

(1-75)



**Universidad Nacional Autónoma  
de México**

---

---

**Facultad de Ciencias**

**CALCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DE  
RESISTIVIDADES ELECTRICAS DE ALGUNOS  
METALES**

**T E S I S**  
Que para obter el grado de  
**MAESTRO EN CIENCIAS**  
p r e s e n t a

**Ernesto Alejandro Mendoza Alvarez**

**Director (es) : Dr. Luis Fernando Magaña Solís, IFUNAM**

**Dr. Gerardo Jorge Vázquez Fonseca, IFUNAM**

**México, D. F.**

**1989**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## INDICE

	Pág
Resumen	1
Indice de gráficas	ii
Indice de figuras	ii
CAPITULO 1.-Introducción	1
CAPITULO 2.-Formalismo de la funcional de la densidad de Hohenberg Kohn y Sham	4
CAPITULO 3.-Potenciales interiónicos	12
(i) Densidades electrónicas	13
(ii) El pseudopotencial electrón-ion	13
(iii) La función dieléctrica	19
CAPITULO 4.-Curvas de dispersión de fonones	22
(i) Aproximación armónica	22
(ii) Aproximación armónica autoconsistente	26
CAPITULO 5.-Función de distribución de frecuencias	31
(i) Definición	31
(ii) Método de Gilat and Raubenheimer	32
CAPITULO 6.-Resistividad eléctrica	40
(i) Introducción	40
(ii) Interacción electrón-fonon	40
(iii) Ecuación de Boltzmann	42
CAPITULO 7.- Resultados y Conclusiones.	51
APENDICE A	61
APENDICE B	63
REFERENCIAS	64

A mis padres:

Juan Mendoza Gonzalez y  
Victoria Alvarez Chávez.

A mis hermano(a)s, familiares y amigos.  
En general, a aquellas personas que han  
contribuido en mi desarrollo profesional.

A la memoria de María Chávez y de mi  
hermano Carlos...

## AGRADECIMIENTOS

Expreso mi agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Física. En particular a los Drs. Luis Fernando Magaña Solís y Gerardo Jorge Vázquez Fonseca por dirigir este trabajo.

Agradezco también a los Drs. Eduardo Muñoz Picone, Chumin Wang, Alejandro Pisanty Baruch, Carlos Ruiz Mejía y José Luis Castro Quilantán por haber revisado el trabajo de tesis.

A CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

## RESUMEN

Hemos calculado las resistividades eléctricas para aluminio, sodio y rubidio, a partir de un pseudopotencial de primeros principios, considerando cambios en el volumen de la red, por cambios en la temperatura a presión constante.

Empleamos el modelo de gelatina en el metal, en el que se introdujo un átomo de carga  $Z_e$  en el fondo positivo.

Calculamos autoconsistentemente las densidades electrónicas  $\delta n(r)$  de la impureza o ion en la vacancia y de la vacancia, empleando el formalismo funcional de la densidad (HKS). Calculamos la transformada de Fourier  $\delta n(q)$  de la densidad electrónica desplazada y de aquí, el potencial interiónico. A partir de este potencial y utilizando la aproximación armónica para sodio y rubidio y la armónica autoconsistente para aluminio, obtuvimos las curvas de dispersión de fonones y las constantes de fuerza. Posteriormente, calculamos la interacción electrón-fonón y de aquí, la resistividad eléctrica para diferentes valores del parámetro de la red.

Los resultados de los cálculos para las resistividades eléctricas muestran una buena correspondencia respecto a los experimentales en aluminio y rubidio y una mejor aún para sodio.

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
VII.1	Parámetros de la red a 0 K para Aluminio, Sodio y Rubidio.	52
VII.2	$r_s$ como función de la temperatura para Aluminio, Sodio y Rubidio.	53
VII.3	Resistividades eléctricas calculadas y experimentales para Aluminio.	54
VII.4	Resistividades eléctricas calculadas y experimentales para Sodio.	55
VII.5	Resistividades eléctricas calculadas y experimentales para Rubidio.	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
V.1	Zona irreducible para un metal con simetría BCC.	33
V.2	Zona irreducible para un sólido con simetría FCC.	34
VII.1	Gráficas de las resistividades eléctricas calculadas y experimentales para Aluminio.	58
VII.2	Gráficas de las resistividades eléctricas calculadas y experimentales para Sodio.	59
VII.3	Gráficas de las resistividades eléctricas calculadas y experimentales para Rubidio.	60

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

P. Drude construyó la teoría sobre la conducción eléctrica en metales. Concibe a un metal como un gas de electrones libres, al cual aplica la teoría cinética de los gases. Drude propuso en su modelo que los metales deberían estar compuestos también por iones de carga positiva para que el metal fuera eléctricamente neutro. Supuso, además, que los iones eran mucho más masivos que los electrones y por ello, los consideró inmóviles. Lorentz contribuyó al modelo de Drude aplicando la estadística de Maxwell-Boltzmann al gas de electrones y aunque despreció la repulsión entre las cargas negativas de los electrones, el modelo creado por Drude-Lorentz pudo explicar satisfactoriamente muchas de las propiedades de los metales, pero su predicción de la dependencia de la resistividad con la temperatura  $T^{1/2}$ , fué incorrecta, ya que dicha dependencia, por encima de la temperatura de Debye, es en realidad lineal. Sommerfeld modificó el modelo creado por Drude-Lorentz usando la estadística cuántica de Fermi-Dirac, así, al introducir una función de distribución para la velocidad electrónica, se pudieron explicar mejor las propiedades de los metales que dependen, precisamente, de la distribución de velocidades de los electrones de conducción.

En este trabajo consideramos al metal como un gas de electrones libres con un fondo de carga positivo, en el cual introdujimos un átomo de carga  $Ze$  tomando en cuenta la presencia de los iones del arreglo cristalino. Cuando el átomo es introducido en esta gelatina se produce un incremento local en la cantidad de carga positiva. Con el objeto de mantener la

cantidad de carga correcta, removimos una cantidad de carga positiva de fondo.

Nosotros hemos calculamos las resistividades eléctricas de aluminio, sodio y rubidio empleando un pseudopotencial de primeros principios e incluyendo correcciones por expansión térmica a presión constante. Calculamos la densidad electrónica del ion en vacancia y de la vacancia empleando el formalismo HKS. En seguida obtuvimos los potenciales interiónicos siguiendo el camino propuesto por Manninen et al [5], las curvas de dispersión de fonones y el espectro de frecuencias fonónicas según el método de Gilat y Raubenheimer [26].

Calculamos la resistividad eléctrica, incluyendo una corrección de vértice local para la interacción electrón-electrón.

En el capítulo II revisamos el formalismo funcional de la densidad. En este formalismo se muestra que existe una funcional universal de la densidad electrónica que es independiente del potencial externo.

En el capítulo III se presenta el método para el cálculo del potencial interiónico según la formulación de Manninen et al. Este método se basa en la teoría de pseudopotenciales, de manera que el pseudopotencial construido reproduce a la densidad electrónica inducida fuera de la región del carozo y para distancias dentro del carozo modela a la densidad mediante un polinomio.

En el capítulo IV se expone la teoría sobre dispersión de fonones a través de la aproximación armónica y la armónica autoconsistente.

El espectro fonónico se obtiene en el capítulo V y se calcula siguiendo el método de Gilat y Raubenheimer. Para construirlo se emplearon las segundas derivadas del potencial interiónico. La aproximación armónica fué mejor en sodio y rubidio que para aluminio, mientras que la armónica autoconsistente fué mejor en aluminio que para sodio y rubidio.

lo anterior en virtud de que las contribuciones anarmónicas son más significativas en aluminio que en los metales alcalinos.

La resistividad eléctrica se discute en el capítulo VI donde se muestra que se le puede construir a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann, partiendo de la variación de la concentración local de portadores de carga con el tiempo.

El capítulo último, muestra los resultados y las gráficas de las resistividades eléctricas obtenidas, considerando el efecto de expansión térmica

## CAPITULO II

### FORMALISMO DE LA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

#### HOHENBERG KOHN Y SHAM

Considerando un sistema formado por un gas inhomogéneo de electrones interactuantes, sujetos a un potencial externo  $v(r)$ , se puede demostrar [1], que existe una funcional universal  $F[n(r)]$  de la densidad electrónica  $n(r)$  que es independiente del potencial externo, de manera que la energía

$$E = \int v(r) n(r) dr + F[n(r)] \quad (1)$$

tiene como valor mínimo la energía del estado base correcta al potencial externo  $v(r)$ .

Hohenberg y Kohn [1] desarrollan un cálculo variacional para la energía del estado base, en el que la densidad electrónica  $n(r)$  es la función variable. En este cálculo se introduce la funcional  $F[n(r)]$ , la cual se aplica a todos los sistemas electrónicos en estado base, independientemente de cual sea el potencial externo.

Consideran al sistema con un número arbitrario de electrones encerrados en una caja grande e interactuando entre sí, moviéndose bajo la influencia del potencial externo y la repulsión coulombiana mutua, de manera que el Hamiltoniano puede escribirse como

$$H = T + V + U \quad (2)$$

donde  $T$  es el operador de energía cinética,  $V$  representa la

interacción de los electrones con el potencial externo y  $U$  es la interacción electrón-electrón. Así, en términos de operadores de campo, las expresiones para  $V$  y  $T$  son

$$T = 1/2 \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr \quad (3)$$

$$V = \int v(r) \psi^*(r) \psi(r) dr \quad (4)$$

La expresión para la interacción electrón-electrón es

$$U = 1/2 \int \frac{\psi^*(r) \psi^*(r')}{|r-r'|} \psi^*(r') \psi(r) \psi(r) dr dr' \quad (5)$$

y la densidad electrónica  $n(r)$  en el estado base es

$$n_0(r) = \langle \Psi | \psi^*(r) \psi(r) | \Psi \rangle \quad (6)$$

(donde  $\psi$ ,  $\psi^*$  son operadores de campo y  $\Psi$  es la función de onda del estado base) una funcional del potencial externo,  $n = n[v(r)]$ .

Se puede demostrar [1] que  $v(r)$  es (hasta una constante aditiva) una funcional única de  $n(r)$  y ya que el Hamiltoniano depende de  $v(r)$  a través de  $V$ , el estado base del sistema de muchas partículas es una funcional única de  $n(r)$ .

Para un potencial externo  $v(r)$ , definen la funcional de energía como

$$E_v[n] = \int v(r) n(r) dr + F[n(r)] \quad (7)$$

de manera que  $F$  es una funcional universal independiente de  $v(r)$  y válida para cualquier número de partículas y está dada por

$$F[n(r)] = \langle \Psi | (T + U) \Psi \rangle \quad (8)$$

Se demuestra también que la energía  $E_v[n]$  alcanza su mínimo valor para la densidad  $n(r)$  correcta al imponer la condición

$$N[n] = \int n(r) dr = N \quad (9)$$

donde N es el número total de partículas. Esto es, la propiedad extremal de la funcional  $E_V[n]$  se establece respecto a todas las funciones de densidad  $n'(r)$  asociadas respectivamente con potenciales externos  $v'(r)$  ( Ec.7 ).

La expresión dada arriba para la funcional  $F[n]$  que es la energía de Coulomb para los electrones, se reescribe como

$$F[n] = (\Psi, T\Psi) + (\Psi, U\Psi) = G[n] + 1/2 \int \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (10)$$

donde  $n(r) = \psi^*(r) \psi(r)$  es el operador de densidad y  $G[n]$  es una funcional universal como  $F[n]$  que representa efectos cinéticos, de intercambio y de correlación. El término a la derecha de  $G[n]$  representa la energía clásica de Coulomb. En consecuencia, la funcional energía se puede escribir como:

$$E_V[n] = \int v(r) n(r) dr + 1/2 \int \frac{n(r) n(r')}{|r - r'|} dr dr' + G[n] \quad (11)$$

que no es sino la energía del estado base de un gas de electrones interactuantes e inhomogéneo en presencia de un potencial estático externo  $v(r)$ . Kohn y Sham [2], basados en las ideas anteriores dan métodos para estudiar sistemas inhomogéneos de electrones interactuantes. De esta manera, el formalismo H.K.S., establece la existencia de un potencial local  $V_{\text{eff}}(r)$ , el cual, por medio de la ecuación de Schrödinger de una partícula dada por

$$(1/2 \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (12)$$

genera un conjunto de funciones de onda  $\psi_i(r)$  y la densidad correcta del estado base del sistema.

El potencial efectivo está dado por

$$V_{\text{eff}}(r) = -\phi(r) + \mu_{xc}[n(r)] \quad (13)$$

donde  $\phi(r)$  es el potencial electrostático y  $\mu_{xc}$  es la contribución al potencial químico, debido a efectos de intercambio y correlación de un gas uniforme de densidad  $n(r)$ .

Para establecer estas ecuaciones se requiere conocer el potencial químico del gas de electrones como función de la densidad  $n(r)$ . Kohn y Sham proponen para la funcional  $G[n]$  de la ecuación (11) la aproximación

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad (14)$$

donde  $T_s[n]$  es la energía cinética de un sistema de electrones interactuantes, cuya densidad  $n(r)$  como función de la posición es la misma que en el caso del sistema de electrones interactuantes y  $E_{xc}[n]$  es la energía de intercambio y correlación del mismo sistema de densidad igual a la que caracteriza al término  $T_s$ .

Si  $n(r)$  varía lentamente, la energía de intercambio y correlación se puede escribir aproximadamente como

$$E_{xc}[n] \approx \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (15)$$

donde  $\epsilon_{xc}(n)$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas uniforme de electrones de densidad  $n(r)$  y se supone conocida por medio de las teorías del gas de electrones homogéneo. En la expresión anterior (15),  $\epsilon_{xc}(n)$  depende de la densidad local  $n$  en el punto  $r$ . Dicha expresión es exacta en el caso de que  $n(r)$  sea uniforme. Imponiendo la condición

$$\int \delta n(r) dr = 0 \quad (16)$$

y recordando la propiedad extremal de  $E_v[n]$ , obtenemos las ecuaciones

$$\int \delta n(r) \left\{ \phi(r) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(r)} + \mu_{xc}(n(r)) \right\} dr = 0 \quad (17)$$

donde

$$\phi(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (18)$$

y

$$\mu_{xc}(n(r)) = \frac{d(n(r) \epsilon_{xc}(n(r)))}{dn(r)} \quad (19)$$

Así, estas ecuaciones son equivalentes a considerar a un sistema de electrones moviéndose en el potencial

$$-\phi(r) + \frac{d}{dn(r)} [n(r) \epsilon_{xc}(n(r))],$$

ya que dadas  $\phi(r)$  y  $\mu_{xc}(n(r))$ , podemos obtener la expresión para la densidad  $n(r)$  que satisfaga estas ecuaciones, resolviendo la ecuación de Schrödinger local para cada una de las partículas

$$\{ -1/2 \nabla^2 + [-\phi(r) + \mu_{xc}(n(r))] \} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (20)$$

donde la expresión para la densidad de partícula independiente es

$$n(r) = \sum_{\epsilon_i < \epsilon_F} |\psi_i(r)|^2 \quad (21)$$

extendiéndose la suma hasta el nivel de energía de Fermi.

