimen muy localizado. Cuando la interacción entre las partículas del sistema no es despreciable, la aproximación de considerar la densidad de estados como constante, y con un valor independiente de la temperatura, falla. Para este caso, $f(\epsilon)$ sigue una DFD a la temperatura real, tal y como se demostró en la sección 3.1. La representación cualitativa conjunta de las formas de $g(\epsilon)$ y $f(\epsilon)$ en este caso se muestra en la figura 3.11. De nuevo, ϵ se ha fijado con respecto al nivel fundamental.

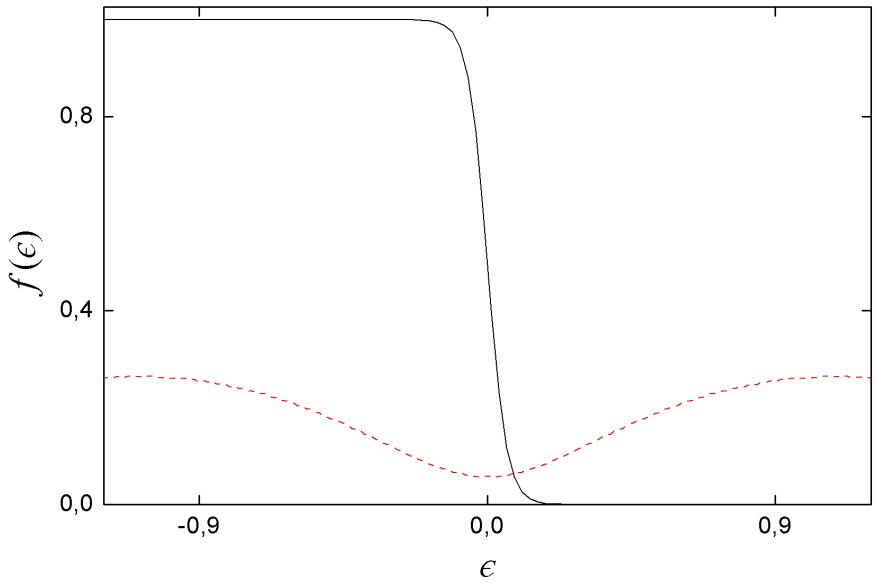

Figura 3.11: Forma cualitativa de la probabilidad de ocupación $f(\epsilon)$ (línea continua) y la densidad de estados $g(\epsilon)$ (línea discontinua) para un sistema desordenado interactuante con fuerte localización. El mínimo de la densidad de estados, g_0, depende de T y es aproximadamente constante en el rango de variación de $f(\epsilon)$.

A temperaturas muy bajas, el rango de variabilidad de $f(\epsilon)$ es muy pequeño, por lo que la porción de la densidad de estados que entra en dicho rango es prácticamente constante. De nuevo, llamamos a este valor g_0, teniendo en cuenta que ahora sí depende de la temperatura. En la sección 3.1 determinamos que existe una dependencia lineal directa entre g_0 y T para sistemas bidimensionales. A partir de este resultado y, por el mismo argumento que en el caso no interactuante, obtenemos que la dependencia de la energía media con la temperatura es, en principio, de orden cúbico

$$\langle E \rangle \propto T^3, \tag{3.22}$$

debido a la dependencia extra en T introducida por g_0.

En esta deducción hemos considerado que las transiciones suceden únicamente en la zona interna del gap. Sin embargo, hay otras muchas transiciones que se pro-

ducen continuamente de ida y vuelta, constituidas por pares cuya diferencia de energías de sitio es grande. Estos sitios involucrados están muy cerca en distancias, de forma que el término excitónico (electrón-hueco) de la forma $1/r$ compensa la diferencia de energías, donde r es la distancia de separación del par. Estas configuraciones se denominan transiciones débiles o dipolos blandos, y fueron introducidas en el capítulo 2. En la sección 3.5, dedicada a la potencia absorbida y disipada, se presentarán resultados numéricos de cómo la excitación térmica del sistema debida a los dipolos blandos supone un efecto dominante.

Podemos calcular la contribución a la energía total del sistema debida a dichas transiciones en función de T. En primer lugar, supongamos un sistema que tiene únicamente dos sitios, uno ocupado y otro vacío. Tenemos dos configuraciones posibles, con energías ϵ_1 y ϵ_2. No confundiremos la nomenclatura con la que empleamos para designar a las energías de sitio del sistema. Si fijamos a cero la energía del nivel fundamental, podemos reescribirlas como 0 y ϵ, respectivamente. Si suponemos que el sistema se encuentra en equilibrio, la energía media es

$$\langle E\rangle = \frac{\epsilon \exp\left(-\epsilon/k_{\mathrm{B}}T\right)}{1+\exp\left(-\epsilon/k_{\mathrm{B}}T\right)} = \epsilon f_{\mathrm{d}}(\epsilon). \tag{3.23}$$

La función $f_{\mathrm{d}}(\epsilon)$ vuelve a ser una distribución de Fermi-Dirac a T. En esta expresión y en las siguientes, el subíndice "d" en las magnitudes hace referencia a los dipolos. En un sistema de muchas partículas, la interacción dipolo-dipolo es mucho más pequeña que la interacción entre los pares de partículas, por lo que es una buena aproximación considerar a los dipolos blandos como entidades aisladas. Por ello, la contribución a la energía total del sistema, respecto del nivel fundamental, debida a estos dipolos blandos puede escribirse como

$$\frac{\langle E_{\mathrm{d}}\rangle - E_0}{N} = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon g_{\mathrm{d}}(\epsilon) f_{\mathrm{d}}(\epsilon) \mathrm{d}\epsilon. \tag{3.24}$$

En esta expresión, $g_{\mathrm{d}}(\epsilon)$ es la densidad de dipolos libres por unidad de volumen. Del mismo modo que en la deducción para el caso no interactuante, podemos considerar $g_{\mathrm{d}}(\epsilon)$ como constante en el rango de bajas temperaturas. Con todo ello, y en virtud de la ecuación (3.21)

$$\langle E_{\mathrm{d}}\rangle \propto T^2. \tag{3.25}$$

Bajo las aproximaciones consideradas, la dependencia de la energía total con T es, de manera dominante, de orden cuadrático en el rango de muy bajas temperaturas.

Los datos obtenidos con nuestras simulaciones son compatibles con dicho resultado. El cálculo de la energía de equilibrio, con respecto al nivel fundamental, para temperaturas muy pequeñas, se lleva a cabo haciendo uso de los niveles más bajos de energía

$$\langle E\rangle - \langle E_0\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{i=1}^{n_{\rm n}}(E_i - E_0)\exp\left[-(E_i - E_0)/k_{\rm B}T\right]. \tag{3.26}$$

La suma se extiende hasta $n_{\rm n}$, que es el número máximo de niveles de baja energía calculados mediante un algoritmo de configuraciones como el descrito en la sección 2.2.2. E_i es la energía de cada uno de los niveles calculados, E_0 es la energía del nivel fundamental y Z es la función de partición canónica. En la figura 3.12 se muestran los resultados obtenidos mediante nuestras simulaciones. Se representa la energía media por partícula en equilibrio respecto del nivel fundamental frente a T, en doble escala logarítmica. Los datos se han obtenido para sistemas de tamaño 500 (cuadrados) y 1000 (círculos), con un número de muestras del orden de 1000, para cada temperatura. El número máximo de niveles, $n_{\rm n}$, es del orden de 10000. Los errores se determinan a través de la desviación estándar de la energía de dichas muestras, y son del orden del tamaño del punto. La temperatura varía entre 0,001 y 0,011. Se observa que los valores de las energías de equilibrio son prácticamente independientes del tamaño. A partir del ajuste lineal de los datos para $N = 1000$ obtenemos una pendiente de $2{,}06 \pm 0{,}04$, hecho que verifica la dependencia cuadrática de la energía, para valores de la temperatura muy bajos.

Nuestras simulaciones mediante el empleo de las configuraciones de más baja energía no permiten abarcar un rango amplio de temperaturas. Conforme aumentamos el tamaño de las muestras el número de estados de energía crece exponencialmente. Del mismo modo, este número aumenta de forma exponencial en función de la energía, como veremos en la sección 3.4. La suma discreta en la ecuación (3.26) converge a la suma real infinita únicamente a muy bajas temperaturas, donde la función de Boltzmann es más estrecha y dominan los primeros niveles energéticos. El criterio escogido para determinar la temperatura máxima de cálculo consiste

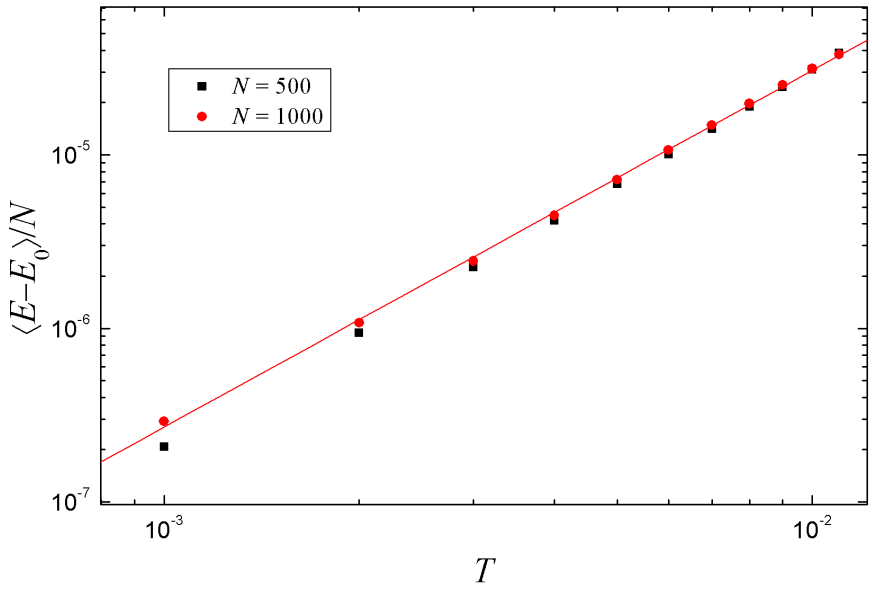

Figura 3.12: Energía por partícula total del sistema respecto del nivel fundamental frente a T, en doble escala logarítmica. Se presentan los resultados para muestras de tamaño 500 (cuadrados) y 1000 (círculos). El ajuste lineal de los datos para $N = 1000$ da un valor de $2{,}06 \pm 0{,}04$ para la pendiente de la recta en el rango de temperaturas considerado.

en considerar que el factor de Boltzmann de la última configuración de más baja energía, $\exp\left[-(E_{n_\mathrm{n}} - E_0)/k_\mathrm{B}T\right]$, es menor que un cierto valor muy pequeño. Cualitativamente, escogemos como límite que el argumento de la exponencial tenga un valor -10, lo que hace que el factor de Boltzmann sea 0,0025. De este modo la temperatura máxima es $T_{\mathrm{máx}} = (E_{n_\mathrm{n}} - E_0)/10$. Para un sistema típico de tamaño 1000 con 10000 niveles de baja energía calculados, obtenemos $E_{n_\mathrm{n}} - E_0 = 0{,}08$ y, por tanto, $T_{\mathrm{máx}} = 0{,}013$. Una manera de comprobar la utilidad de este criterio consiste en reducir el número de niveles máximos n_n hasta la mitad y volver a hacer el cálculo de la energía total de equilibrio. En nuestro caso, la divergencia comienza a observarse a partir de una temperatura $T = 0{,}012$, por lo que el criterio seleccionado de corte en la función exponencial resulta aceptable.

No obstante, es posible completar la curva de $\langle E\rangle - \langle E_0\rangle /N$ frente a T para

temperaturas mayores mediante simulaciones de Monte Carlo. Para ello empleamos el algoritmo de Tsigankov *et al.* (2003). Si T es lo suficientemente grande el sistema alcanzará rápidamente el equilibrio. En la figura 3.13 representamos de manera conjunta los valores de las energías de equilibrio por partícula frente a T, respecto al nivel fundamental, para ambos métodos. Se ha empleado escala logarítmica en ambos ejes. Se presentan los datos conjuntos para los tamaños 500 (círculos) y 1000 (triángulos). Los símbolos huecos corresponden a las simulaciones mediante las configuraciones de más baja energía, ahora con 100000 niveles calculados. Los símbolos llenos representan los datos obtenidos mediante las simulaciones de Monte Carlo. Los errores de este último conjunto de datos se determinan a partir de la desviación estándar de la energía promedio en equilibrio de cada muestra. Hemos comprobado que este error es mayor que la fluctuación asociada a la energía de equilibrio de cada muestra individual, con lo cual puede considerarse como dominante. Aún así, es del orden del tamaño del punto representado.

Como se observa en la figura, los datos obtenidos por los dos métodos colapsan en una única curva para todo el rango de temperaturas considerado. De esta manera, resulta factible realizar un ajuste conjunto de todos los puntos. Conforme aumentamos T, la dependencia cúbica de la energía comienza a ganar importancia, tal y como se dedujo en la ecuación (3.22), que consideraba las transiciones internas del *gap*. Por esta razón realizamos un ajuste a todo el rango de temperaturas del tipo

$$\frac{\langle E\rangle - \langle E_0\rangle}{N} = \alpha T^2 + \beta T^3. \tag{3.27}$$

A partir de nuestros datos obtenemos $\alpha = 0{,}31 \pm 0{,}05$ y $\beta = 1{,}30 \pm 0{,}04$. Sin embargo, los datos se ajustan mejor a una dependencia del tipo

$$\frac{\langle E\rangle - \langle E_0\rangle}{N} = \gamma T^{\delta}. \tag{3.28}$$

A partir de los datos se obtiene un valor de $\delta = 2{,}3 \pm 0{,}2$. El contraste entre ambas expresiones se ha realizado mediante la comparación del valor de χ^2 reducido, dado que ambos casos poseen los mismos grados de libertad. El valor de dicho coeficiente es menor para el ajuste por la ecuación (3.28) que para la ecuación (3.27). Por esta

razón, se ha representado el primero de ellos en la figura 3.13 (línea continua) a pesar de no haber encontrado una justificación teórica del mismo.

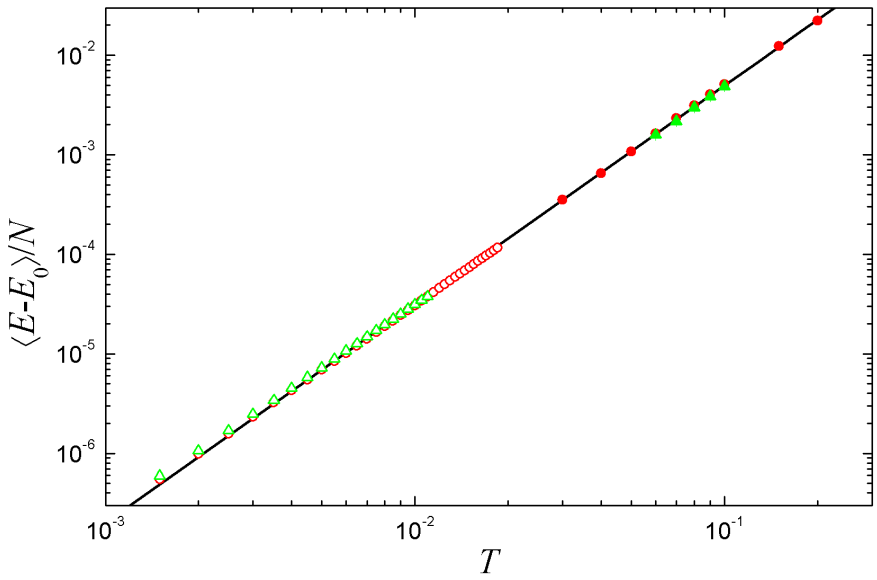

Figura 3.13: Energía por partícula respecto al nivel fundamental frente a T, en doble escala logarítmica. Los tamaños calculados son $N = 500$ (círculos) y 1000 (triángulos). Los símbolos huecos representan los datos obtenidos mediante simulaciones con las configuraciones de más baja energía. Los símbolos llenos, los obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo de equilibrio. La línea recta representa el ajuste dado por la ecuación (3.28).

3.4. Densidad de estados de muchas partículas

Otro método para comprobar la dependencia de la energía de equilibrio del sistema en función de la temperatura requiere del análisis de la densidad de estados de muchas partículas, que llamaremos $G(E)$. Supondremos que E es la energía total del sistema con respecto al nivel fundamental. Podemos definir la magnitud $G(E)\Delta E$ como el número de estados por unidad de área cuya energía total se encuentra en el intervalo $[E, E+\Delta E]$. Mediante el empleo de las configuraciones de

más baja energía halladas podemos determinar la forma de $G(E)$ sin más que hacer un histograma con las energías de dichos estados. La representación del histograma se muestra en la figura 3.14 para un sistema de tamaño 2000. La presencia de la línea continua se justificará más abajo. Esta representación gráfica sugiere una dependencia exponencial para los datos. De hecho, se puede determinar que la dependencia de $G(E)$ con la energía total del sistema se ajusta a la forma de una exponencial estirada

$$G(E) = k \exp\left(cE^{\gamma}\right), \tag{3.29}$$

donde el exponente γ toma un menor que 1. Los parámetros k y c son constantes. Para verificar esta dependencia, volvamos a la figura 3.14. El objetivo principal es determinar el valor de γ. Extraemos pares de datos del histograma que tienen como abscisa la energía de la mitad de cada caja y como ordenada su altura correspondiente en el histograma. Llamaremos $\widetilde{G}(E)$ a la magnitud correspondiente a la ordenada. La dependencia de esta nueva variable con E es la misma que la de la función $G(E)$ dada por la expresión (3.29), por lo que podemos determinar γ a partir del análisis de $\widetilde{G}(E)$. Si efectuamos el ajuste de la citada expresión a las parejas de datos $(E, \widetilde{G}(E))$ obtenemos un valor de $\gamma = 0{,}53 \pm 0{,}03$. La línea dada por el ajuste se ha representado sobre el histograma de la figura 3.14. Para el cálculo del error de γ hemos supuesto de nuevo que los datos del histograma se corresponden con una distribución de Poisson. El error en cada caja vuelve a ser $\sqrt{n}$, donde n es el número de eventos por caja. El valor del exponente γ servirá para dar una expresión alternativa de la dependencia de la energía media del sistema con T, como veremos a continuación.

Cálculo alternativo de la energía media en función de la temperatura

Si usamos las propiedades de equilibrio, la energía total media del sistema es

$$\langle E \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} E\, G(E) \exp\left(-E/k_{\mathrm{B}}T\right) \mathrm{d}E}{\int_{-\infty}^{\infty} G(E) \exp\left(-E/k_{\mathrm{B}}T\right) \mathrm{d}E}, \tag{3.30}$$

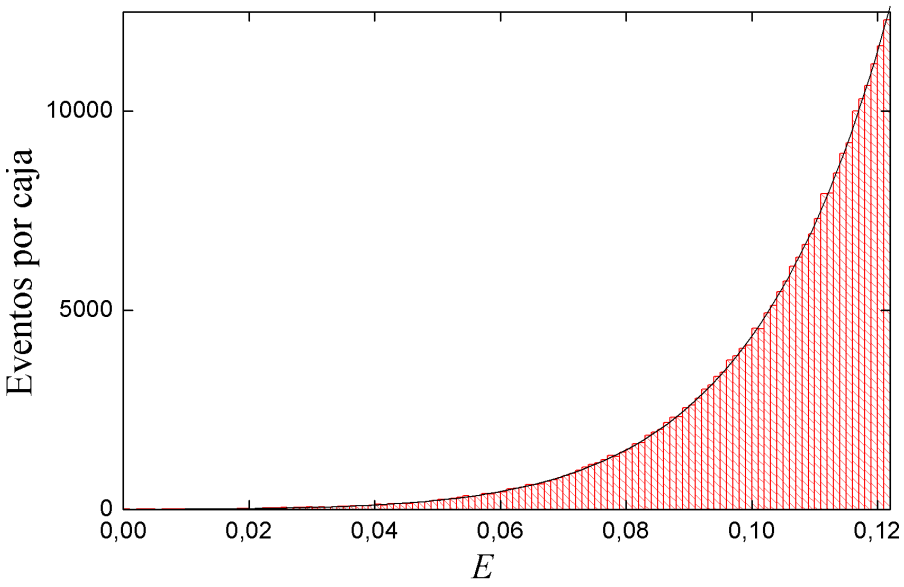

Figura 3.14: Histograma del número de estados del sistema en función de la energía total con respecto al nivel fundamental, para un sistema de tamaño 2000. El ancho de cada caja es 0,001. La línea continua representa el ajuste de la expresión dada por la ecuación (3.29) a los datos extraídos del histograma.

donde $G(E)$ es la función definida en el apartado anterior. Nuevamente, llamamos E a la diferencia entre la energía total del sistema y la del nivel fundamental. A temperaturas bajas, cuando el sistema es lo suficientemente grande, el producto de las funciones $G(E)$ y $\exp(-E/k_{\mathrm{B}}T)$ es una función lo suficientemente estrecha como para considerar relevante únicamente su máximo. Para obtenerlo, derivamos el integrando de la expresión (3.30), $\exp(E^{\gamma} - \beta E)$, donde hemos hecho $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$

$$\gamma E^{\gamma-1} - \beta = 0 \quad \Rightarrow \quad E = \left(\frac{\beta}{\gamma}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}. \tag{3.31}$$

A partir de este resultado obtenemos que la dependencia de la energía total media con la temperatura es de la forma

$$\langle E \rangle \propto T^{\frac{1}{1-\gamma}}. \tag{3.32}$$

Si tomamos el valor obtenido $\gamma = 0{,}53 \pm 0{,}03$ se llega a una dependencia de la energía del tipo

$$\langle E \rangle \propto T^{2{,}13 \pm 0{,}14}. \tag{3.33}$$

Este resultado es compatible con el que se obtuvo en el apartado 3.3 a partir de la ecuación (3.28).

3.5. Potencia absorbida y emitida

En equilibrio, la potencia total que absorbe el sistema a una temperatura dada es igual a la potencia emitida. La primera de ellas está asociada a las transiciones electrónicas que incrementan la energía total del conjunto, cedida por los fonones a temperatura T. En virtud de la interacción electrón-fonón, un fonón se destruye en este proceso. La segunda tiene que ver con las transiciones que reducen la energía total, cuyo resultado es la creación de un nuevo fonón. La igualdad de estas magnitudes en equilibrio es evidente a partir de nuestras simulaciones. Nuevamente, hemos utilizado los algoritmos de configuraciones y los de Monte Carlo de manera conjunta para cubrir un amplio espectro de temperaturas.

Para el algoritmo que emplea las configuraciones de baja energía, evaluamos primeramente todas las probabilidades de transición por unidad de tiempo entre las configuraciones calculadas. Consideramos únicamente las transiciones que aumentan la energía, por lo que hacemos uso de la ecuación (2.15). El tratamiento para las transiciones que reducen la energía es similar. La potencia absorbida se calcula como

$$P(T) = \sum_{\alpha,\beta} \frac{\exp\left(-E_\alpha / k_\mathrm{B} T\right)}{Z} \exp\left[-2r_{\alpha\beta} - (E_\beta - E_\alpha)/k_\mathrm{B}T\right](E_\beta - E_\alpha). \tag{3.34}$$

En esta expresión, el primer factor del producto es la probabilidad de encontrar al sistema en la configuración α, el segundo es la probabilidad de transición por unidad de tiempo entre las configuraciones α y β. La suma se extiende a cada par de configuraciones cuya transición incrementa la energía. Para el cálculo se ha empleado un número de muestras del orden de 1000 a cada temperatura. El

error en los datos se determina a partir de la desviación estándar de las muestras consideradas.

Para el algoritmo de Monte Carlo, calculamos la energía total promediada de incremento y decremento del sistema, de manera separada, en función del tiempo. En equilibrio, la representación de estas dos magnitudes se corresponde con una línea recta. La pendiente de las gráficas tiene unidades de energía por unidad de tiempo, y representa el valor de las potencias absorbida y emitida, respectivamente, a cada temperatura. El error en los datos se calcula, de nuevo, a partir de la desviación estándar asociada a las muestras.

En la figura 3.15 presentamos de manera conjunta los datos obtenidos mediante ambos métodos. Representamos la potencia absorbida por partícula, P, en función de la temperatura, en doble escala logarítmica, para los tamaños 500 (círculos), 1000 (triángulos) y 2000 (cuadrados). Los símbolos huecos son los datos obtenidos mediante el algoritmo de configuraciones y los llenos, mediante el de Monte Carlo. Hemos añadido la representación de la energía en función de la temperatura que se presentó en la figura 3.13. El buen comportamiento lineal de los datos sugiere una dependencia del tipo

$$P \propto T^{\lambda}. \tag{3.35}$$

A partir de la pendiente de la recta asociada a la curva de la potencia absorbida determinamos un valor de $\lambda = 2{,}15$. Este exponente es muy similar al que obtuvimos para la dependencia de la energía total con la temperatura, a través de la ecuación (3.28). En la figura 3.15 se observa la compatibilidad entre ambas representaciones. La similitud entre las dos pendientes es difícil de explicar de una manera clara. Sin embargo, se puede suponer que, como en el caso de la energía, la mayor contribución a las potencias absorbida y emitida proviene de las transiciones débiles. En nuestros cálculos numéricos hemos comprobado que más del 80 % del valor de la potencia procede de estos dipolos blandos, independientemente de la temperatura. Para determinar este porcentaje analizamos la energía total de incremento y decremento del sistema, y comparamos dichos valores con las mismas energías restringidas únicamente a las transiciones débiles. El criterio escogido para determinar

si un par de configuraciones constituye un dipolo blando consiste en seleccionar un corte en distancias. Operacionalmente, escogemos que la distancia entre los sitios que involucran la transición, r_{ij}, sea menor que 1. En nuestros sistemas, la máxima diferencia de energías de sitio es del orden de 0,1, por lo que el factor excitónico $1/r_{ij}$ compensa dicha diferencia en un orden de magnitud, en virtud de la expresión (1.12). El criterio es suficiente para incluir la mayoría de los dipolos en el cálculo.

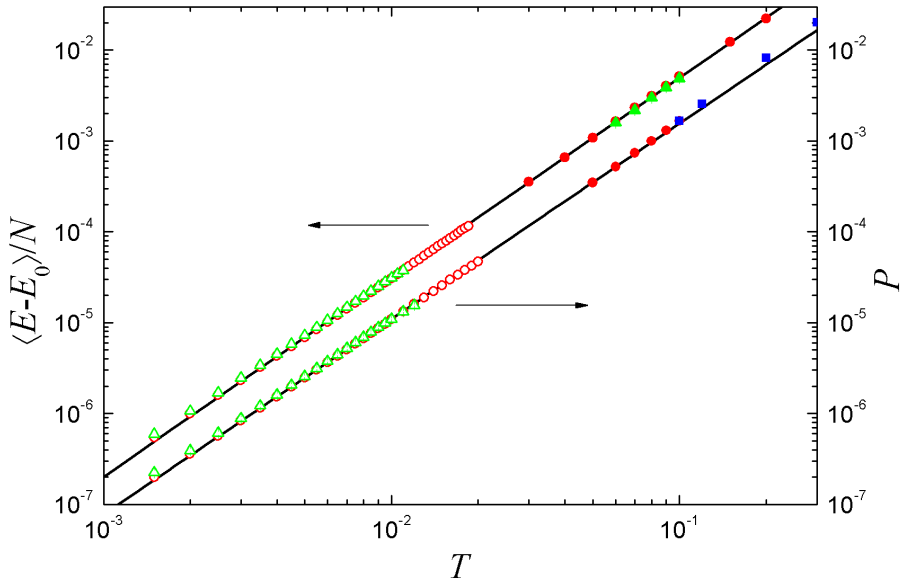

Figura 3.15: Potencia absorbida por partícula frente a T, en doble escala logarítmica. Los tamaños calculados son $N = 500$ (círculos), 1000 (triángulos) y 2000 (cuadrados). Los símbolos huecos representan los datos obtenidos mediante simulaciones con las configuraciones de más baja energía. Los símbolos llenos son los datos obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo de equilibrio. La línea recta representa el ajuste lineal de los datos. Se ha añadido la representación gráfica de la figura 3.13.

Capítulo 4

Relajación lenta

Este capítulo está dedicado al estudio numérico y caracterización de los procesos de relajación lenta en vidrios de Coulomb. El procedimiento que emplearemos consiste en seguir la relajación hacia el equilibrio de un sistema al que se permite evolucionar desde un estado inicial excitado. Durante este proceso de relajación se monitoriza un conjunto determinado de observables. En los casos en los que proceda, se compararán los resultados obtenidos con los calculados para el estudio del equilibrio realizado en el capítulo 3. Nuestros datos se han obtenido mediante simulaciones numéricas en muestras bidimensionales, hasta tiempos macroscópicos. A temperaturas muy bajas se ha empleado el nuevo método de Monte Carlo descrito en la sección 2.3 (Somoza y Ortuño, 2005; Ortuño *et al.*, 2008). Este algoritmo resulta ineficiente a temperaturas más altas, como comentamos en esa misma sección, por lo que para esos valores de T emplearemos, cuando proceda, el algoritmo híbrido de Tsigankov *et al.* (2003).

Hemos estudiado un experimento de enfriado rápido (*quench*) a muy bajas temperaturas, monitorizando la relajación del sistema hacia el equilibrio. En la simulación para la relajación de la energía hemos alcanzado tiempos macroscópicos, del orden de un segundo, para sistemas de más de 1000 sitios a temperatura 0,001, según las unidades descritas al inicio del capítulo 3. Encontramos que la dependencia con el tiempo de la energía promedio por partícula con respecto al nivel

fundamental es de la forma

$$\frac{\langle E - E_0 \rangle}{N} - \Delta e_\infty \propto \log t^{-\alpha}, \tag{4.1}$$

donde N es el número de sitios del sistema y α es un exponente que caracteriza el proceso de relajación. Δe_∞ es la energía por partícula con respecto al nivel fundamental a la que tiende el sistema conforme el tiempo de simulación tiende a infinito. Asimismo, observamos que los sitios con energía cercana al nivel de Fermi tienen asociada un probabilidad de ocupación que sigue una distribución de Fermi-Dirac (DFD), pero a una temperatura efectiva ($T_{\rm ef}$) mayor que la del baño térmico. También estudiamos el caso de la densidad de excitaciones de una partícula, y obtenemos dos DFD asociadas, una a la temperatura T y la otra a $T_{\rm ef}$. Estas distribuciones corresponden a los casos de excitaciones "rápidas" y "lentas", respectivamente. Igualmente, mostraremos que la DOS en el nivel de Fermi, g_0, es proporcional a $T_{\rm ef}$, por lo que constituye un buen termómetro para determinar su valor. El comportamiento es análogo al que se encontró en la sección 3.1, donde se halló que g_0 era directamente proporcional a T.

Estamos especialmente interesados en el estudio de la transición dinámica de vidrio, por lo que hemos determinado el tiempo $\tau_{\rm eq}$ que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio en función de T. Los resultados obtenidos en dos dimensiones apuntan hacia una transición vítrea a $T = 0$.

Al final del capítulo estudiaremos la extensión del teorema de fluctuación-disipación (FDT) aplicado al caso de los vidrios de Coulomb. Representaremos la respuesta total del sistema ante una perturbación externa frente a la función de correlación electrónica. Los resultados ofrecen una desviación del comportamiento lineal asociado al equilibrio, y muestran una curva con dos pendientes diferenciadas, proporcionales a $1/T$ y $1/T_{\rm ef}$, respectivamente. El valor de $T_{\rm ef}$ obtenido por este método es compatible con el determinado a partir de la distribución de Fermi-Dirac, con una diferencia de un 15 %.

Las descripciones referentes al tipo de muestras y su construcción, así como las unidades empleadas en los cálculos, son las mismas que las descritas al principio del capítulo 3.

4.1. Relajación de la energía

En primer lugar, hemos aplicado nuestro algoritmo de *cluster* al cálculo de la relajación de la energía a muy baja temperatura, rango donde resulta especialmente eficiente este método. Hemos considerado sistemas con $N = 500$, 750, 1000 y 2000 sitios a $T = 0{,}001$. Dado que tenemos muestras con desorden, es necesario promediar con respecto a él. Necesitaremos del orden de 1000 ejecuciones para obtener un promedio razonable. Los programas que empleamos, en concreto, construyen distinto número de muestras, cada una de ellas con un número de distintas ocupaciones iniciales. Para sistemas de más de 1000 sitios hemos seguido la dinámica de relajación hasta $1{,}2\times10^{13}$ pasos de Monte Carlo, mediante la ejecución de 30 realizaciones iniciales con 100 diferentes ocupaciones. En ellos, alcanzamos configuraciones con energías suficientemente bajas, con las que se puede continuar la dinámica hasta tiempos mayores mediante el algoritmo de Pérez-Garrido *et al.* (1999). Una vez construida la muestra, la ocupación se selecciona de dos maneras distintas. En un primer grupo de simulaciones, escogemos las ocupaciones iniciales rellenando de manera aleatoria la mitad de los sitios. En el otro grupo, para simular de manera más realista las condiciones experimentales, donde las muestras se excitan con luz, construimos la configuración inicial a partir del estado fundamental. Seleccionamos de manera aleatoria el 10 % de los electrones de este estado y los movemos a los estados de energía más altos disponibles. Hemos comprobado que los resultados de las simulaciones son independientes de la elección de las condiciones iniciales. Los resultados que presentamos en este trabajo corresponden al segundo tipo de simulaciones. El promedio de las magnitudes se efectúa a tiempos fijos en escala logarítmica, escogida debido al crecimiento exponencial del tiempo de escape del conjunto de configuraciones internas, $\widetilde{\tau}_a$, tal y como se definió en la ecuación (2.32), conforme aumenta el tamaño del *cluster*.

