

2ij.38



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

CURVAS DE DISPERSION DE FONONES  
PARA CRISTALES CON SIMETRIA HCP.

## Tesis Profesional

Para obtener el Título de

F I S I C O

presenta

**E. ALEJANDRO MENDOZA ALVAREZ**



México, D F.

1987



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

	Página
<b>CAPITULO I. INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO II. REDES CRISTALINAS</b>	
1. Tipos de cristales.	3
2. Redes de Bravais.	3
3. Indices de Miller.	6
4. La red recíproca.	8
5. Zonas de Brillouin.	10
6. Zona irreductible.	15
7. Estructuras simples de empaquetamiento compacto.	15
8. Estructuras diatómicas.	17
<b>CAPITULO III. CURVAS DE DISPERSION DE FONONES</b>	
1. Dispersión inelástica de neutrones.	21
2. La aproximación armónica.	25
3. Modelo ortalmente simétrico (A-S).	32
4. Modificación al modelo A-S.	35
5. La matriz dinámica.	37
<b>CAPITULO IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES</b>	<b>48</b>
<b>APENDICE A. Desarrollo del modelo ortalmente simétrico.</b>	<b>61</b>
<b>APENDICE B. Método de diagonalización de Jacobi.</b>	<b>67</b>
<b>REFERENCIAS.</b>	<b>72</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
IV.1	Constantes de fuerza atómicas para el Berilio.	48
IV.2	Valores calculados para la frecuencia, o lo largo de la dirección (0001).	56
IV.3	Valores calculados para la frecuencia, o lo largo de la dirección (0110).	57
IV.4	Valores calculados para la frecuencia, o lo largo de la dirección (1120).	58

## LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
II.1	Celdas unitarias y vectores de base en una estructura reticular bidimensional.	4
II.2	Red de Bravais simple hexagonal.	5
II.3	Celda unitaria para la estructura de empaquetamiento hexagonal.	5
II.4	Indices de Miller en un sistema cristalino.	7
II.5	Celda unitaria para un cristal hexagonal y sus vectores base.	8
II.6	Relación de dispersión de una red lineal.	12
II.7	Zonas de Brillouin para una red lineal bidimensional.	14
II.8	Una porción del espacio recíproco.	14
II.9	Primer zona de Brillouin para una red hcp.	15

figura		Página
II.11	Arreglo en capas de empaquetamiento compacto en las redes con simetría hexagonal.	16
II.12	Relación de dispersión correspondiente a la red diatómica, donde se muestran las ramas ópticas y acústicas.	19
III.1	Distribución de neutrones dispersados por un cristal.	23
III.2	Aparato de Layout.	23
III.3	Primer zona de Brillouin vista a través de dos redes interpenetrándose.	38
III.4	Celda unitaria primitiva para una red hcp.	38
IV.1	Curvas de dispersión fonónicas para el Berilio calculadas a lo largo de la dirección (0001).	53
IV.2	Curvas de dispersión fonónicas para el Berilio calculadas a lo largo de la dirección (0110).	54
IV.3	Curvas de dispersión fonónicas para el Berilio calculadas a lo largo de la dirección (1120).	55
IV.4	Valores experimentales para las curvas de dispersión de fonones para el Berilio a lo largo de la dirección (0001).	59
IV.5	Valores experimentales para las curvas de dispersión de fonones para el Berilio a lo largo de la dirección (0110).	60

## RESUMEN

En el presente trabajo se obtienen las curvas de dispersión de fonones para el berilio, elemento de estructura reticular hcp, a lo largo de tres direcciones de alta simetría utilizando el modelo de DeWames, Wolfram y Lehman [16]. Se utiliza la aproximación armónica [26].

Inicialmente se procede a calcular los elementos de la matriz dinámica  $D(\vec{q})$ . Para ello se efectúa un desarrollo en serie del potencial como una función del desplazamiento de los iones despreciando términos de orden superior  $O(u^3)$ , lo cual nos permite encontrar una expresión para la matriz hermitiana  $D_{\alpha\beta}$ . Posteriormente, considerando la energía potencial de interacción entre átomos para los cuales ocurre un pequeño desplazamiento arbitrario, según el desarrollo del modelo axialmente simétrico modificado [8] la matriz hermitiana  $D_{\alpha\beta}$  se expresa en términos de la relación de dispersión  $D(\vec{q}) = 1/M[A(0) - A(\vec{q})]$  en donde para determinar  $A(\vec{q})$  se calculan los generadores  $G(s)$  para los primeros pares de vecinos cercanos. En seguida se substituyen los constantes de fuerza respectivas para el Berilio en los elementos  $D_{ij}^{\alpha\beta}$  de la supermatriz  $D(\vec{q})$  de dimensión  $6 \times 6$ , la cual es diagonalizada a lo largo de las direcciones  $\Delta(001)$ ,  $\Sigma(010)$  y  $T(1120)$  en espacio  $q$ . Estableciendo una correspondencia entre los coeficientes de los vectores de base con aquellos de  $q$ , se obtiene que las correspondientes direcciones en el espacio recíproco son  $(0,0, q_z)$ ,  $(q_x, 0, 0)$  y  $(q_x, q_x, T\sqrt{3}, 0)$  respectivamente.

Ya que el Berilio posee una estructura de empaquetamiento cerrado hexagonal existen dos redes no equivalentes que dan lugar a seis ramas vibracionales, de modo que al diagonalizar la supermatriz real según el método de Jacobi [24] utilizado a través de un programa de computadora

obtenemos para las direcciones  $\Sigma$  y  $T$  tres ramas de frecuencias ópticas y tres de frecuencias acústicas para cada valor del vector de onda  $\bar{q}$ , mientras que para la dirección  $\Delta$  se obtienen dos ramas de frecuencias ópticas y dos de frecuencias acústicas debido a la presencia de degeneraciones. Las frecuencias longitudinales son diferenciadas de las transversales a través de los vectores de polarización.

El método puede aplicarse a cualquier elemento con simetría hcp bajo la previa obtención de las constantes de fuerza respectivas.

## CAPITULO I INTRODUCCION

Dentro del análisis de la dinámica de redes, resulta de particular interés el estudio de los espectros de las vibraciones características de los sólidos cristalinos, pues a partir de éstos es posible inferir sus propiedades termodinámicas, tales como calor específico, conductividad térmica, así como sus propiedades de transporte.

Las vibraciones de una red en un cristal constituyen una repetitiva y sistemática secuencia de desplazamientos atómicos ( longitudinales, transversales o alguna combinación de ambos ) que pueden ser caracterizados mediante una velocidad de propagación  $\bar{v}$ , un vector de onda  $\bar{q}$  y una frecuencia angular  $\omega$ .

Considerando las fuerzas restauradoras sobre los átomos desplazados podemos producir una ecuación de movimiento para cada átomo y generar una relación de dispersión entre la frecuencia  $\omega$  y el vector de onda  $\bar{q}$ .

Ya que la vibración de redes está cuantizada, podemos considerar la transmisión de una onda desplazándose a través de un sólido como el movimiento de uno o varios fonones, los cuales transportan una energía  $\hbar\omega$  y un momento  $\hbar\bar{q}$ .

En el presente trabajo se obtienen las curvas de dispersión de fonones para el Berilio a lo largo de tres direcciones de alta simetría, para lo cual se calculan los elementos de la matriz dinámica según el proceso de aproximación armónica [4] y del modelo axialmente simétrico modificado [8], la cual al ser diagonalizada en el espacio  $\bar{q}$  proporciona las frecuencias propias tanto ópticas como acústicas.

En el capítulo II se muestra un resumen de los conceptos teóricos



fundamentales sobre redes cristalinas, así como una descripción de la rotación empleada a lo largo del trabajo.

En el capítulo III se expone la teoría general sobre curvas de dispersión de fonones, explicando el significado del proceso de la aproximación armónica [4] y el contenido del modelo axialmente simétrico [8]. A través del método A-S se obtiene una expresión para la matriz hermitiana  $D_{\alpha\beta}$  (ec.3.11.16) a partir de un desarrollo en serie del potencial total como una contribución de todas las parejas de átomos, de manera que al utilizar el modelo axialmente simétrico, el cual se fundamenta en el análisis de la energía potencial de interacción entre parejas de átomos para los cuales ocurre un pequeño desplazamiento arbitrario, la matriz  $D_{\alpha\beta}$  puede expresarse como una matriz dinámica real  $D(\vec{q})$  (ec. III.3.3), para la cual se describe la forma explícita que toman sus elementos bajo una simetría hcp (ecuaciones III.5.20 y III.5.21). Estos elementos se obtienen a través de una versión modificada del modelo A-S, en el cual la energía total está constituida por la contribución de la energía propia del electrón más la energía potencial de interacción, de manera que la energía del sistema puede ser descrita como una suma de términos obtenidos del enlace de "alargamiento" y de "flexión".

Los valores para las curvas de dispersión de fonones se muestran en el capítulo IV, los cuales son obtenidos mediante la diagonalización de la supermatriz dinámica real  $D(\vec{q})$  según el método de Jacobi [24] utilizado en un programa de computadora.

Las curvas de dispersión obtenidas muestran una buena correspondencia con respecto a las curvas experimentales.

Al final se incluyen dos apéndices que muestran el desarrollo matemático del modelo A-S y el método de diagonalización de Jacobi.

## CAPITULO II

### REDES CRISTALINAS

#### 11.1. Tipos de cristales

Los materiales que se puedan considerar como sólidos, se clasifican fundamentalmente en amorfos y cristalinos. En el presente trabajo nos ocupamos de los sólidos cristalinos y los consideramos como arreglos perfectos de átomos que presentan pequeñas oscilaciones alrededor de de sus posiciones de equilibrio. Sin embargo, habrá que considerar que la presencia de imperfecciones tales como átomos de impurezas, vacancias o dislocaciones, pueden producir cambios notables en las propiedades termodinámicas del material.

#### 11.2.-Redes de Bravais

Consideramos la estructura reticular de un cristal bidimensional (fig 11.1) en la cual seleccionamos el paralelogramo MNOP como una celda unitaria determinada por los vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$ , entonces todas las traslaciones del paralelogramo mediante múltiplos enteros de los vectores  $\vec{a}$  y  $\vec{b}$  dan como resultado una región del cristal exactamente igual a la original. Por consiguiente, cada punto de la red del cristal se puede describir por medio de un vector  $\vec{r}$  tal que

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} \quad (h,k \text{ enteros}) \quad 11.2.1$$

La generalización para una red cristalina tridimensional es inmediata, esta es

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (h,k,l \text{ enteros}) \quad 11.2.2$$

De esta manera, podemos concebir una celda unitaria como una región del cristal definida por tres vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  que al trasladarse por

medio de cualquier múltiplo entero de dichos vectores reproduce una región similar del cristal. A los vectores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  se los llama vectores base y constituyen un conjunto de vectores linealmente independientes.

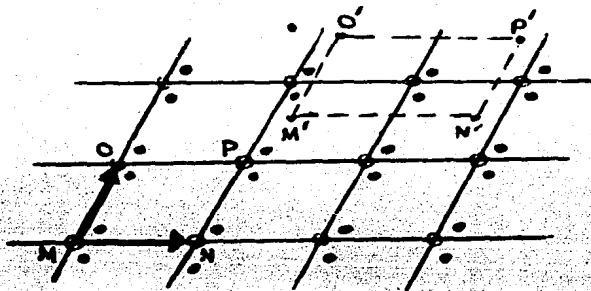


Figura 11.1. Celdas unitarias y vectores base en una estructura reticular bidimensional.

Se demuestra que existen catorce redes cristalinas [ 22 ], de tal manera que todos los puntos de dichas redes tengan exactamente el mismo medio circundante. Estas estructuras reticulares conocidas como redes de Bravais se clasifican según ciertos elementos de simetría tales como: Eje de rotación, plano de simetría y centro de inversión.

El sistema hexagonal, posee como elemento característico de simetría un eje de rotación sesario, una red de Bravais simple y como características de su celda unitaria  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = 120^\circ$  y  $\beta = \gamma = 90^\circ$  ( fig.11.2 ).

La figura 11.3 muestra la celda unitaria para una estructura hcp con los átomos reducidos con objeto de exhibir el arreglo geométrico. Para esto, recordemos que la localización de un punto en la celda unitaria se especifica por tres números  $u, v, w$ , múltiplos de los

vectores base, para los cuales cada coordenada describe la distancia desde el origen. Así, ya que el retículo espacial es hexagonal simple con una base de dos átomos, uno en 000 y el otro en  $2/3 : 1/3 : 1/2$  por geometría se infiere que la razón de la altura de la celda al vecino más próximo esta dada como

$$c/a = (8/3)^{1/2} = 1.633 \quad 11.2.3$$

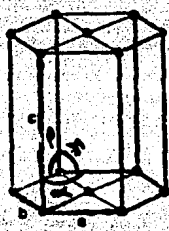


Figura 11.2. Red de Bravais simple hexagonal.

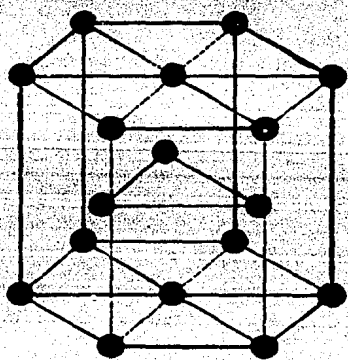


Figura 11.3. Celda unitaria convencional para la estructura de empaquetamiento compacto hexagonal. Cada átomo tiene 12 vecinos más próximos, seis en el plano mismo y tres en cada uno de planos arriba y abajo.

Los cristales hcp incluyen a los elementos de la columna II de la tabla periódica de los elementos, tales como Be, Mg, Zn, Cd. La estructura hcp es estable para algunos elementos de transición a bajas temperaturas.

### 11.3. Índices de Miller y direcciones cristalográficas

Frecuentemente se encuentra necesario describir un plano cristalográfico particular o una dirección dentro de un cristal; ya que las capas con empaquetamiento compacto de las redes hexagonales forman sistemas más definidos de planos cristalinos, éstos se describen usualmente por índices de Miller los cuales se establecen como sigue:

Se toma como origen cualquier átomo del cristal y se levantan ejes de coordenadas a partir de dicho átomo en las direcciones de los vectores de base, en seguida se encuentran las intersecciones de un plano que pertenece al sistema expresándolas como múltiplos enteros de los vectores base a lo largo de los ejes cristalinos y finalmente se sacan los recíprocos de estas números reduciendo a la triada más pequeña de enteros  $h, k, l$ , de modo que se preservan las proporciones  $h : k : l$ .

Consideremos en general una red tridimensional, para la cual los vectores primitivos de translación  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  no son necesariamente de igual longitud y para los cuales los ángulos entre pares de esos vectores no son necesariamente rectos. La figura 11.4 muestra una porción de este retículo, los puntos  $O, A, B, C$  son puntos de la red tales que los vectores  $\vec{OA}$ ,  $\vec{OB}$  y  $\vec{OC}$  están en las direcciones de los vectores primitivos, entonces según las propiedades de simetría asociadas con el espacio recíproco ( ver sección 11.4 ), el plano  $ABC$  se puede referir más convenientemente como el plano  $(hkl)$ , de manera que los índices de Miller

expresan la razón :

$$h : k : l = 1/u_1 : 1/u_2 : 1/u_3$$

11.3.1

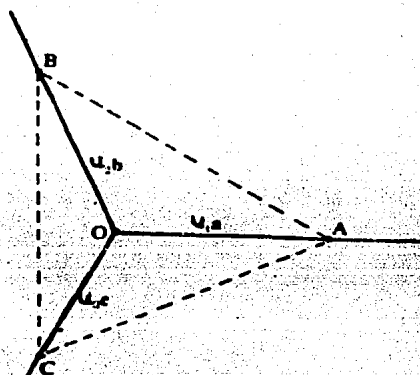
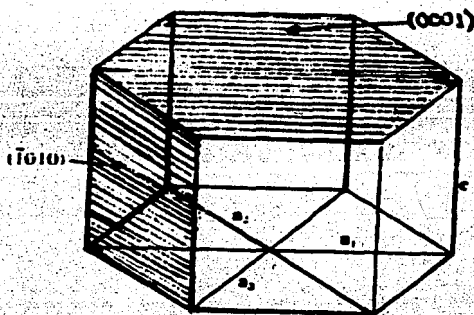


Figura 11.4. Descripción del plano que pasa a través de los puntos de la red A, B y C;  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$  y  $\bar{c}$  son vectores primitivos y  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  son enteros arbitrarios.

De esta manera, para cristales hexagonales se emplea un conjunto de cuatro índices de Miller expresados en términos de las intersecciones con respecto a los vectores base  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$ ,  $\bar{a}_3$  y  $\bar{c}$  mostrados en la fig. 11.5, en donde el cuarto índice se refiere a las intersecciones del plano con el eje vertical  $\bar{c}$ .

Los índices de una dirección dentro de un cristal se pueden expresar como un conjunto de enteros que tienen la misma relación que los componentes de un vector en esa dirección, expresados como múltiplos de los vectores base. Por tanto, el índice de dirección de un vector  $h\bar{a}+k\bar{b}+l\bar{c}$  es en todo caso  $[hkl]$ . Así, las direcciones de un cristal son expresadas como el conjunto  $[hkl]$  de los enteros más pequeños que están en razón de los cosenos de los ángulos entre la dirección y los ejes de la celda.

**Figura 11.5. Construcción de la celda unitaria para un cristal hexagonal mostrando los vectores ( de los cuales cualquier par de los tres primeros son independientes ) usados en la formulación de cuatro índices de Miller.**



#### **11.-4. La red recíproca.**

Se ha encontrado que resulta útil introducir el concepto de la red recíproca, que es una estructura reticular de puntos que está relacionada de cierta manera con la red cristalina real. Así como cada cantidad que varía con el tiempo puede ser descrita como una suma de componentes de Fourier en el dominio de frecuencias, también pueden ser descritas las propiedades especiales de un cristal como una suma de componentes en el espacio de Fourier o espacio recíproco. Para un cristal perfecto tridimensional, la red recíproca en el espacio de Fourier es un arreglo periódico e infinito de puntos cuyos espaciamientos son inversamente proporcionales a las distancias entre planos de la red real. Como los vectores en el espacio real tienen dimensiones de longitud entonces en el

espacio recíproco tienen dimensiones de (longitud)<sup>-1</sup>.