Cuando se omiten las correcciones de gradiente, podemos escribir

$$\frac{d}{dn(r)} (n(r) \epsilon_{xc}(n(r))) = \frac{\delta \text{Exc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (22)$$

de manera que la ecuación (19) la podemos escribir como

$$\mu_{xc}(n(r)) = \frac{\delta \text{Exc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (23)$$

En el cálculo para la contribución de intercambio y correlación, utilizaremos la expresión dada por Gunnarson y Lundqvist [3,4]

$$\mu_{xc}(n(r)) = -0.6019\{1/r_s + 0.0545 \ln(1 + 11.4/r_s)\} \quad (24)$$

donde  $4\pi r_s^3/3 = 1/n_0$ , esto es,  $r_s$  representa el radio de la esfera que en promedio, ocupa un electrón dentro del gas.

La ecuación (20) se puede reescribir en términos de coordenadas esféricas como

$$\left(-1/2 \frac{d}{dr^2}\right)^2 V_{\text{eff}}(r) + \frac{l(l+1)}{2r} - \epsilon_k) r R_{lk}(r) = 0 \quad (25)$$

donde  $R_{lk}(r)$  es una solución de la ecuación radial de Schrödinger con momento angular  $l$  y estado  $k$ , de energía  $\epsilon_k = k^2/2$  ( en unidades atómicas ). Así de la ecuación (21) obtenemos la densidad electrónica desplazada alrededor de un átomo en el gas electrónico

$$\delta n(r) = \sum_{\epsilon_l < \epsilon_F} |\psi_l(r)|^2 - n_0 \quad (26)$$

donde  $n_0$  es la densidad electrónica promedio del fondo de carga.

Usando simetría esférica

$$\delta n(r) = 1/2\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{k_F} dk k^2 (|R_{lk}(r)|^2 - |J_l(kr)|^2) + 2 \sum_b |\psi_b(r)|^2 \quad (27)$$

$\psi_b(r)$  representa a las funciones de onda de los estados ligados,  $J_l(kr)$  es una función esférica de Bessel de primera clase.

El potencial electrostático obedece a la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi = -4\pi D(r) \quad (28)$$

en donde  $D(r)$  es la densidad total de carga, la cual toma la forma

$$D(r) = Z\delta(r) + n_0\theta(r - R_{V_0}) - n(r) \quad (29)$$

o

$$D(r) = Z\delta(r) - \delta n(r) \quad (30)$$

en donde  $\theta$  es la función escalón y  $R_{vs}$  es el radio de Wigner-Seitz. La densidad inducida es calculada tomando la diferencia [5]

$$\delta n(r) = n(r) - n_v(r) - 2 \sum_b |\psi_b|^2 \quad (31)$$

donde  $n(r)$  es la densidad del ion en la vacancia y satisface la ecuación de Poisson correspondiente [6,7].  $n_v$  es la densidad electrónica alrededor de la vacancia que corresponde a la densidad de carga positiva de fondo dada por la expresión

$$D^+(r) = n_0 \theta(r - R_{vs}) \quad (32)$$

La neutralidad de la carga requiere que

$$\int \delta n(r) d^3r = Z \quad (33)$$

con  $Z$  la densidad del ión metálico. También ha de satisfacerse la regla de suma de Friedel

$$Z = 2/\pi \sum_l (2l + 1) \eta_l(K_F) \quad (34)$$

donde  $\eta_l$  corresponde a los corrimientos de fase de las funciones de onda dispersadas por el potencial efectivo con respecto a las funciones de onda para potencial cero. Para que el potencial efectivo se anule para  $r$  grande, la parte de intercambio y correlación se redefine como

$$\mu_{xc}(r) = \mu_{xc}[n(r)] - \mu_{xc}(n_0) \quad (35)$$

Las ecuaciones (25), (27), (29) y (34) son resueltas autoconsistentemente numéricamente y se emplea el método de Manninen et al [8] para alcanzar una autoconsistencia al

proceder a calcular las densidades.

Esta descripción para el cálculo de densidades electrónicas corresponde al modelo del ion embebido en una vacancia de gelatina ( Sección III.1 ). En este modelo las cargas positivas de los iones del metal son reemplazadas por un fondo neutralizante y homogéneo de carga positiva de densidad  $n_0$ .

### CAPITULO III

#### POTENCIALES INTERIONICOS

El potencial interiónico nos permite describir la interacción entre pares de iones como una función de la separación entre ellos y su importancia radica en que, a partir de las características de la interacción entre los iones que conforman el material, podemos inferir sus propiedades termodinámicas y de transporte.

Los potenciales interiónicos se han establecido desde diferentes puntos de vistas, fenomenológicamente [9,10], por primeros principios [5,11] y a través de pseudopotenciales [12].

La idea central para encontrar potenciales fenomenológicos es la selección de una forma funcional, con un cierto número de parámetros libres, cuya variación nos permita que algunas de las propiedades calculadas coincidan con las experimentales. Los parámetros se determinan ajustándolos a algún resultado experimental. El inconveniente de estos potenciales fenomenológicos es que, se puede ajustar alguna propiedad exactamente, pero no necesariamente se podrá predecir, con los mismos parámetros alguna otra propiedad. Los pseudopotenciales pueden también ser parametrizados o bien calcularse de primeros principios.

Nosotros hemos calculado el potencial interiónico por primeros principios, siguiendo el método de Manninen et al [5,12]. La importancia de este tipo de cálculo es que, a lo más, se incluyen constantes fundamentales, mas no parámetros experimentales. Los potenciales correspondientes a este tipo de pseudopotenciales muestran oscilaciones de Friedel y pueden tener un caracter local o no local; además, la interacción entre

los electrones y los iones se supone débil, eliminando la contribución de estados ligados.

### III.1.- DENSIDADES ELECTRONICAS

Para el cálculo del potencial interiónico a través del formalismo del pseudopotencial, es necesario calcular la densidad electrónica alrededor de un ion en el metal. Como mencionamos anteriormente, para calcular la densidad de carga, se introduce un átomo en el gas homogéneo de electrones con fondo de carga positiva que toma en cuenta la presencia de los iones del arreglo cristalino. Cuando el ion es introducido en esta gelatina se produce un incremento local en la cantidad de carga positiva. Con el objeto de mantener la cantidad correcta de carga, se remueve una cantidad de carga positiva de fondo : la contenida en una esfera de radio igual al de Wigner-Seitz. Con el propósito de considerar más adecuadamente la distribución de carga en el sistema, calculamos también la densidad que induciría la sólo eliminación de un volumen de carga de fondo positiva igual al de una esfera cuyo radio es el de Wigner-Seitz, sin considerar la introducción de un ion. Finalmente la densidad requerida para el cálculo del potencial se obtiene restando a la densidad inducida por un ion en una vacancia, la densidad inducida solamente por la vacancia [15].

### III.2 METODO DE MANNINEN et al.

En la formulación del pseudopotencial, la energía total por átomo según la teoría de perturbaciones del segundo orden es [7]

$$\epsilon_l = Z \epsilon_0(n_0) + \epsilon_M + \epsilon_{BS} + 1/N \sum_{l=0}^N \int d^3r n_0 \omega(r - R_l) \quad (1)$$

Aquí  $N$  es el número total de átomos,  $Z$  es la carga del ion metálico y  $\epsilon_0(n_0)$  es la energía por electrón en un gas homogéneo de densidad constante  $n_0 = NZ/V$ , siendo  $V$  el volumen del metal. La energía de Madelung  $\epsilon_M$  puede ser formalmente escrita ( en unidades atómicas) como

$$\epsilon_M = 1/2V \sum_{k \neq 0} 4\pi Z^2/k^2 \left[ S(k) - 1 \right] \quad (2)$$

donde  $S(k)$  es el factor de estructura definido como

$$S(k) = 1/N \sum_{i,j} \exp \left[ ik \cdot (R_i - R_j) \right] \quad (3)$$

$\omega(r)$  en la ec. (1) es un potencial de corto alcance definido en términos del pseudopotencial local no apantallado  $v(r)$  como

$$\omega(r) = Z/r + v(r) \quad (4)$$

La llamada energía de estructura de bandas  $\epsilon_{bs}$  puede ser expresada en términos del factor de estructura  $S(k)$ , del factor de forma  $v(k)$  y de la función dieléctrica  $\epsilon(k)$  [7] como

$$\epsilon_{bs} = 1/2V \sum_{k \neq 0} k^2/4\pi |v(k)|^2 S(k) \left[ 1/\epsilon(k) - 1 \right] \quad (5)$$

Al sumar y restar la componente  $k = 0$  en la expresión para la energía total ( ecuación (1) ), queda definido el potencial interiónico  $\phi(r)$  como la porción de dicha energía que depende de la estructura (distancia  $r$  entre los iones) como

$$\phi(r) = 1/V \sum_k e^{-ik \cdot r} \left[ 4\pi Z^2/k^2 + 4\pi Z^2/k^2 \right. \\ \left. \times |v(k)k^2/4\pi Z|^2 \left[ 1/\epsilon(k) - 1 \right] \right] (S(k) - 1) \quad (6)$$

que al reemplazar la suma por una integral se reescribe como

$$\phi(r) = Z^2/r \left[ 1 + 2/\pi \int_0^{\infty} dk \frac{\text{sen}(kr)}{k} \left| \frac{v(k)k^2}{4\pi Z} \right|^2 \times \right. \\ \left. \times \left[ 1/\epsilon(k) - 1 \right] \right] \quad (7)$$

Es común escribir la energía total en términos del potencial interiónico como

$$\begin{aligned} \epsilon_T = & 1/2 \sum_{i \neq o} \phi(R_i) + Z\epsilon_o(n_o) - n_o \lim_{\infty} \left[ 2\pi Z/k^2 \epsilon(k) \right] \\ & + \frac{Z^2}{\pi} \int_0^{\infty} dk \left| \frac{v(k)}{4\pi Z} k^2 \right|^2 \left[ 1/\epsilon(k) - 1 \right] \end{aligned} \quad (8)$$

Para un cristal perfecto la energía total en la formulación del pseudopotencial se simplifica a

$$\begin{aligned} \epsilon_T = & Z\epsilon_o(n_o) + Z^2\alpha / 2R_{vs} + n_o \omega (q = 0) \\ & + (1/2)n_o \sum_{G \neq 0} \left[ \frac{G^2}{4\pi Z} \right] |v(G)|^2 \left[ 1/\epsilon(G) - 1 \right] \end{aligned} \quad (9)$$

donde  $\alpha$  es la constante de Madelung,  $R_{vs}$  es el radio de Wigner-Seitz y  $G$  es el vector en la red recíproca. Para un metal perfecto, la ecuación (9) es más práctica que la (8), pues la suma sobre los vectores de la red recíproca converge más rápidamente.

En teoría de respuesta lineal la transformada de Fourier  $\delta n(q)$  de la densidad electrónica inducida  $\delta n(r)$  está dada por la expresión

$$\delta n(q) = (q^2/4\pi)v(q) \left[ 1/\epsilon(q) - 1 \right] \quad (10)$$

donde  $v(q)$  es el pseudopotencial local electrón-ion o factor de forma del pseudopotencial no apantallado.

Así para calcular el potencial interiónico requerimos de la densidad electrónica  $\delta n(r)$ , ya que con ésta podemos determinar el factor de forma  $v(q)$  del pseudopotencial

$$v(q) = \frac{4\pi \delta n(q) \epsilon(q)}{q^2 \left[ 1 - \epsilon(q) \right]} \quad (11)$$

La forma en que se construye el pseudopotencial, requiere

que éste reproduzca la densidad electrónica autoconsistente no lineal que se calcula mediante el formalismo HKS; así, es posible incluir efectos no lineales en el potencial interiónico.

El modelo del pseudopotencial para la densidad inducida no toma en cuenta la contribución debida a los estados ligados, ya que si consideráramos a éstos, el pseudopotencial sería fuerte y no débil. La forma de construir esta densidad inducida de los electrones de valencia es, como se ha mencionado, representando al metal por un fondo de carga positiva e introduciendo una carga en el gas de electrones de densidad  $n_0$ , de tal manera que la densidad de carga positiva a la que responden los electrones es

$$n_+(r) = A \delta(r) + n_0 \quad (12)$$

Aquí  $A$  es el número atómico del núcleo metálico impureza y  $\delta(r)$  es la función delta de Dirac. La densidad electrónica inducida de los electrones de valencia es

$$\delta n(r) = n(r) - n_0 - \sum_1 |\psi_{i \text{ ion}}|^2 \quad (13)$$

en donde los dos primeros términos representan la densidad electrónica desplazada alrededor de un átomo en el gas de electrones y puede ser obtenida resolviendo autoconsistentemente las ecuaciones de HKS (5). La densidad  $n(r)$  es la densidad electrónica total y las funciones  $\psi_{i \text{ ion}}$  son las funciones de onda de electrones ligados correspondientes al carozo. Se debe satisfacer la neutralidad de la carga, esto es, la carga del ion metálico  $Z$  debe ser igual a la integral de carga de la densidad  $\delta n(r)$ .

Cuando el ion se introduce en la gelatina se produce un incremento local de carga positiva, de esta manera, se considera al ion colocado en el centro de la vacancia.

La densidad de carga inducida ahora es

$$\delta n(r) = n(r) - n_D(r) - \sum_1 |\psi_{i \text{ ion}}|^2 \quad (14)$$

Tomando en cuenta el potencial efectivo electrostático, ecuación II.28, con la carga externa

$$n_+(r) = A \delta(r) + n_0 \theta(r - R_{vs}) \quad (15)$$

aquí el segundo término del miembro derecho representa a la vacancia de radio  $R_{va}$  en el fondo positivo de carga.  $n_v(r)$  es la densidad electrónica alrededor de una vacancia en la gelatina, esto es, corresponde a la solución de las ecuaciones de HKS con una carga externa positiva

$$n_+^{(v)}(r) = n_0 \theta(r - R_{vs}) \quad (16)$$

Para el cálculo de  $n_v(r)$  se usa la ecuación III.16 en lugar de los dos primeros términos de la ecuación II.29, para la solución autoconsistente.

