



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUIMICA**

**"ENLACE QUIMICO Y SUPERCONDUCTIVIDAD:  
NIOBIO"**

**T E S I S**

que para obtener el titulo de

**Q U I M I C O**

p r e s e n t a

**LUIS EMILIO ORGAZ BAQUE**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado originalmente

según el tema:

|               |                               |
|---------------|-------------------------------|
| Presidente:   | Dr. Jaime Keller Torres.      |
| Vocal:        | Dr. José Luis Gázquez Mateos. |
| Secretario:   | Q. Alejandro Pisanty Baruch.  |
| 1er Suplente: | Dra. Carmen Varea Gilabert.   |
| 2o Suplente:  | I.Q. Alberto Vela Amieva.     |

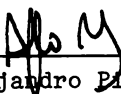
Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Teórica, División de Estudios  
de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.

Nombre Completo y firma del sustentante:

  
\_\_\_\_\_  
Luis Emilio Orgaz Baqué

Nombre completo y firma del asesor del tema:

  
\_\_\_\_\_  
Q. Alejandro Pisanty Baruch.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

Cada una de tus relaciones con el hombre  
y la naturaleza deben ser una expresi3n  
especifica, correspondiente al objeto de  
tu voluntad, de tu verdadera vida individual.

C. Marx

and everything under the sun is in tune  
but the sun is eclipsed by the moon.

R. Waters

## I N D I C E

- 1] Presentación.- ..1
  
- 2] Parte I : Superconductividad.- ..3
  
- 3] Parte II : El método, el niobio, cálculo,  
resultados y conclusiones.- ..27
  
- 4] Bibliografía y referencias.- ..56

## Presentación.-

Este trabajo pertenece a un proyecto que nació de la posibilidad de aplicar los estudios de la estructura electrónica, mediante el método de cúmulos, a la investigación de propiedades del estado sólido.

Producto de una conveniente interpretación de un parámetro intermedio en el cálculo de la densidad de estados electrónicos, los coeficientes de dispersión múltiple (CDM), es posible hacer un análisis de enlace químico en el estado sólido.

Por otro lado, existen teorías muy formales para el estudio de la superconductividad en las que el efecto del enlace químico no aparece explícitamente, y es aquí donde entra nuestro interés en cuanto a realizar este análisis (en términos de CDM) para un superconductor.

El presente trabajo es, en suma, la calibración del método de cúmulos (vía dispersión múltiple) para la determinación de parte de la información necesaria para el estudio de la superconductividad.

Las conclusiones que de aquí se obtienen, no son las de un proyecto terminado, sino las de uno que representa el comienzo de una línea de investigación que, a futuro, puede dar mucha información al químico acerca de la posible formulación de nuevos

materiales superconductores.

La organización de este trabajo es la siguiente: Primero, en la parte I, se describen los fundamentos de la superconductividad, centrándonos en dos aspectos, la interacción importante en superconductividad y las teorías y aproximaciones para la parte electrónica del problema.

En la parte II se describe de manera sucinta el método de cálculo, las características de la estructura electrónica (propiedades ópticas y cálculos teóricos) del material de calibración, los resultados que hallamos y las conclusiones respecto al caso tratado.

Parte I : Superconductividad.-

El fenómeno de la superconductividad fué descubierto en 1911 por Kammerlingh Onnes durante sus experimentos sobre la licuefacción del helio, y fué caracterizado por un abatimiento de la resistividad eléctrica de ciertos metales a bajas temperaturas [1]. Durante esos años K. Onnes estudió la resistividad de metales a bajas temperaturas, y resultó sorprendente el hecho de que la resistividad  $\rho$  presente una discontinuidad a una temperatura dada, haciéndose cero para materiales que ahora llamamos superconductores, mientras que en materiales no superconductores,  $\rho$  decrece de manera continua hasta un valor finito a 0 K.

En la gráfica 1 se puede observar el comportamiento de la resistividad con la temperatura para distintos sistemas:

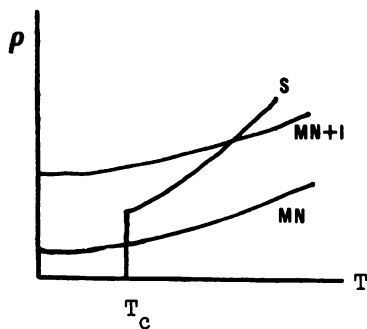


figura 1

M N + I: metal normal con impurezas

M N: metal normal

S: superconductor.

Hay una temperatura a la cual aparece el estado superconductor, y ésta recibe el nombre de temperatura crítica ( $T_c$ ). A partir



de esta temperatura  $T_c$  hacia valores menores de la temperatura se presenta el estado superconductor caracterizado por la ausencia de resistencia eléctrica.

La aplicación de un campo magnético  $H$  sobre una muestra de material superconductor no lo magnetiza hasta cierto valor de intensidad de campo aplicado  $H(T)$ , a la cual el material deja de ser superconductor pasando a la fase normal. Este hecho define el siguiente diagrama de fases:

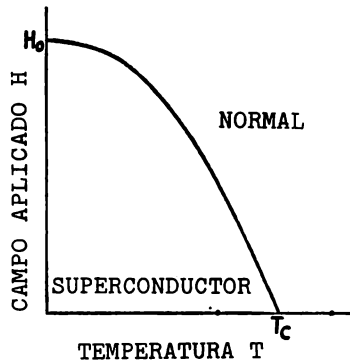


FIGURA 2

en donde existe una región en el plano (S), donde se da la superconductividad.

El comportamiento de la curva de coexistencia está dado de manera general por:

$$H/H_0 = 1 - (T/T_c)^2 \quad (1)$$

donde  $H_0$  es el valor de campo crítico a  $T=0$  K y  $T_c$  es la misma temperatura crítica de transición (ahora definida a campo cero).

$H_0$  y  $T_c$  son constantes que distinguen a los diferentes materiales

superconductores. La ecuación (1) es obedecida por la mayoría de los materiales superconductores con errores de menos del 2% en general. Es importante hacer notar que la ecuación (1) es una ley de estados correspondientes para los materiales superconductores.

Se define aquí una cantidad que será de utilidad más adelante, la función de desviación del comportamiento parabólico o simplemente " función de desviación ":

$$D(t) = h - (1 - t^2) \quad (2)$$

donde  $h = H/H_0$  y  $t = T/T_c$ .

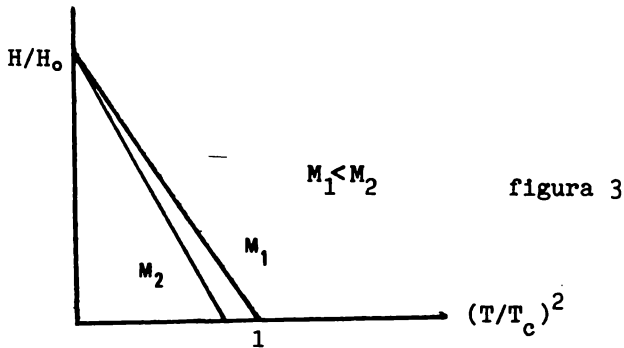
Por otro lado, para estudiar la termodinámica de la transición de fase es requisito fundamental saber si ésta es reversible o no. Existe una evidencia experimental que demuestra que la transición es reversible, el efecto Meissner. Además, de este efecto se infiere que en realidad el estado superconductor se caracteriza fundamentalmente por diamagnetismo perfecto, de donde se sigue la resistividad nula como un resultado secundario.

De las mediciones de flujo magnético se dedujeron varios hechos que fueron fundamentales para entender el fenómeno de la superconductividad. El resultado más importante y sorprendente es que la carga de los portadores de corriente es  $2\bar{e}$ , siendo su relación carga-masa igual a la de los electrones.

El último resultado experimental que trataremos es el llamado " efecto isotópico ", el cual consiste en la variación que presenta la temperatura crítica al variar el isótopo de los átomos

que constituyen el cristal.

En la gráfica 3 se puede observar la variación de  $H/H_0$  como función de  $(T/T_c)^2$  para un mismo material, en el que se ha variado el isótopo.



Aunque el comportamiento que presenta la gráfica 3 es de carácter general, existen excepciones a este comportamiento ( como el caso de los sistemas Pd-H y Pd-D).

Con los resultados empíricos que se han ilustrado anteriormente, se elaboró en 1957 una teoría que contempla los resultados experimentales.

Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS)[2], desarrollaron una teoría basándose en la hipótesis de Fröhlich [3], que indica que la interacción fundamental en superconductividad es la que se da entre los electrones a través de los movimientos vibracionales de los núcleos atómicos (vibraciones de la malla cristalina).

Veamos en qué consisten las ideas de esta teoría de manera que se puedan dejar claros los fundamentos, de forma cualitativa.

La diferencia de energía entre la fase normal y la superconductor es de apenas  $10^{-8}$  ev/at., que está dada por la energía del campo magnético que es necesario aplicar para restaurar la fase normal. Si se compara este valor con la energía de los electrones de conducción (10-20 ev), o con la energía de correlación electrónica ( $\sim 1$  ev), se puede observar que el efecto que tiene la interacción responsable de la superconductividad contribuye muy poco a la energía total.

La argumentación anterior conduce a la necesidad de incorporar en el tratamiento del problema esta interacción desde el principio, y no hallarla por teoría de perturbaciones [4].

La aproximación de Born y Oppenheimer nos permite separar el problema de la dinámica de un sólido cristalino en dos problemas.

Esta separación conduce a poder estudiar la estructura electrónica de los materiales suponiendo a los núcleos fijos en sus posiciones de equilibrio vibracional. Por otro lado, se puede estudiar la dinámica de la malla (los movimientos de los núcleos) independientemente del movimiento de los electrones, representándolos por su densidad promedio.

Como se ha dicho, fué Frohlich quien en 1950 propuso que la interacción que causa la superconductividad es la de los electrones acoplados con las vibraciones de la malla.

En la descripción de las vibraciones de la malla, es posible representar un sistema de osciladores acoplados, por un conjunto de "partículas" con un momento y energía determinada por  $W(q)$ . Estas partículas reciben el nombre de "fonones" y se mueven libremente a través del cristal. Los fonones son una representación de las ondas de desplazamiento de los átomos en el sólido, caracterizados por una longitud de onda  $\lambda$  y vector de onda  $q$  [5].

De esta manera, la interacción entre electrones y vibraciones de la malla puede ser traducida formalmente a lo que se conoce como acoplamiento electrón-fonón y es precisamente este acoplamiento (una de las hipótesis de la teoría BCS) el que da todas las propiedades de un superconductor.

Ahora procederemos a ejemplificar el mecanismo de la interacción electrón-fonón. Los electrones al moverse a través de una malla, la distorsionan en virtud de la atracción coulombica electrón-núcleo.

Este desplazamiento de los núcleos de sus sitios de equilibrio vibracional, crea una densidad de carga positiva en la región intersticial. Cuando se establece esta región positiva, el

electrón A, causante de la distorsión, ya no se encuentra allí debido a su alta velocidad comparada con la de los núcleos. Es entonces cuando un electrón B puede reaccionar desviando su trayectoria hacia esa zona de densidad de carga positiva (ver figura 4).