En la figura 4.1 se representa el exceso de energía promedio por partícula del sistema en función del tiempo en escala logarítmica, para los tamaños 500, 1000 y 2000. La temperatura de estudio es $T = 0{,}001$, como se ha señalado. El error

de los datos, que no se presenta en la gráfica, se ha determinado a través de la desviación estándar de la energía de las muestras. La energía se ha medido con respecto a la energía del estado fundamental de las muestras consideradas. Para cada una de ellas, este estado se ha obtenido mediante el uso de las configuraciones de más baja energía. Recordemos que estos métodos están especialmente diseñados para hallar dichas configuraciones, y no podemos seguir la dinámica del sistema mediante su aplicación directa. A través de este procedimiento, hemos calculado los 10000 niveles de energía más bajos de cada muestra y, a partir de ellos, la energía térmica de equilibrio por partícula, que es aproximadamente igual a $2{,}1 \times 10^{-7}$, según nuestras unidades, independientemente del tamaño. Este valor también se ha calculado con respecto al nivel fundamental.

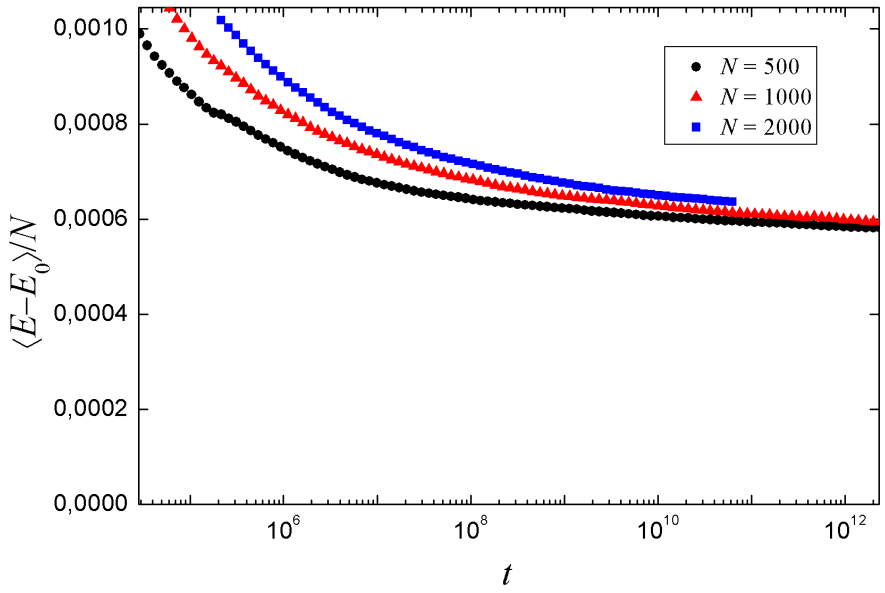

Figura 4.1: Exceso de energía promedio por partícula, en función del tiempo de relajación en escala logarítmica para sistemas de tamaño 2000 (cuadrados), 1000 (triángulos) y 500 (círculos). La temperatura es 0,001. El promedio está realizado con 3000 ejecuciones, excepto para tamaño 500, donde empleamos 5000.

Deducimos a partir de la figura 4.1 que $\log t$ es la escala natural en el proceso de

relajación, pero al mismo tiempo no obtenemos una buena dependencia logarítmica de la energía en función del tiempo. Experimentalmente sí es común encontrar dicha dependencia. Los recientes experimentos en óxido de indio realizados por Ovadyahu (2006a) y en películas de aluminio granular por el grupo de Grenet (Grenet *et al.*, 2007) dan buena cuenta de ello. Para ambos experimentos se representa la conductancia de las muestras en función del tiempo de relajación en escala logarítmica. Los datos de ambos estudios resaltan por su limpieza en comparación con otros experimentos. Las diferencias entre ambos sistemas y montajes experimentales indican que el comportamiento logarítmico a tiempos grandes es una característica universal en los vidrios de Coulomb. En el marco teórico, Amir y colaboradores (2009) han reproducido las curvas experimentales de envejecimiento en vidrios de Coulomb mediante el empleo de aproximaciones del tipo campo medio en su modelo teórico. Bajo esta restricción, obtienen un comportamiento logarítmico de la conductancia para dichos experimentos de *aging*.

En las simulaciones numéricas, por contra, los resultados no arrojan un comportamiento claro. Glatz *et al.* (2008) estudiaron la relajación de la energía en vidrios de Coulomb para sistemas muy grandes en un modelo de red (típicamente, $N = 10000$). Emplearon una dinámica incompleta, basada en el estudio estadístico de los mínimos locales de energía en el espacio de configuraciones. Los resultados obtenidos mostraron una aparente dependencia logarítmica de la energía por partícula respecto del tiempo de relajación. Sin embargo, este estudio no presenta una dinámica real del sistema a tiempos de relajación largos.

No está claro el motivo por el que el comportamiento logarítmico obtenido para la conductividad y conductancia de manera experimental no se reproduce en el caso de nuestras simulaciones para la energía. En primer lugar, creemos que puede ser debido a los pequeños tamaños empleados en las simulaciones. El estudio de Glatz *et al.* (2008) sugiere que se necesitan tamaños mínimos del orden de unos miles de sitios para alcanzar la estructura típica de valles en el espacio de configuraciones responsable de la relajación logarítmica. Otra posibilidad está relacionada con la diferencia de comportamiento entre la conductividad y la energía. En el capítulo

5 analizaremos la relajación de la conductividad. En ese caso tampoco obtenemos una ley logarítmica pura, aunque el tiempo de simulación es mucho menor que en el caso de la energía, por lo que esta segunda hipótesis no puede confirmarse con nuestras simulaciones. La preferencia del estudio de la energía radica en que resulta más sencilla de calcular que la conductividad o la conductancia, y sus datos están sujetos a menor ruido. Dado que hemos alcanzado tiempos macroscópicos en las simulaciones, pero únicamente del orden de un segundo, una tercera posibilidad radica en los cortos tiempos de relajación alcanzados por las simulaciones numéricas. La presencia de excitaciones multielectrónicas a tiempos largos es otra opción plausible para la explicación de este fenómeno (Bergli *et al.*, 2009).

La dependencia del exceso de energía por partícula en función del tamaño es bastante pequeña para los sistemas considerados en nuestros cálculos y se puede esperar un comportamiento similar para muestras macroscópicas. A partir de la figura 4.1 es posible deducir que el equilibrio térmico no se alcanza para las temperaturas empleadas en las simulaciones.

La conclusión previa resulta más clara si representamos los datos de la energía en función de la variable $1/\log t$. El comportamiento de la energía media por partícula, con respecto al nivel fundamental, puede ajustarse de manera adecuada a una función de la forma

$$\frac{\langle E - E_0 \rangle}{N} = \Delta e_\infty + \frac{c}{(\log t)^\alpha}, \tag{4.2}$$

donde Δe_∞ sería la energía por partícula final alcanzada, con respecto al nivel fundamental. En nuestro caso, el exponente α es muy cercano a 3. El parámetro c es una constante. Esta expresión presenta un buen comportamiento en el límite de tiempos largos. En la figura 4.2 representamos los mismos datos que en la figura 4.1, pero ahora en función de $1/(\log t)^3$. Se observa un buen comportamiento lineal teniendo en cuenta el amplio rango de tiempos considerado. No obstante, a tiempos muy largos observamos efectos de tamaño finito. La extrapolación de los datos a tiempo infinito converge a un valor de la energía que dista de la de equilibrio, cuyo valor depende del tamaño, tal y como puede verse en el detalle ampliado. Podemos considerar que los vidrios de Coulomb poseen una transición de *glass* dinámica

en dos dimensiones, en la que el tiempo típico de relajación al equilibrio, τ_{eq}, diverge exponencialmente conforme decrece la temperatura. A tiempos de simulación suficientemente largos el sistema debería alcanzar el estado de equilibrio, pero la extrapolación de nuestros datos llega a una energía mucho mayor. Creemos que este comportamiento puede deberse a la ausencia de transiciones multielectrónicas en el algoritmo. Dichas transiciones, que se consideran importantes a tiempos de relajación muy largos, hacen que descienda la energía en un factor apreciable cuando el tiempo es muy grande.

Nos interesa, en última instancia, probar la compatibilidad entre nuestro algoritmo de simulación y otros previos, en concreto, con el algoritmo de Tsigankov *et al.* (2003). En la figura 4.3 se representa el exceso de energía por partícula respecto del nivel fundamental para un sistema de tamaño 1000 a temperatura 0,001. La escala de tiempo es logarítmica. En la gráfica se presentan conjuntamente los datos para nuestro algoritmo (cuadrados) y el de Tsigankov *et al.* (2003) (círculos vacíos), hasta tiempos cercanos a 10^9 y 10^6, respectivamente. Las barras de error corresponden a los datos obtenidos mediante el algoritmo de Tsigankov *et al.* (2003). Los resultados muestran la compatibilidad absoluta entre ambos métodos.

Tiempo de relajación al equilibrio

En la literatura de vidrios de espín, algunos autores sugieren que la dimensión a partir de la cual se encuentra una transición de fase vítrea es tres (Bhatt y Young, 1985). De alguna manera, la presencia de desorden aumentaría en una unidad dicha dimensión crítica con respecto al modelo sin desorden. Otros trabajos, por contra, estiman la dimensión crítica en una unidad menor (Hartmann y Young, 2001). El mapeo del modelo de vidrios de Coulomb al de vidrios de espín con interacción de largo alcance hace pensar que los resultados obtenidos en éstos seguirán siendo válidos para aquéllos. No obstante este tema resulta, a día de hoy, una cuestión abierta. De entre todos los estudios que miden el tiempo de relajación hacia el equilibrio en vidrios de Coulomb, τ_{eq}, el de Grempel (2004) es de los más representativos.

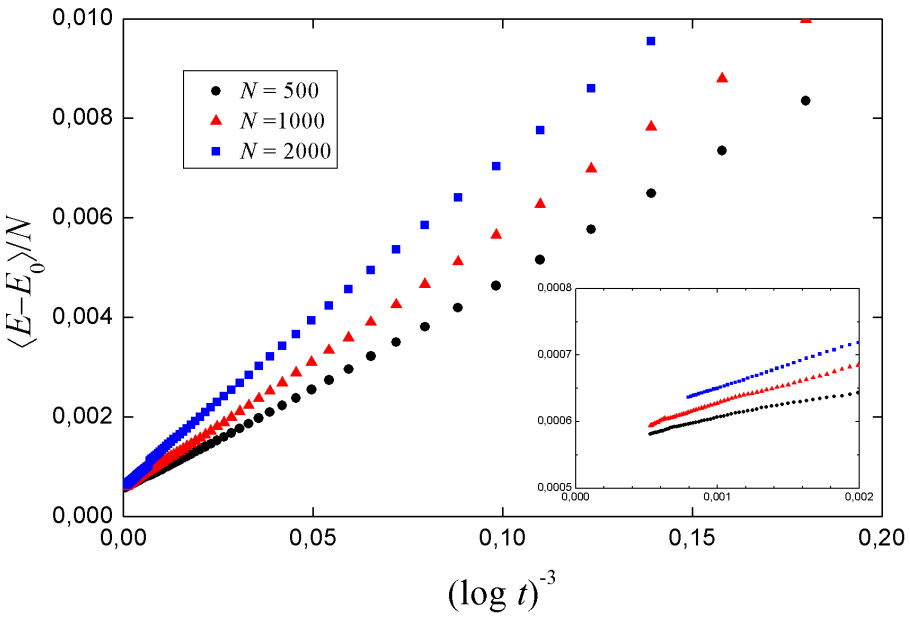

Figura 4.2: Los mismos datos que en la figura 4.1, ahora representados en función de $1/(\log t)^3$.

Los datos se obtuvieron mediante simulación por Monte Carlo en un sistema bidimensional sin desorden diagonal. Para medir la dependencia de $\tau_{\rm eq}$ con T, Grempel utilizó el método de Bhatt y Young (1985), que está basado en la convergencia de dos funciones de correlación. La primera de ellas mide la correlación de un observable correspondiente a dos muestras con el mismo grado de desorden, al mismo tiempo t_0. La segunda está referida a la misma muestra y mide la correlación del observable en los instantes t_0 y $2t_0$. $\tau_{\rm eq}$ se define como el tiempo en el cual las dos curvas convergen. El análisis cuantitativo es consistente con una divergencia de $\tau_{\rm eq}$ a $T = 0$, por lo que se obtiene que

$$\tau_{\rm eq} \propto \exp\left(A/T\right), \tag{4.3}$$

donde A es una constante. Los datos de Grempel muestran un solapamiento de las curvas hasta una temperatura $T = 0{,}04$.

En nuestras simulaciones numéricas hemos calculado, asimismo, el valor de $\tau_{\rm eq}$, para el rango de temperaturas $T \in [0{,}05, 0{,}1]$. La diferencia principal es que nuestro

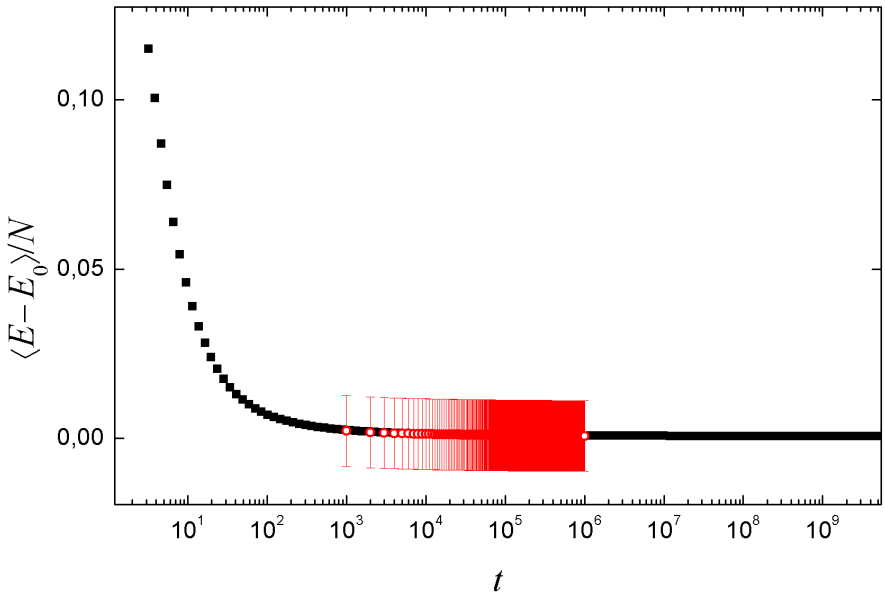

Figura 4.3: Comparación entre los resultados obtenidos mediante los métodos de Tsigankov *et al.* (2003) (círculos vacíos) y el nuevo algoritmo de *cluster* (cuadrados). Se representa el exceso de energía por partícula respecto del nivel fundamental para un sistema de tamaño 1000 a $T = 0{,}001$. Las barras de error muestran la compatibilidad de ambos métodos.

modelo posee desorden diagonal de sitio, $\phi_i \neq 0$. En principio, los datos de Grempel deberían de ser reproducibles, pues fuertes argumentos afirman que, en caso de haber una transición de fase vítrea en dos dimensiones, debería alcanzarse de manera más sencilla para el problema sin desorden diagonal. Esto se debe a la simetría explícita entre electrones y huecos para dicha situación, lo que llevaría por debajo de cierta temperatura crítica, $T_{\rm g}$, a una fase con dos mínimos energéticos simétricos, como en el caso de un imán de Ising, por ejemplo. El procedimiento seguido para determinar $\tau_{\rm eq}$ en nuestras simulaciones difiere del empleado por Grempel. A cada temperatura efectuamos dos simulaciones para la misma muestra construida. En una de ellas comenzamos en una configuración totalmente aleatoria y medimos la relajación de la energía hacia el equilibrio, mientras que en la otra comenzamos desde el estado fundamental, monitorizando la misma magnitud. El tiempo para el cual

las dos curvas convergen es nuestro valor de $\tau_{\rm eq}$. Efectuamos las simulaciones hasta un tiempo máximo de 10^7 pasos de Monte Carlo con el algoritmo de Tsigankov *et al.* (2003), y logramos solapamiento de ambas curvas hasta una temperatura $T = 0{,}05$. Por debajo de ella $\tau_{\rm eq} > t_{\rm sim}$, donde $t_{\rm sim}$ es el tiempo total de simulación. En la figura 4.4 representamos $\ln \tau_{\rm eq}$ frente a $1/T$ para un sistema de tamaño 500. Se observa una buena dependencia lineal, que es compatible con una transición dinámica de vidrio a $T = 0$. El ajuste lineal se ha extrapolado hasta $1/T = 0$, y muestra un corte con el eje de ordenadas igual a 1,6. Esto indica que, a temperatura infinita, el tiempo de equilibrado no es cero, como se podría esperar *a priori*. Este hecho está asociado a la dinámica del programa, ya que necesitamos al menos un paso de Monte Carlo para efectuar la relajación.

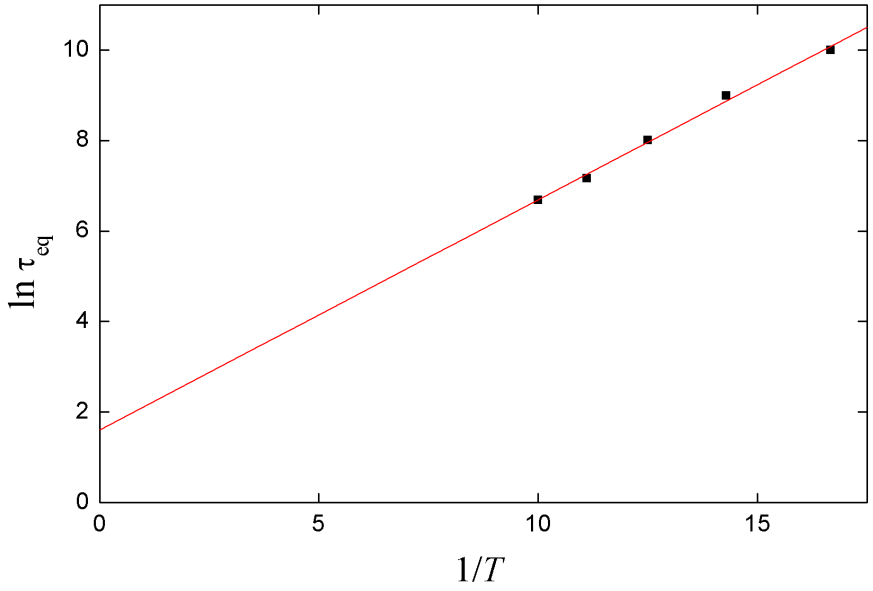

Figura 4.4: Logaritmo natural del tiempo de equilibrado $\tau_{\rm eq}$ en función de $1/T$, para un sistema de tamaño 500. El buen ajuste lineal de los datos es compatible con una transición dinámica de vidrio a $T = 0$. La extrapolación de la línea de ajuste da un valor de $\ln \tau_{\rm eq} = 1{,}6$ para temperatura infinita.

4.2. Densidad de estados y probabilidad de ocupación de sitios

En el capítulo 3 estudiamos la DOS de equilibrio en vidrios de Coulomb. En esta sección analizaremos su comportamiento durante el proceso de relajación. La formación del *gap* de Coulomb es un proceso muy lento. Para tratar de entender la relación entre el exceso de energía en el sistema y la forma del *gap* hemos estudiado, como en el caso de equilibrio, la ocupación de sitios. De nuevo, llamamos $n(\epsilon-\epsilon_{\mathrm{F}})$ a la densidad de estados ocupados y $g(\epsilon-\epsilon_{\mathrm{F}})$ a la densidad de estados, las cuales están relacionadas a través de la ecuación (3.8). El procedimiento de cálculo es el mismo que el descrito en la sección 3.1. Los errores de los datos se calculan nuevamente suponiendo que los histogramas de datos siguen una distribución de Poisson, como se determinó en la sección indicada. A partir de nuestras simulaciones determinamos que el *gap* comienza a apreciarse a partir de un tiempo $t = 100$, a $T = 0{,}001$, casi independientemente del tamaño. El vaciado del *gap* tarda un tiempo que es varios órdenes de magnitud mayor. Como observaremos a continuación, el mínimo de la DOS disminuye conforme el sistema se aproxima al equilibrio, aun cuando la forma del *gap* es universal. La similitud con la forma de la DOS en función de la temperatura para el caso de equilibrio nos lleva a pensar si existe una nueva temperatura, dependiente del tiempo, característica del proceso de relajación. En la figura 4.5 se representa la DOS de una partícula en función de la energía de sitio con respecto al nivel de Fermi, calculado este último como la semisuma del nivel de energía individual más alto ocupado y el más bajo vacío del estado fundamental. El tamaño de la muestra es 2000, y los tiempos que se representan son $t = 122$, $6{,}9 \times 10^6$ y 10^{10}. La temperatura es 0,001.

Definimos nuevamente la probabilidad de ocupación de sitios como $f(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}) = n(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})/g(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})$. En equilibrio, como demostramos, $f(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})$ se corresponde con una DFD a la temperatura del baño fonónico T. Como hemos visto, la formación lenta del *gap* de Coulomb sugiere un grado mayor de excitación a tiempos muy largos. Hemos encontrado que la probabilidad de ocupación también obedece,

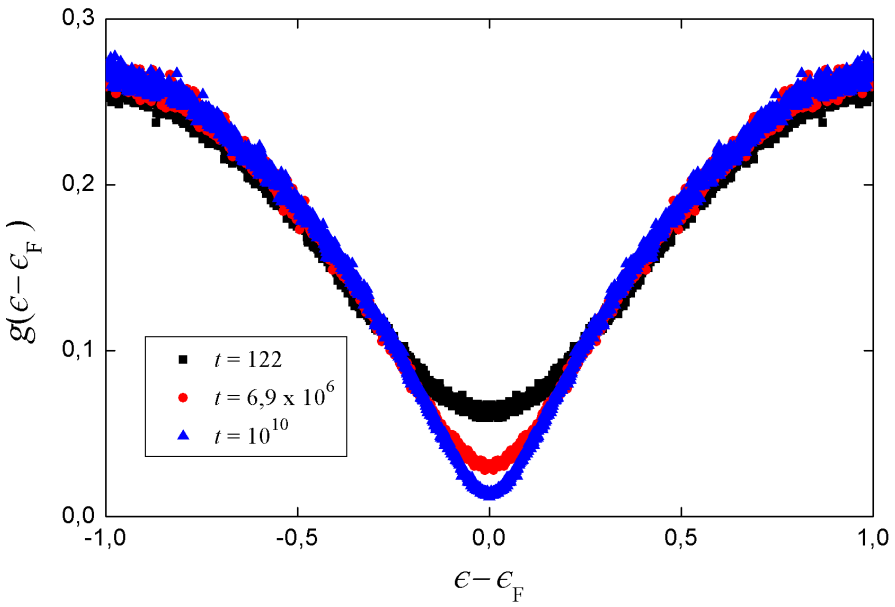

Figura 4.5: Forma de la DOS en función del tiempo para un sistema de tamaño 2000 a $T = 0{,}001$. Los datos corresponden a los tiempos 122 (cuadrados), $6{,}9 \times 10^6$ (círculos) y 10×10^{10} (triángulos).

con muy buen acuerdo, a una DFD durante el proceso de relajación, pero a una temperatura $T_{\rm ef}$ mucho mayor que la real, T. Como es de esperar, $T_{\rm ef}$ exhibirá una dependencia monótona decreciente con el tiempo de relajación, y coincidirá su valor con T cuando el sistema alcance el equilibrio. En la figura 4.6 mostramos $f(\epsilon - \epsilon_{\rm F})$ a los tiempos $t = 3 \times 10^4$, 7×10^6 y 10^{10}, para un tamaño $N = 2000$ y $T = 0{,}001$. Las líneas continuas representan las DFD para $T_{\rm ef} = 0{,}078$, $0{,}040$ y $0{,}022$, respectivamente. Como en el caso de la DOS, la DFD se consigue propiamente a partir de un tiempo cercano a $t = 100$, independientemente de la configuración inicial. Hemos comprobado que la elección de la configuración de partida, seleccionada al azar o excitando el 10 % de los electrones a los niveles de energía más altos, no modifica los resultados. El segundo procedimiento, además de reproducir la situación experimental, asegura que las DFD obtenidas no son un artificio producido por la elección de las condiciones iniciales. El ajuste de $f(\epsilon - \epsilon_{\rm F})$ a una DFD es tan bueno para todos los tiempos de relajación, tamaños y configuraciones iniciales que con-

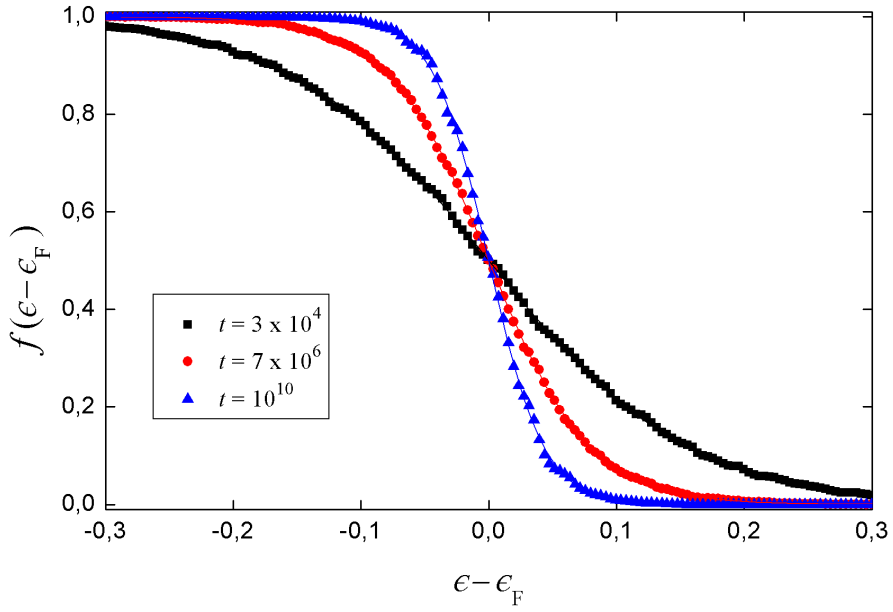

Figura 4.6: Probabilidad de ocupación de sitios en función de la energía de sitio a $t = 3 \times 10^4$ (cuadrados), 7×10^6 (círculos) y 10^{10} (triángulos), para un sistema de $N = 2000$ a $T = 0{,}001$. Las líneas continuas son los ajustes a las DFD para $T_{\rm ef} = 0{,}078$, $0,040$ y $0{,}022$, respectivamente.

cluimos que debe de haber algún procedimiento de termalización para los modos de relajación lentos. Este hecho se plantea como complemento al mecanismo de los modos rápidos, equilibrados a T. La existencia de $T_{\rm ef}$ debería afectar a otras magnitudes de relajación lenta, como por ejemplo la conductividad, en donde la probabilidad de encontrar un sitio ocupado depende directamente de $T_{\rm ef}$ mientras que la probabilidad de transición entre configuraciones está gobernada por T.

Hemos implementado el cálculo de $T_{\rm ef}$ en nuestro programa mediante el empleo de la DFD. Si nombramos, como en el capítulo 1, $\widetilde{\epsilon} = \epsilon - \epsilon_{\rm F}$ y efectuamos la integración en la cola de la DFD a partir de energía cero, obtenemos

$$\begin{aligned}\int_0^\infty f(\widetilde{\epsilon})\mathrm{d}\widetilde{\epsilon} &= \int_0^\infty \frac{1}{1+\exp\left(\widetilde{\epsilon}/T_{\rm ef}\right)}\mathrm{d}\widetilde{\epsilon} = \int_0^\infty \frac{\exp\left(-\widetilde{\epsilon}/T_{\rm ef}\right)}{1+\exp\left(\widetilde{\epsilon}/T_{\rm ef}\right)}\mathrm{d}\widetilde{\epsilon} \\ &= T_{\rm ef}\ln 2. \end{aligned} \tag{4.4}$$

Con este resultado, efectuamos la integración numérica de las colas de las DFD

para obtener los valores de $T_{\rm ef}$ en cada tiempo.

Mínimo de la densidad de estados

En equilibrio, argumentamos que la densidad de estados en el nivel de Fermi, g_0, constituía un buen termómetro para los vidrios de Coulomb. En dos dimensiones, encontramos que g_0 era directamente proporcional a T, debido a la linealidad del *gap* de Coulomb. Hemos encontrado que en los procesos de relajación g_0 es también proporcional a $T_{\rm ef}$, obtenida a través de la ecuación (4.4). En la figura 4.7 mostramos la representación de ambas magnitudes para diferentes tamaños y tiempos de relajación. La dependencia lineal se satisface con muy buen acuerdo. El error de los datos se ha obtenido, como de costumbre, suponiendo que siguen una distribución de Poisson, siendo menores que el tamaño del punto. La constante de proporcionalidad entre g_0 y $T_{\rm ef}$ viene determinada por la pendiente de la recta ajustada, y vale $0{,}9 \pm 0{,}2$. Para el mismo cálculo en equilibrio obtuvimos una pendiente $0{,}72 \pm 0{,}01$, que posee un valor razonablemente similar. Por todo ello, g_0 constituye un termómetro apropiado para medir $T_{\rm ef}$ de manera experimental, por ejemplo mediante experimentos por efecto túnel (Massey y Lee, 1995).

4.3. Densidad de excitaciones

Como hemos comentado, a raíz de los resultados obtenidos para la ocupación de sitios, esperamos la coexistencia de dos temperaturas características en vidrios de Coulomb, al igual que en los vidrios de espín (Cugliandolo *et al.*, 1997). Los vidrios de Coulomb están especialmente indicados para el estudio de esta materia, dado que sus excitaciones electrón-hueco cubren un rango extremadamente grande de tiempos de relajación y pueden clasificarse de manera sencilla a través de su distancia de salto. Por esta razón, hemos estudiado el papel de la $T_{\rm ef}$ en las excitaciones electrón-hueco para distintas distancias de salto, que llamaremos aquí r. En equilibrio, encontramos en la sección 3.2 que estas excitaciones satisfacen la estadística de Fermi-Dirac para la función $F(\Delta E) = N(\Delta E)/[N(\Delta E) + N(-\Delta E)]$,

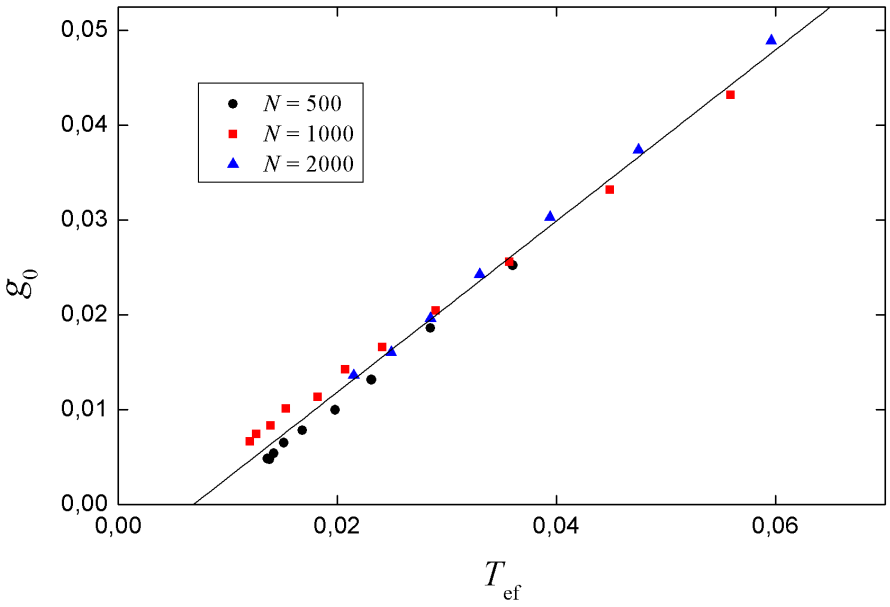

Figura 4.7: Mínimo de la DOS, g_0, frente a $T_{\rm ef}$ para varios tiempos y tamaños $N = 500$ (cuadrados), 1000 (círculos) y 2000 (triángulos). Los datos del ajuste lineal se presentan en el texto.

donde $N(\Delta E)$ es la densidad de excitaciones con energía ΔE. En la figura 4.8 representamos la densidad de excitaciones de un electrón, $N(\Delta E)$, en función de la energía ΔE, para varios tiempos de relajación, indicados en la gráfica. El tamaño del sistema es 500. A tiempos lo suficientemente largos todas las excitaciones son positivas.