De esta manera si  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  son los vectores primitivos de translación de la red cristalina real, los vectores primitivos de la red recíproca  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  y  $\vec{c}^*$  se definen mediante la relación

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \quad 11.4.1$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \quad 11.4.2$$

Puesto que  $\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0$ , el vector  $\vec{a}^*$  es ortogonal al plano determinado por  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$ , en consecuencia,  $\vec{a}^*$  es paralelo al vector  $\vec{b} \times \vec{c}$  y se puede expresar como un múltiplo de ese vector, esto es:

$$\vec{a}^* = 2\pi A (\vec{b} \times \vec{c}) \quad 11.4.3$$

en donde A es una constante escalar; Sin embargo, de acuerdo con la ecuación 11.4.1

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi A (\vec{b} \times \vec{c}) \cdot \vec{a} = 2\pi \quad 11.4.4$$

de donde resolviendo para A y substituyendo el valor así obtenido en la ec. 11.4.3

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi (\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad 11.4.5$$

Análogamente se puede demostrar que

$$\vec{b}^* = \frac{2\pi (\vec{c} \times \vec{a})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad 11.4.6$$

$$\vec{c}^* = \frac{2\pi (\vec{a} \times \vec{b})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad 11.4.7$$

El denominador de cada una de las ecuaciones anteriores constituye el volumen de la celda unitaria para el retículo del espacio real y no depende del orden en que  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  permutan.

El Inverso de la transformación definida por las ecuaciones 11.4.5 a



11.4.7 se realiza de una manera análoga obteniendo

$$\vec{a} = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \text{etc.} \quad 11.4.8$$

Por consiguiente, cualquier vector  $\vec{r}^x$  que conecte dos puntos reticulares de la red recíproca debe tener la forma

$$\vec{r}^x = l\vec{a}^x + m\vec{b}^x + n\vec{c}^x \quad 11.4.9$$

en donde  $l$ ,  $m$  y  $n$  son enteros.

Una de las propiedades importantes de la red recíproca es que el vector caracterizado por los enteros  $h, k, l$  ( ec. 11.4.9 ) es normal ( en el espacio recíproco ) al plano (  $hkl$  ) en el espacio real. Recordando que el plano (  $hkl$  ) pasa a través de los puntos (  $\vec{a}/h$  ), (  $\vec{b}/k$  ) y (  $\vec{c}/l$  ) entonces cada vector "falso" en el plano (  $hkl$  ) puede ser escrito de la forma

$$\vec{R} = (A/h)\vec{a} + (B/k)\vec{b} + (C/l)\vec{c} \quad 11.4.10$$

donde los coeficientes  $A, B$  y  $C$  están sujetos a la restricción

$$A + B + C = 0 \quad 11.4.11$$

Entonces de las ecuaciones 11.4.1, 11.4.2 y 11.4.11 tenemos que

$$\vec{R} \cdot \vec{r}^x = 0 \quad 11.4.12$$

De esta manera, expresando adecuadamente los vectores primitivos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  y  $\vec{c}$  de la red cristalina real hexagonal y calculando los vectores primitivos de la red recíproca según las ecuaciones 11.4.5 - 11.4.7 se infiere que la red recíproca para una estructura real hexagonal es nuevamente una red hexagonal.

### 11.5. Zonas de Brillouin

Consideremos el movimiento vibratorio longitudinal de una cadena de átomos idénticos de masa  $m$ , que están unidos entre sí mediante

resortes. En estado de equilibrio, los átomos se encuentran igualmente espaciados, pero en estado de excitación producido por el movimiento vibratorio, los átomos realizan movimientos periódicos alrededor de sus posiciones de equilibrio.

Supongamos que las únicas interacciones de fuerzas significativas son las que se ejercen directamente entre los átomos más cercanos. De acuerdo con estas suposiciones, la fuerza neta que actúa sobre el  $n$ -ésimo átomo se puede expresar en términos de la extensión de dos "resortes" que lo unen a los átomos  $n+1$  y  $n-1$ , así

$$F_n = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n) \quad 11.5.1$$

en donde  $\beta$  es la constante de la ley de Hooke que expresa la proporcionalidad existente entre la fuerza requerida para producir un desplazamiento atómico y el desplazamiento propiamente dicho. De acuerdo con la segunda ley de Newton

$$\frac{m d^2 \mu_n}{dt^2} = \beta(\mu_{n+1} + \mu_{n-1} - 2\mu_n) \quad 11.5.2$$

Cuyas soluciones periódicas son

$$\left. \begin{aligned} \mu_n &= A e^{i(\bar{\omega} t - k a)} \\ \mu_{n+1} &= A e^{i(\bar{\omega} t - k(n+1)a)} \\ \mu_{n-1} &= A e^{i(\bar{\omega} t - k(n-1)a)} \end{aligned} \right\} \quad 11.5.3$$

Substituyendo las ecuaciones 11.5.3 en 11.5.2 obtenemos la conocida relación de dispersión

$$\bar{\omega} = (4\beta/m)^{1/2} | \sin(1/2 k a) | \quad 11.5.4$$

Resulta que,  $\bar{\omega}$  no es función lineal de  $k$ , de modo que se trata de un medio dispersivo. En la figura 11.6 se muestra una gráfica de  $\bar{\omega}$  en función de  $k$  como se da en 11.5.4. Sin embargo, si se restringen los

valores de  $k$  mucho menores que  $\pi/a$ , y, por consiguiente a valores de  $\lambda$  mucho mayores que el doble de la distancia interatómica  $\bar{a}$ , entonces la frecuencia  $\bar{\omega}$  se vuelve aproximadamente lineal con  $k$ , ya que en ese caso,  $\sin(1/2 k\bar{a}) = 1/2 k\bar{a}$  y

$$\bar{\omega} = (\beta/m)^{1/2} k\bar{a} \quad 11.5.5$$

en cuyo caso la velocidad de fase y la velocidad de grupo serán constantes e iguales. A este límite se le conoce como límite de la longitud de onda larga.

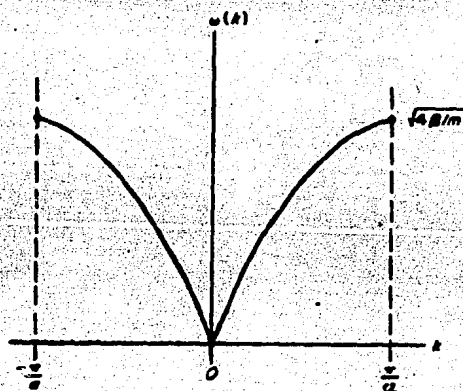


Figura 11.6. Relación de dispersión de una red lineal.

Para cualquier valor de  $k$  en la región  $-\pi/a < k < \pi/a$ , se tendrá un movimiento vibratorio comprendiendo ciertos desplazamientos atómicos posibles. Sin embargo, el mismo conjunto de desplazamientos de átomos que hay en la onda, se puede asociar asimismo con una onda de  $k$  mayor ( y por ende, de una menor  $\lambda$  ). Esto indica que pueden existir muchas representaciones del mismo patrón de desplazamiento atómico en el que se incluye un valor distinto de  $k$ .

De esta manera, como se muestra en la figura 11.7, puede haber

muchos valores de  $k$  que correspondan al mismo valor de  $\bar{\omega}$ . En la región central, que se extiende desde  $-\pi/a$  hasta  $\pi/a$  se tienen sólo dos posibilidades, una onda que se propaga hacia la derecha con constante de propagación  $k_1$  y otra que se desplaza hacia la izquierda con una constante de propagación  $k_{-1} = -k_1$ . Las regiones marcadas en esta figura con los números 2 y 2', que contienen otras dos soluciones posibles,  $k_2$  y  $-k_2$ , se pueden superponer en la región central, desplazando la región 2 hacia la izquierda una distancia  $2\pi/a$  y moviendo la región 2' una distancia  $2\pi/a$  hacia la derecha. El carácter de las soluciones posibles en la región 2 es el mismo que el de las soluciones posibles de la región 1'; lo mismo puede afirmarse de las regiones 2' y 1. Del mismo modo, las regiones 3 y 3', que contienen dos soluciones posibles  $k_3$  y  $-k_3$ , se pueden superponer sobre la región central, desplazando la región 3 hacia la izquierda una distancia  $4\pi/a$  y la 3' hacia la derecha una distancia  $4\pi/a$ . Se pueden observar relaciones similares en zonas superiores. Así el hecho físico importante es que cualquier arreglo posible de posiciones atómicas, que sea compatible con una solución sinusoidal de cualquier longitud de onda, pertenece a la zona central. Esta región central (1 y 1' de la figura 11.7) se denomina primera zona de Brillouin; las regiones 2 y 2', segunda zona de Brillouin, etc., para las cuales el carácter físico de las soluciones es el mismo que el de la primera zona, exceptuando la translación que se hace a lo largo del eje  $k$ .

De esta manera, podemos definir la primera zona de Brillouin como un volumen en el espacio recíproco centrado en un punto de la red recíproca y limitado por el conjunto de planos que bisectan vectores de la red conectando el punto con estos vecinos en el espacio recíproco. La figura 11.8 ilustra esto para una red bidimensional. Así, para la localización

de  $K(x)$  en el espacio recíproco hay una correspondiente localización  $A(x)$  dentro de la primera zona, referida por

$$\bar{k} = \bar{k} + G$$

11.5.6

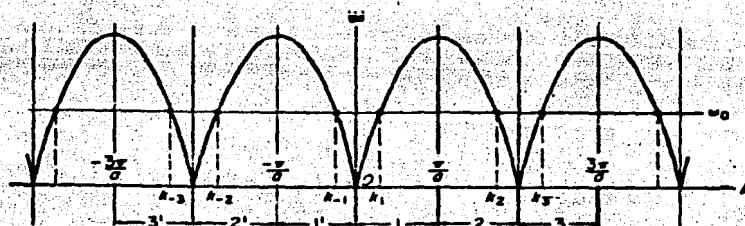


Figura 11.7. Zonas de Brillouin para una red lineal unidimensional.

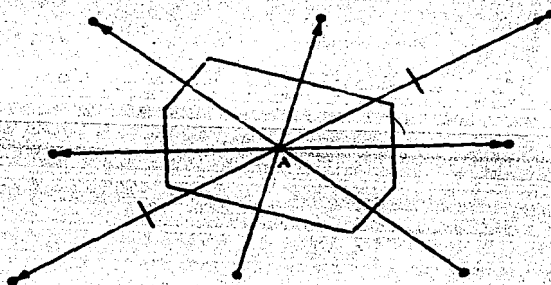


Figura 11.8. Una porción del espacio recíproco para una red bidimensional, mostrando las líneas que bisectan los puntos medios de algún vector de la red recíproca desde A. Las seis intersecciones de esos vectores producen la primera zona de Brillouin alrededor de A.

## 11.6. Zona Irreducible

La primer zona de brillouin descrita en la sección anterior, no constituye necesariamente la región más pequeña que es posible definir, tal que se sigan conservando las propiedades características de la red, sino que existe una región aún más pequeña conocida como la zona irreducible ( ver figura 11.9 ) y la cual es construida según propiedades de simetría empleando teoría de grupos.

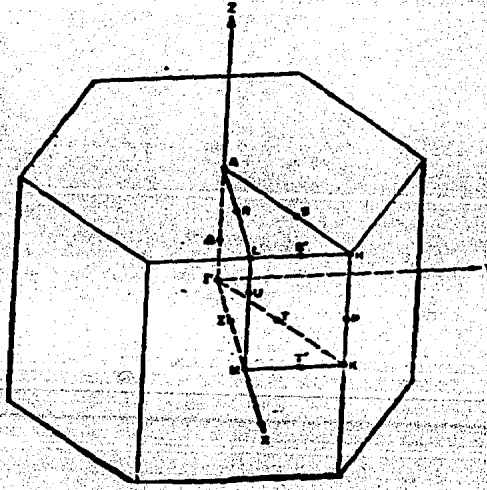


Figura 11.9. Primer zona de brillouin para una red hcp. La zona irreducible que es 1/24 de la primer zona, es indicada en particular.

## 11.7. Estructuras simples de empaquetamiento compacto

Cuando se tienen esferas iguales dentro de un recipiente, el empaquetamiento más cerrado o compacto que se pueda lograr es, tener una capa en la base en la que cada esfera este rodeada por otras seis adyacentes

con capas exactamente iguales encima de ella, utilizando los intersticios triangulares entre las esferas de la capa inferior para acomodar las que se van agregando en la capa inmediata superior.

Resulta claro que en un arreglo de empaquetamiento compacto cada esfera sólo tiene doce vecinas adyacentes, seis que la rodean en la misma capa, tres en la superior y tres en la inferior. Así, para obtener una estructura con este clase de empaquetamiento, se puede colocar una capa inferior A, luego una segunda capa B, después se pone una tercera capa en la que los átomos quedan directamente arriba de los de la capa A, a continuación la cuarta capa, cuyos átomos se ubican directamente arriba de los de la capa B y así sucesivamente hasta formar un arreglo de capas ABABABAB..., como se ilustra en la figura 11.11., esta estructura tiene una simetría hexagonal y se le conoce con el nombre de estructura hexagonal de empaquetamiento compacto.

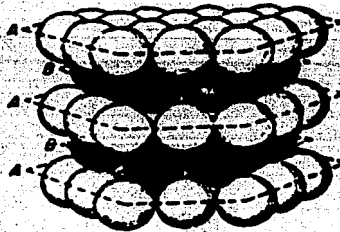


Figura 11.11. Arreglo en capas de empaquetamiento compacto en las redes con simetría hexagonal.

## II.8. Estructuras diatómicas

Ya que los elementos de estructura hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp) puedan ser descritos por medio de dos redes hexagonales simples interpenetrándose (ver figura III.3) entonces hay dos átomos por celda unitaria primitiva (figura III.4), por lo que conviene analizar las vibraciones elásticas en cristales de este tipo.

Consideremos una red lineal de átomos de la misma especie, de masa  $m$ , de manera que cada átomo esté separado de los dos adyacentes por una distancia  $a$ . Tomando solamente en cuenta interacciones hasta primeros vecinos, las ecuaciones de movimiento estarán dadas según las expresiones siguientes

$$\left. \begin{aligned} F_{2n} &= m \frac{d^2 \mu}{dt^2} = \beta_1 (\mu_{2n+1} + \mu_{2n-1} - 2\mu_{2n}) \\ F_{2n+1} &= m \frac{d^2 \mu}{dt^2} = \beta_2 (\mu_{2n+2} + \mu_{2n} - 2\mu_{2n+1}) \end{aligned} \right\} \text{II.8.1}$$

Puesto que las constantes elásticas son diferentes, las amplitudes también serán distintas, por tanto proponemos soluciones de la forma

$$\left. \begin{aligned} \mu_{2n} &= A_0 e^{i(\omega t - 2nka)} \\ \mu_{2n+1} &= B_0 e^{i(\omega t - (2n+1)ka)} \end{aligned} \right\} \text{II.8.2}$$

Si  $\mu_{2n}$  y  $\mu_{2n+1}$  están dadas por estas expresiones, de acuerdo con la regla de que el coeficiente de  $n$  en el exponente debe representar la posición del átomo en cuestión, también debe ser cierto que

$$\mu_{2n+2} = A_0 e^{i(\omega t - (2n+2)ka)} = \mu_{2n} e^{-2ika}$$



$$\mu_{2n+1} = B e^{i(\omega t - (2n-1)ka)} = \mu_{2n+1} e^{2ikx} \quad 11.8.3$$

Substituyendo 11.8.2 en 11.8.1 y empleando 11.8.3 para expresar todos los desplazamientos en términos de  $\mu_{2n}$  y  $\mu_{2n+1}$ , se tiene que

$$\left. \begin{aligned} -m\omega_1 \mu_{2n} &= \beta_1 [ (1 + e^{2ikx}) \mu_{2n+1} - 2\mu_{2n} ] \\ -m\omega_2 \mu_{2n+1} &= \beta_2 [ (1 + e^{-2ikx}) \mu_{2n} - 2\mu_{2n+1} ] \end{aligned} \right\} \quad 11.8.4$$

Resolviendo para  $\mu_{2n+1}$ , se observa que

$$\mu_{2n+1} = \frac{\beta_2 (1 + e^{-2ikx}) \mu_{2n}}{2\beta_2 - m\omega_2} \quad 11.8.5$$

Las ecuaciones de movimiento requieren que esta relación se satisfaga para todos los valores del tiempo y esto es posible sólo cuando las frecuencias son iguales, esto es,  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ . Así, substituyendo 11.8.5 en 11.8.4, expresando las exponenciales de acuerdo con las funciones trigonométricas, simplificando y agrupando en potencias de  $\omega$ , se tiene que

$$\frac{\omega^2 - 2(\beta_1 + \beta_2)}{m} \omega^2 + \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2 ka}{m} = 0 \quad 11.8.6$$

Esta ecuación cuadrática en  $\omega^2$  se puede resolver fácilmente, obteniendo dos soluciones que designaremos como  $\omega_+^2$  y  $\omega_-^2$ , tal que

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{m} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\beta_1\beta_2 \sin^2 ka}{(\beta_1 + \beta_2)^2}} \right] \quad 11.8.7$$

En la figura 11.12 se muestra una gráfica de este resultado.

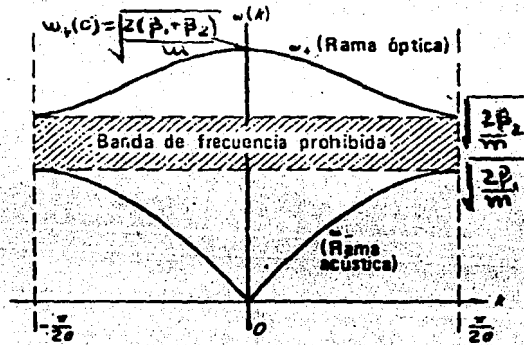


Figura 11.12. Relación de dispersión correspondiente a la red diatómica donde se muestran las ramas ópticas y acústicas.