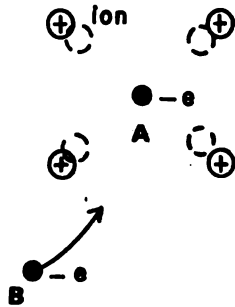


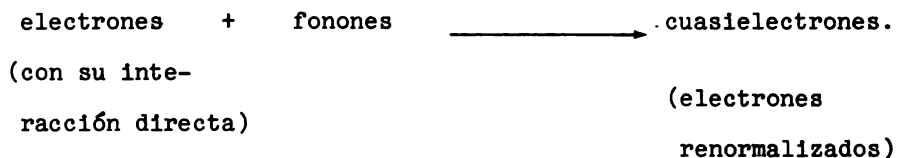
figura 4

Este mecanismo de interacción (aproximado) se puede entender como que de alguna manera el electrón B ha sido atraído por el electrón A, a través de la interacción de ambos con la malla. Lo anterior se puede expresar como lo siguiente: La interacción entre malla y electrones es debida a la constante emisión y absorción de fonones por los electrones. Se denominan virtuales a estos fonones, ya que su vida media es muy corta (existen sólo durante la interacción, y ésta es rápida). Por la relación de incertidumbre  $\Delta E \Delta t \ll \hbar$ , no necesariamente se conserva la energía durante el proceso, ya que éste ocurre

en un tiempo muy corto.

Estos electrones que se mueven en una malla interactúan entre sí directamente y por medio de fonones, de manera que es más riguroso hablar de cuasielectrones (cuasipartículas) formadas por los electrones más su interacción directa y, la interacción con los fonones de la malla.

Estas cuasipartículas se construyen de la siguiente manera:



En esta representación, la partícula es descrita por su propagador, el cual consiste en una suma de las amplitudes de probabilidad de todas las formas (en principio) en que puede interactuar una partícula con el resto del sistema.

Los electrones en un medio perturbativo son descritos por cuasielectrones que funcionan como partículas libres de la interacción electrón-fonón, pero con una renormalización de la masa (una masa efectiva), lo cual incluye el efecto de la interacción en cuestión.

Podemos entender ahora el postulado central de la teoría BCS de la siguiente manera: la interacción responsable de la superconductividad es la que hay entre dos electrones que se atraen

por medio del intercambio de un fonón virtual.

En la forma en que hemos hablado, esto quiere decir que la malla es distorsionada por el movimiento de los electrones, y estas distorsiones hacen surgir un fonón de número de onda  $q$  y frecuencia  $W(q)$ . Este fonón media en la dispersión de un par de electrones de los estados  $k$  y  $k'$  a los estados  $k+q$  y  $k'-q$  (ver figura 5).

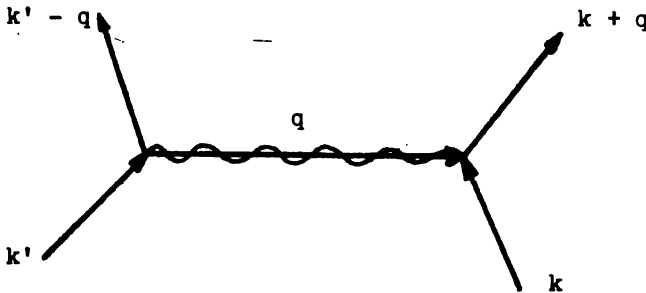



figura 5

Mostraremos que, aunque desconozcamos la energía del fonón virtual, la naturaleza atractiva o repulsiva de la interacción depende únicamente de la energía de los estados  $k$  y  $k'$ , y de la energía fonónica  $\hbar W(q)$ . *A*

Poco antes de la formulación de la teoría BCS, Cooper [6] en 1956, demostró que dos electrones pueden formar un par ligado si tienen energías muy cercanas al nivel de Fermi. Los electrones para los que puede ocurrir esto son los que tienen energías



entre  $E_f$  y  $E_f \pm \hbar W(q)$ . 

Estos pares ligados, resultado de una interacción atractiva debida al acoplamiento electrón-fonón, se conocen como pares de Cooper. Los electrones que son ligados en pares, habiendo conservación de momento, son los que se encuentran cerca del nivel de Fermi y tienen spin y momento opuesto. La existencia de estos pares se demuestra experimentalmente por las mediciones de flujo magnético que se han comentado anteriormente.

Escribamos ahora el hamiltoniano para un sistema de electrones y fonones que interactúan [7]:

$$H = H_0 + H_1 + U \quad (3)$$

$$H_0 = \sum_{k\sigma} E(k) C_{k\sigma}^+ C_{k\sigma} + \sum_{q\lambda} \hbar W(q) a_q^+ a_q$$

$$H_1 = \sum_{k\sigma} [D(q) C_{k+q\sigma}^+ C_{k\sigma} a_q + D(-q) C_{k-q\sigma}^+ C_{k\sigma} a_q^+]$$

$$U = \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} V(q) C_{k-q\sigma}^+ C_{k'+q\sigma'}^+ C_{k'\sigma'} C_{k\sigma}$$

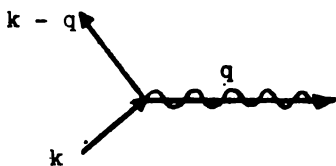
El término  $H_0$  contiene dos partes : la primera corresponde a la energía de los electrones libres y la segunda a la de los fonones no perturbados.

Los índices  $k$  y  $q$  corresponden a las coordenadas de momento de los electrones y fonones respectivamente, y  $\sigma$  al spin.

Los operadores  $C^\dagger$  y  $C$  son los de creación y aniquilación para electrones, y  $a^\dagger, a$  son los operadores de creación y aniquilación para fonones.

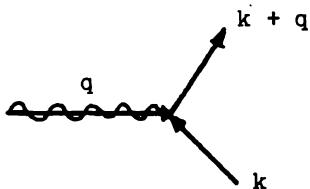
El término  $H$ , describe el acoplamiento electrón-fonón. Este término puede entenderse de la siguiente manera: Primero crea un fonón de momento  $q$ , luego aniquila un electrón de  $k$  y crea uno en  $k - q$ , pesando este proceso con  $D(-q)$  que es la probabilidad de que éste se dé, en virtud de los fonones disponibles.

A tal proceso le corresponde el diagrama siguiente:



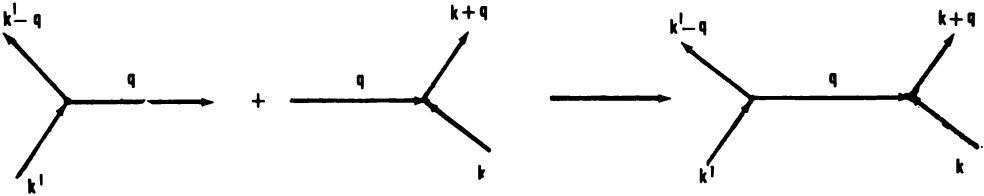
emisión de un fonón

Por otro lado aniquila un fonón de  $q$ , aniquila un electrón de  $k$  y crea uno en  $k + q$ , pesando esto con  $D(q)$ , a lo que le corresponde:



absorción de un fonón

La suma de estos dos procesos da la interacción total:



Como se puede apreciar, en este proceso el momento se conserva:

$$q + (-k) + (k - q) + (-q) + (-k) + (k + q) = 0$$

El término U corresponde a la interacción coulombica directa entre electrones. Nótese que se ha supuesto que la absorción y emisión del fonón es instantánea.

El problema ahora es hallar el espectro de eigenvalores y eigenfunciones asociados al hamiltoniano. Haciendo una transformación sobre el hamiltoniano (3), y considerando a los electrones que se pueden agrupar en pares (aquellos de momento y spin opuesto con energías en el intervalo  $E_F \pm \hbar W(q)$ ), se obtiene lo que se conoce como hamiltoniano BCS o reducido ( $H_R = H_0 + H_I$ ):

$$H_R = \sum_{\kappa} E(\kappa) c_{\kappa}^{\dagger} c_{\kappa} + \sum_{\kappa \kappa'} V_{\kappa \kappa'} c_{\kappa}^{\dagger} c_{-\kappa}^{\dagger} c_{-\kappa} c_{\kappa} \quad \dots (4)$$

Los elementos de matriz de  $H_R$ ,  $V_{\kappa \kappa'}$ , que conectan electrones en pares, son de la forma:

$$V_{\kappa \kappa'} = |D(q)|^2 \left\{ \frac{\hbar W(q)}{[E(\kappa) - E(\kappa' - q)]^2 - [\hbar W(q)]^2} \right\} \dots (5)$$

y pueden ser tanto atractivos como repulsivos.

Si los estados  $k$  y  $k' - q$  están separados por una energía mayor que  $\hbar W(q)$ ,  $H_I$  es positivo (repulsivo), pero si, en caso contrario, la diferencia entre  $k$  y  $k' - q$  es menor que  $\hbar W(q)$ , el término  $H_I$  es negativo (atractivo).

La condición con la que se puede obtener el mayor efecto atractivo es:

$$E(k) - E(k' - q) = 0$$

Si suponemos una banda isotrópica, los estados de igual energía corresponden a aquellos en que  $k = -(k' - q)$  donde sucede que  $|k| = |k' - q|$ . Los electrones que se combinan en pares son los de momento opuesto, dando un momento total por par igual a cero. (ver figura 6).

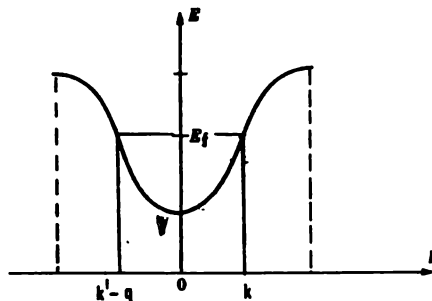
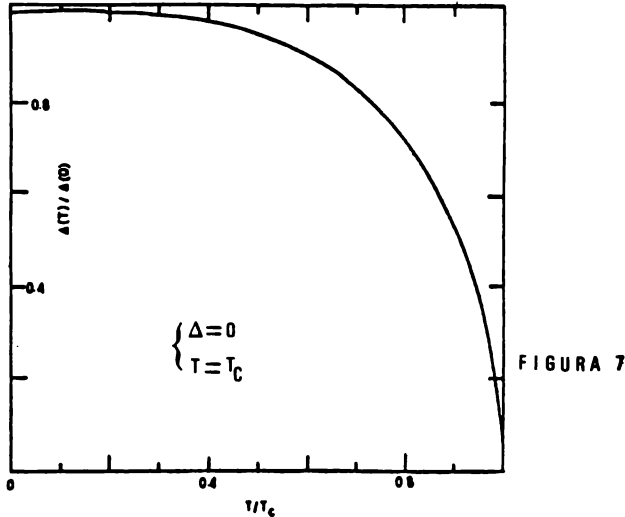


FIGURA 6

Al estudiar el estado basal y el espectro de excitaciones elementales asociadas al hamiltoniano BCS, se predice la existencia

de un " gap " (o banda prohibida).

La ecuación para la anchura del gap en función de la temperatura del sistema, tiene el comportamiento siguiente:



Usando la condición anterior, se halla con la ecuación del gap una expresión para la temperatura crítica de la transición:

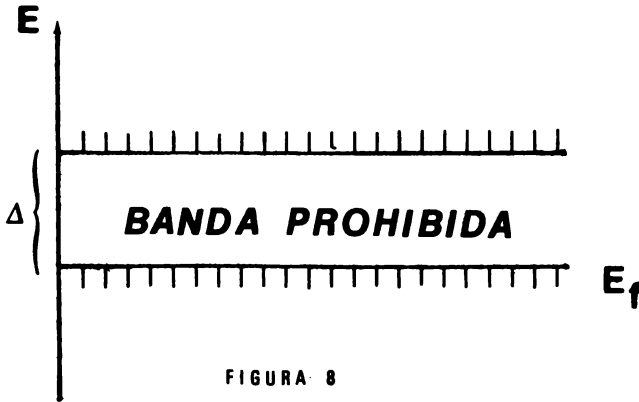
$$T_c = \left[ 1.14 / K_B \right] \hbar W_0 \text{ EXP} \left[ -1 / V_0 N(0) \right] \dots (6)$$

en donde se ha supuesto que la banda es isotrópica y que  $V_{kk'}$ , se puede aproximar por una constante  $V_0$ .

