

19  
29



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**UN CALCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS  
DE LOS PARAMETROS MICROSCOPICOS  
DE GRÜNEISEN PARA POTASIO**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**F I S I C O**  
P R E S E N T A  
**EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA**

MEXICO, D. F. SEPTIEMBRE, 1991

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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

	Página:
<u>INTRODUCCION</u>	1
<b>CAPITULO 1. LA APROXIMACION ARMONICA</b>	3
1.1 ALGUNAS CONSIDERACIONES EN LA TEORIA CLASICA DE SOLIDOS CRISTALINOS.	4
1.2 APROXIMACION ARMONICA.	5
<b>CAPITULO 2. CONTRIBUCIONES ANARMONICAS</b>	11
<b>CAPITULO 3. EL PARAMETRO DE GRUNEISEN</b>	14
3.1 EXPANSION TERMICA DE UN CRISTAL Y EL PARAMETRO DE GRUNEISEN.	14
3.2 CALCULO DE LOS PARAMETROS MICROSCOPI- COS DE GRUNEISEN.	19
3.2.1 LA MATRIZ DINAMICA Y LAS CONSTANTES DE FUERZA INTERATOMICAS.	19
3.2.2 FRECUENCIA Y VECTOR DE POLARIZACION.	29
3.2.3 PARAMETROS MICROSCOPICOS DE GRUNEISEN	32

CAPITULO 4.	<u>RESULTADOS</u>	35
CAPITULO 5.	<u>CONCLUSIONES</u>	44
APENDICE A.	<u>DIAGONALIZACION DE LA MATRIZ DINAMICA</u>	47
APENDICE B.	<u>EL POTENCIAL INTERIONICO</u>	51
	<u>REFERENCIAS</u>	55

## LISTA DE FIGURAS

Figura:	Página:
1. Red cristalina bcc con dos capas de vecinos, y se muestran los planos (111) y (200).	22
2. Átomos en posición de equilibrio y desplazados, cuando una onda longitudinal se ha aplicado.	30
3. Posiciones de los planos de átomos al pasar una onda transversal.	31
4. Potencial interiónico para K, calculado de primeros principios por L.F. Magaña y G.J. Vázquez <sup>[21]</sup> . Aquí se indican cuatro capas de vecinos.	38
5. Amplificación del potencial interiónico, y se señalan las tercera y cuarta capas de vecinos.	39
6. Esquemización de planos y vectores de polarización en la red bcc.	40
7. Curvas de dispersión fonónica en K. Comparación entre las frecuencias calculadas en este trabajo y las medidas por Cowley <sup>[30]</sup> et al a 0°K. Nuestras curvas teóricas coinciden con las reportadas por L.F. Magaña y G.J. Vázquez <sup>[21]</sup> .	41
8. Parámetros microscópicos de Grüneisen en K, usando el potencial de L.F. Magaña y G.J. Vázquez. Se comparan los parámetros calculados en esta tesis con los experimentales observados por Meyer <sup>[33]</sup> et al.	42
9. Parámetros de Grüneisen en K, calculados por Taylor y Glyde <sup>[31]</sup> . Los experimentales son de Meyer et al.	43

## INTRODUCCION

Para comprender las propiedades y fenómenos en las estructuras metálicas cristalinas tales como el calor específico, la expansión volumétrica, la conductividad térmica, etc., es necesario comprender las vibraciones de los iones o átomos de la red cristalina. De ahí que en los últimos años un buen número de modelos fenomenológicos<sup>[1-3]</sup> hayan sido propuestos para intentar explicar o discutir las vibraciones de la red en los metales, pero también hay serios intentos<sup>[4-24]</sup> por desarrollar modelos basados en primeros principios y en la teoría de aproximación del pseudopotencial, sin embargo el trabajo por realizar aún es considerable.

Existen investigaciones donde se ha trabajado con pseudopotenciales en los metales alcalinos<sup>[25-28]</sup>, en particular en potasio<sup>[29-33]</sup>, en el que existen leves desacuerdos entre los resultados teóricos y experimentales, razón de importancia de este trabajo para tratar de contribuir a la discusión.

Este trabajo se basa en un potencial obtenido por L.F. Magaña y G.J. Vázquez vía teoría pseudopotencial<sup>[13,21]</sup> de primeros principios, que ha sido empleado con éxito en el cálculo de propiedades termodinámicas de algunos metales<sup>[12-24]</sup>.

En el capítulo 1 se exponen algunas consideraciones comúnmente empleadas en la teoría clásica de sólidos, además se presenta la aproximación armónica en la cual se consideran desplazamientos pequeños alrededor del punto de equilibrio de los iones, y la energía potencial del cristal se desarrolla en serie de Taylor hasta segundo orden. Términos adicionales a la aproximación armónica, especialmente de tercer y cuarto orden en el desarrollo en serie del potencial son conocidos como términos anarmónicos, éstos se discuten en capítulo 2. En el capítulo 3 se señala la relación entre la expansión térmica y el parámetro de Grüneisen, desarrollándose el álgebra para calcular las frecuencias y los parámetros microscópicos de Grüneisen para el potasio. En el capítulo 4, mostramos la comparación con resultados experimentales reportados en la literatura científica y los calculados en el presente trabajo, así como con un cálculo teórico. Por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones.

## CAPITULO 1

### LA APROXIMACION ARMONICA

Es conocido que los electrones de conducción son casi libres en los metales simples, mientras que los electrones del carozo están ligados firmemente a los iones. Clásicamente, los metales a temperatura cero se condensarían en un arreglo regular inmóvil formando una red cristalina, sin embargo, realmente los iones no cesan de oscilar, dando lugar a un problema dinámico. Es importante entonces que tratemos de entender las vibraciones de los iones de la red cristalina, para ello, iniciaremos con la exposición de la aproximación armónica, suponiendo desplazamientos pequeños de los iones alrededor de sus posiciones de equilibrio, en esta aproximación la energía potencial puede desarrollarse en serie de Taylor hasta segundo orden.

Esta aproximación es el punto de partida de casi todas las teorías de redes dinámicas, por su sencillez y la cantidad de información que se puede obtener de las estructuras cristalinas.



## 1.1 ALGUNAS CONSIDERACIONES EN LA TEORIA CLASICA DE SOLIDOS CRISTALINOS.

Haremos dos consideraciones para los sólidos cristalinos con red de Bravais.

- (a).- La red de Bravais no sufre deformación a pesar de los movimientos iónicos, donde las oscilaciones de cada ión son siempre alrededor de su posición  $R_i$  en la red, ésta es la posición de equilibrio del ión correspondiente,
- (b).- además, supongamos que tales oscilaciones son pequeñas para temperaturas muy por abajo del punto de fusión del sólido. Para cada ión, la desviación de su posición de equilibrio es pequeña comparada con los espacios interiónicos.

Así, si las posiciones medias de los iones son  $R_i$  y  $u_i(R_i)$  es la desviación de la posición de equilibrio del  $i$ -ésimo ión, entonces la posición instantánea de los iones (o átomos) es

$$r_i(R_i) = R_i + u_i(R_i) \quad (1.1)$$

si el sólido posee sólo un átomo por celda unidad y con una base formada por los vectores  $a_1, a_2$  y  $a_3$  entonces las posiciones de equilibrio de los átomos son

$$R_1 = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1.2)$$

en la cual  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son enteros.

Con estas consideraciones en mente, supongamos que un par de átomos, separados una distancia  $r$ , contribuye en una cantidad  $\phi(r)$  a la energía potencial del cristal (siendo  $\phi$  un potencial de pares), cuando los átomos se desvían de las posiciones de equilibrio la energía potencial total del cristal es la suma de las contribuciones de todos los pares de átomos distintos, ésta adquiere la forma

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij} + u_i - u_j) \quad (1.3)$$

donde puede observarse que la energía potencial depende de la variable dinámica  $u_i$ .

## 1.2 APROXIMACION ARMÓNICA.

Al suponer que los átomos no se desvían apreciablemente de sus posiciones de equilibrio, esto es, todas las  $u_i$  son pequeñas, entonces a la energía potencial  $U$  se le puede desarrollar alrededor de su valor de equilibrio usando la forma tridimensional del teorema de Taylor, que al aplicarlo a (1.3) resulta

$$U = \frac{n}{2} \sum_i \phi(R_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (u_i - u_j) \cdot \nabla \phi(R_i - R_j) + \frac{1}{8} \sum_{i,j} [(u_i - u_j) \cdot \nabla]^2 \phi(R_i - R_j) + O(u^3) \quad (1.4)$$

donde el primer término es la energía potencial de equilibrio ( $U_0$ ), la cual es una constante independiente de  $u_i$ .

El segundo término lineal

$$\sum_{i,j} \nabla \phi(R_i - R_j)$$

es la fuerza ejercida por todos los átomos sobre el  $i$ -ésimo cuando se encuentra en la posición de equilibrio, por consiguiente ese término se anula.

Si consideramos el tercer término y omitimos los de orden superior ( $O(u^3)$ ), se tiene la aproximación armónica, y la energía potencial total adquiere la forma

$$U = U_0 + U_{arm} \quad (1.5)$$

en la que el término armónico ( $U_{arm}$ ) es

$$U_{arm} = \frac{1}{8} \sum_{i,j} [u_\alpha(R_i) - u_\alpha(R_j)] \phi_{\alpha\beta}(R_i - R_j) [u_\beta(R_i) - u_\beta(R_j)] \quad (1.6)$$

$\alpha, \beta = x, y, z$

en el cual

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial r_\alpha \partial r_\beta} \Big|_{u=0} \quad (1.7)$$

donde  $r = R_i - R_j$ . La energía potencial armónica (1.6) puede expresarse en su forma más usual como sigue:

$$U_{\text{arm}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} u_\alpha(R_i) D_{\alpha\beta}(R_i - R_j) u_\beta(R_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta \quad (1.8)$$

con

$$D_{\alpha\beta}(r) = \frac{\partial^2 \phi(r)}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \Big|_{u=0} \quad (1.9)$$

Al considerar que el movimiento de los núcleos de los iones contribuyen a la fuerza interiónica efectiva total, entonces la energía potencial  $\phi$  del cristal es una función de la posición instantánea del ión. Consideremos que el cristal tiene  $N$  celdas unitarias y un ión por cada celda, podemos escribir

$$r_i(t) = R_i^0 + u_i(t; t) \quad (1.10)$$

para el vector posición del  $i$ -ésimo ión al tiempo  $t$ , donde  $R_i^0$  es la posición de equilibrio y  $u_i$  es la desviación de esa posición.