De esta forma, se pueden ver dos ramas de la curva  $\bar{\omega}$  como función de  $k$ , una para el caso en que se tome el signo más y la otra, el signo menos. La rama superior  $\bar{\omega}_+(k)$ , se conoce con el nombre de óptica, en tanto que la rama inferior,  $\bar{\omega}_-(k)$ , se denomina rama acústica.

Para valores pequeños de  $k$ ,  $\sin k\bar{a} = k\bar{a}$ , y las dos raíces se convierten en

$$\bar{\omega}_+(0) = \left[ \frac{2(\beta_1 + \beta_2)}{m} \right]^{1/2} \quad 11.8.8$$

$$\bar{\omega}_-(k) = \left[ \frac{2\beta_1\beta_2}{m(\beta_1 + \beta_2)} \right]^{1/2} k\bar{a}, \quad (k\bar{a} \ll \pi/2) \quad 11.8.9$$

Así la longitud de onda más pequeña posible de la primer zona de Brillouin es dos veces la distancia de la celda unitaria de la red que,

en este caso, es  $2a$ . Esto proporciona una longitud de onda mínima de  $4a$  correspondiente a un valor máximo de  $\kappa$  de  $\pi/2a$  en la frontera de la primera zona. Para este valor de  $\kappa$  11.8.7 da

$$\bar{\omega}_+ = \sqrt{2\beta_1/m} \text{ y } \bar{\omega}_- = \sqrt{2\beta_2/m} \quad 11.8.10$$

Las características físicas del movimiento se entienden mejor, observando lo que sucede cuando  $\kappa \rightarrow 0$ . En este caso, para obtener la relación de la amplitud  $B/A$ , mediante la expresión 11.8.5 tenemos

$$\lim_{\kappa \rightarrow 0} \frac{\mu_{2n+1}}{\mu_{2n}} = B/A = \frac{2\beta_2}{2\beta_1 - m\bar{\omega}_-^2} \quad 11.8.11$$

Para la rama acústica  $\bar{\omega} = \bar{\omega}_-$  y conforme  $\kappa \rightarrow 0$ ,  $\bar{\omega}_- \rightarrow 0$ , de donde  $B/A = 1$ . En consecuencia, para el modo acústico de vibración, los dos tipos de átomos se mueven en la misma dirección, con igual amplitud.

Para la rama óptica,  $\bar{\omega} = \bar{\omega}_+$  y utilizando 11.8.8 se ve claramente que para este caso,  $B/A = -\beta_2/\beta_1$ . Por tanto, en  $\kappa=0$ , las vibraciones de los átomos tienen direcciones opuestas y las amplitudes una relación inversa con las constantes elásticas.

Según se muestra en la figura 11.12, existe una banda de frecuencias  $2\beta_1/m < \bar{\omega}^2 < 2\beta_2/m$  en la que no hay soluciones de la forma 11.8.2 pues sucede que las frecuencias de este intervalo, no pueden propagarse como vibraciones armónicas continuas no amortiguadas de la red.

## CAPITULO III

### CURVAS DE DISPERSION DE FONONES

#### III.1.1. Dispersión inelástica de neutrones

La interacción de neutrones y fonones en un cristal conduce a la dispersión inelástica de neutrones [1]. La sección transversal para dispersión inelástica de neutrones lentos puede ser dividida en dos partes, una coherente y otra incoherente. La dispersión coherente resulta de la interferencia de los neutrones incidentes con núcleos sin spin o no isotopos. En tanto, que la dispersión que depende de núcleos con spin o isotopos distribuidos aleatoriamente, es conocida como incoherente.

Desde un punto de vista de un estudio experimental de redes dinámicas, los procesos de dispersión inelástica coherente de fonones, nos permiten determinar las frecuencias, los vectores de onda y polarización de los modos vibratoriales de la red. La dispersión coherente de fonones en forma diferencial, para la sección transversal de una red de Bravais está dada por [2]

$$\frac{d^2 \sigma_{coh}}{d\Omega dE} = \langle b \rangle^2 \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{p}} (Q/Q_0) \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega \pm \hbar\omega) \quad \text{III.1.1}$$

$$\times \frac{N(2\pi)^3}{V} \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{u} \pm \mathbf{q} - \mathbf{R}) (u \cdot \epsilon_j)^2 \frac{\hbar(u+1/2 \pm 1/2) e^{-2\omega}}{2\mu\omega}$$

Aquí  $\langle b \rangle$  es el promedio de la longitud de dispersión,  $Q_0$  y  $\hbar\omega_0$  el vector de onda y la energía del neutrón incidente y las mismas cantidades sin subíndice para el neutrón dispersado,  $\mathbf{k}$  es el vector de dispersión ( $Q_0 - Q$ ),  $\mathbf{R}$  es el vector de la red recíproca,  $n$  es el número de

fonones en el estado  $(q, p)$  y  $2\omega$  es el factor de Debye-Waller. el signo superior se refiere a la creación del fonón, mientras que el signo inferior se refiere al proceso de aniquilación. La primera función delta expresa la ley de la conservación de la energía

$$\hbar(f - f_0) = (\hbar^2/2m) (\vec{Q}_0^2 - \vec{Q}^2) = \pm \hbar\omega \quad \text{III.1.2}$$

donde  $m$  es la masa del neutrón. La segunda función delta expresa la ley de conservación del momento, o condición de interferencia

$$\vec{Q}_0 - \vec{Q} \pm \vec{q} = \vec{R} \quad \text{III.1.3}$$

De esta manera, obtenemos un método experimental para la determinación de las curvas de dispersión, el cual es descrito en detalle por Iyengar [3]. El principio básico es obtener un haz monoenergético de neutrones lentos al incidir éstos sobre un cristal individual, y observar los picos en la distribución de neutrones dispersados. La energía del neutrón en el centro del pico, nos proporcionará la frecuencia según la ecuación III.1.2 y empleando la geometría del experimento deducimos el vector de onda del fonón según la ec. III.1.3. La figura III.1 constituye una típica curva de distribución de neutrones dispersados a lo largo de una dirección fija.

En el desarrollo experimental se utiliza un aparato de Layat (figura III.2), en el cual, neutrones provenientes de un reactor BEPO con Nitrógeno líquido, atraviesan un filtro de Berilio de una longitud de 10 pulgadas enfriado en Nitrógeno líquido. El haz de neutrones es pulsado por medio de un rotor el cual gira a 19000 rev/min. Este rotor tiene aberturas curvas con objeto de que el máximo de transmisión sea para neutrones de longitud de onda de  $4.11 \text{ \AA}$ . El haz pulsado se dispersa por medio de una muestra de cristal, en este caso, de Berilio, de manera que los neutrones dispersados inciden sobre un

contador de partículas. Este proceso se realiza para diferentes direcciones en el cristal, al variar el ángulo de incidencia del haz de neutrones.

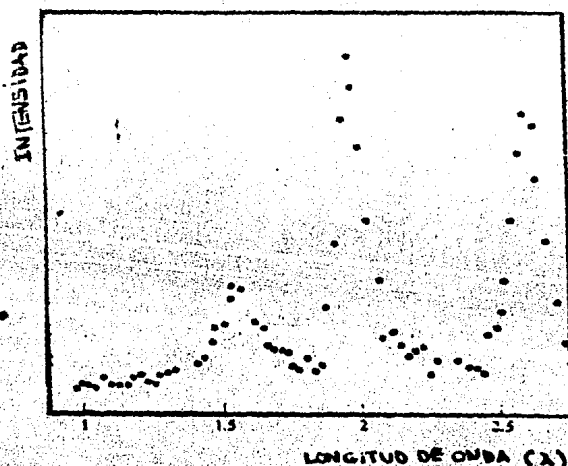


Figura III.1. Distribución típica de neutrones dispersados por un cristal. Las energías en los picos proporcionan las frecuencias de vibración.

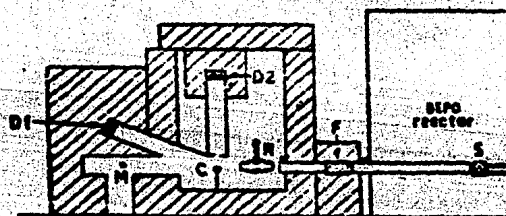


Figura III.2. Aparato de Layout (no está dibujado a escala). S, fuente de neutrones de hidrógeno líquido; F, filtro de Berilio; R, Rotor; C, cristal dispersor; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, detectores.

Por otro lado, se puede parametrizar el potencial de interacción lón-lón y por medio de sus derivadas espaciales se obtienen las constantes de fuerza. A partir de estas constantes de fuerza se obtienen los elementos de la matriz dinámica  $D_{ij}^{\circ}(\bar{q})$  para cada punto  $\bar{q}$  de la primera zona de Brillouin. Al diagonalizar estas matrices en direcciones de alta simetría se obtienen las frecuencias respectivas, y con ello, las curvas de dispersión fonónicas. De esta manera se pueden ajustar las constantes de fuerza y de equl, los parámetros del potencial fenomenológico de interacción hasta reproducir las curvas de dispersión experimentales.

Por consiguiente, con las constantes de fuerza ya ajustadas, es posible calcular el espectro de frecuencias  $g(\nu)$ , siguiendo el método desarrollado por Gilat y Raubenheimer [25].

Así, la determinación de las relaciones de dispersión esta dada según la ecuación secular

$$\left| D_{ij}^{\circ}(\bar{q}) - 4\pi^2 \nu_j^2 \delta_{ij} \right| = 0 \quad \text{III.1.4}$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker y por simplicidad suponemos que las masas de los diferentes átomos están ya incluidas en la expresión  $D_{ij}^{\circ}(\bar{q})$ . Las relaciones de dispersión para  $\bar{q}$  se cumplen para los  $3r$  valores propios obtenidos de la ec. III.1.4 ( $r$  es el número de átomos de la celda unitaria primitiva y los índices  $i, j$  corren desde 1 hasta  $3r$ ).

Denotando  $U(\bar{q})$  una matriz unitaria ortogonal que diagonaliza a  $D^{\circ}(\bar{q})$ , la solución para los valores propios puede ser escrita como

$$U_{\tau}(\bar{q}) D_{ij}^{\circ}(\bar{q}) U(\bar{q}) = \Lambda^{\circ}(\bar{q}) \quad \text{III.1.5}$$

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

$$\Lambda_{ij}^{\circ}(\bar{q}) = 4\pi^2 \nu_j^2(\bar{q}), \quad (j=1,2,3,\dots,3r) \quad \text{III.1.6}$$

en la siguiente sección mostramos los modelos y aproximaciones que utilizamos para resolver la ecuación III.1.6.

### III.2. Aproximación Armónica

Consideremos un cristal que no tenga impurezas, vacancias o dislocaciones. Por simplicidad, nos limitaremos a la celda unitaria primitiva, pues la generalización del tratamiento para una red es inmediata [4].

Tomando la aproximación adiabática [26], el hamiltoniano para los iones es

$$H = -\hbar^2/2M \sum_I \frac{\partial^2}{\partial R^{(I)2}} + V(R) \quad \text{III.2.1}$$

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

$$V(R) = \sum_{(I, J)} U_{IJ}(R^{(I)} - R^{(J)}) + E_{II}(R) \quad \text{III.2.2}$$

La energía potencial así definida, alcanza valores mínimos para una configuración que forma una red perfecta. En términos de los vectores base  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  y  $\bar{a}_3$  las posiciones de equilibrio del cristal están dadas como

$$r = l_1 \bar{a}_1 + l_2 \bar{a}_2 + l_3 \bar{a}_3 \quad \text{III.2.3}$$

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

$$R^{(I)} = r + \bar{u}^{(I)} \quad \text{III.2.4}$$

Para oscilaciones pequeñas, el potencial puede expandirse en



en la siguiente sección mostramos los modelos y aproximaciones que utilizamos para resolver la ecuación III.1.6.

### III.2. Aproximación Armónica

Consideremos un cristal que no tenga impurezas, vacancias o dislocaciones. Por simplicidad, nos limitaremos a la celda unitaria primitiva, pues la generalización del tratamiento para una red es inmediata (4).

Tomando la aproximación adiabática [26], el hamiltoniano para los iones es

$$H = \hbar/2M \sum_{\mathbf{R}^{(l)}} \frac{\delta^2}{\delta \mathbf{r}^{(l)2}} + V(\mathbf{R}) \quad \text{III.2.1}$$

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

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}^{(l)}, \mathbf{R}^{(l')}} U_{ll'}(\mathbf{R}^{(l)} - \mathbf{R}^{(l')}) + E_n(\mathbf{R}) \quad \text{III.2.2}$$

La energía potencial así definida, alcanza valores mínimos para una configuración que forma una red perfecta. En términos de los vectores base  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  y  $\bar{a}_3$  las posiciones de equilibrio del cristal están dadas como

$$\mathbf{r} = l_1 \bar{a}_1 + l_2 \bar{a}_2 + l_3 \bar{a}_3 \quad \text{III.2.3}$$

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

$$\mathbf{R}^{(l)} = \mathbf{r} + \bar{u}^{(l)} \quad \text{III.2.4}$$

Para oscilaciones pequeñas, el potencial puede expandirse en

términos de los desplazamientos. La serie puede converger rápidamente si los desplazamientos son pequeños comparados con el espaciado interatómico. Para la mayoría de los cristales, esta condición se satisface a temperaturas no cercanas al punto de fusión. Una buena aproximación es obtenida, eliminando los términos de orden superior ( $O(u^3)$ ) en la serie para  $V$ , obteniendo la aproximación armónica

$$V(R) = V_0 + 1/2 \sum_{R^j} (\bar{u}^j - \bar{u}^j) \cdot \nabla V(\bar{u}^j - \bar{u}^j) + 1/4 \sum_{R^j} (\bar{u}^j - \bar{u}^j) \cdot \nabla^2 V(\bar{u}^j - \bar{u}^j) \quad \text{III.2.5}$$

en donde el subíndice cero indica que las derivadas se evalúan en la posición de equilibrio, de manera que  $V_0$  es el potencial del cristal en equilibrio, mientras que el segundo término para átomos en equilibrio se anula, pues constituye la fuerza que ejercen los átomos sobre el átomo  $l$ . Entonces tenemos

$$V(R) = V_0 + 1/4 \sum_{l, R} \sum_{\alpha, \beta} \left[ \partial^2 V / (\partial \bar{u}_\alpha^l \partial \bar{u}_\beta^R) \right]_0 \bar{u}_\alpha^l \bar{u}_\beta^R \quad \text{III.2.6}$$

Las componentes cartesianas  $\alpha (= X, Y, Z)$  de fuerza sobre cada átomo son

$$-\partial V(R) / \partial u_\alpha^l = - \sum_{R, \beta} (\partial^2 V / (\partial \bar{u}_\alpha^l \partial \bar{u}_\beta^R))_0 \bar{u}_\beta^R \quad \text{III.2.7}$$

Así las ecuaciones de movimiento son

$$M_l \ddot{u}_\alpha^l = -\partial V(R) / \partial u_\alpha^l = - \sum_{R, \beta} (\partial^2 V / (\partial \bar{u}_\alpha^l \partial \bar{u}_\beta^R))_0 \bar{u}_\beta^R \quad \text{III.2.8}$$

Esto muestra que la constante de fuerza  $\partial^2 V / (\partial \bar{u}_\alpha^l \partial \bar{u}_\beta^R) = V_{\alpha\beta}^{(l, R)}$ , es el negativo de la componente cartésiana de la fuerza sobre el átomo  $R^j$

cuando el átomo  $R^I$  se desplaza una unidad de distancia a lo largo de la dirección  $\beta$ . Según la definición de constante de fuerza concluimos que

$$V_{\alpha\beta}^{(I,I)} = V_{\beta\alpha}^{(I,I)} \quad \text{III.2.9}$$

Además, la simetría traslacional de las redes requiere que

$$V_{\alpha\beta}^{(I,I)} = V_{\alpha\beta}^{(I-I)} \quad \text{III.2.10}$$

Si la totalidad de la red es sujeta a una translación uniforme,  $\vec{u}_\alpha^I$  es constante, entonces la ecuación de movimiento III.2.8 da la siguiente condición sobre constantes de fuerza

$$\sum_{\beta} V_{\alpha\beta}^{(I-I)} = 0 \quad \text{III.2.11}$$

La invariancia de la energía potencial frente a rotaciones del cuerpo rígido conduce a las relaciones de restricción del siguiente tipo

$$\sum_{\beta} V_{\alpha\beta}^{(I-I)} (I-I)_{\lambda} = \sum_{\beta} V_{\alpha\lambda}^{(I-I)} (I-I)_{\beta} \quad \text{III.2.12}$$

Estas condiciones no dependen de la suposición de la periodicidad de la red, pero son válidas para todo sistema de partículas cuya energía potencial sea una forma cuadrática en los desplazamientos de las partículas desde sus posiciones de equilibrio. Una solución de la ecuación de movimiento III.2.8 tiene la forma

$$\vec{u}_j = (MN)^{-1/2} \vec{\epsilon}_q a_q e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad \text{III.2.13}$$

donde  $M$  es la masa atómica,  $N$  es el número total de celdas unitarias en el cristal, es decir, el número de iones,  $\vec{\epsilon}_q$  es un vector unitario de polarización y  $\vec{q}$  es un vector de propagación con magnitud a  $2\pi/\lambda$ . La dependencia en el tiempo está contenida en  $a_q$ , esto es

$$a_q = a_q e^{i\omega(q)t} \quad \text{III.2.14}$$

Esto conduce a la ecuación en notación matricial

$$\mathbf{(D - \bar{\omega}^2)} \bar{\epsilon}_q = 0 \quad \text{III.2.15}$$

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

$$D_{\alpha\beta}(\bar{q}) = 1/M \sum_{\mathbf{r}} V_{\alpha\beta}^{(\mathbf{r})} e^{-i\bar{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad \text{III.2.16}$$

Debido a la idéntica estructura de todas las celdas unitarias, la suma no depende de  $\mathbf{r}$ . La ecuación III.2.15 representa un conjunto de tres ecuaciones lineales homogéneas con tres incógnitas  $\bar{\epsilon}_{\alpha\beta}$ . Las tres soluciones  $\bar{\omega}_p(\bar{q})$ , ( $p = 1, 2, 3$ ) para cada valor de  $\bar{q}$  se obtienen encontrando los raíces del determinante de la ecuación

$$\det |D - \bar{\omega}^2| = 0 \quad \text{III.2.17}$$

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

$$\bar{\omega} = \bar{\omega}_p(\bar{q}), \quad p = 1, 2, 3 \quad \text{III.2.18}$$

Los correspondientes valores propios se obtienen en general, substituyendo los valores de  $\bar{\omega}_p(\bar{q})$  en la ecuación III.2.15. Los tres vectores de polarización satisfacen las condiciones de ortogonalidad

$$\bar{\epsilon}_{\alpha p} \cdot \bar{\epsilon}_{\alpha p'} = \delta_{pp'} \quad \text{III.2.19}$$

$$\sum_p \bar{\epsilon}_{\alpha p} \bar{\epsilon}_{\alpha' p} = \delta_{\alpha\alpha'} \quad \text{III.2.20}$$

Si multiplicamos la ecuación III.2.15 por  $\bar{\epsilon}_{\alpha p}$  y sumamos sobre  $\alpha$ , obtenemos, empleando III.2.20 que

$$\bar{\omega}_p^2(\bar{q}) = \sum_{\alpha} D_{\alpha\beta}(\bar{q}) \bar{\epsilon}_{\alpha p} \bar{\epsilon}_{\alpha' p} \quad \text{III.2.21}$$

Las modas longitudinales de vibración, son aquellos para los cuales  $\bar{\epsilon}_{qp}$  es paralelo a  $\bar{q}$ , mientras que para los transversales  $\bar{\epsilon}_{qp}$  es perpendicular al vector de onda  $\bar{q}$ .

