

00362

13  
2 ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CALCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE PROPIEDADES

DE CESIO

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)  
PRESENTA:

Fis. Gregorio Ruiz Chavarria.

Director: Dr. Luis Fernando Magaña Solís  
Co-Director: Gerardo Jorge Vázquez Fonseca.

OCTUBRE DE 1990



## **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 está 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.

# INDICE

INTRODUCCIÓN.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii

## CAPITULO 1

EL FORMALISMO H. K. S. (LA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD)....	1
1.1 El Modelo de Gelatina .....	3
1.1.1 Ion en una vacancia y una vacancia en el modelo de gelatina.....	4
1.2 El Formalismo H. K. S. (Cálculo de la densidad electrónica de conducción).....	5

## CAPITULO 2

LA FUNCIÓN DIELECTRICA.....	9
2.1. La Función Dieléctrica se hace negativa.....	9
2.2 Reescalamiento de la Función Dieléctrica.....	14

## CAPITULO 3

POTENCIAL INTERIÓNICO FONONES Y CALOR ESPECIFICO.....	24
3.1 El potencial interiónico.....	24
3.1.1 Teoría del pseudopotencial.....	25
3.1.2 Cálculo del potencial interiónico.....	27

3.2 Cálculo de las curvas de dispersión fonónica...	34
3.3 Densidad de estados $g(\omega)$ . Espectro fonónico...	38
3.4 Cálculo del calor específico.....	41

CAPÍTULO 4

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES .....	49
----------------------------------	----

BIBLIOGRAFIA.....	52
-------------------	----

## INTRODUCCION

En el presente trabajo se determinan algunas de las propiedades de cesio, como son la curva de dispersión de fonones, el espectro fonónico y su calor específico. Se planteó realizar el cálculo a partir de primeros principios en su totalidad. Sin embargo al utilizar las expresiones acostumbradas en la literatura para función dieléctrica de cesio se encontró que tenía un comportamiento que no correspondía a una realidad física: cambiaba de signo. Esto implicaba que el material no podía ser nunca estable. Fue necesario hacer correcciones a la función dieléctrica y recurrir a la utilización de un parámetro semiempírico para tener una función dieléctrica físicamente aceptable. Este parámetro no es ajustado por medio de ninguna de las propiedades que se calculan en este trabajo. Para poder llegar al objetivo planteado en esta introducción, necesitamos primero determinar el potencial interiónico del cesio, problema que a su vez requiere como materia prima de la densidad electrónica de conducción de este metal. Con el fin de calcular la densidad mencionada utilizaremos el formalismo H.K.S. cuyos fundamentos se dan en el CAPITULO 1

y cuyo conocimiento es utilizado mas tarde para evaluar el potencial interionico correspondiente mediante la utilización de la teoría del pseudopotencial.

En las referencias usuales acerca de la función dieléctrica para cesio se encuentra que ésta toma valores negativos, hecho que pone en entredicho la estabilidad del material. En el CAPITULO 2, siguiendo un camino propuesto por Kukonnen y Wilkins<sup>17</sup>, nos damos a la tarea de corregir esta anomalía a través de un reescalamiento de la función dieléctrica utilizada para el cálculo del potencial interiónico. En el CAPITULO 3 damos los elementos necesarios para poder calcular el potencial interiónico, la curva de dispersión de fonones, el espectro fonónico y el calor específico. Para calcular el potencial interiónico seguimos un camino propuesto por Manninen et al<sup>24</sup> el cual utiliza la teoría del pseudopotencial para poder lograr esto. La curva de dispersión de fonones se calcula utilizando la aproximación armónica, en tanto que para el cálculo del espectro fonónico utilizamos el procedimiento propuesto por Gilat y Raubenheimer. Con el espectro fonónico calculamos ahora el calor específico. Finalmente, en el CAPITULO 4 damos las conclusiones acerca de los resultados obtenidos y hacemos algunos comentarios respecto a estos.

## INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Gráficas de las funciones dieléctricas de cesio.....	13
Figura 2. Gráfica de la densidad electrónica de cesio calculada con el formalismo H.K.S.....	29
Figura 3. Gráfica de la densidad electrónica de cesio suavizada (pseudodensidad).....	30
Figura 4. Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudodensidad electrónica de cesio.....	31
Figura 5. Funciones dieléctricas de cesio reescaladas.....	32
Figura 6. Potencial interiónico de cesio.....	33
Figura 7. Curva de dispersión de fonones. (Un cálculo previo).....	43
Figura 8. Curva de dispersión de fonones. (Cálculo realizado en este trabajo).....	44
Figura 9. Espectro fonónico (Un cálculo previo).....	45

Figura 10. Espectro fonónico (Cálculo de este trabajo).	46
Figura 11. Calor específico (0-30 K).....	47
Figura 12. Calor específico (0- 200 K).....	48



## CAPITULO I

### EL FORMALISMO H.K.S.

#### (LA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD)

Cuando se intenta determinar propiedades de un sólido nos vemos enfrentados a un problema de muchos cuerpos, cuya solución exacta es extremadamente difícil, pues aún en el caso muy simple de que el sistema esté integrado por tres cuerpos, no es posible desacoplar las ecuaciones asociadas al movimiento de estos cuerpos. Dado que el número de cuerpos que forman un sólido (para nuestro caso son esencialmente nucleos y electrones) es del orden de  $10^{23}$  es claro que intentar la solución exacta es más que imposible. Sin embargo ha sido posible hacer predicciones acerca del comportamiento del sistema en cuestión, haciendo una serie de simplificaciones en el sistema, simplificaciones que descansan en alguna justificación física plausible. Así por

ejemplo, para el caso de un metal, Drude supuso que los electrones de conducción de éste se comportan como un gas ideal encerrado en el volumen de el metal. El modelo anterior es modificado por Sommerfeld el cual introduce el hecho de que los electrones deben obedecer a la estadística de Fermi-Dirac. Siguiendo con los intentos de poder hacer atacable un problema de muchos cuerpos, Hartree propone que se pueden promediar las interacciones de todos los cuerpos de un sistema sobre una partícula determinada (partícula que también forma parte del sistema) y obtiene las bien conocidas ecuaciones autoconsistentes de Hartree. Cuando en el anterior esquema introducimos el carácter antisimétrico de las funciones de onda de los electrones llegamos a las ecuaciones de Hartree-Fock.

Con un enfoque un tanto diferente y sin embargo dentro de la misma tónica, podemos hablar de las así llamadas teorías del apantallamiento, la de Thomas-Fermi, la de Lindhard y la del Formalismo H.K.S., teorías que en esencia toman en cuenta el hecho de que una carga de impureza introducida, por ejemplo, en un gas de electrones, sufrirá cierto apantallamiento en su interacción con el gas mismo debido al "encubrimiento" que realizará el gas sobre la carga impureza, pues no sentirán lo mismo los electrones cercanos a la carga que los electrones alejados de ella y por lo tanto la interacción completa de la carga con el sistema estará

influida determinadamente por este apantallamiento.

En el presente capítulo proporcionaremos los elementos que nos permitan calcular la densidad electrónica de conducción a través del formalismo H.K.S

### 1.1.- MODELO DE GELATINA.

Cuando trabajamos con un cristal metálico sabemos que los electrones de conducción son capaces de moverse por todo el volumen del cristal, cosa que no sucede con los electrones ligados ni con los núcleos del sistema, los cuales ocupan posiciones mas o menos bien definidas, de tal manera que dentro de cierta medida podemos considerar que están quietos.

Consideremos a los iones del sistema ( núcleo y sus electrones ligados) suponiendo que la carga de estos se halla uniformemente distribuida por todo el volumen del cristal y que además permanece fija, en tanto que los electrones de conducción van a tener ahora que moverse bajo la acción de un fondo fijo de carga positiva. Cuando consideramos este esquema de los iones del cristal hablamos del modelo de gelatina, modelo que ha sido utilizado con éxito para la predicción de propiedades del sistema. Sin embargo se verá en el Capítulo 2 que para valores muy bajos de la densidad

electrónica, hay que modificar ligeramente este modelo en una parte del cálculo para poder considerar de manera más correcta al sistema.

### 1.1.1. Ion en una vacancia y una vacancia en el modelo de gelatina.

Cuando realizamos el cálculo de las densidades por medio del formalismo H.K.S., utilizando el modelo de gelatina, este es realizado de la siguiente manera:

Introducimos primero el ion en el gas de electrones con su fondo de carga positivo del cual hemos removido una esfera de radio igual al radio de Wigner-Seitz y calculamos la densidad inducida por la introducción del citado ion en la mencionada vacancia. A esta densidad la llamamos la densidad inducida por el ion en una vacancia.

Hecho lo anterior, volvemos al sistema original, el gas de electrones con su fondo de carga positivo y procedemos a remover del fondo positivo solamente la esfera de radio Wigner-Seitz, calculando ahora la densidad inducida en el gas de electrones debida a la ausencia de esta carga positiva. La densidad así calculada es denominada densidad inducida por la vacancia.

Finalmente a la densidad inducida por el ion en una vacancia le sustraemos la densidad inducida por la vacancia.

Si el formalismo H.K.S. fuera un estudio en respuesta lineal del sistema, el procedimiento anterior sería equivalente a introducir solamente el ion en el gas de electrones con su fondo positivo.

### 1.2.- EL FORMALISMO H.K.S. (CALCULO DE LA DENSIDAD ELECTRONICA DE CONDUCCION.)

El resultado fundamental del formalismo H.K.S. establece la existencia de un potencial local efectivo en un metal para los electrones del sistema al introducir una carga externa de prueba,  $V_{eff}(r)$ , de tal forma que se pueden establecer un sistema de  $N$  ecuaciones de Schrödinger<sup>1,2,3,13,14</sup>:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad 1.1$$

$$i = 1, N$$

y la densidad electrónica correspondiente está dada por la expresión:

$$n(r) = \sum_{\epsilon_i < \epsilon_F} |\phi_i|^2 \quad 1.2$$

donde  $\epsilon_F$  es la energía de Fermi.

El potencial efectivo esta dado por la expresión<sup>10</sup>:

$$V_{\text{eff}}(r) = -\phi(r) + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad 1.3$$

en donde  $\phi(r)$  es el potencial electrostático total y  $E_{xc}[n(r)]$  es la energía de intercambio y correlación de este sistema. En el cálculo para la contribución de intercambio-correlación utilizaremos la expresión dada por Gunnarson y Lundqvist<sup>21,22,25</sup> que en unidades atómicas tiene la forma:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = -0.5109 \left\{ \frac{1}{r_s} + 0.0545 \ln \left[ 1 + \frac{11.4}{r_s} \right] \right\} \quad 1.4$$

en donde  $\frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}$ .

Con el fin de que  $V_{\text{eff}}$  se anule para valores grandes de  $r$ , la contribución de intercambio y correlación debe ser reescalada<sup>6,7,8</sup> de la manera siguiente

$$V_{xc}(r) \longrightarrow V_{xc}[n(r)] - V_{xc}[n_0] \quad 1.5$$

donde  $n_0$  es la densidad de fondo positiva del modelo de gelatina.