La ecuación (6) es la fórmula de la teoría BCS para la  $T_c$ , donde  $N(0)$  es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi,  $W_0$  es un promedio sobre las  $W(q)$  del material y  $K_B$  es la constante de Boltzmann.

La existencia del gap superconductor es una de las caracterís-

ticas más importantes que la teoría ofrece. Aunque la anchura de esta banda prohibida es pequeña, es medible experimentalmente. El gap se puede visualizar con el siguiente diagrama:



Los estados excitados corresponden a cuasielectrones (no en pares de Cooper), y el estado basal consiste en pares de Cooper. Por la corroboración experimental de la existencia de este gap es que se considera como buenas aproximaciones, las hipótesis contenidas en la teoría BCS.

En esta teoría se ha desarrollado la hipótesis de apareamiento para un gas de electrones con interacciones atractivas cerca del nivel de Fermi, y aunque los resultados que de ella se obtienen dependen de un parámetro, la temperatura crítica de transición, se ha obtenido mucha información acerca del comportamiento de los parámetros  $V_0$  y  $N(0)$  en esta aproximación.

Aunque el comportamiento de la mayoría de los elementos se ajusta

a la teoría BCS, existen discrepancias que en general son reflejo de una subestimación de la fuerza del acoplamiento.

Un ejemplo de estas discrepancias es el comportamiento de la función de desviación (2). Los materiales, como se dijo antes, presentan desviaciones pequeñas del comportamiento parabólico, y la teoría BCS predice la forma de éstas [8] (ver figura 9).

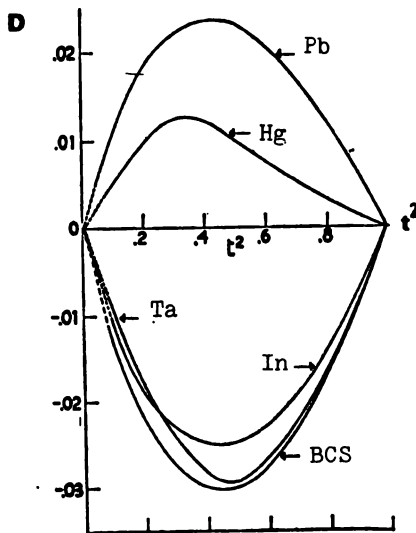


FIGURA 9

Para entender estas discrepancias [9], es importante reconocer el significado físico contenido en el hamiltoniano BCS. En este hamiltoniano están incorporadas las correlaciones de la fase normal, usando una relación de dispersión  $E(k_)$  modificada por la inclusión de una interacción electrón-electrón efectiva. Las correlaciones de la fase superconductor no están tomadas en cuenta.

Recordando que supusimos que la emisión y absorción de los fonones es instantánea, una mejor descripción deberá incluir el retardo en este proceso.

Se dice que la teoría BCS es una aproximación a acoplamiento débil, en virtud de que las aproximaciones citadas conducen a subestimar la fuerza del acoplamiento electrón-fonón.

La descripción incompleta de las interacciones en la fase superconductora, así como las aproximaciones propias de la teoría BCS, causan discrepancias entre teoría y experimento.

En justicia a BCS hay que decir que estas diferencias entre teoría y experimento son pequeñas, y que el interés en modificar la teoría de la superconductividad es con el objeto de tener una descripción más precisa del fenómeno.

En la teoría de acoplamiento fuerte se toman en cuenta las correlaciones de la fase superconductora (efectos de retardo) y no se restringe el acoplamiento a un solo tipo de fonón, sino que se incluye la posibilidad de que todos los fonones del material, (pesados convenientemente) intervengan en la interacción electrón-fonón.

Esta teoría esta basada en el formalismo de las funciones de Green (propagadores) en el contexto de la teoría de muchos cuerpos, y queda fuera del alcance de este trabajo hacer una descripción de ella [9].



Solamente diremos que como resultado del tratamiento del problema, se obtienen las ecuaciones integrales acopladas de Eliashberg, que pueden ser resueltas numéricamente o bajo algunas aproximaciones analíticas.

Estas ecuaciones reemplazan a la ecuación para el gap de la teoría BCS y por ello a la temperatura crítica.

En 1968, Macmillan [10] linealiza las ecuaciones de Eliashberg para la temperatura crítica y halla, parametrizando con cálculos sobre unos 20 metales y varios compuestos superconductores, una ecuación que predice la temperatura crítica.

La ecuación que obtiene es la siguiente:

$$T_C = \langle W \rangle / 1.45 \text{ EXP } \left[ - \frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (7)$$

donde:

$\langle W \rangle$  es un promedio sobre las frecuencias fonónicas,  $\mu^*$  se define como el pseudopotencial coulombico (interacción coulombica efectiva), cuyo cálculo no se encuentra aún bien determinado.

$\lambda$  es la constante de acoplamiento electrón-fonón.  $\int$  —

Esta constante  $\lambda$  se puede escribir formalmente como [11]:  $\int$  —

$$\lambda = \frac{N(0) \langle I^2 \rangle}{M \langle W^2 \rangle} \quad (8)$$

cuyas variables serán explicadas mas adelante.

En el formalismo de Eliashberg se puede expresar como:

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \alpha^2(W)F(W)/W dW \quad (9)$$

donde  $\alpha^2(W)F(W)$  se conoce como la densidad espectral o función de Eliashberg y tiene un significado claro si se hace un diagrama análogo al 5 :

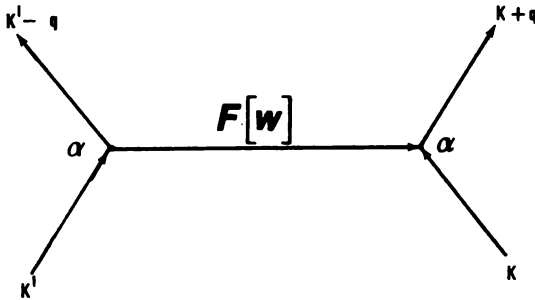


FIGURA 10

$\alpha^2(W)$  es la " fuerza del acoplamiento " y es una medida de la probabilidad de que se dé el proceso de dispersión fonónica.

$F(W)$  es la densidad de estados de fonones, que dice cuántos fonones hay a una frecuencia  $W$  dada, por unidad de frecuencia.

Si volvemos a la definición de  $\lambda$  (8), podemos observar que el numerador contiene a  $N(0)$ , que es la densidad de estados electrónicos a la energía de Fermi por spin, y a  $\langle I^2 \rangle$  que es el valor esperado del cuadrado de los elementos de matriz de la interacción electrón-electrón efectiva, la cual incluye el efecto del acoplamiento electrón-fonón. Estos son dos paráme-

tros que dependen directamente de la estructura electrónica del material.

En el denominador aparecen solamente parámetros relacionados con la estructura fonónica: la masa atómica  $M$  y el promedio del cuadrado de las frecuencias fonónicas  $W^2$

Reescribimos la ecuación (8) como:

$$\lambda = \frac{\eta}{M \langle W^2 \rangle} \quad (10)$$

donde  $\eta$  es la parte electrónica de la constante de acoplamiento.

Nuestro estudio, y es bueno señalarlo aquí, está centrado en la determinación de  $\eta$ , con el método de dispersión múltiple en materia condensada que será explicado en la segunda parte.

Dynes [12] y Allen y Dynes [13] proponen una corrección a la ecuación de Macmillan, la cual toma la forma siguiente:

$$K_B T_C = \left| \frac{A}{0.8 \lambda} \right| \text{EXP} \left[ - \frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)} \right] \dots (11)$$

donde  $A$ , que es otra medida de la fuerza del acoplamiento, se define por:

$$A = \int_0^\infty \alpha^2(W) F(W) dW \quad (12)$$

Se puede demostrar que  $A$  se correlaciona mejor con la fuerza del acoplamiento que  $\lambda$  [14].

Gaspari y Gyorffy [15] desarrollaron en 1972 una teoría en el ámbito de la aproximación RMTA ("rigid muffin-tin approximation") o de manera mas general RIA ("rigid ion approximation").

En esta aproximación se supone que los núcleos atómicos, en su movimiento vibracional, arrastran consigo, sin deformarla, a la densidad de carga que los rodea.

En la teoría de Gaspari y Gyorffy se hacen dos aproximaciones adicionales: la primera es la llamada "aproximación esférica" la cual supone un promedio esférico para la superficie de Fermi. Esto conduce a errores de un 2% en la estimación de  $\eta$  para elementos transicionales [16].

La segunda aproximación es la llamada "aproximación local", que consiste en suponer que el fonón que media en la interacción electrón-electrón, sólo causa la dispersión de dos electrones en el mismo átomo, despreciando la dispersión de electrones de átomos vecinos. Rietschel [17] ha demostrado que este término contribuye significativamente a  $\eta$ .

La aproximación RMTA se aplicará con mejores resultados a materiales con estados localizados, ya que en éstos es de esperarse que la densidad electrónica acompañe al núcleo en la oscilación.

Con estas aproximaciones, Gaspari y Gyorffy hallan la siguiente expresión para la densidad espectral:

$$\alpha^2(W)F(W) = \frac{m_e E_f}{\hbar^2 \pi^2 N(E_f)} \sum_l 2(1+l) \text{sen}^2(\delta_{l+1} - \delta_l) \frac{n_l n_{l+1}}{n_l^o n_{l+1}^o} \frac{F(W)}{M W} \quad (13)$$

donde  $N(E_f)$  es la densidad de estados electrónicos por spin,

$\delta_l$  el corrimiento de fase para la componente  $l$  de momento angular,  $n_l^o$  la densidad de estados en la aproximación de átomo único en el cristal promedio (se hablará de este concepto en la parte II), todo esto evaluado a la energía de Fermi  $E_f$ .

Además  $F(W)$  es la densidad de estados fonónicos,  $M$  la masa atómica del elemento y  $W$  la frecuencia fonónica.

De esta ecuación (13),  $\eta$  se escribe como:

$$\eta = \frac{m_e E_f}{\hbar^2 \pi^2 N(E_f)} \sum_l 2(1+l) \text{sen}^2(\delta_{l+1} - \delta_l) \frac{n_l n_{l+1}}{n_l^o n_{l+1}^o} \quad (14)$$

Todos los parámetros que intervienen en la ecuación (14) se han calculado en el presente trabajo con el método de dispersión múltiple para el caso del niobio, cuyos resultados se discutirán en la Parte II.

Gomersall y Gyorffy [18] hacen una extensión de este formalismo para tratar compuestos.

En 1978, Rietschel [19] extiende esta teoría incluyendo la no localidad de la interacción electrón-electrón, conservando la aproximación RMTA y, después de haber demostrado su poca importancia, la aproximación esférica.