En la aproximación armónica, dado que para la energía potencial  $\phi$

del cristal solo se toma hasta segundo orden en el desplazamiento de su desarrollo en serie de Taylor. el hamiltoniano semiclassical de la red es

$$H = \phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M \dot{u}_{\alpha}^2(t) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\beta}(t; R^{\alpha}) u_{\alpha}(t) u_{\beta}(t) \quad (1.11)$$

donde  $\phi_0$  es la energia potencial de equilibrio estatico, M es la masa del ion,  $\alpha = 1, 2, 3$  son las componentes cartesianas, y

$$\phi_{\alpha\beta}(t; R^{\alpha}) = \frac{\partial^2 \phi}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}} \quad (1.12)$$

son las constantes de fuerza interat6micas. De las ecuaciones hamiltonianas y de (1.11), obtenemos la ecuaci6n semiclassical de movimiento

$$M \ddot{u}_{\alpha}(t) = - \sum_{\beta} \phi_{\alpha\beta}(t; R^{\alpha}) u_{\beta}(t) = - \sum_{\beta} \sum_{j} D_{\alpha\beta} u_j \quad (1.13)$$

al suponer una soluci6n a (1.13) de la forma

$$u_{\alpha}(t) = \frac{u_{\alpha}(q)}{M^{1/2}} \exp(iK \cdot R_{\alpha}^0 - \omega t) \quad (1.14)$$

o bien

$$u_{\alpha}(R_{\alpha}, t) = a(q) \exp(iK \cdot R_{\alpha} - \omega t)$$

donde  $e$  es el vector de polarización del modo normal de vibración y describe la dirección en la cual se mueven los iones,  $q(\zeta)$  es un vector de onda, y si se usa la condición de frontera periódica Born-von Karman que requiere que  $u(R_1) = u(R_1 + N_1 a_1)$  para cada uno de los tres vectores primitivos  $a_i$  de la red directa donde las  $N_i$  son enteros que satisfacen  $N = N_1 N_2 N_3$  (es el número total de celdas primitivas en el cristal), esta condición restringe al vector  $q$  a tomar la forma

$$q = \frac{n_1}{N_1} b_1 + \frac{n_2}{N_2} b_2 + \frac{n_3}{N_3} b_3 \quad (1.15)$$

con  $n_i$  enteros; y a su vez los vectores  $b_i$  de la red recíproca satisfacen  $b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij}$  en la cual  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker; luego la ecuación de movimiento (1.13) se puede escribir como

$$\omega^2(q) u_\alpha(q) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(q) u_\beta(q) \quad (1.16)$$

donde  $D_{\alpha\beta}$  es la matriz dinámica expresada por

$$D_{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{N} \sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}(\ell; \ell') \exp(iq \cdot (R_\ell^\alpha - R_\ell'^\beta)) \quad (1.17)$$

la cual es hermitiana e independiente de  $\ell$ , dado que  $\phi_{\alpha\beta}(\ell; \ell')$  es únicamente función de  $(\ell' - \ell)$  y no  $\ell'$  y  $\ell$  por separado.

Como puede observarse, el problema original de resolver  $3N$  ecuaciones diferenciales acopladas (1.13) -una para cada una de las componentes de los desplazamientos de los  $N$  iones-, se puede reducir a la diagonalización de una matriz  $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$  de  $3 \times 3$  para cada valor de  $\mathbf{q}(\zeta)$  y  $\zeta$  son fracciones de  $2\pi/a$  ( $a$  es la constante de la red).

Los eigenvalores  $\omega^2(\mathbf{q})$ , de la matriz dinámica, son los cuadrados de las frecuencias del fonón (modo normal), y los eigenvectores  $\mathbf{e}(\mathbf{q})$  son los vectores de polarización del fonón, correspondientes al fonón del vector de onda  $\mathbf{q}$ .

Por otro lado, debemos hacer notar que si calculamos las constantes de fuerza interatómicas  $\phi_{\alpha\beta}(\zeta; \zeta')$  -la cual da la fuerza sobre el átomo  $\zeta'$  en la dirección  $\alpha$  debido a un desplazamiento unitario del átomo  $\zeta$  en dirección  $\beta$ -, seríamos capaces de construir la matriz dinámica en cada punto  $\mathbf{q}$  de la primera zona de Brillouin y se obtendría una especificación completa de la red dinámica.

## CAPITULO 2

### CONTRIBUCIONES ANARMONICAS

Hemos expuesto ya la aproximación armónica, en la cual el término  $U_0$  de la ecuación (1.5) puede omitirse en algunos problemas dinámicos, y frecuentemente se trabaja como si la energía potencial total fuera solamente  $U_{\text{arm}}$ . Las correcciones adicionales a la energía potencial  $U$ , especialmente las de tercer y cuarto orden en las  $u$  son conocidos como términos anarmónicos que contribuyen a la comprensión de varios fenómenos físicos. Estos términos son generalmente tratados como perturbaciones pequeñas del término armónico dominante. En este capítulo, se discute esta aproximación.

En la aproximación armónica hemos supuesto una red cristalina cuasiestática por lo que es natural esperar que todavía falle en la explicación de ciertas propiedades del cristal, estas sólo se pueden entender al tomar en cuenta las vibraciones de la red cristalina en una forma más completa.

De hecho no hemos tomado el modelo de red estática de iones sino que hemos supuesto que los iones no están confinados rígidamente a sus lugares de equilibrio y sus desplazamientos u oscilaciones son pequeños alrededor de ese lugar, por lo que bastaba considerar el término armónico para calcular las propiedades de los sólidos



cristalinos.

Pero dichas oscilaciones son razonables para muchos sólidos a temperaturas mucho menores que del punto de fusión, y podría pensarse que las correcciones a la aproximación armónica son únicamente de interés en cálculos de alta precisión, lo cual es erróneo, puesto que en los términos anarmónicos se encuentra la explicación de algunas inconsistencias respecto de la teoría clásica, por ejemplo el cálculo del calor específico y la expansión térmica de los cristales, principalmente.

Al considerar correcciones al término armónico en función de los desplazamientos  $u$  y la suposición de que las oscilaciones son pequeñas, la expresión (1.5) puede escribirse

$$U = U_0 + U_{\text{arm}} + U_{\text{anarm}} \quad (2.1)$$

y el término de corrección anarmónico es

$$U_{\text{anarm}} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{R_1 \dots R_n} D_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(R_1 \dots R_n) u_{\alpha_1}(R_1) \dots u_{\alpha_n}(R_n) \quad (2.2)$$

donde

$$D_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(R_1 \dots R_n) = \frac{\partial^n U}{\partial u_{\alpha_1}(R_1) \dots \partial u_{\alpha_n}(R_n)} \quad (2.3)$$

y es evaluada en  $u=0$ . Por estar considerando oscilaciones pequeñas, es suficiente trabajar con los términos cúbicos anarmónicos en este desarrollo.

## CAPITULO 3

### EL PARAMETRO DE GRUNEISEN

En este capítulo señalamos la relación existente entre la expansión térmica y el parámetro de Gruneisen, además se expone el álgebra necesaria para calcular las constantes de fuerza interatómicas, las frecuencias y los parámetros microscópicos de Gruneisen partiendo de primeros principios.

#### 3.1 EXPANSION TERMICA DE UN CRISTAL Y EL PARAMETRO DE GRUNEISEN.

Para una estructura cristalina, podemos escribir la presión como  $P = -(\partial F / \partial V)_T$  a temperatura constante, donde  $F$  es la energía libre de Helmholtz dada por  $F = U - TS$ , de donde la entropía  $S$  y la energía interna  $U$  están relacionadas por

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.1)$$

a volumen  $V$  constante, y podemos expresar a la presión  $P$  en términos de la energía interna, en la forma

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[ U - T \int_0^T \frac{dT'}{T'} \frac{\partial}{\partial T'} U(T', V) \right] \quad (3.2)$$

por lo que la energía interna  $U$  de un cristal armónico a temperatura  $T$  es

$$U = U_0 + \frac{1}{V} \sum_{q_s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(q) + \frac{1}{V} \sum_{q_s} \hbar \omega_s(q) n_s(q) \quad (3.3)$$

donde

$$n_s(q) = \frac{1}{\exp[\beta \hbar \omega_s(q)] - 1} ; \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$n_s(q)$  es el número promedio de fonones de tipo  $q_s$  en equilibrio térmico a temperatura  $T$ , y  $k_B T$  es la energía promedio de los fonones. Sustituyendo la ecuación (3.3) en (3.2) se obtiene,

$$P = -\frac{\partial}{\partial V} \left[ U_0 + \sum_{q_s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(q) \right] + \sum_{q_s} \left[ -\frac{\partial}{\partial V} [\hbar \omega_s(q)] \right] n_s(q) \quad (3.4)$$

donde el primer término es el negativo de la derivada respecto del volumen de la energía del estado base; para temperaturas mayores que cero grados kelvin el segundo término es diferente de cero y es el negativo de la derivada, respecto del volumen, de la energía del fonón. la suma aquí es sobre los modos normales  $q_s$ . En ecuación (3.4) la presión sólo depende del volumen, y al cambiar el volumen, en un cristal completamente armónico, la frecuencia del modo normal no es afectada, además, la presión necesaria para

mantener un volumen dado no varía con la temperatura, por lo que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T} \quad (3.5)$$

entonces el volumen de equilibrio no varía con la temperatura a presión fija. Por lo que el coeficiente de expansión térmica

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (3.6)$$

es cero (lo que implicaría anomalías termodinámicas al tomar la aproximación armónica), así que realmente la frecuencia del fonón de un cristal real depende del volumen de equilibrio, por lo que el coeficiente de expansión térmica  $\alpha$  se puede expresar, sustituyendo la forma de presión (3.4) en (3.6), de la siguiente manera

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{s}} \left[ -\frac{\partial}{\partial V} \hbar\omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) \right] \frac{\partial}{\partial T} n_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) \quad (3.7)$$

donde el módulo  $B = -V(\partial P/\partial V)$  a temperatura constante.