El potencial electrostático obedece a la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi = -4\pi D(r) \quad 1.6$$

donde  $D(r)$  es la densidad total de carga. Con la utilización del modelo de ion en una vacancia de gelatina esta densidad tiene la forma

$$D(r) = Z \delta(r) + n_0 \Theta(r - R_{ws}) - n(r) \quad 1.7$$

en donde  $\Theta$  es la función escalon y  $R_{ws}$  es el radio de Wigner-Seitz. La densidad inducida es calculada tomando la diferencia <sup>24</sup>

$$\delta n(r) = n(r) - n_v(r) - 2 \sum_b |\phi_b|^2 \quad 1.8$$

donde  $n(r)$  está dada por la ecuación de Poisson correspondiente,  $n_v$  es la densidad electrónica alrededor de la vacancia y corresponde a la densidad de carga positiva de fondo dada por

$$D^+(r) = n_0 \Theta(r - R_{ws}) \quad 1.9$$

donde el subíndice  $b$  en 1.8 se refiere a estados electrónicos ligados.

Dado que el sistema es neutro se deberá satisfacer la siguiente relación:

$$\int \delta n(r) dr = Z \quad 1.10$$

donde  $Z$  es la valencia del ion metálico.



## CAPITULO 2

### LA FUNCION DIELECTRICA

#### 2.1 LA FUNCIÓN DIELECTRICA SE HACE NEGATIVA

Cuando se calcula el potencial de par entre los iones del elemento metálico correspondiente, el apantallamiento producido por el gas de electrones es introducido a través de la función dieléctrica y ésta guarda una estrecha relación con la interacción entre los iones, a través de la ecuación<sup>13,17</sup>:

$$\phi(r) = -\frac{Z^2}{r} \left[ 1 + \frac{Z}{\pi Z^2} \int_0^\infty \frac{dq \operatorname{sen}(qr) [\delta n(q)]^2}{q [1 - \epsilon(q)]} \right] \quad 2.1$$

que es obtenida de la teoría del pseudopotencial y de la teoría de perturbaciones a segundo orden. Este potencial puede ahora ser utilizado para calcular los fonones del arreglo cristalino correspondiente y calcular entonces el calor específico del material.

La función dieléctrica de Gunnarson que se utilizó en un trabajo previo (referencia 13) y que se emplea después de modificarla adecuadamente para hacer los cálculos de éste trabajo, satisface, por construcción, el teorema de compresibilidad, que es importante en relación al potencial interiónico<sup>24</sup> y está dada por la expresión:

$$\epsilon(q) = 1 + \left[ \frac{4\pi}{q^2} \right] G(q) \quad 2.2$$

donde  $G(q)$  es

$$G(q) = \frac{G_0(q)}{1 - (4\pi/K_{TF}^2) G_0(q)(1-L)} \quad 2.3$$

$G_0(q)$  es la polarizabilidad usual de Lindhard,  $K_{TF}$  es la constante de apantallamiento de Thomas-Fermi, y

$$L = \frac{\left( \frac{\partial \mu}{\partial r_s} \right)}{\left( \frac{\partial \epsilon_F}{\partial r_s} \right)} \quad 2.4$$

En la ecuación anterior  $\mu$  es el potencial químico,  $\epsilon_F$  es la energía de Fermi y se cumple que

$$\mu(r_s) = \epsilon_F(r_s) + \mu_{xc}(r_s) \quad 2.5$$

donde  $\mu_{xc}(r_s)$  es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico.

Para que el esquema de cálculo sea consistente utilizamos la expresión de intercambio y correlación de Gunnarson y Lundqvist<sup>25</sup>, utilizada en el cálculo de la densidad electrónica, lo que nos proporciona la siguiente expresión para L

$$L = 1 - \left( \frac{1}{9\pi^2} \right)^{1/3} r_s \left( 1 + \frac{0.6213 r_s}{r_s + 11.4} \right) \quad 2.6$$

Utilizando las expresiones anteriores podemos en primera instancia calcular el potencial interiónico<sup>13</sup>, los fonones y el calor específico. Sin embargo, para la densidad

electrónica de cesio , se tiene una función dieléctrica que se hace negativa y por lo tanto se tiene una compresibilidad negativa\*, que no es físicamente aceptable. La función dieléctrica representa la interacción entre los electrones y un cambio de signo en esta interacción significaría que los electrones dejan de repelerse y comienzan ahora a atraerse, hecho que nos llevaría a poner en tela de juicio la estabilidad de nuestro sistema.

El comportamiento observado en la función dieléctrica de Gunnarson ,en lo referente al cambio de signo no es exclusivo de ésta sino que tiene un caracter mas general<sup>9,17</sup> como puede verse al analizar la Fig. 1 en donde aparte de la función dieléctrica de Gunnarson aparecen también la de Taylor, la de Hedin y la de Lindhard para el cesio. Es necesario corregir este defecto en la función dieléctrica. Cabe señalar que muchos autores, al calcular propiedades físicas de sistemas

-----  
 \* El comportamiento mencionado puede hacerse patente al expresar la compresibilidad como la razón de polarizabilidades  $\epsilon(q)/\epsilon_0(q)$  que en el caso de la expresión de Gunnarson tenemos:

$$\epsilon(q)/\epsilon_0(q) = \frac{1}{1 - (4\pi/K_F^2) \epsilon_0(q)(1-L)}$$

que cuando es evaluada en una  $\Gamma_B$  mayor que  $5.10$  aparecen regiones donde se hace negativa

FUNCIONES DIELECTRICAS DE CESIO.  
SIN REESCALAMIENTO.

$\epsilon(q)$  u.a.

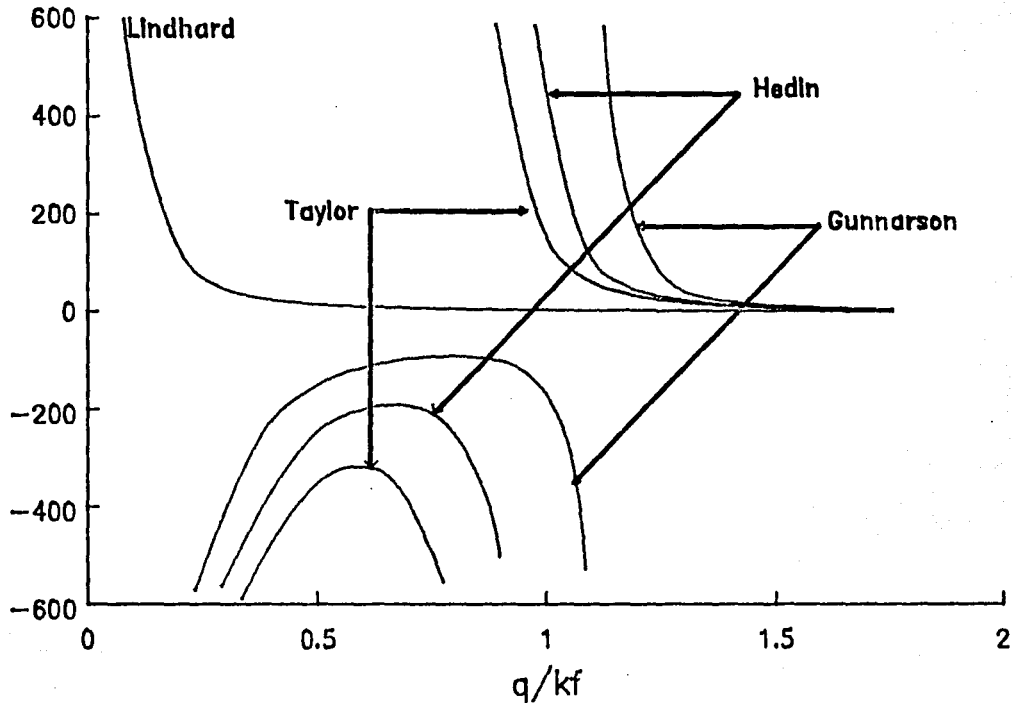


FIGURA 1.- Gráfica de las funciones dieléctricas de Gunnarson Hedin, Taylor y Lindhard. Obsérvese que salvo la de Lindhard, todas tienen una región en la cual toman valores negativos y la de Lindhard tiene la objeción de no incluir intercambio y correlación.

como cesio, no reparan en este comportamiento,<sup>9, 10, 11</sup> pasándolo por alto, lo cual hace muy cuestionables esos cálculos.

En lo que sigue veremos como pueden hacerse las correcciones pertinentes

## 2.2 REESCALAMIENTO DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA.

Cuando se trabaja con el modelo de gelatina se considera que la carga de los iones del arreglo cristalino esta distribuida de manera uniforme por todo el volumen del metal y podemos con esta simplificación tratar a los electrones de valencia como un gas que se mueve, por un lado , bajo la acción del potencial generado por esta distribución de carga positiva y por otro bajo la interacción consigo mismo. Es esta interacción consigo mismo ( la interacción electrón-electrón) la que nos lleva a poder definir la función dieléctrica del sistema, que posteriormente determinará la distribución electrónica de valencia alrededor de un ion del arreglo, lo que más adelante nos llevará a poder calcular el potencial interiónico y a partir de ahí las diferentes propiedades del metal.

La función dieléctrica estática está definida en términos de la polarizabilidad  $\Pi(q)$  como<sup>5,17</sup>

$$\epsilon(q) = 1 + V(q)\Pi(q)$$

2.7

en donde para definirla se consideró, como se mencionó anteriormente, solamente a los electrones de conducción.

Sin embargo debemos modificar la anterior expresión en virtud de las siguientes consideraciones:

Cuando tenemos un ion en el planteamiento original suponemos que éste no tiene ninguna estructura y que solamente ocupa una cierta posición en el arreglo cristalino. Más adelante, en virtud de esto, podemos considerar que la carga está uniformemente distribuida por todo el volumen del metal. Sin embargo el ion si presenta cierta estructura que en este caso no puede ser despreciada. Los electrones ligados de cada ion, así como el ion mismo deben responder a la presencia de cualquier campo eléctrico. Si bien no son libres de moverse de manera global de las posiciones que ocupan, si pueden realizar ciertos desplazamientos relativos, es decir, son polarizables.

Siguiendo en el mismo espíritu del modelo de gelatina podemos considerar que la polarizabilidad de los iones es constante, o sea que los electrones de conducción se van a

mover ahora con un fondo de carga de fondo positivo que es uniforme y polarizable.

Sea  $\epsilon_B$  la constante dieléctrica de fondo de carga positivo y polarizable, entonces tenemos que

$$\epsilon_B = 1 + 4\pi n \alpha \quad 2.8$$

donde  $\alpha$  y  $n$  son la polarizabilidad y la densidad del medio respectivamente. Supondremos que  $\epsilon_B$  no se ve afectada por la presencia del gas de electrones. Recordemos que cuando un electrón se mueve bajo la acción de un potencial determinado podemos considerar que éste se encuentra moviéndose libremente pero con una masa diferente, su masa efectiva  $m^*$ .