De esta manera toma en cuenta los términos de interferencia (dispersión de electrones en átomos diferentes). El resultado que obtiene Rietschel para la densidad espectral es:

$$\alpha^2(W)F(W) = \frac{N(E_f)}{16 \pi k_f^2} \sum_{\alpha \alpha'} \int \frac{d^3q}{q} \theta(2k_f - q) V_{\alpha}(q) V_{\alpha'}(q) X$$

$$X \text{ EXP} [ it(\rho_{\alpha} - \rho_{\alpha'}) ] \times 1/W \frac{(e_{q\lambda}(\alpha) \cdot q)(e_{q\lambda}(\alpha') \cdot q)}{(M_{\alpha} M_{\alpha'})^{1/2}} X$$

$$X (W - W_{q\lambda}) \quad (15)$$

donde el potencial:

$$V_{\alpha}(q) = \frac{-1}{\pi k_f N(E_f)} \left[ \frac{2m E_f}{\hbar^2} \right]^{1/2} \sum_l \left[ \frac{n_l^{\alpha} n_{l+1}^{\alpha}}{n_0^{\alpha} n_{l+1}^{\alpha}} \right]^{1/2} \text{sen}(\delta_1^{\alpha} - \delta_{l+1}^{\alpha}) \times$$

$$\times \sum_{l'=0}^l (2l'+1) P_{l'}(1 - q^2/2k_f^2) \quad (16)$$

en donde  $k_f = (3\pi^2 N)^{1/3}$ , siendo N el número de electrones de conducción por unidad de volumen.

La expresión que obtiene Rietschel para la densidad espectral no es separable en partes fonónica y electrónica. En esta ecuación es necesaria la información detallada del espectro de fonones y de la estructura electrónica.

La información de la estructura electrónica contenida en el potencial (16) es muy similar a la necesaria para la  $\eta$  de Gapani y Gyorffy (14), pero los términos que dependen de  $q$  sólo se pueden evaluar a partir de la estructura de fonones.

Por último diremos que H. Winter [20] ha tratado el problema de describir la interacción efectiva más allá de la aproximación RMTA, usando el formalismo de funcionales de la densidad y haciendo teoría de perturbaciones a primer orden, para calcular el efecto del dipolo que se crea entre la carga electrónica y el núcleo.

Parte II : El método, el niobio, cálculos,  
resultados y conclusiones.-

Para calcular la estructura electrónica utilizaremos el método de cúmulos, en el cual se toma un número finito de átomos con la simetría del cristal y se le imponen las condiciones a la frontera representativas de inmersión en el sólido.

La teoría de dispersión múltiple [21,22,23,24,25,26] da una forma de resolver la ecuación de Schrödinger asociada al cúmulo. Este método ha sido utilizado ampliamente para la descripción de propiedades locales como la transferencia de carga, densidades de spin, propiedades magnéticas locales e impurezas en materia condensada. De igual forma se han estudiado propiedades no locales, como la densidad de estados por átomo y sus implicaciones en propiedades ópticas y resistividad.

La versatilidad del método permite incluso estudiar sistemas como actínidos y sus compuestos [27], hidruros metálicos [28] y tierras raras [29]. Este método puede tratar tanto el caso de estados en el continuo como estados discretos (con otras condiciones a la frontera), siendo así aplicable al estudio de sistemas moleculares [23,51].

El método de cálculo consiste en 3 partes que describiré a



continuación de manera breve:

i) Se comienza por la obtención de una densidad electrónica atómica esféricamente simétrica del átomo libre, con una ocupación fraccional para los electrones de valencia que sea la más parecida a la que se espera en el sólido. Esta densidad se calcula con un programa de estructura electrónica atómica [30,31], donde el intercambio estadístico que se utiliza en la descripción del potencial es el  $X_{\alpha\beta}$  con los parámetros universales  $\alpha=2/3$  y  $\beta=0.003$ .

ii) Esta densidad electrónica atómica es empleada para el cálculo del potencial que generan varias capas de vecinos (generalmente 14) a los electrones de un átomo, en la malla cristalina del sólido. Se obtiene, con esta superposición de potenciales atómicos, un potencial intersticial con el cual se describe un sólo átomo, a lo que se llama aproximación "single site" (átomo único en el cristal promedio). Los detalles de esta metodología pueden consultarse en la referencia [32]. En este método se ha supuesto una partición del espacio "muffin-tin" esféricamente simétrica para cada centro atómico.

De este cálculo se obtiene una estimación del nivel de Fermi y de la ocupación de las bandas (por carácter s, p, d, ..). Se obtienen además, los corrimientos de fase (por componente de momento angular) y la densidad de estados en esta aproximación

A este nivel se realiza un proceso de autoconsistencia, ya que la ocupación por banda de valencia obtenida en el cálculo "single site" debe ser congruente con la supuesta en el cálculo de la densidad electrónica atómica. Para lograr esta consistencia se propone una nueva ocupación de los orbitales de valencia atómicos para generar una nueva densidad electrónica. Este proceso se realiza con cierto rigor hasta hallar una convergencia en la ocupación de las bandas.

iii) Una vez lograda la autoconsistencia en la ocupación de las bandas, se procede a realizar un cálculo de dispersión múltiple, eligiendo un cúmulo con la simetría del sólido en cuestión. Este cúmulo, como se ha demostrado [25,33], basta con que contenga cuando mucho a los segundos vecinos de un átomo central. Con la información de la geometría del cúmulo y los corrimientos de fase (el efecto del potencial) por dispersor, se obtiene el propagador  $G^+$  del cúmulo y el propagador de átomo único  $g^+$ .

La densidad de estados de dispersión múltiple se puede escribir de la siguiente forma [25,26] :

$$N_1(E) = \sum_L \left\{ \frac{4\pi}{E^{3/2}} \int_0^{ws} j(kr)r^2 dr + \frac{2}{\pi} \frac{d}{dE} \delta_1(E) \right\} \frac{\text{Im } g_{iL}^+}{\text{Im } g_{iL}^+} \quad (17)$$

con  $L = (l,m)$  donde:

$$G_{iL,jL'}^+ = \sum_{KL} G_{iL,KL}^+ (1 - G_{o,KL}^+)^{-1}_{KL'',jL'} \quad (18)$$

Los índices  $i$ ,  $j$  y  $K$  se refieren a los dispersores que constituyen el cúmulo. La expresión:

$$CDM_{iL}(E) = \frac{\text{Im } G_{iL,iL}^+(E)}{\text{Im } g_{iL}^+(E)}$$

define una cantidad que da la información, sobre el átomo  $i$ , de la presencia de los otros  $j \neq i$  en el cúmulo.

El cociente elimina toda la información que no sea la estrictamente debida a la "interacción" de un átomo con sus vecinos, y esto es precisamente el enlace químico. Esta "interacción" es medida por la dispersión múltiple y depende, fundamentalmente, de la geometría del cúmulo y de la naturaleza química de los dispersores. A estos cocientes se les llama coeficientes de dispersión múltiple (CDM). En nuestro cálculo hallamos CDM para todos los valores del número cuántico  $m$  a cada  $l$ . Como el análisis final en ondas parciales sólo nos interesa en  $l$ , hacemos un promedio de  $m$  a cada  $l$ , y tomamos en cuenta la degeneración en la ecuación (17).

El término entre paréntesis de la ecuación (17) es la densidad

de estados electrónicos " single site " que ya se había obtenido, donde el primer término corresponde a la densidad de estados de electrones libres y el segundo a la suma de Friedel, que da la contribución a la densidad de estados debida al potencial " muffin-tin " supuesto originalmente.

Como se puede apreciar, a cada componente de momento angular, la suma de estos términos se ve multiplicada por el CDM para esa  $l$  y energía. El efecto que tienen los CDM sobre la densidad de estados "single site" es el de modularla, dando así la estructura final. Se dice entonces que si el  $CDM_l$  es mayor que la unidad, habrá una inducción de estados electrónicos a esa energía y si, por el contrario,  $CDM_l$  es menor que la unidad habrá una supresión de estados, todo esto debido al efecto de enlace químico medido por la dispersión múltiple.

De la ecuación (17) y de la definición de  $CDM_l$ , se puede expresar la densidad de estados por componente de momento angular como:

$$N_l(E) = N_{ssl}(E) CDM_l(E)$$

donde se observa que este método provee directamente el cociente  $n_l/n_l^0$  de la ecuación (14) de Gaspari y Gyorffy, los coeficientes de dispersión múltiple.

La ecuación (14) se puede reescribir como:

$$\eta = \frac{m_e E_f}{\hbar^2 \pi^2 N(E_f)} \sum_l^{2(l+1)} \sin^2(\delta_{l+1} - \delta_l) \text{CDM}_{l+1}(E_f) \text{CDM}_l(E_f) \dots \quad (19)$$

Esta fórmula, que estima la parte electrónica de la constante de acoplamiento, la hemos determinado completamente a partir de un cálculo de cúmulos por dispersión múltiple.

El experimento que se plantea en el presente trabajo es determinar los valores que toman los parámetros involucrados en la ecuación (19) al correr el nivel de Fermi a mayores y menores energías, lo que se traduce inmediatamente en la variación de la ocupación de las bandas, aumentando o disminuyendo el número de electrones de valencia y observando de esta manera, qué factores favorecen el aumento de la temperatura crítica.

Las dos hipótesis que hacen válido el experimento son las siguientes:

a) Primeramente, la forma de las bandas o de la densidad de estados electrónicos, varía despreciablemente con la ocupación (aproximación de banda rígida). Macmillan [10] usa para metales de transición una estructura de la densidad de estados calculada para el tungsteno por Mattheiss [34] obteniendo buenos resultados.

En nuestro caso hacemos la aproximación de banda rígida una vez calculada la densidad de estados exactamente para el material en cuestión y la suponemos válida sólo para cambios pequeños en la ocupación.

b) La estructura cristalina del material, al incluir una impureza sustitucional no magnética que cree el efecto del cambio de posición del nivel de Fermi, no se altera.

Si bien lo anterior no es demasiado pedir si esta impureza se parece al material huésped, no podemos decir lo mismo de la estructura de los fonones. Al incluir en un material puro otro elemento aparecen, aparte de los fonones acústicos propios del material, los fonones ópticos. Podemos esperar que éste cambio en la estructura de los fonones sea pequeño si la impureza se encuentra muy diluida en el material, como se ha demostrado en el caso de la aleación Pb-Bi [14].

Desde el punto de vista del cálculo,  $\eta$  es una cantidad difícil de obtener ya que solicita gran precisión en los parámetros que involucra, de manera que el intentar determinar esta cantidad es una severa prueba para el método.

Con el objeto de hacer una calibración del método de dispersión múltiple para el cálculo de la estructura electrónica hacia la predicción de la parte electrónica de la constante de acoplamiento, escogimos al niobio metálico como ejemplo, por ser el

elemento de más alta  $T_c$  (9.46 K).

El niobio es un elemento de la familia VB en la segunda serie de metales de transición, el cual presenta la siguiente estructura electrónica para el átomo libre :  $[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$ .

La estructura cristalina que presenta el niobio es la BCC (cúbica, centrada en el cuerpo), con dos átomos por celda unitaria y parámetro de malla igual a  $3.3007 \text{ \AA}$  (a 25 K) [35].

Los primeros cálculos de la estructura electrónica del niobio fueron realizados por Mattheiss en 1965 con el método APW (augmented plane wave) y en 1967 por Deegan y Twose con el MOPW (modified orthogonalized plane wave), pero a partir del año 1970 en que Mattheiss recalcula el niobio, se ha estudiado intensamente este material con diferentes métodos.