La densidad de carga inducida  $\delta n(r)$  tiene en general para valores pequeños de  $r$  unas oscilaciones, que surgen debido a la ortogonalización de los estados de conducción o estados no ligados, con los estados del carozo, que son estados ligados. Estas oscilaciones no deben estar presentes en el modelo del pseudopotencial [13] ya que los estados del carozo no existen pues el pseudopotencial es débil. Manninen et al [5,12] y Magaña y Vazquez [14] han modelado la densidad inducida eliminando las oscilaciones cerca del origen, ajustando en su lugar una parábola dada por

$$\delta n(r) = A - Br^2, \quad r \leq R_0 \quad (17)$$

las constantes  $A$ ,  $B$  y  $R_0$  se determinan a partir de las condiciones de que  $\delta n(r)$  y  $\partial [\delta n(r)] / \partial r$  sean continuas en

$r = R_0$  y el hecho de que la carga electrónica neta se conserve. Con los valores obtenidos para  $\delta n(r)$  suavizada en el origen, se determinan los correspondientes valores de  $\delta n(q)$ , mediante la transformada de Fourier.

$$\delta n(q) = \int dr e^{iq \cdot r} \delta n(r) \quad (18)$$

Con estos valores de  $\delta n(q)$  se obtienen los respectivos valores del pseudopotencial  $v(q)$  (ec.III.11) requeridos para construir el potencial interiónico  $\phi(r)$  dado por la ecuación III.7.

Ya que la integral de la ecuación (18) se extiende hasta infinito, se ajusta a la densidad  $\delta n(r)$  una forma asintótica para valores mayores que  $R_{max}$ , con la forma

$$\delta n( r > R_{max} ) = \frac{A \cos(2Kf r + \theta)}{r^3} \quad (19)$$

$R_{max}$  es un parámetro ajustable y representa la distancia máxima hasta donde se calculan las densidades. Para aluminio  $R_{max} = 13$  u.a., para sodio  $R_{max} = 15$  u.a. y para rubidio 22.5 u.a. La amplitud  $A$  y la fase  $\theta$  de la ecuación (19) se obtienen de las igualdades

$$\tan \theta = \frac{A d \cos(2Kf \cdot r_2) - \cos(2Kf \cdot r_1)}{A d \sin(2Kf \cdot r_2) - \sin(2Kf \cdot r_1)} \quad (20)$$

$$\delta n(r_2) = \frac{A \cos(2Kf \cdot r_2 + \theta)}{r_2^3} \quad (21)$$

$$A d = \frac{r_1 \delta n(r_1)}{r_2 \delta n(r_2)}$$

aquí  $r_1$  es la distancia del origen al punto donde se calcula el penúltimo valor de la densidad, mientras que  $r_2 = R_{max}$ .

Una vez obtenida la transformada de Fourier de la pseudodensidad de carga, según la teoría de respuesta lineal y la teoría de perturbaciones a primer orden, la relación que guarda dicha transformada de Fourier con la función dieléctrica esta dada por la expresión

$$\langle K + q | \omega^0 | K \rangle = \frac{4\pi \delta n(q) \epsilon(q)}{q^2 (1 - \epsilon(q))} \quad (23)$$

en donde  $\langle k + q | \omega^0 | K \rangle$  es el llamado factor de forma del pseudopotencial.

### III.3. FUNCIONES DIELECTRICAS.

Según se muestra en la ecuación III.7 el potencial interiónico  $\phi(r)$  depende de la función dieléctrica elegida y su influencia es más apreciable cerca del primer mínimo del potencial [15,16]. Para ser consistentes con el cálculo de la densidad electrónica mediante el formalismo HKS, es conveniente emplear una función dieléctrica que involucre la misma aproximación para el valor de intercambio y correlación. La función dieléctrica  $\epsilon(q)$  describe la forma en que los electrones de conducción en un sistema metálico responden a perturbaciones externas de frecuencia cero. Para obtener la función dieléctrica se toma la expresión [5]

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{4\pi \Pi(q)}{q^2}$$

donde 
$$\Pi(q) = \frac{\Pi_0(q)}{1 - (4\pi/k_{tf}^2)(1-L)\Pi_0(q)} \quad (25)$$

y 
$$L = \frac{\Pi_0(0)}{\Pi(0)} = \frac{(\partial \mu / \partial r_s)}{(\partial \epsilon_F / \partial r_s)} \quad (26)$$

con 
$$\mu(r_s) = \epsilon_F(r_s) + \mu_{xc}(r_s) \quad (27)$$

En las expresiones anteriores  $\epsilon_F(r_s)$  es la energía de Fermi,  $\mu_{xc}(r_s)$  es el potencial químico de intercambio - correlación y  $k_{tf}$  es la constante de apantallamiento de Thomas Fermi.

Para el término de intercambio y correlación de la función dieléctrica utilizamos los valores de Gunnarson y Lundqvist

[3] y satisface, por construcción, el teorema de compresibilidad [5], que es importante con respecto al potencial interiónico y que está expresado por la ecuación III.26. La función dieléctrica de Gunnarson y Lundqvist empleada, está dada por la expresión

$$G(q) = \frac{G_0(q)}{1 - (4\pi/k_f^2) G_0(q) (1 - L)} \quad (29)$$

siendo  $G_0(q)$  la polarizabilidad de Lindhard, en tanto que  $L$  está dada por la ecuación III.26, que en términos de la expresión de Gunnarson y Lundqvist para intercambio y correlación toma el valor

$$L = 1 - \left[ \frac{1}{9\pi^4} \right]^{1/3} r_s \left[ 1 + \frac{0.6213 r_s}{r_s + 11.4} \right] \quad (30)$$

Existen en la literatura diferentes valores de  $L$  para calcular funciones dieléctricas, para cada aproximación son las siguientes

Lindhard [17]

$$L_L = 1.0 \quad (31)$$

Hedin y Lundqvist [18]

$$L_H = 1 - (r_s/a_0) (4/9\pi^4)^{1/3} \left[ 1 + \frac{0.7735 r_s}{r_s + 21a} \right]_0 \quad (32)$$

Taylor [19]

$$L_T = 1 - \left[ \frac{1}{\pi k_f a_0} \right] - 0.1534 (\pi/k_f)^{-2} \quad (33)$$

En particular para la función dieléctrica de Singwi se usa la expresión

$$\epsilon(q) = 1 + (1 - f(q)) \left( \frac{4k_f/\pi q^2}{8k_f q} \right) \left\{ \frac{1}{2} + \ln \left[ \frac{2k_f + q}{2k_f - q} \right] \right\} \quad (34)$$

donde 
$$f(q) = A \left\{ 1 - \exp \left[ - B \left( q/k_f \right)^2 \right] \right\} \quad (35)$$

los valores de A y B se obtienen para el valor de  $r_s$ , interpolando a partir de los valores que se dan para A y B en función del parámetro  $r_s$  en el trabajo de Singwi et al [20]. Esta última función dieléctrica no satisface el teorema de compresibilidad.

La utilización de las diferentes funciones dieléctricas afecta, fundamentalmente, la posición y profundidad del primer mínimo en el potencial interiónico.

## CAPITULO IV

### CURVAS DE DISPERSION DE FONONES

Una vez obtenido el potencial interiónico, obtenemos las curvas de dispersión de fonones para cada uno de los metales. Para ello se emplea la aproximación armónica [21] ó la armónica autoconsistente [22].

A partir de las derivadas espaciales del potencial interiónico se obtienen las constantes de fuerza y con ellas los elementos de la matriz dinámica  $D_{ij}(q)$  para cada punto de la primera zona de Brillouin. Ahora  $q$  corresponde al vector de onda. Al diagonalizar las matrices en direcciones alta simetría, en el espacio recíproco, se obtienen las frecuencias respectivas, y con ello, las curvas de dispersión de fonones.

#### IV.1. APROXIMACION ARMONICA (AA).

Considerando a nuestros metales sin impurezas, vacancias ni dislocaciones y limitándonos a la celda unitaria primitiva, según la aproximación adiabática [23], el Hamiltoniano para los iones es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_l \frac{\partial^2}{\partial^2 R^{(l)}} + V(R) \quad (1)$$

donde  $V(R)$  es la energía potencial total debida a las contribuciones de todas las posibles diferentes parejas de átomos, esto es

$$V(R) = \sum_{l \neq l'} U(R^{(l)} - R^{(l')}) \quad (2)$$

En términos de los vectores base  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$ , las posiciones de equilibrio de los iones del arreglo cristalino están dadas como

$$I = l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3 \quad (3)$$

donde  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $l_3$ , son enteros. Los átomos constituyentes del cristal sólido ejecutan pequeñas oscilaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio como un resultado de fluctuaciones térmicas. Sea el desplazamiento de un átomo desde su posición de equilibrio  $u^{(l)}$ , así el vector de posición del átomo  $l$  será

$$R^{(l)} = I + u^{(l)} \quad (4)$$

Para oscilaciones pequeñas, el potencial puede expandirse en términos de los desplazamientos. La serie puede converger rápidamente si los desplazamientos son pequeños comparados con la distancia interatómica. Una buena aproximación se obtiene eliminando los términos de orden superior  $[O(U^3)]$  en la serie para  $V$ , obteniendo la aproximación armónica

$$V(R) = V_0 + 1/2 \sum_{l, l'} \left[ (u^l - u^{l'}) \cdot \nabla U(I^l - I^{l'}) \right] + 1/4 \sum_{l, l'} \left[ (u^l - u^{l'}) \cdot \nabla \right]^2 U(I^l - I^{l'}) \quad (5)$$

en donde el subíndice cero indica que las derivadas se evalúan en la posición de equilibrio, mientras que el segundo término se anula, pues constituye la fuerza que ejercen los átomos sobre el átomo  $l$ . Entonces tenemos

$$V(R) = V_0 + 1/4 \sum_{l, l'} \sum_{\alpha, \beta} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}} \right]_0 u_\alpha^l u_\beta^{l'} \quad (6)$$

de donde

$$V_{\alpha\beta}(u^l, u^{l'}) = \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}}$$

y  $V_0$  es el potencial en estado de equilibrio, como se ha mencionado. Las componentes cartesianas  $\alpha (= x, y, z)$  de fuerza sobre cada ión

$$- \frac{\partial V(R)}{\partial u_\alpha^l} = - \sum_{l', \beta} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}} \right] u_\beta^{l'} \quad (8)$$

Así las ecuaciones de movimiento son

$$M u_\alpha^{l''} = - \frac{\partial V(R)}{\partial u_\alpha^l} = - \sum_{l', \beta} \left[ \frac{\partial^2 U}{\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}} \right]_0 u_\beta^{l'} \quad (9)$$

Esto muestra que la constante de fuerza dada por  $\partial^2 U / (\partial u_\alpha^l \partial u_\beta^{l'}) \equiv V_{\alpha\beta}^{(l-l')}$ , es el negativo de la componente cartésiana de la fuerza sobre el átomo  $R^l$  cuando el átomo  $R^{l'}$  se desplaza una unidad de distancia a lo largo de la dirección  $\beta$ . según la definición de constante de fuerza, resulta claro que

$$V_{\alpha\beta}^{(l-l')} = V_{\beta\alpha}^{(l'-l)} \quad (10)$$

Además la simetría traslacional de las redes requiere que

$$V_{\alpha\beta}^{(l,l')} = V_{\alpha\beta}^{(l-l')} \quad (11)$$

Si la totalidad de la red experimenta una translación uniforme,  $u_\alpha^l$  es constante, entonces la ecuación de movimiento IV(9) da la siguiente condición sobre las constantes de fuerza

$$\sum_{l'} V_{\alpha\beta}^{(l-l')} = 0 \quad (12)$$

Una solución de la ecuación de movimiento IV(9) tiene la forma

$$u_l = \frac{1}{(MN)^{1/2}} \bar{e}_q a_{q0} e^{i\omega(q)t} e^{iq_l} \quad (13)$$

de donde M es la masa atómica, N es el número total de iones en el cristal,  $\bar{e}_q$  es un vector unitario de polarización y  $\bar{q}$  es un vector de propagación con magnitud  $2\pi/\lambda$ . Esto conduce a la ecuación en notación matricial

$$(D - \omega^2 I) \bar{e}_q = 0 \quad (14)$$

donde D es una matriz hermitiana y  $\bar{e}_q$  es una matriz columna, donde los elementos  $D_{\alpha\beta}$  de la matriz dinámica D son

$$D_{\alpha\beta}(\bar{q}) = 1/M \sum_{l,l'} V_{\alpha\beta}^{(l-l')} e^{-i\bar{q} \cdot (l-l')} (I - I') \quad (15)$$

Debido a la estructura idéntica de todas las celdas unitarias, la suma no depende de l. La ecuación (14) representa un conjunto de tres ecuaciones lineales homogéneas con tres incógnitas.

Las tres soluciones  $\omega_p(\bar{q})$ , (p= 1, 2, 3) para cada valor de  $\bar{q}$  se obtienen encontrando las raíces del determinante de la ecuación

$$\det | D - \omega^2 I | = 0 \quad (16)$$

La relación entre frecuencia  $\omega$  y el vector de onda  $\bar{q}$  para un índice de polarización p es la relación de dispersión

$$\omega = \omega_p(\bar{q}), \quad p = 1, 2, 3 \quad (17)$$

Los correspondientes valores propios se obtienen en general, substituyendo los valores de  $\omega_p(\bar{q})$  en la ecuación IV(14). Los tres vectores de polarización satisfacen las condiciones de

ortogonalidad

$$\bar{\epsilon}_{qp} \cdot \bar{\epsilon}_{qp'} = \delta_{pp'} \quad (18)$$

$$\sum_p \bar{\epsilon}_{qp\alpha} \cdot \bar{\epsilon}_{qp\beta} = \delta_{\alpha\beta} \quad (19)$$

esto es, forman un conjunto completo. Si multiplicamos la Ec. IV (14) por  $\bar{\epsilon}_{qp\alpha}$  y sumamos sobre  $\alpha$ , obtenemos empleando la IV(19) que

$$\omega_p^2(\bar{q}) = \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta}(\bar{q}) \bar{\epsilon}_{qp\alpha} \cdot \bar{\epsilon}_{qp\beta} \quad (20)$$

De esta manera, ya que los metales que estamos considerando tienen un átomo por celda unitaria primitiva, aparecen tres ramas acústicas, de las cuales algunas son longitudinales y otras transversales. Los modos longitudinales de vibración los identificamos cuando el vector de polarización  $\bar{\epsilon}_{qp}$  es paralelo al vector de onda  $\bar{q}$ , mientras que son transversales cuando estos últimos son perpendiculares.

#### IV.II. APROXIMACION ARMONICA AUTOCONSISTENTE

En la aproximación armónica autoconsistente se describe al cristal como un conjunto de osciladores armónicos cuyo Hamiltoniano de prueba tiene la forma del de un oscilador armónico. En esta aproximación no se hace ninguna hipótesis acerca de la pequeñez de la amplitud de las vibraciones atómicas. Variacionalmente se obtiene la mejor selección de las constantes de fuerza como un promedio térmico de las segundas derivadas del potencial.