La equivalencia del límite de la longitud de onda larga de la solución de la ecuación III.2.15 con la ecuación para las ondas elásticas de un sistema continuo macroscópico provee una manera de correlacionar las constantes de fuerza atómicas con las constantes elásticas observadas en sólidos.

Los diferentes valores de  $\bar{q}$  se determinan por la condición cíclica Born - Von Karman impuesta sobre  $\bar{u}$ . Esta condición es expresada de una manera conveniente si introducimos una red recíproca con vectores base  $\bar{b}_1$ ,  $\bar{b}_2$  y  $\bar{b}_3$  definidos por

$$\bar{a}_i \cdot \bar{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \text{III.2.22}$$

Por consiguiente los valores de  $\bar{q}$  están dados por

$$\bar{q} = \sum (h_j/L_j) \bar{b}_j \quad \text{III.2.23}$$

donde  $L_j$ ,  $a_j$  son las unidades dimensionales Born - Von Karman. Resulta claro que la elección de un vector de la red recíproca  $\bar{q}$  no afecta el valor del vector  $\bar{u}$ . Todas las distintas soluciones del problema pueden ser obtenidas restringiendo el vector de onda  $\bar{q}$  en una celda unitaria de la red recíproca, es decir,  $0 < h_j < L_j$ .

Por consiguiente, existen  $L_1 L_2 L_3 = N$  valores diferentes de  $\bar{q}$  uniformemente distribuidos en una celda unitaria del espacio recíproco con densidad igual  $N/(\bar{b}_1 \cdot \bar{b}_2 \times \bar{b}_3) = v/8\pi^3$ , donde  $v$  es el volumen de la totalidad del cristal. Para  $N$  grande, la distribución se aproxima a un continuo y al sumar sobre  $\bar{q}$ , puede ser reemplazada por una integración

$$\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \left[ \frac{v}{(2\pi)^3} \right] \int d^3\mathbf{q} \quad \text{III.2.24}$$

En lugar de escoger la celda unitaria en el espacio recíproco como el dominio de  $\mathbf{q}$ , es conveniente utilizar la primera zona de Brillouin, que muestra explícitamente la simetría de la red recíproca.

Se puede obtener otra forma para la matriz dinámica en términos de una suma sobre todos los puntos de la red recíproca como una alternativa a la ecuación III.2.16. Si  $\mathbf{p}$  es un vector en el espacio recíproco, podemos tomar una expansión de Fourier del potencial de interacción  $U(R)$  entre dos iones separados por una distancia  $R$ .

$$U(R) = \sum_{\mathbf{p}} U(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}} \quad \text{III.2.25}$$

Si tomamos la energía potencial  $V$  de la red como la suma de potenciales de dos cuerpos  $U(|\mathbf{R}^j - \mathbf{R}^l|)$ , tenemos

$$V_{\alpha\beta}^{(10-1)} = - \left[ \partial^2 U(R) / (\partial R_\alpha \partial R_\beta) \right]_{R=1} \quad \text{III.2.26}$$

Según la ecuación III.2.11, podemos escribir la matriz dinámica expresada en la ecuación III.2.16 de la siguiente manera

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = -1/M \sum_j (1 - e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}) V_{\alpha\beta}^{(10-1)} \quad \text{III.2.27}$$

entonces substituyendo III.2.25 en III.2.26 y este resultado en III.27 y usando, además, la relación

$$1/N \sum_j e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_j} = \sum_H \delta_{\mathbf{p},\mathbf{H}} \quad \text{III.2.28}$$

obtenamos para la matriz dinámica la siguiente expresión

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = (N/M) \sum_{\vec{R}} [ (\vec{q} + \vec{R})_{\alpha} (\vec{q} + \vec{R})_{\beta} U(\vec{q} + \vec{R}) - R_{\alpha} R_{\beta} U(\vec{R}) ] \quad \text{III.2.29}$$

donde la suma se extiende sobre todos los vectores  $\vec{R}$  de la red recíproca. La expresión de la matriz que se recoge depende del tipo de potencial de interacción. Para corto alcance ( que es nuestro caso ) la ecuación III.2.16 converge más rápidamente, mientras que para distancias mayores, la ecuación III.2.29 es más apropiada.

El desplazamiento real instantáneo de un núcleo individual en un cristal es igual a la suma de los desplazamientos causados por cada uno de los modos normales de excitación de la red

$$\vec{u}^j = (MN)^{-1/2} \sum_{\vec{q}, p} \vec{e}_{\vec{q}p} \bar{a}_{\vec{q}p} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} + c.c. \quad \text{III.2.30}$$

Aquí la suma sobre  $\vec{q}$  corre sobre la totalidad de la zona de Brillouin. En general un cristal  $D$  dimensional con  $n$  átomos por celda unitaria contiene  $nD$  frecuencias para cada vector de onda. Los modos acústicos son  $D$  en número y para ellos  $\bar{\omega}$  tiende a cero cuando  $|\vec{q}|$  lo hace. Las otras  $(n-1)D$  frecuencias se refieren a los modos ópticos y son diferentes de cero cuando  $|\vec{q}| \rightarrow 0$ . Para una descripción mecánica cuántica, el Hamiltoniano armónico para la red del cristal puede ser cuantizado en la forma de una segunda cuantización en teoría de campo [5]. Esto conduce a una descripción de la vibración de la red en términos de fonones que pueden ser pensados como un desplazamiento cuántico de energía vibracional. De manera que un fonón puede estar en varios estados estacionarios etiquetados por números cuánticos  $q, p$ .

Los términos de orden mayor que 2, o términos anarmónicos que son abandonados en la expansión de la energía potencial (III.2.5) dan lugar a interacciones entre los vectores de onda de la aproximación armónica

Estas interacciones entre ondas de la red ( interacción fonón-fonón) son esenciales para comprender un gran número de efectos físicos tales como expansión térmica, resistividad térmica, ensanchamiento de los picos de un fonón en los experimentos de dispersión neutrónica. Notamos que las frecuencias armónicas  $\bar{\omega}_p(\bar{q})$  para  $\bar{q}$ ,  $p$  dadas, son diferentes para distintas temperaturas, porque las constantes de la red dependen de la temperatura.

### III.3 Modelo Axtalmente Simétrico ( A - S )

Ya que las constantes de fuerza son la segunda derivada de la energía potencial del cristal y miden la reacción de un átomo al ser desplazado por los átomos vecinos, es posible reducir el número de constantes de fuerza como un resultado de las siguientes consideraciones [27], [28] y [29]

- i) El orden de diferenciación  $\nabla_{\alpha\beta}^{(l-1)}$  de la ec. III.2.9 conmuta.
- ii) La función potencial  $V$  es invariante bajo rotaciones y traslaciones del cristal, según se muestra en las ecuaciones III.2.10 y III.2.12.
- iii) La función potencial  $V$  también es invariante bajo operaciones de simetría a lo largo del aspecto del cristal.

Lehman et al. [6], propusieron el modelo A-S para las redes dinámicas de sólidos, y han aplicado éste al estudio de las propiedades vibracionales de numerosas metales de simetría bcc y fcc.

El modelo está basado sobre la suposición de que la energía interna del sistema es simplemente la suma de todos los términos producidos por una fuerza de torsión ( "bond bending" ) y una fuerza de estiramiento ( "bond stretching" ). Si  $U(|\bar{R}|)$  es la energía potencial de interacción entre dos cuerpos separados por una distancia  $\bar{R}$ , las constantes de



fuerza de torsión y estiramiento están referidas a la primera y segunda derivada del potencial  $U(|\vec{R}|)$ . El modelo axialmente simétrico, por consiguiente, requiere de dos constantes de fuerza para describir el comportamiento de cada grupo de vecinos.

En el modelo,  $|\vec{R}|$  denota la magnitud de  $\vec{R}$ , de manera que si  $\vec{u}$  denota un pequeño desplazamiento arbitrario, entonces podemos escribir

$$U(|\vec{R} + \vec{u}|) = U(|R|) + U'(R) \frac{(\vec{u} \cdot \vec{R})}{R} + 1/2 U''(R) \frac{(\vec{u} \times \vec{R})^2}{R^2} + 1/2 U''(R) \frac{(\vec{u} \cdot \vec{R})^2}{R^2} + o(u^3) \quad \text{III.3.1}$$

las primas sobre  $U$  denotan diferenciación con respecto a  $R$ . El segundo término puede ser despreciado en el estudio dinámico de redes, pero es importante al estudiar la estabilidad de la red. El tercer término corresponde a un desplazamiento relativo perpendicular a  $\vec{R}$ , que produce la fuerza de torsión, mientras el cuarto término es producido por una fuerza central o fuerza de estiramiento. Esto supone que todas las direcciones en el plano perpendicular a  $\vec{R}$  son equivalentes; por consiguiente el potencial de interacción y las constantes de fuerza exhiben una simetría axial. De la ecuación III.3.1 podemos escribir la energía potencial de interacción asociada con un átomo en la celda unitaria cero de una red de Bravais como

$$U^0 = 1/2 \sum_j \left[ C_j^{(0)} (\vec{u}^j)^2 + C_B^{(0)} (\vec{u}^j \times \vec{u}^j)^2 \right] \quad \text{III.3.2}$$

aquí  $\vec{u}^j$  es el vector de posición de equilibrio y  $\vec{u}^j$  el desplazamiento de un átomo en la celda  $j$ -ésima de la red de Bravais relativa a el átomo en la celda unitaria cero.  $C_j^{(0)}$  y  $C_B^{(0)}$  son las constantes de fuerza

efectivas de estiramiento y de torsión respectivamente. Substituyendo la ecuación III.3.2 en la ecuación III.2.26 y este resultado a su vez en la ecuación de la matriz dinámica III.2.16, los elementos de tal matriz pueden escribirse como

$$D(\bar{q}) = 1/M [ A(0) - A(\bar{q}) ] \quad \text{III.3.3}$$

donde

$$A(\bar{q}) = \sum_I \left[ K_I^{(0-n)} \frac{\partial^2}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} + C_B^{(0-n)} \delta_{\alpha\beta} \right] G(I) \quad \text{III.3.4}$$

$$\text{con } G(I) = \sum_{n(I)} e^{i\bar{q} \cdot n} \quad \text{III.3.5}$$

$$\text{y } K_I^{(0-n)} = C_I^{(0-n)} - C_B^{(0-n)} \quad \text{III.3.6}$$

La ecuación III.3.3 muestra la relación de dispersión para modos acústicos, en donde se ha separado el término  $\bar{q} = 0$ . Los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a las componentes cartesianas y el símbolo  $n(I)$  significa que la suma está limitada a los átomos de la capa I y después se suma sobre todas las capas (ver apéndice A).

Las constantes de fuerza pueden ser obtenidas experimentalmente de curvas de dispersión y de la consistencia de las condiciones de valores medidos de constantes elásticas. Lehman et al, han empleado este modo lo para Cobre y Aluminio, encontrando una buena concordancia con los datos experimentales referentes a las curvas de dispersión de esos metales.

Vershni y Shukla [7], han encontrado expresiones para los elementos de la matriz dinámica mediante este modelo, para redes fcc y bcc. Aplican el modelo para obtener el espectro de vibración y las

capacidades caloríficas de Cobre y Aluminio considerando interacciones más allá de tres vecinos.

Lehman et al [8] discuten las características generales de espectros fonónicos para metales hexagonales en términos del modelo A-S incluyen do tres interacciones de vecinos. Las constantes de fuerza son comparadas con las constantes elásticas; Como el Mg es elásticamente isotrópico, la concordancia con las curvas de dispersión experimentales fue bastante buena, en tanto que para los elementos Be y Zn se requirieron grados de libertad adicionales en el modelo A-S para conseguir una descripción satisfactoria de las redes dinámicas de estos metales.

Wolfram et al [9], usaron el modelo A-S para estudiar el espectro vibracional del Estño, cuyas redes dinámicas son de considerable interés en el estudio de transiciones de fase y propiedades de supercon ductividad; Encontraron que para el límite de la longitud de onda larga, la forma de la ecuación secular de la red dinámica es consistente con la ecuación elástica de Christoffel y esto hace necesario incluir el menos las primeras cuatro interacciones de vecinos en el modelo A-S.

#### III.4. Modificación al modelo A-S

Lehman et al [8], han mostrado que el modelo axialmente simétrico es una forma especial de un modelo más general basado sobre una fenomenología de la teoría del gas electrónico. Sus discusiones genera les de la naturaleza de las fuerzas dinámicas en un sistema de iones y electrones conduce a la siguiente forma para la energía total  $E_t$

$$E_t = NE_s(a) + \sum_{i,j} V_{ij}(R_{ij}; a) \quad \text{III.4.1}$$

donde  $E_s(a)$  es el término de la energía propia del gas electrónico,  $V_{ij}(R_{ij}; a)$  denota la energía potencial de interacción entre un par

de átomos  $i, j$  separados por una distancia  $R_{ij}$  y el parámetro  $a$  denota la dependencia explícita del volumen de  $E_0$  y  $V_{\Gamma}$ . El subíndice  $\Gamma$  se puede transformar, según el grupo de puntos  $\Gamma$ , en el centro de la zona de Brillouin asociada con el metal en cuestión.

El modelo axialmente simétrico discutido en la sección III.3 es una consecuencia de reemplazar  $V_{\Gamma}$  por  $U_0$ . En este caso, el potencial es esféricamente simétrico y por consiguiente, las fuerzas son centrales pero dependen del volumen, esto es, si uno supone que  $V_{\Gamma}(R_{ij}; a)$  es igual a  $V_0(|R_{ij}|; a)$ , las fuerzas resultan de naturaleza central.

En algunos trabajos [10] - [12] sobre redes dinámicas se escoge el término axialmente simétrico para representar la naturaleza de la dependencia de la fuerza central con el volumen, con dos constantes de fuerza correspondientes, respectivamente, a un enlace de estiramiento o constante de fuerza radial y un enlace axialmente simétrico de torsión o constante de fuerza tangencial.

De esta manera, para un cristal cúbico, la energía potencial de interacción entre dos átomos está dada como

$$\begin{aligned}
 V_{\Gamma}(R; a) = & V_0(R; a) + (X^4 + Y^4 + Z^4) V_1(R; a) \\
 & + (X^2 Y^2 + Y^2 Z^2 + X^2 Z^2) V_2(R; a) \quad \text{III.4.2} \\
 & + \text{términos no armónicos de orden superior.}
 \end{aligned}$$

aquí el cuarto término y los términos no armónicos de orden superior proveen una corrección anisotrópica para el modelo axialmente simétrico y esta corrección conduce a un modelo general de tensor de fuerza.

### III.5. La Matriz Dinámica

La obtención de los elementos de la matriz dinámica se encuentra fundamentada en el modelo axialmente simétrico modificado. Para el caso de cristales hexagonales, el potencial de interacción  $V_{\Gamma}$  está dado por

$$V_{\Gamma}(\bar{R}; a) = U_0(\bar{R}; a) + Z^2 U_1(\bar{R}; a) + Z^4 U_2(\bar{R}; a) \\ + \text{términos de orden superior.} \quad \text{III.5.1}$$

donde  $Z$  está a lo largo del eje  $c$  del cristal mostrado en la figura II.5. El segundo y tercer términos introducen una anisotropía en el eje del modelo. Las curvas de dispersión se obtienen empleando el potencial de la ecuación III.5.1 pero bajo la condición especial de que para todos los vecinos la constante de torsión en la dirección  $Z$  sea la misma según lo demuestran DeWames et al [16].

Los elementos de estructura hcp pueden ser descritos por medio de dos redes simples hexagonales interpenetrándose ( Figura III.3). El átomo  $O$ -ésimo de la primera red es escogido como el origen, mientras el primer átomo de la segunda red está desplazado una distancia

$$\bar{r} = 1/3 \bar{a}_1 + 2/3 \bar{a}_2 + 1/2 \bar{a}_3 \quad \text{III.5.2}$$

donde  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$  y  $\bar{a}_3$  son los vectores base primitivos de la red. Los parámetros de la red son tales que  $|\bar{a}_1| = |\bar{a}_2| = a$  y  $|\bar{a}_3| = c$ . Ya que las dos redes simples hexagonales determinan dos átomos por celda unitaria primitiva ( Figura III.4 ), entonces dan lugar a seis ramas vibracionales que, en el límite de la longitud de onda larga, tres son ópticas y tres acústicas.