Siguiendo estas ideas, consideremos el hamiltoniano para un gas de electrones de masa  $m_B$  inmersos en un fondo uniforme de constante dieléctrica  $\epsilon_B$  en donde ahora se introduce una carga  $ze$  (el ion) en el origen. Este toma la forma:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_B} + \frac{e^2}{2\epsilon_B} \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{ze^2}{\epsilon_B} \sum_i \frac{1}{|r_i|} \quad 2.9$$

si definimos ahora como unidad de longitud a  $r_B a_0$  donde  $a_0$  es el radio de Bohr y  $r_B$  es el radio de Wigner-Seitz, como unidad de momentos a  $\hbar/(r_B a_0)$  y a la unidad de energía como  $E_0 = \hbar^2/(m_B (r_B a_0)^2)$ . Utilizando además las variables



adimensionales  $x = r / (r_s a_0)$ ,  $k = p r_s a_0$  y  $U = E / E_0$  la ecuación de Schrödinger correspondiente toma la forma

$$\left[ \sum_i \frac{k_i^2}{2} + \frac{m_B e^2 r_s}{m \epsilon_B} \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{1}{|x_i - x_j|} - \sum_i \frac{1}{|x_i|} \right] \right] \Psi_D = U \Psi_D \quad 2.10$$

ecuación que sólo depende del parámetro  $(m_B e^2 r_s / m \epsilon_B)$ .

Dado que existe solamente este parámetro en el desarrollo, la solución del problema de un gas de electrones con masa  $m_B$  y cuya densidad está determinada en este caso por el parámetro

$r_s$ , que además está inmerso en un medio uniforme de constante dieléctrica  $\epsilon_B$  puede ser obtenida por un simple escalamiento de las soluciones conocidas para un gas de electrones con masa  $m$  con un medio de fondo no polarizable pero cuya densidad está determinada por el parámetro

$$r_s^* = m_B r_s / (m \epsilon_B) \quad 2.11$$

Si hacemos  $m_B = m$  y  $\epsilon_B = 1$  tenemos el problema original en donde el gas de electrones se mueve en un medio de carga

positiva pero que no es polarizable con los resultados ya mencionados. La función de onda adimensional  $\Psi_D$  depende solamente del parámetro  $r_S^*$  y el problema puede ser ahora tratado como el de un sistema de electrones de masa  $m$  que se mueven ahora en un medio de fondo no polarizable y cuya densidad esta determinada por el parámetro  $r_S^*$ .

La función de onda del espacio real  $\Psi$  depende de variables que poseen dimensiones y diferirá de la función de onda correspondiente adimensionada  $\Psi_D$ . La conexión entre  $\Psi$  y  $\Psi_D$  para un sistema con densidad determinada por un parámetro  $r_S$ , con masa  $m_B$  y constante dieléctrica  $\epsilon_B$  está dada por la ecuación:

$$\Psi(r_S, \epsilon_B, m_B, \{r_i\}) = \Psi_D(r_S^*, 1, m, \{r_i / r_{S_0}^*\}) \quad 2.12$$

La función de onda para un sistema con densidad determinada por el parámetro  $r_S^*$ , masa  $m$  y constante dieléctrica igual a 1 cumple con que:

$$\Psi(r_S^*, 1, m, \{r_i\}) = \Psi_D(r_S^*, 1, m, \{r_i / r_{S_0}^*\}) \quad 2.13$$

por lo cual la función de onda reescalada cumple con que:

$$\Psi(r_S, \epsilon_B, m_B, \{r_i\}) = \frac{1}{(m\epsilon_B/m_B)^{3N/2}} \Psi(r_S^*, 1, m, \{m_B r_i / m\epsilon_B\})$$

2.14

donde el factor introducido no es más que una constante de normalización. Las energías de los sistemas adimensionado y con dimensiones están relacionadas por la ecuación:

$$E(r_S, \epsilon_B, m_B) = \frac{m_B}{m} \frac{E(r_S^*, 1, m)}{\epsilon_B^2}$$

2.15

Una vez que hemos reescalado las funciones de onda procedamos a reescalar a la función dieléctrica. El cambio en la densidad de carga producida por la introducción de una densidad de prueba,  $\rho_{ext}(r) = z e n_{ext}(r)$  está dada por 17 :

$$\delta \langle n(r) \rangle \equiv \langle n(r) \rangle_H - \langle n(r) \rangle_{H_0}$$

2.16

donde los paréntesis triangulares denotan el valor esperado y la  $H_0$  y  $H$  denotan al hamiltoniano del gas de electrones cuando no se ha introducido la densidad de prueba y cuando ya se ha hecho su introducción, respectivamente. Deseamos

expresar a la densidad inducida  $\delta\langle n(r, r_s, \epsilon_B, m_B) \rangle$  de un sistema con densidad determinada por el parámetro  $r_s$  con masa  $m_B$  y con un fondo de carga positivo de constante dieléctrica  $\epsilon_B$  en terminos de una densidad inducida en un sistema con densidad de parámetro  $r_s^*$ , masa  $m$  y con un fondo de carga que no es polarizable,  $\delta\langle n(r, r_s^*, 1, m) \rangle$ . El valor esperado de la densidad está dado por:

$$\begin{aligned} \delta\langle n(r, r_s, \epsilon_B, m_B) \rangle &= \\ &= \int \{dr_i\} |\Psi(r_s, \epsilon_B, m_B, \{r_i\})|^2 n(r, \{r_i\}) \end{aligned} \quad 2.17$$

en donde

$$n(r, \{r_i\}) = \sum_i \delta(r - r_i) = \left( \frac{m_B}{m\epsilon_B} \right)^{\frac{3}{2}} n \left( \frac{m_B r}{m\epsilon_B}, \left\{ \frac{m_B r_i}{m\epsilon_B} \right\} \right)$$

2.18

Utilizando el simple escalamiento del operador de densidad y escalando la función de onda, tenemos que:

$$\begin{aligned}
\langle n(r, r_s, \epsilon_B, m_B) \rangle &= \\
\left[ \left\{ \frac{m_B dr_i}{m \epsilon_B} \right\} \right] \left| \Psi \left[ r_s^*, 1, m, \left\{ \frac{m_B r_i}{m \epsilon_B} \right\} \right] \right|^2 & \\
\left( \frac{m_B}{m \epsilon_B} \right)^3 n \left( \frac{m_B r}{m \epsilon_B}, \left\{ \frac{m_B r_i}{m \epsilon_B} \right\} \right) &= \\
= \left( \frac{m_B}{m \epsilon_B} \right)^3 n \left( \frac{m_B r}{m \epsilon_B}, r_s, 1, m \right) & \quad 2.19
\end{aligned}$$

Tomando la transformada de Fourier, tenemos que

$$\langle n(r, r_s, \epsilon_B, m_B) \rangle = \langle n \left[ \left( \frac{m_B}{m \epsilon_B} \right) q, r_s^*, 1, m \right] \rangle \quad 2.20$$

El escalamiento de las densidades inducidas sigue el mismo camino aquí trazado. Debe notarse que el reescalamiento es un resultado exacto y no depende de la aproximación lineal, o sea que se debe preservar a cualquier orden en la teoría de perturbaciones.

En teoría de respuesta lineal la densidad inducida esta relacionada con la polarización a través de la expresión:

$$\delta \langle n(q) \rangle = (-V \Pi / \epsilon) n_{\text{ext}}(q) \quad 2.21$$

En nuestro caso  $n_{\text{ext}}(q) = 1$  y utilizando el hecho de que la función dieléctrica total de un sistema formado por un gas de electrones y un medio de fondo polarizable con constante  $\epsilon_B$  está dada por la expresión<sup>17</sup>:

$$\epsilon(q) = \epsilon_B + V(q) \Pi(q, r_S, \epsilon_B, m_B) \quad 2.22$$

tenemos que la polarizabilidad está dada por:

$$\Pi(q, r_S, \epsilon_B, m_B) = \left\{ (m_B/m)^2 / \epsilon_B \right\} \cdot \Pi(\epsilon_B m q / m_B, r_S, 1, m) \quad 2.23$$

De manera equivalente, podemos utilizar la definición de función dieléctrica que involucra el potencial electrostático total debido a la perturbación  $n_{\text{ext}}(q)$ :

$$\frac{1}{\epsilon} = 1 + \frac{\delta n_{\text{total}}}{n_{\text{ext}}} \quad 2.24$$

Para nuestro caso  $\delta n_{\text{total}} = \delta \langle n(q) \rangle - \delta n_{\text{fondo}}$ , donde  $\delta n_{\text{fondo}}$  es la carga inducida en el fondo de carga. La respuesta del fondo de carga debida a  $n_{\text{ext}}$  y  $\delta \langle n(q) \rangle$  es tal que:

$$\delta n_{\text{fondo}} = (1/\epsilon_B - 1) n_{\text{ext}} + \delta \langle n(q) \rangle \quad 2.25$$

de donde  $\delta \langle n(q) \rangle$  queda expresada como:

$$\delta \langle n(q) \rangle = - \frac{V \{ C m_B / m_D \} q \} \Pi \{ C m_B / m_D \} q, r_S^*, 1, m \} n_{\text{ext}} \{ C m_B / m_D \} q \}}{1 + V \{ C m_B / m_D \} q \} \Pi \{ C m_B / m_D \} q, r_S^*, 1, m \}} \quad 2.26$$

Finalmente, utilizando las ecuaciones 2.24, 2.25 y 2.26 y

$n_{\text{ext}} = 1$  obtenemos que 17:

$$\epsilon(q) = \epsilon_B + \frac{V(q)}{\epsilon_B} \Pi \left\{ \frac{m_B}{m_D} q, r_S^*, 1, m \right\} \quad 2.27$$

Para concluir solo hay que tomar en cuenta que para un metal la masa efectiva del electrón debida a las interacciones interelectrónicas es aproximadamente igual a la masa del electrón sin interacción, es decir  $m_B = m$ , con lo cual damos por terminado el proceso de reescalamiento para la función dieléctrica.

## CAPITULO 3

### POTENCIAL INTERIÓNIC, FONONES Y CALOR ESPECIFICO.

En este capítulo daremos los elementos necesarios para calcular el potencial interiónico del sistema, los fonones y el calor específico.

#### 3.1 EL POTENCIAL INTERIÓNIC.

El método que seguimos para el cálculo del potencial interiónico es el propuesto por Manninen et al.<sup>24</sup> a través de la utilización del formalismo pseudopotencial, por lo cual procederemos en primer término a dar los elementos de la teoría del pseudopotencial.