Algunos de los trabajos se resumen en la tabla siguiente:

| <u>AUTOR</u>   | <u>AÑO</u> | <u>METODO</u> | <u>REFERENCIA</u> |
|----------------|------------|---------------|-------------------|
| Deegan y Twose | 1967       | MOPW          | [36]              |
| Mattheiss      | 1970       | APW-NSC       | [37]              |
| Euwema         | 1971       | PWG           | [38]              |
| Anderson       | 1973       | APW-SCF       | [39]              |
| Cooke          | 1974       | KKR-LCAO      | [40]              |
| Wakoh          | 1975       | APW-SCF       | [41]              |
| Elyashar       | 1976       | APW-SCF       | [42]              |

| <u>AUTOR</u>        | <u>AÑO</u> | <u>METODO</u> | <u>REFERENCIA</u> |
|---------------------|------------|---------------|-------------------|
| Papaconstantopoulos | 1977       | APW-SCF       | [43]              |
| Elyashar            | 1977       | RAPW-SCF      | [44]              |
| Boyer               | 1977       | APW-SCF       | [45]              |
| Butler              | 1977       | KKR           | [16]              |
| Ries                | 1979       | MSA           | [46]              |

MOPW : Modified orthogonalized plane wave.

APW-SCF : Augmented plane wave- self consistent field.

APW-NSC : Augmented plane wave- non self consistent.

RAPW-SCF : Relativistic APW-SCF.

PWG : Plane wave Gaussian.

KKR : Korringa- Kohn- Rostoker.

KKR-LCAO : KKR- Linear combination of atomic orbitals.

MSA : Multiple scattering approximation (cluster calculation).

---

La estructura electrónica del niobio se encuentra hoy día bien establecida. El trabajo de Mattheiss de 1970 ya da una estructura de las bandas y de la densidad de estados que cambia poco con los trabajos posteriores, donde lo que se logra refinar son los detalles de anchura de la banda d, valor de la densidad de estados al nivel de Fermi, situación del nivel de Fermi y multiplicidad de los picos de la densidad de estados.



Estos cambios son logrados de diversas maneras entre las que se destacan el uso de bases más grandes (mayor número de orbitales de base) o con diferentes formas de descripción del potencial. El cálculo de Elyashar y Koelling [44], siendo relativista y usando el mayor número de orbitales de base de todos los trabajos citados, no cambia drásticamente los resultados (ver figura 11).

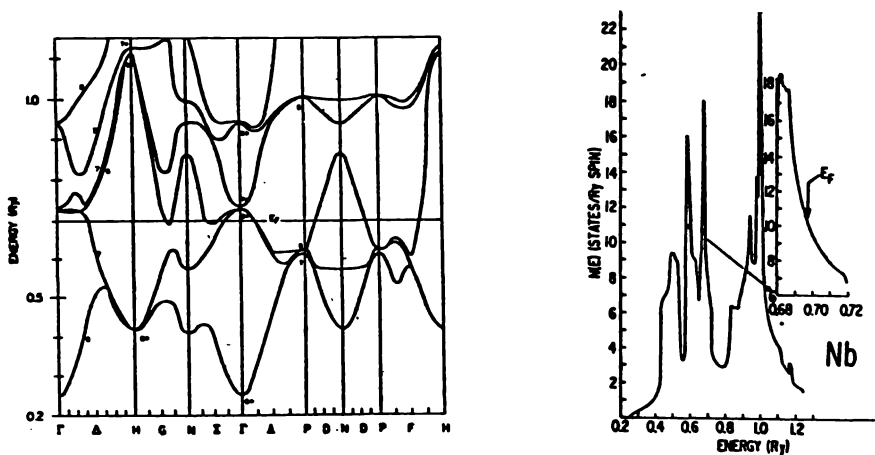


FIGURA 11

La forma que presenta la densidad de estados y la estructura de bandas, según Mattheiss [37], es la siguiente:

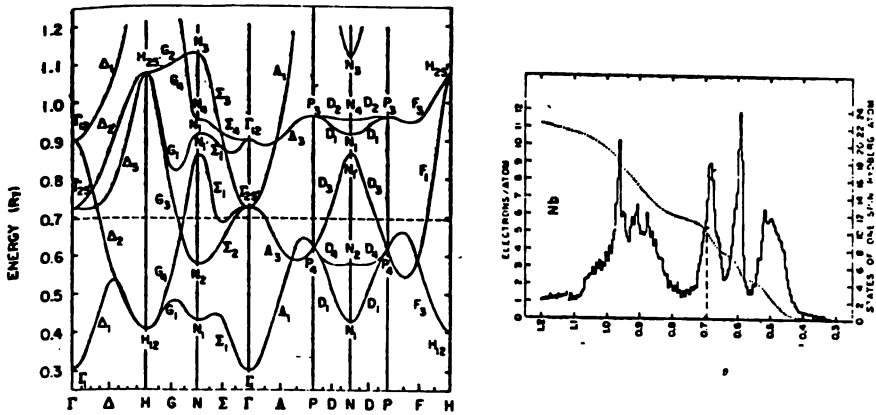


FIGURA 12

Para contrastar un cálculo de bandas con los resultados experimentales, es necesario que la propiedad que se mida esté directamente relacionada con la estructura electrónica. Los experimentos de resonancia ciclotrónica, efecto de de Hass-van Alphen, la determinación del calor específico electrónico y la conductividad eléctrica son algunas de las propiedades que dan información de la estructura electrónica. En nuestro caso, para demostrar el hecho de que la estructura electrónica del niobio está bien establecida, describiremos la comparación que se ha hecho del cálculo de Mattheiss [37], con los resultados de fotoemisión y reflectividad.

En fotoemisión se hace incidir un haz de fotones sobre una muestra del material, y se mide la energía de los fotoelectrones emitidos. El estado inicial, en fotoemisión, corresponde al de electrones situados abajo del nivel de Fermi y el estado final

al material ionizado.

En el caso de la reflectividad lo que se mide es la intensidad reflejada por la muestra; el estado inicial es de electrones abajo del nivel de Fermi y el estado final es algún estado ligado arriba del nivel de Fermi, pero abajo del cero atómico.

En reflectividad lo que se está midiendo indirectamente es la radiación absorbida por el material en el proceso de una transición interbanda.

En los dos casos la probabilidad de que se dé una transición depende fundamentalmente de los elementos de matriz de momento entre los estados final e inicial, y de la densidad de estados a la energía inicial y final. Es posible, en principio, hacer una asignación de las bandas a los máximos de los espectros de fotoemisión y reflectividad.

En la practica se hacen dos aproximaciones que, aunque son severas, permiten realizar la asignación. Por un lado, se considera que los elementos de matriz son constantes (independientes de la energía de los estados inicial y final, y de la energía de los fotones incidentes), y por otro lado se supone que los estados finales difieren poco de la predicción hecha por las bandas y la densidad de estados. Esto quiere decir que los efectos del relajamiento de la estructura electrónica, al ser excitado el material, no se consideran.

En reflectividad suele trabajarse con la parte imaginaria de la constante dieléctrica, la cual puede calcularse numéricamente a partir de un espectro de reflectividad.

La asignación de los máximos de los espectros de fotoemisión y de la parte imaginaria de la constante dieléctrica (reflectividad), se hace teniendo en cuenta que las energías a las que aparecen los máximos, corresponden a la diferencia de energía entre el estado final e inicial.

En alguna dirección de simetría del cristal, debe haber bandas (una arriba y otra abajo del nivel de Fermi) cuya diferencia de energía coincida, con mucha proximidad, con la energía a la que aparece algún pico en los espectros. Una vez que se han localizado un par de bandas con estas características, se observa cuán paralelas son, ya que esto indica cuántos estados, iniciales y finales, están involucrados en el pico en cuestión. Por otro lado, cuanto más planas sean las bandas involucradas, mayor será la densidad de estados, de manera que la transición será mas probable. Hay que hacer notar que todo esto caracteriza una posible transición, pero sólo se dará si las reglas de selección lo permiten.

En el caso de fotoemisión, la mejor contrastación se logra directamente con la densidad de estados. Los resultados que presentan Lindau y Spicer [47] sobre fotoemisión, muestran 3 máximos abajo del nivel de Fermi a:  $-0.4$ ,  $-1.1$  y  $-2.3$  ev. que

son muy proximos a los máximos que presenta la densidad de estados que calcula Mattheiss (ver figura 12). Este experimento fué realizado con fotones incidentes a 10.2 ev. y, como es de esperarse, las alturas relativas de los máximos en fotoemisión no coinciden con las alturas de la densidad de estados de Mattheiss.

El espectro medido a 21.2 ev. por Miller y Lindau [47] presenta la misma discrepancia, aunque la localización de los máximos sigue estando en buen acuerdo con los resultados del cálculo.

Por otro lado, los experimentos de reflectividad que presentan Weaver, Lynch y Olson [48] fueron interpretados en términos de la estructura de bandas de Mattheiss. En este trabajo hallan, para la parte imaginaria de la constante dieléctrica, picos a 2.4, 4.2, 4.4, y 5.7 ev..

Las asignaciones de Weaver son las siguientes:

- i) 2.4 ev.       $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma_1$
- ii) 4.2 ev.      $D_4 \rightarrow D_1$
- iii) 4.4 ev.     $\Delta_1 \rightarrow \Delta_2$
- iv) 5.7 ev.      $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{25}'$

Como puede seguirse del éxito de las contrastaciones entre la teoría y experimento, el cálculo de Mattheiss ofrece ya una buena descripción de la estructura electrónica del niobio.

Procederemos a exponer los resultados del cálculo de la estructura electrónica por dispersión múltiple. Nuestro cálculo de la densidad de estados considerando un cúmulo formado por un átomo central y sus 8 primeros vecinos. Se tomó, en el cálculo por dispersión múltiple, hasta términos en  $l=2$  en los corrimientos de fase (debido a las limitaciones computacionales). Los resultados numéricos de este cálculo (NB/1) se pueden ver en las siguientes tablas:

|                              | <u>OCUPACION</u> |      |      |      |
|------------------------------|------------------|------|------|------|
|                              | S                | P    | D    | F    |
| densidad electrónica atómica | 0.36             | 0.80 | 3.51 | 0.33 |
| "single site"                | 0.40             | 0.17 | 4.33 | 0.08 |
| dispersión múltiple          | 0.75             | 0.12 | 4.15 | --   |

| <u>CORRIMIENTOS DE FASE</u> |       |       |       | <u>COEFICIENTES DE DISPERSION</u> |      |      |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------|------|------|
| S                           | P     | D     | F     | <u>MÚLTIPLE</u>                   |      |      |
|                             |       |       |       | S                                 | P    | D    |
| -.405                       | -.115 | 0.357 | 0.002 | 1.68                              | 2.93 | 3.92 |

$$D_{vint} = 1.05 \text{ Ry.}$$

$$V_{int} = -2.2502 \text{ Ry.}$$

$$N(E_f) = 60.12 \text{ Ry}^{-1} \text{ at}^{-1}$$

$$E_f = .359 \text{ Ry.}$$

En estos resultados se puede apreciar que los valores de los corrimientos de fase al nivel de Fermi que obtenemos difieren significativamente de los hallados por Ries y Winter, y Butler y Papaconstantopoulos (ver tabla I).

La discrepancia en la densidad de estados al nivel de Fermi no es motivo de alarma, debido a que como se puede apreciar en las figuras 11, 12, y 13, la posición del nivel de Fermi se encuentra en una región donde pequeñas variaciones en la energía de Fermi causan cambios considerables en el valor de la densidad de estados a esa energía. Por otro lado, en nuestro cálculo estamos sobreestimando la densidad de estados de manera general.