Si comparamos (3.7) con la expresión para el calor específico de la teoría cuántica del sólido armónico dada por

$$C_v = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{s}} \frac{\partial}{\partial T} \left[ \hbar\omega_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) n_{\mathbf{s}}(\mathbf{q}) \right] \quad (3.8)$$

la cual puede ser escrita como

$$C_v = \sum_{q,s} \frac{h \omega_s(q)}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(q) \quad (3.9)$$

entonces se puede sugerir la siguiente forma para el coeficiente de expansión térmica:

En principio, definir una cantidad

$$C_{vs}(q) = \frac{h \omega_s(q)}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(q) \quad (3.10)$$

que constituye la contribución del modo normal  $q$  al calor específico  $s$ , enseguida se define otra cantidad  $\gamma_{qs}$  conocida como el parámetro de Grüneisen para el modo  $qs$ , como el negativo de la derivada logarítmica de la frecuencia del modo respecto del volumen, esto es

$$\gamma_{qs} = - \frac{V}{\omega_s(q)} \frac{\partial \omega_s(q)}{\partial V} = - \frac{\partial (\ln \omega_s(q))}{\partial \ln V} \quad (3.11)$$

y por último, se define un parámetro de Grüneisen total como

$$\gamma = \frac{\sum_{q,s} \gamma_{qs} C_{vs}(q)}{\sum_{q,s} C_{vs}(q)} \quad (3.12)$$

el promedio pesado de las  $\gamma_{qs}$  en la que cada modo normal contribuye al calor específico. Usando estas tres últimas expresiones, podemos reescribir (3.7) de forma más simple

$$\alpha = \gamma C_v / 3B \quad (3.13)$$

De esta manera, podemos obtener la relación entre el parámetro de Grüneisen y el coeficiente de expansión térmica.

En modelos simples como el modelo de Debye, la relación entre las frecuencia del modo normal con la frecuencia de corte  $\omega_D$  es lineal, por lo que se obtiene una expresión para el parámetro microscópico de Grüneisen de la forma,

$$\gamma_{qs} = - \frac{\partial(\ln \omega_D)}{\partial(\ln V)} \quad (3.14)$$

es decir todas las  $\gamma_{qs}$ , en este modelo, son las mismas para todos los modos normales.

Si  $\gamma$ , en ecuación (3.13), no depende fuertemente de la temperatura, y ya que  $B$  (módulo de volumen) depende muy poco de la temperatura, entonces el coeficiente de expansión térmica tiene la misma dependencia con la temperatura que el calor específico. En particular  $\alpha$  se aproximaría a una constante a temperaturas grandes comparadas con  $\theta_D$  (temperatura de Debye) y decaería como  $T^3$  cuando  $T$  tienda a cero.

### 3.2 CALCULO DE LOS PARAMETROS MICROSCOPICOS DE GRUNEISEN.

Se ha expuesto la relación entre el coeficiente de expansión térmica y el parámetro de Gruneisen, dada por la ecuación (3.13), en la cual se puede notar la importancia del cálculo de los parámetros de Gruneisen, puesto que a partir de ellos podemos conocer, por ejemplo, éste coeficiente.

Este cálculo es el primer paso que más adelante nos permitirá, en principio, evaluar el coeficiente de expansión volumétrica, principalmente. Así mismo, nuestro cálculo constituye una prueba para el potencial de G.J.Vázquez y L.F.Magaña antes empleado para contribuciones puramente armónicas.

Ahora, consideremos la aproximación armónica más la contribución anarmónica de tercer orden, para determinar la expresión que nos permita calcular los parámetros microscópicos de Gruneisen para el potasio.

#### 3.2.1 LA MATRIZ DINAMICA Y LAS CONSTANTES DE FUERZA INTERATOMICAS.

Dado que contamos con el potencial interiónico (de pares) de G.J.Vázquez y L.F.Magaña (ver apéndice B) de primeros principios que ha sido utilizado con éxito para el cálculo de propiedades termodinámicas de algunos metales<sup>[12-26]</sup>, obtendremos los valores de las frecuencia de los modos normales de vibración y sus



derivadas volumétricas para con ello obtener las curvas de dispersión fonónicas y los parámetros de Grüneisen en las direcciones principales de simetría. Para poder realizar esto debemos conocer la matriz dinámica, que como vimos en el capítulo I el diagonalizar ésta sustituye el problema original de resolver  $3N$  ecuaciones acopladas.

Construiremos, la matriz dinámica correspondiente en términos de las constantes de fuerza interatómicas  $\phi_{\alpha\beta}(\ell; \ell')$ , dada por la expresión (1.12), éstas son las derivadas del potencial interiónico mencionado. Como veremos adelante se llega a una expresión de esta matriz dinámica para cristales con simetría cúbica, similar a la reportada por Varshni y Shukla<sup>[34,35]</sup> quienes usan un modelo de simetría axial.

Análogamente construiremos otra "matriz" para obtener los valores de los parámetros microscópicos de Grüneisen, que tiene una forma similar a la matriz dinámica pero ésta incluye las contribuciones de las terceras derivadas del potencial. La forma de esta matriz nos permite incluir cualquier número de capas de vecinos para el cálculo de estos parámetros de Grüneisen en una forma sencilla. Cabe hacer notar, que no se encontró alguna expresión similar en la literatura que tuviese esta característica.

Consideremos un cristal cúbico centrado en el cuerpo o en la cara (bcc o fcc) con constante de red  $2a$ , que tengan un ión o átomo de masa  $M$  idéntica en cada celda unidad.

Ahora, por comodidad reescribamos la ecuación de la matriz dinámica (1.17) de la siguiente manera

$$M D_{\alpha\beta} = \sum_{\ell} \phi_{\alpha\beta}^{(\ell)} \exp(-iq \cdot r(\ell)) \quad (3.18)$$

donde  $M$  es la masa atómica, la suma prima sobre  $\ell$  indica que se consideran todos los  $\ell$  átomos vecinos excepto el átomo origen (en lo sucesivo sólo nos referiremos como origen), y cambienos la suma sobre  $\ell$  por una doble suma para tener, más adelante, una expresión aún más clara, es decir,

$$\sum_{\ell} \prime = \sum_s \sum_{n(s)}$$

en esta doble suma la  $s$  denota una "capa" de átomos, a la misma distancia, alrededor del origen. La notación  $n(s)$  indica que la suma es hasta la  $s$ -ésima capa de átomos vecinos, la capa  $s$  contiene  $n(s)$  átomos los cuales equidistan en  $r_{n(s)}$  del origen en una red bcc. Para referencia, en la figura 1, se señalan la constante de la red, la distancia  $r_{n(s)}$  y dos capas de vecinos respecto del origen para una bcc, así como dos planos. Si se considera una capa  $s$  con  $n(s)$  átomos, sus coordenadas son  $(\pm h_1 a, \pm h_2 a, \pm h_3 a)$  más las permutaciones de las  $h$  incluyendo los signos. Los valores de  $h_1, h_2, h_3$  y  $n(s)$  átomos vecinos, hasta la doceava capa  $s$  de vecinos para cristales cúbico centrado en el

cuerpo, están dados en la tabla I.

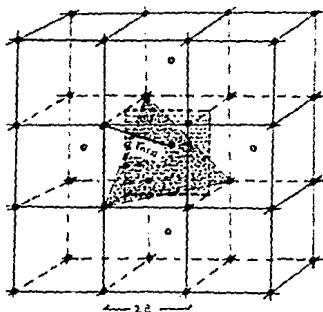


Figura 1. Red cristalina bcc con dos capas de vecinos, donde  $2a$  es el parámetro de la red,  $r_{(111)}$  es la distancia desde el átomo origen hasta cada vecino, las  $\circ$  son segundos vecinos, más un átomo enfrente y atrás (afuera y adentro del papel respectivamente), del átomo origen. El cuadrado y el triángulo inscritos en el cubo, corresponden a los planos (111) y (200), respectivamente.

Tabla I. Valores de  $h_1, h_2, h_3$  y  $n(s)$  de acuerdo a las capas  $s$  para un cristal bcc.

$s$	$h_1 h_2 h_3$	$n(s)$
1	1 1 1	8
2	2 0 0	6
3	2 2 0	12
4	3 1 1	24
5	2 2 2	8
6	4 0 0	6
7	3 3 1	24
8	4 2 0	24
9	4 2 2	24
10	3 3 3	8
11	5 1 1	24
12	4 4 0	12

Realizado el cambio a la doble suma, la ecuación (3.15) adquiere la expresión

$$ND_{\alpha\beta} = \sum_s \sum_{n(s)} \phi_{\alpha\beta}^{(s)} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{n(s)}) \quad (3.16)$$

donde la constante de fuerza es considerada hasta la capa s, y de acuerdo con (1.12) la constante de fuerza hasta s es

$$\phi_{\alpha\beta}^{(s)} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \quad (3.17)$$

evaluada en  $r_s$ , donde

$$r_s = \left[ \sum_{i=1}^3 x_i^2 \right]^{1/2} \quad (3.18)$$

con  $x_i = h_i a$ .