En los problemas vibracionales, se considera que la energía potencial total es únicamente función de las posiciones, por ello, proponemos el Hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2M} \sum_l \dot{\nabla}_l^2 + \frac{1}{2} \sum V(R_{ll'}) \quad (21)$$

donde  $R_{ll'} = R^{(l)} - R^{(l')}$  es el vector que une las posiciones de equilibrio de los átomos  $l$  y  $l'$ . Según la ecuación IV(4), los vectores de posición de los átomos  $l$  y  $l'$  serán

$$R^{(l)} = I^l + u^l \quad (22)$$

$$R^{(l')} = I^{l'} + u^{l'} \quad (23)$$

donde  $u^l$  y  $u^{l'}$  son los desplazamientos de los átomos  $l$  y  $l'$ , respectivamente, desde la posición de equilibrio. El Hamiltoniano se reescribe como

$$H = -1/2M \sum_l \nabla_l^2 + 1/2 \sum_{l,l'} V(I^l - I^{l'} + u^l - u^{l'}) \quad (24)$$

En seguida consideraremos un Hamiltoniano de prueba que tenga la forma del correspondiente a un oscilador armónico, es decir

$$H_h = -1/2 \sum_l \nabla_l^2 + 1/2 \sum_{l,l'} 1/2 (u^l - u^{l'}) \cdot \Phi_{ll'}(u^l - u^{l'}) \quad (25)$$

La mejor selección de las constantes de fuerza  $(\Phi_{ll'})$ , de este conjunto de osciladores, fue propuesto por Boccara y Sarma [24] mediante un método variacional. En este método las constantes de fuerza en el Hamiltoniano de prueba son los parámetros variacionales que se obtienen al minimizar la energía libre de Helmholtz.

El hamiltoniano  $H$  en términos del Hamiltoniano de prueba está dado por

$$H = H_h + 1/2 \sum_{l,l'} V(I^l - I^{l'} + u^l - u^{l'}) - 1/2 \sum_{l,l'} \sum_{\alpha} 1/2 (u^l - u^{l'})_{\alpha} \cdot (\Phi_{ll'})_{\alpha\beta} (u^l - u^{l'})_{\beta} \quad (26)$$

La matriz de densidad que corresponde al Hamiltoniano de prueba es

$$\rho_h = \frac{e^{-Hh/kT}}{\text{Tr} [e^{-Hh/kT}]} \quad (27)$$

Como  $U = H - H_h$ , la matriz de densidad para el Hamiltoniano real queda dada por

$$\rho(H) = \frac{e^{-H/kT}}{\text{Tr} [e^{-\beta H}]} = \frac{\exp \left[ \frac{-(U+H_h)}{kT} \right]}{\text{Tr} [e^{-\beta(U+H_h)}]} \quad (28)$$

Para  $U$  pequeña

$$F_{\text{prueba}} \approx -KT \ln \langle \text{Tr} \rho_h \rangle \quad (29)$$

esto es

$$F_{\text{prueba}} = \text{Tr} [\rho_h + \beta^{-1} \ln \rho_h] = \langle H + \beta^{-1} \ln \rho_h \rangle \quad (30)$$

Esta ecuación puede reescribirse como

$$F_{\text{prueba}} = F_h + 1/2 \sum_{l, l'} \langle V(I^l - I^{l'} + u^l - u^{l'}) \rangle - 1/4 \sum_{l, l'} \sum_{\alpha\beta} (\lambda_{ll'})_{\alpha\beta} (\phi_{ll'})_{\alpha\beta} \quad (31)$$

en donde

$$F = \langle H + \beta^{-1} \ln \rho \rangle \quad (32)$$

$$y \quad (\lambda_{ll'})_{\alpha\beta} = \langle (u^l - u^{l'})_{\alpha} (u^l - u^{l'})_{\beta} \rangle \quad (33)$$

Ya que para cualquier función  $f(r)$  se cumple que

$$f(r + u) = e^{u \cdot \nabla} f(r)$$

Podemos escribir que

$$\langle V(I^l - I^{l'} + u^l - u^{l'}) \rangle = \langle \exp[(u^l - u^{l'}) \cdot \nabla] V(I) \Big|_{I^l - I^{l'}} \rangle \quad (34)$$

y empleando la propiedad de los osciladores armónicos [25] que establece que

$$\langle e^{u \cdot \sigma} \rangle^2 = \exp \left[ \frac{\langle (u \cdot \sigma)^2 \rangle}{2} \right] \quad (35)$$

tenemos finalmente

$$\langle V(I^l - I^{l'} + u^l - u^{l'}) \rangle = \exp \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\lambda_{ll'})_{\alpha\beta} \nabla \cdot \nabla \right] \cdot V(I^l - I^{l'}) \quad (36)$$

sustituyendo IV(63) en IV(69) y minimizando  $F_{prueba}$  con respecto a los parámetros  $\lambda$  y  $\phi$  obtenemos

$$\frac{\delta F_{prueba}}{\delta (\lambda_{ll'})_{\alpha\beta}} = \frac{1}{4} \langle \nabla \cdot \nabla V(I^l - I^{l'} + u^l - u^{l'}) \rangle - \frac{1}{4} (\phi_{ll'})_{\alpha\beta} = 0 \quad (37)$$

$$\frac{\delta F_{prueba}}{\delta (\phi_{ll'})_{\alpha\beta}} = \frac{\delta F_h}{\delta (\phi_{ll'})_{\alpha\beta}} - \frac{1}{4} (\lambda_{ll'})_{\alpha\beta} = 0 \quad (38)$$

Así la ecuación IV(37) nos indica que la mejor selección de las constantes de fuerza  $(\phi_{ll'})_{\alpha\beta}$  es el promedio térmico de la segunda derivada del potencial interiónico.

La matriz dinámica puede obtenerse como en la aproximación armónica, como

$$D_{\alpha\beta}(q) = \sum_{\lambda} (1 - e^{-iq \cdot \mathbf{I}^{\lambda}}) (\phi_{ll'})_{\alpha\beta} \quad (39)$$

y la ecuación de eigenvalores esta dada por

$$\begin{aligned}
 W_{q\lambda}^2 \varepsilon_{q\lambda}^\alpha &= \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} \varepsilon_{q\lambda}^\beta \\
 &= \sum_{\beta} (1 - e^{-iq \cdot (I^l - I^{l'})}) \chi(\phi_{ll'})_{\alpha\beta} \varepsilon_{q\lambda}^\beta
 \end{aligned} \quad (40)$$

que se puede reescribir como

$$\begin{aligned}
 W_{q\lambda}^2 \varepsilon_{q\lambda}^\alpha &= \sum_{\beta} (1 - e^{-iq \cdot (I - I^{l'})}) \cdot \\
 &\cdot \langle \nabla \cdot \nabla \cdot V(I^l - I^{l'} + u^l - u^{l'}) \rangle \varepsilon_{q\lambda}^\beta
 \end{aligned} \quad (41)$$

La matriz de constantes de fuerza dada en la matriz dinámica ( ecuación IV(39) ) está dada como

$$\begin{aligned}
 \phi_{\alpha\beta} (I_l) &= \frac{1}{(8\pi^2 \det \lambda_l)^{1/2}} \int d^3u \exp \left[ -1/2 \sum_{\gamma\delta} u_\delta (\lambda^{-1})_{\gamma\delta} u_\gamma \right] \\
 &\cdot V_{\alpha\beta} (I_l + u)
 \end{aligned} \quad (42)$$

aquí  $V_{\alpha\beta} (I_l + u)$  es la derivada tensorial del potencial interiónico y  $\lambda$  es la función de correlación desplazamiento - desplazamiento dada por

$$\begin{aligned}
 \lambda_{\alpha\beta} &= \langle (u_\alpha - u_\beta) (u_\alpha - u_\beta) \rangle \\
 &= 1/MN \sum_{q\lambda} \frac{(1 - \cos q \cdot I_l) \varepsilon_\lambda^\alpha (q) \varepsilon_\lambda^\beta (q)}{\omega_\lambda (q) \coth (1/2 \beta \hbar \omega_\alpha (q))}
 \end{aligned} \quad (43)$$

En el programa que calcula las densidades electrónicas (CALDEN), para aluminio consideramos 1350 puntos e interacciones entre las primeras 15 capas de vecinos (NPTOS =1350, ITMAX =15), en tanto que para sodio y rubidio fueron considerados 1500 puntos e interacciones con las primeras 15 capas de vecinos también.

## CAPITULO V

### FUNCION DE DISTRIBUCION DE FRECUENCIAS

La función de distribución de frecuencia  $g(\nu)$  o densidad de estados es de gran importancia para describir propiedades termodinámicas y teoría de transporte en sólidos cristalinos.

Se define  $g(\nu)d\nu$  como el número de modos vibracionales de la red en el intervalo de frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ . Para evaluar  $g(\nu)d\nu$  tomamos un intervalo  $dq$  en el espacio recíproco correspondiente al intervalo  $d\nu$  en el espacio de frecuencias, de manera que

$$g(\nu)d\nu = f(q)dq \quad (1)$$

$f(\bar{q})$  es la densidad de modos en el espacio  $q$ . De esta forma  $g(\nu)$  está dado por

$$g(\nu) = 1/N \sum_{\lambda} \int_{\bar{q}} \delta(\nu - \nu_{\lambda}(\bar{q})) \quad (2)$$

Se normaliza la densidad de estados requiriendo que para cada rama del espectro fonónico

$$\int_0^{\nu_L(\omega)} g_{\nu}(\nu) d\nu = 1 \quad (3)$$

donde  $\nu_l(\sigma)$  es la frecuencia máxima de la rama  $\sigma$ . La función de distribución total que es la suma de las funciones de distribución de cada rama del espectro, satisface que

$$\int_0^{\nu_l} g(\nu) d\nu = \sum_{\sigma=1}^{3r} \int_0^{\nu_l} g_{\sigma}(\nu) d\nu = \sum_{\sigma=1}^{3r} 1 = 3r \quad (4)$$

donde  $r$  es el número de átomos en la celda unitaria.

La energía en cada modo de vibración  $(\sigma, \bar{q})$  del cristal es  $\hbar\nu_{\sigma}(\bar{q}) [n_{\sigma}(\bar{q}) + 1/2]$ , donde  $n_{\sigma}(\bar{q})$  es el número de ocupación o número de fonones en dicho modo. La energía total del cristal es

$$E_{(n)} = \sum_{\sigma} [n_{\sigma}(\bar{q}) + 1/2] \hbar\nu_{\sigma}(\bar{q}) \quad (5)$$

Para el cálculo de  $g(\nu)$  hemos usado el sistema de Gilat y Raubenheimer [26] en el que se calcula con precisión la distribución de frecuencias.

## V.2 METODO DE GILAT Y RAUBENHEIMER.

Gilat y Raubenheimer [26] desarrollaron un método de muestreo para el cálculo de la densidad  $g(\nu)$  empleando el modelo de constantes de fuerza. Considerando a los átomos como unidos por resortes, tenemos que si  $\phi_{ij}$  son las constantes de los resortes, la matriz dinámica  $D_{ij}(\bar{q})$  para un punto  $q$  en la primera zona de Brillouin está dada por

$$D_{ij}(\vec{q}) = 1/M \sum_{l=0} \exp[-i\vec{q} \cdot \mathbf{R}_l^0] (1 - \phi_{ij}(l)) \quad (6)$$

donde  $\mathbf{R}_l^0$  da la posición en equilibrio del ión. Las frecuencias fonónicas y la polarización en  $\vec{q}$  son los valores propios y los vectores propios de  $D_{ij}(\vec{q})$ .

Gilat y Raubenheimer diseñaron un método en el cual se diagonaliza la matriz  $D(\vec{q})$  para un conjunto denso de valores  $\vec{q}$  en el centro de pequeños cubos que cubren la zona irreducible, 1/48 de la primera zona de Brillouin para cristales de simetría cúbica, (ver figura V.1 y V.2), las demás frecuencias para otros puntos permitidos se obtienen por extrapolación .

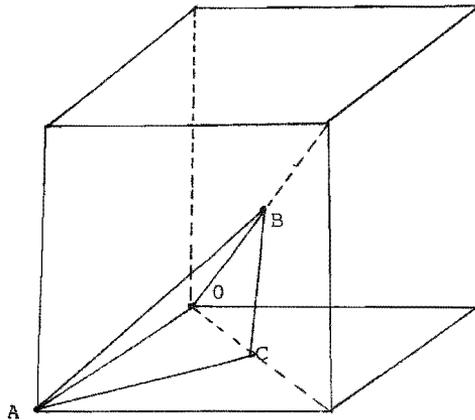


Figura V.1. Zona irreducible para un metal con simetría BBC.

$A(1,0,0)$ ,  $B(1/2,1/2,1/2)$ ,  $C(1/2,1/2,0)$ .

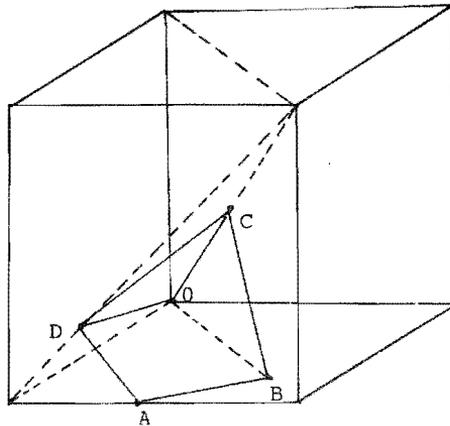


Figura V.2. Zona irreducible para un sólido cristalino FCC  
 $A(1,1/2,0)$ ,  $B(3/4,3/4,0)$ ,  $C(1/2,1/2,1/2)$ ,  $D(1,1/4,1/4)$

En cada cubo el gradiente de  $\nu(\vec{q})$  es calculado respecto a las variaciones  $\vec{q}$ , para después usarlo en la extrapolación a otros puntos dentro del cubo [27]. Se calcula  $g(\nu)$  a partir de las constantes de fuerza inferidas al estimarse las curvas de dispersión obtenidas de los potenciales interiónicos calculados de primeros principios. Con las constantes de fuerza, obtenemos el valor de la matriz dinámica en cada punto  $\vec{q}$  de la red recíproca en la primer zona de Brillouin.

Para obtener las frecuencias apropiadas de  $\vec{q}$ , podemos escribir la ecuación secular [28]

$$|D_{ij}(\vec{q}) - 4\pi^2 \nu_o^2 \delta_{ij}| = 0 \quad (7)$$

aquí  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker,  $\vec{q}$  es el número de onda e  $i, j$ , corren de 1 a  $3r$  donde  $r$  es el número de átomos en la celda unitaria primitiva.