Hemos estudiado la distribución de excitaciones $F(\Delta E)$ para diferentes rangos de la distancia de salto a varios tiempos de relajación, y hemos encontrado que las excitaciones cortas están distribuidas de acuerdo a T, como era de esperar, mientras que las excitaciones largas se distribuyen de acuerdo a una $T_{\rm ef}$ dependiente del tiempo, como en el caso de los sitios de energías cercanas al nivel de Fermi. En la figura 4.9, representamos $F(\Delta E)$ para excitaciones con una distancia de salto menor que 1 (símbolos huecos) y mayor que 10 (símbolos llenos) para $t = 7 \times 10^6$ (círculos) y 10^{10} (cuadrados). El tamaño del sistema es 2000. Los errores de los datos se calculan suponiendo que el histograma de datos sigue una distribución de Poisson.

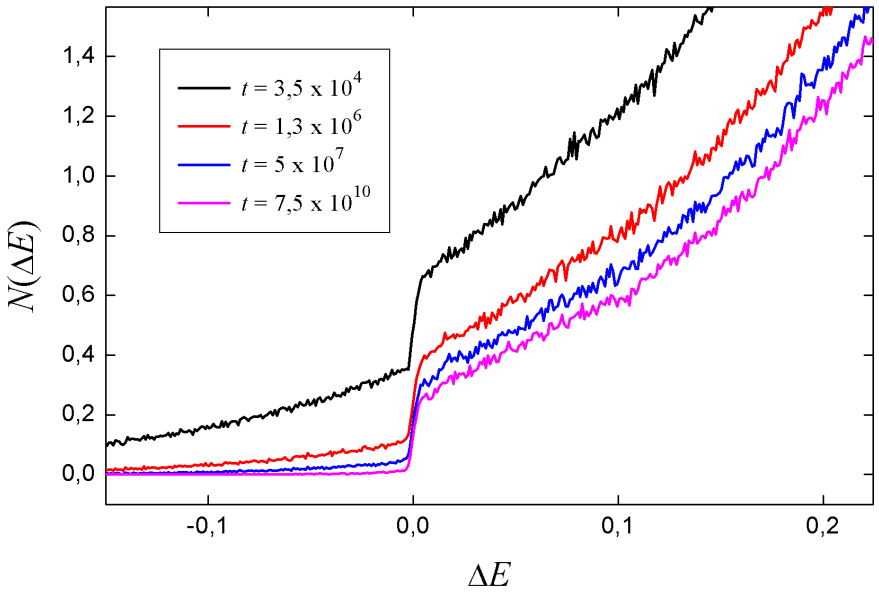

Figura 4.8: Número de excitaciones de un electrón en función de la energía de excitación, para un sistema de tamaño 500 y varios tiempos de relajación. La leyenda se corresponde con las curvas en el mismo orden, de arriba a abajo.

Las líneas continuas son DFD a la temperatura real T ($r < 1$) y a los valores de T_{ef} 0,046 y 0,025 ($r > 10$). Para distancias intermedias, hemos calculado que $F(\Delta E)$ no sigue la DFD, y los datos se presentan como una mezcla de las distribuciones a las dos temperaturas. El valor de T_{ef} obtenido a partir de las excitaciones largas coincide con un 15 % de error con la obtenida mediante la ocupación de sitios. Dado que hay muchas más excitaciones que sitios, tenemos mucha mejor estadística por este método y, al mismo tiempo, evitamos los problemas de tamaño finito asociados a la estimación de la energía del nivel de Fermi.

El rango de distancias que divide a las excitaciones cortas de las excitaciones largas se tomó, en un inicio, de manera operacional. Para las excitaciones cortas se escogió el rango $r < 1$. Este intervalo resulta óptimo *a priori* pues, como vimos en la sección 3.5 acerca del análisis de la potencia en equilibrio, incluye la mayoría de las transiciones débiles, que están equilibradas a T. El preciso ajuste a una DFD

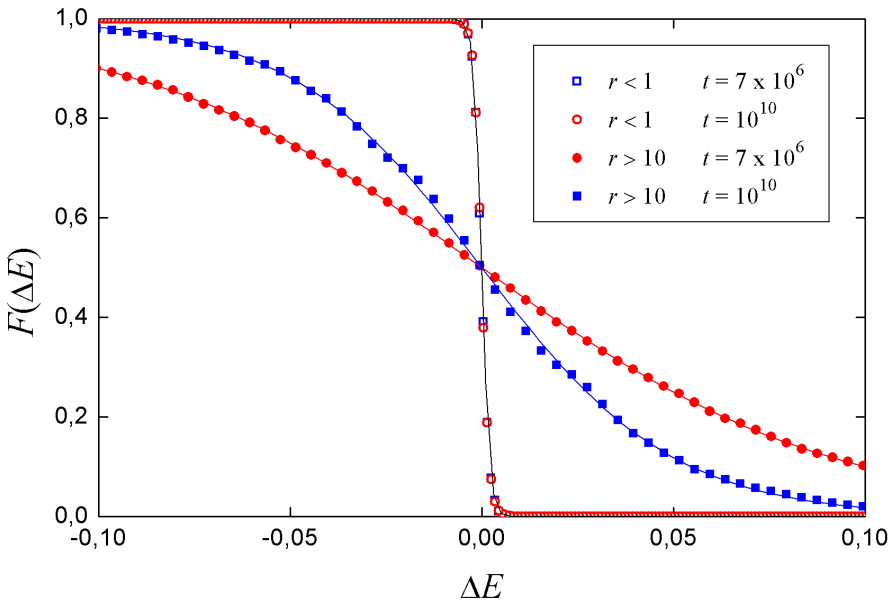

Figura 4.9: Función de distribución de excitaciones de un electrón para un sistema de tamaño 2000 y varios tiempos. Los símbolos huecos representan las excitaciones con $r < 1$ y los símbolos llenos aquéllas con $r > 10$. Los tiempos son $t = 7 \times 10^6$ (círculos) y 10^{10} (cuadrados). Las líneas continuas representan las DFD a T y $T_{\text{ef}} = 0{,}046$ y $0{,}025$, valores referidos a los tiempos citados, respectivamente.

a dicha temperatura confirma la solidez del criterio. La elección del rango para las excitaciones largas puede resultar más controvertido. Una manera de probar su consistencia reside en calcular T_{ef} para varios criterios y analizar su convergencia. En la gráfica 4.10 representamos T_{ef} en función de t en escala logarítmica, para un sistema de tamaño 2000 y dos criterios del intervalo de distancias escogido para delimitar las transiciones lentas. Determinamos $r = 10$ como un buen valor de corte, ya que los resultados convergen a partir de él, sin modificaciones apreciables en los valores calculados de T_{ef}.

La existencia de una temperatura efectiva mayor que la del baño fonónico puede tener efectos dramáticos en la conducción dentro del régimen de rango variable, dado que los saltos largos se pueden excitar de una manera más sencilla de lo que se creía

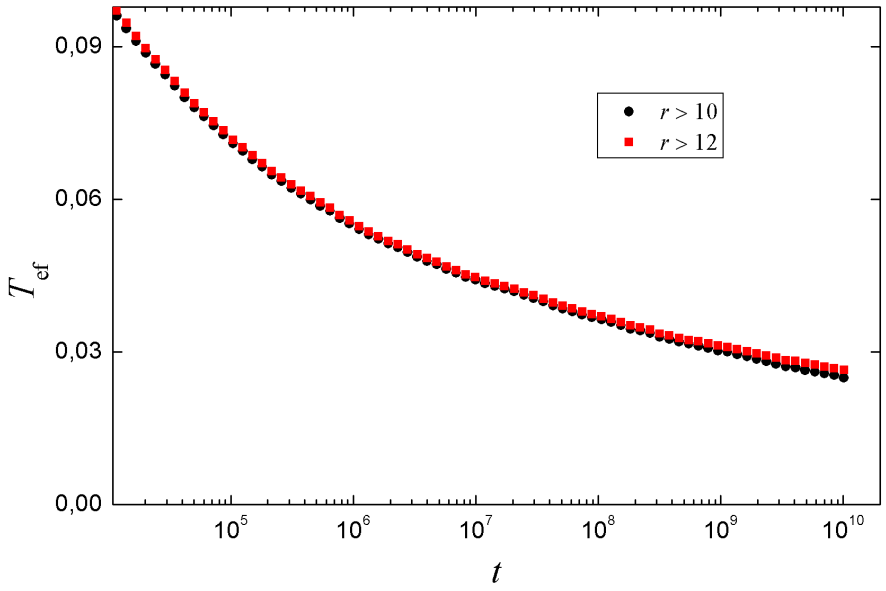

Figura 4.10: Representación de T_{ef} en función de t en escala logarítmica, para un sistema de tamaño 2000 y dos criterios de corte para la elección de las transiciones lentas: $r > 12$ (cuadrados) y $r > 10$ (círculos). A partir del valor $r = 10$ los valores de T_{ef} calculados convergen.

previamente. La resistencia de estos saltos, crucial para establecer un camino de percolación, será menor en un modelo de red de resistencias aleatorias que si se encontraran en equilibrio a la temperatura T.

4.4. Temperatura efectiva

Podemos elaborar un argumento cualitativo para explicar la existencia de temperatura efectiva en sistemas vítreos. Si seguimos el movimiento de una partícula en un sólido cristalino regular, observaremos que realiza vibraciones en torno a su posición de equilibrio en la red, y rara vez se intercambian dos sitios vecinos. Por contra, una partícula en un líquido estándar se aleja de cualquier punto fijo a un ritmo aproximadamente constante. Si descendemos paulatinamente la temperatura, el movimiento de las partículas de este fluido se divide en un modo rápido vibra-

cional (de jaula) de amplitud comparable a la separación entre partículas, inmerso dentro de un movimiento difusivo de conjunto mucho más lento. Si la temperatura desciende lo suficiente, el movimiento vibracional se mantiene prácticamente inalterado, mientras que el tiempo promedio para la difusión de una partícula se incrementa dramáticamente. Este comportamiento tiene su reflejo en cualquier observable, como la polarización o la densidad, que fluctuarán igualmente en dos escalas de tiempo bien diferenciadas. Si la reducción en la temperatura es lo suficientemente súbita, el sistema evoluciona gradualmente a una situación de reajustes estructurales muy lentos. En el caso de los vidrios, el tiempo necesario para alcanzar el estado de equilibrio puede ser del orden de la edad del Universo. Las enormes diferencias entre las escalas de relajación y medida es lo que imposibilita el estudio de estos sistemas a través de la física estadística tradicional. Como se ha comentado más de una vez en esta memoria, ni siquiera el concepto de temperatura está bien definido en un vidrio. Las diferentes escalas temporales internas, propias de modos rápidos y lentos, sugieren la existencia de más de una temperatura en sistemas vítreos.

Intentemos medir la temperatura de un vidrio. Consideremos el caso más sencillo de termómetro: un oscilador armónico de frecuencia ω acoplado a uno de los componentes del sistema. En equilibrio, el teorema de equipartición de la energía nos dice que, en promedio, la energía cinética del oscilador es igual a $k_{\mathrm{B}}T/2$. Por ello, es suficiente promediar en un tiempo largo el valor de dicha energía para obtener T. La condición de equilibrio nos garantiza que la medida de T es independiente de la frecuencia ω.

Si acoplamos el termómetro a un observable microscópico X, garantizando que perturba al sistema lo mínimo posible, el teorema de fluctuación-disipación permite determinar T de manera sencilla (Kurchan, 2005; Chandler, 1987). Si tenemos un sistema en el que conviven varias escalas temporales, como en el caso de los vidrios, el FDT no es aplicable de manera directa. Para esta situación, supongamos que acoplamos varios termómetros a nuestro observable X, cada uno de frecuencia ω_i distinta. Los termómetros no medirán necesariamente la misma temperatura. Los

de frecuencia más alta acabarán equilibrándose en la escala de tiempo de medida, por lo que devolverán una medida de la temperatura igual a T. Los de frecuencia más baja no alcanzarán el equilibrio en la escala temporal de medición, por lo que ofrecerán un valor de la temperatura mayor, que llamaremos temperatura efectiva. En principio podría haber infinitas temperaturas en un sistema vítreo, pero a temperaturas de experimentación lo suficientemente bajas tenemos dos escalas temporales bien diferenciadas, que dan lugar a la existencia de las dos temperaturas citadas, T y T_{ef}. La segunda es siempre mayor que la primera, y tiende a aquélla conforme el sistema se aproxima al equilibrio.

Los primeros estudios teóricos sobre la existencia de temperatura efectiva se realizaron en el campo de vidrios de espín por Sompolinsky y Zippelius (1982). Estudios más modernos (Cugliandolo *et al.*, 1997; Garriga y Ritort, 2005) han mostrado de manera directa la existencia de estas dos temperaturas, que parece ser una característica común a los sistemas vítreos a muy bajas temperaturas. En los vidrios de Coulomb los grados de libertad rápidos deben estar localmente equilibrados a T. Dado que hemos observado, a raíz de nuestras simulaciones, que la ocupación de sitios está gobernada por T_{ef}, también esperamos la coexistencia de dos temperaturas características en nuestros sistemas. En la sección 4.5 analizaremos la extensión del teorema de fluctuación-disipación fuera del equilibrio para el caso de los vidrios de Coulomb. Hallaremos un nuevo valor de T_{ef}, y mostraremos su compatibilidad con la hallada mediante la probabilidad de ocupación de sitios y la función de distribución de excitaciones.

4.4.1. Dependencia temporal de la temperatura efectiva

Hemos desarrollado un argumento para la dependencia temporal de la T_{ef} en los vidrios de Coulomb (Somoza *et al.*, 2008). El comportamiento logarítmico en el proceso de relajación asegura que los sitios ocupados con energías positivas no pueden encontrar huecos con energía negativa a distancias más cortas que $r_t = (\xi/2)\ln(\nu_0 t)$. Mediante un argumento similar al empleado para obtener la forma del *gap* de Coulomb, esperamos que esta distancia electrón-hueco sea proporcional

a la distancia típica entre electrones con energías positivas. Por lo tanto la función $n(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})$ satisface la relación

$$\int_0^\infty n(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})\mathrm{d}(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}) \leq \frac{1}{r_t^2}. \tag{4.5}$$

Como se puede observar en la figura 4.5, cerca del nivel de Fermi $g(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})$ es aproximadamente constante en el rango $\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}} = T_{\mathrm{ef}}$, por lo que la integral previa es proporcional a $g_0 T_{\mathrm{ef}}$. Suponemos que $n(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})$ está cerca del máximo valor permitido por la ecuación (4.5), dado que los saltos de electrones, excepto los de distancia muy corta, cambian significativamente el valor de las energías de sitio, debido al carácter de largo alcance de la interacción. En consecuencia, tanto T_{ef} como g_0 decrecen como

$$g_0 \approx T_{\mathrm{ef}} \propto \frac{1}{r_t} = \frac{2}{\xi \ln(\nu_0 t)}. \tag{4.6}$$

Este comportamiento se satisface de manera bastante aproximada en nuestras simulaciones numéricas. En la figura 4.11 representamos T_{ef} en función de $1/\log t$ para los tamaños $N = 500$, 750, 1000 y 2000, a $T = 0{,}001$. Para evitar problemas con la elección del nivel de Fermi centramos el análisis en los datos de T_{ef} calculados a partir de las excitaciones largas. Notamos que, incluso a tiempos macroscópicos, T_{ef} es, al menos, un orden de magnitud mayor que T. Asimismo, se advierte un buen comportamiento lineal, de acuerdo con nuestras previsiones teóricas. La dependencia de T_{ef} con el tamaño de las muestras es sistemática. Las cuatro curvas presentadas son aproximadamente paralelas, desplazadas en una cantidad proporcional a $1/L$, donde L es la dimensión lateral de las muestras, igual a $\sqrt{N}$. En la gráfica 4.12 representamos la inversa del corte r_{c} de las líneas de ajuste con el eje horizontal, en función de $1/L$. Estos datos se ajustan muy bien a una línea recta que pasa por el origen, con una pendiente α del orden de la unidad. Por ello

$$T_{\mathrm{ef}} \propto \frac{1}{r_t} - \frac{\alpha}{L}. \tag{4.7}$$

En todas las figuras en las que hemos presentado los valores de T_{ef} correspondientes a la ocupación de sitios, hemos seleccionado la energía de Fermi como la

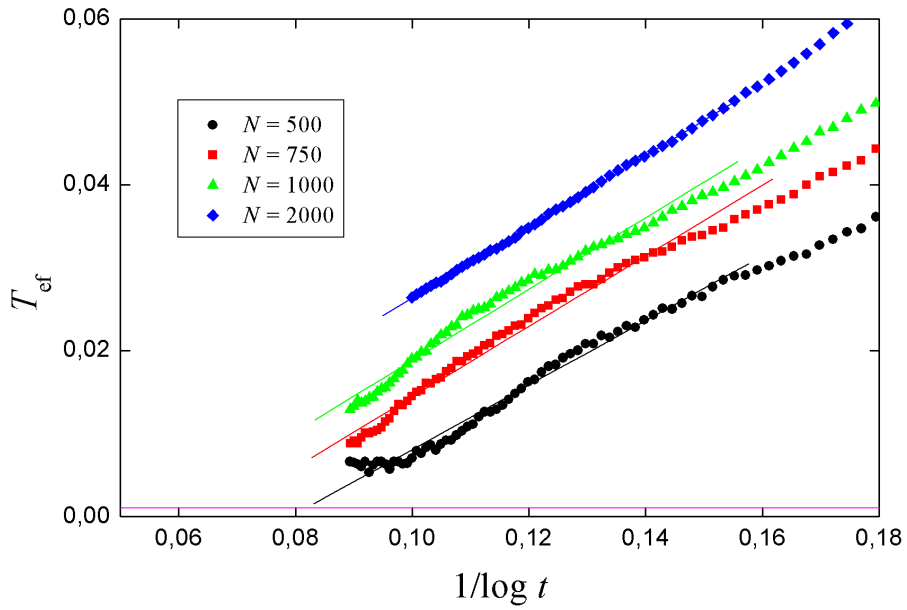

Figura 4.11: Representación de T_{ef} en función de $1/\log t$ para los tamaños $N = 500$, 750, 1000 y 2000. La línea horizontal corresponde a la temperatura real $T = 0{,}001$.

semisuma de las energías más alta de un sitio ocupado y más baja de uno desocupado, correspondientes al estado fundamental. No obstante, podemos seleccionar otras definiciones alternativas. Se puede escoger el nivel de Fermi como cero, o como la semisuma de las energías más alta de un sitio ocupado y más alta de uno desocupado, pero referidas ahora a cada instante de tiempo. Las tres definiciones deberían coincidir en el límite de tamaño infinito.

Hemos estudiado la influencia del tamaño para el cálculo de T_{ef}, y se observa que en los tamaños considerados en nuestras simulaciones los criterios escogidos para la selección del nivel de Fermi no convergen. Para ello, hemos aplicado el cálculo de la temperatura efectiva al caso de equilibrio, mediante el empleo de las configuraciones de más baja energía. El procedimiento consiste en construir la DFD en equilibrio, y después integrar numéricamente la cola de dicha distribución. A partir de la integral numérica se puede determinar el valor de T_{ef} a través de la ecuación (4.4). En teoría, los cálculos deberían ofrecer valores muy cercanos a T

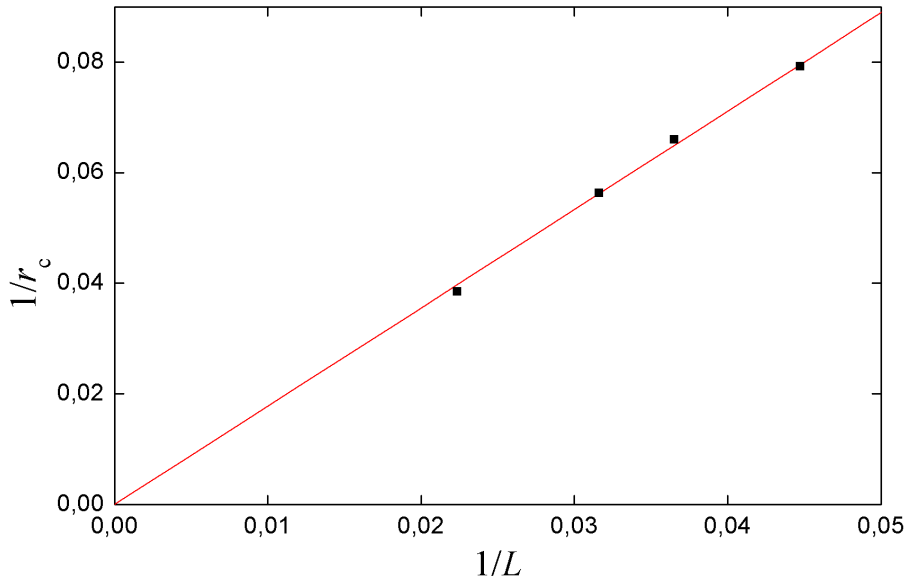

Figura 4.12: Representación de $1/r_c$ en función de $1/L$. La dependencia de ambas magnitudes es, con muy buen acuerdo, lineal.

para todos los datos. Aunque este estudio está relacionado con las propiedades de equilibrio, se ha incluido en este capítulo porque es en los procesos de relajación donde hemos analizado en profundidad el efecto de las diferentes elecciones del nivel de Fermi. En la gráfica 4.13 representamos el cálculo de T_{ef} en función de $1/L$ para los tres criterios señalados, a $T = 0{,}01$. La línea horizontal representa el valor de T. De todos los criterios seleccionados, el asociado al nivel fundamental es el más consistente, pues la dispersión de los datos es menor y el ajuste a la DFD en todos los casos es más cercano al teórico, según hemos comprobado. La selección de la energía de Fermi como cero resulta un inconveniente, pues los sistemas que consideramos son aún de tamaño pequeño, lejos del límite macroscópico. El criterio mediante las energías de sitio a cada tiempo de relajación es el que presenta un peor comportamiento, dado que los datos quedan lejos de una convergencia hacia el valor de T conforme aumenta el tamaño, según se desprende de la gráfica 4.13. Es por ello que la mayoría de nuestras simulaciones incluye el criterio asociado al

nivel fundamental.

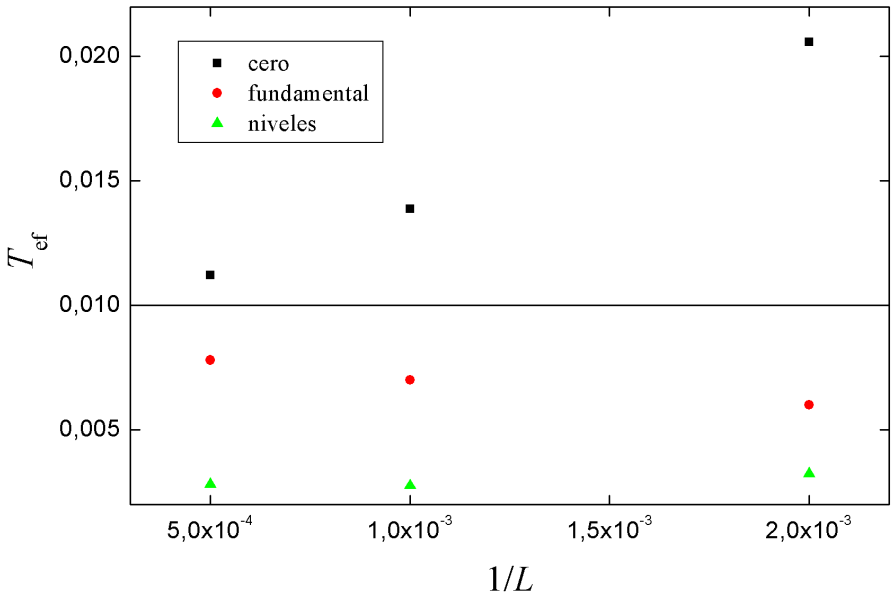

Figura 4.13: T_{ef} en función de $1/L$ en equilibrio para tres distintas elecciones del nivel de Fermi. Los datos que mejor se ajustan a las previsiones teóricas corresponden a la elección como semisuma de la última energía de sitio ocupada y la primera vacía, correspondientes al estado fundamental (círculos).

4.5. Teorema de fluctuación-disipación

La existencia de una temperatura efectiva en vidrios fue propuesta a principios de la década de 1980 por Sompolinsky y Zippelius (1982) en el contexto de vidrios de espín. Su estudio teórico reflejaba por primera vez la violación del teorema de fluctuación-disipación por los sistemas vítreos. Con el paso de los años, la extensión del teorema de fluctuación-disipación a la dinámica del no equilibrio fue un objetivo principal en el estudio de estos materiales. Trabajos relativamente recientes de Cugliandolo y colaboradores (1997) y otro más próximo de Garriga y Ritort (2005) han logrado extender de manera teórica dicho teorema para caracterizar la

termodinámica de los vidrios de espín en los procesos de relajación y en estado estacionario. La extensión a los vidrios de Coulomb es inmediata, en tanto en cuanto el modelo es mapeable a uno de vidrios de espín de largo alcance con intercambio de espines. La generalización del FDT nos servirá para probar la consistencia en el cálculo de $T_{\rm ef}$ obtenida a través de la probabilidad de ocupación y las excitaciones largas, respectivamente.

El teorema de fluctuación-disipación cuantifica la equivalencia de las fluctuaciones espontáneas de un sistema en equilibrio con la evolución a dicho estado cuando el sistema es desplazado levemente de él. Es necesario aplicar una perturbación por medio de un campo externo, tal que el sistema se encuentre dentro del rango de respuesta lineal, lo que implica que la función respuesta del sistema no dependa del campo. Supongamos que un sistema típico se puede modelar a través de un hamiltoniano H, que perturbamos mediante la aplicación de un campo externo f. El cambio en el hamiltoniano viene dado por

$$\Delta H = -fX, \tag{4.8}$$

donde X representa nuestro observable, variable conjugada de f, de modo que el producto de ambos tiene dimensiones de energía. El régimen de respuesta lineal implica que

$$\langle X(t)\rangle = X_0 + \int_{-\infty}^{t} R(t,t')f(t')\mathrm{d}t'. \tag{4.9}$$

Aquí, $X(t)$ es la respuesta total del sistema, que en la expresión anterior está promediada para diferentes muestras del sistema considerado. X_0 es el valor de X en equilibrio. La función $R(t,t') = R(t-t')$, llamada susceptibilidad, es independiente de f en este régimen. $\langle X(t)\rangle$ depende de todos los instantes anteriores a t. Si la aplicación del campo es instantánea se cumple que $f(t') = f\delta(t-t')$, de donde se deduce que (Chandler, 1987)

$$R(t-t') = -\beta\frac{\partial C(t-t')}{\partial t}. \tag{4.10}$$

La variable β es igual a $1/k_{\rm B}T$. $C(t-t')$ es la función de correlación temporal de la variable X, que viene dada, en virtud de la ecuación (1.18), por

$$C(t-t_0) = \langle X(t)X(t_0)\rangle - \langle X(t)\rangle\langle X(t_0)\rangle, \tag{4.11}$$

donde t_0 es el tiempo a partir del cual se mide la correlación. Si sustituimos la ecuación (4.10) en la (4.9) y suponemos que el campo es una función escalón aplicada en t tenemos que

$$\langle \Delta X(t) \rangle = \langle X(t) \rangle - X_0 = -\beta f C(t). \tag{4.12}$$

Bajo las premisas anteriores, se obtiene una sencilla relación entre la respuesta dinámica del sistema y la correlación en equilibrio. La representación de $\langle \Delta X(t) \rangle$ frente a $C(t)$ es una línea recta de pendiente $-\beta f$, a partir de la cual resulta trivial determinar el valor de T.

Es posible generalizar el teorema de fluctuación-disipación aún cuando el sistema se encuentra fuera del equilibrio. Las condiciones necesarias son que el sistema se encuentre en un régimen caracterizado por pequeños flujos termodinámicos y que la aplicación del campo f desplace lo mínimo posible esta situación. En analogía con la expresión (4.9) obtenemos

$$\langle \Delta X(t, t_{\rm w}) \rangle = \langle X(t, t_{\rm w}) \rangle - \langle X_0(t, t_{\rm w}) \rangle = \int_{-\infty}^{t_{\rm w}} R(t, t') f(t') {\rm dt}'. \tag{4.13}$$

$\langle X_0(t, t_{\rm w}) \rangle$ es el equivalente a X_0 de la ecuación 4.12, y se corresponde con los valores de la variable X en ausencia de campo externo f. $\langle X(t, t_{\rm w}) \rangle$ representa el valor del observable en presencia del campo. $t_{\rm w}$ es el tiempo de espera del sistema antes de aplicar la perturbación externa. La función susceptibilidad depende ahora explícitamente de los tiempos t y t'. En la subsección 1.3.3 mostramos las generalidades sobre el estudio teórico de Cugliandolo *et al.* (1997), acerca de la extensión del teorema de fluctuación-disipación fuera del equilibrio para sistemas en relajación y en estado estacionario. La información más relevante del problema puede obtenerse de su representación gráfica de $\langle \Delta X(t, t_{\rm w}) \rangle$ frente a $C(t, t_{\rm w})$, tal y como se presentó la figura 1.1. En esta sección, hemos cambiado el nombre de la función respuesta total por comodidad. La desviación del comportamiento ideal se traduce en la existencia de dos pendientes bien diferenciadas, proporcionales a $-1/T$ y $-1/T_{\rm ef}$, respectivamente.

En nuestras simulaciones, escogemos la perturbación del hamiltoniano H de la

siguiente manera

$$\Delta H = -\sum_i f n_i \phi_i' = -fX, \tag{4.14}$$

donde ϕ_i' es un nuevo potencial de sitio aleatorio, totalmente descorrelacionado de las variables n_i. La magnitud del campo externo es f. Los datos presentados en este capítulo se refieren únicamente al caso de relajación. En la subsección 5.3.1 se presentarán los datos para sistemas que han alcanzado el estado estacionario mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, $\mathcal{E}$. En todos los casos hemos considerado que el potencial de desorden aleatorio de las muestras, ϕ_i, es estrictamente cero, y el desorden de las muestras es únicamente posicional. Los resultados que mostramos están en consonancia con los obtenidos por Grempel (2004).

Para obtener una extensión del teorema de fluctuación-disipación debemos llevar a cabo dos simulaciones distintas para el mismo sistema. En ambas se ha empleado el algoritmo de Tsigankov *et al.* (2003). Primeramente tratamos con el caso $f = 0$ y medimos la correlación electrónica asociada a la variable X como función de dos tiempos, a partir de t_w. Si tenemos en cuenta la ecuación 4.11, esta función viene dada en nuestro caso por

$$C(t, t_\mathrm{w}) = \left\langle \sum_i n_i(t)\phi_i' \sum_j n_j(t_\mathrm{w})\phi_j' \right\rangle - \left\langle \sum_i n_i(t)\phi_i' \right\rangle \left\langle \sum_j n_j(t_\mathrm{w})\phi_j' \right\rangle. \tag{4.15}$$

Dado que los ϕ_i' están descorrelacionados de las variables n_i, pueden extraerse de los promedios en la expresión anterior. Teniendo en cuenta que $\langle \phi_i' \rangle = 0$, y que $\langle (\phi_i')^2 \rangle = W^2/12$ en virtud de la expresión del momento de inercia de una barra unidimensional extendida de $-W/2$ a $W/2$, la expresión para la correlación se reduce a

$$C(t, t_\mathrm{w}) = \frac{W^2}{12} \left\langle \sum_i n_i(t) n_i(t_\mathrm{w}) \right\rangle. \tag{4.16}$$

La variable W representa la amplitud del desorden diagonal, tal y como se definió en el capítulo 1. Por otro lado, debemos realizar las simulaciones para el caso $f \neq 0$ y medir la respuesta total del sistema a la perturbación aplicada, $\langle X(t, t_\mathrm{w}) \rangle$, una vez se ha conectado el campo, suponemos que de manera inmediata, en t_w. Nuestras gráficas se basan en la representación de $\langle \Delta X(t, t_\mathrm{w}) \rangle$ frente a $C(t, t_\mathrm{w})$ divididas por

el valor de la correlación C_0, correspondiente al instante de conexión del campo. Es necesario ser cuidadoso en la aplicación del campo externo f, cuya magnitud no debe ser muy grande, para mantener siempre el régimen de respuesta lineal, ni muy pequeño, para obtener una estadística razonable. Hemos comentado que, a partir de los datos de la figura 1.1, podemos observar dos regímenes lineales diferenciados, de pendientes proporcionales a $-1/T$ y $-1/T_{\rm ef}$. La zona próxima al valor máximo de la correlación se corresponde con los grados de libertad rápidos, equilibrados a T. Es esta información la que usaremos para determinar el rango óptimo de f dentro del régimen lineal, a partir de nuestros datos. Hemos encontrado que los valores de f mayores que 0,008 se desvían por encima de la recta de pendiente proporcional a $1/T$, en el rango de correlaciones altas. Este hecho indica un comportamiento no lineal del sistema. Los valores de f mucho menores que 0,008 necesitan demasiada estadística para poder ofrecer resultados razonables. Es por ello que se ha escogido como valor adecuado $f = 0{,}008$, cantidad que se mantiene válida para tamaños más grandes.