### 3.1.1. - TEORÍA DEL PSEUDOPOTENCIAL.

Un método frecuentemente utilizado<sup>13,23</sup> para determinar potenciales interiónicos es el de los pseudopotenciales. Este formalismo aprovecha la ortogonalidad de las funciones de onda de los electrones ligados y de conducción, estableciendo para estos últimos una serie de ecuaciones del tipo:

$$\left[ T + W \right] \phi_k = E_k \phi_k \quad 3.1$$

En donde  $\phi_k$  son las funciones de onda de los electrones de conducción y  $W$  está dada por la expresión:

$$W = V(r) + (E_k - H)P \quad 3.2$$

En esta última relación  $H$  es el hamiltoniano del sistema cristalino original y  $P$  es el operador de proyección de estados ligados, dado por la expresión:

$$P = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad 3.3$$

donde  $|\alpha\rangle$  denota un estado ligado. A  $W$  se le conoce como con el

nombre de pseudopotencial y a  $\phi_x$  con el de pseudofunción.

Dado que en la conformación de  $W$  entran  $H$  y  $P$ ,  $W$  es en general un operador, sin embargo en muchos casos puede ser adecuadamente aproximado por una función escalar que depende solamente de la posición, es decir, podemos definir a  $W$  como:

$$W = W(r) = V(r) + V_p \quad 3.4$$

donde  $V_p$  depende solo de la posición. Cuando se hace la aproximación anterior se dice que tenemos un pseudopotencial local.

Un resultado fundamental de este formalismo es que en teoría de perturbaciones a segundo orden y teoría de respuesta lineal tenemos que la expresión para el potencial interiónico de par está dado por la expresión:

$$\phi(r) = \frac{Z^2}{r} \left[ 1 + \frac{2}{\pi Z^2} \int_0^{\omega} \frac{\text{sen}(qr) \epsilon(q) [\delta n(q)]^2}{q (1 - \epsilon(q))} \right]$$

3.5

donde  $\epsilon(q)$  es la función dieléctrica y sobre ella recae el efecto de apantallamiento entre los iones puesto que conlleva la interacción de los electrones de conducción.

### 3.1.2 EL CALCULO DEL POTENCIAL INTERIÓNIC

Como se mencionó anteriormente para el cálculo de este potencial se utilizó el método propuesto por Manninen et al<sup>24</sup>. En este método se utiliza a las densidades calculadas para ser introducidas en la expresión 3.5 (en este caso las densidades obtenidas a través del formalismo HKS). Sin embargo en virtud de que la densidad electrónica presenta oscilaciones en la vecindad del origen, (Fig. 2) y éstas están asociadas a una interacción fuerte entre los electrones de valencia y los iones del metal, lo que entraría en contradicción con la teoría pseudopotencial, por lo cual estas son eliminadas de esta densidad. Siguiendo el camino de Manninen et al<sup>24</sup> la eliminación se lleva a cabo sin la introducción de parámetros experimentales ajustables. Con el fin de lograr esto se utiliza en la región de oscilaciones cercanas al origen una expresión para la densidad del tipo

$$\delta n(r) = A - B r^2 \quad r < R_0 \quad 3.6$$

Las constantes A, B y  $R_0$  se determinan a partir de que  $\delta n(r)$  y  $\partial \delta n(r) / \partial r$  son continuas en  $r=R_0$  y además pidiendo

que la carga eléctrica se conserve. A la densidad así ajustada la denominamos pseudodensidad.

El siguiente paso en el cálculo consiste en obtener la transformada de Fourier de la pseudodensidad,  $\delta n(q)$ . En virtud de que la integral en  $r$  debe ser tomada sobre todo el espacio, utilizamos la forma asintótica de la densidad (pseudodensidad) para  $r > R_{MAX}$ , donde  $R_{MAX}$  es la distancia hasta donde se calculó numéricamente la densidad electrónica, que en este caso se tomó  $R_{MAX} = 22.5$  u.a..

La expresión empleada para la forma asintótica fue:

$$\delta n(r > R_{MAX}) = A \frac{\cos(2k_F r + \theta)}{r^3} \quad 3.7$$

Para determinar los parámetros  $A$  y  $\theta$  se tomó en cuenta que éstos satisfacen las siguientes relaciones:

$$\tan \theta = \frac{A_d \cos 2k_{F2} r_2 - \cos 2k_{F1} r_1}{A_d \sin 2k_{F2} r_2 - \sin 2k_{F1} r_1} \quad 3.8$$

$$\delta n(r_2) = A \frac{\cos(2k_{F2} r_2 + \theta)}{r_2^3} \quad 3.9$$

$$A_d = \frac{r_1 \delta n(r_1)}{r_2 \delta n(r_2)} \quad 3.10$$

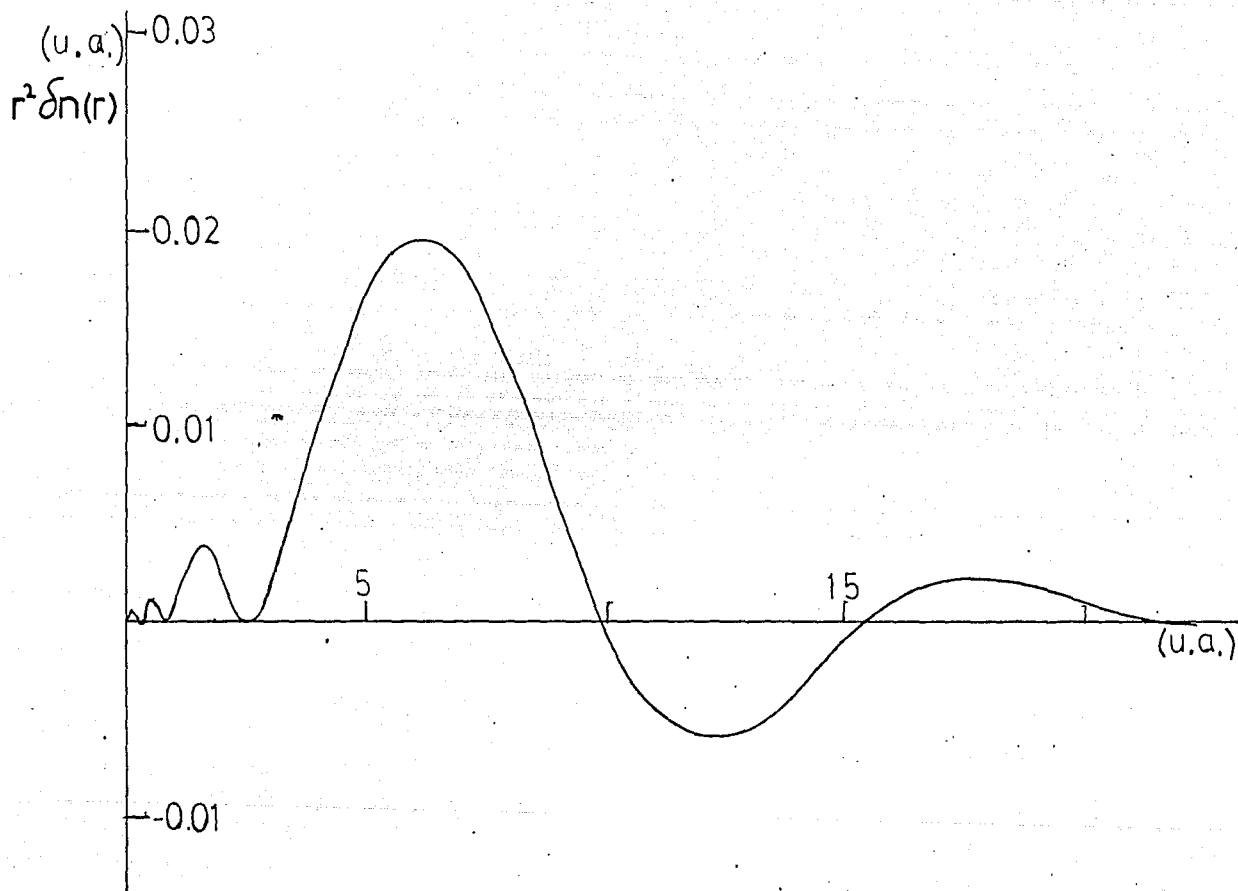


FIGURA 2.- Gráfica de la densidad electrónica de cesio calculada con el formalismo H.K.S..

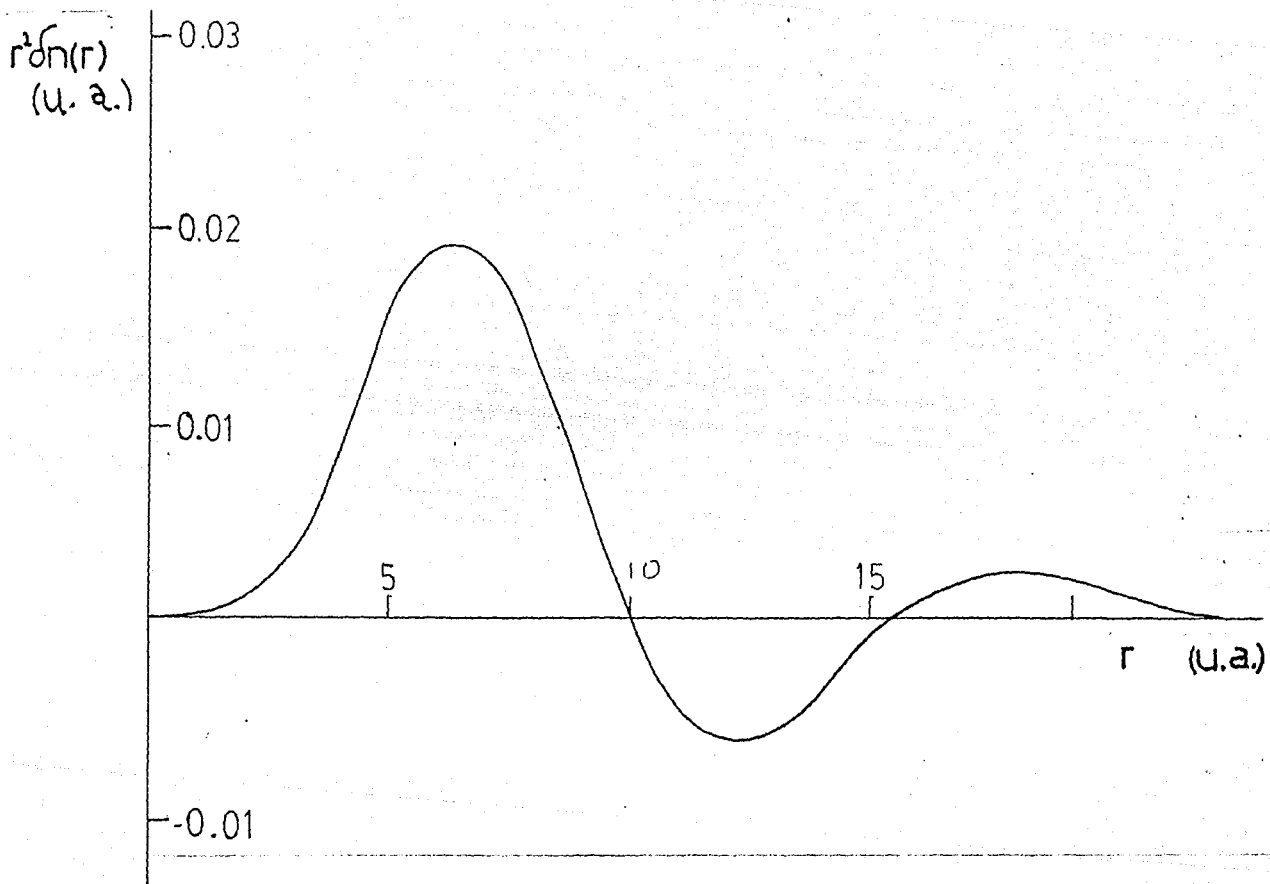


FIGURA 3. - Gráfica de densidad electrónica del cesio a la cual se le han eliminado las oscilaciones que presentaba en la vecindad del origen. A la densidad así suavizada se le conoce como pseudodensidad.