La necesidad de refinar nuestro cálculo nos condujo al descubrimiento del siguiente efecto. En el cálculo, a nivel de la aproximación "single site", es necesario fijar un cero de energía relativo al potencial intersticial ( $V_{int}$ ) con el objeto de llevar a cabo el cálculo y para tener una correcta contabilidad electrónica. Este cero se ajusta al comienzo de la banda de valencia más profunda en energía. La diferencia de energía entre el comienzo de esta banda y el  $V_{int}$  es lo que denominamos  $D_{vint}$ .

El efecto que hallamos consiste en la variación que presentan los corrimientos de fase (y en general la estructura electrónica) al cambiar el valor de este  $D_{vint}$ .

Este resultado es debido a que el argumento de las funciones con que se evalúan los corrimientos de fase (Bessel esféricas) [25] contiene a la energía ( $E - Dv_{int}$ ).

Al suceder esto, si se varía el origen de la escala de energía, los corrimientos de fase lo harán también.

Con conocimiento de este efecto (pero ignorando aún la razón), se efectuó un segundo cálculo (NB/2) con el objeto de deducir el comportamiento de los corrimientos de fase. Para tal efecto se estudió la variación relativa del corrimiento de fase ( $l=2$ ) que se obtiene cuando el corrimiento de fase ( $l=0$ ) tiene el valor del ( $l=0$ ) de Butler [16] (ver tabla I) al nivel de Fermi, en función del valor del  $Dv_{int}$  usado.

La variación, como se observa en la figura 14, tiene el punto de inflexión en el valor de Butler para ( $l=2$ ). A partir del  $Dv_{int}$  al que coinciden los corrimientos de fase con los de Butler ( $Dv_{int} = 0.955 \text{ Ry.}$ ), se realizó un cálculo completo (NB/2), hallándose los siguientes resultados numéricos:

|                              | <u>OCUPACION</u> |      |      |      |
|------------------------------|------------------|------|------|------|
|                              | S                | P    | D    | F    |
| densidad electrónica atómica | 0.36             | 0.80 | 3.51 | 0.33 |
| "single site"                | 0.45             | 0.22 | 4.21 | 0.12 |
| dispersión múltiple          | 0.61             | 0.63 | 3.78 | --   |



CORRIMIENTOS DE FASE

| S      | P      | D     | F     |
|--------|--------|-------|-------|
| -0.873 | -0.345 | 1.433 | 0.085 |

$$D_{\text{vint}} = 0.955 \text{ Ry.}$$

$$V_{\text{int}} = -2.2502 \text{ Ry.}$$

COEFICIENTES DE DISPERSION

MULTIPLE

| S    | P    | D    |
|------|------|------|
| 0.22 | 2.61 | 0.26 |

$$N(E_f) = 8.86 \text{ Ry}^{-1} \text{ at}^{-1}$$

$$E_f = 0.360 \text{ Ry.}$$

En este cálculo se perdió toda la estructura de la densidad de estados que se había obtenido (ver figura 15), con una localización del nivel de Fermi del todo incorrecta a la luz de los trabajos que hemos citado.

En estos dos cálculos se halla que los CDM preservan su forma y se aprecian variaciones en las alturas relativas y anchuras entre los CDM de cada componente de momento angular (ver figuras 16 y 17).

Lo anterior toma importancia si se comparan estos CDM con los que se obtienen, con el mismo método, para el caso del hierro con estructura BCC [49], donde se observa un comportamiento análogo.

Con respecto a los cálculos de  $\lambda$  y  $\eta$ , estos fueron realizados con las ecuaciones (7), (10) y (19).

Para la determinación de  $\mu^*$  de la ecuación (7), usamos la ecuación empírica de Bennemann y Garland [50]:

$$\mu^* = \frac{0.26 N(E_f)}{1 + N(E_f)}$$

Para fines de comparación incluimos en la siguiente tabla los resultados de Papaconstantopoulos [42]:

|               | $\eta_1$ | $\eta_2$ | $\eta_3$ | $\eta_t$ | $\lambda$ | $\mu^*$ | $T_c$ |
|---------------|----------|----------|----------|----------|-----------|---------|-------|
| NB/1          | 0.185    | 2.182    | 0.653    | 3.020    | 0.346     | .212    | ---   |
| NB/2          | 0.426    | 3.796    | 2.167    | 6.389    | 0.732     | .103    | 8.63  |
| Papa.<br>[42] | 0.470    | 2.726    | 4.431    | 7.627    | 1.222     | .153    | 16.79 |

$$\Theta_D = 275 \text{ K [38]} \quad \langle w^2 \rangle = 230 \text{ K [10]}$$

Se puede observar en la tabla anterior, en virtud de la forma que toma la ecuación (19) para los tres primeros términos, que la inclusión del término (l=3) en el cálculo de cúmulos por dispersión múltiple es necesaria, ya que se tiene una subestimación de  $\eta_3$  si se compara con la literatura. Los valores de CDM (l=3) al nivel de Fermi que reportan otros autores son del orden de 3 (ver tabla I).

Aunque este valor de CDM ( $l=3$ ) no contribuye a la densidad de estados total de manera significativa, en el término  $\eta_3$  de la ecuación de Gaspari y Gyorffy sí lo hace.

El cálculo NB/2 ofrece un valor para  $T_c$  "bueno", pero la estructura electrónica es muy poco confiable, por lo que hace que consideremos a este resultado accidental.

De los resultados que hemos obtenido se puede concluir lo siguiente:

a) Con respecto a los coeficientes de dispersión múltiple es importante hacer notar que el hecho de que se trate de un metal de transición con estructura BCC, determina la forma aproximada de los CDM para este tipo de material. Los resultados para CDM, en los dos cálculos, demuestran su estabilidad ante las variables del método.

Por otro lado, la interpretación de los CDM como indicadores del enlace químico en materia condensada [27,29] se ve fuertemente favorecida si es posible hallar una periodicidad en las características de alturas y anchuras de los valles y crestas de los CDM, a través de una serie de metales de transición, sistematizando así esta cantidad.

b) La parte electrónica de la constante de acoplamiento electrón-fonón y la temperatura de transición que hemos determinado, son dos cantidades cuyo cálculo requiere de mucha preci-

sión en las variables que involucra. Por esta razón ha resultado ser una prueba que deslinda el alcance del actual estado de nuestros programas. Con el objeto de tener una descripción más precisa de los materiales, resulta necesario continuar mejorando los algoritmos y métodos de cálculo. Las modificaciones fundamentales son dos: La primera consiste en utilizar una forma alternativa para el cálculo del potencial intersticial (a nivel "single site"), de manera que se elimine el inconveniente de un cambio de origen de la escala de energía ( $D_{\text{vint}}$ ), para lograr una adecuada contabilidad electrónica. La segunda es aprovechar las propiedades de simetría del cúmulo para bloquear la matriz  $G_0^+$ , reduciendo así el tiempo de cómputo, ya que en el cálculo se ve involucrada la inversión de unas matrices de gran dimensión (18). Al hacer esto se pueden calcular cúmulos de mayor tamaño y con contribuciones de momento angular mayores, lo cual mejorará la descripción. Otras mejoras, como la determinación de estados de core en el sólido (y no sólo en el átomo libre) y efectos relativistas, que en nuestro caso son de menor importancia, serán incluidos como refinamientos a los programas actuales.

Se puede decir que las conclusiones fundamentales de este trabajo son, primeramente, poner en claro la necesidad de utilizar el método con el mínimo de aproximaciones y a su capacidad máxima con el fin de obtener una descripción más precisa.

En segundo lugar, el hecho de que los CDM dependan fundamentalmente de la estructura cristalina y de que se trate de un metal de transición. Es importante decir que la estabilidad de los CDM puede ser indicativo de la generalidad de éstos. Desde luego, con respecto a la sistematización de los CDM, es un problema que queda abierto para ser desarrollado en el futuro.

T A B L A I

| AUTOR          | METODO | POTENCIAL            | N(E <sub>f</sub> )     |  | $\eta$                |  |  | $\lambda$ |
|----------------|--------|----------------------|------------------------|--|-----------------------|--|--|-----------|
| Butler<br>[16] | KKR    | $\alpha=1$<br>Slater | 11.11 Ry <sup>-1</sup> |  | 7.06 eV <sup>-2</sup> |  |  | 1.19      |
| Papac.<br>[43] | APW    | Hedin &<br>Lundqvist | 9.71 "                 |  | 7.62 "                |  |  | 1.22      |
| Ries<br>[46]   | MSA    | Hedin &<br>Lundqvist | 11.50 "                |  | 6.81 "                |  |  | 1.23      |
| NB/1           | DM     | $X_{\alpha\beta}$    | 30.06 "                |  | 3.02 "                |  |  | 0.35      |
| NB/2           | DM     | $X_{\alpha\beta}$    | 4.43 "                 |  | 6.39 "                |  |  | 0.73      |

| AUTOR          | $\delta_0$ | $\delta_1$ | $\delta_2$ | $\delta_3$ | CDM <sub>0</sub> | CDM <sub>1</sub> | CDM <sub>2</sub> | CDM <sub>3</sub> |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Butler<br>[16] | -.848      | -.308      | 1.202      | 0.005      |                  |                  |                  |                  |
| Papac.<br>[43] | -.932      | -.363      | 1.142      | 0.007      | 0.807            | 2.927            | 0.681            | 3.854            |
| Ries<br>[46]   | -.814      | -.320      | 1.050      | 0.008      | 0.770            | 6.400            | 0.600            | 2.800            |
| NB/1           | -.405      | -.115      | 0.357      | 0.002      | 1.680            | 2.930            | 3.920            | -----            |
| NB/2           | -.873      | -.345      | 1.433      | 0.085      | 0.220            | 2.610            | 0.260            | -----            |

$\delta$  : corrimientos de fase al nivel de Fermi.

CDM : coeficientes de dispersión múltiple al nivel de Fermi.

DM : Dispersión Múltiple.