En estas circunstancias, podemos representar la magnitud $\langle \Delta X(t, t_{\rm w})\rangle / C_0$, dividida por βf, frente a $C(t, t_{\rm w})/C_0$, para varios valores de $t_{\rm w}$. De este modo, la recta asociada al FDT en equilibrio, que utilizaremos como guía, tiene pendiente -1. En la figura 4.14 representamos las variables anteriores para un sistema de tamaño 500 a $T = 0{,}02$ y tres valores distintos de $t_{\rm w}$. La línea continua recta representa el FDT en equilibrio. A partir de las curvas resulta complicado extraer de manera clara una pendiente que se desvíe del comportamiento lineal, a la cual asignar un valor $-T/T_{\rm ef}$, dado que el sistema se encuentra en estado de relajación continua. Sin embargo, la información contenida en la gráfica puede confirmar la consistencia del cálculo de $T_{\rm ef}$ mediante otros métodos. En concreto, comparamos el valor obtenido a partir de la ocupación de sitios. La comparación de ambos cálculos sólo tiene sentido en un entorno de $t = t_{\rm w}$. A tiempos mucho más largos los estados respectivos son lo suficientemente distintos como para obtener medidas de $T_{\rm ef}$ muy diferentes, y a tiempos menores tratamos con modos del sistema que están casi relajados. El tiempo es la variable paramétrica en la gráfica 4.14, por lo que hemos

señalado mediante flechas verticales las abscisas correspondientes a $C(t_w, t_w)/C_0$ en cada caso. Las líneas punteadas representan rectas de pendiente $-T/T_{ef}$, de valores calculados a través de la ocupación de sitios a tiempo t_w. Como puede observarse para cada curva, en un tramo recto centrado en t_w, los valores de la pendiente y por tanto de T_{ef} son totalmente compatibles.

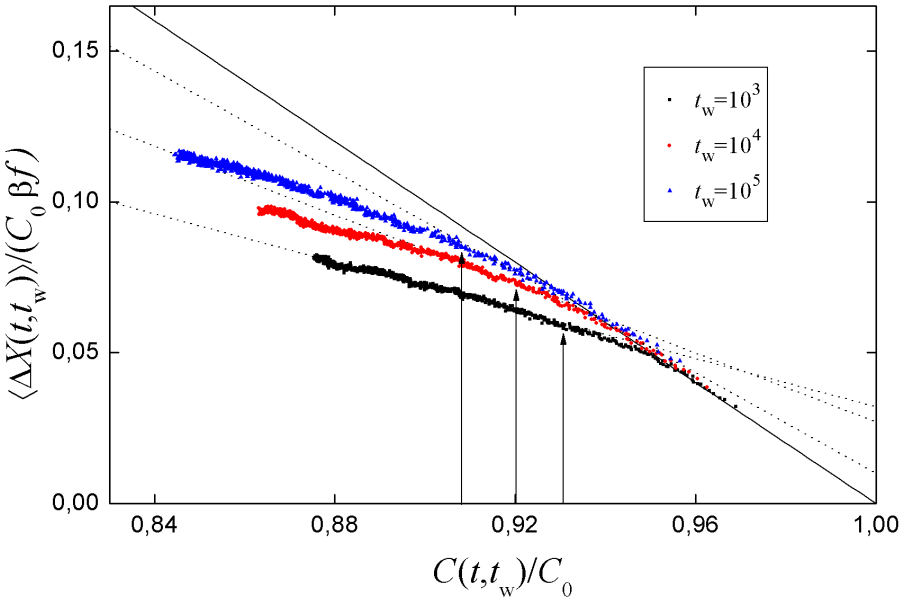

Figura 4.14: Respuesta total frente a la función de correlación electrónica normalizadas, en un sistema de tamaño 500 para los tiempos $t_w = 10^3$ (cuadrados), 10^4 (círculos) y 10^5 (triángulos). La simulación se extiende hasta un tiempo total $t = 10\,t_w$. Las líneas discontinuas poseen una pendiente igual a $-T/T_{ef}$, calculada a partir de la ocupación de sitios. Sus valores son $-1/0{,}050$, $-1/0{,}035$ y $-1/0{,}024$, respectivamente.

Para sistemas en relajación resulta, pues, difícil extraer una medida precisa de T_{ef} a través de este método, debido a que el sistema no se encuentra en una situación estacionaria. Por añadidura, la función respuesta total del sistema está sujeta a mucho ruido. Sin embargo, el estudio del teorema de fluctuación-disipación fuera del equilibrio constituye una buena herramienta para corroborar la consistencia de los cálculos. En el capítulo 5 mostraremos los resultados para sistemas en estado

estacionario, caso en el que sí poseen dos pendientes bien diferenciadas, a partir de las cuales se pueden determinar los valores de T y T_{ef} de manera más clara.

Capítulo 5

Conductividad

Este capítulo está dedicado al estudio numérico de la conductividad a muy bajas temperaturas en los vidrios de Coulomb. Como complemento, se analizará también el caso sin interacción. Nos centraremos en el régimen de conductividad de rango variable (*variable range hopping*, VRH). La conductividad en este régimen se ha estudiado ampliamente de manera experimental (Massey y Lee, 2000; Roy *et al.*, 2002), pero la conciliación entre teoría y experimentos sigue generando controversia. La importancia del régimen de VRH gana enteros día a día, dado que una gran gama de fenómenos de transporte a muy bajas temperaturas está dominada por él. Entre ellos, podemos citar el importante fenómeno de la conductividad eléctrica en las cadenas de ADN, que se presenta como una herramienta esperanzadora para la detección de posibles mutaciones. En los estudios teóricos asociados (Yu y Song, 2001), se considera la cadena de ADN como un sistema desordenado interactuante unidimensional. A través de este modelo se puede explicar la dependencia con la temperatura de la conductividad observada en el λ-ADN (Yu y Song, 2001), por ejemplo. Entre las aplicaciones más interesantes se encuentran los polímeros conductores empleados en las películas CURIX de rayos X (AGFA, 2010), donde un polímero conductor en el régimen de VRH mantiene la película limpia, repeliendo el polvo y la suciedad.

En primer lugar repasaremos brevemente la dependencia de la conductividad en función de la temperatura en vidrios de Coulomb, y presentaremos dos herramientas

útiles para su cálculo: la red de resistencias de Miller-Abrahams y la teoría de percolación. La región de VRH constituye el foco de nuestras simulaciones numéricas. Dentro de ella, analizaremos tanto el dominio del régimen lineal como el del no lineal. El primero de ellos se ha estudiado ampliamente durante años, y ha dado lugar a las bien conocidas leyes de Mott, para sistemas no interactuantes, y de Efros-Shklovskii (ES), para sistemas con interacción, que se introdujeron en las ecuaciones (1.21) y (1.22), respectivamente. Las simulaciones numéricas se centran casi con exclusividad en el caso 2D y obtienen, por lo general, valores de los parámetros T_{M} y T_0, introducidos en las ecuaciones (1.21) y (1.22), compatibles con la teoría. En cambio, los experimentos encuentran sendos valores casi un orden de magnitud menores, en los casos en los que es posible determinarlos. A partir de nuestros cálculos comprobaremos, en primer lugar, que la conductividad sigue las leyes de Mott y ES dentro del régimen lineal, y hallaremos los valores para los parámetros T_{M} y T_0. Nuestros resultados ofrecen un valor de T_{M} casi el doble que el determinado por Shklovskii y Efros de manera teórica (Shklovskii y Efros, 1984). Por su parte, el valor de T_0 es, aproximadamente, un 20 % mayor que el obtenido por Nguyen (ver referencia en Levin *et al.* (1987)). Para terminar el análisis del régimen lineal, estudiaremos la relajación hacia el equilibrio de la conductividad en función del tiempo.

Por otro lado, tal y como se argumentó en el capítulo 1, el estudio referente al régimen no lineal constituye un campo abierto, de modo que un gran peso de nuestro trabajo se ha dedicado a este último fenómeno. Encontramos que la presencia del régimen no lineal lleva asociada la existencia de una nueva temperatura efectiva, T_{ef}. Al igual que en las simulaciones de relajación, es posible determinar su valor a través de la probabilidad de ocupación de sitios, la densidad de excitaciones y mediante la extensión del teorema de fluctuación-disipación (FDT). Para sistemas que se encuentran en estado estacionario, el tercer método resulta más efectivo que para sistemas en relajación, como veremos. Todo ello nos llevará a modelar la conductividad en este régimen mediante el empleo de T_{ef}. Por último, analizaremos el intercambio energético entre la muestra y el baño térmico en el régimen no lineal. Encontramos que la potencia absorbida por el sistema es una función que depende

de T y $T_{\rm ef}$, y proponemos una expresión que funciona mejor que la que se suele emplear. A través de dicha expresión, el modelo de electrones calientes (*hot electron model*) representa relativamente bien el comportamiento de σ en función de $T_{\rm ef}$ dentro del régimen no lineal.

Nuestros datos se han obtenido, mayoritariamente, a partir de simulaciones de Monte Carlo en sistemas bidimensionales. Solamente en el estudio de la ley de ES se han realizado cálculos tanto en dos como en tres dimensiones. El algoritmo empleado en todas las simulaciones ha sido el de Tsigankov *et al.* (2003). El código de los programas ha sido convenientemente paralelizado para el empleo de MPI (*Message Passing Interface*). Los tiempos totales de simulación que se han alcanzado son variables y dependen del tipo de simulación efectuada. Para el caso de la relajación de la conductividad se ha llegado hasta 10^6 pasos de Monte Carlo, que constituye el valor máximo que hemos considerado. En los cálculos de la conductividad en función de la temperatura, tanto en el régimen lineal como fuera de él, el tiempo de simulación ha de ser suficiente para alcanzar un régimen estacionario.

Las unidades empleadas son las mismas que las descritas al comienzo del capítulo 3. Las muestras se escogen nuevamente cuadradas, de dimensión lateral L, con un número de sitios variable entre 500 y 8000. La configuración inicial de las muestras se ha escogido siempre aleatoria. El modelo empleado para simular la conductividad se basa en la aplicación de un campo eléctrico en una dirección fija, en nuestro caso la dirección horizontal $-\hat{u}_x$. El producto de las cantidades $\mathcal{E}x_i$, donde x_i es la componente horizontal del vector de posición de la impureza i-ésima y $\mathcal{E}$ es el módulo del campo eléctrico aplicado, tiene dimensiones de energía. Con todo esto, el hamiltoniano que describe al sistema es

$$H = \sum_i \phi_i n_i + \sum_{i<j} \frac{(n_i - K)(n_j - K)}{r_{ij}} + \sum_i \mathcal{E} x_i. \tag{5.1}$$

El significado de las variables se introdujo convenientemente en la sección 1.3. Como en las simulaciones previas, hemos implementado condiciones de contorno periódicas. La magnitud relevante en el cálculo de la conductividad es el centro de masas de los electrones, que calculamos en nuestras simulaciones. A partir del desplazamiento

por unidad de tiempo de dicha magnitud determinaremos el valor de σ.

5.1. Conductividad en vidrios de Coulomb

Una manifestación importante del *gap* de Coulomb es la dependencia particular de la conductividad con la temperatura, como ya vimos en la sección 1.4. Nuestro régimen de principal interés es el de VRH, al que dedicaremos el grueso de las simulaciones numéricas del capítulo, como hemos dicho. Su dominio se corresponde con la región E de la figura 1.2. Conviene recordar que la conductividad en este régimen es de tipo activado entre impurezas que se encuentran alejadas espacialmente, donde la distancia típica de salto disminuye conforme aumenta la temperatura. En las secciones siguientes se analizará la conductividad dentro del régimen lineal para sistemas con y sin interacción, pero antes discutiremos dos herramientas útiles para el estudio de la conductividad: la red de resistencias de Miller-Abrahams y la teoría de percolación.

5.1.1. Red de resistencias de Miller-Abrahams

Un cálculo muy importante en sistemas que se encuentran en el régimen de conductividad por saltos corresponde a la probabilidad por unidad de tiempo de que se produzca una transición electrónica entre dos impurezas. Esta probabilidad es la base que utilizamos para establecer un procedimiento dinámico en nuestras simulaciones, y su expresión se introdujo en las ecuaciones (2.15) y (2.16). Como siempre, suponemos que la posición del electrón coincide con la de la impureza y que no puede haber más de un electrón por cada una de ellas, debido a la gran repulsión electrónica. Por esto, el análisis se reduce a calcular la probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón efectúe un salto del sitio ocupado i al j, que suponemos desocupado. Para reproducir la idea original de Miller y Abrahams consideramos un semiconductor compensado en el régimen de conductividad por saltos correspondiente a la región D o E de la figura 1.2. La compensación crea partículas cargadas con diferentes energías de sitio debido a la variación de los potenciales lo-

cales, producidos por el resto de cargas. Suponemos que el material tiene una baja concentración de dopantes, lo que se traduce en un pequeño solapamiento de las funciones de onda de sitios vecinos. En presencia de compensación, los aceptores son capaces de captar electrones, dejando donadores neutros y donadores ionizados. Esto es equivalente a afirmar que tenemos electrones y huecos, según nuestro modelo. Si un donador está lo suficientemente cerca de un donador ionizado, puede efectuarse una transición mediante efecto túnel. En este proceso se crea o se destruye un fonón. Es el llamado *túnel asistido por fonones*. El régimen de conductividad por saltos es el resultado de una larga serie de dichas transiciones.

A través del cálculo de la interacción electrón-fonón (Shklovskii y Efros, 1984) se encuentra que la probabilidad por unidad de tiempo de que se produzca una transición entre los sitios i y j depende exponencialmente de la distancia que los separa, tal y como queda reflejado en las ecuaciones (2.15) y (2.16). Este hecho proviene de calcular las funciones de onda aisladas de los electrones ligados a las impurezas colocadas en un cristal. Si suponemos que el electrón se encuentra suficientemente lejos del núcleo se puede suponer que la interacción entre ambos es electrostática. La solución de la ecuación de Schrödinger para el electrón es de la forma

$$\psi(\vec{r}) = u_{n,0}(\vec{r})F(\vec{r}), \qquad F(\vec{r}) \propto e^{-r/\xi}. \tag{5.2}$$

En esta ecuación, $u_{n,0}$ es una función de Bloch en el fondo de la banda de conducción (k=0) y $F(\vec{r})$ es una función hidrogenoide. ξ es el radio de Bohr efectivo, que se corresponde con la longitud de localización. Si aplicamos la regla de oro de Fermi encontramos que la probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón salte de una impureza a otra depende exponencialmente de la distancia de salto.

Por otro lado, si la transición efectuada aumenta la energía, la probabilidad de salto por unidad de tiempo también depende de la diferencia de energías entre las configuraciones conectadas por dicha transición. Miller y Abrahams supusieron que un electrón solo puede interaccionar con una rama acústica de fonones cuya relación de dispersión es lineal, debido a que las interacciones consideradas constituyen procesos de bajo intercambio energético. Dado que ha de conservarse la energía en el proceso, sólo son válidos los procesos de creación o destrucción de fonones en los que

la energía necesaria es igual a la diferencia de energías de las dos configuraciones involucradas en la transición, ΔE_{ij}. Por ello, la probabilidad por unidad de tiempo es proporcional a la distribución de fonones a la energía ΔE_{ij}, que es precisamente la distribución de Bose-Einstein

$$N(\Delta E_{ij}) = \frac{1}{\exp\left(\Delta E_{ij}/k_{\mathrm{B}}T\right) - 1}. \tag{5.3}$$

Cuando T es lo suficientemente baja, la distribución de Bose-Einstein puede aproximarse por la exponencial $\exp\left(-\Delta E_{ij}/k_{\mathrm{B}}T\right)$, y la probabilidad de salto por unidad de tiempo, en este caso, se reduce a la expresión (2.15), que recordamos a continuación

$$\Gamma_{\beta,\alpha} = \Gamma_{j,i} = \tau_0^{-1} \exp\left(-2r_{ij}/\xi\right) \exp\left(-\Delta E_{ij}/k_{\mathrm{B}}T\right). \tag{5.4}$$

Si la transición se efectúa hacia una configuración de menor energía, la probabilidad por unidad de tiempo es independiente de la temperatura y se reduce únicamente al factor espacial.

Una vez calculada la expresión de $\Gamma_{j,i}$ se puede pensar en calcular la corriente neta entre dos configuraciones conectadas por el salto de un electrón. Analizamos el caso no interactuante, y llamamos I_{ij} a la corriente entre los sitios i y j. Planteada en forma de flujo, su expresión puede escribirse como

$$I_{ij} = e\left\{f(\epsilon_i)\left[1 - f(\epsilon_j)\right]\Gamma_{j,i} - f(\epsilon_j)\left[1 - f(\epsilon_i)\right]\Gamma_{i,j}\right\}, \tag{5.5}$$

donde e es la carga del electrón. En la teoría de Miller y Abrahams $f(\epsilon_i)$ es la distribución de Fermi-Dirac (DFD) a la temperatura T, y corresponde a la probabilidad de encontrar ocupado el sitio i. El factor $1 - f(\epsilon_j)$ indica la probabilidad de que el sitio j se encuentre vacío. En ausencia de un campo eléctrico y en equilibrio, la condición de balance detallado asegura que $I_{ij} = 0$ para cada par de enlaces. Si el sistema se encuentra en el régimen de relajación lenta que describimos en el capítulo 4, por lo general se cumple que $I_{ij} \neq 0$, pero la corriente total del sistema es nula. Con la aplicación de un campo eléctrico $\mathcal{E}$ se produce un desequilibrio entre los enlaces, y las transiciones se realizan preferencialmente en una de las direcciones. En esta situación, el valor de ΔE_{ij} en la expresión (2.15) ha de tener en cuenta la

presencia del campo eléctrico y toma la forma

$$\Delta E_{ij} = \epsilon_j - \epsilon_i + x_i \mathcal{E}. \tag{5.6}$$

Si consideramos que el campo es lo suficientemente pequeño, se puede suponer que se producen correcciones en las energías de sitio del sistema y en los potenciales químicos que entran dentro de las funciones $f(\epsilon_i)$. Llamemos a estas cantidades $\delta\epsilon_i$ y $\delta\mu_i$, respectivamente. En estas circunstancias, a partir de la ecuación (5.5) obtenemos la dependencia

$$I_{ij} \propto \frac{\mathcal{E}}{T}. \tag{5.7}$$

Todo ello llevó a Miller y Abrahams a asociar una resistencia a cada par de sitios del sistema. Si aplicamos un campo $\mathcal{E}$ dentro del régimen lineal, podemos calcular una resistencia R_{ij} para cada par de sitios si tenemos en cuenta que la corriente I_{ij} es directamente proporcional cierta diferencia de potencial. Esta relación de proporcionalidad da lugar a

$$I_{ij} = R_{ij}(U_i - U_j), \tag{5.8}$$

donde $U_i - U_j$ se interpreta como la diferencia de potencial asociada a la transición $i \to j$. Esta cantidad depende del cambio introducido en las energías de sitio, $\delta\epsilon_i$, y en los potenciales químicos, $\delta\mu_i$. La expresión final para R_{ij} (Miller y Abrahams, 1960) es

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp\left(\frac{2r_{ij}}{\xi} + \frac{\epsilon_{ij}}{k_{\mathrm{B}}T}\right). \tag{5.9}$$

Se puede deducir que el factor de energías ϵ_{ij} es de la forma

$$\epsilon_{ij} = \frac{(|\epsilon_i - \epsilon_j| + |\epsilon_i - \mu| + |\epsilon_j - \mu|)}{2}, \tag{5.10}$$

donde μ es el potencial químico de la muestra a la temperatura T. El término R_{ij}^0 es un factor que depende del par de sitios involucrados en la transición, pero resulta una buena aproximación considerarlo como constante, ya que la mayor variabilidad de la expresión se produce en el factor exponencial.

La deducción para el caso con interacción es similar. Para esta situación, la corriente $I_{\alpha\beta}$ entre las configuraciones α y β, conectadas por el salto de un electrón,

es de la forma

$$I_{\alpha\beta} = P_\alpha \Gamma_{\beta,\alpha} - P_\beta \Gamma_{\alpha,\beta}, \tag{5.11}$$

donde P_α es la probabilidad de encontrar al sistema en la configuración α. Dicha probabilidad se corresponde con la distribución de Boltzmann a la energía propia de la configuración.

A partir del cálculo de la red de Miller-Abrahams se puede considerar el sistema como una red de resistencias interconectadas a la cual se puede calcular la conductividad por varios métodos. Uno de los más importantes es el método de percolación.

5.1.2. Percolación

Las primeras aplicaciones de la teoría de Miller y Abrahams consistían en la determinación de conductividades locales. Estos cálculos fallaban porque ciertas resistencias del conjunto tomaban valores mucho menores que el resto, afectando al valor de las magnitudes promediadas. Es por ello que los esfuerzos comenzaron a derivar hacia el cálculo de la conductividad por percolación (Ambegaokar *et al.*, 1971; Pollak, 1972), que se ha investido como la teoría más efectiva para obtener resultados relevantes hasta la fecha. A partir de la ecuación (5.9) podemos definir, por comodidad

$$\zeta_{ij} = \frac{2r_{ij}}{\xi} + \frac{\epsilon_{ij}}{k_\mathrm{B}T}. \tag{5.12}$$

Se puede demostrar que la distribución de estos valores para toda la muestra es aproximadamente uniforme (Pollak y Ortuño, 1985). Esto implica una distribución exponencial de las resistencias asociadas a cada par de sitios. Es posible modelar la conductividad en vidrios de Coulomb como la de una red de resistencias interconectadas donde cada una de ellas toma el valor dado por la ecuación (5.9). El procedimiento base del método de percolación consiste en conectar las resistencias menores que una dada. El cálculo implica encontrar el valor crítico de las ζ_{ij}, que llamaremos ζ_c, para el cual existe una red infinita de sitios interconectados. La resistencia de la muestra estará dominada por los enlaces en los que ζ_{ij} sea cercano

al umbral de percolación. Las resistencias que cumplan $\zeta_{ij} < \zeta_c$ forman parte de lo que llamaremos conjunto crítico. Si consideramos como límite un valor mayor que ζ_c, la conductividad seguirá produciéndose de manera efectiva a través de la red crítica, debido a que la distribución de resistencias es exponencial. Por lo tanto, la conductividad en el sistema se regirá por el valor de las resistencias más grandes dentro del conjunto crítico

$$\sigma \propto \exp(-\zeta_c). \tag{5.13}$$

Es posible pensar en las limitaciones de la teoría de percolación para el cálculo de σ, dado que se espera que en tamaños lo suficientemente grandes se verifique la ley de Ohm. Esto equivale a suponer que surgen nuevos caminos de conducción relevantes como consecuencia del aumento de tamaño del sistema. De manera cualitativa, en dos dimensiones y para un sistema aproximadamente cuadrado, al tener tamaños más grandes se obtiene un camino de percolación mucho más complicado, de naturaleza casi fractal. El precio que se paga por conectar más resistencias en serie se compensa con los nuevos caminos que surgen en paralelo. En estos sistemas se encuentra que la teoría de percolación sigue siendo válida para tamaños grandes. En el caso tridimensional sí se verifica con relativa facilidad la ley de Ohm, donde la resistencia del sistema, R, sigue una ley del tipo

$$R \propto R_l \frac{l^{d-2}}{L^{d-2}}. \tag{5.14}$$

Aquí, R_l es la resistividad de la muestra y l es cierta longitud a partir de la cual el sistema es aproximadamente homogéneo. La dimensión de la muestra es $d = 3$. En el apartado 5.2.2 tendremos presente estas consideraciones para el cálculo de la conductividad en 3D dentro del régimen lineal.

5.2. Conductividad en el régimen lineal

Esta sección está dedicada al estudio de la conductividad por saltos dentro del régimen de VRH cuando la respuesta del sistema ante la aplicación de un campo eléctrico $\mathcal{E}$ es lineal. Nuestras simulaciones numéricas abordan el problema tanto en ausencia como en presencia de interacciones. Comprobaremos que los datos

obtenidos están en concordancia con las leyes de Mott y Efros-Shklovskii en 2D, respectivamente, una vez que hayamos derivado sus expresiones de manera teórica. En tres dimensiones analizaremos únicamente la ley de ES. Para este caso, mediante el estudio de un modelo de resistencias aleatorio, encontramos que es necesario tener en cuenta un factor extra dependiente de la temperatura, de la forma $T^{\nu/2}$, donde ν es cierto exponente que proviene del cálculo de percolación. La representación gráfica de $\sigma T^{1-(\nu/2)}$, en escala logarítmica, frente a $T^{-1/2}$ sustituirá a la estándar de σT, en la misma escala, frente a $T^{-1/2}$ que se suele emplear en sistemas bidimensionales. Con esto, logramos un buen acuerdo con los resultados teóricos. Finalmente, estudiaremos de manera breve la relajación de la conductividad hacia el equilibrio.

5.2.1. Ley de Mott

En primer lugar deduciremos la expresión para la conductividad en el régimen de VRH en ausencia de interacciones. El argumento original fue desarrollado por Mott (1968). En este problema, la densidad de estados de una partícula es constante en todo el rango de energías limitado por la amplitud del desorden, W. Tal y como se ha hecho en toda esta memoria, llamaremos g_0 a dicho valor constante, cuyo valor es $1/W$. Consideremos una franja de energía de anchura ΔE en torno al nivel de Fermi, lo suficientemente estrecha como para considerar que los estados dentro de la banda se encuentran lo suficientemente lejos unos de otros. El número de estados con una diferencia de energías ΔE es

$$N(\Delta E) = 2g_0 \Delta E. \tag{5.15}$$

Por su parte, la separación media entre sitios, r, es de la forma $[N(\Delta E)]^{-1/d}$, donde d es la dimensión del sistema. Si empleamos este resultado en la ecuación anterior podemos hallar una expresión de ΔE en función de r de la forma

$$\Delta E = \frac{K}{r^d}, \tag{5.16}$$

donde $K = b/2g_0$, y b es una constante. A continuación, minimizaremos la expresión de la resistencia entre dos sitios dada por la ecuación (5.9). A tal efecto, diferenciamos R_{ij} con respecto a r. Suponemos que $r_{ij} = r$ y $\epsilon_{ij} = \Delta E$ para cada par

de sitios dentro de la banda de energía considerada. El valor de r que minimiza la expresión, r_{h}, es de la forma

$$r_{\mathrm{h}} = \left(\frac{C}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}. \tag{5.17}$$

Aquí, $C = Kd/(2\alpha)$, donde $\alpha = 1/\xi$, que es la inversa de la longitud de localización.

Si sustituimos el valor de r_{h} de nuevo en la ecuación (5.9) y denominamos R_{VRH} a la expresión que resulta para la resistencia, obtenemos

$$R_{\mathrm{VRH}} \propto \exp\left(\frac{T_{\mathrm{M}}}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}, \tag{5.18}$$

donde hemos hecho $T_{\mathrm{M}}^{1/(d+1)} = 2\alpha[(d+1)/d]C^{1/(d+1)}$. Esta es la resistencia típica en el régimen de VRH no interactuante. Si tenemos en cuenta este resultado, es posible determinar de manera directa la dependencia de σ con T

$$\sigma T^{\gamma_{\mathrm{M}}} \propto \exp\left[-\left(\frac{T_{\mathrm{M}}}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right], \tag{5.19}$$

que es la expresión para la ley de Mott. En ella, γ_{M} es un coeficiente que depende de la dimensión del sistema. En 2D, se puede determinar mediante cálculos de percolación que $\gamma_{\mathrm{M}} = 1$. Este último método resulta óptimo para los cálculos en dicha dimensión. Para el caso en 3D, se puede intuir que $\gamma_{\mathrm{M}} \neq 1$. Mediante la aproximación por un modelo de resistencias aleatorias se puede encontrar que $\gamma_{\mathrm{M}} < 1$ en tres dimensiones, tal y como analizaremos en el caso interactuante. La dependencia de σ con T de la ecuación (5.19) se puede determinar por otros métodos. Por ejemplo, mediante el empleo de las leyes de Kirchhoff, a través de la red de resistencias de Miller-Abrahams.

Si llevamos, por último, el valor de C a la ecuación (5.17) obtenemos la expresión de la distancia típica de salto en función de la temperatura

$$r_{\mathrm{h}} = \frac{d}{2\alpha(d+1)}\left(\frac{T_{\mathrm{M}}}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}. \tag{5.20}$$

El argumento general seguido en esta subsección muestra la dependencia de σ con T, pero a partir de él no podemos hallar el valor de T_{M}. Efros y Shklovskii (1984) determinaron el valor teórico de T_{M}, siguiendo el argumento original de Mott (1968).

Su valor viene dado por

$$T_{\mathrm{M}} = \frac{\beta_{\mathrm{M}}}{\kappa g_0 \xi^{d+1}}, \tag{5.21}$$

donde β_{M} es un coeficiente numérico y κ es la constante dieléctrica del medio. Otros estudios teóricos (Levin *et al.*, 1987) hallaron valores similares para dicha expresión. En dos y tres dimensiones Efros y Shklovskii hallaron un valor numérico de β_{M} igual a 13,8 y 21,2, respectivamente, basándose en los resultados previos de Skal y Shklovskii (1975).

En nuestras simulaciones hemos realizado el cálculo correspondiente a la ley de Mott en dos dimensiones. Por lo general, los cálculos numéricos previos verifican la ley, y proporcionan valores de T_{M} en consonancia con las previsiones teóricas. En una de las simulaciones modernas importantes sobre la materia, Tsigankov y Efros (2002) verificaron la ley de Mott en un modelo de red bidimensional y obtuvieron $\beta_{\mathrm{M}} = 13{,}0$. El cálculo también se realizó para el modelo con interacción, y volveremos a él cuando analicemos la ley de ES en el apartado siguiente.

Nuestros datos se han obtenido mediante el cálculo de la conductividad una vez que se ha alcanzado un régimen estacionario, para varias temperaturas. El procedimiento para determinar σ implica el cálculo del desplazamiento del centro de masas de los electrones por unidad de tiempo, cantidad que es proporcional a la conductividad. Para ello hemos aplicado un campo eléctrico $\mathcal{E}$ que proporcione un valor de σ dentro del régimen lineal. Operacionalmente, tal y como se verá en el apartado 5.3, un rango adecuado para delimitar el régimen lineal es $\mathcal{E} \leq T/20$, que se verificará mediante el cálculo de una temperatura efectiva (T_{ef}) asociada al comportamiento no lineal. Identificaremos el régimen lineal cuando $T_{\mathrm{ef}} \simeq T$. El número de muestras empleadas en nuestros programas varía de 2000 a 10000. Los promedios más grandes corresponden a las situaciones de temperaturas altas y campos eléctricos pequeños, respectivamente.

En la figura 5.1 presentamos los datos asociados a la ley de Mott en dos dimensiones para un sistema de tamaño 2000 con desorden posicional, a diferencia de las simulaciones previas de Tsigankov y Efros (2002), que consideran un modelo de red. En concreto, representamos σT en escala logarítmica frente a $1/T^3$. La

temperatura se encuentra dentro del rango $0{,}04 \leq T \leq 0{,}3$. El error de los datos se calcula a partir de la desviación estándar de la conductividad de las muestras, y es del orden del tamaño del punto. Se observa que la dependencia lineal es buena en todo el rango de T considerado. Para temperaturas mayores se debe producir un cruce a una ley del tipo activado, tal y como se refleja en numerosos estudios experimentales (Ladieu *et al.*, 1996). En nuestros cálculos no hemos simulado un rango de temperaturas que permita observar dicho fenómeno. A partir del ajuste lineal de los datos de la figura 5.1, representado por la línea recta, extraemos un valor $T_{\mathrm{M}} = 45{,}7 \pm 0{,}1$, del cual hallamos $\beta_{\mathrm{M}} = 22{,}9 \pm 0{,}05$, en virtud de la ecuación (5.21). El error determinado es únicamente estadístico. A pesar de que hemos sido cuidadosos en los cálculos, errores sistemáticos como los efectos de tamaño finito o la ausencia de un régimen estacionario puro podrían aumentar el error de la medida obtenida. La presencia de un régimen no lineal también podría afectar a dicho valor.