Haciendo las derivadas de la ecuación (3.17), ésta puede escribirse de la forma

$$\phi_{\alpha\beta}^{(s)} = \left[ \frac{x_\alpha x_\beta}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} - \frac{x_\alpha x_\beta}{r^2} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \delta_{\alpha\beta} \right]$$

evaluada en  $r_s$ , o bien como

$$\phi_{\alpha\beta}^{(s)} = \frac{h_\alpha h_\beta a^2}{r_s^2} \left[ \phi_r^{(s)} - \phi_L^{(s)} \right] + \phi_L^{(s)} \delta_{\alpha\beta} \quad (3.19)$$

cuyos términos son

$$\phi_r^{(s)} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \quad \text{y} \quad \phi_L^{(s)} = \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r}$$

también evaluados en  $r_s$ .

Ahora, consideremos al vector  $r_s = |h|a$  de coordenadas  $(h_1 a, h_2 a, h_3 a)$  y si usamos (3.19) podemos escribir la matriz:

$$\begin{aligned} & \left[ \begin{array}{ccc} \frac{h_1^2}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) + \phi_t^{(s)} & \frac{h_1 h_2}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) & \frac{h_1 h_3}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) \\ \frac{h_2 h_1}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) & \frac{h_2^2}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) + \phi_t^{(s)} & \frac{h_2 h_3}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) \\ \frac{h_3 h_1}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) & \frac{h_3 h_2}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) & \frac{h_3^2}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) + \phi_t^{(s)} \end{array} \right] \\ \phi_{\alpha\beta}^{(s)} = & \frac{h_1 h_1}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) & \frac{h_2^2}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) + \phi_t^{(s)} & \frac{h_2 h_3}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) \\ & \frac{h_3 h_1}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) & \frac{h_3 h_2}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) & \frac{h_3^2}{h^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_t^{(s)}) + \phi_t^{(s)} \end{aligned} \quad (3.20)$$

estas constantes de fuerza, también pueden expresarse de forma compacta, para  $s = 1, 2, 3$  se tiene la matriz

$$\phi_{\alpha\beta}^{(s)} = \begin{pmatrix} \alpha_1^s & \beta_2^s & \beta_3^s \\ \beta_2^s & \alpha_2^s & \beta_1^s \\ \beta_3^s & \beta_1^s & \alpha_3^s \end{pmatrix}_{123} \quad (3.21)$$

el subíndice 123 indica que la matriz corresponde al vector  $r_s = (h_1 a, h_2 a, h_3 a)$ .

De forma similar para las otras 24 matrices diferentes -cuatro matrices por cada matriz original-, incluyendo las combinaciones de s y sus signos.

Veamos ahora que la suma sobre n(s) en ecuación (3.16) puede reescribirse, usando (3.19) y (3.18), como

$$\sum_{n(s)} \left[ \frac{\chi_{\alpha} \chi_{\beta}}{r_s^2} (\phi_r^{(s)} - \phi_l^{(s)}) + \phi_l^{(s)} \delta_{\alpha\beta} \right] \exp(-iq \cdot r_{n(s)}) \quad (3.22)$$

donde debemos notar que  $\phi_r^{(s)}$ ,  $\phi_l^{(s)}$  y  $r_s$  son las mismas para todas las n(s) en la misma capa s, por lo que se pueden factorizar, así (3.22) adquiere como expresión

$$\left[ \frac{\phi_r^{(s)} - \phi_l^{(s)}}{r_s^2} \right] \left[ -\sum_{n(s)} \frac{\partial^2 \exp(-iq \cdot r_{n(s)})}{\partial q_{\alpha} \partial q_{\beta}} \right] + \phi_l^{(s)} \delta_{\alpha\beta} \sum_{n(s)} \exp(-iq \cdot r_{n(s)})$$

empleando esta última expresión podemos escribir la ecuación (3.16) en la forma siguiente:

$$\mathbb{D}_{\alpha\beta} = \sum_s \left\{ \left[ \frac{\phi_r^{(s)} - \phi_l^{(s)}}{r_s^2} \right] \left[ -\frac{\partial^2}{\partial q_{\alpha} \partial q_{\beta}} \sum_{n(s)} \exp(-iq \cdot r_{n(s)}) \right] + \right.$$

$$\left. \phi_i^{(s)} \delta_{\alpha\beta} \sum_{n(s)} \exp(-\alpha \cdot r_{n(s)}) \right\} \quad (3.23)$$

Usando los valores de  $\beta_1^s$ ,  $\beta_2^s$  y  $\beta_3^s$  de la ecuación (3.21) y (3.20), después de un poco de álgebra, los elementos fuera de la diagonal de la matriz dinámica quedan como:

$$\begin{aligned} MD_{ij} = & \sum_s \frac{n^s}{\delta} \left\{ \beta_1^s \cos(ah_1 q_z) \left[ \text{sen}(ah_2 q_x) \text{sen}(ah_3 q_y) + \right. \right. \\ & \left. \left. \text{sen}(ah_3 q_x) \text{sen}(ah_2 q_y) \right] + \beta_2^s \cos(ah_2 q_z) \left[ \text{sen}(ah_3 q_x) \text{sen}(ah_1 q_y) + \right. \right. \\ & \left. \left. \text{sen}(ah_1 q_x) \text{sen}(ah_3 q_y) \right] + \beta_3^s \cos(ah_3 q_z) \left[ \text{sen}(ah_1 q_x) \text{sen}(ah_2 q_y) + \right. \right. \\ & \left. \left. \text{sen}(ah_2 q_x) \text{sen}(ah_1 q_y) \right] \right\} \quad (3.24) \end{aligned}$$

Para los elementos de la diagonal de la matriz dinámica, utilizando (3.23) y haciendo las derivadas señaladas en esa expresión, se obtiene

$$MD_{ii} = - \sum_s \frac{n^s}{\delta} \left\{ \left[ \frac{\phi_r^s - \phi_i^s}{r_s^s} \right] \left[ a^2 h_2^s \cos(ah_1 q_x) \left[ \cos(ah_2 q_y) \cos(ah_3 q_z) + \right. \right. \right.$$



$$\begin{aligned}
& \cos(ah_3q_y)\cos(ah_3q_z) + \cos(ah_1q_y)\left[ a^2h_3^2\cos(ah_3q_z)\cos(ah_3q_x) + \right. \\
& a^2h_2^2\cos(ah_3q_z)\cos(ah_3q_x) \left. \right] + \cos(ah_1q_z)\left[ a^2h_2^2\cos(ah_3q_x) \right. \\
& \left. \cos(ah_3q_y) + a^2h_3^2\cos(ah_3q_x)\cos(ah_3q_y) \right] \left. \right\} + \phi_1^2 \left\{ \cos(ah_1q_x) \right. \\
& \left[ \cos(ah_3q_y)\cos(ah_3q_z) + \cos(ah_3q_y)\cos(ah_3q_z) \right] + \cos(ah_1q_y) \\
& \left[ \cos(ah_3q_z)\cos(ah_3q_x) + \cos(ah_3q_z)\cos(ah_3q_x) \right] + \cos(ah_1q_z) \\
& \left. \left[ \cos(ah_3q_x)\cos(ah_3q_y) + \cos(ah_3q_x)\cos(ah_3q_y) \right] \right\} \quad (3.25)
\end{aligned}$$

esta última relación también puede escribirse análogamente a (3.24), pero haciendo uso de  $\alpha_1^2$ ,  $\alpha_2^2$  y  $\alpha_3^2$  de (3.21) y (3.20), de la forma:

$$\begin{aligned}
MD_{11} = \sum_{\theta} \frac{n^2}{\theta} \left\{ \alpha_1^2 \left\{ 2 - \cos(ah_1q_x) \left[ \cos(ah_3q_y)\cos(ah_3q_z) + \cos(ah_3q_y) \right. \right. \right. \\
\left. \left. \cos(ah_3q_z) \right] \right\} + \alpha_2^2 \left\{ 2 - \cos(ah_3q_x) \left[ \cos(ah_3q_y)\cos(ah_3q_z) + \right. \right. \\
\left. \left. \cos(ah_1q_y)\cos(ah_3q_z) \right] \right\} + \alpha_3^2 \left\{ 2 - \cos(ah_3q_x) \left[ \cos(ah_1q_y) \right. \right. \\
\left. \left. \cos(ah_3q_z) \right] \right\} \left. \right\}
\end{aligned}$$

$$\left. \left. \left. \cos(a h_x q_x) + \cos(a h_y q_y) \cos(a h_z q_z) \right] \right] \right\} \quad (3.26)$$

para los elementos de la diagonal.

### 3.2.2 FRECUENCIA Y VECTOR DE POLARIZACION.

Tenemos ya expresiones para los elementos de la matriz dinámica, que nos ayudarán a obtener los valores para las frecuencia de los modos normales de vibración. Esto lo haremos de la siguiente manera.

De la ecuación de movimiento (1.13), para un sistema con un átomo por celda unidad, se obtuvo la relación (1.16) para los modos normales de vibración de la red cúbica que también puede expresarse como

$$\omega^2(\zeta, j) e_{\alpha}(\zeta, j) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\zeta) e_{\beta}(\zeta, j) \quad (3.27)$$

en esta expresión  $D_{\alpha\beta}(\zeta)$  es la matriz dinámica cuyos elementos están dados por las ecuaciones (3.24) y (3.26), y  $\zeta$  son fracciones de  $2\pi/a$ . Para cada vector de onda  $q(\zeta)$  -restringido a la primera zona de Brillouin-, se obtienen los vectores de polarización

$e(\zeta, j)$  cuyas componentes son  $e_{\alpha}(\zeta, j)$  y  $e_{\beta}(\zeta, j)$ , así como las frecuencias  $\omega(\zeta, j)$  correspondientes.