Descripción de las figuras:

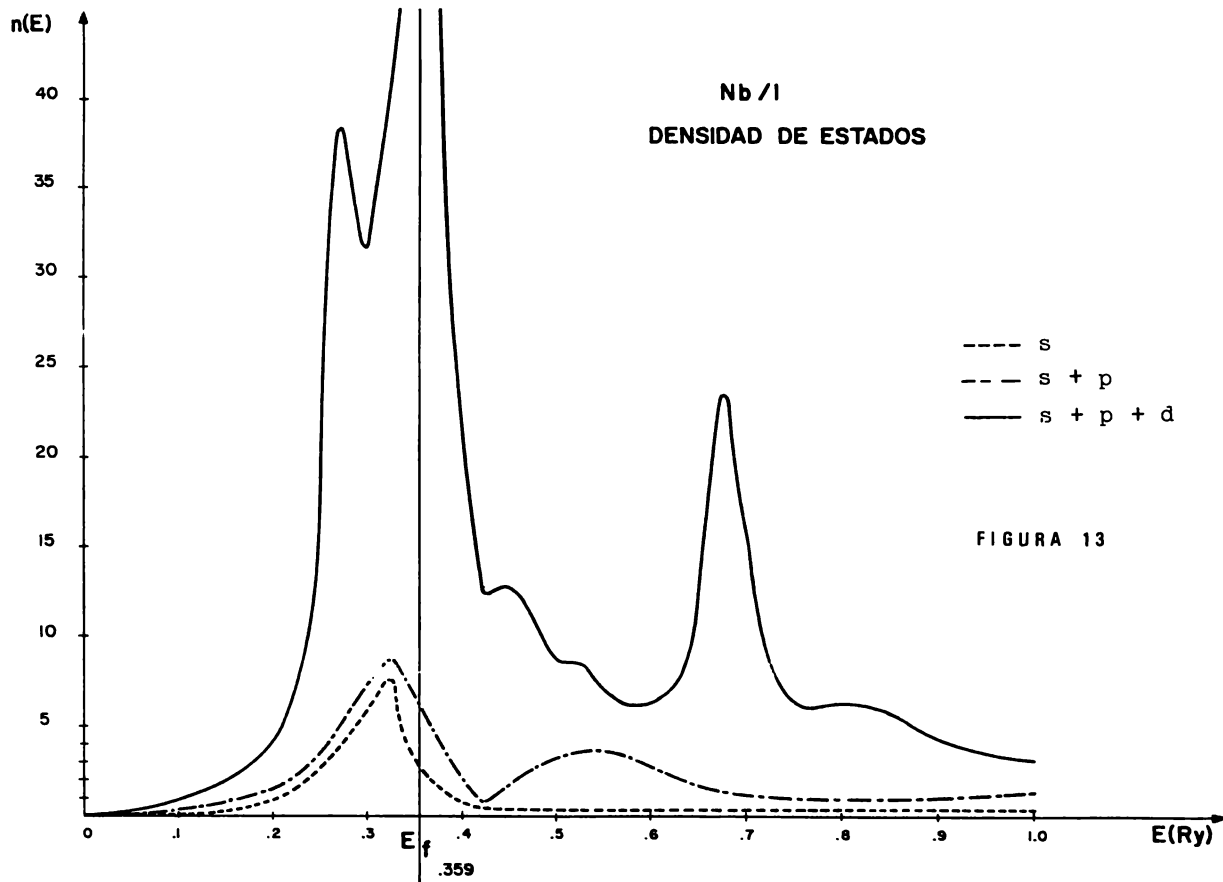
figura 13 : Densidad de estados correspondiente al cálculo NB/1.  $E_f$  es la energía de Fermi.

figura 14 : Densidad de estados correspondiente al cálculo NB/2.  $E_f$  es la energía de Fermi.

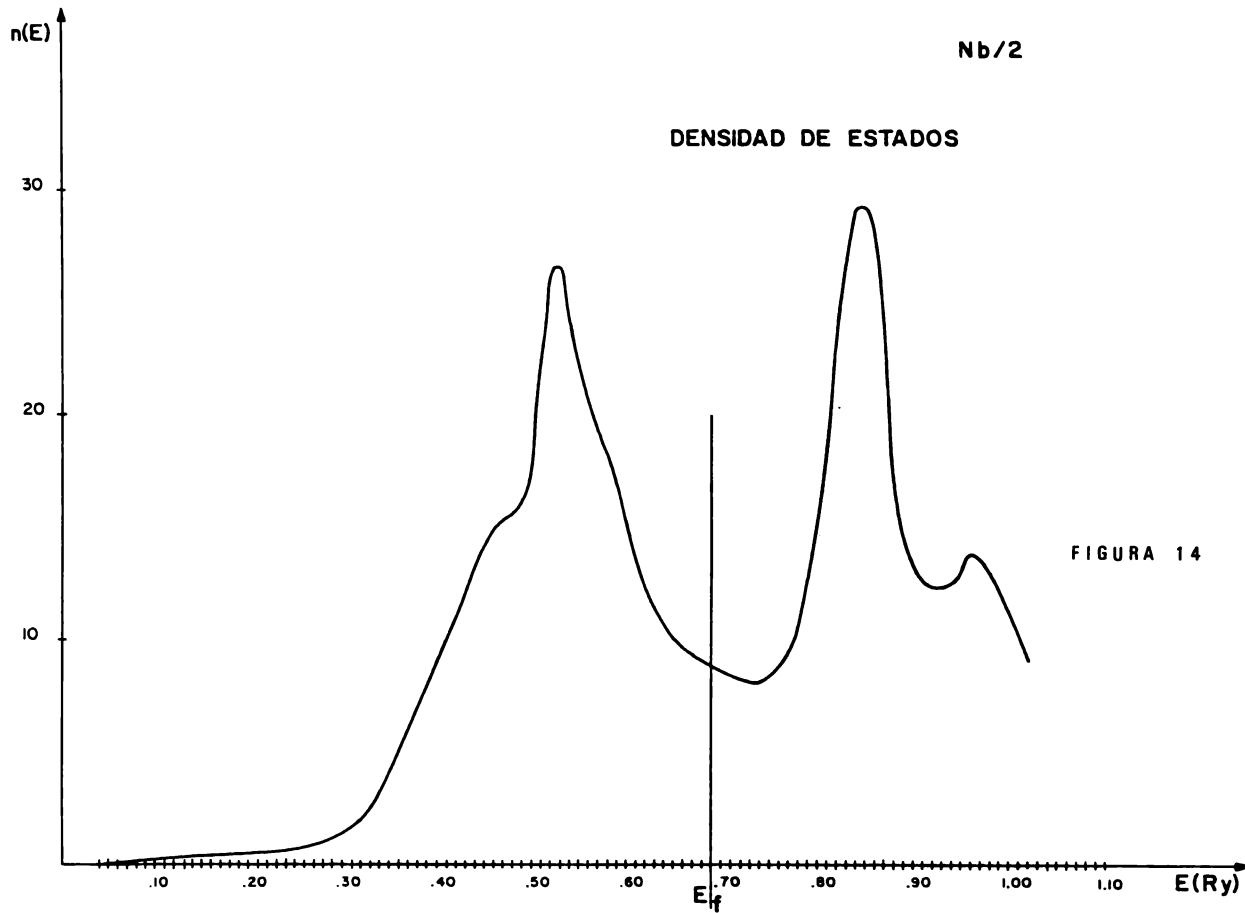
figura 15 : Corrimientos de fase ( $l=2$ ) graficados en función del Dvint usado. El valor de  $\delta$  a .955 Ry corresponde al valor de  $\delta_2$  de Butler [16].

figura 16 : Coeficientes de dispersión múltiple del cálculo NB/1.  $E_f$  es la energía de Fermi.  $E_d$  es la energía a la que aparece la resonancia  $\underline{d}$  ( $\delta_2 = \pi/2$ ).

figura 17 : Coeficientes de dispersión múltiple del cálculo NB/2.  $E_f$  es la energía de Fermi.  $E_d$  es la energía a la que aparece la resonancia  $\underline{d}$  ( $\delta_2 = \pi/2$ ).