Si denotamos  $U(\vec{q})$  como la matriz unitaria (ortogonal para casos con simetría de inversión) la cual diagonaliza a  $D(\vec{q})$ , entonces la solución para los valores propios puede escribirse

como:

$$U^+(\bar{q}) D^0(\bar{q}) U(\bar{q}) = \Lambda^0(\bar{q}) \quad (8)$$

donde  $\Lambda^0(\bar{q})$  es la matriz diagonal que satisface

$$\Lambda_{jj}^{02}(\bar{q}) = 4\pi \nu_{oj}^2(\bar{q}) \quad (j=1, \dots, 3r) \quad (9)$$

El método de extrapolación consiste en resolver la ecuación V.9 para los valores propios  $\nu_{oj}$ , distribuidos uniformemente en el espacio recíproco, después se encuentran las otras soluciones por medio de una serie de Taylor cerca de cada punto para cada valor propio, escogiendo los puntos para diagonalización lo suficientemente cercanos para extenderse a todo el espacio recíproco por medio de la extrapolación lineal; para ello es necesario calcular el gradiente de la frecuencia ( $\nu_j^0(\bar{q})$ ). El método es numérico, en el cual se introducen pequeños cambios para cada una de las tres componentes cartesianas, dándonos matrices dinámicas modificadas en muy poco  $D^\alpha(\bar{q} + \bar{\varepsilon}_\alpha \delta q_\alpha)$ , donde  $\bar{\varepsilon}_\alpha$  es un vector unitario a lo largo de los ejes cartesianos y  $\delta q_\alpha$  son pequeños incrementos. Definimos los cambios en  $D_{ij}^0$

$$\Delta_{ij}^\alpha(\bar{q}) = D_{ij}^\alpha(\bar{q} + \bar{\varepsilon}_\alpha \delta q_\alpha) - D_{ij}^0(\bar{q}) \quad (10)$$

aplicando teoría de perturbaciones

$$e_j^\alpha = \Delta_{jj}^{1\alpha} + \sum_{i \neq j} \frac{\Lambda_{jj}^{1\alpha}}{\Lambda_{jj}^0 - \Lambda_{ii}^0} + \dots \quad (11)$$

donde  $e_j^\alpha$  es el cambio en el  $j$ -ésimo valor de  $D^0(\bar{q})$  y  $\alpha$  es la componente de  $\bar{q}$  incrementada en  $\delta q_\alpha$ .

El elemento  $\Delta_{ij}$  está dado por

$$\Delta_{ij}^{1j}(\bar{q}) = \{U^+(\bar{q}) \Delta^{\alpha}(\bar{q}) U(\bar{q})\}_{ij} \quad (12)$$

A primera aproximación la ecuación V.12 se reduce a

$$e_j^{\alpha} = \Delta_{jj}^{1\alpha}(\bar{q}) \quad (13)$$

Empleando las ecuaciones V.9 y V.12 obtenemos para el j-ésimo valor de la matriz dinámica que

$$\begin{aligned} (\Delta_q \nu_j) &\sim \frac{\delta \nu_j}{\delta q_{\alpha}} \\ &= \frac{1}{8\pi^2 \nu_{oj}(\bar{q})} \frac{\Delta_{ij}^{1\alpha}(\bar{q})}{\delta q_{\alpha}} \end{aligned} \quad (14)$$

Por consiguiente

$$\nu_j(\bar{q} + \Delta q) = \Delta_{oj}(\bar{q}) + (\Delta_q \nu_j \cdot \Delta q) \quad (15)$$

Consideremos un valor propio de la frecuencia  $\nu_{oj}(\bar{q}_c)$  obtenida en  $q_c$ , en general las frecuencias pertenecen a una superficie de frecuencia constante pasando a través de  $q_c$ . Al introducir un pequeño cambio  $d\nu$  encontramos una nueva superficie de frecuencia constante a la cual  $\nu_{oj}(q_c) + d\nu$  pertenece.

El número de frecuencias que están en el intervalo  $\nu_{oj}(q_c)$  y  $\nu_{oj}(q_c) + d\nu$  es proporcional al volumen de la capa confinada por esas superficies.

El método supone que la extrapolación lineal es buena dentro del cubo pequeño y las superficies de frecuencia constante son reemplazadas por planos paralelos perpendiculares a

$$(\text{grad } \nu_j) q = q_c.$$

El elemento de volumen  $dV$  que cae entre dos planos consecutivos es proporcional al número de frecuencias entre  $\nu_j$  y  $\nu_j + d\nu$  (podemos aproximar el número de frecuencias por el volumen ya que el número de valores permitidos es muy grande en la escala  $2\pi/L$  y podemos tomar ese valor como cierto). Así

$$d\nu = S dq \quad (16)$$

donde  $S$  es el área confinada por el cubo ( $S$  es igual al área transversal) y  $dq$  es el espesor de el elemento de volumen. A continuación analizaremos la variación de la sección transversal cuando un plano barre al cubo.

Sean  $l_1 \geq l_2 \geq l_3 \geq 0$  los cosenos directores del gradiente y  $\omega$  la distancia desde  $q_c$  (centros de los cubos) que puede estar en cualquier plano hasta el área de la sección transversal  $S(\omega)$ .

Tomando al cubo del lado  $2b$ , lo dividimos a la mitad y ya que las dos mitades son iguales por simetría, tomamos solo una de ellas (para  $\omega > 0$ ). En seguida calculamos la distancia desde el plano que pasa por el centro del cubo  $q_c$  a cada una de las esquinas y vemos que secciones rectas se forman al variar  $\omega$ .

Para obtener la distribución de frecuencias completa se suman todas las contribuciones de todos los cubos. El comportamiento de  $\omega$  y de  $S(\omega)$  se da a continuación. Las distancias  $\omega$  se toman desde el plano que pasa por el centro (con vector normal  $u = (l_1, l_2, l_3) = (\cos\alpha, \cos\beta, \cos\gamma)$ ) a cada una de las cuatro esquinas. Así, para calcular las distancias se toma el producto punto del vector de coordenadas  $(x, y, z)$  que localiza a la esquina con el vector  $u$ . Las distancias son

$$\omega_1 = b(l_1 - l_2 - l_3) \quad 0 \leq \omega \leq \omega_1$$

$$\omega_2 = b(l_1 - l_2 + l_3) \quad \omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$$

$$\omega_3 = b(l_1 + l_2 - l_3) \quad \omega_2 \leq \omega \leq \omega_3$$

$$\omega_4 = b(l_1 + l_2 + l_3) \quad \omega_3 \leq \omega \leq \omega_4$$

Las secciones rectas se calculan barriendo un plano sobre la mitad del cubo. Las secciones que se forman son las siguientes:

Para  $0 \leq \omega \leq \omega_1$

$l_1 \geq l_2 + l_3$  entonces  $S(\omega) = 4b^2/l_1$ , en este caso  $S(\omega)$  es un paralelogramo.

$l_1 < l_2 + l_3$ ,  $S(\omega) = \left[ \frac{1}{l_1 l_2 l_3} \right] [ 2b^2 (l_1 l_2 + l_2 l_3 + l_3 l_1)^2 - (\omega^2 + b^2) ]$  define un hexágono.

Para  $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$

la forma de sección transversal es un pentágono

$$S(\omega) = \left[ 1/l_1 l_2 l_3 \right] [ 2b^2 (3l_2 l_3 + l_1 l_2 + l_3 l_1) - b\omega(-l_1 + l_2 + l_3) - 1/2 (\omega^2 + b^2) ]$$

Para  $\omega_2 \leq \omega \leq \omega_3$ , la forma de sección transversal es un cuadrángulo

$$S(\omega) = \left[ 2/l_1 l_2 l_3 \right] [ b^2 l_3 (l_1 + l_2) - b\omega l_3 ]$$

finalmente para  $\omega_3 \leq \omega \leq \omega_4$ , el área transversal es un triángulo

$$S(\omega) = \left[ 1/l_1 l_2 l_3 \right] [ b(l_1 + l_2 + l_3) - \omega ]^2$$

La variación de la frecuencia  $\nu_{0j}(q_c)$  por extrapolación está dada como

$$\nu = \nu_{0j}(q_c) \pm \omega \left| \text{grad}_q \nu_j \right|_{q=q_c} \quad (17)$$

$$\text{donde} \quad 0 \leq \omega \leq \omega_4 \quad (18)$$

Para construir  $g(\nu)$  definimos una función  $g(j, q_c, \nu)$  que es la función de distribución de frecuencias obtenidas de  $\nu_{oj}(q_c)$  extrapolando a través del cubo centrado en  $q_c$ . Suponiendo que la densidad de frecuencias en un espacio recíproco es una constante

$$g(j, q_c; \nu) d\nu = C \omega_{q_c} S(\omega) d\omega \quad (19)$$

esto para  $\nu_{oj} - \omega_4 |\text{grad } \nu_j| q_c < \nu < \nu_{oj} + \omega_4 |\text{grad } \nu_j| q_c$

$$g(j, q_c; \nu) d\nu = 0 \quad \text{en otro sitio} \quad (20)$$

donde  $\nu$  y  $\omega$  están ligadas por la ecuación V.18.  $\omega_{q_c}$  es un factor de peso asociado con la simetría de  $q_c$  y  $C$  es un número arbitrario constante a través de la zona de Brillouin.

La función  $g(\nu)$  completa está dada por

$$g(\nu) = \sum_{j>q_c} g(j, q_c, \nu) \quad (21)$$

En la práctica todo el intervalo de frecuencias es dividido en partes muy pequeñas pero finitas ( $\nu, \nu + d\nu$ ), así  $g(\nu)$  es un histograma que tiene un número muy grande de canales. Este método aumenta considerablemente el tamaño de la muestra y mejora la resolución en los detalles finos del espectro.

En la distribución de frecuencia  $g(\nu)$  para aluminio se observan dos máximos, en tanto que para los metales sodio, y rubidio se presentan tres picos, cuyo pico más alto y estrecho ocurre a altas frecuencias [29].

## CAPITULO VI

### RESISTIVIDAD ELECTRICA

La resistividad eléctrica es un fenómeno relacionado con las desviaciones en la periodicidad del potencial en el cual los electrones se mueven. En nuestro modelo de gelatina, los electrones de conducción son dispersados inelásticamente por las vibraciones de la red, transmitiendo parte de su energía cinética a los movimientos periódicos que se realizan en el sólido. La dispersión inelástica de un electrón de conducción por las oscilaciones de la red es un proceso muy similar a la dispersión inelástica de neutrones lentos por un metal. El efecto más común de esta interacción electrón-fonón es la dependencia con la temperatura de la resistividad eléctrica.

Para un gran número de metales, a bajas temperaturas la resistividad es proporcional a  $T^5$  y por encima de la temperatura de Debye la resistividad se incrementa linealmente con la temperatura.

### INTERACCION ELECTRON - FONON

En el proceso de interacción electrón-fonón, el elemento de la matriz para la transición desde un estado  $k$  a un estado  $k'$  puede ser escrita como

$$M_{kk'} = i \sum_a \nabla_a(K) (K \cdot U_a) \quad (1)$$

donde  $K = k' - k$ ,  $U_a$  es la amplitud del vector de onda  $q$  de la vibración de la red y  $\nabla_a(K)$  es el elemento de matriz del potencial de un átomo individual o ión para esta transición. Tomando los cuadrados de los módulos de  $M_{kk'}$  y

calculando la probabilidad de dispersión por tradicional teoría de perturbaciones, cada átomo de la red se comportaría como si tuviera una sección diferencial promedio de dispersión

$$\bar{\sigma}(K) = \sigma_a(K) N |K \cdot U_q|^2 \quad (2)$$

donde  $\sigma_a(K)$  es la sección diferencial de un átomo aislado. El factor  $|K \cdot U_q|^2$  es el desplazamiento cuadrático medio de un ión en la red, expresado como una fracción del espaciamento entre los iones.  $N |K \cdot U_q|^2$  es una aproximación al cuadrado del factor de estructura, el cual, a su vez, es proporcional a la transformada de Fourier  $S(K)$  de la función de correlación de las posiciones atómicas; entonces la sección diferencial puede reescribirse como

$$\bar{\sigma}(K) = \sigma_a(K) S(K) \quad (3)$$

Así para el cálculo de la resistividad eléctrica, es necesario considerar el factor de estructura y la contribución de las frecuencias de la red. También es necesario tomar en cuenta el cambio de energía del electrón cuando es dispersado. El problema de la interacción electrón-fonón se reduce principalmente al cálculo de  $\bar{\sigma}_a(K)$ . Bajo la influencia de un potencial débil  $V(r)$  empleando mecánica elemental y en la aproximación de Born tenemos que la sección diferencial por unidad de ángulo sólido es

$$\frac{d\sigma_a}{d\Omega} = \left[ \frac{m}{2\pi^2 N} \right]^2 |V_a(K')|^2 \quad (4)$$

En esta fórmula

$$V_a(K) = N \int V_a(r) e^{-ik \cdot r} dr \quad (5)$$

esto constituye la transformada de Fourier del potencial del ión, normalizada a una celda unitaria del cristal.

## VI.II ECUACION DE BOLTZMANN Y COEFICIENTES DE TRANSPORTE

La ecuación de transporte de Boltzmann nos permite simplificar el estudio de sistemas fuera de equilibrio.

Consideremos a la concentración local de portadores  $f_k(r)$  en el estado  $k$ , en la vecindad de un punto  $r$  en el espacio. Al variar esta cantidad  $f_k(r)$  con el tiempo, podemos determinar [34] la razón del cambio de la distribución de los portadores debido al efecto de la dispersión. Para el caso de dispersión inelástica la razón de cambio de  $f_k$  es

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{disp} = \int \left\{ f_{k'} (1-f_k) - f_k (1-f_{k'}) \right\} Q(k, k') dk' \quad (6)$$

El proceso de dispersión desde  $k$  hasta  $k'$  disminuye a  $f_k$ . La probabilidad de este proceso depende del número de portadores de carga en el estado  $k$  y el número de vacancias disponibles  $(1 - f_k)$  en el estado final. Hay también procesos inversos, desde  $k'$  a  $k$ , que incrementan  $f_k$  y que son pesados con  $f_{k'}(1-f_k)$ . Para cada valor de  $k$  y  $k'$  existe, por otro lado una probabilidad de transición  $Q(k, k')$  que mide la razón de transición desde un estado  $k$  ocupado a un estado  $k'$  vacío.

Si consideramos [34], además, la razón de cambio de distribución de portadores debida a la difusión

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{dif} = -v_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial r} \quad (7)$$

y la debida a la presencia de un campo externo

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{\text{camp}} = -\frac{e}{\hbar} \left[ E + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \wedge \mathbf{H} \right] \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}} \quad (8)$$

La ecuación de Boltzmann puede escribirse como

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{\text{disp}} + \left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{\text{dif}} + \left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{\text{camp}} = 0 \quad (9)$$

y nos dice que en cada punto y para cada valor de  $\mathbf{k}$ , la razón de cambio neta de  $f_k$  es nula en régimen estacionario. En las ecuaciones VI.7 y VI.8  $\mathbf{v}_k$  es la velocidad de un portador en el estado  $\mathbf{k}$  y  $\partial/\partial \mathbf{k}$  es el gradiente en el espacio  $\mathbf{k}$ .