La celda unitaria primitiva para una estructura hcp se muestra en la figura III.4. Esta tiene dos vectores de longitud  $a$  que subtenden un

ángulo de  $120^\circ$ . El tercer vector es perpendicular al plano formado por los dos anteriores y es de longitud  $c$ . La celda unitaria es definida de manera que A y H estén en la celda de la red con vector  $\vec{a}_1 = 0$ . El vector de posición del átomo A dentro de la celda está dado por  $\vec{a}_2 = 0$ . B es el primer vecino relativo de A, mientras que el equidistante punto H constituye el segundo vecino en la celda unitaria primitiva.

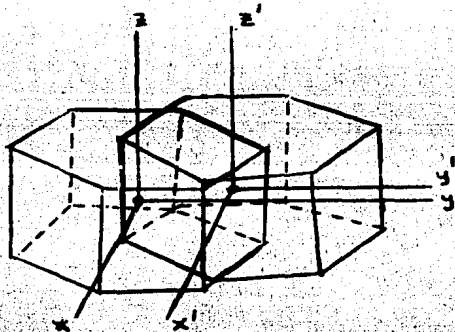


Figura III.3. Redes hexagonales simples interpenetradas.

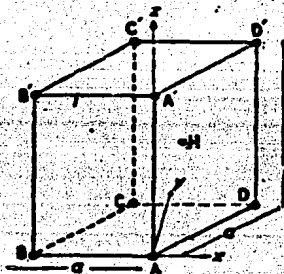


Figura III.4. Celda unitaria primitiva para una red hcp.

La matriz dinámica para cristales hexagonales se puede escribir como una supermatriz de  $2 \times 2$  denotada por  $D(\bar{q})$ , tal que

$$D(\bar{q}) = \begin{bmatrix} D^{11}(\bar{q}) & D^{12}(\bar{q}) \\ D^{12}(\bar{q})^* & D^{22}(\bar{q}) \end{bmatrix} \quad \text{III.5.3}$$

donde  $\bar{q}$  es un vector en la primer zona de Brillouin y los elementos  $D^{\alpha\beta}(\bar{q})$  son matrices de  $3 \times 3$ .

La matriz  $D(\bar{q})$  es una matriz hermitiana, que puede ser transformada a una forma real a través de una transformación unitaria dada por

$$u = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} I & I_1 \\ -I_1 & I \end{bmatrix} \quad \text{III.5.4}$$

aquí  $I$  es una matriz unitaria de  $3 \times 3$ , mientras que  $I_1$  es la raíz cuadrada de  $-1$ . La matriz dinámica real queda como

$$L(\bar{q}) = u^* D(\bar{q}) u = \begin{bmatrix} D^{11} + \text{Im}D^{12} & \text{Re}D^{12} \\ \text{Re}D^{12} & D^{22} - \text{Im}D^{12} \end{bmatrix} \quad \text{III.5.5}$$

de manera que  $\text{Re}D^{12}$  e  $\text{Im}D^{12}$  denotan las partes real e imaginaria de la matriz  $D^{12}$ . En términos de una matriz de  $6 \times 6$ ,  $L(\bar{q})$  puede escribirse como

$$L(\bar{q}) = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & \dots & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & \dots & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & \dots & d_{36} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{61} & d_{62} & d_{63} & \dots & d_{66} \end{bmatrix} \quad \text{III.5.6}$$

La correspondencia entre los  $d$ 's y las matrices  $D^{\alpha\beta}$  es clara, pues al comparar la ecuación III.5.5 con la ecuación III.5.6 tenemos por ejemplo

$$D^{11} + \text{Im}D^{12} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{bmatrix} \quad \text{III.5.7}$$

La matriz dinámica real dada por la ecuación III.5.5 puede a su vez transformarse al sistema centro de masa por medio de la supermatriz unitaria  $V$ , tal que

$$V = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{III.5.8}$$

de manera que obtenemos la matriz diagonal  $\Lambda(\bar{q})$  dada por

$$\Lambda(\bar{q}) = V^2 L(\bar{q}) V = \begin{bmatrix} D^{11} + \text{Re}D^{12} & -\text{Im}D^{12} \\ -\text{Im}D^{12} & D^{11} - \text{Re}D^{12} \end{bmatrix} \quad \text{III.5.9}$$

Evaluando en  $\bar{q}=0$ ,  $\Lambda(0)$  es un bloque diagonal ya que  $\text{Im}D^{12}(\bar{q}=0)=0$ . Además, puede mostrarse que  $D^{11}(0) = -\text{Re}D^{12}(0)$ . La matriz  $D^{11} + \text{Re}D^{12} - \text{Im}D^{12} (D^{11} - \text{Re}D^{12}) \text{Im}D^{12}$  corresponde a la matriz acústica en el límite de la longitud de onda larga; En tanto que, las frecuencias ópticas para pequeños vectores de propagación se determinan por la matriz  $D^{11} - \text{Re}D^{12}$ . Las tres frecuencias ópticas en el centro de la zona de Brillouin consiste en una doble raíz degenerada  $\bar{\omega}_a$  y una sola frecuencia  $\bar{\omega}_b$ .

La matriz dinámica  $E(\bar{q})$  para los modos acústicos de un cristal nos



permite derivar expresiones para las constantes elásticas del cristal con dos átomos en la celda unitaria despreciando la corrección óptica. Esto muestra que despreciando el movimiento relativo de dos subredes el modelo A-S implica un cierto número de constricciones elásticas.

Considerando la matriz dinámica en el sistema centro de masa, podemos obtener una matriz de  $3 \times 3$  correspondiente a la teoría elástica [17] y expresada como

$$E(\bar{q}) = \lim_{q \rightarrow 0} (D'' + \text{Re}D''') - \lim_{q \rightarrow 0} D'' (D'' - \text{Re}D''')^{-1} \lim_{q \rightarrow 0} D''' \quad \text{III.5.10}$$

donde la matriz  $(D'' + \text{Re}D''')$  da la contribución a las propiedades elásticas debidas al movimiento en fase (movimiento acústico), mientras el segundo término de la ecuación III.5.10 es una corrección debida al movimiento relativo de los dos subredes (ésto es, la corrección óptica). Expandiendo alrededor de  $\bar{q} = 0$  tenemos

$$\begin{aligned} (D'' + \text{Re}D''')_{ij} &= 1/2m \sum_{\beta} \sum_{n,s} \sum_{j,m} \sum_l [C_{\beta}(S,l,\beta)] \delta_{ij} q_j q_m X_l^{1\beta}(n(s)) \\ &\quad X_m^{1\beta}(n(s)) + [k(s,l,\beta)/\rho_x^2] q_j q_m X_l^{1\beta}(n(s)) X_j^{1\beta}(n(s)) \\ &\quad X_m^{1\beta}(n(s)) X_l^{1\beta}(n(s)) \end{aligned} \quad \text{III.5.11}$$

donde  $m$  es la masa,  $q_j$  es la  $j$ -ésima componente cartesiana de  $\bar{q}$ ,  $X_j^{1\beta}(n(s))$  es la  $j$ -ésima componente cartesiana de  $R^{1\beta}(n(s))$ . De acuerdo con la teoría desarrollada, la matriz elástica toma la forma

$$1/d \begin{bmatrix} C_{11}q_x^2 + C_{44}q_y^2 + C_{44}q_z^2 & (C_{12} + C_{44})q_xq_y & (C_{12} + C_{44})q_xq_z \\ (C_{12} + C_{44})q_xq_y & C_{33}q_x^2 + C_{11}q_y^2 + C_{44}q_z^2 & (C_{12} + C_{44})q_yq_z \\ (C_{12} + C_{44})q_xq_z & (C_{12} + C_{44})q_yq_z & C_{44}(q_x + q_y) + C_{33}q_z^2 \end{bmatrix} \quad \text{III.5.12}$$

De esta manera, para cristales de simetría hexagonal habrá simplemente que reemplazar la constante  $C_{33}$  por  $1/2(C_{11} - C_{33})$  en la ecuación III.5.12. La matriz dada en la ecuación III.5.11 puede ser escrita como una suma de términos dada por

$$\{D^{11} + \text{Re}D^{12}\}_{ij} = \sum \epsilon_{ij}^{lm} q_l q_m \quad \text{III.5.13}$$

aquí, los  $\epsilon_{ij}^{lm}$  están referidos a las constantes elásticas que aparecen en la ecuación III.5.12, así, para cada una de las redes de Bravais tenemos

$$\begin{aligned} \epsilon_{11}^{lm} &= 1/2m \sum_{\beta} \sum_{n} \sum_{s} [K(\Delta_s \cdot 1/\rho_s) |X_i^{1\beta}|^2 + K(\Delta_s \cdot 1/\rho_s)^2 |X_i^{1\beta}|^2 |X_j^{1\beta}|^2] \delta_{ijlm} \\ \epsilon_{ij}^{lm} &= 1/m \sum_{\beta} \sum_{n} \sum_{s} [K(\Delta_s \cdot 1/\rho_s)^2 |X_i^{1\beta}|^2 |X_j^{1\beta}|^2] \delta_{ijlm} \quad (i \neq j) \quad \text{III.5.14} \end{aligned}$$

donde  $\delta_{ijlm}$  es igual a uno si los índices son iguales en pares ( $i=1, j=m$  o  $i=m, j=1$ ) pero se hace cero en otros casos. Para redes hexagonales podemos hacer la identificación

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{11}^{11} &= \epsilon_{33}^{33} = C_{11}/d \\ \epsilon_{11}^{22} &= \epsilon_{22}^{22} = \epsilon_{33}^{11} = \epsilon_{22}^{33} = C_{33}/d \\ \epsilon_{11}^{21} &= \epsilon_{22}^{12} = \epsilon_{33}^{21} = \epsilon_{21}^{33} = (C_{12} + C_{33})/d \\ \epsilon_{11}^{33} &= \epsilon_{33}^{11} = C_{33}/d, (C_{11} - C_{33})/2d \\ \epsilon_{11}^{23} &= \epsilon_{23}^{11} = (C_{12} + C_{33})/d, (C_{11} + C_{33})/2d \end{aligned} \right\} \quad \text{III.5.15}$$

De las ecuaciones III.5.14 y según consideraciones de simetría, obtenemos que

$$2(\epsilon_{11}^{22} - \epsilon_{33}^{11}) = (\epsilon_{21}^{33} - \epsilon_{31}^{22}) \quad \text{III.5.16}$$

la cual da para cristales hexagonales una expresión independiente del número de vecinos que se tome, dada por

$$3C_{12} + 2C_{44} - C_{11} - 2C_{13} = 0$$

III.5.17

Por consiguiente, dentro del contexto del modelo axialmente simétrico discutido hasta ahora, los elementos de la matriz dinámica correspondientes a las primeras seis interacciones de copas de vecinos cercanos, pueden ser obtenidos a partir de las ecuaciones III.3.3, III.3.4 y III.3.5, en donde las funciones generadoras  $G(i)$  toman la forma

$$\left. \begin{aligned} G(1,1-2) &= 2(F_{zx}^2 C_z + 2F_{xy} C_x C_y) \\ G(2,1-1) &= 2(C_{zy} + 2C_{xy} C_y) \\ G(3,1-2) &= 2(2F_{zx}^2 C_{zy} C_z + F_{xy} C_x C_y) \\ G(4,1-2) &= 2C_z \\ G(5,1-2) &= 4(F_{xy} C_{zy} + F_{zx} C_{zy} + F_{xy}^2 C_y) C_z \\ G(6,1-2) &= 2(C_{zx} + 2C_{zy} C_x) \end{aligned} \right\} \quad \text{III.5.18}$$

donde  $C_{rx} = \cos nq_x (\sqrt{3}/2)a$ ,  $C_{ny} = \cos nq_y (1/2)a$ ,  $C_{rz} = \cos nq_z (1/2)a$  y  $F_{rx} = \exp(i nq_x (2/\sqrt{3})a)$ .

para  $n = 1, 2, 3, 4$  o  $5$  y  $F^*$  denota el complejo conjugado de  $F$ . Siguiendo el procedimiento discutido en algunos trabajos [10] - [14], los elementos  $a\beta$  de la supermatriz  $D(i)$  (ac. III.5.3) pueden escribirse como

$$D'' = \begin{bmatrix} D''_{xx} & D''_{xy} & D''_{xz} \\ D''_{yx} & D''_{yy} & D''_{yz} \\ D''_{zx} & D''_{zy} & D''_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{III.5.19.a}$$

$$D^{12} = \begin{bmatrix} D_{xx}^{12} & D_{xy}^{12} & D_{xz}^{12} \\ D_{yx}^{12} & D_{yy}^{12} & D_{yz}^{12} \\ D_{zx}^{12} & D_{zy}^{12} & D_{zz}^{12} \end{bmatrix} \quad \text{III.5.19.b}$$

$$D^{22} = \begin{bmatrix} D_{xx}^{22} & D_{xy}^{22} & D_{xz}^{22} \\ D_{yx}^{22} & D_{yy}^{22} & D_{yz}^{22} \\ D_{zx}^{22} & D_{zy}^{22} & D_{zz}^{22} \end{bmatrix} \quad \text{III.5.19.c}$$

on donde

$$mD_{xx}^{11} = 12\delta_1 + 6\epsilon_{1x} + 48\delta_0 + 6\epsilon_{2x} + 168\delta_0 + 12\epsilon_{3x} + 2\beta_{2x}(1 - C_{2x}) + (3\alpha_2 + 4\beta_{2x})(1 - C_x C_y) + 2\beta_{2x}(1 - C_{2y}) + 2(\alpha_0 + \beta_{0x})(1 - C_{2x}) + (\alpha_0 + 4\beta_{0x})(1 - C_{0y} C_x).$$

$$mD_{yy}^{11} = 12\delta_1 + 6\epsilon_{1x} + 48\delta_0 + 6\epsilon_{2x} + 168\delta_0 + 12\epsilon_{3x} + 2\beta_{2x}(1 - C_{2x}) + 2(\alpha_2 + \beta_{2x})(1 - C_{2y}) + (\alpha_0 + 4\beta_{0x})(1 - C_x C_y) + 2\beta_{0x}(1 - C_{2x}) + (3\alpha_0 + 4\beta_{0x})(1 - C_{0y} C_x).$$

$$mD_{zz}^{11} = 6\epsilon_{1z} + 6\epsilon_{2z} + 12\epsilon_{3z} + 2\beta_{2z}(3 - C_{0y} - 2C_y C_x) + 2\beta_{2z}(1 - C_{2z}) + 2\beta_{0z}(3 - C_{2x} - 2C_{0y} C_x) + 18\gamma^2 \delta_1 + 18\gamma^2 \delta_0 + 36\gamma^2 \delta_0 + 2\alpha_0(1 - C_{2z})$$

$$mD_{xy}^{11} = \sqrt{3}\alpha_0 S_x S_y + \sqrt{3}\alpha_0 S_x S_{0y}$$

$$mD_{xz}'' = mD_{zx}'' = mD_{yz}'' = mD_{zy}'' = 0 \quad (\text{Ecuaciones III.5.20})$$

Análogamente, para la segunda matriz  $D''$  tenemos que

$$-mD_{xx}'' = 4\delta_1 | 2F_{2x}^2 + F_x C_y | C_2 + 2\epsilon_{1x} | F_{2x}^2 + 2F_x C_y | C_2 + 16\delta_1 | F_{2x}^2 C_{2y} + 2F_{2x} | C_2 + 2\epsilon_{2x} | 2F_{2x}^2 C_{2y} + F_{2x} | C_2 + 4\delta_1 | 16F_{1x} C_{2y} + F_x C_{2y} + 25F_{2x}^2 C_y | C_2 + 4\epsilon_{2x} | F_{2x} C_{2y} + F_x C_{2y} + F_{2x}^2 C_y | C_2$$

$$-mD_{yy}'' = 12\delta_1 | F_x C_y C_2 | + 2\epsilon_{1x} | F_{2x}^2 + 2F_x C_y | C_2 + 48\delta_1 | F_{2x}^2 C_{2y} C_2 | + 2\epsilon_{2x} | 2F_{2x}^2 C_{2y} + F_{2x} | C_2 + 12\delta_1 | 4F_{2x} C_{2y} + 9F_x C_{2y} + F_{2x}^2 C_y | C_2 + 4\epsilon_{2x} | F_{2x} C_{2y} + F_x C_{2y} + F_{2x}^2 C_y | C_2$$

$$-mD_{zz}'' = (6\gamma^2 \delta_1 + 2\epsilon_{1z}) (F_{2x}^2 + 2F_x C_y) C_2 + (6\gamma^2 \delta_2 + 2\epsilon_{2z}) (2F_{2x}^2 C_{2y} + F_{2x}) C_2 + (12\gamma^2 \delta_1 + 4\epsilon_{2z}) (F_{2x} C_{2y} + F_x C_{2y} + F_{2x}^2 C_y) C_2$$

$$-mD_{xy}'' = (12/\sqrt{3}) 16 F_x S_y C_2 - (48/\sqrt{3}) 16 F_{2x}^2 S_{2y} C_2 + (12/\sqrt{3}) 16 | 8F_{2x} S_{2y} + 3F_x S_{2y} - 5F_{2x}^2 S_y | C_2$$

$$-mD_{xz}'' = (-12/\sqrt{3}) \gamma \delta_1 (F_{2x}^2 - F_x C_y) S_2 - (24/\sqrt{3}) \gamma \delta_1 (F_{2x}^2 C_{2y} - F_{2x}) S_2 + (12/\sqrt{3}) \gamma \delta_1 (4F_{2x} C_{2y} + F_x C_{2y} - 5F_{2x}^2 C_y) S_2$$

$$-mD_{yz}'' = -12\delta_1 F_x S_y S_2 - 24\gamma \delta_1 F_{2x}^2 S_{2y} S_2 - 12\gamma \delta_1 (2F_{2x} S_{2y} + 3F_x S_{2y} + F_{2x}^2 S_y) S_2 \quad (\text{Ecuaciones III.5.21})$$

Las  $S$ 's aparecen en estas ecuaciones denotando funciones seno, cuyos subíndices tienen el mismo significado que aquel definido para las  $C$ 's.

mientras los otros parámetros son

$$\alpha_x = K(2, 1-1), \quad \beta_x = C_B(2, 1-1),$$

$$\alpha_y = K(4, 1-1), \quad \beta_y = C_B(4, 1-1),$$

$$\alpha_z = K(6, 1-1), \quad \beta_z = C_B(6, 1-1),$$

$$\delta_1 = K(1, 1-2)/(4+3\gamma^2), \quad \epsilon_1 = C_B(1, 1-2),$$

$$\delta_2 = K(3, 1-2)/(16+3\gamma^2), \quad \epsilon_2 = C_B(3, 1-2),$$

$$\delta_3 = K(5, 1-2)/(28+3\gamma^2), \quad \epsilon_3 = C_B(5, 1-2),$$

III.5.22

donde  $\gamma = c/a$ . En estas ecuaciones,  $K_i(S, \alpha\beta) = C_f(S, \alpha\beta) - C_B(S, \alpha\beta)$  tal que  $C_f(S, \alpha\beta)$  y  $C_B(S, \alpha\beta)$  son las constantes de fuerza de estiramiento y de torsión respectivamente, para la interacción del  $\beta$ ésimo átomo de la  $S$ ésima capa con el  $\alpha$ ésimo en el origen.