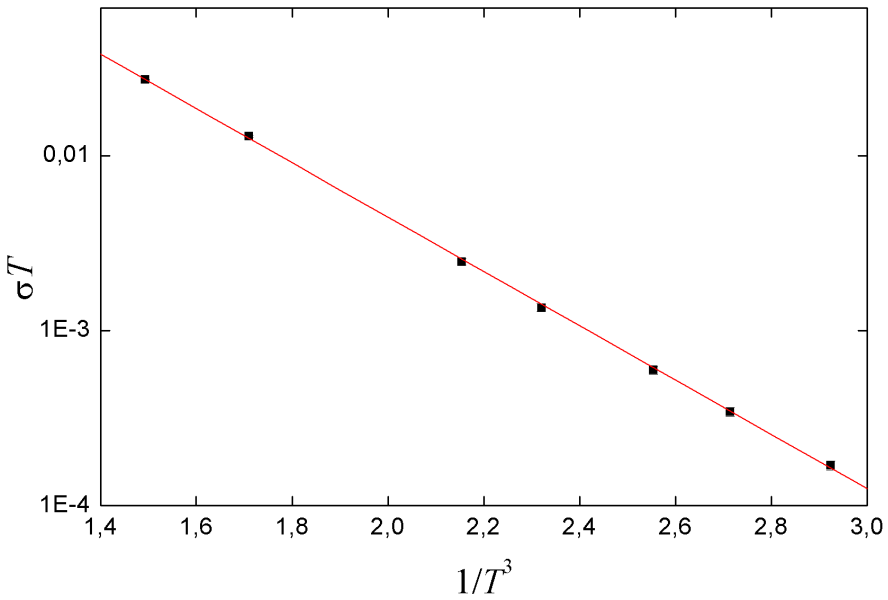

Figura 5.1: Dependencia de la conductividad con la temperatura para un sistema no interactuante de tamaño 2000 en dos dimensiones. La línea recta representa el ajuste de la ley de Mott a los datos, dentro el rango $0{,}04 \leq T \leq 0{,}3$. A partir del valor de la pendiente determinamos que $\beta_{\mathrm{M}} = 22{,}9 \pm 0{,}05$.

Como se puede apreciar, el valor de β_{M} es casi el doble que el calculado por Tsigankov y Efros (2002). Dos comentarios deben hacerse en torno a este punto. El primero es que las pendientes obtenidas por las rectas de ajuste de la ley de Mott son bastante similares en ambas simulaciones. En nuestra situación, el cálculo proporciona un valor $T_{\mathrm{M}}^{1/3} = 3{,}57$, mientras que Tsigankov y Efros obtuvieron $T_{\mathrm{M}}^{1/3} = 3{,}0$ (no podemos determinar el error de este último). La potencia cúbica es la que provoca la discrepancia aparente entre los datos. La precisión en el cálculo de la conductividad es difícil de lograr para la ley de Mott, y se necesita un amplio rango de temperaturas para una buena determinación de las magnitudes de interés. El segundo comentario hace referencia al ajuste de los datos de Tsigankov y Efros. A partir del análisis de su trabajo se puede comprobar que el comportamiento de σT en escala logarítmica frente a $1/T^3$ no es completamente lineal en todo el rango de temperaturas considerado, y se puede apreciar concavidad en la curva. Aun así, el ajuste se realizó con todos los puntos, lo que lleva al valor de $\beta_{\mathrm{M}} = 13{,}0$. Con todos estos argumentos resulta razonable asumir que nuestros datos representan adecuadamente la ley de Mott en dos dimensiones.

Aunque el intervalo de temperaturas que hemos seleccionado abarca más de un orden de magnitud, se ha escogido de manera cuidadosa de acuerdo a las limitaciones de nuestras simulaciones. En la zona de temperaturas altas, la distancia típica de salto ha de ser mayor que la distancia de percolación, para mantener el régimen de VRH. Mediante el análisis de percolación por discos duros, Shklovskii y Efros (1984) encontraron que el diámetro de percolación, que equivale a la distancia de percolación en nuestro problema, es muy cercano a 2. Si usamos la ecuación (5.20) para la distancia de salto típica a $T = 0{,}3$, y empleamos nuestro valor de T_{M} hallado, encontramos que r_{h} es muy próximo a 2. Por esta razón, el valor superior $T = 0{,}3$ puede considerarse como límite. En la zona de temperaturas más bajas debemos garantizar que la distancia típica de salto sea bastante más pequeña que las dimensiones del sistema, en concreto que $L/2$, para evitar efectos de tamaño finito. En nuestro sistema de tamaño 2000 tenemos $L/2 = 22{,}4$. Si aplicamos de nuevo la expresión (5.20) para $T = 0{,}04$ obtenemos $r_{\mathrm{h}} = 3{,}5$, que entra dentro del

rango de operación razonable. No se han calculado datos para temperaturas más bajas, dado que en esas circunstancias no logramos alcanzar el régimen estacionario.

5.2.2. Ley de Efros-Shklovskii

Efros y Shklovskii modificaron el argumento de Mott para el estudio de la conductividad en los sistemas interactuantes (Shklovskii y Efros, 1984). La esencia del cálculo es la misma que en el caso sin interacción. Únicamente hay que tener en cuenta que la DOS es ahora de la forma

$$g(\epsilon) \propto |\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}|^{d-1}, \tag{5.22}$$

tal y como se introdujo en la ecuación (1.14). Si calculamos el número de estados en un entorno ϵ_0 alrededor del nivel de Fermi obtenemos

$$N(\epsilon_0) \propto \int_{-\epsilon_0}^{\epsilon_0} |\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}|^{d-1} \mathrm{d}(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}}) \propto \epsilon_0^d. \tag{5.23}$$

Por analogía con el argumento de Mott, la diferencia de energías, que seguiremos llamando ΔE, es de la forma

$$\Delta E \propto \frac{1}{r}. \tag{5.24}$$

Podemos efectuar los mismos cálculos que en el caso no interactuante, y encontramos que la resistencia típica dentro del régimen de VRH es ahora

$$R_{\mathrm{VRH}} \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{5.25}$$

donde T_0 es, en esta ocasión, el parámetro característico. De este modo, la conductividad satisface una relación de la forma

$$\sigma T^{\gamma} \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right], \tag{5.26}$$

que constituye la expresión para la ley de Efros-Shklovskii, cuyo exponente es independiente de la dimensión. γ es, nuevamente, un parámetro que depende de la dimensión del sistema. En 2D se deduce que $\gamma = 1$, al igual que en la ley de Mott. El caso tridimensional se analizará en el siguiente subapartado, donde obtendremos un valor de $\gamma < 1$.

La distancia típica de salto, r_{h}, es, en este caso, de la forma

$$r_{\mathrm{h}} = \frac{1}{4\alpha}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{5.27}$$

El argumento general aplicado al caso con interacción desprecia las correlaciones entre electrones y el mínimo de la densidad de estados en el nivel de Fermi para temperaturas distintas de cero, por lo que no puede considerarse del todo correcto.

Del mismo modo que en la ley de Mott, el argumento anterior no permite dilucidar de manera directa el valor de T_0. Los cálculos de Efros y Shklovskii (1984) muestran una dependencia del tipo

$$T_0 = \frac{\beta_0 e^2}{\kappa\xi}. \tag{5.28}$$

Asimismo, estos autores determinaron que el valor de β_0 en tres dimensiones era 2,8 (Shklovskii y Efros, 1984). En 2D, Nguyen (ver referencia en Levin *et al.* (1987)) halló un valor de β_0 igual a 6,5.

Al igual que en el apartado anterior, hemos calculado los datos para conductividad en el régimen lineal en dos dimensiones, esta vez para un sistema interactuante. El tamaño es 2000 y el rango de temperaturas considerado, $0{,}05 \leq T \leq 0{,}9$. En la figura 5.2 representamos σT en escala logarítmica frente a $T^{-1/2}$. Los errores se calculan, nuevamente, a través de la desviación estándar de la conductividad de las muestras. La dependencia lineal es buena, salvo en el rango de altas temperaturas. Sin embargo, como argumentaremos a continuación, la ley de ES sólo se cumple para valores de T menores que 0,4, aproximadamente, por lo que el rango de ajuste de los datos corresponde a los valores $0{,}05 \leq T \leq 0{,}3$. A través de dicho ajuste lineal, representado por la línea recta, obtenemos un valor $\beta_0 = 7{,}6 \pm 0{,}03$. Dicho valor difiere en casi un 20 % del predicho por la teoría, y del valor hallado por Tsigankov y Efros (2002) en sus simulaciones numéricas en el modelo de red. No obstante, nuestros datos están en consonancia con los de Voje (2009), que obtiene $\beta_0 = 7{,}3$ para un modelo de red en 2D. Como en el caso sin interacción, el error de β_0 que hemos hallado es únicamente estadístico. Aunque se ha prestado especial cuidado, fenómenos como los efectos de tamaño finito o la ausencia del régimen o bien estacionario, o bien lineal, podrían afectar al error en la medida.

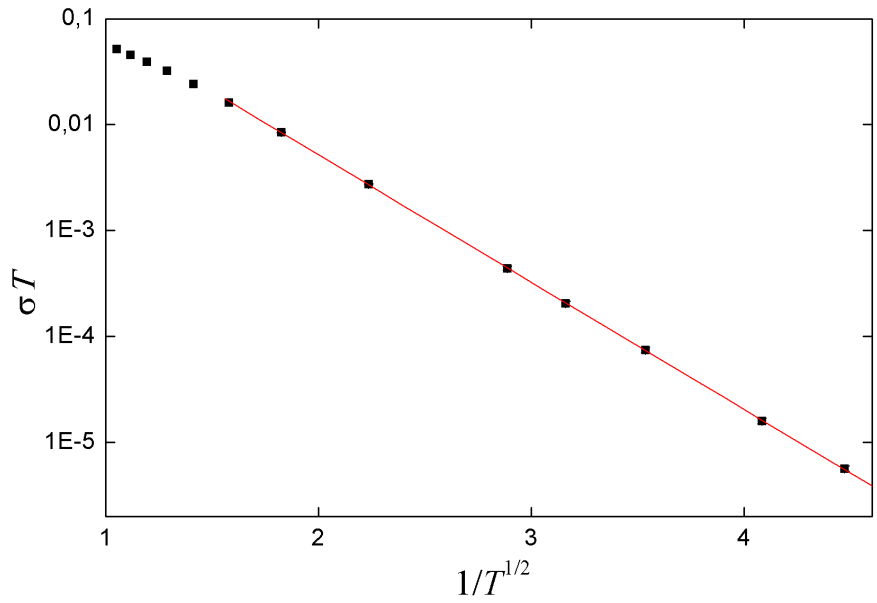

Figura 5.2: Dependencia de la conductividad con la temperatura en el régimen lineal para un sistema interactuante de tamaño 2000 en dos dimensiones. La línea recta representa el ajuste de la ley de ES a los datos, dentro del rango $0{,}05 \leq T \leq 0{,}3$. A partir del valor de la pendiente obtenemos que $\beta_0 = 7{,}6 \pm 0{,}03$.

El rango de temperaturas para el ajuste de la ley teórica también se ha escogido de manera cuidadosa en esta ocasión. A temperaturas mayores de 0,4 hemos comprobado que el *gap* se encuentra lo suficientemente lleno, por lo que la ley de ES comienza a fallar, dado que se apoya en la forma de la DOS a $T = 0$. Además, si tenemos en cuenta los errores calculados para la variable σ, encontramos que el coeficiente de χ^2 del ajuste lineal de los datos de la gráfica 5.2 no varía apreciablemente a partir del valor correspondiente a $T = 0{,}3$. Este es el límite superior en temperaturas que hemos considerado. A la temperatura más baja calculada, $T = 0{,}05$, encontramos que $r_{\mathrm{h}} = 3{,}06$, en virtud de la expresión (5.27). Dicho valor de T constituye un límite inferior muy razonable. A temperaturas más bajas no hemos conseguido alcanzar el régimen estacionario.

Los resultados obtenidos mediante simulación numérica son difíciles de comparar

con los experimentos, tanto para la ley de Mott como para la de ES. En casi todas las situaciones experimentales se puede observar un buen comportamiento lineal del mismo tipo que el mostrado en nuestras gráficas. Sin embargo, a nivel general, la determinación de β_{M} y β_0 no resulta accesible de manera experimental. La razón es que dependen de variables como ξ o g_0, magnitudes que son difíciles de medir en la mayoría de sistemas considerados. En las situaciones en las que es posible determinar sus valores, se produce una evidente discrepancia con las simulaciones. Por lo general, los resultados experimentales revelan unos valores de β_{M} y β_0 menores que los teóricos. Esto puede deberse a la ausencia de transiciones multielectrónicas en el cálculo de la conductividad.

Ley de Efros-Shklovskii en tres dimensiones

Un método adecuado para determinar, en 3D, el prefactor de la forma T^{γ} mostrado en la ecuación (5.26), consiste en considerar al sistema como una red de resistencias aleatorias, tal y como comentamos previamente. Supongamos, a raíz de los cálculos del apartado anterior, que la conductividad está gobernada por resistencias del tipo

$$R_i \propto \exp\left(\frac{a_i}{T}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{5.29}$$

donde $\{a_i\}$ es un cierto conjunto de variables. Podemos considerar que la red de resistencias de nuestro sistema que contribuye a la conductividad está formada por un conjunto de resistencias aleatorias

$$R_i = R_0 \exp\left(\omega x_i\right), \tag{5.30}$$

donde $x_i \in [0,1]$. En esta expresión, ω está relacionado directamente con el factor $1/\sqrt{T}$. Dado que la distribución es exponencial, para valores $\omega \gg 1$ podemos suponer que las resistencias más grandes llevan una corriente despreciable, y se pueden eliminar del conjunto sin que la resistencia total del sistema se vea afectada. Una aproximación a la resistencia total podría obtenerse, como en el caso bidimensional, mediante percolación. Consideramos únicamente las resistencias con $x_i < x_{\mathrm{c}}$, donde x_{c} constituye el umbral de percolación. De este modo habrá un único camino de

conducción y la resistencia total del sistema se podrá aproximar por la mayor de las resistencias en serie que forman el camino, que llamaremos resistencia crítica. Su expresión vendrá dada por

$$R_{\mathrm{c}} = R_0 \exp{(\omega x_{\mathrm{c}})}. \tag{5.31}$$

Esta aproximación falla, dado que para tamaños lo suficientemente grandes debe verificarse la ley de Ohm, y la resistencia del sistema vendrá determinada por la ecuación (5.14).

Para mejorar la aproximación vamos a aumentar el conjunto de resistencias consideradas por encima del umbral de percolación. Esto es, consideramos las resistencias que cumplen $x_i < x_1$, con $x_1 > x_{\mathrm{c}}$. De este modo, el conjunto total formará una red interconectada, donde llamaremos $\lambda(x_1)$ a la longitud típica entre dos conexiones. La resistencia típica de cada rama, $r(x_1)$, será mayor que R_{c}, dado que en la mayor parte de las ramas debe haber resistencias mayores. Para x_1 no muy alejado de x_{c} podemos hacer un desarrollo en serie del tipo

$$r(x_1) = R_{\mathrm{c}}[1 + \alpha_1 (x_1 - x_{\mathrm{c}})^a + \cdots], \tag{5.32}$$

donde a representa un cierto exponente que no depende de ω, aunque sí dependerán R_{c} y el coeficiente del desarrollo α_1. Cuando el tamaño de la muestra es $L \gg \lambda$ la conducción es de carácter óhmico, y el valor de la resistencia del sistema es

$$R(L) = r(x_1) \frac{\lambda(x_1)^{d-2}}{L^{d-2}}. \tag{5.33}$$

Dado que nos encontramos cerca del umbral de percolación podemos considerar que

$$\lambda(x_1) = c(x_1 - x_{\mathrm{c}})^{-\nu}, \tag{5.34}$$

donde c es una constante y ν es cierto exponente que proviene del cálculo de percolación, que es independiente de la red seleccionada. Ahora debemos buscar el valor de x_1 que minimiza la resistencia $R(L)$ y, por lo tanto, optimiza la conducción. Si tomamos $d = 3$ tenemos

$$\frac{dR(L)}{dx_1} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad (x_1 - x_{\mathrm{c}})^a = \frac{\nu}{\alpha_1 (a - \nu)}. \tag{5.35}$$

Sustituimos este valor en la expresión (5.33) y obtenemos que el valor de la resistencia mínima es de la forma

$$R_{\min}(L) \propto \frac{R_{\mathrm{c}}}{L}\alpha_1^{\nu/a}. \tag{5.36}$$

Como ejemplo, podemos realizar el cálculo para una red simple cúbica en 3D con un modelo de enlaces. En ella, el umbral de percolación es $x_{\mathrm{c}} = 0{,}2488$ (Lorenz y Ziff, 1998). Empleamos las unidades $R_0 = 1$ y $c = (a-\nu)/a$. En tres dimensiones, $\nu = 0{,}88$ (Stauffer y Aharony, 1992). Si tomamos $a = 1$, en virtud de la ecuación (5.36) obtenemos la expresión

$$R_{\min}(L) \approx \frac{\exp(\omega x_{\mathrm{c}})}{\omega^{\nu}}. \tag{5.37}$$

Dado que hemos argumentado que $\omega \propto 1/\sqrt{T}$, la dependencia extra en temperaturas introducida por nuestra aproximación es del modo $T^{-\nu/2}$. Este hecho, unido a la dependencia proporcional a T, que se introdujo en la ecuación (5.7), nos lleva a considerar un prefactor del tipo $T^{(-\nu/2)+1}$ para la expresión de la resistencia, en lugar de T. Para la conductividad, dicho término es de la forma $T^{(\nu/2)-1}$. Nuestro sistema es equivalente al sistema tridimensional con modelo de enlaces, por lo que podemos sustituir el valor $\nu = 0{,}88$ y hallar la siguiente dependencia en temperaturas para la expresión de la conductividad

$$\sigma T^{0{,}56} = \propto \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{5.38}$$

Las simulaciones de la ley de ES en 3D constituyen un campo aún por explorar. En los modelos con desorden posicional es difícil alcanzar tamaños grandes, lo que deriva en efectos de tamaño finito a bajas temperaturas, dado que las dimensiones del sistema son comparables a la longitud típica de salto. Ahora, en tres dimensiones, $L = N^{1/3}$, y para un tamaño 2000, que ya resulta costoso de simular, se obtiene $L/2 = 6{,}3$. Por esta razón resulta difícil obtener un rango amplio de temperaturas. En los modelos de red, los tamaños de simulación pueden ser un poco más grandes, pero tienen la limitación de que la distancia de salto ha de ser mucho mayor que el parámetro de red. Este hecho acorta el rango de temperaturas de estudio, del mismo modo.

En nuestras simulaciones hemos calculado los datos correspondientes a la conductividad en el régimen lineal para un sistema de tamaño variable, dentro del rango de temperaturas $0{,}02 \leq T \leq 1{,}5$. Los datos de temperaturas altas, hasta 0,05, inclusive, se han calculado para un sistema de tamaño 2000. A partir de dicho valor los efectos de tamaño finito comienzan a cobrar importancia. Es por ello que para las temperaturas más bajas se ha empleado un sistema de tamaño 8000. Se ha prestado especial interés en alcanzar un estado estacionario, así como en los efectos de tamaño finito a las temperaturas menores. El rango de ajuste de los datos para obtener la ley de ES está restringido al intervalo $0{,}02 \leq T \leq 0{,}08$, mucho más reducido que en las simulaciones en 2D. Ello se debe a que, para temperaturas mayores de 0,08, el *gap* se encuentra suficientemente relleno. Estos últimos datos se calcularon con objeto de comprobar el cruce con la ley de Mott y el régimen activado, pero ninguno de ellos parece cumplirse en el rango considerado.

En la figura 5.3 representamos $\sigma T^{0,56}$ en escala logarítmica frente a $T^{-1/2}$. El error de los datos se calcula, una vez más, a partir de la desviación estándar de la conductividad de las muestras, y es del orden del tamaño del punto. La dependencia lineal en la región de ajuste es muy buena, lo que verifica la validez de la aproximación mediante la red de resistencias aleatorias discutida anteriormente. La línea recta representa el ajuste lineal de los datos. A partir de la pendiente obtenemos un valor $\beta_0 = 3{,}4 \pm 0{,}02$, bastante cercano al propuesto por Shklovskii y Efros (1984), cifrado en 2,8. El error en β_0 es, como en el caso en 2D, únicamente estadístico.

Una vez obtenido β_0, podemos analizar la validez del rango inferior de temperaturas considerado. Para un sistema de tamaño 2000 tenemos $L/2 = 6{,}3$. En virtud de la ecuación (5.27), si empleamos nuestro valor calculado de T_0, obtenemos que la distancia típica de salto a $T = 0{,}05$ es igual a 2,1. Dicho valor se aproxima a las dimensiones del sistema, con lo cual no resulta conveniente realizar simulaciones a temperaturas más bajas con este tamaño. Sin embargo, para $N = 8000$ se obtiene $L/2 = 10$, dimensiones que son adecuadas para realizar cálculos hasta $T = 0{,}02$, donde obtenemos que la distancia típica de salto es igual a 3,3. La simulación de temperaturas aún más bajas resulta una tarea difícil. A partir de $T = 0{,}02$ es

necesario considerar tamaños mayores de 8000, unido a la necesidad de obtener tiempos más largos para alcanzar el régimen estacionario.

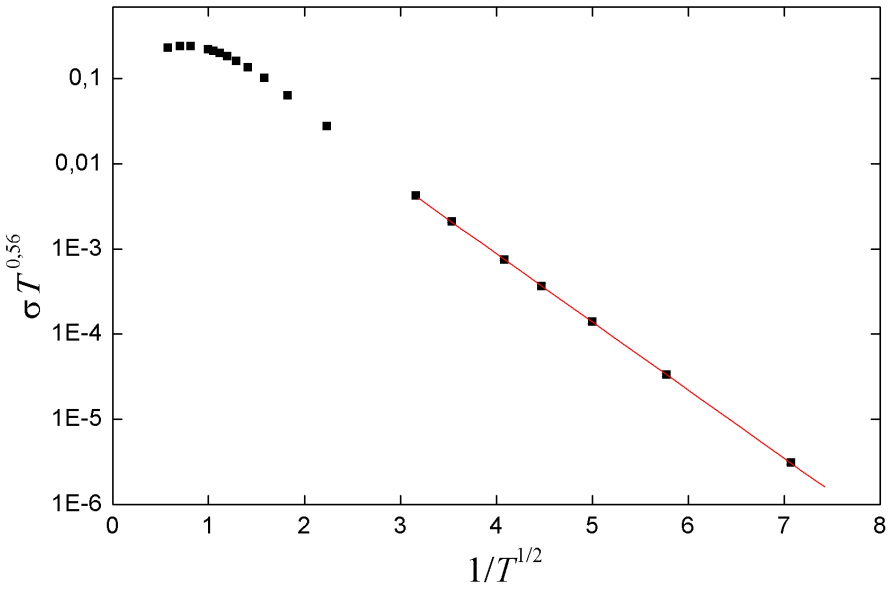

Figura 5.3: Dependencia de la conductividad con la temperatura para un sistema interactuante de tamaño 2000 en tres dimensiones. La línea recta representa el ajuste de la ley de ES a los datos, dentro del rango $0{,}02 \leq T \leq 0{,}08$. A partir del valor de la pendiente obtenemos que $\beta_0 = 3{,}4 \pm 0{,}02$.

5.2.3. Relajación de la conductividad

Del mismo modo que analizamos la relajación de la energía en el capítulo 4, hemos realizado cálculos para la relajación de la conductividad. El algoritmo empleado en esta ocasión ha sido el de Tsigankov *et al.* (2003), por lo que los tiempos alcanzados en las simulaciones son mucho menores que en el caso de la energía. En concreto, el tiempo máximo alcanzado es del orden de 10^6 pasos de Monte Carlo.

En la figura 5.4 representamos la conductividad σ frente a t en escala logarítmica, para un sistema de tamaño 2000 a $T = 0{,}02$. El valor del campo eléctrico es 0,001. Los datos se han hallado mediante el cálculo numérico de la derivada con respecto

al tiempo de la variable centro de masas del conjunto de cargas. El procedimiento seguido consiste en realizar un ajuste multilineal por tramos en toda la curva. A raíz de la representación se puede inferir que la escala natural para el proceso de relajación es logarítmica, como en el caso de la energía, pero no somos capaces de obtener una ley que proporcione una buena dependencia entre ambas magnitudes. El principal problema reside en los cortos tiempos de simulación alcanzados. Uno de nuestros objetivos a corto plazo consiste en la implementación del método de *cluster* para el cálculo de la conductividad, con el fin de alcanzar tiempos más largos. Esto nos permitirá comparar los datos con el grueso del trabajo experimental acerca de relajación lenta, centrado en el cálculo de la conductividad.

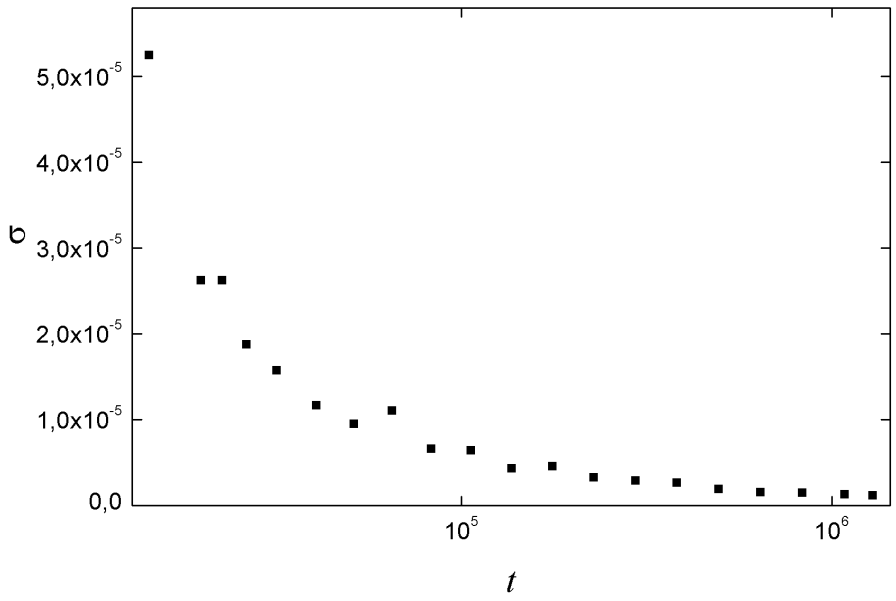

Figura 5.4: Conductividad en función del tiempo en escala logarítmica correspondiente a un proceso de relajación, para un sistema con $N = 2000$ y $T = 0{,}02$. Los datos muestran que la escala natural de relajación es logarítmica.

5.3. Conductividad en el régimen no lineal

En esta sección analizaremos los efectos de la aplicación de un campo eléctrico fuera del régimen lineal a nuestro sistema. Los efectos no lineales en el transporte electrónico son especialmente importantes en los vidrios de Coulomb. En estos sistemas, a muy bajas temperaturas, la presencia de interacciones incrementa el comportamiento no lineal y puede establecer una temperatura efectiva para los electrones, de nuevo mayor que la del baño térmico. En esta situación, la conductancia térmica entre los electrones y los fonones no es suficiente para disipar toda la potencia eléctrica proporcionada al sistema.

Podemos encontrar un elevado número de estudios acerca de los efectos no lineales en sistemas que exhiben un régimen de VRH en presencia del *gap* de Coulomb. Por el contrario, no hay una teoría adecuada que describa dichos fenómenos. Algunos resultados experimentales se han interpretado en términos de estudios teóricos diseñados para el régimen de VRH no interactuante, que se extienden al caso con interacción mediante la adaptación de la longitud típica de *hopping*. Para campos eléctricos que satisfacen la condición $\mathcal{E}_c < \mathcal{E} < k_B T/(ea)$, donde $\mathcal{E}_c = k_B T/(e\lambda)$, a es la distancia promedio entre los centros de impureza que son primeros vecinos, e es la carga del electrón y λ es una distancia típica de *hopping*, estos modelos teóricos predicen, para el caso interactuante, una conductividad de la forma

$$\sigma(T, \mathcal{E}) = \sigma(T, 0) \exp\left[e(\mathcal{E} - \mathcal{E}_c)\lambda/(k_B T)\right]. \tag{5.39}$$

Los diferentes modelos difieren en la expresión concreta de λ. El argumento de Pollak y Riess (1976) adaptado al régimen de VRH en presencia del *gap* de Coulomb da lugar a $\lambda \propto T^{-1/2}$, mientras que el propuesto por Shklovskii (1976) obtiene una dependencia del tipo $\lambda \propto T^{-1}$. Estos modelos teóricos recibieron el nombre de modelos de efecto de campo y, como comentamos en la sección 1.4, tuvieron relativo éxito en la explicación de los primeros resultados experimentales. Por ejemplo, los resultados de Grannan *et al.* (1992) concordaban con el modelo de Pollak y Riess (1976), mientras que los de Zhang *et al.* (1998) lo hacían con el modelo de Shklovskii (1976).

En 1990, Wang *et al.* (1990) presentaron un minucioso estudio en Ge dopado por transmutación de neutrones, que no pudo explicarse de manera teórica por ninguno de los modelos de efecto de campo. En cambio, los resultados concordaban con el llamado modelo de electrones calientes. Este modelo supone que la potencia eléctrica suministrada al sistema se deposita en los electrones y se disipa por los fonones a través de la interacción electrón-fonón. Para sistemas en el régimen de conductividad por saltos, a muy bajas temperaturas, el acoplamiento electrón-fonón es muy débil como para termalizar de manera conjunta los sistemas electrónico y fonónico. En lugar de ello, la interacción electrón-electrón produce una temperatura efectiva, T_{ef}, para el sistema electrónico, magnitud que es mayor que la temperatura del baño térmico. Este modelo también supone que la conductividad, para cualesquiera valores del campo $\mathcal{E}$ y la temperatura T, sólo depende del sistema electrónico, y equivale a considerar la conductividad lineal a la temperatura efectiva

$$\sigma(T,\mathcal{E}) = \sigma(T_{\mathrm{ef}},0) \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T_{\mathrm{ef}}}\right)^{\frac{1}{2}}\right]. \tag{5.40}$$

El valor de T_{ef} se puede calcular a partir de la conductividad térmica entre los electrones que contribuyen a la conducción y el baño térmico. Esta cantidad no se conoce para sistemas con *hopping*. Una aproximación rudimentaria que se suele emplear consiste en suponer que es proporcional a cierta potencia de T, como en el caso de los metales. Por lo tanto, T_{ef} se suele relacionar con la potencia eléctrica P a través de la expresión

$$P = K\left(T_{\mathrm{ef}}^{\beta} - T^{\beta}\right). \tag{5.41}$$

Aquí, K es una constante y β es cierto exponente característico.

Zhang *et al.* (1998) llevaron a cabo un estudio sistemático de los efectos no lineales en Si y Ge dopados, y concluyeron que los modelos de efecto de campo explicaban adecuadamente los resultados cuando $T_0/T > 135$, mientras que el modelo de electrones calientes proporcionaba un mejor ajuste en el límite contrario. En consonancia con estos estudios, Gershenson *et al.* (2000) determinaron que en sistemas con longitudes de localización pequeñas (y por lo tanto, valores grandes de T_0) los modelos de efecto de campo resultan válidos, mientras que, para valores

pequeños de dicha magnitud, es el modelo de electrones calientes el que ofrece una explicación satisfactoria de los experimentos. Recientemente, se han interpretado numerosos resultados experimentales con el modelo de electrones calientes (Leturcq *et al.*, 2003; Minkov *et al.*, 2004; Galeazzi *et al.*, 2007; Jain y Raychaudhuri, 2008; Fisher *et al.*, 2009) y con los modelos de efecto de campo (Ladieu *et al.*, 2000; Yu *et al.*, 2004).

El modelo de electrones calientes unido a la fuerte dependencia de la conductividad con la temperatura, presenta una inestabilidad para valores de T muy pequeños. Al partir de cierto voltaje aplicado, el valor de la corriente eléctrica cambia abruptamente en varios órdenes de magnitud (Ovadia *et al.*, 2009). Este efecto se ha explicado en términos de una inestabilidad en la temperatura efectiva (Altshuler *et al.*, 2009).

En nuestras simulaciones de Monte Carlo, calculamos la conductividad en el régimen no lineal en función de la temperatura y el campo eléctrico aplicado. Podemos determinar directamente el valor de T_{ef} de los electrones con los procedimientos que empleamos en el capítulo 4. Del mismo modo, podemos medir por separado las potencias totales absorbida y emitida por el sistema. Por ello, nuestros resultados constituyen una buena herramienta para comprobar la validez tanto del modelo de electrones calientes como de las expresiones utilizadas para modelar la temperatura efectiva. En las siguientes subsecciones estudiaremos T_{ef} y su relación con la potencia eléctrica aplicada, analizaremos T_{ef} desde el punto de vista del FDT, obtendremos la expresión para la conductividad no lineal y analizaremos la aplicabilidad del modelo de electrones calientes.