Si suponemos que la distribución de estados es uniforme y que no se aleja mucho de la de equilibrio  $f_k^0$ , podemos escribir

$$g_k = f_k - f_k^0 \quad (10)$$

donde

$$f_k^0 = \frac{1}{\exp \left\{ \frac{\epsilon_k - \xi}{KT} \right\} + 1} = f^0(\epsilon_k) \quad (11)$$

aquí  $\epsilon_k$  es la energía del estado  $\mathbf{k}$ ,  $\xi$  es la energía en el estado de equilibrio,  $K$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

De las ecuaciones VI.6, VI.7, VI.8 y VI.10 podemos reescribir la ecuación de Boltzmann como

$$\left. \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{\text{disp}} = -\mathbf{v}_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{\hbar} \left[ E + \frac{1}{c} \mathbf{v}_k \wedge \mathbf{H} \right] \cdot \frac{\partial f_k}{\partial \mathbf{k}} \quad (12)$$

esto es

$$\left. - \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{\text{disp}} = -v_k \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial t} \nabla t - \frac{e}{\hbar} \left[ E + \frac{1}{c} v_k \wedge H \right] \cdot \frac{\partial f_k^0}{\partial k} \\
 - v_k \cdot \frac{\partial g_k}{\partial r} + \frac{e}{\hbar} \left[ E + \frac{1}{c} v_k \wedge H \right] \cdot \frac{\partial g_k}{\partial k} \quad (13)$$

Empleando la ec. VI.11 y el principio cinemático que afirma que la velocidad  $v_k$  de un electrón en el estado  $k$  es el gradiente de  $\varepsilon(k)$  en el espacio  $k$ , obtenemos la ecuación de Boltzmann en su forma lineal

$$\left. - \frac{\partial f_k}{\partial t} \right]_{\text{disp}} = -v_k \cdot \frac{\partial g_k}{\partial r} - \frac{e}{\hbar c} \left[ v_k \wedge H \right] \cdot \frac{\partial g_k}{\partial k} \quad (14) \\
 - \left[ \frac{\partial f_k^0}{\partial \varepsilon} \right] v_k \cdot \left\{ \frac{-\varepsilon(k) - \zeta}{T} \nabla T + e \left[ E - \frac{1}{e} \nabla \zeta \right] \right\}$$

La ecuación de Boltzmann, según un tratamiento variacional [35], se puede expresar en términos de operador  $X_k$  como

$$X_k = \frac{\partial f_k^0}{\partial E_k} \left[ v_k \cdot E e \right]$$

esto es

$$X_k = - \sum_{k'} P(k, k') [\psi_k - \psi_{k'}] \quad (15)$$

donde P es un operador de colisión,  $\psi_k$  es la función de onda de un portador de carga en el estado k. La desviación ( desde la posición de equilibrio ) de la función  $\psi_k$  puede ser pensada en términos de los cambios de energía que experimentan partículas individuales al aplicar el campo

$$f_k \simeq f_k^o + \frac{\partial f_k^o}{\partial E_k} \psi_k \quad (16)$$

$$\simeq f^o ( E_k + \psi_k )$$

Para el caso de la interacción electrón-fonón, el operador de colisión puede escribirse como

$$P(k, k') = \frac{2\pi}{K_B T} \sum_{\lambda} | g_{\lambda}(k, k') |^2 \frac{f_k^o f_{k'}^o}{\left| e^{-E_k/K_B T} - e^{-E_{k'}/K_B T} \right|} \cdot \left[ \delta(E_k - E_{k'} - \omega_{q\lambda}) + \delta(E_k - E_{k'} + \omega_{q\lambda}) \right] \quad (17)$$

El elemento de matriz  $g_{\lambda}(k, k')$  para la dispersión de un electrón desde k hasta k', por medio de la emisión o absorción de un fonón con vector de onda q, polarización  $\epsilon_{q\lambda}$  y energía  $\omega_{q\lambda}$  es

$$| g_{\lambda}(k, k') |^2 = ( /MN\omega_{q\lambda} ) | m_{\lambda}(k, k') |^2 \quad (18)$$

donde  $m_{\lambda}(k, k')$  es el elemento de matriz reducido

$$m_{\lambda}(k, k') = \langle k | \epsilon_{q\lambda} \cdot \nabla V | k' \rangle \quad (19)$$

N es la densidad de celdas unitarias y M es la masa del ión.

Regresando a la ecuación VI.15, observamos que puede

reescribirse como

$$\chi_k = H \Psi \quad (20)$$

donde H es un operador integral simétrico y real. De manera similar, la conductividad eléctrica la podemos escribir como

$$\sigma = \sum_k e v_k \cdot E \frac{\partial f_k^o}{\partial E_k} \Psi_k \quad (21)$$

que en términos de la ec. VI.20 toma la forma

$$\sigma = \sum_k \Psi_k \chi_k = (\Psi, \chi) \quad (22)$$

Sea  $\Psi_t$  una función de prueba razonablemente bien comportada, entonces, de la desigualdad de Schwarz tenemos

$$(\Psi_t, H\Psi_t) (\Psi, H\Psi) \geq (\Psi_t, H\Psi)^2 \quad (23)$$

De la aplicación de VI.20 y VI.22 a VI.23, tomando el límite superior, obtenemos para la resistividad eléctrica

$$\rho(T) = \frac{(\Psi_t, H\Psi_t)}{(\Psi_t, \chi)^2} \quad (24)$$

la función de prueba estándar es

$$\psi_o(k) = v_k \cdot E \quad (25)$$

donde solamente la dependencia angular de  $v_k$  sobre la superficie de Fermi es considerada. Cada suma sobre k puede ser escrita como un producto de una integral sobre  $E(k)$  y una sobre la superficie de Fermi  $S_k$ . Entonces de la ecuación VI.24 tenemos

$$\rho(T) = \frac{\pi}{6} \left[ \frac{1}{4\pi^3} \right]^2 \int \frac{dS_k}{|v_k|} \frac{dS_{k'}}{|v_{k'}|} \left[ |v_k - v_{k'}|^2 \right. \\ \left. \cdot \sum |g_\lambda(k, k')|^2 f \left( \omega_{q\lambda} / K_B T \right) \right] / (\Psi_t, X)^2 \quad (26)$$

En esta ecuación,  $f \left( \omega / K_B T \right)$  resulta de la integral sobre la energía y está dada por

$$f(X) = \frac{X}{\left[ e^X - 1 \right] \left[ 1 - e^{-X} \right]} \quad (27)$$

Reescribiendo la ecuación VI.26 en términos del factor de forma del pseudopotencial y de la transformada de Fourier del factor de estructura [31]

$$\rho(T) = C \int_{2k_f} q^3 dq |W(q)|^2 \int d\omega S'(q, \omega) \frac{\beta\omega}{e^{\beta\omega} - 1} \quad (28)$$

donde  $C$  es una constante,  $W(q)$  es el factor de forma del pseudopotencial y  $S'(q, \omega)$  es la transformada de Fourier del factor de estructura,  $\beta$  es igual a  $1/K_B T$ . La integral es extendida sobre una esfera de radio  $2K_F$  ( $K_F$  es el momento de Fermi). En nuestro cálculo, asumimos que la dispersión del electrón por el pseudopotencial en la superficie de Fermi (FS) depende solamente del momento transferido  $q$ . Además, la superficie de Fermi es considerada esférica, de manera que, las dos integrales de superficie que describen transiciones desde un estado inicial a un estado final sobre la superficie de Fermi puedan ser convertidas a una integral tridimensional sobre  $q$ . El factor de estructura  $S(q, \omega)$ , el cual describe la dinámica del

ion en el sistema, puede escribirse como

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \left\langle \sum_{l, l'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l(t)} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{l'}(0)} \right\rangle_T \quad (29)$$

donde los paréntesis indican un promedio térmico.  $\mathbf{R}_l(t)$  es la posición instantánea del  $l$ 'ésimo ion al tiempo  $t$  y la suma se extiende sobre todos los iones. El factor de estructura así definido provee una medida directa de las fluctuaciones de la ecuación VI.29, la cual podemos reescribir como (Apéndice A )

$$S(\mathbf{q}; \omega) = \frac{\rho N}{M} \sum_{\lambda} \frac{|\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{q}; \lambda)|^2}{\omega(\mathbf{q}; \lambda)} \cdot \left\{ \frac{\delta(\omega + \omega(\mathbf{q}; \lambda))}{e^{\beta\omega(\mathbf{q}; \lambda)} - 1} + \frac{\delta(\omega - \omega(\mathbf{q}; \lambda))}{1 - e^{-\beta\omega(\mathbf{q}; \lambda)}} \right\} \quad (30)$$

De aquí es fácil verificar que

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S'(\mathbf{q}; \omega) \frac{\beta\omega}{e^{\beta\omega} - 1} = \frac{2\rho N}{M} \sum_{\lambda} \frac{|\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{q}; \lambda)|^2}{\left[ e^{\beta\omega(\mathbf{q}; \lambda)} - 1 \right] \left[ 1 - e^{-\beta\omega(\mathbf{q}; \lambda)} \right]} \quad (31)$$

Sustituyendo VI.31 en la ecuación VI.28, obtenemos para la resistividad eléctrica

$$\rho(T) = C' \sum_{2k_F} \int \mathbf{q} d^3q |W(\mathbf{q})|^2 \cdot \frac{|\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{q}; \lambda)|^2 / K T}{\left[ e^{\beta\omega(\mathbf{q}; \lambda)} - 1 \right] \left[ 1 - e^{-\beta\omega(\mathbf{q}; \lambda)} \right]} \quad (32)$$

donde la constante  $C'$  esta dada como

$$C' = \frac{3 \Omega^0}{Me^2 16 v_F^2} \frac{1}{K_F^4}$$

en esta expresión  $\Omega^0$  es el volumen por ion,  $v_F = K_F/m$  es la velocidad de Fermi y  $e$  es la carga del electrón. Introduciendo integraciones sobre todas las frecuencias fonónicas  $\omega$ , podemos reescribir VI.32 como

$$\rho(T) = C' \int_0^{\infty} d\omega \sum_{\lambda} \int_{2K_F} q d^3q \quad (33)$$

$$\cdot \frac{|W(q)|^2 |\beta| q \cdot \epsilon(q;\lambda)|^2 \delta(\omega - \omega(q;\lambda))}{\left[ e^{\beta\omega(q;\lambda)} - 1 \right] \left[ 1 - e^{-\beta\omega(q;\lambda)} \right]}$$

Sin embargo, usando el hecho de que la función  $\delta(\omega)$  solamente opera cuando  $\omega = \omega(q;\lambda)$ , podemos reescribir la ecuación VI.33 como

$$\rho(T) = C' \int_0^{\infty} \frac{\beta d\omega}{\left[ e^{\beta\omega(q;\lambda)} - 1 \right] \left[ 1 - e^{-\beta\omega(q;\lambda)} \right]} \quad (34)$$

$$\cdot \sum_{\langle 2K_F} \int q d^3q |W(q)|^2 |q \cdot \epsilon(q;\lambda)|^2 \delta[\omega - \omega(q;\lambda)]$$

lo cual puede reducirse a

$$\rho(T) = \beta C' \int_0^{\infty} \frac{d\omega \bar{\alpha}^{-2} F(\omega)}{\left[ e^{\beta\omega(q;\lambda)} - 1 \right] \left[ 1 - e^{-\beta\omega(q;\lambda)} \right]} \quad (35)$$

donde estamos definiendo la distribución de frecuencias de transporte  $\bar{\alpha}^{-2} F(\omega)$  como

$$\bar{\alpha}^2 F(\omega) = 1/N \sum_{\langle 2K_F \rangle} \int d^3q |W(q)|^2 |q \cdot \epsilon(q; \lambda)|^2 \delta[\omega - \omega(q; \lambda)] \quad (36)$$

aquí  $N = 1/\Omega^0$  y  $C$  es una modificación obvia de  $C'$ . La función  $\bar{\alpha}^2 F(\omega)$  contiene toda la información a cerca de los fonones, los electrones y la interacción electrón-fonón. Como se ilustra en la ecuación [36], para calcular  $\bar{\alpha}^2 F(\omega)$  se requieren las frecuencias fonónicas y los vectores de polarización, así como el factor de forma del pseudopotencial electrón-ion.

Esta formulación ha sido recientemente desarrollada por Dynes y Carbotte [31] en líquidos y extendido a sólidos. El factor de estructura lo derivaron del sistema de fuerzas Born-Von Kármán. La interacción electrón-ion es tratada en teoría de pseudopotenciales y usan el factor de estructura de Heine-Abarenkov.

Schneider y Stoll [32] han también reportado cálculos de  $\rho(T)$  para Sodio y Aluminio con formulaciones similares.

Hayman y Carbotte [33] calcularon las resistividades eléctricas ideales a presión y volumen constante de algunos metales alcalinos, la información acerca de los fonones la obtuvieron del análisis de constantes de fuerza a una temperatura particular, obtenida de dispersión inelástica de neutrones, pero ellos calculan los cambios en las frecuencias fonónicas mediante un reescalamiento del parámetro de Gruneisen. Sus cálculos están formulados en términos de las distribuciones de frecuencia de transporte  $\bar{\alpha}^2 F(\omega)$  y  $\bar{\beta}^2 F(\omega)$  que permiten tratar de manera simple los efectos de volumen y temperatura.

Nosotros, en este trabajo, hemos también empleado la fórmula de Ziman ( ec.VI.32 ) para el cálculo de la resistividad eléctrica, pero a diferencia de los trabajos anteriores, hemos calculado el factor de forma del pseudopotencial y la función de distribución de transporte de primeros principios. También hemos considerado el efecto de expansión de la red por cambios en la temperatura a presión constante, de primeros principios.

## CAPITULO VII

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se han calculado los valores de las resistividades eléctricas de aluminio, sodio y rubidio considerando los efectos de expansión térmica en la red. Para ello fué necesario expresar el parámetro  $r_s$ , el radio promedio de un electrón de conducción, como una función de la temperatura. Ya que  $V = 4/3 \pi r_s^3$

$$r_s(T) = \left[ \frac{3V(T)}{4\pi} \right]^{1/3} \quad (1)$$

Para expresar el volumen como función de la temperatura, empleamos el coeficiente de expansión volumétrica

$$\beta(T) = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V(T)}{\partial T} \quad (2)$$

en donde, al despejar  $V(T)$ , obtenemos

$$V(T) = V_0 \left[ 1 + \int_{T_0}^T \beta(T) dT \right] \quad (3)$$

Los valores para  $\beta(T)$  fueron tomados de T.Soma, H.M Kagaya and Y.Kimura [36] para sodio y rubidio y de T.Soma, S. Nehashi and H.M. Kagaya [37] para aluminio.

La integral numérica de la ecuación VII.3 la resolvimos empleando el algoritmo de Simpson, el cual aproxima la integral definida de la función  $\beta(T)$  sobre el intervalo  $[T_0, T]$  por polinomios de Lagrange de segundo orden. El intervalo  $[T_0, T]$  fué dividido en  $N$  subintervalos de igual longitud.