En la construcción de los elementos de la matriz dinámica, las constantes de fuerza de torsión son diferentes en los elementos  $zz$  respecto a los elementos  $xx$  con objeto de eliminar las constricciones elásticas impuestas por el modelo A-S discutido previamente.

Por consiguiente, para obtener las frecuencias hay que diagonalizar la supermatriz dinámica dada por la ecuación III.5.3 (cuyos elementos se muestran en las ecuaciones III.5.20 y III.5.21) en direcciones de alta simetría y para ello identificamos los correspondientes valores del vector de onda  $q$  en la red recíproca, como se muestra en el capítulo siguiente.

Las relaciones de dispersión fonónicas ha sido obtenidas por Raubenheimer y Gilat a lo largo de las nueve direcciones de alta simetría:  $\Delta$ ,  $\Sigma$ ,  $T$ ,  $T'$ ,  $R$ ,  $S$ ,  $S'$ ,  $P$  y  $U$  para cristales hcp tales como Be, Mg y Zn.

para los cuales existen datos experimentales a lo largo de las direcciones  $\Delta(0001)$ ,  $\Sigma(01\bar{1}0)$  y  $T(11\bar{2}0)$ ; Desafortunadamente, las ramas medidas, junto con las constantes elásticas, permiten la determinación de solamente un número limitado de constantes de fuerza independientes.

Schmunk et al [17], han realizado mediciones sobre el Be para las ramas ópticas y acústicas en las direcciones  $(0001)$  y  $(01\bar{1}0)$ , sin embargo, el modelo de fuerzas de vecinos cercanos no proporciona una descripción satisfactoria para los datos observados. Schmunk encuentra que el modelo A-S de DeWames et al da una descripción cualitativa de estas medidas, pero resulta deseable mejorar el modelo. El análisis de los datos experimentales sobre las frecuencias fonónicas del Mg no ha mostrado una adecuada correspondencia con los calculados en el modelo A-S. Maliszewski et al [15], han obtenido curvas de dispersión para el Zn, pero hay discrepancias en los resultados para las frecuencias transversales de la rama acústica. Así, la existencia de datos experimentales para metales hcp, son mas bien escasos.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las curvas de dispersión se obtienen a lo largo de las direcciones  $\Delta(000)$ ,  $\Sigma(01\bar{1}0)$  y  $T(11\bar{2}0)$  en el espacio  $\bar{q}$ , ya que para estas direcciones son para las cuales se tienen valores experimentales.

Para encontrar los correspondientes valores de  $\bar{q}$  en la red recíproca se establece una correspondencia entre los coeficientes de los vectores de base con los de  $\bar{q}$  ( ver figura 11.5 ), de manera que, para la dirección  $\Delta(000)$ ,  $\bar{n} = 0\bar{a}_1 + 0\bar{a}_2 + 0\bar{a}_3 + 1\bar{c}$  y  $\bar{q} = i\bar{q}_x + j\bar{q}_y + k\bar{q}_z$ , entonces la dirección referida al espacio recíproco es  $(0, 0, \bar{q}_z)$ .

Análogamente para las direcciones  $\Sigma(01\bar{1}0)$  y  $T(11\bar{2}0)$ , según se muestra en la primer zona de Brillouin de la figura 11.9, las direcciones en el espacio recíproco son  $(\bar{q}_x, 0, 0)$  y  $(\bar{q}_x, \bar{q}_y, 0)$  respectivamente.

Los cálculos fueron hechos para Berilio, elemento de estructura reticular hcp, para el cual existe un modelo satisfactorio de constantes de fuerza en la aproximación armónica. La tabla IV.1 muestra las constantes de fuerza atómicas para el modelo axialmente simétrico modificado.

Tabla IV.1. Constantes de fuerza atómicas para el Berilio ( con unidades de  $10^{-11}$  dinas/cm ) [16].

$$K(1,1-2) = 2.215$$

$$K(3,1-2) = 1.199$$

$$K(5,1-2) = -0.0690$$

$$C_{Dx}(1,1-2) = 0.1383$$



$$C_{Bx}(3,1-2) = -0.2671$$

$$C_{Bx}(5,1-2) = 0.1500$$

$$K(2,1-1) = 1.357$$

$$K(4,1-1) = 0.2039$$

$$K(6,1-1) = 0.309$$

$$C_{Bx}(2,1-1) = 0.0756$$

$$C_{Bx}(4,1-1) = 0.3225$$

$$C_{Bx}(6,1-1) = 0.0335$$

$$\sigma_B = 1.306$$

$$C_{Bz}(1,1-2) = \sigma_B C_{Bx}(1,1-2) = 0.18061$$

$$C_{Bz}(3,1-2) = \sigma_B C_{Bx}(3,1-2) = -0.34883$$

$$C_{Bz}(5,1-2) = \sigma_B C_{Bx}(5,1-2) = 0.1959$$

$$C_{Bz}(2,1-1) = \sigma_B C_{Bx}(2,1-1) = 0.09873$$

$$C_{Bz}(4,1-1) = \sigma_B C_{Bx}(4,1-1) = 0.42118$$

$$C_{Bz}(6,1-1) = \sigma_B C_{Bx}(6,1-1) = 0.04375$$

aquí,  $K(S,\alpha\beta)$  y  $C_{Bx}(S,\alpha\beta)$  constituyen las constantes de fuerza para la interacción del  $\beta$ -ésimo átomo de la  $S$ -ésima capa con el  $\alpha$ -ésimo átomo en la celda de origen, mientras que  $\sigma_B$  es una constante a ajustar. Por consiguiente, al substituir las constantes de fuerza en las expresiones dadas por la ecuación III.5.22, obtenemos los parámetros  $a_1, a_2, a_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \delta_1, \delta_2, \delta_3, \epsilon_1, \epsilon_2$  y  $\epsilon_3$ , los cuales al substituir en las ecuaciones III.5.20 y III.5.21 nos permiten obtener los elementos de la matriz real  $D(q)$ .

De esta manera diagonalizando la supermatriz real según el método de Jacobi utilizado mediante un programa por computadora, fueron obtenidas las ramas de frecuencias tanto ópticas como acústicas en las

respectivas direcciones de alta simetría en el espectro recíproco.

Los parámetros de la red para el Berilio son  $|\bar{a}_1| = |\bar{a}_2| = \bar{a} = 2.5856 \text{ \AA}$ ,  $|\bar{a}_3| = \bar{c} = 3.5832 \text{ \AA}$  y la masa atómica es de  $9.01218 \cdot 1.66043 \times 10^{-24}$  gramos [16].

Las curvas de dispersión obtenidas se muestran en las figuras IV.1, IV.2 y IV.3 para las direcciones (0001), (0110) y (1120) respectivamente. En cada caso, ya que existen dos átomos por celda unitaria primitiva, aparecen tres ramas acústicas y tres ramas ópticas de las cuales algunas son longitudinales y otras transversales. Se han indicado las ramas longitudinales acústicas por las letras LA, las longitudinales ópticas por LO, las transversales acústicas por TA y las transversales ópticas por las letras TO. Los modos longitudinales son identificados como aquellos para los cuales el vector de polarización  $\bar{\epsilon}_{\text{op}}$  es paralelo al vector de onda  $\bar{q}$ , mientras que en los transversales  $\bar{\epsilon}_{\text{op}}$  resulta perpendicular a  $\bar{q}$ , esto es,  $\bar{\epsilon}_{\text{op}} \cdot \bar{q} = 0$ .

Las figuras IV.4 y IV.5 muestran las curvas de dispersión experimentales para el Berilio a lo largo de las direcciones (0001) y (0110) respectivamente, cuya concordancia con los valores calculados es bastante buena.

A partir de las curvas de dispersión obtenidas, es posible calcular la función de distribución de frecuencias  $g(\nu)$  contando el número de frecuencias por intervalo, de manera que una vez determinada ésta, se calcula el calor específico del material mediante la relación

$$C_V = 3R \int_0^{\nu_m} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} g(\nu) d\nu \quad \text{IV.1}$$

donde  $x = h\nu/KT$ .

Par consiguiente, resulta deseable obtener la función de distribución final de frecuencias así como el calor específico en trabajos posteriores.

El método empleado para la obtención de las curvas de dispersión puede ser aplicado a cualquier elemento con simetría hcp, mediante la previa obtención de las constantes de fuerza respectivas.

Se observa una desviación ( $\pm 0.5 \times 10^{13}$  rad/seg) de los valores calculados para las curvas de dispersión respecto de los valores experimentales, la cual resulta ligeramente mayor que la incertidumbre experimental ( $\pm 0.2 \times 10^{13}$  rad/seg) debido a las causas siguientes:

- i) La eliminación de términos no lineales de orden superior en el proceso de la aproximación armónica.
- ii) La constante  $\sigma_B$  que nos permite ajustar las constantes de fuerza hasta reproducir las curvas de dispersión experimentales no es exacta.

Una posible manera de mejorar los resultados anteriores es considerando interacciones más allá de las primeras seis capas de vecinos próximos.

Existe un cálculo de las curvas de dispersión del  $H_0^4$ , mediante el tratamiento de la aproximación armónica autoconsistente. Este trabajo fue desarrollado por Gillis y Werthamer [18], de forma que la dinámica de las redes está determinada por un conjunto de ecuaciones acopladas. Las frecuencias autoconsistentes  $\bar{\omega}_{k\lambda}$  y los vectores de polarización son dados por la ecuación de valores propios

$$\bar{\omega}_{k\lambda}^3 \epsilon_{k\lambda}^\sigma = (1/M) \sum \sum | \delta_{\sigma\sigma'} - \delta_{\sigma''\sigma'} \exp(-ik \cdot \bar{r}_{\sigma\sigma'}) | \times \Phi_{\sigma\sigma''}(\bar{r}_{\sigma\sigma''}) \cdot \epsilon_{k\lambda}^{\sigma'} \quad \text{IV.2}$$

aquí  $k$  es un vector de onda en la primer zona de Brillouin,  $\lambda$  es un índice que corre de 1 a 6,  $\vec{r}$  es un vector entre celdas unitarias y  $\sigma$  es un índice que etiqueta átomos individuales de la celda unitaria.

Sin embargo, este tratamiento autoconsistente, a pesar de que obtiene variacionalmente la mejor selección de las constantes de fuerza presenta un serio problema con la teoría, como lo es la dependencia insatisfactoria con la densidad de masa.

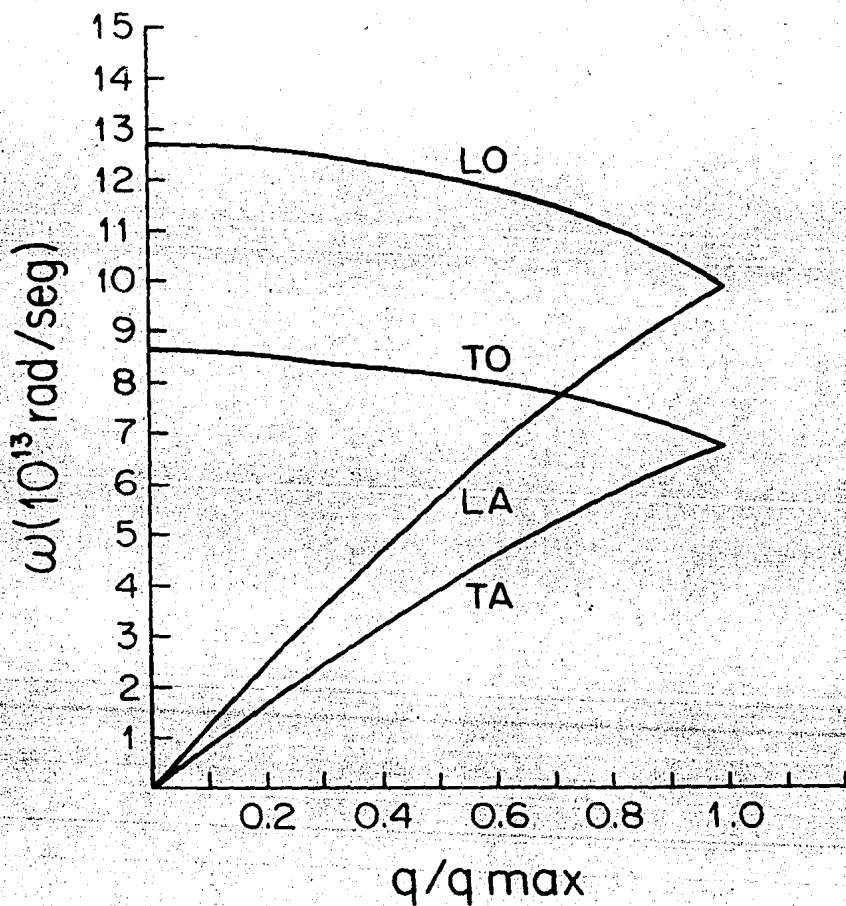


Figura IV.I. Curvas de dispersión fonónicas para Berilio, a lo largo de la dirección  $(0, 0, q_z)$ .

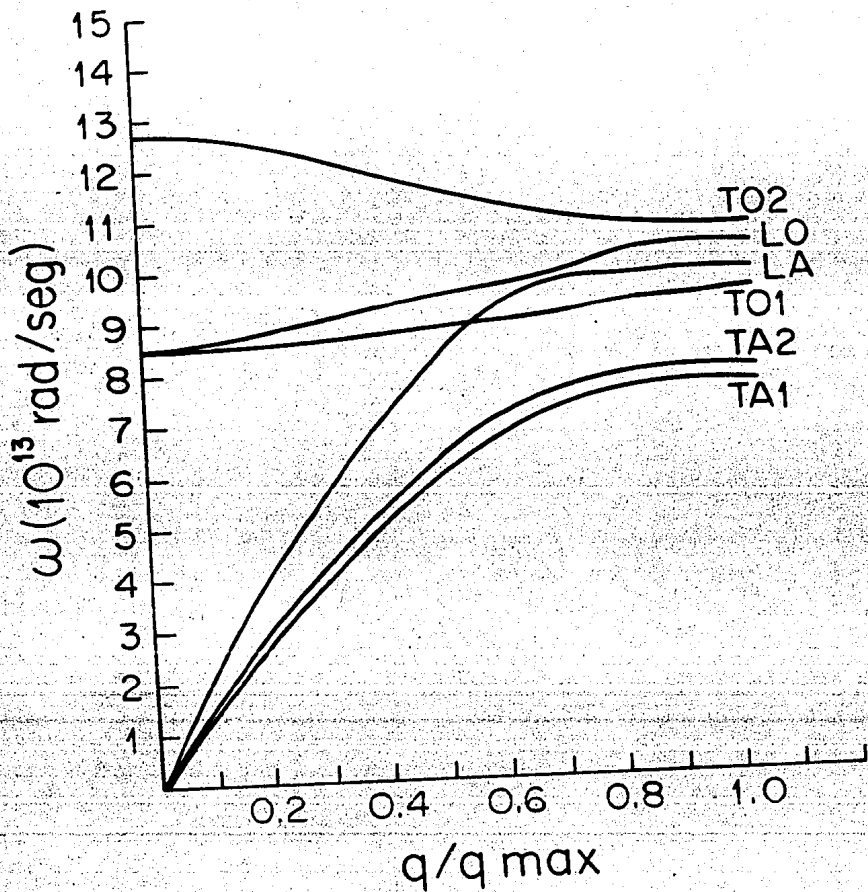


Figura IV.II. Curvas de dispersión fonónicas para Berilio, a lo largo de la dirección  $(\alpha_x, 0, 0)$ .