En nuestro programa, comenzaremos desde una configuración aleatoria y seguiremos la dinámica del sistema a una temperatura y un campo eléctrico dados, monitorizando las magnitudes relevantes en función del tiempo. Una vez alcanzada una situación estacionaria, obtendremos la conductividad de cada muestra, de nuevo, a través del desplazamiento del centro de masas promediado de los electrones, por unidad de tiempo. El rango de temperaturas que estudiamos abarca de 0,05 a 0,5. El número típico de muestras empleadas es 5000. Los valores del campo eléctrico

$\mathcal{E}$ ascienden hasta valores mayores de $2T$. Como comprobación para la consistencia de los resultados hemos simulado, del mismo modo, un modelo de red para hallar la dependencia de la conductividad con el campo eléctrico $\mathcal{E}$ y compararla con el modelo con desorden posicional. Hemos comprobado que los resultados no dependen, de manera cualitativa, del modelo empleado.

5.3.1. Temperatura efectiva

En las simulaciones de relajación del capítulo 4 observamos que la lenta formación del *gap* de Coulomb derivaba en una probabilidad de ocupación gobernada por una temperatura efectiva $T_{\rm ef}$, mucho mayor que la correspondiente al baño térmico. Cabe preguntarse si ocurre una situación similar en el régimen no lineal debido a las excitaciones producidas por la aplicación del campo eléctrico. Para dar una respuesta adecuada resulta conveniente realizar un estudio similar al que realizamos en el capítulo 4.

Una vez alcanzada una situación estacionaria para la conductividad calculamos la probabilidad de ocupación de sitios $f(\epsilon-\epsilon_{\rm F})$, tal y como se definió en la ecuación (3.9). Del mismo modo que en relajación, hemos comprobado que esta magnitud sigue de manera adecuada una DFD a una temperatura efectiva $T_{\rm ef}$, que depende de T y del campo aplicado $\mathcal{E}$. En la figura 5.5 representamos la probabilidad de ocupación de sitios cerca del nivel de Fermi en función de la energía de sitio para $T = 0{,}1$ y los valores del campo $\mathcal{E} = T/2$ (círculos) y $\mathcal{E} = T$ (cuadrados). El tamaño es 2000. Las líneas continuas son las DFD correspondientes a $T_{\rm ef} = 0{,}112$ y $0{,}136$, respectivamente.

La probabilidad de encontrar una excitación electrón-hueco de las denominadas lentas, de energía positiva o negativa, sigue una distribución muy similar a la de las energías de sitio. En la práctica, como en el capítulo 4, es más sencillo calcular $T_{\rm ef}$ a partir de las excitaciones, dado que la estadística es mejor y el procedimiento es independiente de la elección del nivel de Fermi. Es por ello que en el resto del capítulo trataremos con los resultados obtenidos a partir de las excitaciones, salvo que se indique lo contrario. En la figura 5.6 representamos la función de distribución

asociada a las excitaciones lentas, determinadas con el criterio de que la distancia electrón-hueco sea mayor que 10. El tamaño es $N = 2000$, la temperatura es $T = 0{,}1$ y el campo eléctrico es $\mathcal{E} = T$. La línea continua representa la DFD a $T_{\rm ef} = 0{,}142$. Este valor es muy similar al obtenido a partir de la curva correspondiente a $\mathcal{E} = T$ en la figura 5.5. La calidad del ajuste de las DFD a los datos de ambas figuras indica que la interacción electrón-electrón produce una termalización de los electrones cerca del nivel de Fermi a la temperatura efectiva. Sin embargo, no todos los electrones están termalizados a $T_{\rm ef}$. Los modos electrónicos rápidos, como las excitaciones electrón-hueco cortas, están equilibradas a T.

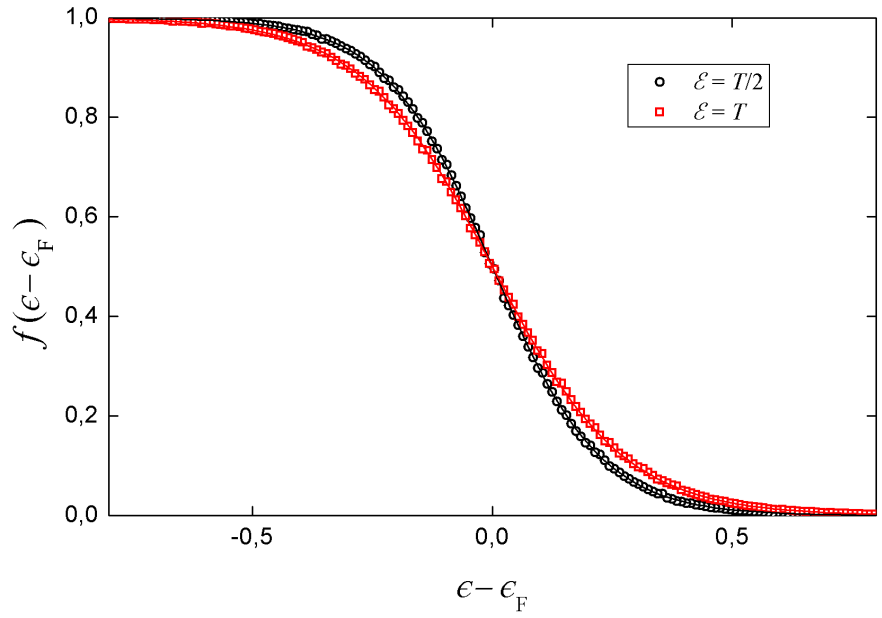

Figura 5.5: Probabilidad de ocupación de sitios cerca del nivel de Fermi para un sistema de tamaño 2000 a $T = 0{,}1$ y los valores del campo $\mathcal{E} = T/2$ (círculos) y $\mathcal{E} = T$ (cuadrados). Las líneas continuas son las DFD a $T_{\rm ef} = 0{,}112$ y $0{,}136$, respectivamente.

Las situaciones estacionarias que se encuentran dentro del régimen de respuesta lineal cumplen que $T_{\rm ef} \simeq T$. Operacionalmente, en todos los tamaños considerados, hemos comprobado que un rango adecuado para considerar $\mathcal{E}$ dentro del régimen lineal es $\mathcal{E} \leq T/20$. Para valores superiores, las diferencias entre $T_{\rm ef}$ y T comienzan

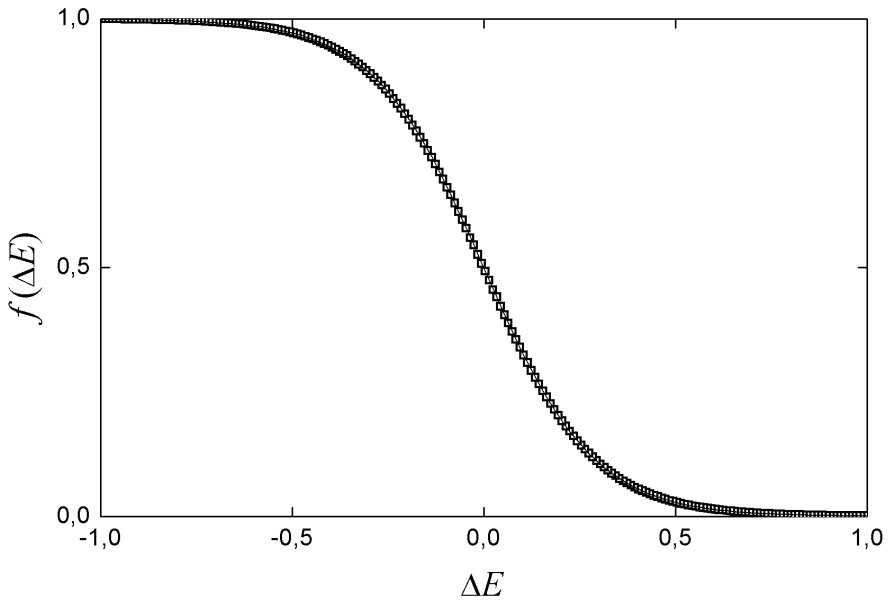

Figura 5.6: Función de distribución de excitaciones lentas para un sistema de tamaño 2000 a $T = 0{,}1$ y $\mathcal{E} = T$. La línea continua representa una DFD a $T_{\mathrm{ef}} = 0{,}142$.

a ser apreciables.

La existencia de dos temperaturas diferentes en el sistema electrónico se puede observar, nuevamente, a partir de la generalización del teorema de fluctuación-disipación descrita en la sección 4.5. Calculamos la función de correlación para la ocupación de sitios, en función del tiempo, tal y como se definió en la expresión (4.16), y la respuesta del sistema ante un pequeño cambio en las energías de sitio aleatorias. Este cambio está controlado, de nuevo, por un campo externo f, suficientemente pequeño para garantizar el régimen de respuesta lineal. El valor óptimo encontrado es $f = 0{,}01$, muy cercano al valor de 0,008 determinado en la sección 4.5. En la figura 5.7 representamos curvas paramétricas de la función de respuesta total frente a la función de correlación a los mismos intervalos temporales, ambas divididas por C_0. La función respuesta total se ha dividido por βf, con $\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$. Empleamos la misma notación que en la sección 4.5. El tamaño del sistema es 1000 y la temperatura es 0,05. Las curvas corresponden a los valores $\mathcal{E} = 0{,}08\,T$, T y $1{,}5\,T$,

desde la parte superior hasta la inferior de la gráfica. Se observan dos regímenes lineales bien diferenciados. La inversa de la pendiente en cada uno de los tramos rectos que se desvían del comportamiento lineal está directamente relacionada con el valor de la temperatura efectiva. La línea continua tiene un valor de -1, que es el valor teórico predicho por el teorema de fluctuación-disipación en equilibrio. Todas las curvas comienzan, a tiempos cortos, en la esquina inferior derecha con una pendiente igual -1, como requiere el teorema. Los intervalos de tiempo largos, y por ello procesos lentos, corresponden a la parte izquierda de la gráfica y presentan una pendiente menor que 1, en valor absoluto, correspondiente a una temperatura efectiva mayor que T. Las líneas discontinuas tienen pendientes igual a la inversa de $-T/T_{\rm ef}$, deducida a partir de la ocupación de sitios en esta ocasión. Como se observa, para todas las curvas, el acuerdo entre ambos cálculos es bastante bueno.

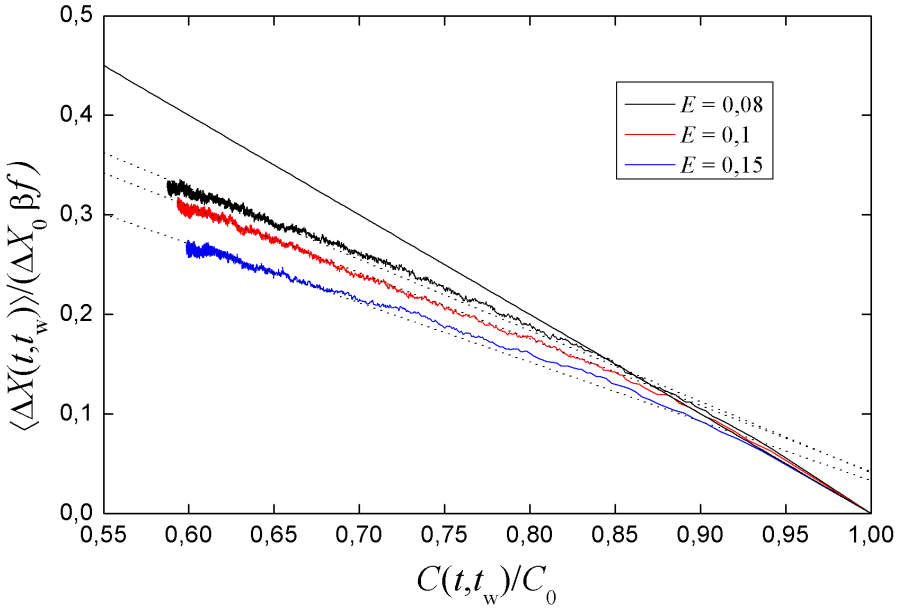

Figura 5.7: Función respuesta dividida por βf, frente a la función de correlación, normalizadas. Las líneas discontinuas tienen pendientes igual a $T/T_{\rm ef}$, con $T_{\rm ef}$ obtenida a partir de la ocupación de los sitios.

En las curvas anteriores podemos apreciar tramos lineales bastante buenos para los procesos lentos, lo cual implica temperaturas efectivas bien definidas, mucho

mejor que en el caso de relajación. En el apartado 4.5, observábamos un comportamiento similar, con pendientes diferentes de -1, pero variables con el tiempo, debido a que el sistema se encontraba en un proceso de relajación constante. Es conveniente añadir que el empleo del teorema de fluctuación-disipación para determinar $T_{\rm ef}$ es un procedimiento con mucho ruido que requiere promediar sobre muchas muestras, y resulta menos conveniente que el método asociado a las funciones de distribución. Por contra, su aplicación es bastante general, mientras que en nuestro caso se requiere la identificación explícita de los procesos lentos. En vidrios de espín, por ejemplo, no hemos podido aplicar el método con buenos resultados.

Nuestro cálculo directo de $T_{\rm ef}$ resulta interesante para evaluar la validez del modelo de electrones calientes. A tal efecto, hemos estudiado, de manera sistemática, la temperatura efectiva en términos de $\mathcal{E}$ y T. En la figura 5.8 representamos $T_{\rm ef}$ en función de $\mathcal{E}$ para las temperaturas $T = 0{,}06$ (círculos), 0,08 (triángulos) 0,1 (triángulos invertidos) y 0,12 (rombos). Hemos realizado los cálculos para dos longitudes de localización: $\xi = 1$ (símbolos llenos) y $\xi = 2$ (símbolos huecos). El tamaño es $N = 2000$. Las líneas representan una guía visual.

Podemos solapar los datos correspondientes a las diferentes temperaturas mediante la representación de $T_{\rm ef} - T$ en función de $\mathcal{E}/\sqrt{T}$, tal y como se puede observar en la figura 5.9. Los datos para la misma longitud de localización solapan bastante bien. Para campos eléctricos pequeños todos los datos colapsan a la misma curva, pero para $\mathcal{E}/\sqrt{T} > 0{,}3$ los datos para cada ξ siguen curvas distintas que, en buena aproximación, son líneas rectas. El exceso de temperatura es, aproximadamente, proporcional a $\mathcal{E}/\sqrt{T}$, cantidad que representa la energía ganada en un salto típico, dado que la longitud de *hopping* característica es proporcional a $\xi\sqrt{T_0/T}$ (en el régimen lineal). El valor de T_0 es proporcional a ξ^{-1}, como introdujimos en la ecuación (5.28) y, sin embargo, la dependencia con ξ de la pendiente de las diferentes curvas de la figura 5.9 es más fuerte que la dependencia de la forma $\sqrt{\xi}$ que se espera. Una posible explicación es que, dentro del no régimen lineal, la distancia típica de salto no sea de la forma $\sqrt{T_0/T}$. Según el modelo de electrones calientes, la dependencia de esta distancia es del tipo $\sqrt{T_0/T_{\rm ef}}$. En la figura 5.9, las líneas

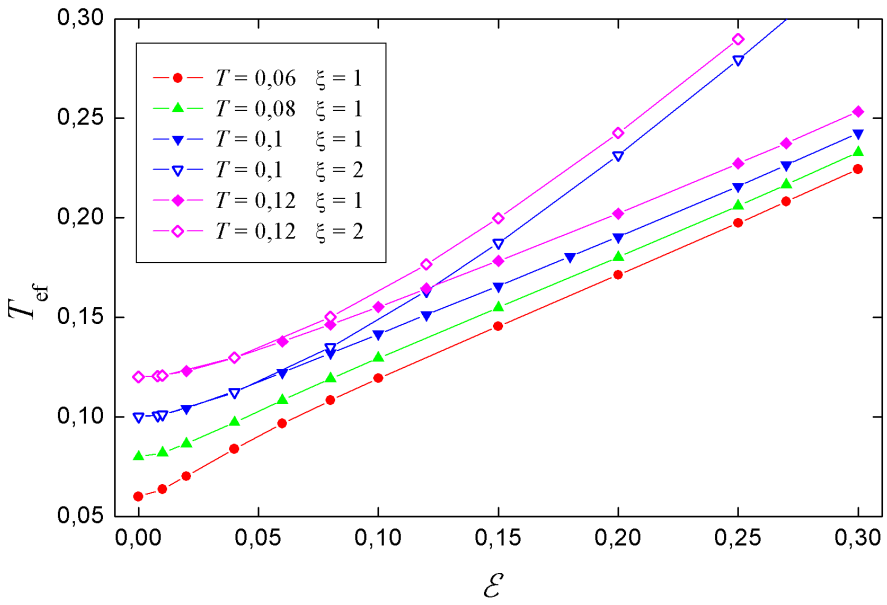

Figura 5.8: Temperatura efectiva en función del campo $\mathcal{E}$ para un sistema de tamaño 2000. Las temperaturas consideradas son $T = 0{,}06$ (círculos), 0,08 (triángulos), 0,1 (triángulos invertidos) y 0,12 (rombos). Los símbolos llenos y huecos corresponden a $\xi = 1$ y 2, respectivamente.

representan las predicciones de dicho modelo para las longitudes de localización $\xi = 1$ (línea continua) y 2 (línea discontinua). Como se verá en la subsección 5.3.4, a través del estudio de la potencia disipada total se puede extraer un mayor conocimiento del comportamiento de $T_{\rm ef} - T$, y volveremos a analizar los datos de la figura 5.9.

En el régimen no lineal, el campo produce un llenado parcial del *gap* de Coulomb. Si analizamos la densidad de estados en el nivel de Fermi, $g_0 = g(0)$, encontramos que es proporcional a $T_{\rm ef}$, del mismo modo que se vio en la sección 4.2. Este comportamiento es similar a la dependencia de g_0 con T en equilibrio (véase la sección 3.1). La hipótesis de que este resultado general se debe a la linealidad del gap, en dos dimensiones, cobra fuerza a la luz de los datos presentados. En la figura 5.10 presentamos los datos de g_0 en función de $T_{\rm ef}$, calculada ésta a partir de las excitaciones de una partícula, para un sistema de tamaño 2000 (círculos). Los errores

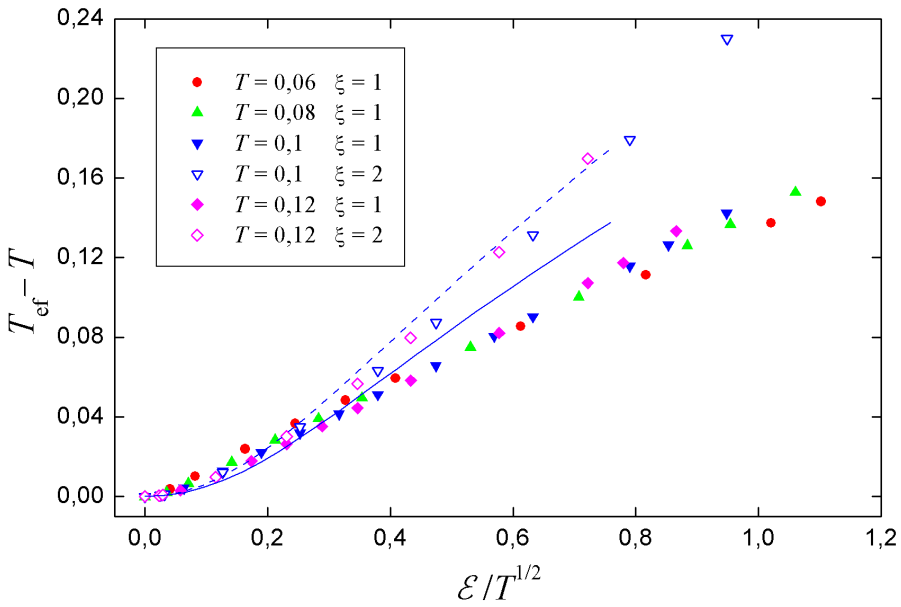

Figura 5.9: $T_{\rm ef} - T$ en función de $\mathcal{E}/\sqrt{T}$ para los mismos datos que la figura 5.8. Las temperaturas son $T = 0{,}06$ (círculos), 0,08 (triángulos), 0,1 (triángulos invertidos) y 0,12 (rombos). Los símbolos llenos y huecos corresponden a $\xi = 1$ y 2, respectivamente. Las líneas son las predicciones del modelo de electrones calientes (como se verá en la subsección 5.3.4) para $\xi = 1$ (línea continua) y 2 (línea discontinua).

se han calculado suponiendo que el histograma de la densidad de estados de una partícula es una distribución de Poisson, y son del orden del tamaño del punto. A partir del ajuste lineal (línea continua) extraemos el valor $0{,}60 \pm 0{,}01$ para la pendiente. La dependencia lineal observada es buena. La pendiente calculada es del orden de la encontrada en los cálculos de equilibrio, cuyo valor era $0{,}72 \pm 0{,}01$. Por ello, hemos añadido a la figura 5.10 la representación de g_0 en función de T en equilibrio. La línea discontinua representa la extrapolación del ajuste lineal de los datos de equilibrio. Los resultados presentados ratifican la validez de g_0 como termómetro para la medición de $T_{\rm ef}$ en múltiples situaciones.

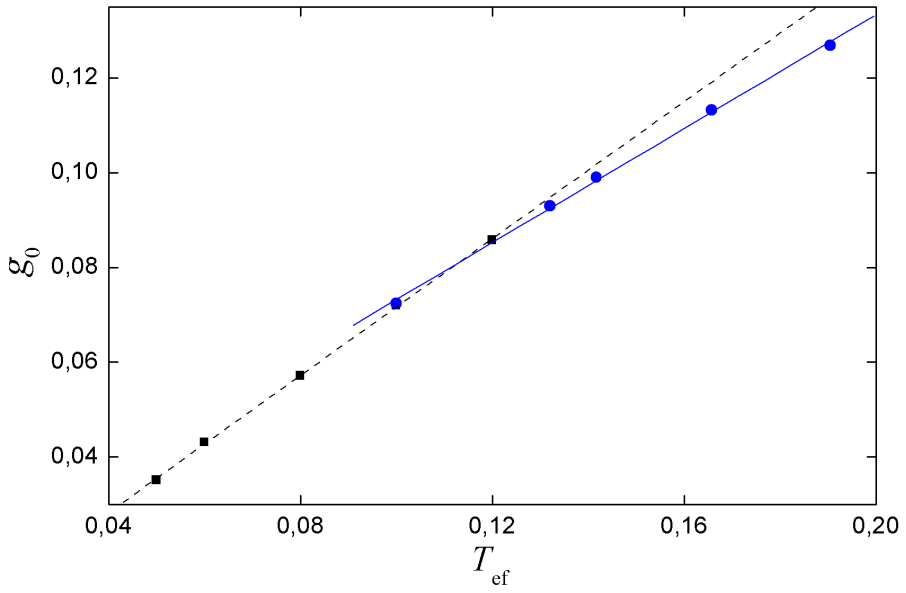

Figura 5.10: Mínimo de la densidad de estados, g_0, frente a T_{ef} (círculos). La línea continua representa el ajuste lineal de los datos, del cual extraemos el valor $0{,}60 \pm 0{,}01$ para la pendiente. Se ha añadido la gráfica de la dependencia de g_0 con T en equilibrio (cuadrados), cuyo ajuste lineal se muestra extrapolado (línea discontinua).

5.3.2. Conductividad no lineal

Hemos calculado la conductividad para diferentes valores del campo eléctrico y la temperatura, dentro del régimen de VRH. Fuera del régimen lineal, es necesario definir la conductividad. En nuestro caso se ha determinado como

$$\sigma(T, \mathcal{E}) = \frac{j(T, \mathcal{E})}{\mathcal{E}}, \tag{5.42}$$

donde j es la densidad de corriente asociada al sistema. Observamos la presencia de un régimen lineal muy pequeño para valores reducidos de $\mathcal{E}$ y un crecimiento sistemático de σ para valores mayores. Este crecimiento también depende de T. En la figura 5.11 representamos $\sigma(T, \mathcal{E})$ en escala logarítmica frente a $\mathcal{E}$, para los mismos valores de T que en las figuras 5.8 y 5.9. El tamaño es $N = 2000$. Las temperaturas son $T = 0{,}06$ (círculos), 0,08 (triángulos), 0,1 (triángulos invertidos)

y 0,12 (rombos) y las longitudes de localización son $\xi = 1$ (símbolos llenos) y 2 (símbolos huecos). Las líneas son una guía visual. Hemos realizado ajustes a varias funciones para obtener una expresión del logaritmo de la conductividad con el campo eléctrico, pero la dependencia entre ambas variables es complicada. Los modelos de efecto de campo no funcionan dentro del rango de parámetros empleados en nuestras simulaciones, dado que no encontramos un régimen lineal bien definido para la representación de la variable $\ln \sigma(T, \mathcal{E})$ en función de $\mathcal{E}$. Podemos solapar

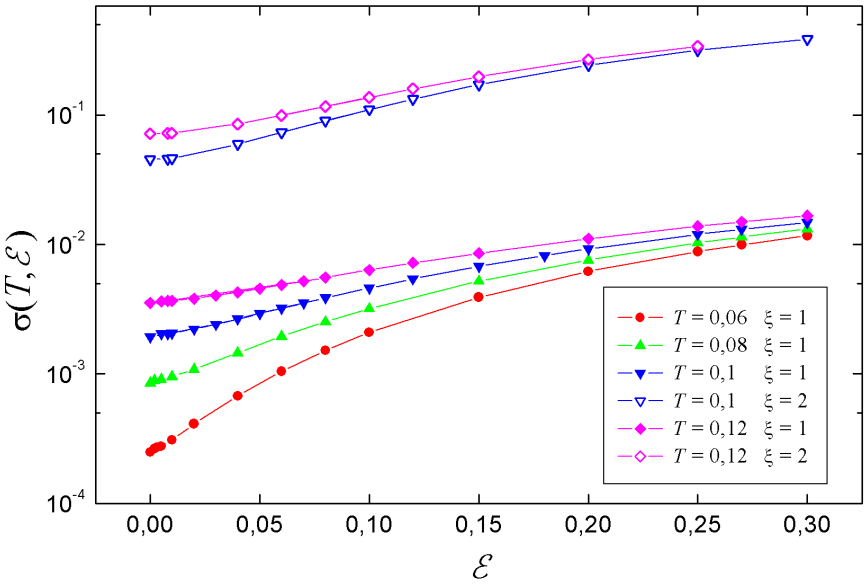

Figura 5.11: Conductividad en escala logarítmica en función de $\mathcal{E}$ para $T =$ 0,06 (círculos), 0,08 (triángulos), 0,1 (triángulos invertidos) y 0,12 (rombos) y las longitudes de localización $\xi = 1$ (símbolos llenos) y 2 (símbolos huecos). El tamaño de las muestras es $N = 2000$.

los datos para las diferentes temperaturas, pero para cada valor de ξ por separado, mediante la representación de $\sigma(T, \mathcal{E})/\sigma(T, 0)$ en términos de $\mathcal{E}/T^2$. En la figura 5.12 representamos dichas magnitudes, para los mismos datos que en la figura 5.11. Empleamos los mismos símbolos que en dicha figura. Las curvas corresponden a las predicciones del modelo de electrones calientes para $\xi = 1$ (línea continua) y 2 (línea discontinua), que se describirá en las subsecciones siguientes.

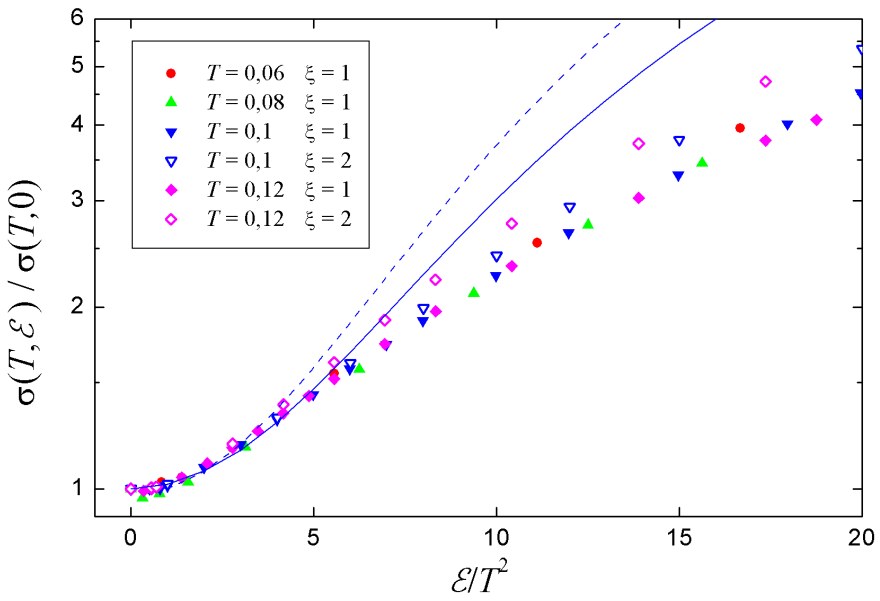

Figura 5.12: Representación de $\sigma(T,\mathcal{E})/\sigma(T,0)$ en escala logarítmica en función de $\mathcal{E}/T^2$ para los mismos datos que en la figura 5.11. Las curvas corresponden a las predicciones del modelo de electrones calientes para $\xi = 1$ (línea continua) y 2 (línea discontinua).

Según los modelos de efecto de campo, el solapamiento de los datos de la conductividad en función de $\mathcal{E}/T^2$ indicaría que la longitud típica de *hopping* para los efectos no lineales es inversamente proporcional a $\sqrt{T}$, como predice el modelo de Shklovskii (1976). Sin embargo, en nuestro caso, $\ln[\sigma(T,\mathcal{E})/\sigma(T,0)]$ no es proporcional a $\mathcal{E}/T^2$ y la dependencia de la longitud de localización no es la esperada. En la subsección 5.3.4 mostraremos que los resultados de nuestras simulaciones se explican mucho mejor en términos del modelo de electrones calientes.

5.3.3. Conductividad en función de la temperatura efectiva

La conductividad en el régimen lineal sigue la ley del tipo $T^{-1/2}$, tal y como mostramos en la subsección 5.2.2. En la figura 5.13 representamos, mediante cuadrados, $\sigma(T,0)$ en función de $T^{-1/2}$. El conjunto inferior de datos corresponde

a $\xi = 1$ (símbolos llenos), y el superior a $\xi = 2$ (símbolos huecos). Las líneas rectas son el ajuste lineal de los datos. El conjunto correspondiente a $\xi = 2$ no se utilizó en la subsección 5.3.2 para determinar el valor del parámetro T_0, dado que no logramos abarcar un rango de temperaturas amplio en las simulaciones.

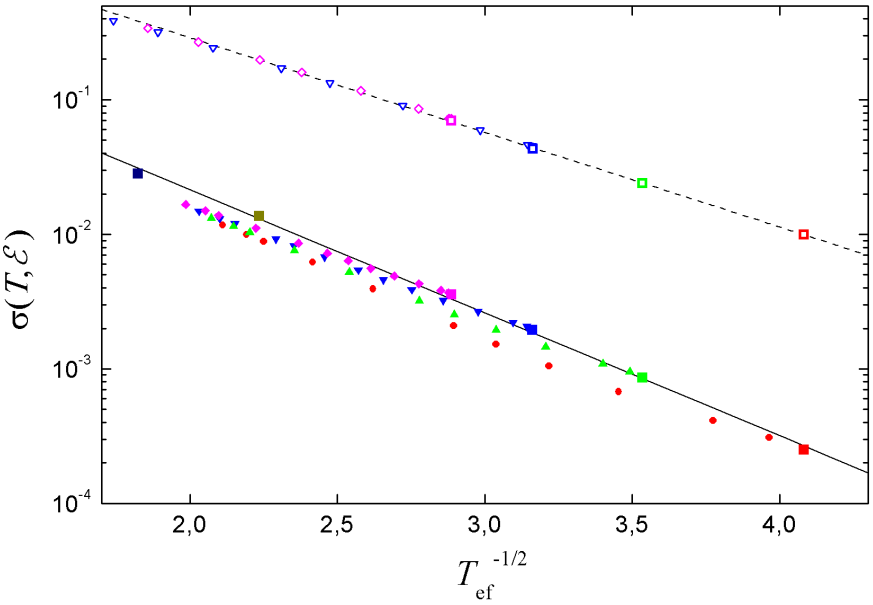

Figura 5.13: Representación de $\sigma(T, 0)$ en escala logarítmica, en función de $T^{-1/2}$ (cuadrados grandes) para $\xi = 1$ (conjunto inferior de datos) y $\xi = 2$ (conjunto superior). Los símbolos pequeños corresponden al régimen no lineal, y son los datos de $\sigma(T, \mathcal{E})$ frente a $T_{\rm ef}^{-1/2}$.