Cuando una onda se propaga a lo largo de alguna dirección, en los cristales cúbicos, los planos de átomos se mueven en fase con desplazamientos ya sea paralelo o perpendicular a la dirección del vector de onda  $q$ .

Para cada vector de onda, hay tres modos normales de vibración, uno de polarización longitudinal, y dos de polarización transversal; ambos casos se muestran en las figuras 2 y 3. Las coordenadas  $u$  miden el desplazamiento de los planos  $s$ , y  $a$  es la distancia entre planos.

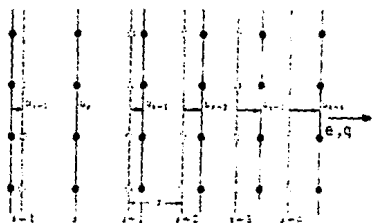


Figura 2. Las líneas punteadas y las continuas, indican las posiciones de los átomos en equilibrio y desplazados, respectivamente, cuando una onda longitudinal se ha aplicado. En este caso el vector de polarización  $e$  es paralelo al vector de onda  $q$ .

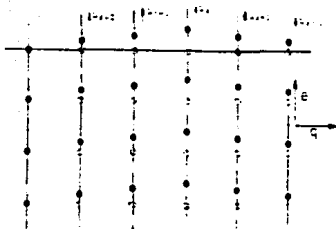


Figura 3. Desplazamiento de los planos de átomos al pasar una onda transversal. El vector de polarización  $e$  es perpendicular a  $q$ . Los vectores  $e$  se pueden observar con más detalle en la figura 6.

De la ecuación (3.27), si el vector de polarización  $e(\zeta, j)$  está normalizado, el cuadrado de las frecuencia de los modos normales de vibración adquiere la expresión

$$\omega^2(\zeta, j) = \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\beta}(\zeta) e_{\beta}(\zeta, j) e_{\alpha}(\zeta, j) \quad (3.28)$$

Esta ecuación nos indica que para obtener las frecuencia de los modos normales de vibración, sólo tenemos que diagonalizar la matriz dinámica (ver apéndice).

### 3.2.3 PARAMETROS MICROSCOPICOS DE GRUENEISEN.

De acuerdo con la ecuación (3.14) el parámetro de Grüneisen es la expresión dada por

$$\gamma(\tau, j) = -\frac{d \ln \omega(\tau, j)}{d \ln V} = -\frac{V}{\omega(\tau, j)} \frac{d \omega(\tau, j)}{dV} = -\frac{V}{\omega(\tau, j)} \left[ \frac{d \omega^3(\tau, j)}{3 \omega^3(\tau, j) dV} \right] \quad (3.26)$$

donde  $\omega^3(\tau, j)$  está dada por (3.25). Utilizando la ecuación (3.27) se obtiene

$$\frac{d \omega^3(\tau, j)}{dV} = \sum_{\alpha, \beta} \frac{d D_{\alpha\beta}(\tau)}{dV} \cdot e_{\beta}(\tau, j) \cdot e_{\alpha}(\tau, j)$$

Llamemos  $G_{\alpha\beta}(\tau) = \frac{d D_{\alpha\beta}(\tau)}{dV}$ , cuyas expresiones serán similares a las de  $D_{\alpha\beta}$  pero cambiarán las constantes  $\alpha_1^3, \alpha_2^3, \alpha_3^3, \beta_1^3, \beta_2^3, \beta_3^3$  por  $b_1^3, b_2^3, b_3^3$ , y  $r_1^3, r_2^3, r_3^3$  respectivamente, esto es, los elementos de la matriz  $G_{\alpha\beta}(\tau)$  son:

$$G_{1j} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\alpha} \frac{n^3}{3V} \left\{ r_1^3 \cos(\alpha h_2 q_x) [\sin(\alpha h_2 q_x) \sin(\alpha h_3 q_y) + \sin(\alpha h_3 q_x) \sin(\alpha h_2 q_y)] + r_2^3 \cos(\alpha h_2 q_x) [\sin(\alpha h_3 q_x) \sin(\alpha h_1 q_y) + \sin(\alpha h_1 q_x) \sin(\alpha h_3 q_y)] \right.$$

$$\begin{aligned} & \text{sen}(ah_2q_y) \Big] - r_0^2 \cos(ah_2q_z) \left[ \text{sen}(ah_1q_x) \text{sen}(ah_1q_x) \text{sen}(ah_2q_y) + \right. \\ & \left. \text{sen}(ah_2q_x) \text{sen}(ah_1q_y) \right] \Big\} \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} NG_{11} = \sum_{\alpha} \frac{1}{\alpha} \frac{n^2}{3V} \Big\{ & b_1^2 \left[ 2 - \cos(ah_1q_x) \left[ \cos(ah_2q_y) \cos(ah_2q_z) + \right. \right. \\ & \left. \left. \cos(ah_2q_z) \right] \right] + b_2^2 \left[ 2 - \cos(ah_2q_x) \left[ \cos(ah_2q_y) \cos(ah_1q_z) + \right. \right. \\ & \left. \left. \cos(ah_1q_y) \cos(ah_2q_z) \right] \right] + b_3^2 \left[ 2 - \cos(ah_2q_x) \left[ \cos(ah_2q_y) \right. \right. \\ & \left. \left. \cos(ah_2q_z) + \cos(ah_1q_y) \cos(ah_1q_z) \right] \right] \Big\} \end{aligned} \quad (3.31)$$

donde

$$b_1^{(s)} = \frac{h_1^2 h_2}{K^2} \frac{d^2 V}{dr^2} - \alpha_1^{(s)} + \phi_r^{(s)} \quad (3.32)$$

$$f_1^{(s)} = \frac{h_1 + s h_1 + s h_2}{K^2} \frac{d^2 V}{dr^2} - \beta_1^{(s)}$$

y las derivadas son evaluadas en  $r_s$ .

Con los elementos de esta matriz  $G_{\alpha\beta}$  -que tiene forma similar a la matriz dinámica-, se pueden obtener los valores para  $d\omega^2/dV$  de manera similar a la que antes se obtuvieron las frecuencias mediante la ecuación (3.28), es decir, también diagonalizaremos esta matriz.

Calculados los valores de  $\omega^2$  y  $d\omega^2/dV$  podemos ahora obtener los parámetros microscópicos de Grüneisen, mediante la ecuación

$$\gamma(\zeta, j) = - \frac{1}{\omega^2(\zeta, j)} \frac{d\omega^2(\zeta, j)}{dV} \quad (3.33)$$

## CAPITULO 4

### RESULTADOS

El potencial interiónico necesario para calcular las frecuencias fonónicas y los parámetros microscópicos de Grüneisen para potasio, que hemos empleado, ha sido calculado por L.F. Magaña y G.J. Vázquez utilizado anteriormente para el cálculo de propiedades en metales que solo incluyen contribuciones armónicas del potencial<sup>[12-24]</sup>.

Este potencial se muestra en la figura 4, donde puede observarse un pozo profundo cerca de la posición de los primeros vecinos,  $r=4.840 \text{ \AA}$  ca. En la figura 5 se exhibe una ampliación del mismo, en el cual se observa y puede concluirse que la contribución del potencial es importante solo para las primeras capas de vecinos, luego se vuelve muy pequeña.

Por ejemplo, para las frecuencias fonónicas, el cambio debido a la inclusión de una nueva capa es aproximadamente menor al 1% a partir de la cuarta capa de vecinos en adelante.

En nuestro cálculo pudimos evaluar de forma sencilla las frecuencias de los modos normales de vibración de la red para el potasio, recordando que la diagonalización de la matriz dinámica nos da modos normales de vibración. Así, repetimos el procedimiento señalado por L.F. Magaña y G.J. Vázquez<sup>[21]</sup> y obtuvimos las curvas de dispersión de fonones en las tres



direcciones principales de simetría,  $\{q\ 0\ 0\}$ ,  $\{q\ q\ q\}$  y  $\{q\ q\ 0\}$  obteniendo resultados idénticos a los reportados en su trabajo, los planos y los vectores de polarización correspondientes a estas direcciones los podemos ver en la figura 6.

Con la finalidad de hacer las comparaciones de estos resultados, optamos por comparar nuestra curva de dispersión fonónica con los obtenidos experimentalmente por Cowley<sup>[38]</sup> et al, esta comparación se muestra en la figura 7, en donde observamos que la mayor discrepancia porcentual presentada es de aproximadamente del 10%. Se puede observar, en general, buena concordancia entre los cálculos realizados y el experimento.

Siguiendo la filosofía presentada en el capítulo 3, obtuvimos finalmente los parámetros microscópicos de Grüneisen en las direcciones principales de simetría  $\{q\ 0\ 0\}$ ,  $\{q\ q\ q\}$  y  $\{q\ q\ 0\}$ .

Debido a que no se encontró en la literatura resultados experimentales suficientes que midan estos parámetros, tuvimos que comparar nuestros resultados con los experimentales obtenidos por Meyer<sup>[39]</sup> et al, que fueron los únicos que encontramos reportados en la literatura.

Nuestros resultados calculados y los datos de Meyer et al, se muestran en la figura 8.

La escasez de datos experimentales dificulta la discusión, con el fin de hacer otra comparación de nuestros resultados, en la figura

9 mostramos la gráfica de los datos calculados teóricamente por Taylor y Glyde<sup>[31]</sup>. En esta gráfica, también colocamos los datos experimentales de Meyer et al para una mejor referencia con los nuestros. De esta última gráfica se puede apreciar la similitud de nuestros datos con la de los parámetros microscópicos de Grüneisen calculada por Taylor y Glyde, vemos que tenemos un acuerdo cualitativo.