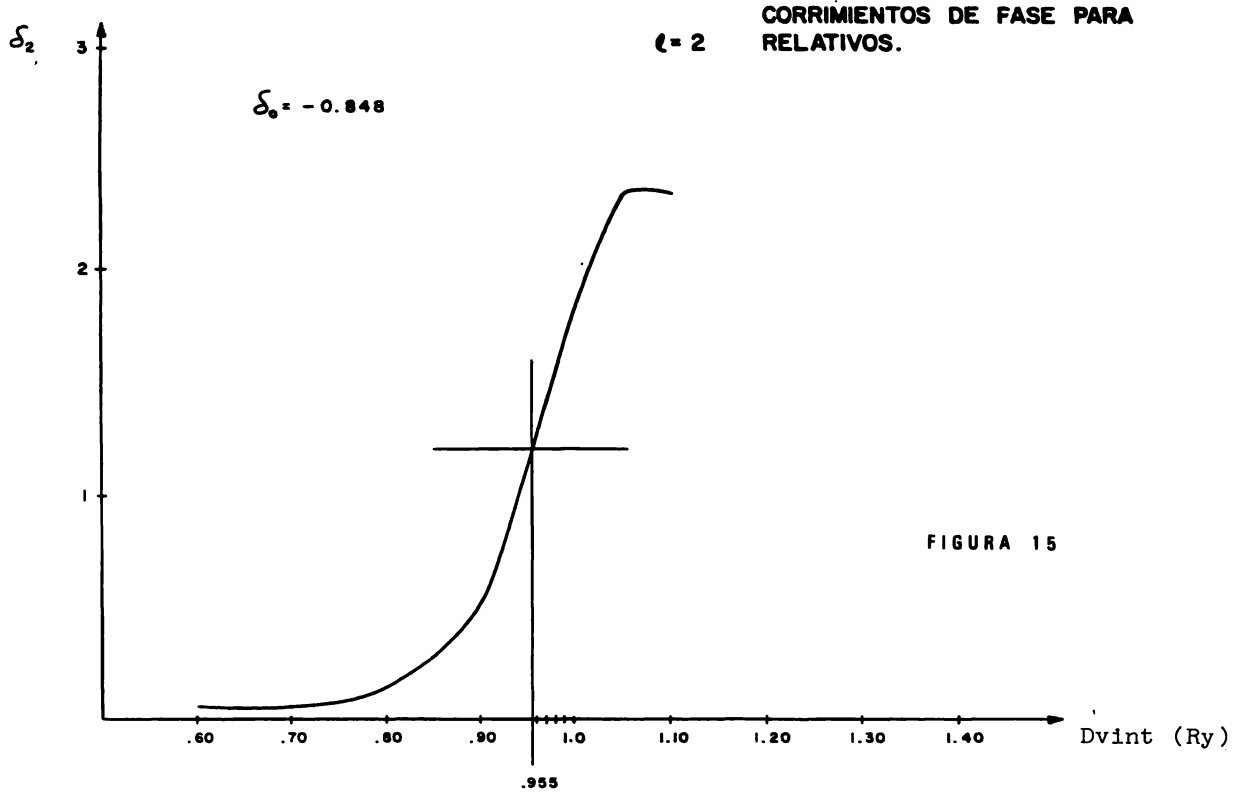




$Nb/2$

DENSIDAD DE ESTADOS

FIGURA 14



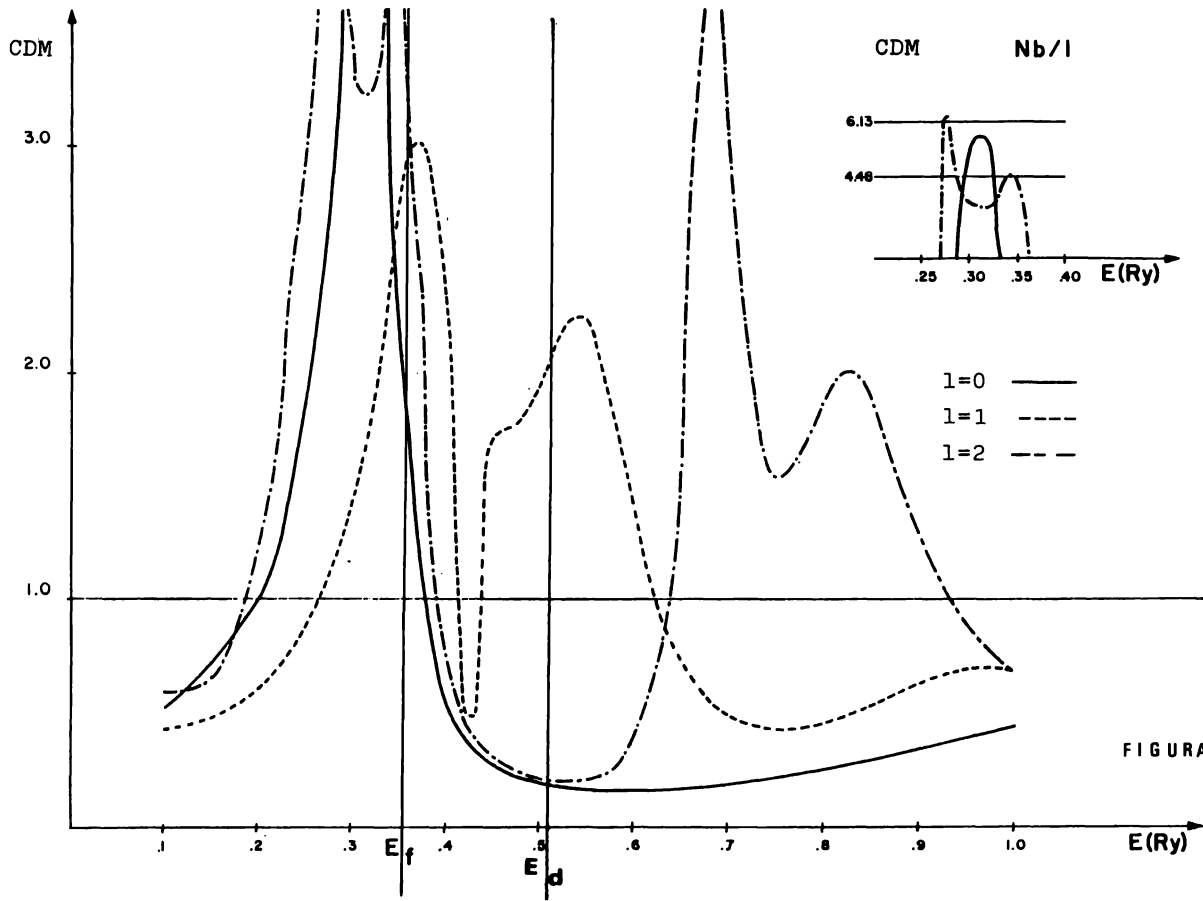


FIGURA 18

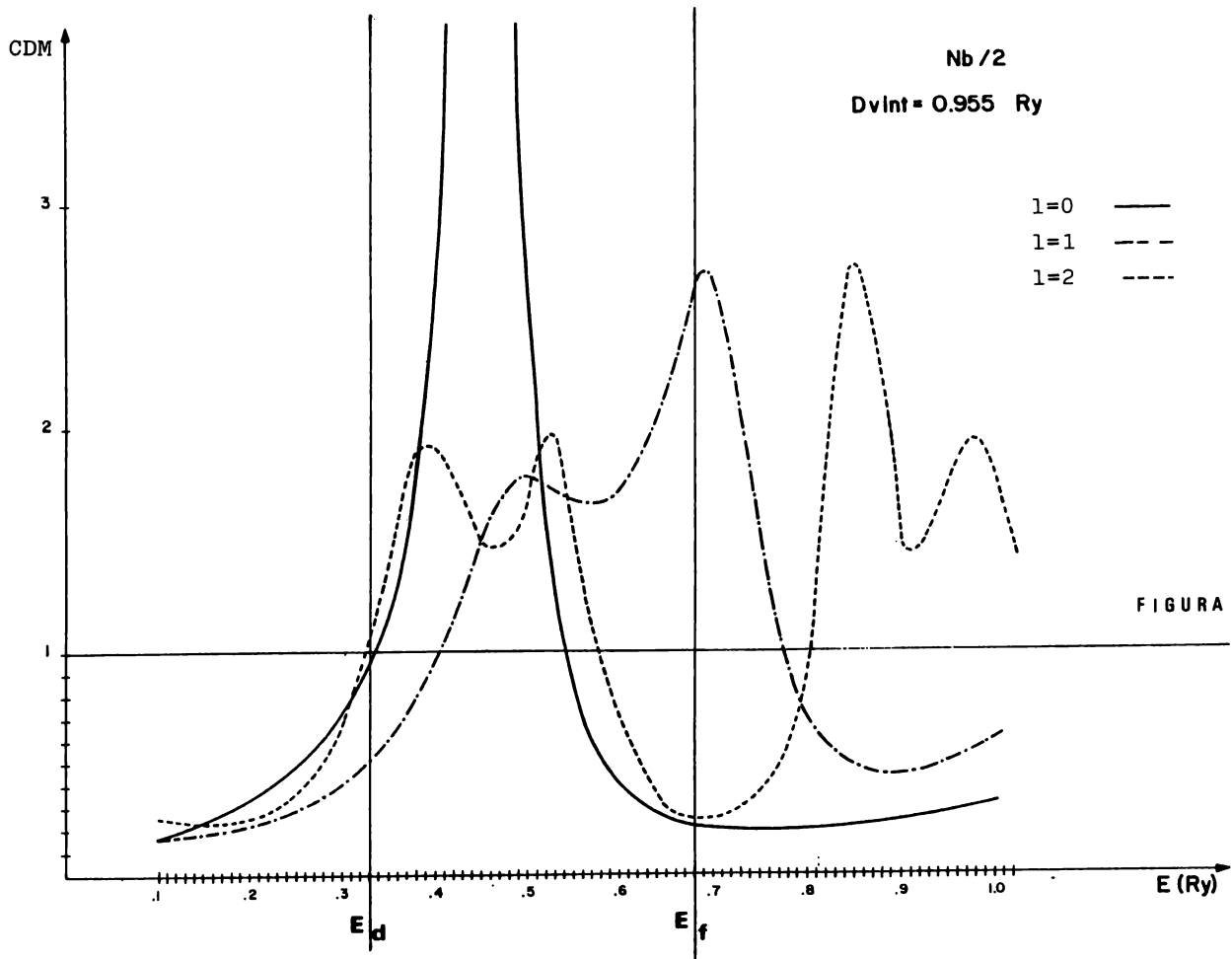


FIGURA 17

Bibliografía y referencias.-

- [1] Lynton E.A. Superconductivity. Chapman and Hall Ltd. (1964).
- [2] a) Bardeen J., Cooper L.N. y Schrieffer J.R. Phys.Rev. 108,  
1175,(1957).
- b) Rickayzen G. The theory of Bardeen, Cooper and Schrieffer.  
en Superconductivity. R.D. Parks ed. Marcel Dekker. N.Y.  
(1969).
- [3] Fröhlich H. Phys.Rev. 79,845,(1950).
- [4] Fröhlich H. Proc. Roy. Soc. A215,291,(1952).
- [5] a) Kaganov M.I. y Lifshitz I.M. Quasiparticles. MIR Pub.  
Moscú. (1979).
- b) Kittel c. Introduction to solid state physics. J. Wiley.  
N.Y. (1976).
- [6] Cooper L.N. Phys.Rev. 104,1189,(1956).
- [7] Callaway J. Quantum theory of solids. 662-701, Wiley & sons.  
(1974).
- [8] Carbotte J.P. y Baquero R. Alta temperatura crítica: una  
introducción. (nota preliminar).
- [9] Scalapino D.J. The electron-phonon interaction and strong  
coupling. en Superconductivity. R.D. Parks ed. Marcel Dekker.  
N.Y. (1969).
- [10] Macmillan W.L. Phys.Rev. 167,331,(1968).

- [11] Ziman J.M. Electrons and Phonons. pag. 182. Oxford University Press. (1960).
- [12] Dynes R.C. Solid state comm. 10,615,(1972).
- [13] Allen P.B. y Dynes R.C. Phys.Rev.B 12,905,(1975).
- [14] Daams J.M.,Carbotte J.P. y Baquero R. J. low temp. phys. 35,547,(1979).
- [15] Gaspari G.D. y Gyorffy B.L. Phys.Rev.Lett. 28,13,801,(1972).
- [16] Butler W.H. et al. Phys.Rev.B 14,3823,(1976).
- [17] Rietschel H. Z.Physik B 22,133,(1973).
- [18] Gomersall I.R. y Gyorffy B.L. J.Phys F: Metal Phys. 4,1204, (1974).
- [19] Rietschel H. Z.Physik B 30,271,(1978).
- [20] Winter H. J.Phys F: Metal Phys. 11,2283,(1981).
- [21] Lloyd P. y Smith P.V. Advan. Phys. 21,69,(1972).
- [22] a) Keller J. J.Phys C: Solid state phys. 4,L85,(1971).  
b) Keller J. y Smith P.V. J.Phys.C: Solid state phys. 5, 1109,(1972).
- [23] Keller J. Computational methods for large molecules and localized states in solids. F. Herman ed. Plenum Press. (1973).
- [24] Keller J. Int. J. of Quantum Chem. 9,538,(1975).
- [25] Pisanty A. Tesis Profesional. F.Q. U.N.A.M. (1977).
- [26] Keller J., Varea C. y Pisanty A. Teoría de dispersión múltiple y sus aplicaciones al estudio de la materia condensada. Notas del seminario latinoamericano de química

- cuántica. J. Keller ed. U.N.A.M. México (1980).
- [27] Pisanty A, Orgaz E., de Teresa C. y Keller J. Physica B 102,78,(1980).
- [28] a) Keller J.,Castro M.,Amador C. y Orgaz E. Hyperfine Interactions. 8,483,(1981).
- b) Keller J.,Castro M.,de Paoli A. y Orgaz E. J.Appl. Phys. (en prensa)
- [29] Keller J., Castro M.y Amador C. Physica B 102,129,(1980).
- [30] Liberman D.,Waber J.T.y Cromer D.T. Phys.Rev. 137,A27,(1964).
- [31] Arango J. Tesis Profesional. F.Q. U.N.A.M. (1977).
- [32] de Teresa C. Tesis Profesional. F.Q. U.N.A.M. (1978).
- [33] a) Amador C., Pisanty A. y Orgaz E. XV Congreso de la SQM. Acapulco. Mex. (1980).
- b) Keller J., Fritz J, y Garritz A. J. Physique 35,C4-379, (1974).
- [34] Mattheiss L.F. Phys.Rev. 139,A1893,(1965).
- [35] Donohue J. The structures of the elements. pag 179. Wiley Interscience. N.Y. (1974).
- [36] Deegan R.A. y Twose W.D. Phys.Rev. 164,993,(1967).
- [37] Mattheiss L.F. Phys.Rev.B 1,373,(1970).
- [38] Euwema R.N. Phys.Rev.B 4,4332,(1971).
- [39] Anderson J.R. et al. Phys.Rev.B 7,5115,(1973).
- [40] Cooke J.F. et al. Phys.Rev.B 9,2485,(1974).
- [41] Wakoh S., Kubo Y, y Yamashita J. J.Phys.Soc.Japan. 38,416, (1975).

- [42] Elyashar N. y Koelling D.D. Phys.Rev.B 13,5362,(1976).
- [43] Papaconstantopoulos D.A. et al. Phys.Rev.B 15,4221,(1977).
- [44] Elyashar N. y Koelling D.D. Phys.Rev.B 15,3620,(1977).
- [45] Boyer L.L et al. Phys.Rev.B 15,3685,(1977).
- [46] Ries G. y Winter H. J. Phys F: Metal Phys. 9,1589,(1979).
- [47] a) Lindau I. y Spicer W.E. Phys.Rev.B 10,2262,(1974).  
b) Miller J.N., Lindau I., y Spicer W.E. Inst.Phys.Conf.Ser. 39,244,(1978).
- [48] Weaver J.H., Lynch D.W. y Olson C.G. Phys.Rev.B 7,4311,  
(1973).
- [49] Amador C., de Teresa C., Keller J. y Pisanty A. Inst.Phys. Conf.Ser. 55,225,(1981).
- [50] Bennemann K.H. y Garland J.W. AIP conf. proc 4,103,(1972).
- [51] a) Castro M. Tesis Profesional. F.Q. U.N.A.M. (1977).  
b) Vela A. Tesis Profesional. F.Q. U.N.A.M. (1980).