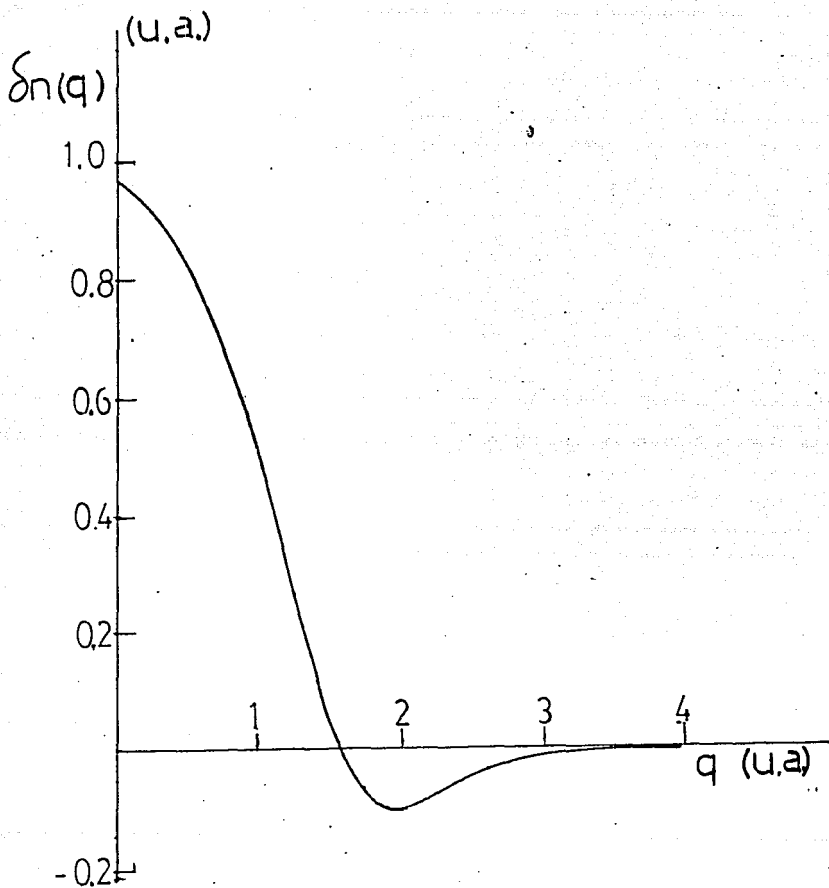


FIGURA 4.- Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudodensidad electrónica de cesio.

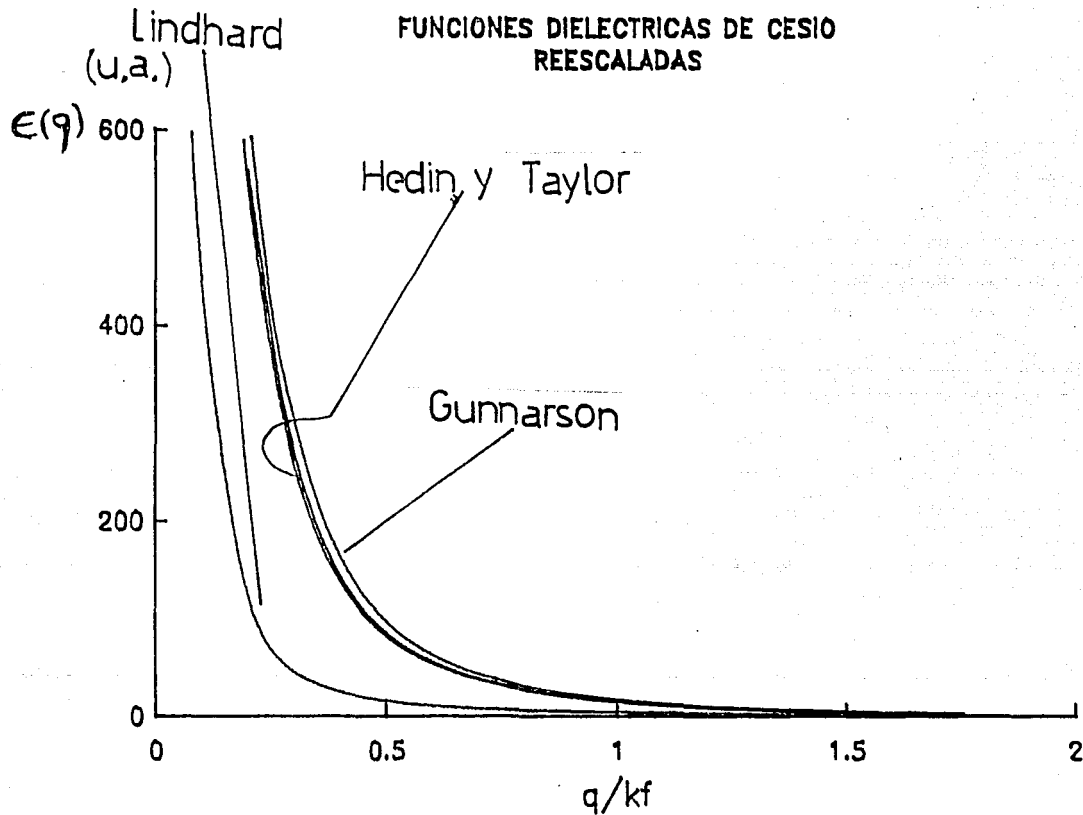


FIGURA 5. - Gráfica de las funciones dieléctricas mencionadas en el texto que ahora han sido reescaladas. Puede observarse que no existe ahora región en la que se llegue a valores negativos.



## POTENCIAL INTERIONICO DE CESIO

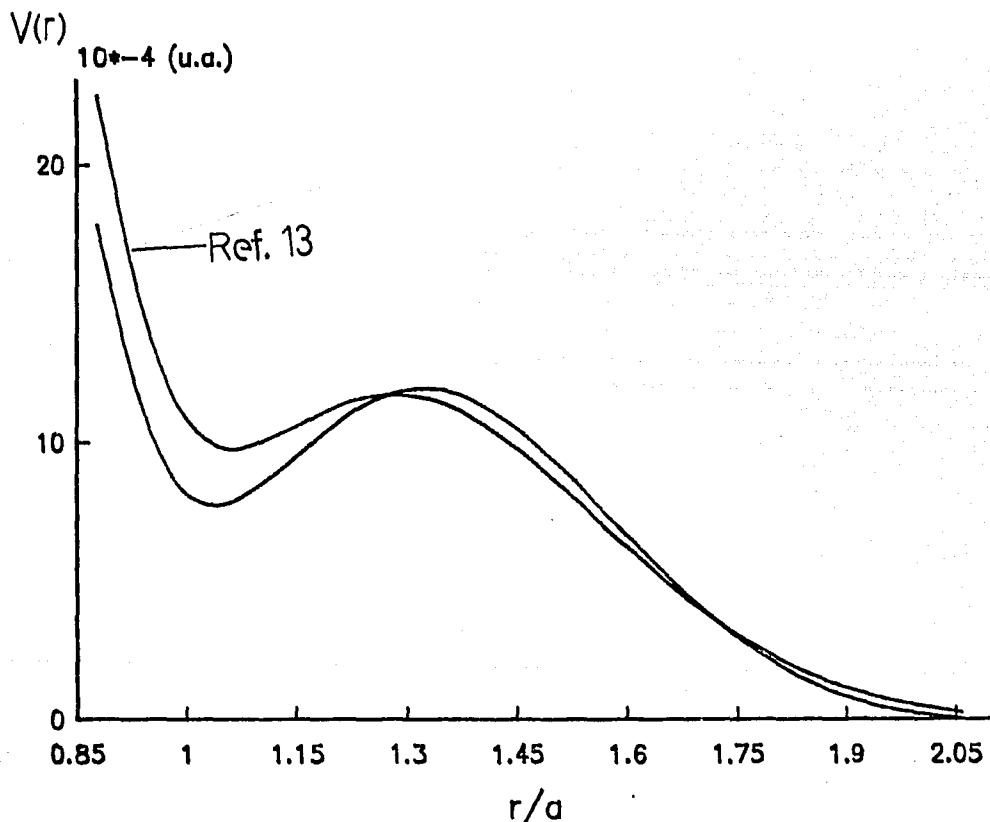


FIGURA 6.- Potencial interiónico de cesio determinado según el presente trabajo y calculado en un trabajo previo (Referencia 13). Obsérvese que la profundidad del pozo de potencial y la posición del mínimo han cambiado.

en donde  $r_1$  es la distancia del origen al punto donde se calcula el penúltimo valor de la densidad y  $r_2$  es igual a RMAX, es decir el punto más alejado del ion donde se calcula la densidad.

Una vez que tenemos todos los elementos necesarios, estos pueden ser sustituidos en la expresión 3.5 y de esta manera obtener el potencial interiónico.

### 3.2 CALCULO DE LAS CURVAS DE DISPERSIÓN FONÓNICA.<sup>15,19,20</sup>

El hamiltoniano de un sistema cristalino esta dado por la expresión:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + U \quad 3.11$$

donde  $p$  es la cantidad de movimiento del  $i$ -ésimo átomo del arreglo cristalino,  $m$  la masa de éste y  $U$  la energía potencial del sistema.

Para un sólido que posea un átomo por celda unitaria con una base dada por los vectores  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  y  $\bar{c}$  las posiciones de equilibrio que ocupan los átomos están dadas por la relación:

$$\bar{r}_i = A_i \bar{a} + B_i \bar{b} + C_i \bar{c} \quad 3.12$$

donde  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  son enteros.