$V_0$  fué calculado en cada elemento a partir del valor del parámetro de la red  $a_0$  a temperatura a 0K. Para una estructura reticular FCC ( Apéndice B ),  $r_{s0}$  se puede expresar como

$$r_{so} = \left[ -\frac{3}{16\pi} \right]^{1/3} \frac{a_0}{z^{1/3}} \quad (4)$$

mientras que para una estructura reticular BCC ( Na y Rb )

$$r_{so} = \left[ -\frac{3}{8\pi} \right]^{1/3} \frac{a_0}{z^{1/3}} \quad (5)$$

La tabla VII.1 muestra los parámetros de la red a 0°K y los consiguientes valores del volumen.

Tabla VII.1. Parámetros de la red a 0 K

METAL	$a_0$ ( u. at.)	$r_{so}$ ( u. at.)	$V_0$ ( u. at.**3 )
aluminio	7.617192	2.06404	36.83456
sodio	7.987196	3.93282	254.80081
rubidio	10.555067	5.19702	587.96703

En la tabla VII.2 se muestran los valores de  $r_s$  como función de la temperatura  $r_s(T)$ , calculados en el presente trabajo para los metales considerados

Tabla VII.2.  $r_s$  como función de la temperatura para aluminio, sodio y rubidio.

METAL	TEMPERATURA ( K )	$r_s$ ( u. at )
aluminio	0	2.06406
	100	2.06515
	140	2.06633
	170	2.06700
	200	2.06800
	220	2.06900
	245	2.07000

Continuación de la tabla VII.2

METAL	TEMPERATURA ( K )	$r_s$ ( u. at )
sodio	0	3.93282
	50	3.93529
	90	3.94573
	140	3.95653
	200	3.97074
	240	3.98059
	300	3.99585

METAL	TEMPERATURA ( K )	$r_s$ ( u. at. )
rubidio	0	5.19702
	50	5.20801
	90	5.22236
	140	5.24154
	200	5.26534
	240	5.28165
	300	5.30733

Con estos cálculos preliminares para  $r_s(T)$ , procedimos entonces a calcular las densidades electrónicas  $\delta n(r)$ , sus transformadas de Fourier  $\delta n(q)$ , potenciales interiónicos  $V(r)$ , curvas de dispersión de fonones  $\omega(q)$ , espectros fonónicos  $g(\omega)$  y finalmente, las resistividades eléctricas. Todo esto empleando un pseudopotencial de primeros principios.

En los cálculos de las densidades electrónicas, para aluminio, consideramos 1350 puntos, interacciones entre las primeras 15

capas de vecinos y una separación entre puntos de 0.01, en tanto que para sodio y rubidio, empleamos 1500 puntos, interacciones entre las 15 primeras capas de vecinos también, pero la separación entre puntos fué de 0.015.

En el cálculo de las transformadas de Fourier, para aluminio y sodio utilizamos un paso de 0.05, en tanto que para rubidio de 0.075.

Las tablas VII.3, VII.4 y VII.5 muestran los valores para las resistividades eléctricas calculadas en este trabajo y las experimentales, para aluminio, sodio y rubidio respectivamente.

Tabla VII.3. Resistividades eléctricas calculadas y experimentales para aluminio.

TEMPERATURA ( K )	$\rho(T)$ ( $\Omega\text{-cm} * 10^{-6}$ )	$\rho(T)_{\text{EXP}}$ ( $\Omega\text{-cm} * 10^{-6}$ )
0	$0.2740 * 10^{-12}$	0.0
100	0.4103	0.4400
140	0.7073	(50K) 1.0030
170	0.9257	
200	1.1450	1.5840
220	1.2920	
245	1.4680	(250K) 2.1550

Los valores experimentales fueron tomados de P.D. Desai, H.M. James y C.Y. Ho [38]. Existe un grán número de valores experimentales para la resistividad eléctrica, con diferentes rangos de incertidumbre, por lo que los datos que aquí mostramos son los más recomendados para aluminio con pureza del 99.99 % e incluyen correcciones por expansión térmica.

Las resistividades eléctricas calculadas y experimentales para aluminio, se muestran en la gráfica de la figura VII.1, en la cual observamos que, aún por debajo de la temperatura de Debye (394K), hay contribuciones anarmónica que producen que las resistividades calculadas estén por debajo de las

experimentales, sin embargo, en el intervalo de 0K a 100K la correspondencia entre los resultados experimentales con los calculados es bastante bueno, pues ahí el error porcentual es tan sólo del 1 %, mejorando los resultados reportados por Dynes y Carbotte [31] para el mismo mismo intervalo de temperaturas.

Tabla VII.4. Resistividades eléctricas para sodio.

TEMPERATURA ( K )	$\rho(T)$ ( $\Omega\text{-cm} \times 10^{-6}$ )	$\rho(T)$ <sub>EXP</sub> ( $\Omega\text{-cm} \times 10^{-6}$ )
0	$0.1958 \times 10^{-19}$	0.0
50	0.4066	0.3169
90	1.0570	0.9751
140	1.8640	1.8235
200	2.8550	2.8742
240	3.5370	3.6261
300	4.6220	(295K) 4.7259

Los datos experimentales fueron tomados de J.S Dugdale and D.Gugan [39]. La incertidumbre en estos valores es de  $\pm 0.0003$  en todas las temperaturas.,

En la figura VII.2 se muestra una gráfica de las resistividades eléctricas calculadas y experimentales para sodio. En el intervalo de la temperatura de Debye (156 K) observamos un error porcentual de un 2 %. A bajas tempearturas las resistividades calculadas están ligeramente por arriba de las experimentales, mientras que a altas temperaturas (300K) están por abajo con un error porcentual del 3 % .Estos resultados para para sodio (así como para aluminio y rubidio) se pueden mejorar aún más, introduciendo una correccion de vértice no local para la interacción electrón-electrón.

Tabla VII.5. Resistividades eléctricas para rubidio.

TEMPERATURA ( K )	$\rho(T)$ ( $\Omega\text{-cm} \times 10^{-6}$ )	$\rho(T)_{\text{EXP}}$ ( $\Omega\text{-cm} \times 10^{-6}$ )
0	$0.9331 \times 10^{-12}$	0.0
50	1.095	1.525
90	2.244	2.871
140	3.575	4.508
200	5.167	6.560
240	6.211	(290k) 7.682

Los resultados experimentales fueron tomados de J.S. Dugdale y Phillips [40]. La incertidumbre en todas las temperaturas es de  $\pm 0.002$ .

La figura VII.3 muestra una gráfica de las resistividades eléctricas para rubidio, las calculadas en este trabajo y las experimentales. En la temperatura de Debye (55.6K) observamos un error porcentual del 28 % , a temperaturas mayores el error porcentual disminuye ( 19 % ). La causa de esta mayor diferencia porcentual en rubidio, respecto a la observada en aluminio y sodio, es que en los cálculos numéricos para este elemento, no se logró una muy buena convergencia de las sumas de Friedel en el cálculo de las densidades electrónicas (sección III.1) al respecto, se ha observado que un error del 0.1 % en  $\delta n(r)$  puede causar un error del 1 % en el cálculo del potencial interiónico.

Por ello, es de esperarse que, logrando una mejor convergencia en las sumas de Friedel, las resistividades eléctricas mejorarán para este metal. No obstante, los resultados para rubidio mejoran aquellos reportados por B. Hayman [33] utilizando el factor de forma de Heine y Abarenkov.

Los resultados obtenidos para las resistividades eléctricas de aluminio, sodio y rubidio, muestran la bondad y ventaja de la utilización de pseudopotenciales de primeros principios frente a pseudopotenciales fenomenológicos [32,33].

Con los pseudopotenciales de primeros principios, que dependen a lo más de constantes fundamentales, podemos predecir diferentes propiedades termodinámicas de sólidos con gran exactitud, mientras que con los fenomenológicos, caracterizados por la selección de una forma funcional con un cierto número de parámetros libres, se puede ajustar alguna propiedad exactamente mediante la variación de los parámetros fenomenológicos, pero no necesariamente se pueden predecir algunas otras propiedades empleando los mismos parámetros.

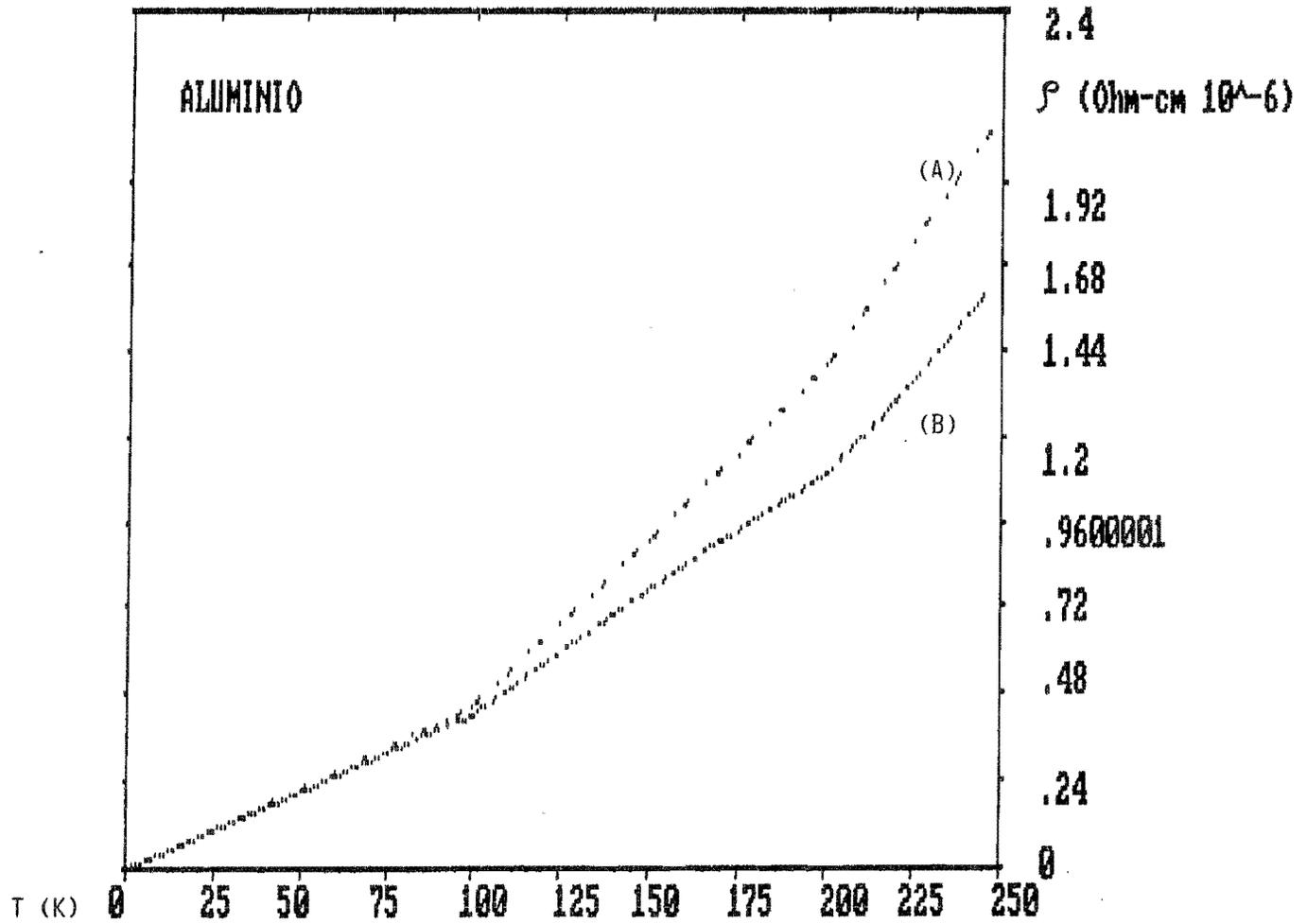


FIGURA VII.1. Resistividades eléctricas para Aluminio.

La curva A muestra los valores experimentales y la B los calculados

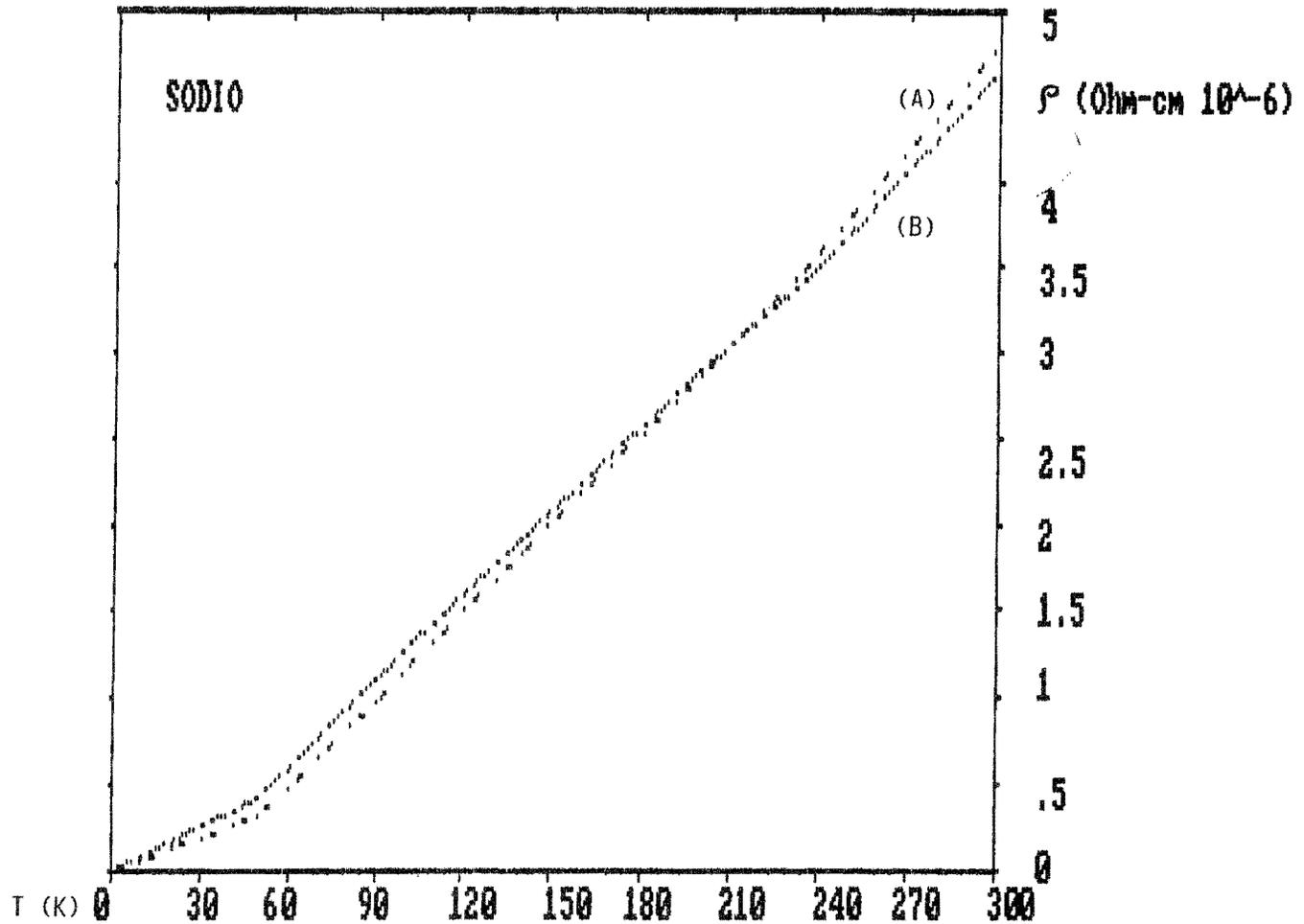


FIGURA VII.2. Resistividades eléctricas para Sodio  
La curva A muestra los valores experimentales y la B los calculados