Consultando trabajos de otros autores<sup>[11,39,40]</sup>, ellos también obtienen discrepancias muy similares a las nuestras cuando comparan sus resultados con los de Meyer et al. Luego entonces, cabe la necesidad de obtener mayor información experimental en las direcciones principales de simetría del cristal, los que serían de gran interés en la validación de resultados.

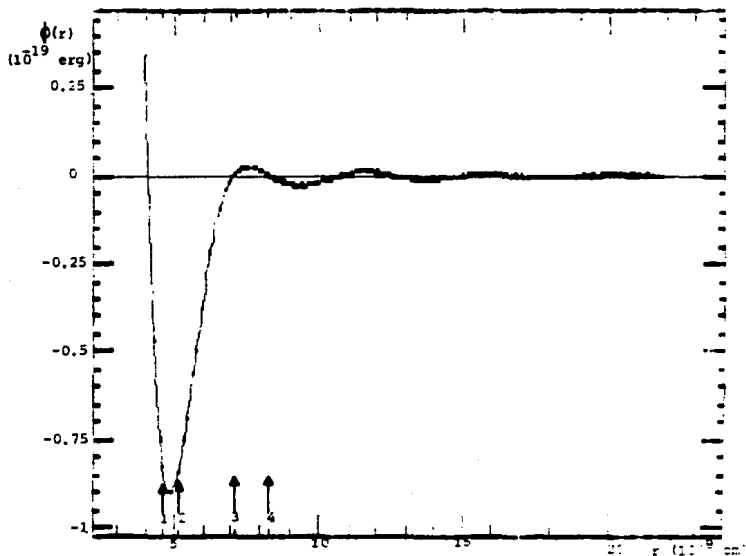


Figura 4. Potencial interiónico  $\phi(r)$ , calculado por L.F.Magaña y S.J.Vázquez (ref.21), en función de la separación iónica  $r$  para potasio (K), con  $r_0 = 4.869$  y  $a = 5.233 \text{ \AA}$ . Las flechas indican la primera, segunda, tercera y cuarta capas de vecinos.

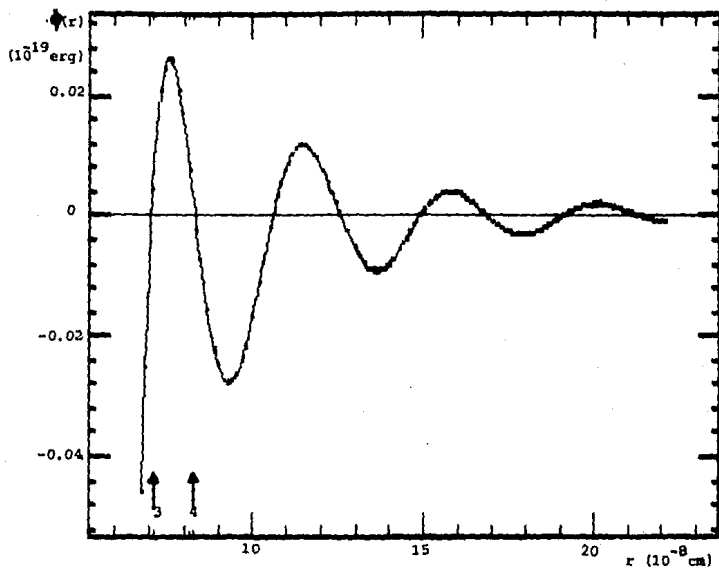


Figura 5. Amplificación del potencial interiónico para K. Se indican la tercera (3) y cuarta (4) capas de vecinos.

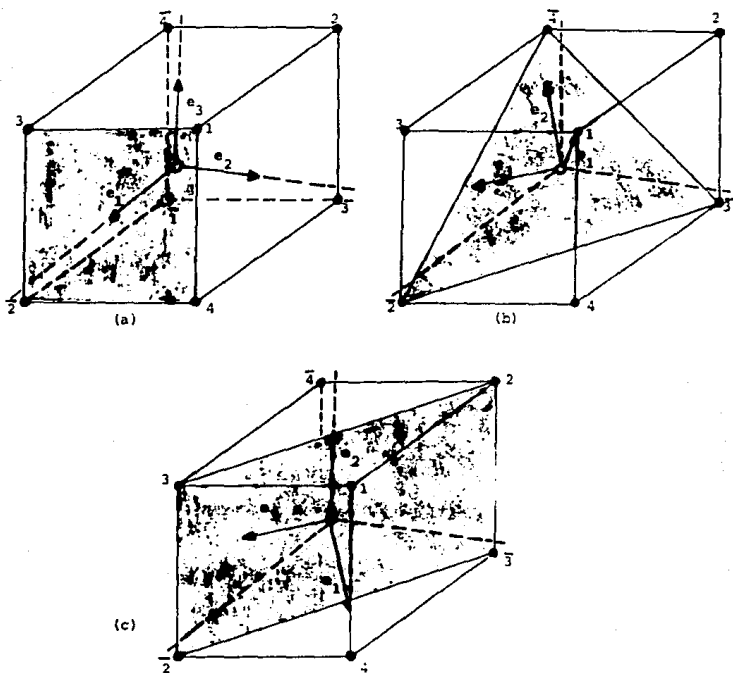


Figura 6. Esquemización de planos y vectores de polarización en la red bcc. Los números  $1, \bar{1}, 2, \bar{2}, 3, \bar{3}, 4, \bar{4}$ , solo indican los vecinos.

En (a), el plano (región sombreada) corresponde a la dirección principal de simetría  $[q00]$ . Los vectores de polarización son  $e_1 = (1, 0, 0)$ ,  $e_2 = (0, 1, 0)$  y  $e_3 = (0, 0, 1)$ . El primero es longitudinal y los dos últimos son transversales, los tres vectores coinciden con los ejes principales.

En (b) el plano pertenece a la dirección  $[qqq]$ , aquí los vectores de polarización son  $e_1 = (1, 1, 1)$ ,  $e_2 = (-1, -1, 2)$  y  $e_3 = (1, -1, 0)$ . El primer vector es longitudinal y los dos restantes son transversales. En (c) el plano corresponde a la dirección de simetría  $[qqC]$ , donde  $e_1 = (1, 1, 0)$ ,  $e_2 = (0, 0, 1)$  y  $e_3 = (1, -1, 0)$ . El vector transversal  $e_2$  es el único que coincide con un eje principal de simetría.

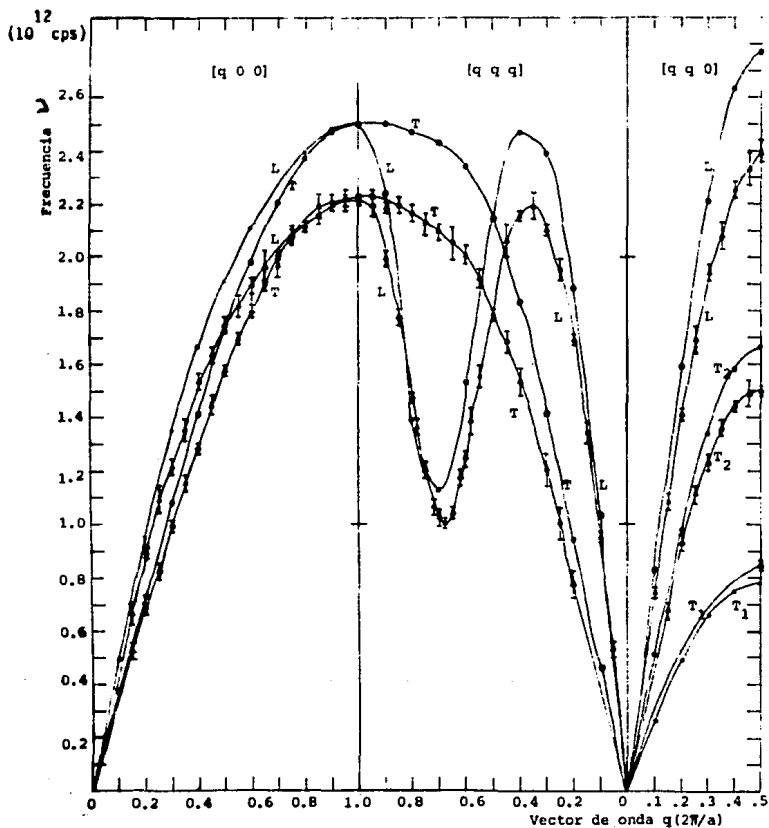


Figura 7. Curvas de dispersión de la frecuencia del fonón en K, con  $a=5.233\text{\AA}$ . Los puntos señalados con  $\bullet$  son los datos calculados en este trabajo, y  $\blacktriangle$  son frecuencias medidas por Cowley et al a  $9^\circ\text{K}$ , las curvas teóricas obtenidas coinciden con las reportadas por L.F.Magaña y G.J. Vázquez (ref.21).