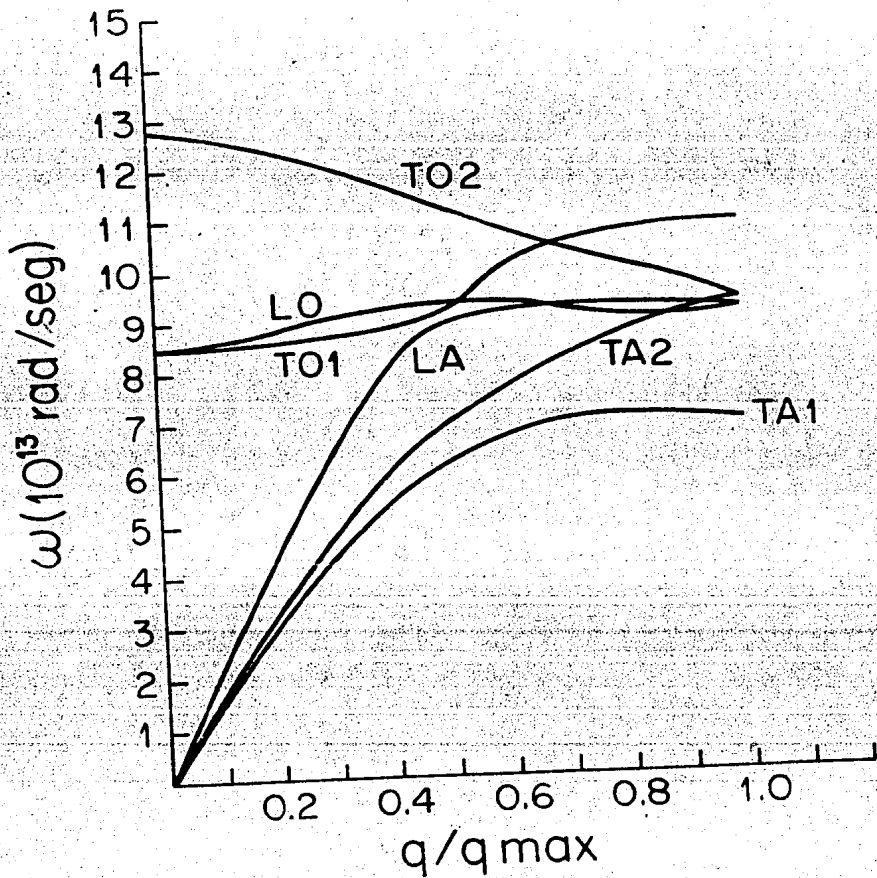


Figura IV.3. Curvas de dispersión fonónicas para Berilio, a lo largo de la dirección  $(q_x, q_x \text{tg}30, 0)$ .

Vector de onda			Frecuencia ( $\bar{\omega}$ )		
$(\bar{v}/\bar{v}_{max})$			$(\text{Rad/seg})$		
0.000	1.000	1.000	0.8544767728E+14	0.3757357734E+14	0.1741938112E+15
0.000	1.000	3.000	0.8544777130E+14	0.3757373784E+14	0.1741940773E+15
0.000	1.000	5.000	0.8447420421E+14	0.3691133313E+14	0.1736327133E+15
0.000	1.000	7.000	0.8333913370E+14	0.3731973354E+14	0.1740778531E+15
0.000	1.000	9.000	0.8197366431E+14	0.3733333333E+14	0.1738773433E+15
0.000	1.000	11.000	0.8024262791E+14	0.3733333333E+14	0.1738333433E+15
0.000	1.000	13.000	0.7969275409E+14	0.3730273133E+14	0.1737333133E+15
0.000	1.000	15.000	0.7927892147E+14	0.3731133133E+14	0.1736133333E+15
0.000	1.000	17.000	0.7896915394E+14	0.3731033133E+14	0.1735133333E+15
0.000	1.000	19.000	0.7872777660E+14	0.3733333333E+14	0.1734633333E+15
0.000	1.000	21.000	0.7855242675E+14	0.3733333333E+14	0.1734333333E+15

Tabla IV.2. Valores calculados para la frecuencia a lo largo de la dirección (0001),



Vector de onda ( $\frac{\bar{q}}{q_{\max}}$ )			Frecuencia ( $\bar{\omega}$ ) ( Rad/seg )		
1.000	0.000	0.000	:198165878E+14	:1997531733E+14	:2013404686E+14
2.000	0.000	0.000	:396331757E+14	:3986063466E+14	:4004709372E+14
3.000	0.000	0.000	:594497636E+14	:5964596350E+14	:5983042088E+14
4.000	0.000	0.000	:792663515E+14	:7943129334E+14	:7961574804E+14
5.000	0.000	0.000	:990829394E+14	:9926662318E+14	:9945107320E+14
6.000	0.000	0.000	:118899523E+14	:1191009596E+14	:1192362136E+14
7.000	0.000	0.000	:138716002E+14	:1389323374E+14	:1387576872E+14
8.000	0.000	0.000	:158532481E+14	:1587488152E+14	:1585641608E+14
9.000	0.000	0.000	:178348960E+14	:1785652930E+14	:1783606344E+14
10.000	0.000	0.000	:198165439E+14	:1983817708E+14	:1981571080E+14

Tabla IV.3. Valores calculados para las frecuencias, a lo largo de la dirección (0110)

Vector de onda			Frecuencia ( $\bar{\omega}$ )		
$(\bar{v}/\bar{v}_{\max})$			(Rad/seg)		
1:1:1	1:1:1	1:1:1	:3224123377E+13	:1333333333E+12	:1331117933E+15
2:1:1	2:1:1	1:1:1	:4440565721E+13	:3333333333E+12	:2333333333E+15
3:1:1	3:1:1	1:1:1	:4777766491E+13	:3333333333E+12	:1333333333E+15
4:1:1	4:1:1	1:1:1	:3313327797E+13	:5333333333E+12	:3643333333E+15
5:1:1	5:1:1	1:1:1	:3133314412E+13	:3333333333E+12	:1113333333E+15
6:1:1	6:1:1	1:1:1	:3225433167E+13	:3333333333E+12	:2133333333E+15
7:1:1	7:1:1	1:1:1	:3133771481E+13	:4777777777E+12	:1133333333E+15
8:1:1	8:1:1	1:1:1	:4664427116E+13	:5333333333E+12	:2333333333E+15
9:1:1	9:1:1	1:1:1	:3175744334E+13	:3333333333E+12	:1333333333E+15
11:1:1	11:1:1	1:1:1	:2460075730E+13	:7333333333E+12	:2333333333E+15

Tabla IV.4. Valores calculados para las frecuencias, a lo largo de la dirección (1120).

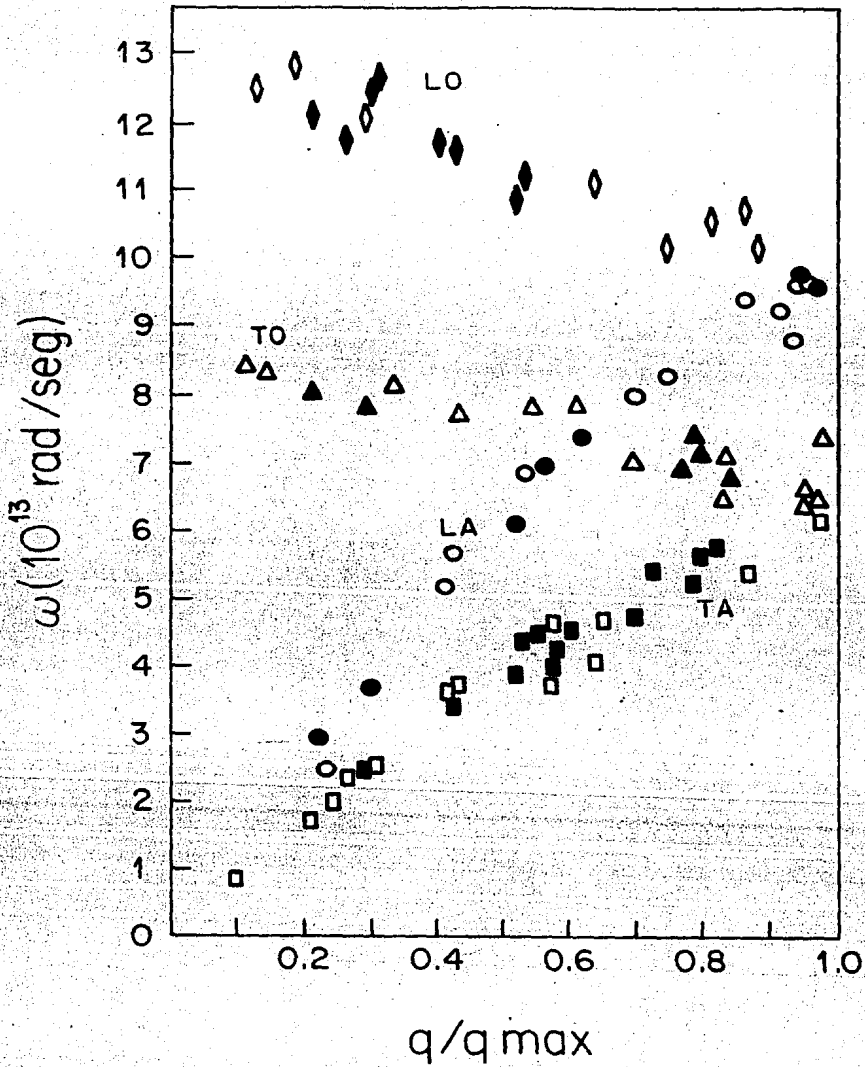


Figura IV.4. Curvas de dispersión experimentales para el Berilio a lo largo de la dirección (0001).  $\square$  16  $\square$

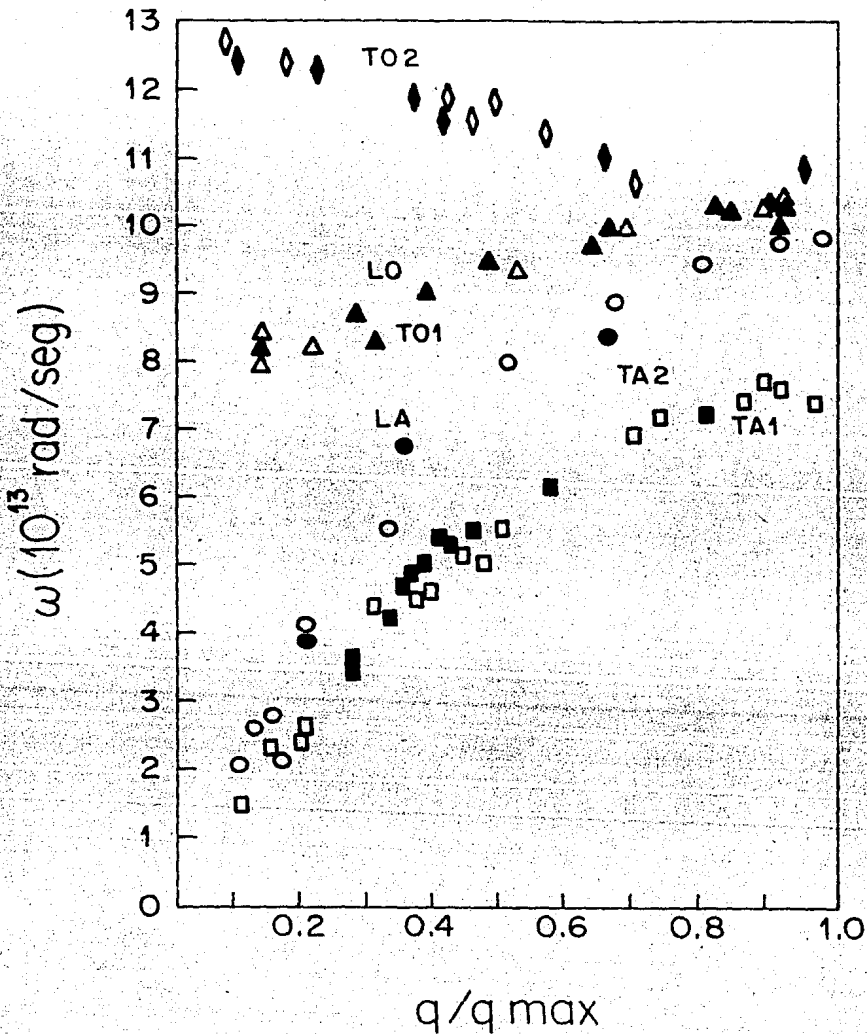


Figura IV.5. Curvas de dispersión experimentales para el Berilio, a lo largo de la dirección  $(01\bar{1}0)$ . [16]

## APENDICE A

### DESARROLLO DEL MODELO AXIALMENTE SIMETRICO

Según el desarrollo de Taylor, si una función tiene más de una variable independiente, el desarrollo tradicional se transforma en

$$\begin{aligned}
 f(x,y) = & f(a,b) + (x-a)\partial f/\partial x + (y-b)\partial f/\partial y \\
 & + 1/2! [(x-a)^2 \partial^2 f/\partial x^2 + 2(x-a)(y-b)\partial^2 f/(\partial x \partial y) + \\
 & (y-b)^2 \partial^2 f/\partial y^2] + 1/3! [(x-a)^3 \partial^3 f/\partial x^3 + 3(x-a)^2 \\
 & (y-b)\partial^3 f/(\partial x^2 \partial y) + 3(x-a)(y-b)^2 \partial^3 f/(\partial x \partial y^2) + \\
 & (y-b)^3 \partial^3 f/\partial y^3] + \dots
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

en donde todas las derivadas se encuentran evaluadas en el punto (a,b). Utilizando  $\alpha_j = x_j - x_{j0}$ , se puede indicar el desarrollo anterior para  $m$  variables independientes en la forma simbólica

$$f(x_j) = \sum_{n=0}^{\infty} f^{(n)}/n! \left[ \sum_{i=1}^m \alpha_i \partial/\partial x_i \right]^n f(x_k) \Big|_{x_k = x_{k0}} \tag{A.2}$$

De esta manera, si consideramos la función como un potencial de la interacción entre dos átomos separados por una distancia  $R$ , la ec. A.2 toma la forma, en notación vectorial

$$U(|\vec{R}| + \vec{u}) = \sum_{n=0}^{\infty} 1/n! [n \cdot \nabla]^n U(|\vec{r}|) \Big|_{|\vec{r}|=|R|} \tag{A.3}$$

donde  $\vec{r}$  es el vector de posición del átomo 1 ( $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ) y  $\vec{u}$  es el vector de desplazamiento respecto de la posición de equilibrio. Haciendo correr en A.3 el índice  $n$  tenemos

$$U(|R+\vec{u}|) = U(|\vec{r}|) \Big|_{|\vec{r}|=|R|} + (\vec{u} \cdot \nabla) U(|\vec{r}|) \Big|_{|\vec{r}|=|R|} + \\ (1/2) (\vec{u} \cdot \nabla)^2 U(|\vec{r}|) \Big|_{|\vec{r}|=|R|} + \dots$$

Expresando en términos de componentes cartesianas

$$U(|R+\vec{u}|) = U(|R|) + (u_x u_y u_z) \cdot (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z) U(|r|) \\ + (1/2) [(u_x u_y u_z) \cdot (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)]^2 U(|\vec{r}|) \Big|_{|\vec{r}|=|R|} + \dots$$

$$U(|R+\vec{u}|) = U(|R|) + (u_x/r + u_y/r + u_z/r) \partial/\partial r U(|\vec{r}|) + \\ (1/2)(u_x \partial/\partial x + u_y \partial/\partial y + u_z \partial/\partial z) \cdot (u_x/r + u_y/r + u_z/r) \\ (\partial/\partial r U(|r|)) \Big|_{|\vec{r}|=|R|} + \dots$$

$$U(|R+\vec{u}|) = U(|R|) + \frac{\vec{u} \cdot R}{|R|} U'(|R|) + (1/2) \left[ \frac{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2}{r} - \right.$$

$$\left. \frac{1}{r} (xu_x + yu_y + zu_z) \right] + (1/2) \left[ \frac{1}{r} (xu_x + yu_y + zu_z)^2 \right]$$

$$\frac{\partial^2 U(|r|)}{r} \Big|_{|\vec{r}|=|R|} + \dots$$

$$U(|R+\vec{u}|) = U(|R|) + \frac{\vec{u} \cdot R}{|R|} U'(|R|) + \frac{1}{2r} [ |\vec{u}|^2 |\vec{r}|^2 - (\vec{u} \cdot \vec{r})^2 ]$$

$$\frac{\partial U(|\vec{r}|)}{\partial r} + \frac{1}{2r} (\vec{u} \cdot \vec{r})^2 \frac{\partial^2 U(|\vec{r}|)}{\partial r^2} \Big|_{|\vec{r}|=|R|} + \dots$$

Ya que  $|A|^2 |B|^2 = |A \times B|^2 + |A \cdot B|^2$ , entonces,  $|A \times B|^2 + |A \cdot B|^2 = A^2 B^2$ . De esta manera

$$U(|R+\bar{u}|) = U(|R|) + \frac{\bar{u} \cdot R}{|R|} U'(|R|) + \frac{1}{2R^2} [(\bar{u} \times R)^2 + (\bar{u} \cdot R)^2] -$$

$$(\bar{u} \cdot R)^2 \frac{\partial U(|R|)}{\partial R} + \frac{1}{2R^2} (\bar{u} \cdot R)^2 \frac{\partial^2 U(|R|)}{\partial R^2} + \dots$$

entonces

$$U(|R+\bar{u}|) = U(R) + \frac{\bar{u} \cdot R}{R} \frac{dU(R)}{dR} + \frac{1}{2} \frac{(\bar{u} \times R)^2}{R^2} + \frac{1}{2} \frac{(\bar{u} \cdot R)^2}{R^2} \frac{d^2U(R)}{dR^2} + \dots \quad (A.4)$$

De esta forma, la ecuación A.4 constituye la expansión de la energía potencial de interacción entre parejas de átomos para el modelo A-S.

Si hacemos la configuración de equilibrio del cristal  $R = l$ , tal que  $l = l_1 \bar{a}_1 + l_2 \bar{a}_2 + l_3 \bar{a}_3$  con  $\bar{a}_1, \bar{a}_2$  y  $\bar{a}_3$  vectores base, el vector de posición del átomo  $l$  será  $\bar{r} = l + \bar{u}$ .

Para el átomo en la celda unitaria cúbica, la energía potencial asociada a  $l$ , a partir de los términos cuadráticos del potencial de interacción  $U(|R+\bar{u}|)$  con  $R = l$  será

$$U^0 = (1/2) \sum_l [C_l^{D-B} (l \cdot \bar{u})^2 + C_l^{D-B} (l \times \bar{u})^2] \quad (A.5)$$

la cual coincide con la ecuación III.3.2.