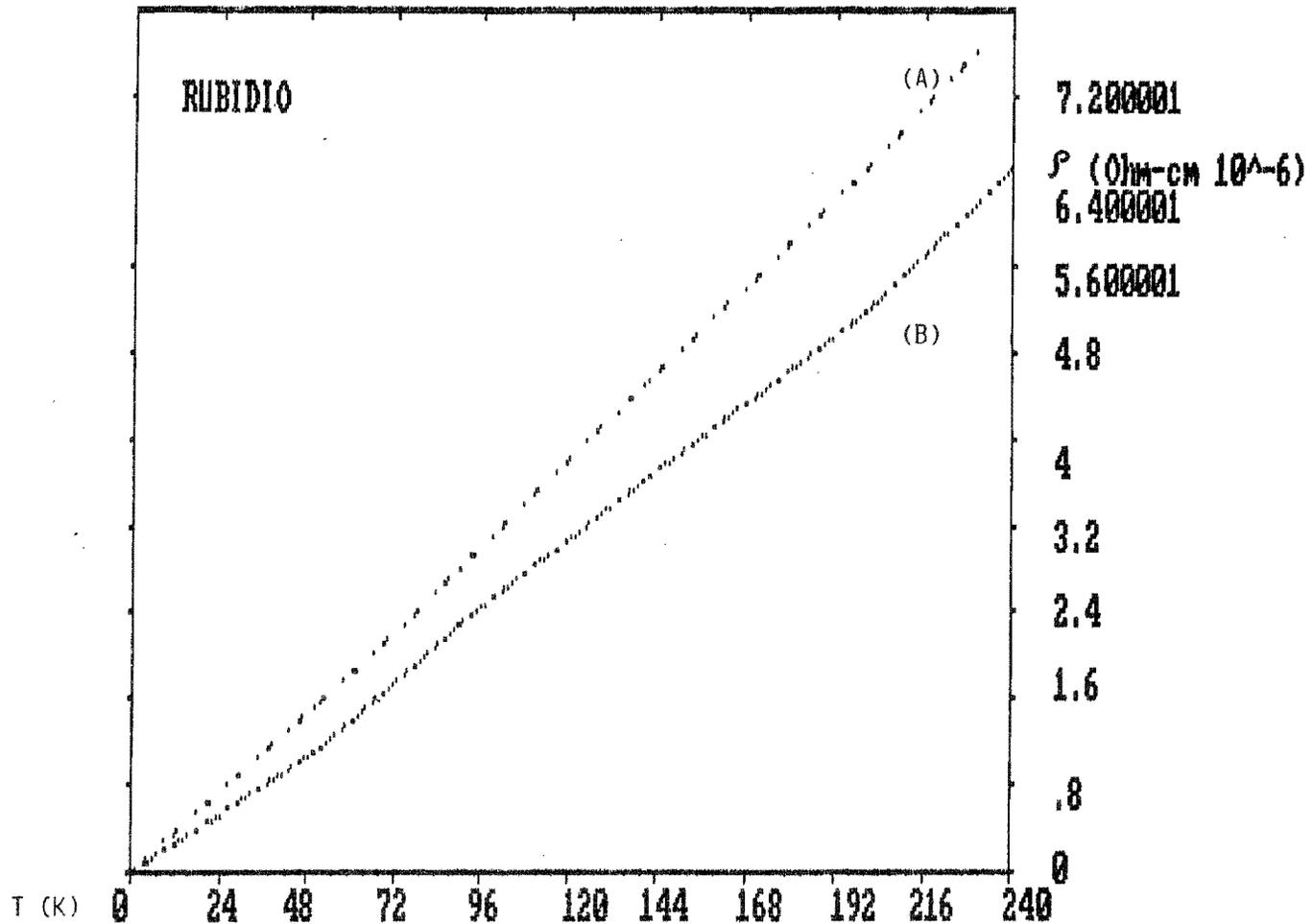


FIGURA VII.3. Resistividades eléctricas para Rubidio.  
La curva A muestra los valores experimentales y la B los calculados

APENDICE A

Escribiendo la posición del ion  $R_l(t)$  igual a su valor de equilibrio  $R_l(0)$  más el desplazamiento desde la posición de equilibrio  $u_l(t)$  e ignorando la contribución de Bragg, el factor de estructura  $S'(q;\omega)$  puede ser escrito como

$$S'(q;\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \cdot \sum_l \langle e^{-iq \cdot R_l(0)} (-i)q \cdot u_l(t) e^{iq \cdot R_l(0)} (i)q \cdot u_l(0) \rangle \quad (A.1)$$

donde los términos lineales en las  $u$ s no aparecen porque son proporcionales a los operadores de creación y de aniquilación de fonones

$$u_l(t) = \frac{1}{\sqrt{MN}} \sum_{\lambda, k} \epsilon(k;\lambda) e^{ik \cdot R_l(0)} \sqrt{\frac{1}{2\omega(k;\lambda)}} \cdot \left[ a_{-k\lambda}^+(t) + a_{k\lambda}(t) \right] \quad (A.2)$$

Aquí  $M$  es la masa del ion,  $N$  es el número de iones por unidad de volumen y  $\lambda$  es un índice. La suma sobre  $k$  se extiende sobre la primera zona de Brillouin (FBZ). El operador  $a_k^+$  crea un fonón de frecuencia  $\omega(k;\lambda)$  y polarización  $\epsilon(k;\lambda)$ . Entonces

$$\sum_l e^{-iq \cdot R_l(0)} (-i)q \cdot u_l(t) = \sum_{\lambda} \sqrt{\frac{N}{2M\omega(q;\lambda)}} \cdot \left[ -iq \cdot \epsilon(q;\lambda) \right] \left[ a_{-q\lambda}^+(t) + a_{q\lambda}(t) \right] \quad (A.3)$$

En la aproximación armónica, la dependencia de los operadores  $\alpha$ 's con el tiempo es exponencial, esto es

$$\alpha_{q\lambda}^+(t) = e^{i\omega(q;\lambda)t} \alpha_{q\lambda}^+(0) \quad (A.4)$$

Haciendo uso de esta relación y sustituyendo la ecuación (A.3) en la ecuación (A.1)

$$S'(q;\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \sum_{\lambda} \frac{N}{2M\omega(q;\lambda)} |q \cdot \epsilon(q;\lambda)|^2 \cdot \left[ e^{i\omega q;\lambda t} \langle \alpha_{-q\lambda}^+(0) \alpha_{-q\lambda}(0) \rangle_{\mathcal{T}} + e^{-i\omega q;\lambda t} \langle \alpha_{q\lambda}(0) \alpha_{q\lambda}^+(0) \rangle_{\mathcal{T}} \right] \quad (A.5)$$

En el ensamble grán canónico

$$\langle \alpha_{q\lambda}^+ \alpha_{q\lambda} \rangle_{\mathcal{T}} = n \left[ \omega(q;\lambda) \right] = \frac{1}{e^{\beta\omega(q;\lambda)} - 1} \quad (A.6)$$

entonces

$$S'(q;\omega) = \sum_{\lambda} \frac{2\pi N}{2M\omega(q;\lambda)} |q \cdot \epsilon(q;\lambda)|^2 \cdot \left[ \delta \left[ \omega + \omega(q;\lambda) \right] n \left[ \omega(q;\lambda) \right] + \delta \left[ \omega - \omega(q;\lambda) \right] \left[ 1 + n \left( \omega(q;\lambda) \right) \right] \right] \quad (A.7)$$

Así, el factor de estructura  $S'(q;\omega)$ , puede ser escrito como

$$S(q;\omega) = \frac{\pi N}{M} \sum_{\lambda} \frac{|q \cdot \epsilon(q;\lambda)|^2}{\omega(q;\lambda)} \cdot \left\{ \frac{\delta(\omega + \omega(q;\lambda))}{e^{\beta\omega(q;\lambda)} - 1} + \frac{\delta(\omega - \omega(q;\lambda))}{1 - e^{-\beta\omega(q;\lambda)}} \right\} \quad (A.8)$$

## APENDICE B

### OBTENCION DE $r_s$ A PARTIR DEL PARAMETRO DE LA RED

Ya que para una estructura reticular FCC se tienen cuatro átomos por celda unitaria, el volumen de un ion es

$$\text{Vol. ion} = \frac{\alpha^3}{4} = \frac{\text{Vol.Total}}{\text{No. Iones}} \quad (\text{B.1})$$

Por otro lado el Volumen Total es igual al volumen de un electrón por el número de electrones

$$\text{Vol.Total} = (\text{No.electrones}) (\text{Vol.electrón}) \quad (\text{B.2})$$

y el número de electrones es igual a la valencia por el número de iones

$$\text{No.Iones} = \frac{\text{No.electrones}}{Z} \quad (\text{B.3})$$

Sustituyendo las ecuaciones B.2 y B.3 en B.1

$$\frac{\alpha^3}{4} = Z (\text{Vol.electrón}) \quad (\text{B.4})$$

Ya que el Vol.electrón =  $(4/3) \pi r_s^3$ , despejando  $r_s$  de la ecuación B.4 tenemos

$$r_s = \left[ \frac{\alpha^3}{4\pi} \right]^{1/3} \frac{\alpha}{(Z)^{1/3}} \quad (\text{B.5})$$

Ya que para una estructura reticular BCC tenemos, tan sólo, dos átomos por celda unitaria primitiva, ahora el volumen de un ion será  $\alpha^3/2$ , por lo que, siguiendo un procedimiento idéntico

$$r_s = \left[ \frac{\alpha^3}{8\pi} \right]^{1/3} \frac{\alpha}{(Z)^{1/3}} \quad (\text{B.6})$$

## REFERENCIAS

- [1] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys.Rev. 136, B864 (1964)
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. 140, A1133 (1965)
- [3] Gunnarson O. y Lundquist, B.I., Phys. Rev. B 13, 4274 (1976)
- [4] Vázquez, G.J. y Magaña, L.F. Physique 46, 2197 (1985)
- [5] Manninen, M Jena, P.Nieminen, Lee J.K., Phys. Rev. B 24, 7057 (1981).
- [6] Ashcroft N.W. and Mermin N.D. Solid State Physics. Rinehart and Winston, New York 1976.
- [7] Harrison, Walter, Pseudopotentials in theory of metals. W.A. Benjamin Inc. Publishers 1966.
- [8] Manninen H., Nieminen R. and Hautajarvi P. Phys.Rev. B 12, 4012 (1975).
- [9] Morse P.M., Phys.Rev. 34, 57 (1929)
- [10] Lennard-Jones, J.E., Proc. Roy. Soc. A106, 463 (1924)
- [11] Rasolt M. and Taylor R. Phys.Rev B 11, 2717, (1975)
- [12] P. Jena, D.M. Esterling and M. Manninen J.Phys. Rev. F 14, 2017 (1984)
- [13] Dagens L. Rasolt M. and Taylor R. Phys.Rev. B 11, 2726 (1975)
- [14] L.F.Magaña and G.J.Vázquez, Phys.Rev. B 36, 4700 (1987)
- [15] W.M. Shyu, K.S. Singwi and M.P. Tosi, Phys. B 3, 237 (1971)
- [16] M. S. Duesbery and R. Taylor, Phys.Rev. B 7, 2870 (1970)
- [17] J. Lindhard, D.K. Danske Vidensk. Mat.Fys.Medd. 28, No.8
- [18] L. Hedin and B.I. Lundqvist, Sol.Stat.Phys. 4, 2064 (1971)
- [19] R. Taylor, Phys.F 8, 1699 (1978)
- [20] K.S. Singwi, A. Sjolander, M.P. Tosi and R.H. Land, Phys.Rev. B 1, 1044 (1970)
- [21] Born M. and Von Kármán T. Phys. Z 297, (1913)
- [22] E.R. Cowley and R.C. Shukla, Phys.Rev. B 9, 1261 (1974)

- [23] L.J. Raubenheimer and G. Gilat, Phys.Rev. 3, 157 (1967)
- [24] N. Boccara and G. Sarma, Physics 1, 219 (1965)
- [25] W.Jones and N.H. March, theoretical Solid State Physics, Wiley - Interscience Vol. 1 (1973)
- [26] Gilat G. and Raubenheimer L.J. Phys.Rev. 2, 144 (1966)
- [27] Carbotte J.P. Dynes R.C. and Trofimenkoff P.N. Canadian Journal of Physics, V.47 (1969)
- [28] L.F. Magaña, M.D. Whitmore and J.P. Carbotte, Canadian Journal of Physics 60, 424 (1982)
- [29] Vaks V.G., Zein N.E., Krauchuck S.P. and Trefilov A.V., Phys. Stat. Sol. 96, 857 (1979)
- [30] G. Baym, Phys.Rev. 135, 1691 (1964)
- [31] Dynes R.C. and Carbotte J.P. Phys.Rev. 175, 913 (1968)
- [32] Schneider T. and Stoll E. 1968, Neutron inelastic scattering, Vol.1 (International Atomic Energy Agency)
- [33] Hayman And J.P. Carbotte, Canadian Journal of Physics, Vol.49, (1971)
- [34] J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, 1979.
- [35] W.E. Lawrence and J.W Wilkins, Phys.Rev B Volume 6, number 12 (1972)
- [36] T.Soma, H.M. Kagaya and Y. Kimura, Phys. Stat. Sol.(b), 116, 57 (1983)
- [37] T. Soma, S. Nehashi and H. Matsuo Kagaya, Phys. Stat. sol.(b), 130, K11 (1985).
- [38] P.D. Desai, H.M. James and C.Y. Ho, Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 13, No. 4 (1984)
- [39] J.S. Dugdale and D. Gagan, Proc.Roy.Soc. A 270, 186 (1962)
- [40] Dugdale J.S. and Phillips D., Proc.Roy.Soc. A 287, 381 (1965).