Podemos comprobar la validez del modelo de electrones calientes, que supone que a unos valores dados de $\mathcal{E}$ y T la conductividad es la misma que en el régimen lineal, pero a la temperatura $T_{\rm ef}$. Para ello haremos uso de los valores de $T_{\rm ef}$ calculados a partir de las excitaciones lentas de un electrón. En la figura 5.13 representamos, junto a los datos correspondientes al régimen lineal, $\sigma(T, \mathcal{E})$ en escala logarítmica frente a $T_{\rm ef}^{-1/2}$, para las temperaturas $T = 0{,}06$ (círculos), 0,08 (triángulos), 0,1 (triángulos invertidos) y 0,12 (rombos). Las longitudes de localización son $\xi = 1$ (símbolos llenos) y 2 (símbolos huecos). Se puede observar que los datos correspondientes al régimen no lineal siguen relativamente bien la ley del tipo $T^{-1/2}$

propia del régimen lineal. El acuerdo es muy bueno para el caso $\xi = 2$. Este hecho concuerda con los resultados experimentales, que muestran que el modelo de electrones calientes funciona mejor para valores pequeños de T_0/T, que en nuestro caso corresponde a valores de ξ grandes. Se puede interpretar que el incremento de σ para valores grandes del campo se debe, aproximadamente, a un incremento en T_{ef}. La similitud con los datos correspondientes al régimen lineal permite emplear el valor de T_0 calculado en la subsección 5.3.2 para estimar el valor de la temperatura efectiva de las muestras a partir de la medida de su conductividad.

Para comprobar con más detalle las predicciones del modelo de electrones calientes debemos estudiar la potencia eléctrica disipada por el sistema.

5.3.4. Potencia disipada

La relación entre la temperatura efectiva y el campo eléctrico se puede asociar con la disipación de energía del sistema (Altshuler *et al.*, 2009). Muchos autores suponen que la potencia suministrada por el campo eléctrico está relacionada con T_{ef} a través de la ecuación (5.41). Para determinar el valor de T_{ef} emplean las suposiciones del modelo de electrones calientes, a través de la relación $\sigma(T, \mathcal{E}) = \sigma(T_{\mathrm{ef}}, 0)$. En nuestras simulaciones podemos determinar T_{ef} mucho mejor, a partir de la ocupación de sitios o de la función de distribución asociada a las excitaciones largas. Además, calculamos de manera separada las potencias absorbida y emitida por el sistema.

En la sección 3.5 calculamos la potencia absorbida por los fonones del sistema y la potencia emitida en equilibrio, en ausencia de campo eléctrico. En el rango de T considerado, encontramos que ambas magnitudes, que llamaremos aquí P_{abs} y P_{em}, respectivamente, siguen una ley de potencias

$$P_{\mathrm{abs}} = P_{\mathrm{em}} \propto T^{\lambda}. \tag{5.43}$$

A partir de nuestros datos, hallamos que $\lambda = 2{,}15$. Como indicamos en la sección 3.5, comprobamos que la mayor contribución a las potencias absorbida y emitida proviene de las excitaciones cortas del sistema, que nombramos como dipolos

blandos o transiciones débiles.

En el estudio del régimen no lineal hemos calculado la potencia absorbida y la potencia emitida en términos de T y $\mathcal{E}$. La diferencia entre ambas es la potencia eléctrica proporcionada por el campo, $\sigma(T,\mathcal{E})\mathcal{E}^2$. A partir de nuestros datos observamos que la potencia emitida por el sistema es igual a la potencia emitida en equilibrio, dada por la ecuación (5.43), más un término que depende sólo de $T_{\rm ef}$. Dicho término se puede modelar mediante una ley de potencias, como se supone generalmente en la literatura (Altshuler *et al.*, 2009). Sin embargo, la potencia absorbida es igual a la potencia en equilibrio más un término que depende a la vez de T y de $T_{\rm ef}$. Este último término está en desacuerdo con la suposición estándar de la literatura, que considera que depende únicamente de T, como se puede observar en la expresión (5.41). La dependencia de la potencia absorbida con T es clara, dado que está directamente relacionada con el número de fonones que se encuentran a la energía propia de la transición. Las transiciones electrónicas involucradas que producen corriente neta son las que corresponden a la zona interna del *gap*, y están termalizadas a la temperatura efectiva. Por esto, la potencia absorbida también depende de $T_{\rm ef}$.

Llamemos esta vez $P_{\rm elec}$ a la potencia eléctrica proporcionada por el campo, para diferenciarla de los cálculos previos de otros autores. Si escribimos $P_{\rm elec}$ como la diferencia entre las potencias emitida y absorbida llegamos a la expresión

$$P_{\rm elec} = \sigma(T,\mathcal{E})\mathcal{E}^2 = c\,(T_{\rm ef}^{\alpha} - T^{\alpha})\,T_{\rm ef}^{\beta-\alpha}. \tag{5.44}$$

Los exponentes α y β son dos parámetros que dejamos libres en el ajuste de la expresión anterior a nuestros datos y c es una constante. El mejor ajuste se produce para los valores $\alpha = 1{,}99$ y $\beta = 5{,}26$, aunque el correspondiente a $\alpha = 2$ y $\beta = 5$ también es razonablemente bueno. En la figura 5.14 representamos $(T_{\rm ef}^2 - T^2)\,T_{\rm ef}^3$ en función de $P_{\rm elec}$ para varias temperaturas. Éstas son $T = 0{,}06$ (círculos), 0,08 (triángulos), 0,1 (triángulos invertidos) y 0,12 (rombos), y la longitud de localización es $\xi = 1$. El tamaño es $N = 2000$. La línea recta es el ajuste lineal de los datos, que se ha forzado a pasar por el origen. Se puede observar, a partir de la gráfica, el buen solapamiento de los datos y el buen comportamiento lineal.

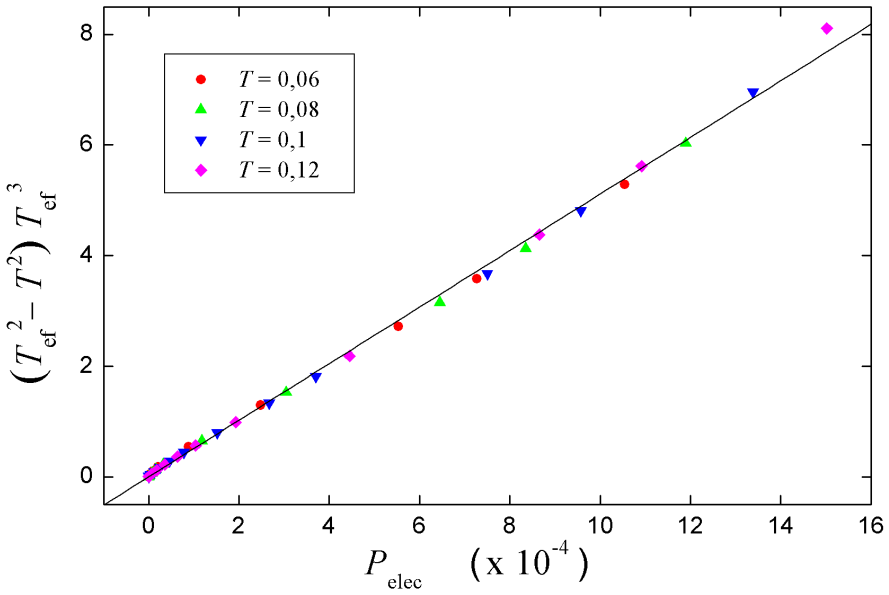

Figura 5.14: Representación de $(T_{\rm ef}^2 - T^2)T_{\rm ef}^3$ frente a $\sigma(T,\mathcal{E})E^2$ para $T =$ 0,06 (círculos), 0,08 (triángulos), 0,1 (triángulos invertidos) y 0,12 (rombos). La longitud de localización es $\xi = 1$. La línea recta es el el ajuste lineal de los datos, forzado a pasar por el origen.

Un modo alternativo de representar los datos de la figura 5.14, que se suele emplear en la literatura (Ovadia *et al.*, 2009), consiste en representar $P_{\rm elec}$ más el término de potencia absorbida, $\sigma(T,\mathcal{E})\mathcal{E}^2 + cT^2T_{\rm ef}^3$, en función de $T_{\rm ef}$. La constante c es la inversa de la pendiente de la línea recta de la figura 5.14. Representamos estas dos variables en la figura 5.15, en doble escala logarítmica. De nuevo, observamos un buen comportamiento lineal y solapamiento de los datos. Esta representación indica que la potencia emitida sigue una ley de potencias en función de $T_{\rm ef}$. La línea recta es el ajuste lineal de los datos, cuya pendiente es 5,25. Este valor debería corresponder al valor del exponente β. Su valor numérico coincide con nuestra mejor estimación de β.

En el detalle de la figura 5.15 representamos $\sigma(T,\mathcal{E})\mathcal{E}^2 + cT^5$ en función de $T_{\rm ef}$ para los mismos datos que en la gráfica principal. Se muestra claramente que los datos correspondientes a valores pequeños de $\mathcal{E}$ se desvían del comportamiento lineal

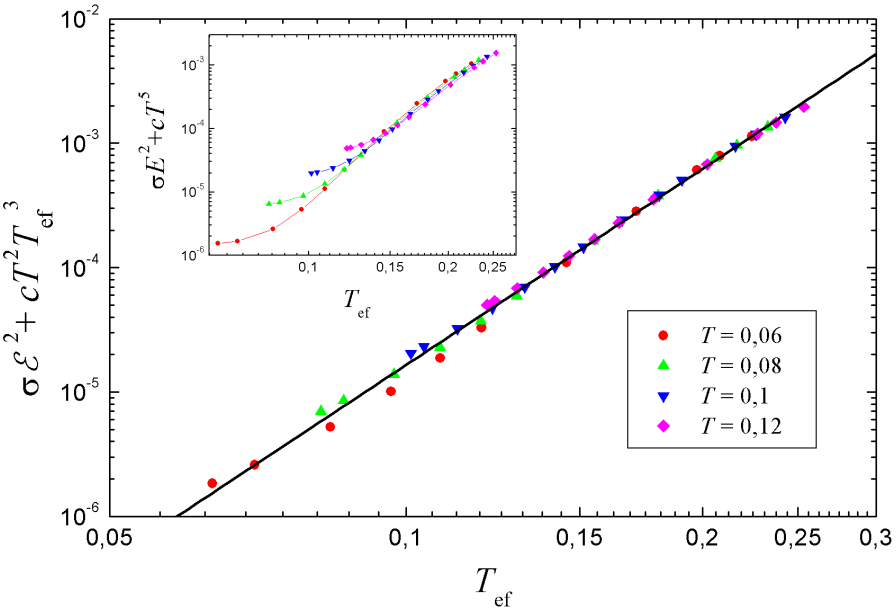

Figura 5.15: Representación de $\sigma(T,\mathcal{E})E^2 + cT^2T_{\rm ef}^3$ en función de $T_{\rm ef}$ para los mismos datos que en la figura 5.14. En el detalle se representa $\sigma(T,\mathcal{E})E^2 + T_{\rm ef}^5$ en función de $T_{\rm ef}$.

y no solapan para las diferentes temperaturas. Este hecho indica que la ecuación (5.44) para la potencia disipada total es mejor que la ecuación (5.41), que es la que se emplea frecuentemente en la literatura. El uso de la ecuación (5.44), en lugar de la ecuación (5.43), puede explicar muchas de las "anomalías" encontradas en los experimentos (Ovadia *et al.*, 2009).

Hemos combinado las ecuaciones (5.40) y (5.44) para obtener nuestra versión modificada del modelo de electrones calientes. Los valores del parámetro T_0 y $\sigma(T_{\rm ef},0)$ de la ecuación (5.40) se obtienen a partir del ajuste lineal de los datos de la figura 5.13. La constante c se halla a partir de la figura 5.14, y tomamos $\alpha = 2$ y $\beta = 5$. Con estos parámetros, podemos calcular numéricamente $T_{\rm ef}$ para cada valor de T y $\mathcal{E}$. Volvamos a la figura 5.9. En ella representamos los valores calculados de $T_{\rm ef} - T$ en función de $\mathcal{E}$ para $T = 0{,}1$ y las longitudes de localización $\xi = 1$ (línea continua) y 2 (línea discontinua). Los resultados para otras tempe-

raturas solapan razonablemente bien para cada valor de ξ. El modelo de electrones calientes describe bastante bien los resultados de nuestras simulaciones para campos pequeños y de valor intermedio. Para valores mayores del campo eléctrico, el modelo predice valores de $T_{\rm ef}$ mayores que los obtenidos en las simulaciones. En la interpretación de los resultados experimentales mediante el modelo de electrones calientes estándar empleado en la literatura, es necesario tener en cuenta que $T_{\rm ef}$ se obtiene mediante la condición $\sigma(T,\mathcal{E}) = \sigma(T_{\rm ef},0)$. Debido a esto, el acuerdo entre los experimentos y las predicciones del modelo parecen mejores de lo que deberían ser en realidad. También hemos representado la conductividad predicha por nuestra versión del modelo de electrones calientes en la figura 5.12. De nuevo, la línea continua corresponde a $\xi = 1$ y la discontinua a $\xi = 2$. La temperatura es, en ambos casos, $T = 0{,}1$, pero los resultados para otras temperaturas solapan bastante bien. La comparación de esta conductividad con los resultados obtenidos con nuestras simulaciones es similar a la situación que discutimos anteriormente para el caso de $T_{\rm ef}$.

El mensaje importante que transmitimos a través de nuestro cálculo es que la potencia absorbida debe ser una función conjunta de las variables T y $T_{\rm ef}$, y que depende de dos exponentes distintos, α y β. Los valores que calculamos de dichos exponentes en la ecuación (5.44) dependen del modelo empleado, y pueden ser diferentes en las situaciones experimentales. Por ejemplo, pueden depender de la densidad de fonones del sistema.

Capítulo 6

Envejecimiento

Un tipo de experimentos muy importantes, que revelan la relajación lenta de los vidrios de Coulomb hacia el estado de equilibrio termodinámico a muy bajas temperaturas, son los de envejecimiento (*aging*). En estos experimentos se dispone de una muestra a baja temperatura y de un medidor para la conductividad, como el representado en la figura 1.4. El procedimiento básico experimental se reduce a los siguientes pasos. Primeramente, el sistema se equilibra en presencia de un voltaje $V_{\rm g}$ de puerta (*gate voltage*) durante un tiempo de exposición prolongado. Posteriormente, se cambia el valor de dicho voltaje a V_1, manteniendo esta nueva situación durante un tiempo de espera $t_{\rm w}$. Para terminar, se restablece el valor del voltaje a $V_{\rm g}$. El tiempo t de relajación se mide a partir de esta conexión final. En la figura 6.1 se pueden observar los regímenes de operación para un experimento completo, referente a la medida del exceso de conductancia, $\Delta G = G - G_0$, en función del tiempo (gráfica superior). G_0 es la conductancia en el tramo horizontal inicial. Del mismo modo, se muestra la dependencia del voltaje aplicado a la muestra en función del tiempo (gráfica inferior).

La conductancia G, magnitud típica medida en los experimentos, es por lo general una función de t y $t_{\rm w}$, y a menudo depende exclusivamente del cociente $t/t_{\rm w}$. Cuando la dependencia involucra únicamente a la primera potencia de $t/t_{\rm w}$ nos referimos a este régimen como de envejecimiento completo (*full aging*). Para que la medida de la relajación resulte efectiva, el tiempo t debe ser al menos del orden del

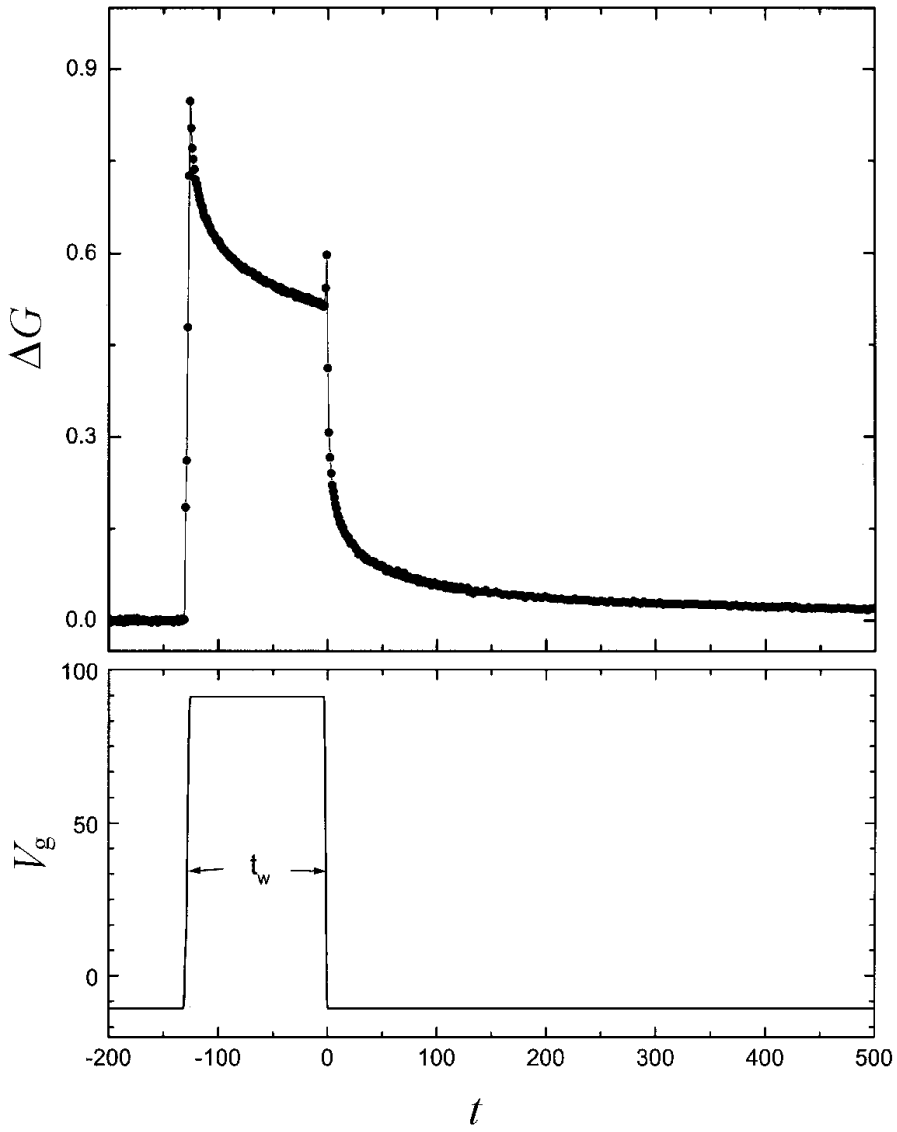

Figura 6.1: Exceso de conductancia (gráfica superior) y voltaje aplicado (gráfica inferior) en función del tiempo en un experimento típico de envejecimiento.

tiempo de espera, t_w. Tal y como vimos en la figura 1.6 para los datos de Ovadyahu y Pollak (2003), la relajación característica es logarítmica y resulta válida para tiempos del orden de t_w. Conforme el tiempo de relajación se aproxima a t_w el valor de $\Delta G/G$ se desvía del comportamiento logarítmico. Esta situación se produce

debido a que los tiempos de relajación se hacen mucho más grandes que los de simulación conforme el sistema se aproxima al equilibrio.

Las simulaciones numéricas no verifican por lo general el fenómeno de envejecimiento completo (Tsigankov *et al.*, 2003). En los casos en los que se observa envejecimiento, no resulta accesible escribir las magnitudes presentadas como función exclusiva de t/t_{w}. Ello constituye la principal discrepancia con los datos experimentales. Grempel (2004) realizó un estudio muy preliminar, que no reproducía un experimento completo, pero cuyos resultados ofrecían muestras de envejecimiento en el sistema. Calculó la respuesta total, $\langle \Delta X(t, t_{\mathrm{w}}) \rangle$, ante una perturbación producida por la aplicación de un pequeño campo externo, para varios valores de t_{w}. A partir de estos datos, encontró indicios de que la dependencia de dicha función con el tiempo podría ser del tipo

$$\langle \Delta X(t, t_{\mathrm{w}}) \rangle \approx \ln t, \qquad t \gg t_{\mathrm{w}}. \tag{6.1}$$

En estos datos, la respuesta a tiempos largos depende del valor de t_{w} escogido, lo cual es indicativo de la existencia de envejecimiento en el sistema.

En nuestras simulaciones de Monte Carlo hemos investigado en mayor profundidad la existencia de envejecimiento en los vidrios de Coulomb, y hemos empleado tamaños y tiempos de simulación más grandes que Grempel (2004). A pesar de ello, el desarrollo del trabajo se encuentra a un nivel preliminar. Aun así, el estudio reproduce de manera completa la situación experimental y delimita claramente todos los regímenes de operación. Nos limitaremos a comprobar la presencia del fenómeno mediante la representación de una figura similar a la 6.1 y trataremos de encontrar una ley de relajación para el último tramo, que dependa de las variables t_{w} y t. Para ello hemos empleado el algoritmo de *cluster* en sistemas bidimensionales. Las unidades que tomamos son exactamente las mismas que las descritas al principio del capítulo 3. Los detalles del modelo están basados en el propuesto por Pollak y Ovadyahu (2006). Uno de los problemas fundamentales consiste en modelar el cambio de voltaje de V_{g} a V_1. En los experimentos, este hecho produce un cambio en la configuración electrónica del material, que deriva en una variación del potencial químico μ. De este modo, el estado de equilibrio inicial se convierte, tras la

variación, en un estado excitado. A raíz de los estudios experimentales de Hughes y colaboradores (1996), se puede suponer que el cambio del número de electrones debido al voltaje aplicado produce una variación cuasi aleatoria de los potenciales de sitio ϕ_i. El estudio de estos autores se centraba en el análisis de las fluctuaciones de la conductancia ante un cambio de voltaje en la muestra. En nuestras simulaciones modelamos el efecto del voltaje de puerta mediante una variación aleatoria de los potenciales de sitio. Comenzamos situando al sistema en su estado fundamental y, dado que la temperatura que seleccionamos es muy baja, resulta una buena aproximación considerar que se encuentra en equilibrio antes de iniciar los cálculos. Procedemos a la variación aleatoria de los potenciales de sitio ϕ_i desde el instante inicial siguiendo un procedimiento similar al que efectuamos en el estudio del teorema de fluctuación-disipación, en las secciones 4.5 y 5.3, respectivamente. El cambio en el hamiltoniano del sistema, ΔH, es nuevamente

$$\Delta H = \sum_i f n_i \phi_i' = fX, \tag{6.2}$$

donde los ϕ_i' son potenciales aleatorios totalmente descorrelacionados de los ϕ_i y f es la amplitud de la variación aleatoria de los potenciales originales ϕ_i. Esta magnitud cumple el papel de un campo externo. Este nuevo régimen se corresponde con el régimen dominado por V_1 en los experimentos. Mantendremos la situación para varios valores del tiempo de espera $t_{\rm w}$. Si llamamos t' al tiempo de simulación total, en $t' = t_{\rm w}$ eliminaremos el efecto del campo externo haciendo $f = 0$, y mediremos el tiempo de relajación $t = t' - t_{\rm w}$. En el capítulo 4 argumentamos que la energía total por partícula del sistema debe tener un comportamiento similar a la conductividad en los procesos de relajación lenta. Es por ello que hemos seleccionado esta magnitud para obtener nuestros datos.

En la gráfica 6.2 se muestran los resultados de la simulación completa de envejecimiento para un sistema de tamaño 2000 a $T = 0{,}001$. Hemos seleccionado $f = 0{,}1$ y $t_{\rm w} = 7 \times 10^6$. El tiempo de relajación t alcanza un valor máximo $t_{\rm máx} \approx 3t_{\rm w}$. El tiempo total de la simulación es $t'_{\rm tot} = t_{\rm w} + t_{\rm máx}$. El eje vertical representa la energía promediada total por partícula con respecto al nivel fundamental inicial, $(\langle E \rangle -$

$E_0)/N$, en escala logarítmica. El eje horizontal está dividido en dos partes. Hasta tiempo $t' = t_w$ representa $\log t'$ y para tiempos $t' > t_w$ representa $\log(t_w) + \log t$, a partir de $t = 0$. De este modo podemos apreciar con más detalle el último tramo de relajación. El error de los datos se ha tomado como la desviación estándar de la energía por partícula de las muestras. La diferencia principal con respecto a la figura 6.1 radica que en esta última las escalas de los ejes son ambas lineales. En nuestro caso, dicha selección no conduce a un visionado adecuado de los datos, en tanto en cuanto la relajación de la energía no sigue una ley logarítmica pura, tal y como argumentamos en el capítulo 4. Lo que observamos es un descenso brusco de la energía y una saturación rápida de dicha magnitud. El bajo valor de T impuesto por la efectividad del algoritmo de *cluster* constituye otro factor importante en este fenómeno. En la figura 6.3 representamos los datos referentes al primer tramo de la figura 6.2, donde hemos seleccionado escala lineal para la representación del eje vertical.

La elección de los parámetros f y t_w debe llevarse a cabo de manera cuidadosa. En el experimento de envejecimiento, es necesario que el campo aplicado sea lo suficientemente grande como para provocar cierta descorrelación del estado inicial, y a la vez lo suficientemente pequeño para que el sistema no se encuentre totalmente descorrelacionado en la nueva situación. El criterio que hemos fijado para determinar un rango adecuado de operación para la variable f consiste en considerar que el 20 % de los electrones ha cambiado de estado una vez conectado el campo. Ello se corresponde con el valor seleccionado en la simulación, $f = 0{,}1$. Por añadidura, el tiempo de espera debe resultar suficiente para alcanzar el régimen de relajación lenta y mantener al mismo tiempo cierta memoria en el sistema. Para que esto se cumpla parece razonable asumir la hipótesis de Pollak y Ovadyahu (2006). Según su argumento teórico, en un experimento de envejecimiento, la energía que relaja el sistema durante el tiempo t_w debe de ser aproximadamente la misma que la diferencia de energía con respecto al nivel fundamental que posee una vez iniciado el último proceso de relajación. Esta hipótesis se cumple razonablemente bien con t_w variable de 10^6 a 10^7, para todas nuestras simulaciones.

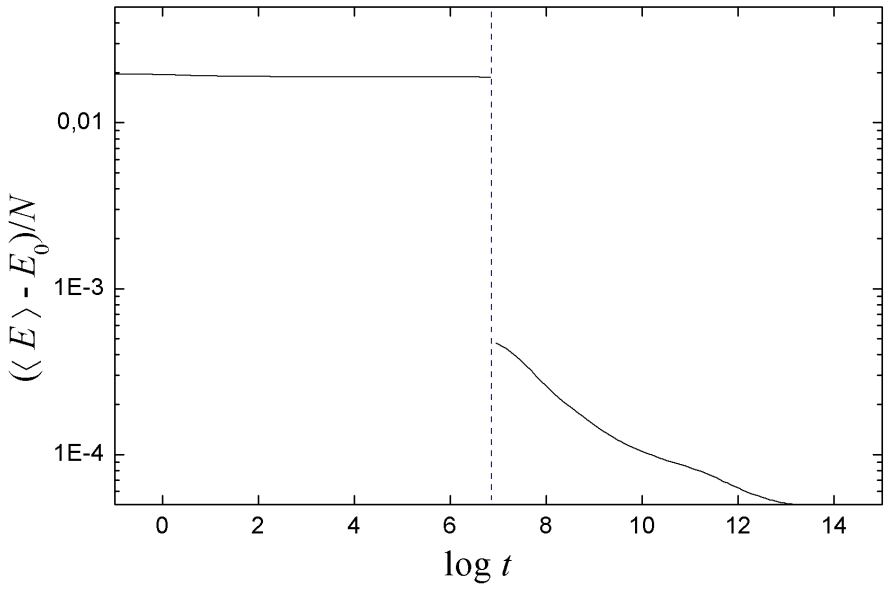

Figura 6.2: Exceso de energía por partícula, en escala logarítmica, frente al logaritmo del tiempo para un sistema de tamaño 2000. A partir del tiempo t_w comienza el nuevo proceso de relajación, por lo que hemos iniciado de nuevo la escala logarítmica.

Por último, analizamos de manera breve el comportamiento del sistema una vez desactivamos el campo y volvemos a la situación original. En primera instancia representamos la energía por partícula como función de t_w y t, pero no encontramos que obedeciera a una ley del tipo $\ln(t/t_w)$. Con esta representación las curvas correspondientes a los distintos t_w no escalan y no extrapolan al valor 1 obtenido en los experimentos (ver figura 1.6). Ello puede deberse a muchos factores. Entre ellos se encuentra la dependencia temporal de la energía, que no sigue una ley logarítmica pura, y los tamaños considerados en las simulaciones, que aún pueden resultar pequeños. Un mayor control en la selección de los parámetros f y t_w resulta otro factor determinante. Por último, la presencia de procesos multielectrónicos puede resultar clave, sobre todo a los tiempos más largos de relajación. Con todo esto en mente, podemos asumir que nuestras simulaciones no verifican el fenómeno de *full aging*. Sin embargo, somos capaces de colapsar los datos de las curvas correspon-

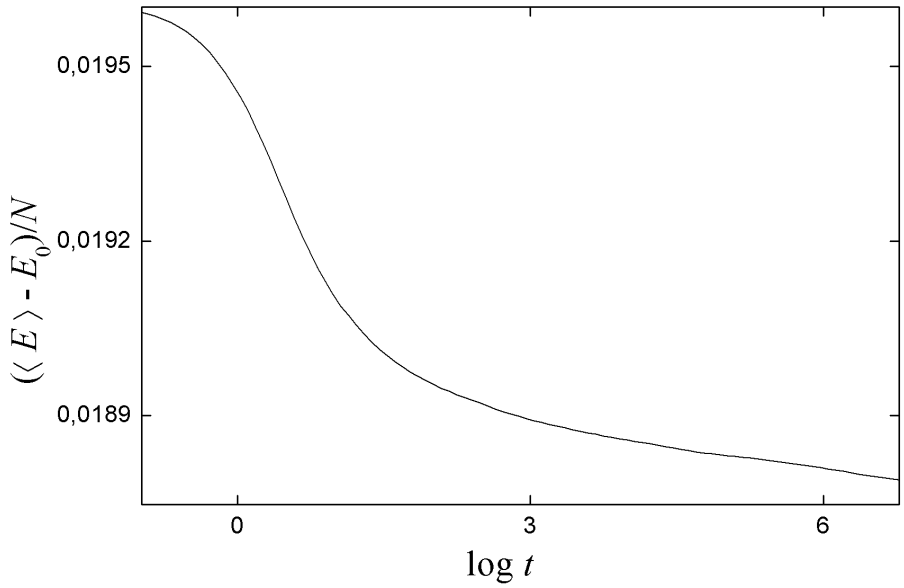

Figura 6.3: Detalle del primer tramo de relajación de la figura 6.2, donde hemos seleccionado escala lineal en el eje vertical.

dientes a distintos valores del tiempo de espera. Hemos comprobado que en todos los casos considerados, a tiempos suficientemente largos, el exceso de energía verifica la dependencia

$$\frac{\langle E \rangle - E_0}{N} \propto \frac{1}{\ln t}. \tag{6.3}$$

Con ello, parece natural que el escalado de la energía para diferentes valores de $t_{\rm w}$ se produzca empleando la variable $1/\ln t - 1/\ln t_{\rm w}$ en el eje horizontal. En la figura 6.4 representamos el exceso de energía por partícula en función de $1/\ln t - 1/\ln t_{\rm w}$, a partir de $t_{\rm w}$, para un sistema de tamaño 2000 y los tiempos $t_{\rm w} = 2\times 10^5$ (cuadrados), $1{,}3 \times 10^6$ (círculos) y $8{,}3 \times 10^6$ (triángulos). Como se observa, el solapamiento de los datos es bastante bueno en todo el rango considerado.