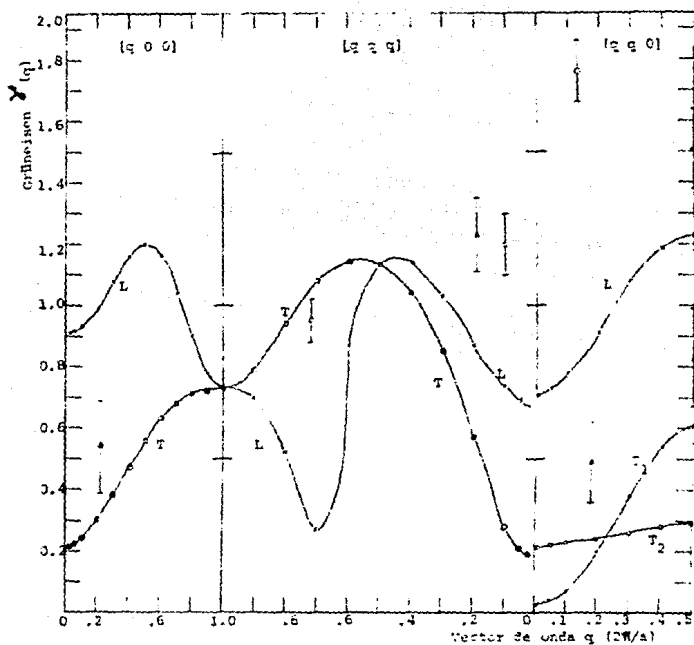


Figura 8. Parámetros de Grüneisen en K. Las curvas continuas son los valores calculados en este trabajo (con el potencial de primeros principios de L.F.Magaña y G.J.Vázquez, ref.21), mientras que los puntos experimentales son los observados por Meyer et al:  $\circ$  son longitudinales, y  $\blacktriangle$  son transversales.

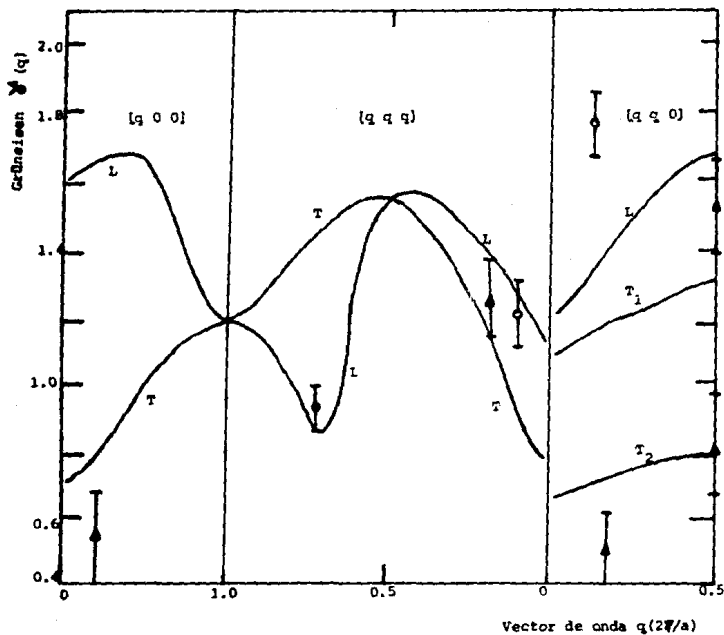


Figura 9. Parámetros de Grüneisen en K, calculados por Taylor y Glyde. Los datos experimentales son de Meyer et al ( $\blacktriangle$  para los modos transversales,  $\bullet$  para los longitudinales).



## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

En este trabajo, construimos una matriz dinámica, cuya diagonalización nos llevó al cálculo de las frecuencia del modo normal de vibración de la red cristalina, con esa diagonalización, común ya en los cálculos de frecuencias fonónicas, evitamos resolver  $3N$  ecuaciones acopladas. De forma similar, construimos otra "matriz dinámica" en la que se incluyen las contribuciones de las terceras derivadas del potencial, con esta última, obtuvimos los parámetros microscópicos de Grüneisen.

Los resultados en esta tesis, via cálculo de primeros principios, creemos, son lo suficientemente buenos puesto que están de acuerdo con los fonones medidos por Cowley et al, y reproduce los reportados en el trabajo de L.F. Magaña y G.J. Vázquez, aunque los valores calculados para los parámetros de Grüneisen no coinciden, como uno esperaría, con los datos experimentales disponibles, nuestros resultados tienen una similitud cualitativa con los calculados por Taylor y Glyde.

La diferencia numérica que existe, entre los resultados para los parámetros de Grüneisen obtenidos por Taylor y Glyde y los nuestros, podríamos atribuirlo al hecho de que en el potencial interiónico empleado en este trabajo no se incluye una contribución a la función dieléctrica debida a la polarización de

los electrones del carozo de los iones de la red periódica, que usualmente no es tomada en cuenta. Una forma de incluir esta contribución es haciendo un escalamiento de la función dieléctrica que aparece en la expresión para el potencial. Este tipo de trabajo ya se está haciendo, pero creemos está fuera del objetivo de esta tesis.

Hay que hacer notar que para probar la metodología (para obtener los parámetros de Grüneisen), empleada en este trabajo, se reprodujeron los resultados de Taylor y Glyde usando el potencial de Dagens, Rasolt y Taylor<sup>[30]</sup>.

Con este trabajo creo que se han cumplido varios objetivos;

- Elaborar una metodología para obtener los parámetros microscópicos de Grüneisen, como un primer paso hacia el estudio de las contribuciones anarmónicas del potencial interiónico al cálculo de las propiedades termodinámicas en metales simples.
- Investigar la aplicabilidad del potencial interiónico desarrollado por L. F. Magaña y G. J. Vázquez, al cálculo de los parámetros de Grüneisen, y
- entrar en un primer contacto con la investigación en la física del estado sólido con el pretexto de hacer una tesis de licenciatura en Física.

El trabajo que sigue es bastante, por ejemplo, incluir el

escalamiento de la función dieléctrica para que el potencial interiónico represente mejor al metal; calcular el coeficiente de expansión volumétrica, donde la contribución anarmónica que hemos considerado es también importante, en éste, esperamos tener buena correspondencia con los resultados experimentales reportados ampliamente en la literatura científica.

APENDICE A

DIAGONALIZACION DE LA MATRIZ DINAMICA

Para una red de Bravais con una base, la matriz dinámica  $D$  es hermitiana<sup>[36]</sup>. Consideremos la ecuación (3.27)

$$D\mathbf{e} = \omega^2 \mathbf{e} \quad (\text{A.1})$$

omitiendo por comodidad las coordenadas  $(r,j)$  y los subíndices  $\alpha, \beta$  correspondientes. Donde  $\omega^2$  es un eigenvalor,  $\mathbf{e}$  es el eigenvector correspondiente, si  $D$  es hermitiana sus eigenvalores son reales y sus eigenvectores ortogonales<sup>[37]</sup>.

Supongamos que  $\mathbf{e}$  es multiplicado por la matriz unitaria  $I$ , entonces podemos escribir (A.1) como

$$(D - \omega^2 I)\mathbf{e} = 0 \quad (\text{A.2})$$

la cual tiene soluciones no triviales si el determinante de los coeficientes es cero.

$$|D - \omega^2 I| = 0 \quad (\text{A.3})$$

y dado que  $D$  es hermitiana se llega a la ecuación secular,

$$|D_{\alpha\beta}(q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}|_{\mathbf{m}\mathbf{n}} = 0 \quad (\text{A.4})$$

Desarrollado este determinante nos conduce a una ecuación cúbica en  $\omega^2$ , con tres raíces reales, para un valor dado de  $q$  tendremos tres soluciones, las que usualmente se escriben como  $\omega_j^2(q)$  con  $j=1,2,3$ . Sustituyendo una de esas raíces en (A.2) encontramos los eigenvectores correspondientes a los eigenvalores. Donde los eigenvectores nos dan los vectores de polarización  $e$ , y los eigenvalores (las tres raíces) son las frecuencia  $\omega$  de los modos normales de vibración de la red.

Ahora, podemos formar una matriz de transformación para convertir a la matriz hermitiana  $D$  -cuyos elementos están dados por las ecuaciones (3.26) y (3.20)-, a su forma diagonal.

Sea  $R$  una matriz formada de tres vectores columnas ortogonales  $\hat{e}_1, \hat{e}_2$ , y  $\hat{e}_3$  de la forma

$$R = \begin{bmatrix} e_x^1 & e_x^2 & e_x^3 \\ e_y^1 & e_y^2 & e_y^3 \\ e_z^1 & e_z^2 & e_z^3 \end{bmatrix} \quad (A.5)$$

en la cual cada columna  $\{e_i^1, e_i^2, e_i^3\}$  es un eigenvector  $\hat{e}_i$ .

Debido a que

$$e_i^j e_j^k = \delta_{ij} \quad (A.6)$$

R es unitaria. Ahora, podemos escribir su matriz conjugada:

$$R^* = \begin{bmatrix} \overset{1}{\bullet} & \overset{1}{\bullet} & \overset{1}{\bullet} \\ \overset{2}{\bullet} & \overset{2}{\bullet} & \overset{2}{\bullet} \\ \overset{3}{\bullet} & \overset{3}{\bullet} & \overset{3}{\bullet} \end{bmatrix} \quad (\text{A.7})$$

Entonces, haciendo DR, se tiene,

$$\begin{bmatrix} \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{1}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{2}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{3}{\bullet} \\ \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{1}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{2}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{3}{\bullet} \\ \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{1}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{2}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{3}{\bullet} \end{bmatrix}$$

de donde si formamos  $R^*DR$  obtenemos la siguiente matriz

$$R^*DR = \begin{bmatrix} \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{1}{\bullet} \overset{1}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{1}{\bullet} \overset{2}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{1}{\bullet} \overset{3}{\bullet} \\ \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{2}{\bullet} \overset{1}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{2}{\bullet} \overset{2}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{2}{\bullet} \overset{3}{\bullet} \\ \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{3}{\bullet} \overset{1}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{3}{\bullet} \overset{2}{\bullet} & \sum_{\mu} D_{\mu\nu} \overset{3}{\bullet} \overset{3}{\bullet} \end{bmatrix} \quad (\text{A.8})$$

Usando la propiedad (A.6), llegamos a

$$\begin{bmatrix} \omega_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & \omega_n^2 \end{bmatrix} \quad (\text{A.9})$$

donde solo quedan los elementos de la diagonal, esto es,

$$(R^T DR)_{ii} = I\omega^2 = \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} e_{\alpha}^i e_{\beta}^i = \omega_i^2 \quad (\text{A.10})$$

Entonces  $R^T DR$  es una matriz diagonal con eigenvalores  $\omega_i^2$ , de donde obtenemos las frecuencias del modo normal.