Según la ecuación III.2.6 para la matriz dinámica, obtenida del proceso de aproximación armónica

$$D_{\alpha\beta}(q) = (1/M) \sum V_{\alpha\beta}^{(l-l')} \exp(-iq \cdot (l-l'))$$

y empleando la ecuación III.2.11 tenemos

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = (1/M) \sum_{\vec{r}} V_{\alpha\beta}^{(1-\Gamma)} \exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\Gamma)) - (1/M) \sum_{\vec{r}} V_{\alpha\beta}^{(1-\Gamma)}$$

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = (1/M) \sum_{\vec{r}} [\exp(-i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\Gamma)) - 1] V_{\alpha\beta}^{(1-\Gamma)}$$

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = -(1/M) \sum_{\vec{r}} [1 - \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\Gamma))] V_{\alpha\beta}^{(0-\Gamma)}$$

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}) = -(1/M) \sum_{\vec{r}} [1 - \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r})] V_{\alpha\beta}^{(0-\Gamma)} \quad (\text{A.6})$$

donde  $V_{\alpha\beta}^{(0-\Gamma)} = \partial^2 U^0(\vec{r}) / (\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}) \big|_{\vec{r}=\Gamma}$

Derivando la ecuación (A.5) tenemos

$$\partial U^0(\vec{r}) / \partial u_{\beta} = (1/2i) [ 2(\tilde{u}_{\alpha}^1 \cdot \tilde{u}_{\beta}^1) C_1^{(0-\Gamma)} + 2(i \times \tilde{u}_{\beta}^1) (i \times \tilde{u}_{\beta}^1) C_B^{(0-\Gamma)} ]$$

$$\partial U^0(\vec{r}) / \partial u_{\beta} = (1/i) [ (\tilde{u}_{\alpha}^1 \cdot \tilde{u}_{\beta}^1) C_1^{(0-\Gamma)} + (i \times \tilde{u}_{\beta}^1) (i \times \tilde{u}_{\beta}^1) C_B^{(0-\Gamma)} ]$$

entonces

$$\frac{\partial^2 U^0(\vec{r})}{\partial u_{\alpha} \partial u_{\beta}} = (1/i) [ (\tilde{u}_{\alpha}^1 \cdot \tilde{u}_{\beta}^1) C_1^{(0-\Gamma)} + (i \times \tilde{u}_{\beta}^1) (i \times \tilde{u}_{\beta}^1) C_B^{(0-\Gamma)} ] \quad (\text{A.7})$$



según las identidades vectoriales

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A}) \text{ y } \mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) \mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) \mathbf{C}$$

$$\frac{\delta^2 U^0(\mathbf{r})}{\delta U_\alpha \delta U_\beta} = (1/I^2) \left[ (\bar{w}_\alpha^1 \cdot \bar{w}_\beta^1) C_J^{(0-0)} + \delta_{\alpha\beta} I^2 - (\bar{w}_\beta^1 \cdot \bar{w}_\alpha^1) C_B^{(0-0)} \right]$$

$$\frac{\delta^2 U^0(\mathbf{r})}{\delta U_\alpha \delta U_\beta} = (1/I^2) \left[ I_{\alpha\beta} C_J^{(0-0)} - (\delta_{\alpha\beta} I^2 - I_{\alpha\beta}) C_B^{(0-0)} \right]$$

$$\frac{\delta^2 U^0(\mathbf{r})}{\delta U_\alpha \delta U_\beta} = \left[ I_{\alpha\beta} (F^{(0-0)} - G^{(0-0)}) + I^2 \delta_{\alpha\beta} C_B^{(0-0)} \right] (1/I^2)$$

$$V_{\alpha\beta}^{(0-0)} = (1/I^2) I_{\alpha\beta} \left[ C_J^{(0-0)} - C_B^{(0-0)} \right] + \delta_{\alpha\beta} C_B^{(0-0)} \quad (\text{A.8})$$

Por consiguiente, los elementos de la matriz dinámica, se obtienen al substituir (A.8) en (A.6), esto es

$$D_{\alpha\beta}(\bar{q}) = (1/M) \sum_I [1 - \exp(i\bar{q} \cdot \mathbf{I})] \left[ (1/I^2) I_{\alpha\beta} (C_J^{(0-0)} - C_B^{(0-0)}) + \delta_{\alpha\beta} C_B^{(0-0)} \right] \quad (\text{A.9})$$

donde

$$I_{\alpha\beta} \exp(i\bar{q} \cdot \mathbf{I}) = \frac{\delta^2}{\delta q_\alpha \delta q_\beta} \exp(i\bar{q} \cdot \mathbf{I})$$

de manera que (A.9) se escribe como

$$D_{\alpha\beta}(\bar{q}) = (1/M) [A_{\alpha\beta}(0) - A_{\alpha\beta}(\bar{q})] \quad (\text{A.10})$$

donde el operador  $A_{\alpha\beta}(\bar{q})$  toma la forma

$$A_{\alpha\beta}(q) = \sum_j \left[ -\frac{\kappa^{(0-j)}}{j^2} \frac{\partial^2}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} + \delta_{\alpha\beta} C_B^{(0-j)} \right] G(j) \quad (\text{A.11})$$

en donde  $G(j)$  es una función generadora expresada como

$$G(j) = \sum_{n(j)} \exp(iq \cdot j) \quad (\text{A.12})$$

$$\kappa^{(0-j)} = C_j^{(0-j)} - C_B^{(0-j)}$$

con  $C_j^{(0-j)} = \partial^2 U(r) / \partial r^2 \big|_{|r|=j}$  y  $C_B^{(0-j)} = (1/r) \partial U(r) / \partial r$

por consiguiente

$$\kappa^{(0-j)} = \left[ \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right]$$

Así, para encontrar la forma explícita de los elementos de la matriz dinámica para la estructura hcp, consideremos un átomo en el origen y el otro en la capa  $l$  y expresemos las coordenadas de un átomo en esta capa en términos de los enteros  $h_i$  asociadas con el parámetro constante de la red obteniendo de esta forma la función generadora (A.12), la cual se substituye en (A.11) y ésta, a su vez en la ecuación de la matriz dinámica (A.10).

## APENDICE B

### METODO DE DIAGONALIZACION DE JACOBI [24]

Según el formalismo en álgebra lineal, es posible encontrar una matriz  $Q$  tal que diagonalice a una matriz simétrica  $A$ , esto es,  $Q^T A Q = D$  donde  $D$  es una matriz diagonal con los valores propios de  $A$  sobre la diagonal. La técnica consiste en encontrar una secuencia  $\{S_k\}$  de matrices ortogonales con la propiedad que

$$\lim_{k \rightarrow \infty} S_1 S_2 S_3 \dots S_k = Q \quad (B.1)$$

Usando la notación

$$T_k = S_k^T S_{k-1}^T \dots S_1^T A S_1 S_2 \dots S_k, \quad T_0 = A \quad (B.2)$$

y denotando los elementos de  $T_k$  por  $t_{ij}^k$  y los de  $S_k$  por  $s_{ij}^k$  podemos definir

$$v_k = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [t_{ij}^k]^2, \quad k = 0, 1, \dots \quad (B.3)$$

con  $i$  diferente de  $j$  y

$$\omega_k = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [t_{ij}^k]^2, \quad k = 0, 1, \dots \quad (B.4)$$

De esta manera  $\omega_k$  es la norma cuadrada Euclidiana de  $T_k$  y  $v_k$  es la suma de los cuadrados de los elementos fuera de la diagonal de  $T_k$ . Nuestro objetivo es escoger la secuencia  $\{S_k\}$  tal que

$$\omega_{k+1} = \omega_k, \quad v_{k+1} < v_k \text{ para toda } k \quad (B.5)$$

y

$$\lim_{k \rightarrow \infty} v_k = 0 \quad (B.6)$$

En cuyo caso

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{T_k}{(k-1)} = D \quad (B.7)$$

Sea  $t_{pq}^{k-1}$  un elemento no diagonal de  $T_{k-1}$  diferente de cero, deseamos escoger  $S_k$  tal que  $t_{pq}^k = 0$ . Sea

$$\left. \begin{aligned} s_{pp}^k = s_{qq}^k = \cos \theta_k \\ s_{pq}^k = -s_{qp}^k = \sin \theta_k \end{aligned} \right\} \begin{aligned} s_{ll}^k = 1, \text{ para } l \text{ diferente de } p \text{ o } q \\ s_{ij}^k = 0 \text{ en otros casos} \end{aligned} \quad (B.8)$$

en donde  $\theta_k$  se escoge pequeña, de manera que los elementos  $pq$  sean anulados, es decir,  $t_{pq}^k = 0$ . La matriz ortogonal definida por las ecuaciones (B.8) es llamada matriz de rotación, pues la transformación lineal definida por  $S_k$  consiste de una rotación de los ejes de la  $p$ -ésima y  $q$ -ésima coordenada alrededor de un ángulo  $\theta_k$ . De la ecuación (B.2) tenemos que

$$T_k = S_k^t T_{k-1} S_k \quad (B.9)$$

de manera que, empleando (B.8) tenemos

$$\left. \begin{aligned} t_{pj}^k &= t_{pj}^{k-1} \cos \theta_k - t_{qj}^{k-1} \sin \theta_k \\ t_{qj}^k &= t_{pj}^{k-1} \sin \theta_k + t_{qj}^{k-1} \cos \theta_k \end{aligned} \right\} j \text{ diferente de } p \text{ o } q \quad (B.10)$$

$$\left. \begin{aligned} t_{ip}^k &= t_{ip}^{k-1} \cos \theta_k - t_{iq}^{k-1} \sin \theta_k \\ t_{iq}^k &= t_{ip}^{k-1} \sin \theta_k + t_{iq}^{k-1} \cos \theta_k \end{aligned} \right\} i \text{ diferente de } p \text{ o } q \quad (B.11)$$

$$\left. \begin{aligned}
 t_{pp}^k &= t_{pp}^{k-1} \cos^2 \theta_k + t_{qq}^{k-1} \sin^2 \theta_k - 2t_{pq}^{k-1} \sin \theta_k \cos \theta_k \\
 t_{qq}^k &= t_{pp}^{k-1} \sin^2 \theta_k + t_{qq}^{k-1} \cos^2 \theta_k + 2t_{pq}^{k-1} \sin \theta_k \cos \theta_k \\
 t_{pq}^k &= t_{qp}^k = (1/2) [ t_{pp}^{k-1} - t_{qq}^{k-1} ] \sin 2\theta_k + t_{pq}^{k-1} \cos 2\theta_k
 \end{aligned} \right\} \quad (B.12)$$

$$t_{ij}^k = t_{ij}^{k-1} \quad \text{para } i \text{ diferente de } p \text{ y } j \text{ diferente de } q \quad (B.13)$$

donde escogemos  $\theta_k$  de manera que  $t_{pq}^k$  se elimine. De las ecuaciones (B.12) tenemos

$$\tan 2\theta_k = \frac{-t_{pq}^{k-1}}{1/2 [ t_{pp}^{k-1} - t_{qq}^{k-1} ]} \quad (B.14)$$

Así que  $\theta_k$  siempre existe. En la práctica no calculamos  $\theta_k$  sino  $\sin \theta_k$  y  $\cos \theta_k$  según se muestra en las ecuaciones de (B.10) a (B.12).

Una manera conveniente de calcular  $\sin \theta_k$  y  $\cos \theta_k$  es como sigue:

Sea  $\lambda = -t_{pq}^{k-1}$  y  $\mu = (1/2) [ t_{pp}^{k-1} - t_{qq}^{k-1} ]$ , entonces podemos escribir

$$\cos \theta_k = \left[ \frac{\nu + |\mu|}{2\nu} \right]^{1/2}, \quad \sin \theta_k = \frac{\sin \mu}{2\nu \cos \theta_k} \quad (B.15)$$

donde

$$\nu = (\lambda^2 + \mu^2)^{1/2}$$

Usando las ecuaciones de (B.10) a (B.12), podemos fácilmente calcular que, independientemente de  $\theta_k$

$$[t_{pj}^k]^2 + [t_{qj}^k]^2 = [t_{pj}^{k-1}]^2 + [t_{qj}^{k-1}]^2, \quad j \text{ diferente de } p \text{ o } q \quad (B.16)$$

$$[\theta_{pp}^k]^2 + [\theta_{qq}^k]^2 + [\theta_{qp}^k]^2 = [\theta_{pp}^k]^2 + [\theta_{qq}^k]^2 + [\theta_{pq}^k]^2 + [\theta_{qp}^k]^2 \quad (B.18)$$

donde  $\theta_k$  se escoge como en la ecuación (B.14),  $\theta_{qp}^k = 0$ . Por lo tanto las ecuaciones (B.17) y (B.18) junto con (B.13) muestran que  $\omega_k = \omega_{k+1}$  y que  $v_{k+1} < v_k$ . De hecho la ec. (B.18) implica que  $\theta_{pq}^{k-1} = \theta_{qp}^{k-1}$  pues todas las matrices  $T_k$  son simétricas, la suma de los cuadrados de los elementos no diagonales es reducida a  $2[\theta_{pq}^{k-1}]^2$ , mientras que la suma de los cuadrados de los elementos de la diagonal es por consiguiente incrementada.

En cada etapa de iteración, entonces, 1) hacemos un elemento no diagonal diferente de cero, 2) de (B.15) calculamos  $\sin \theta_k$  y  $\cos \theta_k$  y 3) calculamos los elementos de las matrices  $T_k$  que difieren de los de  $T_{k-1}$  empleando las ecuaciones (B.10) y (B.12).

Este proceso puede ser continuado tantas veces como se desee. La convergencia del método puede ser probada por una gran variedad de técnicas, la más común requiere que la norma del elemento no diagonal  $v_k$  sea menor que una tolerancia preestablecida.

Los vectores propios de A se calculan también usando esta iteración. Las columnas de la matriz diagonal son los vectores propios de A. Para obtener los vectores propios, calculamos entonces el producto de las matrices  $S_k$  según la ecuación (B.1). Esto se puede escribir de una manera sencilla como

$$T_k = R_k^t A R_k \quad (B.19)$$

con

$$R_k = S_1 S_2 \dots S_k \quad (B.20)$$

oaf

$$R_{k+1} = R_k S_{k+1} \quad (B.21)$$

y de la ecuación (B.8), podemos calcular los elementos de  $R_{k+1}$  en términos de éstos de  $R_k = [r_{ij}^k]$

$$\left. \begin{aligned} r_{ip}^{k+1} &= r_{ip}^k \cos \theta_k - r_{iq}^k \sin \theta_k \\ r_{iq}^{k+1} &= r_{ip}^k \sin \theta_k + r_{iq}^k \cos \theta_k \end{aligned} \right\} \quad (B.22)$$

$$r_{ij}^{k+1} = r_{ij}^k, \quad j = p \text{ o } q$$

El método de Jacobi ha sido ampliamente aplicado por medio de computadoras para encontrar los valores propios de matrices simétricas algunas, incluso de un alto rango.

## REFERENCIAS

- [1] B.N. Brackhouse, *Inelastic scattering of neutrons in solids*, Intern. At. Energy Agency, Vienna (1961) p.113.
- [2] W.M. Lomer and G. Low, *Thermal neutron scattering*, Academic Press, New York (1965) p.10.
- [3] P.K. Iyengar, *Thermal neutron scattering*, Academic Press, New York (1965) p.97.
- [4] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford Univ. Press, London and New York (1954).
- [5] Charles Kittel, *quantum theory of solids*, John Wiley, New York (1963).
- [6] G.W. Lehman, T. Wolfram, and R.E. De Wames, *Physical Review*, 128, 1593 (1962).
- [7] Y. P. Varshni and R. C. Shukla, *Journal of Chemical Physics*, 43,11 (1965).
- [8] G.W. Lehman, T. Wolfram, and R.E. De Wames, *Lattice Dynamics*, Pergamon Press, Oxford (1965).
- [9] T. Wolfram, G. W Lehman, and R.E. De Wames, *Phys. Review* 129, 2483 (1963).
- [10] L. J. Slutsky C. S. Garland, *Journal of Chemical Physics*, 26, 787 (1957).
- [11] G. Borgonovi, G. Cagliotti, and J. J. Antal, *Physical Review*, 132, 683 (1963).
- [12] R. E. De Wames and G. W. Lehman, *Physical Review*, 135, - A170 (1964).
- [13] James A. Young and J. U. Koppel, *Physical Review*, 134



A1476 (1964).

- [14] M. F. Collins, *Proc. Phys. Soc., London*, 80, 362 (1962).
- [15] E. Maliszewski, J. Rosolowski, D. Siedziowska, and A. Czachar, *Lattice Dynamics*, Pergamon Press, Oxford (1965).
- [16] R. E. Do Wamos, T. Wolfram, and G. W. Lehman, *Physical Review* 138, A717 (1965).
- [17] R. E. Schomunk, R. M. Brugger, P. D. Randolph, and K. A. Strong, *Phys. Rev.* 128, 562 (1962).
- [18] N. S. Gillis, T. R. Kohler and N. R. Werthamer, *Physical Review*, 175, 3 (1968).
- [19] J. S. Blakemore, *Solid State Physics*, second edition, W. B. Saunders Company, Toronto, Canada (1969).
- [20] A. K. Ghatak and L. S. Kothari, *An Introduction to Lattice Dynamics*, Addison Wesley P. C. (1972).
- [21] J. P. McKeivney, *Solid state and semiconductor physics*, Harper & Row Publishers, Inc. (1966).
- [22] B. Donovan and J. F. Angress, *Lattice Vibrations*, Barnes & Noble, Inc., U. S. A., (1971).
- [23] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th. edition, - John Wiley & Sons, Inc. Toronto, Canada (1971).
- [24] Anthony Ralston, *A first course in numerical analysis*, International Student Edition, McGraw Hill, New York (1965).
- [25] G. Glat and L. J. Rauberhaimer, *Physical Review*, 144, 2, - (1966).
- [26] L. J. Rauberhaimer and G. Glat, *Physical Review*, 157, 3, - (1967).