Sea  $\bar{u}_i$  el desplazamiento respecto a la posición de equilibrio que ha sufrido el  $i$ -ésimo átomo, entonces la posición de éste puede ser escrita como

$$\bar{r}_i = \bar{R}_i + \bar{u}_i \quad 3.13$$

La energía potencial del sistema cristalino debe considerar todas las contribuciones de los diferentes pares de átomos, o sea que esta tendrá una expresión del tipo:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\bar{r}_i - \bar{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\bar{R}_i + \bar{u}_i - \bar{R}_j - \bar{u}_j) \quad 3.14$$

Este potencial puede ser desarrollado en serie respecto a las posiciones de equilibrio del sistema en potencias de los desplazamientos, desarrollo que da por resultado:

$$\begin{aligned}
 U = & \frac{N}{2} \sum_i \phi(\bar{R}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\bar{u}_i - \bar{u}_j) \nabla \phi(R_i - R_j) \\
 & + \sum_{i,j} \left[ (\bar{u}_i - \bar{u}_j) \cdot \nabla \right]^2 \phi(R_i - R_j) + \text{términos de} \\
 & \text{orden superior.}
 \end{aligned}$$

3.15

El primer término de la expresión anterior representa la energía potencial de equilibrio, en tanto que el segundo término es igual a cero puesto que cada sumando involucra a la fuerza que siente el  $i$ -ésimo átomo cuando se encuentra en la posición de equilibrio y esta fuerza es claramente cero. Si consideramos ahora al siguiente término en el desarrollo y despreciamos los términos de orden superior tenemos lo que se conoce como la aproximación armónica, con lo cual el hamiltoniano del sistema queda como:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2(\bar{R}_i)}{2m} + U_0 + \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta \quad 3.16$$

donde  $U_0$  es como se había dicho con anterioridad el potencial de equilibrio y está dado por:

$$U_0 = \frac{N}{2} \sum_i \phi(\bar{R}_i) \quad 3.17$$

en tanto que  $D_{\alpha\beta}$

$$D_{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 \phi(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \right) \quad 3.18$$

Claramente se ve que  $D_{\alpha\beta}$  es una matriz simétrica, que además satisface que:

$$m \ddot{u}_i^\alpha = - \sum_j \sum_\beta D_{\alpha\beta} u_j^\beta \quad 3.19$$

Definiendo ahora las coordenadas  $Q_{k,\alpha}$ , tales que satisfacen:

$$u_i^\alpha = \frac{1}{(Nm)^k} \sum_{k,\lambda} \varepsilon_{k\lambda}^\alpha Q_{k\lambda} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) \quad 3.20$$

donde el conjunto de  $\varepsilon_k$  son los vectores de polarización, por lo cual la ecuación 2.23 puede ser escrita como:

$$- \sum_{\alpha} Q_{k\alpha} \epsilon_{k\lambda}^{\alpha} = Q_{k\alpha} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) \epsilon_{k\lambda}^{\beta} \quad 3.21$$

$D(\vec{k})$  es la matriz dinámica cuyos elementos son:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{m} \sum_i D_{\alpha\beta}(\vec{R}_i) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}_i) \quad 3.22$$

Las frecuencias asociadas a las ondas que describen  $Q_{k\lambda}$  se obtienen de la ecuación de valores propios para los vectores de polarización:

$$\sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) \epsilon_{k\lambda}^{\beta} = \omega_{k\lambda}^2 \epsilon_{k\lambda}^{\alpha} \quad 3.23$$

### 3.3.-DENSIDAD DE ESTADOS $g(\nu)$ . ESPECTRO FONÓNICO<sup>26</sup>.

Para la determinación de propiedades termodinámicas de un sistema cristalino es de vital importancia el conocimiento de la distribución de los modos normales de vibración. Sea  $g(\nu)$  la densidad de estados de éstos, entonces,  $g(\nu)d\nu$  nos da el número de fonones entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ . Tenemos que podemos expresar la densidad de estados  $g(\nu)$  en términos de

la densidad de estados  $f(k)$  en el espacio recíproco:

$$g(\nu)d\nu = f(k) dk \quad 3.24$$

El número de frecuencias en un intervalo dado debe ser determinado considerando las contribuciones de cada rama, es decir,  $g(\nu) = \sum_{\alpha} g_{\alpha}(\nu)$ . Cada rama debe cumplir con la condición de normalización:

$$\int_0^{\nu_{\alpha\max}} g_{\alpha}(\nu)d\nu = 1/3 \quad 3.25$$

donde  $\nu_{\alpha\max}$  es la frecuencia máxima de la rama correspondiente.

Para un sistema tridimensional no es posible obtener una expresión analítica para la función de distribución de frecuencias. El método más directo para calcular la función de distribución es el conocido con el nombre de la raíz de prueba, en el cual se genera un número grande de frecuencias a partir de las cuales podemos generar un histograma que nos reproduce la distribución de frecuencias. Un problema que se presenta al calcular de esta manera la distribución es que no es capaz de reproducir los detalles finos del espectro.

Un mejoramiento del método de muestreo lo representa el método de Gilat y Raubenheimer. En este método la matriz

dinámica dada por la expresión 3.22 es diagonalizada para un conjunto suficientemente denso de valores  $k$  en el centro de pequeños cubos que cubren  $(1/48)$  de la primera zona de Brillouin para cristales cúbicos. En cada pequeño cubo las variaciones de  $\nu(k)$  son calculadas respecto a las variaciones de  $k$ , extrapolando después para puntos diferentes dentro del pequeño cubo.

Para obtener las frecuencias apropiadas podemos escribir la ecuación de valores propios 3.23 como sigue:

$$| D_{ij}(k) - 4 \pi^2 \nu^2 \delta_{ij} | = 0 \quad 3.26$$

Denotando por  $U(k)$  a la matriz que diagonaliza a la matriz dinámica podemos escribir:

$$U^\dagger(k) D(k) U(k) = \Lambda(k) \quad 3.27$$

donde  $\Lambda(k)$  es la matriz diagonal que satisface:

$$\Lambda_{jj} = 4\pi^2 \nu_j^2(k) \quad 3.28$$

El método de extrapolación consiste en resolver la ecuación 3.28 para los valores propios  $\nu_j$ , sobre valores de  $k$  distribuidos uniformemente en la región de trabajo de la red recíproca, para después generar las otras soluciones por medio de un desarrollo en serie de Taylor.



### 3.4.- CALCULO DEL CALOR ESPECIFICO

Las oscilaciones que realizan los atomos de un cristal alrededor de sus posiciones de equilibrio nos dan información acerca de la energía que posee tal sistema. Cada modo normal de vibración del cristal se comporta como un oscilador independiente que obedece a la estadística de Bose-Einstein. En estas condiciones podemos escribir la energía total como:

$$E_t = \langle E \rangle = \sum_{i,k} \left\{ n_i(k) + 1/2 \right\} h \nu(k) \quad 3.29$$

donde

$$n_i(k) = \frac{1}{\exp(\beta h \nu_i(k)) - 1} \quad 3.30$$

de donde se obtiene que

$$E_t = \sum_{i,k} h \nu_i(k) / 2 \coth(\beta h \nu_i(k) / 2) \quad 3.31$$

Sin embargo, dado que el conjunto es lo suficientemente denso podemos sustituir la anterior suma por una integral sobre la densidad de estados, por lo cual podemos escribir:

$$\int_0^{\nu_{\max}} \frac{1}{2} h \nu \coth(\beta h \nu / 2) g(\nu) d\nu \quad 3.32$$

donde  $\nu_{\max}$  es la frecuencia máxima fonónica. Finalmente, dado que  $C_V = \partial \langle E \rangle / \partial T$  obtenemos:

$$C_V = K \int_0^{\nu_{\max}} (\beta h \nu / 2)^2 g(\nu) / \sinh^2(\beta h \nu / 2) \quad 3.33$$

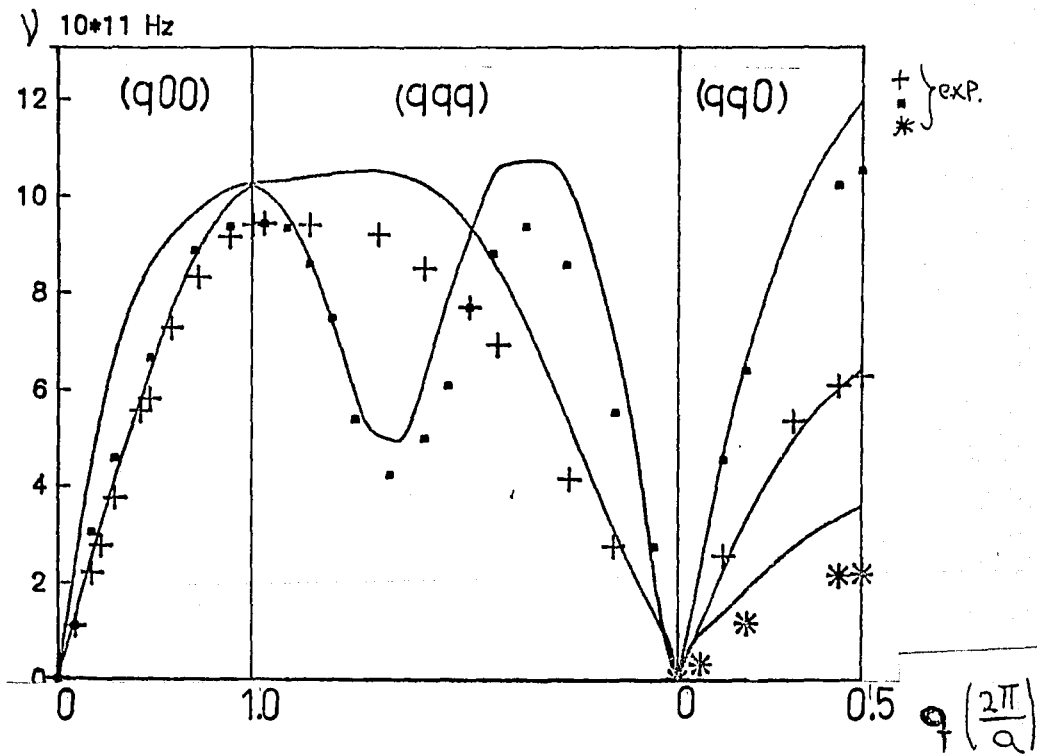


FIGURA 7.- Gráfica de la curva de dispersión de fonones para cesio según el cálculo de la referencia 13, junto con las mediciones experimentales de la referencia 15.