De esta manera, hemos diagonalizado la matriz dinámica para la ecuación (3.28).

## APENDICE B

### EL POTENCIAL INTERIÓNIC

El cálculo de la densidad electrónica desplazada alrededor de un núcleo en un gas de electrones, se lleva a cabo usando el formalismo de la funcional de densidad<sup>[41,42]</sup> y el modelo del núcleo inmerso en una vacancia jellium.

De las teorías del pseudopotencial y de respuesta lineal<sup>[43]</sup>, el potencial interiónico está dado por<sup>[21]</sup>:

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

donde  $r$  es la separación entre los dos iones,  $Z$  es la carga del ión metal,  $\epsilon(q)$  es la función de respuesta dieléctrica del gas de electrones y  $\delta n(q)$  es la transformada de Fourier de la pseudodensidad de la carga inducida.

Para este modelo de núcleo inmerso en una vacancia, la densidad inducida se calcula haciendo la diferencia<sup>[44]</sup>

$$\delta n(q) = n(r) - n_v(r) - 2 \sum_{\mathbf{b}} |v_{\mathbf{b}}(r)|^2 \quad (B.2)$$

donde  $n(r)$  es la densidad de carga total calculada que corresponde al núcleo localizado en el centro de la vacancia, y  $n_v(r)$  es la densidad electrónica alrededor de esa vacancia. La suma es sobre



los estado base (bs), éste se representa por  $\psi_0(r)$ .

La transformada de Fourier de la pseudodensidad electrónica desplazada, es calculada<sup>[21]</sup> tomando la transformada de Fourier de la densidad dada por (B.2) después de un alisamiento. En este suavizado, se imponen las condiciones de que la carga electrónica se conserva, además que  $\delta n(r)$  y  $(\partial/\partial r)(\delta n(r))$  sean continuas<sup>[44]</sup>. Es conveniente mencionar que en la formulación pseudopotencial, la pseudodensidad no debe tener rizos cerca del origen, y la densidad inducida calculada de la teoría de la funcional de densidad, contiene estos rizos en esa región debido a la ortogonalización entre los estados de los electrones de conducción y los del carozo.

El factor de forma,  $\nu(q)$ , está relacionado con  $\delta n(q)$  de la forma siguiente:

$$\nu(q) = \frac{4\pi \delta n(q) \epsilon(q)}{q^2(1-\epsilon(q))} \quad (B.3)$$

Esta última ecuación se usa para obtener un pseudopotencial local efectivo, el cual en respuesta lineal daría exactamente la densidad electrónica inducida desplazada fuera de la región de alisamiento. De esta manera, algunos de los efectos de apantallamiento no lineales se incluyen en el potencial de par calculado de este pseudopotencial.

La función dieléctrica usada satisface por construcción, el teorema de compresibilidad el cual es importante en conexión con

el potencial interiónico<sup>[44,45]</sup>, ésta está dada por<sup>[44,46]</sup>:

$$\epsilon(q) = 1 + (4\pi/q^2)G(q)$$

donde

$$G(q) = G_0(q) / \left[ 1 - (4\pi/k_{TF}^2) G_0(q) (1-L) \right]$$

y  $G_0(q)$  es la usual polaridad de Lindhard,  $k_{TF}$  es la constante de apantallamiento de Thomas-Fermi, y  $L$  es el radio

$$L = (\partial\mu/\partial r_0) / (\partial E_F/\partial r_0)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico,  $E_F$  es la energía de Fermi y

$$\mu(r_0) = E_F(r_0) + \mu_{xc}(r_0)$$

en esta relación  $\mu_{xc}(r_0)$  es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico.

Al usar la expresión de Gunnarson y Lundqvist<sup>[47]</sup>, para intercambio y correlación (la cual es una de las usadas por L.F. Magaña y G.J. Vázquez<sup>[21]</sup> en el cálculo de la densidad electrónica inducida), el correspondiente valor de  $L$  es

$$L = 1 - (4/\pi n^2)^{1/3} r_0 (1 + 0.6213 r_0 / (r_0 + 11.4))$$

donde el valor de  $\nu(q=0)$  es  $-(\frac{2}{3})E_F$ ,  $E_F$  es la energía de Fermi

del gas de electrones, y la correspondiente suma de Friedel es la valencia del ión metal.

## REFERENCIAS

- [1] N. M. Shukla y H. Closs, *J. Phys. F: Metal Phys.* **3**, L1(1973)
- [2] V. P. Singh y M. P. Hemkar, *Phys. Lett.* **54A**, 24(1975)
- [3] R. Cavaliheiro y N. M. Shukla, *Il Nuovo Cim.* **B26**, 220(1975)
- [4] W. Cochran, *Proc. Roy. Soc.* **253**, 260(1959)
- [5] V. G. Vaks, S. P. Kravchuk y A. V. Trefilov, *J. Phys. F: Metal Phys.* **10**, 2105(1980)
- [6] L. J. Sham, *Proc. Roy. Soc.* **A283**, 33(1965)
- [7] W. A. Harrison, *Phys. Rev.* **136**, A1107(1964)
- [8] P. C. Gehlen (editor), *Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects*, Plenum Press, New York (1972), p. 89
- [9] H. C. Gupta y B. B. Tripathi, *Phys. Rev. B* **2**, 248(1970)
- [10] D. L. Price, K. S. Singwi y N. P. Tosi, *Phys. Rev. B* **2**, 2083(1970)
- [11] D. Sen y S. K. Sarkar, *Phys. Rev. B* **22**, 1800(1980)
- [12] G. J. Vázquez y L. F. Magaña, *Phys. Lett. A* **122**, 267(1987)
- [13] L. F. Magaña y G. J. Vázquez, *Phys. Rev. B* **35**, 4700(1987)
- [14] L. F. Magaña y G. J. Vázquez, *J. Phys. F: Metal Phys.* **17**, L237(1987)
- [15] G. J. Vázquez y L. F. Magaña, *Phys. Stat. Sol. B* **144**, K119(1987)
- [16] G. J. Vázquez y L. F. Magaña, *J. Phys. France* **49**, 497(1988)
- [17] L. F. Magaña y G. J. Vázquez, *Phys. Rev. B* **38**, 9400(1988)
- [18] E. A. Mendoza, G. J. Vázquez y L. F. Magaña, *J. Phys. France* **50**, 3489(1989)
- [19] G. J. Vázquez y L. F. Magaña, *J. Phys.: Conds. Matter* **2**, 523(1990)
- [20] G. J. Vázquez y L. F. Magaña, *Phys. Lett. A* **147**, 155(1990)
- [21] L. F. Magaña y G. J. Vázquez, *J. Phys.: Conds. Matter* **2**, 4807(1990)

- [22] G. J. Vázquez, *Phys. Stat. Sol. B* **160**, K89C(1990)
- [23] J. S. Arellano y G. J. Vázquez, *Phys. Stat. Sol. B* **158**, K161(1990)
- [24] G. J. Vázquez, *Rev. Mex. Fis.* **26**, 572C(1990)
- [25] M. Rasolt y R. Taylor, *Phys. Rev. B* **11**, 2717(1975)
- [26] M. S. Duesbery y R. Taylor, *Phys. Lett.* **30A**, 408(1969)
- [27] V. M. Shyu, K. S. Singwi y N. P. Tosi, *Phys. Rev. B* **3**, 237(1971)
- [28] Y. R. Wang y A. V. Overhauser, *Phys. Rev. B* **15**, 901(1987)
- [29] V. K. Jindal y K. N. Pathak, *Phys. Rev. B* **14**, 3704(1976)
- [30] L. Dagens, M. Rasolt y R. Taylor, *Phys. Rev. B* **11**, 2726(1975)
- [31] R. Taylor y H. R. Glyde, *J. Phys. F: Metal Phys.* **6**, 1615(1976)
- [32] S. S. Cohen y M. L. Klein, *Phys. Rev. B* **12**, 2084(1975)
- [33] J. Meyer, G. Dolling, J. Kalus, C. Vettier y J. Paureau, *J. Phys F: Metal Phys.* **6**, 1899(1976)
- [34] Y. P. Varshni y R. C. Shukla, *J. Chem. Phys.* **41**, 3008(1965)
- [35] R. C. Shukla, *J. Chem. Phys.* **45**, 4178(1966)
- [36] A. K. Ghatak y L. S. Kothari, *An Introduction to Lattice Dynamics* Addison-Wesley, Delhi (1972), p. 99
- [37] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicist*, Academic Press, New York (1970), p. 194
- [38] R. A. Cowley, A. D. B. Woods y G. Dolling, *Phys. Rev.* **150**, 487(1966)
- [39] V. G. Vaks, G. D. Samolyuk y A. V. Trefilov, *Phys. Lett.* **127A**, 37(1988)
- [40] T. Soma, H. M. Kagaya y Y. Kimura, *Phys. Stat. Sol. (b)* **116**, 57(1983)
- [41] H. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 804(1964)
- [42] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133(1968)

- [43] W.A.Harrison, *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, Benjamin, New York.
- [44] M.Nanninen, P.Jena, R.M.Nieminen y J.K.Lee, *Phys.Rev.B* **21**, 7057(1980)
- [45] M.S.Dusbery y R.Taylor, *Phys.Rev.B* **7**, 2870(1973)
- [46] R.Taylor, *J.Phys.F: Metal Phys.* **9**, 1690(1978)
- [47] O.Gunnarson y B.I.Lundqvist, *Phys.Rev.B* **13**, 4274(1976)