A pesar de no encontrar una ley similar a la de los experimentos, podemos afirmar que en nuestros sistemas está presente el fenómeno de envejecimiento a raíz de los resultados presentados. Un objetivo cercano consiste en ampliar el estudio de este fenómeno. El trabajo futuro está enfocado hacia la búsqueda de temperaturas

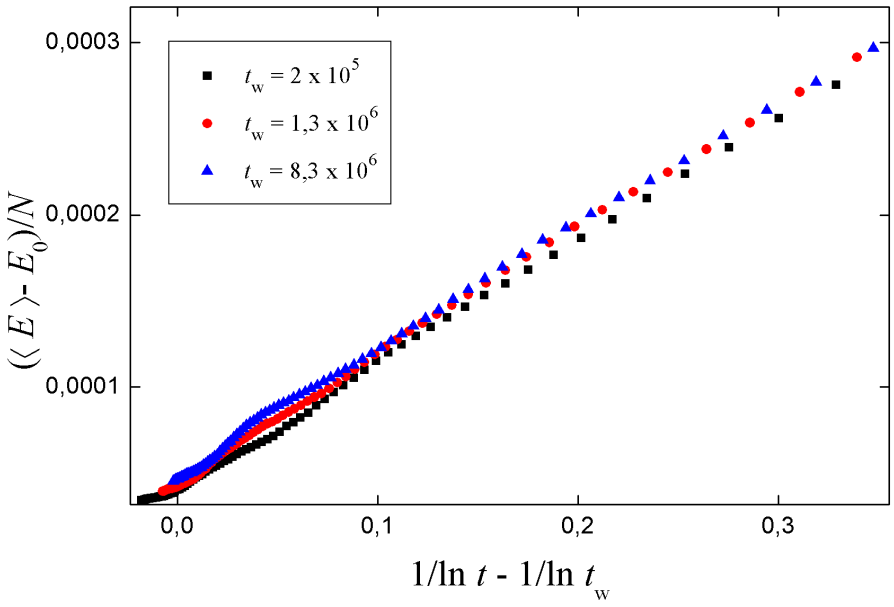

Figura 6.4: Exceso de energía por partícula en función de $1/\ln t - 1/\ln t_{\rm w}$ para un sistema de tamaño 2000 y los tiempos de espera $t_{\rm w} = 2 \times 10^5$ (cuadrados), $1{,}3 \times 10^6$ (círculos) y $8{,}3 \times 10^6$ (triángulos).

y tamaños más grandes, así como a las simulaciones en tres dimensiones. Todo ello con objeto de reproducir de modo fidedigno la situación experimental. Dado que empleamos el algoritmo de *cluster*, no podemos alcanzar temperaturas mucho mayores de 0,001, ya que el procedimiento se torna ineficiente, como se indicó en el capítulo 4. Es por ello que interesa realizar simulaciones con el algoritmo de Tsigankov *et al.* (2003), citado extensivamente en este texto, aun cuando los tiempos alcanzados sean menores que en nuestro método.

Conclusiones

Las conclusiones que hemos extraído del trabajo realizado son las siguientes:

- Hemos desarrollado un potente algoritmo cinético de Monte Carlo que permite alcanzar tiempos macroscópicos en las simulaciones a muy bajas temperaturas. Este método constituye un gran avance frente a algoritmos previos, que alcanzan tiempos varios órdenes de magnitud menores. Aunque los tamaños de los sistemas que manejamos son pequeños con respecto a los considerados en los experimentos, el algoritmo se presenta como una buena herramienta para estudiar la relajación hacia el equilibrio en los vidrios de Coulomb.

- Hemos comprobado que la escala natural de los procesos de relajación en los vidrios de Coulomb es logarítmica. Hemos encontrado que la relajación de la energía verifica, a tiempos largos, una ley del tipo

$$\frac{\langle E - E_0 \rangle}{N} = \Delta e_\infty + \frac{c}{(\log t)^\alpha}.$$

  El significado de los símbolos de esta expresión se introdujo en la sección 4.1.

- Hemos determinado que existe una temperatura efectiva, $T_{\rm ef}$, a la que se encuentran termalizados ciertos grados de libertad del sistema. Esta temperatura es mayor que la del baño térmico, T, y tiende a ésta conforme el sistema se aproxima al equilibrio. A partir de estas dos temperaturas modelamos el comportamiento de no equilibrio en los vidrios de Coulomb. La existencia de $T_{\rm ef}$ surge tanto en la relajación hacia el equilibrio como en el contexto de la conductividad fuera del régimen lineal.

- Hemos observado que la probabilidad de ocupación de sitios sigue una distribución de Fermi-Dirac (FDD) a la temperatura efectiva. La función de distribución asociada a las excitaciones de un electrón sigue dos FDD, en los límites de excitaciones rápidas y lentas, respectivamente. Para las primeras, dicha función es una FDD a la temperatura T, mientras que para las segundas es una FDD a $T_{\rm ef}$. Los resultados son válidos tanto en relajación como en el régimen no lineal de la conductividad. Los valores de $T_{\rm ef}$ calculados a través de la probabilidad de ocupación de sitios y la función de distribución de excitaciones lentas son totalmente compatibles. Sin embargo, el segundo procedimiento es mejor, pues no depende de la estimación del nivel de Fermi, que no está bien definido en un sistema finito en el colectivo canónico.

- Tal y como otros autores han llevado a cabo en el contexto de vidrios de espín, hemos aplicado la extensión del teorema de fluctuación-disipación (FDT) a los vidrios de Coulomb fuera del equilibrio. A partir de este estudio podemos determinar una $T_{\rm ef}$, que es compatible con la determinada a partir de las funciones de distribución. No obstante, hemos comprobado que el procedimiento asociado a dichas funciones ofrece mejores resultados.

- Hemos encontrado que la densidad de estados en el nivel de Fermi, g_0, es un termómetro versátil para determinar el valor de $T_{\rm ef}$. En equilibrio, hemos observado que g_0 es directamente proporcional a T, mientras que fuera del equilibrio lo es a $T_{\rm ef}$. Este último resultado se verifica tanto en el contexto de la relajación lenta como en el de la conductividad en el régimen no lineal. La constante de proporcionalidad entre g_0 y T en equilibrio es muy similar a la encontrada entre g_0 y $T_{\rm ef}$, fuera de él. La versatilidad de g_0 puede resultar útil para determinar el valor de la temperatura efectiva de manera experimental.

- Hemos verificado que la conductividad en el régimen lineal en 3D sigue la ley de Efros-Shklovskii (ES). Para ello, hemos determinado que el prefactor que acompaña a la conductividad es de la forma T^γ, donde γ es un parámetro que proviene del cálculo de percolación, que es igual a 0,56. A partir de nuestros

datos obtenemos un valor de 3,4 para el parámetro característico T_0, que se encuentra en consonancia con el calculado de manera teórica, que es 2,8. Asimismo, observamos que el efecto de tamaño finito es relativamente pequeño en nuestras simulaciones.

- Se ha estudiado la conductividad en el régimen no lineal, y se ha modelado mediante el empleo de $T_{\rm ef}$. Hemos encontrado que, en buena aproximación, la conductividad no lineal sigue una ley similar a la de ES, sustituyendo la dependencia del tipo $T^{-1/2}$ por una de la forma $T_{\rm ef}^{-1/2}$. Este resultado permite validar las suposiciones hechas en varios estudios experimentales.

- Hemos observado que la potencia disipada por el sistema puede escribirse en términos de potencias de T y $T_{\rm ef}$, con dos exponentes característicos en lugar de uno único, como suele emplearse en la literatura. Este hecho proviene de que la potencia absorbida por el sistema es una función conjunta de T y $T_{\rm ef}$. Bajo estas circunstancias, la representación de la potencia disipada puede explicar las anomalías que se observan en los experimentos a través de la representación estándar.

- Hemos mostrado la existencia de envejecimiento en los vidrios de Coulomb. Aunque el estudio se encuentra a un nivel preliminar, las simulaciones representan todas las fases de un experimento típico completo. A partir de nuestros datos no observamos el fenómeno de envejecimiento completo, pero podemos solapar los datos de las curvas correspondientes a distintos valores del tiempo de espera $t_{\rm w}$.

Objetivos futuros

Los objetivos que presentamos para un futuro próximo son:

- Implementar nuestro nuevo algoritmo para el cálculo de la conductividad, con objeto de reproducir los resultados de los experimentos.

- Ahondar en las simulaciones en tres dimensiones, tanto de relajación como de conductividad, para reproducir de modo fidedigno las situaciones experimentales.

- Estudiar en mayor profundidad el fenómeno de envejecimiento en los vidrios de Coulomb. Aplicar el método al estudio de la conductividad y obtener un mayor control en los parámetros involucrados, con objeto de observar el fenómeno de envejecimiento completo mostrado en los experimentos.

Bibliografía

Abrahams, E., Anderson, P. W., Licciardello, D. C., y Ramakrishnan, T. V. 1979. Scaling theory of localization - absence of quantum diffusion in 2 dimensions. *Physical Review Letters*, **42**(10), 673–676.

Adkins, C. J., y Astrakharchik, E. J. 1998. Screeing hopping conduction in ultrathin metal films. *Journal of Physics-Condensed Matter*, **10**(30), 6651–6657.

AGFA. 2010. *http://www.agfa.net/usa/en/he/products_services/all_products/curix_ortho_htg.jsp?t=2*.

Altshuler, B. L., y Aronov, A. G. 1979. Zero bias anomaly in tunnel resistance and electron-electron interaction. *Solid State Communications*, **30**(3), 115–117.

Altshuler, B. L., Kravtsov, V. E., Lerner, I. V., y Aleiner, I. L. 2009. Jumps in Current-Voltage Characteristics in Disordered Films. *Physical Review Letters*, **102**(17), 176803.

Ambegaokar, V., Halperin, B. I., y Langer, J. S. 1971. Hopping conductivity in disordered systems. *Physical Review B*, **4**(8), 2612–2620.

Amir, A., Oreg, Y., y Imry, Y. 2009. Slow relaxations and aging in the electron glass. *Physical Review Letters*, **103**(12), 126403.

Anderson, P. W. 1958. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review*, **109**(5), 1492–1505.

Apsley, N., y Hughes, H. P. 1975. Temperature-dependence and field-dependence of hopping conduction in disordered systems .2. *Philosophical Magazine*, **31**(6), 1327–1339.

Baranovskii, S. D., Efros, A. L., Gelmont, B. L., y Shklovskii, B. I. 1979. Coulomb gap in disordered systems - computer-simulation. *Journal of Physics C*, **12**(6), 1023–1034.

Bergli, J., Ortuño, M., y Somoza, A. M. 2009. Study of two-electron jumps in relaxation of Coulomb glasses. *Annalen der Physik*, **18**(12), 873–876.

Bhatt, R. N., y Young, A. P. 1985. Search for a transition in the 3-dimensional +/- J Ising spin-glass. *Physical Review Letters*, **54**(9), 924–927.

Bortz, A. B., Kalos, M. H., y Lebowitz, J. L. 1975. New algorithm for Monte-Carlo simulation of Ising spin systems. *Journal of Computational Physics*, **17**(1), 10–18.

Bray, A. J., y Moore, M. A. 1984. Lower critical dimension of Ising spin-glasses - a numerical study. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, **17**(18), L463–L468.

Butko, V. Y., DiTusa, J. F., y Adams, P. W. 2000. Coulomb gap: How a metal film becomes an insulator. *Physical Review Letters*, **84**(7), 1543–1546.

Caravaca, M., Voje, A., Bergli, J., Ortuño, M., y Somoza, A. M. 2009. Non-linear conductivity in Coulomb glasses. *Annalen der Physik*, **18**(12), 873–876.

Chandler, D. 1987. *An introduction to modern statistical physics.* New York: Oxford University Press.

Chen, X. J., Zhang, C. L., Gardner, J. S., Sarrao, J. L., y Almasan, C. C. 2003. Variable-range-hopping conductivity of the half-doped bilayer manganite LaSr2Mn2O7. *Physical Review B*, **68**(6), 064405.

Cugliandolo, L. F., Kurchan, J., y Peliti, L. 1997. Energy flow, partial equilibration, and effective temperatures in systems with slow dynamics. *Physical Review E*, **55**(4), 3898–3914.

Davies, J. H., Lee, P. A., y Rice, T. M. 1982. Electron glass. *Physical Review Letters*, **49**(10), 758–761.

Davies, J. H., Lee, P. A., y Rice, T. M. 1984. Properties of the electron glass. *Physical Review B*, **29**(8), 4260–4271.

Delahaye, J., Grenet, T., y Gay, F. 2008. Coexistence of anomalous field effect and mesoscopic conductance fluctuations in granular aluminium. *European Physical Journal B*, **65**(1), 5–19.

Díaz-Sánchez, A., Möbius, A., Ortuño, M., Pérez-Garrido, A., y Schreiber, M. 1998. Coulomb glass simulations: Creation of a set of low-energy many-particle states, non-ergodic effects in the specific heat. *Physica Status Solidi B*, **205**(1), 17–19.

Díaz-Sánchez, A., Ortuño, M., Pollak, M., Pérez-Garrido, A., y Möbius, A. 1999. Dielectric susceptibility of the Coulomb glass. *Physical Review B*, **59**(2), 910–914.

Edwards, S. F., y Anderson, P. W. 1975. Theory of spin glasses. *Journal of Physics F-Metal Physics*, **5**(5), 965–974.

Efros, A. L. 1976. Coulomb gap in disordered systems. *Journal of Physics C*, **9**(11), 2021–2030.

Efros, A. L., y Shklovskii, B. I. 1975. Coulomb gap and low-temperature conductivity of disordered systems. *Journal of Physics C*, **8**(4), L49–L51.

Efros, A. L., y Shklovskii, B. I. 1985. *Electron-electron interactions in disordered systems*. Amsterdam: North-Holland. Chap. Coulomb interactions in disordered systems with localized electronic states, pages 409–482.

Elefant, D., Gladun, C., Heinrich, A., Schumann, J., y Vinzelberg, H. 1991. Electrical-conductivity and metal-insulator-transition in the amorphous system CrXGe1-x. *Philosophical Magazine B*, **64**(1), 49–55.

Fang, H. C., Su, T. I., y Lin, S. T. 2004. A crossover from Mott to Efros-Shklovskii hopping conduction - In insulating Al70Pd22.5Re7.5 quasicrystals - a magnetoresistance study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **334**, 417–420.

Fisher, B., Genossar, J., Patlagan, L., y Reisner, G. M. 2009. Nonlinear conductivity of electronic origin in self-doped LaMnO3+d. *Applied Physics Letters*, **95**(13), 132501.

Fisher, M. P. A., Tokuyasu, T. A., y Young, A. P. 1991. Vortex variable-range-hopping resistivity in superconducting films. *Physical Review Letters*, **66**(22), 2931–2934.

Galeazzi, M., Liu, D., McCammon, D., Rocks, L. E., Sanders, W. T., Smith, B., Tan, P., Vaillancourt, J. E., Boyce, K. R., Brekosky, R. P., Gygax, J. D., Kelley, R. L., Kilbourne, C. A., Porter, F. S., Stahle, C. M., y Szymkowiak, A. E. 2007. Hot-electron effects in strongly localized doped silicon at low temperature. *Physical Review B*, **76**(15), 155207.

Garriga, A., y Ritort, F. 2005. Mode-dependent nonequilibrium temperature in aging systems. *Physical Review E*, **72**(3), 031505.

Gershenson, M. E., Khavin, Y. B., Reuter, D., Schafmeister, P., y Wieck, A. D. 2000. Hot-electron effects in two-dimensional hopping with a large localization length. *Physical Review Letters*, **85**(8), 1718–1721.

Glatz, A., Vinokur, V. M., Bergli, J., Kirkengen, M., y Galperin, Y. M. 2008. The Coulomb gap and low energy statistics for Coulomb glasses. *Journal of Statistical Mechanics-Theory and Experiment*, P06006.

Goethe, M., y Palassini, M. 2009. Phase diagram, correlation gap, and critical properties of the Coulomb glass. *Physical Review Letters*, **103**(4), 045702.

Granholm, P., Paloheimo, J., y Stubb, H. 1997. Langmuir-Blodgett films of polyaniline: Fabrication and transport studies. *Physical Review B*, **55**(20), 13658–13663.

Grannan, S. M., Lange, A. E., Haller, E. E., y Beeman, J. W. 1992. Non-Ohmic hopping conduction in doped germanium at $T < 1$ K. *Physical Review B*, **45**(8), 4516–4519.

Grempel, D. R. 2004. Off-equilibrium dynamics of the two-dimensional Coulomb glass. *Europhysics Letters*, **66**(6), 854–860.

Grenet, T. 2003. Symmetrical field effect and slow electron relaxation in granular aluminium. *European Physical Journal B*, **32**(3), 275–278.

Grenet, T. 2004. Slow conductance relaxation in granular aluminium films. *Physica Status Solidi C*, **1**(1), 9–12.

Grenet, T., Delahaye, J., Sabra, M., y Gay, F. 2007. Anomalous electric-field effect and glassy behaviour in granular aluminium thin films: electron glass? *European Physical Journal B*, **56**(3), 183–197.

Hammer, D., Wu, J., y Leighton, C. 2004. Metal-insulator transition, giant negative magnetoresistance, and ferromagnetism in LaCo1-yNiyO3. *Physical Review B*, **69**(13), 134407.

Hartmann, A. K., y Young, A. P. 2001. Lower critical dimension of Ising spin glasses. *Physical Review B*, **64**(18), 180404.

Helgren, E., Armitage, N. P., y Gruner, G. 2002. Electrodynamics of a Coulomb glass in n-type silicon. *Physical Review Letters*, **89**(24), 246601.

Hernandez, L. M., Bhattacharya, A., Parendo, K. A., y Goldman, A. M. 2003. Electrical transport of spin-polarized carriers in disordered ultrathin films. *Physical Review Letters*, **91**(12), 126801.

Hernandez, L. M., Bhattacharya, A., Parendo, K. A., y Goldman, A. M. 2004. Field-induced space charge limited current flow in disordered ultrathin films. *Physica Status Solidi C*, **1**(1), 13–16.

Hill, R. M. 1971. Poole-Frenkel conduction in amorphous solids. *Philosophical Magazine*, **23**(181), 59–86.

Hu, X. L., Van Keuls, F. W., Carmi, Y., Jiang, H. W., y Dahm, A. J. 1995. Screening of the Coulomb gap. *Solid State Communications*, **96**(2), 65–68.

Hughes, R. J. F., Savchenko, A. K., Frost, J. E. F., Linfield, E. H., Nicholls, J. T., Pepper, M., Kogan, E., y Kaveh, M. 1996. Distribution-function analysis of mesoscopic hopping conductance fluctuations. *Physical Review B*, **54**(3), 2091–2100.

Itoh, K. M., Haller, E. E., Beeman, J. W., Hansen, W. L., Emes, J., Reichertz, L. A., Kreysa, E., Shutt, T., Cummings, A., Stockwell, W., *et*

al. 1996. Hopping conduction and metal-insulator transition in isotopically enriched neutron-transmutation doped Ge:Ga. *Physical Review Letters*, **77**(19), 4058–4061.

Jain, H., y Raychaudhuri, A. K. 2008. Hot electron effects and nonlinear transport in hole doped manganites. *Applied Physics Letters*, **93**(18), 182110.

Khondaker, S. I., Shlimak, I. S., Nicholls, J.T., Pepper, M., y Ritchie, D.A. 1999. Two-dimensional conductivity in a delta-doped GaAs/AlxGa1-xAs heterostructure. *Physical Review B*, **59**(7), 4580–4583.

Kodama, K., Koshiba, T., Yamato, H., y Wernet, W. 2001. Electrical charge transport in polypyrrole/sulfated poly(b-hydroxyethers) blends. *Polymer*, **42**, 1533–1539.

Krauth, W., y Pluchery, O. 1994. A rapid dynamical Monte Carlo algorithm for glassy systems. *Journal of Physics A*, **27**, L715–L720.

Kurchan, J. 2005. In and out of equilibrium. *Nature*, **433**(7023), 222–225.

Ladieu, F., Sanquer, M., y Bouchaud, J. P. 1996. Depinning transition in Mott-Anderson insulators. *Physical Review B*, **53**(3), 973–976.

Ladieu, F., L'Hôte, D., y Tourbot, R. 2000. Non-Ohmic hopping transport in a-YSi: From isotropic to directed percolation. *Physical Review B*, **61**(12), 8108–8118.

Lee, S. J., Ketterson, J. B., y Triverdi, N. 1992. Metal-insulator transition in quasi-two-dimensional Mo-C films. *Physical Review B*, **46**(19), 12695.

Leturcq, R., L'Hôte, D., Tourbot, R., Senz, V., Gennser, U., Ihn, T., Ensslin, K., Dehlinger, G., y Grützmacher, D. 2003. Hot-hole effects in a dilute two-dimensional gas in SiGe. *Europhysics Letters*, **61**(4), 499–505.

Levin, E. I., Nguyen, V. L., Shklovskii, B. I., y Efros, A. L. 1987. Coulomb gap and hopping electric conduction - computer simulation. *Soviet Physics JETP*, **65**(4), 842–848.

Lorenz, C. D., y Ziff, R. M. 1998. Precise determination of the bond percolation thresholds and finite-size scaling corrections for the sc, fcc, and bcc lattices. *Physical Review E*, **57**(1), 230–236.

Ma, Y. J., Zhou, F., Lu, L., y Zhang, Z. 2004. Low-temperature transport properties of individual SnO2 nanowires. *Solid State Communications*, **130**(5), 313–316.

Mason, W., Kravchenko, S. V., Bowker, G. E., y Furneaux, J. E. 1995. Experimental evidence for a Coulomb gap in two dimensions. *Physical Review B*, **52**(11), 7857–7859.

Massey, J. G., y Lee, M. 1995. Direct observation of the coulomb correlation gap in a nonmetallic semiconductor, Si-B. *Physical Review Letters*, **75**(23), 4266–4269.

Massey, J. G., y Lee, M. 2000. Evidence for many-electron composite charge excitations in a Coulomb glass. *Physical Review B*, **62**(20), R13270–R13273.

Menashe, D., Biham, O., Laikhtman, B. D., y Efros, A. L. 2001. Thermodynamic fluctuations of site energies and occupation numbers in the two-dimensional Coulomb glass. *Physical Review B*, **64**(11), 115209.

Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M.Ñ., Teller, A. H., y Teller, E. 1953. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, **21**(6), 1087–1092.

Miller, A., y Abrahams, E. 1960. Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, **120**(3), 745–755.

Milliken, F. P., y Koch, R. H. 2001. 1/f noise in insulating YBa2Cu3O7-delta. *Physical Review B*, **64**(1), 014505.

Minkov, G. M., Sherstobitov, A.A., Rut, O.E., y Germanenko, A.V. 2004. Nonohmic conductivity as a probe of crossover from diffusion to hopping in two dimensions. *Physica E*, **25**, 42–46.

Möbius, A., y Pollak, M. 1996. Low-temperature specific heat of the Coulomb glass: Role of correlations. *Physical Review B*, **53**(24), 16197–16200.

Möbius, A., y Thomas, P. 1997. Hybrid algorithm for Metropolis simulations at low temperatures: Specific heat of the Coulomb glass. *Physical Review B*, **55**(12), 7460–7463.

Möbius, A., Richter, M., y Drittler, B. 1992. Coulomb gap in 2-dimensional and 3-dimensional systems - simulation results for large samples. *Physical Review B*, **45**(20), 11568–11579.

Mochena, M., y Pollak, M. 1991a. Low-temperature properties of interacting particles in disordered media - a method with application to Coulomb glass. *Physical Review Letters*, **67**(1), 109–111.

Mochena, M., y Pollak, M. 1991b. Studies of relaxation effects in the Coulomb gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **131**, 1260–1266.

Mott, N. F. 1958. The transition from the metallic to the non-metallic state. *Supplement to Nuevo Cimento*, **7**, 312–328.

Mott, N. F. 1968. Conduction in glasses containing transition metal ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1**(1), 1–17.

Murzin, S. S., Weiss, M., Jansen, A. G. M., y Eberl, K. 2001. Hopping conductivity in heavily doped n-type GaAs layers in the quantum Hall effect regime. *Physical Review B*, **64**(23), 233309.

Nenashev, A. V., Jansson, F., Baranovskii, S. D., Osterbacka, R., Dvurechenskii, A. V., y Gebhard, F. 2008. Hopping conduction in strong electric fields: Negative differential conductivity. *Physical Review B*, **78**(16), 165207.

Nguyen, V. L., y Shklovskii, B. I. 1981. Hopping conduction in strong electric fields and directed percolation. *Solid State Communications*, **38**(2), 99–102.

Orlyanchik, V., y Ovadyahu, Z. 2007. Electron glass in samples approaching the mesoscopic regime. *Physical Review B*, **75**(17), 174205.

Ortuño, M., Caravaca, M., y Somoza, A. M. 2008. Numerical study of relaxation in Coulomb glasses. *Physica Status Solidi C*, **5**(3), 674–679.

Ovadia, M., Sacépé, B., y Shahar, D. 2009. Electron-Phonon Decoupling in Disordered Insulators. *Physical Review Letters*, **102**(17), 176802.

Ovadyahu, Z. 2006a. Quench-cooling procedure compared with the gate protocol for aging experiments in electron glasses. *Physical Review B*, **73**(21), 214204.

Ovadyahu, Z. 2006b. Temperature- and field-dependence of dynamics in electron glasses. *Physical Review B*, **73**(21), 214208.

Ovadyahu, Z. 2008. Slow conductance relaxations: Distinguishing the electron glass from extrinsic mechanisms. *Physical Review B*, **78**(19), 195120.

Ovadyahu, Z. 2009. Conductance Relaxation in the Electron Glass: Microwave versus Infrared Response. *Physical Review Letters*, **102**(20), 206601.

Ovadyahu, Z., y Pollak, M. 2003. History-dependent relaxation and the energy scale of correlation in the electron glass. *Physical Review B*, **68**(18), 184204.

Pérez-Garrido, A., Ortuño, M., Cuevas, E., Ruiz, J., y Pollak, M. 1997. Conductivity of the two-dimensional Coulomb glass. *Physical Review B*, **55**(14), R8630–R8633.

Pérez-Garrido, A., Ortuño, M., y Díaz-Sánchez, A. 1998. Relaxation in Coulomb glasses at finite temperature. *Physica Status Solidi B*, **205**(1), 31–34.

Pérez-Garrido, A., Ortuño, M., Díaz-Sánchez, A., y Cuevas, E. 1999. Numerical study of relaxation in electron glasses. *Physical Review B*, **59**(8), 5328–5332.

Pollak, M. 1970. Effect of carrier-carrier interactions on some transport properties in disordered semiconductors. *Discussions of the Faraday Society*, **50**, 13–19.

Pollak, M. 1972. A percolation treatment of dc hopping conduction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **11**(1), 1–24.

Pollak, M., y Ortuño, M. 1985. *Electron-electron interactions in disordered systems*. North-Holland. Chap. The effect of Coulomb interactions on electronic states and transport in disordered insulators, pages 287–408.

Pollak, M., y Ovadyahu, Z. 2006. A model for the electron glass. *Physica Status Solidi C*, **3**(2), 283–287.

Pollak, M., y Riess, I. 1976. Percolation treatment of high-field hopping transport. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, **9**(12), 2339–2352.

Raicevic, I., Jaroszynski, J., Popovic, D., Panagopoulos, C., y Sasagawa, T. 2008. Evidence for charge glasslike behavior in lightly doped La2-xSrxCuO4 at low temperatures. *Physical Review Letters*, **101**(17), 177004.

Raikh, M. E., y Efros, A. L. 1987. State density near the Fermi level in 1D systems with localized electrons. *JETP Letters*, **45**(5), 280–283.

Roy, A. S., A. Hoekstra, F.Th., Rosenbaum, T. F., y Griessen, R. 2002. Quantum fluctuations and the closing of the Coulomb gap in a correlated insulator. *Physical Review Letters*, **89**(27), 276402.

Schreiber, M., y Tenelsen, K. 1994. Numerical study of relaxation effects in the Coulomb glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **172**, 457–460.

Sefrioui, Z., Arias, D., Morales, F., Varela, M., Leon, C., Escudero, R., y Santamaria, J. 2001. Evidence for vortex tunnel dissipation in deoxygenated YBa2Cu3O6.4 thin films. *Physical Review B*, **63**(5).

Shklovskii, B. I. 1976. Non-ohmic hopping conduction. *Soviet Physics Semiconductors*, **10**(8), 855–860.

Shklovskii, B. I., y Efros, A. L. 1984. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Berlin: Springer.

Shlimak, I., Ginodman, V., Levin, M., Potemski, M., Maude, D. K., Gerber, A., Milner, A., y Paul, D. J. 2004. Conductivity of weakly and strongly localized electrons in a m-type Si/SiGe heterostructure. *Physica Status Solidi C*, **1**(1), 67–70.

Skal, A. S., y Shklovskii, B. I. 1975. Topology of an infinite cluster in theory of percolation and its relationship to theory of hopping conduction. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, **8**(8), 1029–1032.

Somoza, A. M., y Ortuño, M. 2005. Monte Carlo method for relaxation in electron glasses. *Physical Review B*, **72**(22), 224202.

Somoza, A. M., Ortuño, M., Caravaca, M., y Pollak, M. 2008. Effective temperature in relaxation of Coulomb glasses. *Physical Review Letters*, **101**(5), 056601.

Sompolinsky, H., y Zippelius, A. 1982. Relaxational dynamics of the Edwards-Anderson model and the mean-field theory of spin-glasses. *Physical Review B*, **25**(11), 6860–6875.

Srinivasan, G. 1971. Statistical mechanics of charged traps in an amorphous semiconductor. *Physical Review B*, **4**(8), 2581–2595.

Stauffer, D., y Aharony, A.A. 1992. *An Introduction to Percolation Theory*. Second edn. London: Taylor and Francis.

Su, Tzung-I, Wang, Cheng-Ren, Lin, Shui-Tien, y Rosenbaum, Ralph. 2002. Magnetoresistance of Al70Pd22.5Re7.5 quasicrystals in the variable-range hopping regime. *Physical Review B*, **66**, 054438.

Täuber, U. C., Dai, H., Nelson, D. R., y Lieber, C. M. 1995. Coulomb gap and correlated vortex pinning in superconductors. *Physical Review Letters*, **74**(25), 2132–2135.

Terry, I., Penney, T., y Von Molnar, S. 1992. Low-temperature transport-properties of Cd0.91Mn0.09Te-In and evidence for a magnetic hard gap in the density of states. *Physical Review Letters*, **69**(12), 1800–1803.

Tokumoto, H., Mansfield, R., y Lea, M. J. 1982. Hopping conduction in n-type indium-antimonide below 1 K. *Philosophical Magazine B*, **46**(2), 93–113.

Tsigankov, D. N., y Efros, A. L. 2002. Variable Range Hopping in Two-Dimensional Systems of Interacting Electrons. *Physical Review Letters*, **88**(17), 176602.

Tsigankov, D. N., Pazy, E., Laikhtman, B. D., y Efros, A. L. 2003. Long-time relaxation of interacting electrons in the regime of hopping conduction. *Physical Review B*, **68**(13), 184205.

Van Keuls, F. W., Mathur, H., Jiang, H. W., y Dahm, A. J. 1997a. Localization scaling relation in two dimensions: Comparison with experiment. *Physical Review B*, **56**(20), 13263–13267.

Van Keuls, F. W., Hu, X. L., Jiang, H. W., y Dahm, A. M. 1997b. Screening of the Coulomb interaction in two-dimensional variable-range hopping. *Physical Review B*, **56**, 1161–1169.

Voje, A. 2009. *Non-Ohmic Variable Range Hopping in Lightly Doped Semiconductors*. M.Phil. thesis, University of Oslo.

Wang, Ning, Wellstood, F. C., Sadoulet, B., Haller, E. E., y Beeman, J. 1990. Electrical and thermal properties of neutron-transmutation-doped Ge at 20 mK. *Physical Review B*, **41**(6), 3761–3768.

White, A. E., Dynes, R. C., y Garno, J. P. 1986. Corrections to the one-dimensional density of states - observation of a Coulomb gap. *Physical Review Letters*, **56**(5), 532–535.

Yakimov, A. I., Dvurechenskii, A. V., Kirienko, V. V., Yakovlev, Yu. I., Nikiforov, A. I., y Adkins, C. J. 2000. Long-range Coulomb interaction in arrays of self-assembled quantum dots. *Physical Review B*, **61**(16), 10868–10876.

Yakimov, A. I., Dvurechenskii, A. V., Nenashev, A. V., Nikiforov, A. I., Bloshkin, A. A., y Timonova, M. N. 2004. Two-dimensional phononless VRH conduction in arrays of Ge/Si quantum dots. vol. 1.

Yamaura, K., Young, D. P., y Cava, R. J. 2001. Thermally induced variable-range-hopping crossover and ferromagnetism in the layered cobalt oxide Sr2Y0.5Ca0.5Co2O7. *Physical Review B*, **63**, 064401.

Yoon, C.O., Reghu, M., Moses, D., Heeger, A. J., Cao, Y., Chen, T. A., Wu, X., y Riek, R. D. 1995. Hopping transport in doped conducting polymers in the insulating regime near the MI boundary: polyprrole, polyaniline and polyalkylthiophenes. *Synthetic metals*, **75**(3), 229–239.

Yu, D., Wang, C. J., Wehrenberg, B. L., y Guyot-Sionnest, P. 2004. Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids. *Physical Review Letters*, **92**(21), 216802.

Yu, Z. G., y Song, X. Y. 2001. Variable range hopping and electrical conductivity along the DNA double helix. *Physical Review Letters*, **86**(26), 6018–6021.

Zabrodskii, A. G. 2001. The Coulomb gap: the view of an experimenter. *Philosophical Magazine B*, **81**(9), 1131–1151.

Zhang, J., Cui, W., Juda, M., McCammon, D., Kelley, R. L., Moseley, S. H., Stahle, C. K., y Szymkowiak, A. E. 1998. Non-Ohmic effects in hopping conduction in doped silicon and germanium between 0.05 and 1 K. *Physical Review B*, **57**, 4472–4481.