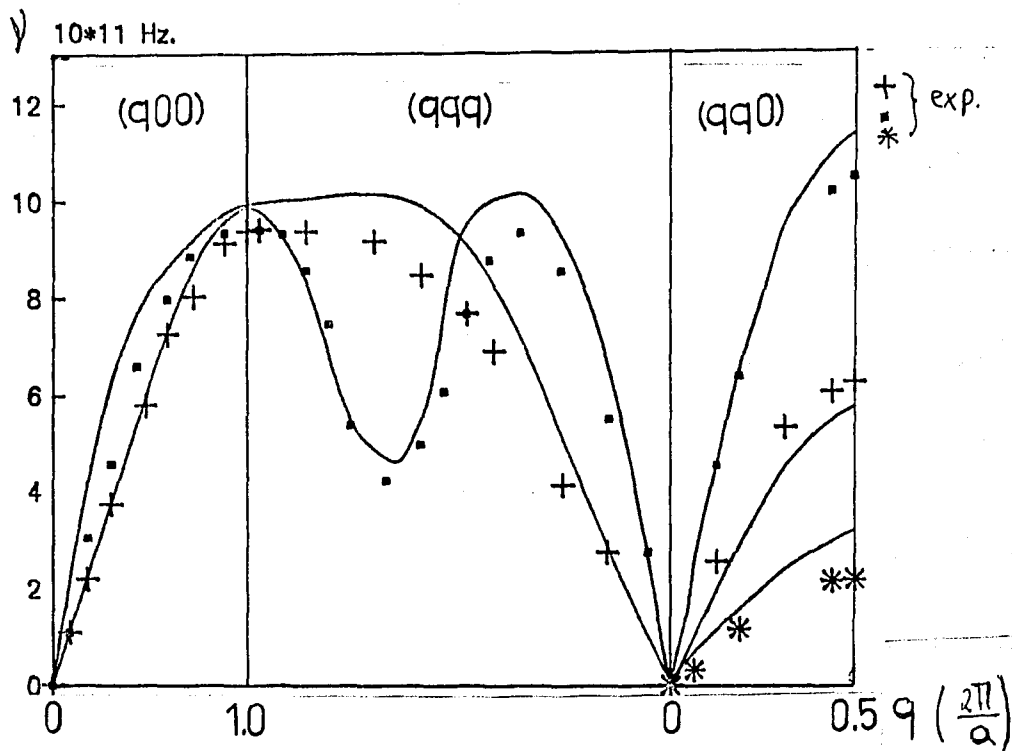


FIGURA 8.- Gráfica de la curva de dispersión de fonones para cesio calculada en este trabajo. Las mediciones experimentales corresponden de nuevo a la referencia 16.

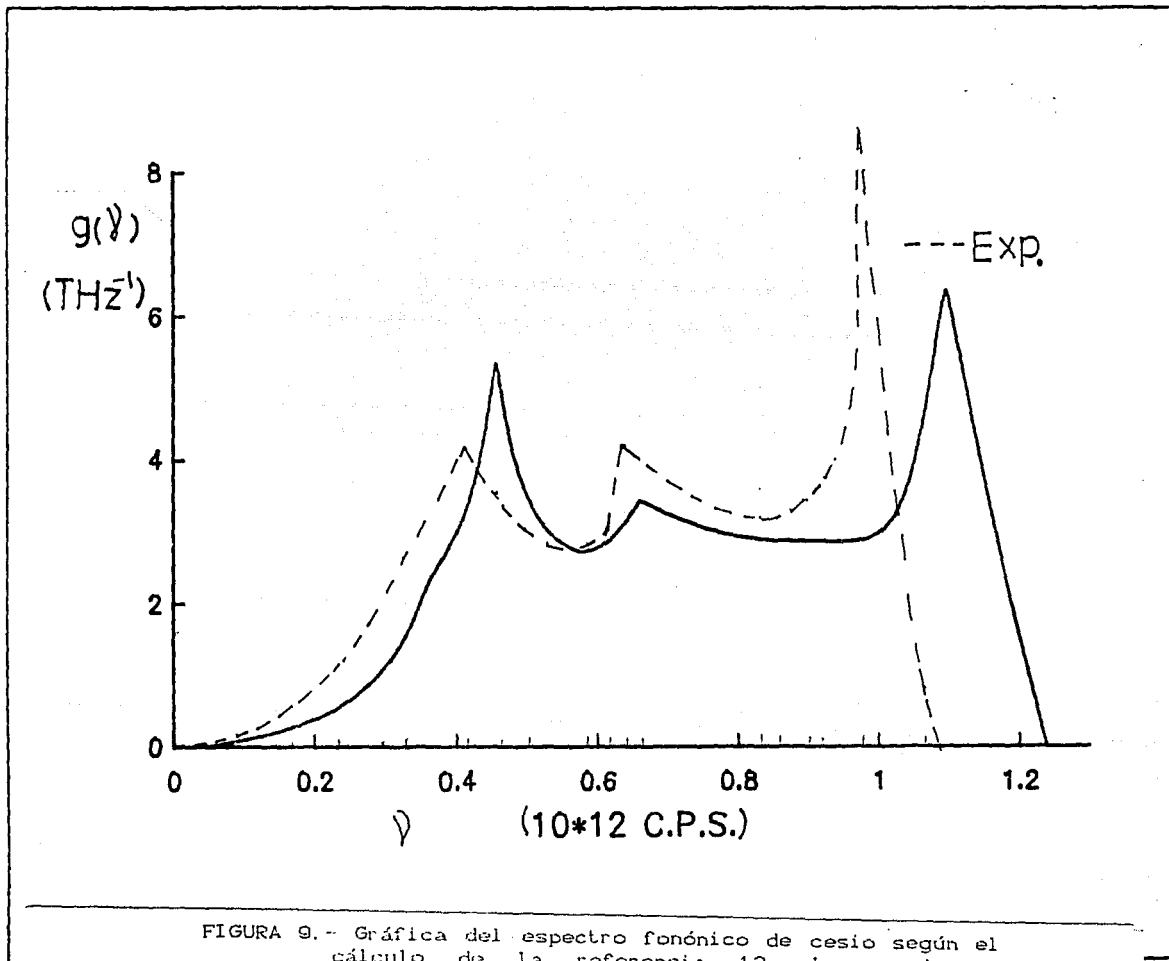


FIGURA 9.- Gráfica del espectro fonónico de cesio según el cálculo de la referencia 13. Los puntos experimentales son de la referencia 16.

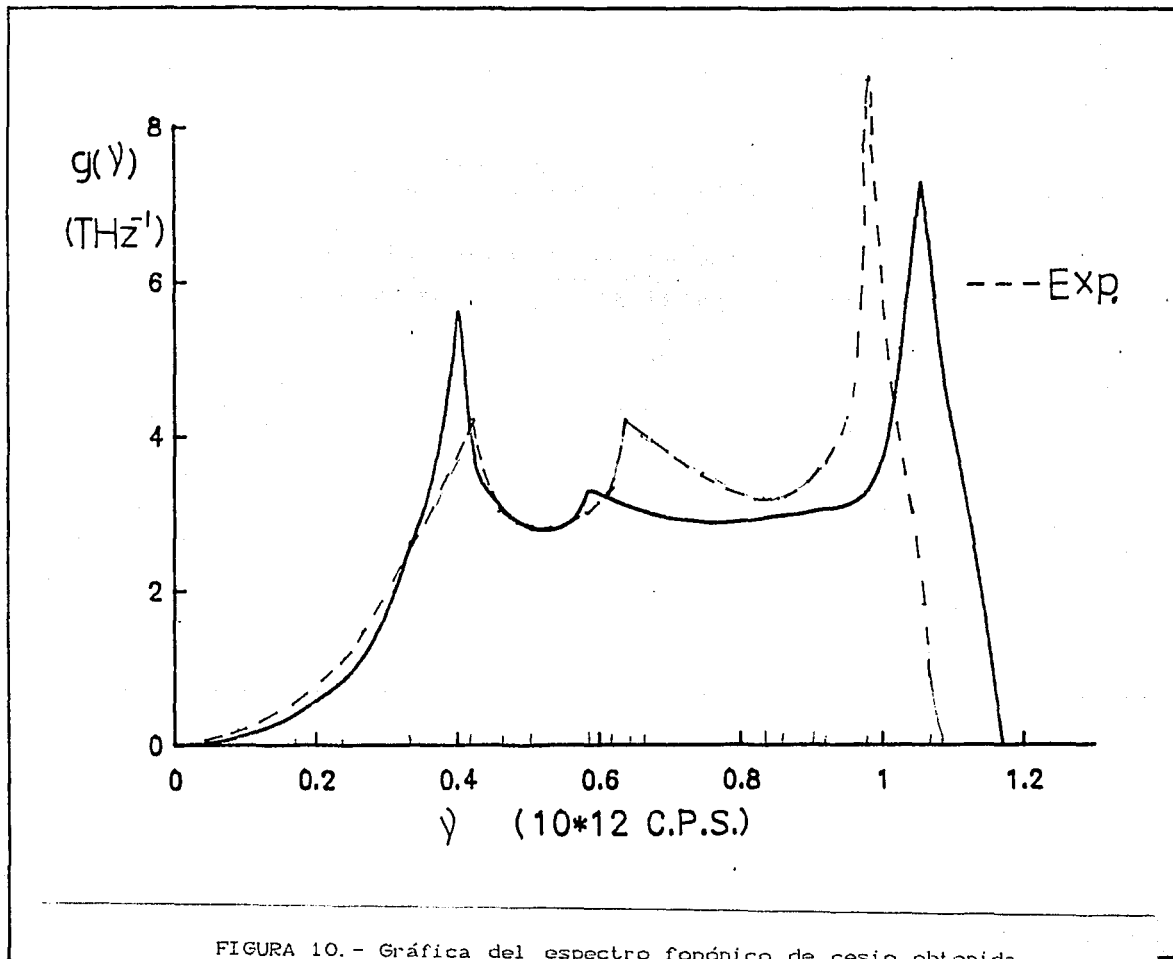


FIGURA 10. - Gráfica del espectro fonónico de cesio obtenida en este trabajo junto con la curva experimental de la referencia 16.

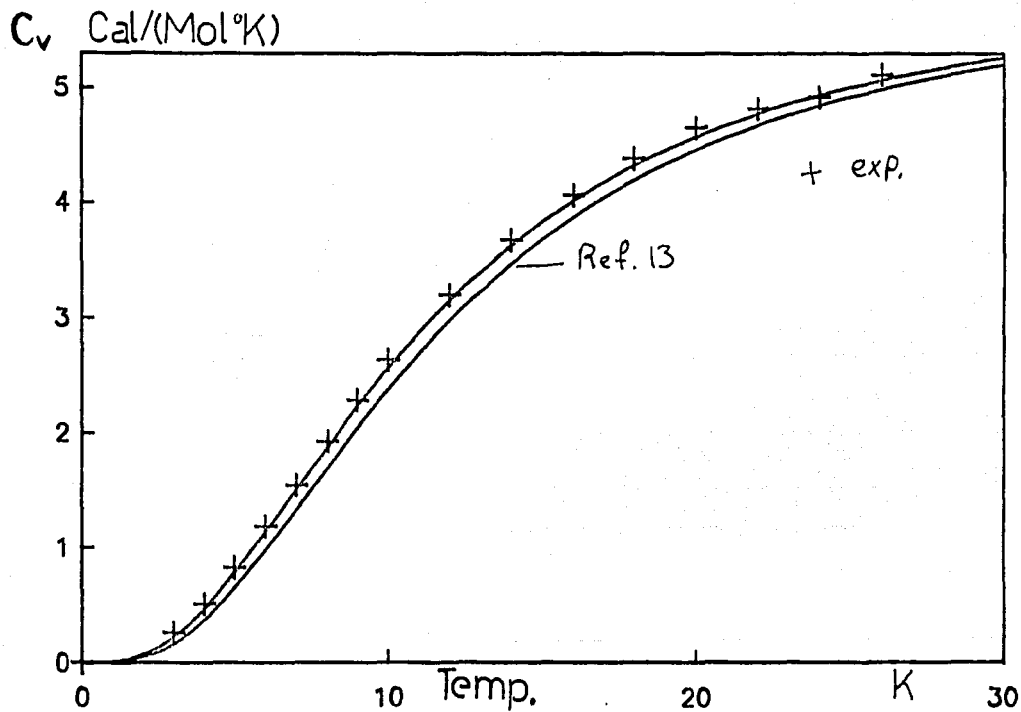


FIGURA 11.- Gráfica del calor específico entre 0 y 30 K para el cálculo de la referencia 13 y el trabajo actual. Se muestran también los resultados experimentales según la referencia 12.

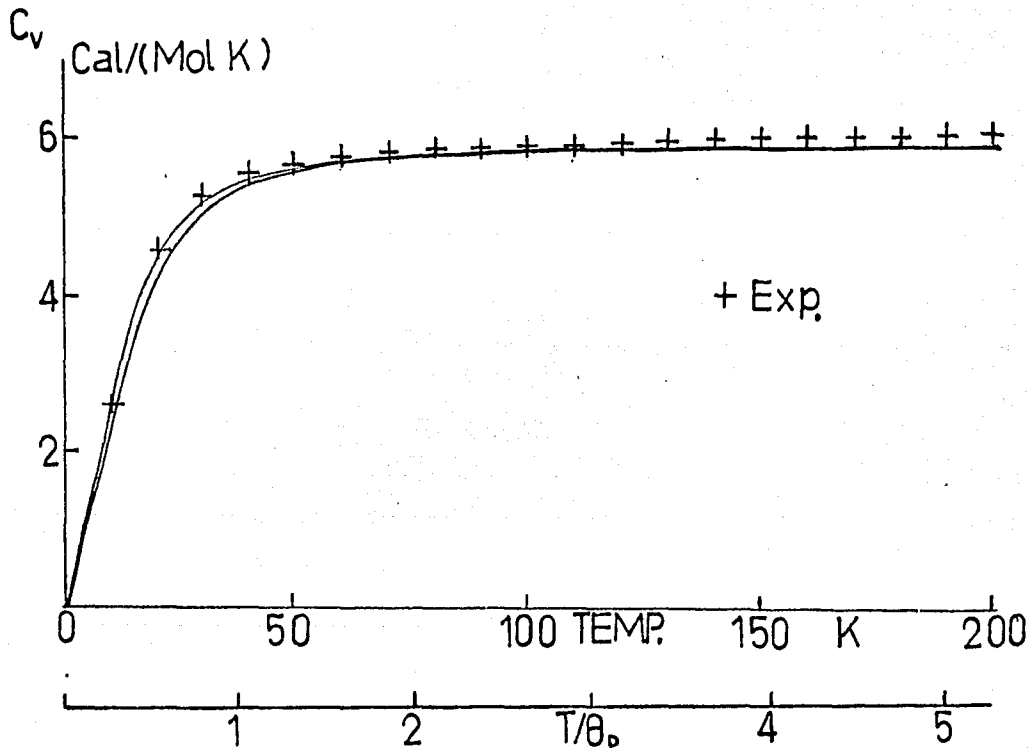


FIGURA 12.- Gráfica del calor específico entre 0 y 200 K para el cálculo de la referencia 13 y el trabajo actual. Los resultados experimentales son de la referencia 12.



ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## CAPITULO 4

### COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

Como se mencionó al final del capítulo anterior se modificó la función dieléctrica, en donde ahora, en lugar de colocar el parámetro  $r_s$  tradicional para el material (5.62 u.a.) se sustituyó por  $r_s^*$  (4.428 u.a.), en lugar de  $q$  se utilizó  $\epsilon_B q$ . El parámetro  $\epsilon_B$  utilizado tiene un origen semiempírico y en su obtención no se ajustó a ninguna de las propiedades calculadas. Fue determinado utilizando el valor para la polarizabilidad dado por la referencia 27. Con estos nuevos parámetros se procedió a realizar los cálculos correspondientes.

Como puede observarse de analizar la gráfica del potencial interiónico correspondiente al cálculo con una función dieléctrica sin modificación y el actual (Fig. 5)

la posición del mínimo del potencial ahora se vio disminuido, tomando un valor más cercano al parámetro de la red.

Si ahora comparamos las curvas de dispersión obtenidas en un cálculo sin reescalar la función dieléctrica y las del presente trabajo vemos que estas últimas se asemejan en mayor medida a las obtenidas experimentalmente, como puede ser observado en las Figs. 7 y 8 . En el primer caso se obtienen frecuencias muy grandes respecto a los experimentales en tanto que para el cálculo actual éstas se ven disminuidas, acercándose bastante a los resultados experimentales, hecho que se refleja en el cálculo del calor específico.

En los resultados del calor específico se observa un mejoramiento en la predicción hecha por el cálculo realizado con la función dieléctrica reescalada, en particular para valores pequeños de la temperatura. En la Fig. 11 puede observarse la predicción teórica del cálculo anterior y la hecha por este trabajo , junto con las mediciones hechas experimentalmente. Puede notarse claramente la mejoría introducida en el presente cálculo. Sin embargo para altas temperaturas, Fig. 12 , tanto el cálculo previo como el presente muestran discrepancias mayores (alrededor del 6 %) que para bajas temperaturas. Esto probablemente se debe a que la aproximación armónica va perdiendo validez conforme aumenta la temperatura.

Es muy claro que la introducción del reescalamiento en

la función dieléctrica utilizada para llevar adelante el presente cálculo mejoro de manera apreciable los resultados obtenidos al ser comparados éstos con lo observado por el experimento. Cabría esperar que en la realización de algún cálculo similar donde se utilizará el reescalamiento mencionado en alguna de las funciones dielectricas citadas en este trabajo introdujeran una mejoría apreciable en la predicción de las propiedades de algún material en cuestión. El reescalamiento utilizado conlleva a modificar ligeramente el modelo empleado para llevar adelante el cálculo, en particular en el modelo de gelatina, el fondo de carga positivo ahora es un medio polarizable.

Seguramente el cálculo de las propiedades de transporte se verá mejorado con la introducción de la función dieléctrica reescalada , tarea inmediata a seguir, junto con un posible cálculo del parámetro  $\epsilon_p$  a partir de primeros principios, para así lograr un esquema global de mayor consistencia.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kohn, W. A new formulation of the inhomogeneous electron gas problem.
- 2.- Hohenberg, P. y Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 136 , B864(1964).
- 3.- Kohn, W. y Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. Phys.Rev. 140 , A1133 (1965).
- 4.- Arellano, J.S. y Magaña, L. F. Two approaches for self consistency in the calculation of screening electron densities. Rev. Mex. Fis. 33 , 86 (1987).
- 5.- Magaña, L.F. y Vázquez, G.J. Volume dependence of the superconducting transition temperature of aluminum calculated from a first-principles potential. Phys. Rev.B ,38 , 9495 (1988).
- 6.- Vázquez, G.J. y Magaña, L.F. Ab-initio calculation of the pressure dependence of phonons and elastic constants for Al and Li. J. Physique.49 .497 (1988).
- 7.- Vázquez, G.J. y Magaña, L.F. Ab-initio calculation of the phonon dispersion curve for lithium. J. Physique, 46 , 2197 (1985).
- 8.- Taylor, R. y MacDonald, A.H. Harmonics phonons and phonon-limited resistivities for Rb and Cs from first-principle pseudopotentials. J. Phys. F, 10 ,2387 (1980).
- 9.- Dolgov, O.V., Kirzhnits, D.A. y Maksimov, E.G. On admissible sign of the static dielectric function of matter. Rev.Mod.Phys. 53 . 81

10. - Khanna, K.N. y Khandelwal, D.P. Exchange and correlations effects on the electronic properties of alkali metals. *Physica* 111B ,291
11. - Sen, D. y Sarkar, K. Pseudopotential study of alkali metals: unified approach. *Phys. Rev. B*, 22 , 1956
12. - Filby, J.D. y Martin, L.D. The specific heats below 320° K of potassium, rubidium y caesium. *Proc. Roy. Soc. (London)* A 284 ,83 (1965).
13. - Ruiz, Gregorio. Potencial interiónico del sodio potasio, rubidio y cesio a partir de primeros principios. Tesis Profesional, Fac. de Ciencias, U.N.A.M., 1989.
14. - Arellano, Juan Salvador. Cálculo de la densidad electrónica en hidrógeno metálico con el formalismo H.S.K.. Tesis Profesional, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1981.
15. - Ashcroft, N.W. y Mermin, N.D. *Solid States Physics*. Holt Rinehart and Wiston, New York, 1976.
16. - Nücker, N. y Buchenau, U. Phonons in cesium. *Phys. Rev. B*, 31, 5479, (1985).
17. - Kukkonen, C.A. y Wilkins, J.W.. Electron-electron scattering in simple metals. *Phys. Rev. B*, 19 , 6075, (1979).
18. - Sham, L.J.. Exchange and correlation in density-functional theory. *Phys. Rev. B* . 32 , 3976 , (1985)
19. - Vázquez, Gerardo. Un cálculo de primeros principios del calor específico y de la temperatura de transición superconductor a su variación con la presión. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1987.
20. - Arellano, Juan Salvador. Cálculo de propiedades del hidrogeno metálico por medio de un pseudopotencial de primeros principios. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, U.N.A.M., 1987.
21. - Magaña, L.F. y Vázquez, G.J. Ab initio calculation of the specific heat of lithium. *Phys. Rev. B* . 36 .4700 (1987).

- 22.- Magaña, L.F. y Vázquez, G.J.. Ab initio calculation of the lattice specific heat of lithium, Phys.Rev.B,
- 23.- Harrison, W.A., Pseudopotentials in theory of metals, W.A. Benjamin Inc. Publishers, New York, 1966.
- 24.- Manninen, M., Jena, P., Nieminen, R.M. y Lee, J.K., Phys.Rev.B, 24, 7057 (1981).
- 25.- Gunnarson, O. y Lundqvist, B.I., Phys. Rev. B, 13, 4274 (1976)
- 26.- Argañiz, Ch. D. Cálculo de calor específico a partir de curvas de dispersión de fonones. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, 1987.
- 27.- Mayer, J.E. y Mayer, M.G. The polarizabilities of ions from spectra. Phys. Rev. , 43, 605 (1933) .