

00382
6

TESIS DE DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)
FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

TÍTULO: UN CÁLCULO DE PRIMEROS PRINCIPIOS DEL CALOR ESPE-
CÍFICO Y DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN SUPER---
CONDUCTORA Y SU VARIACION CON LA PRESIÓN.

AUTOR: M. en C. GERARDO JORGE VÁZQUEZ FONSECA

DIRECTOR: DR. LUIS FERNANDO MAGANA SOLÍS

México, MARZO 1986

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

En este trabajo se calculó la contribución de la red cristalina al calor específico y la temperatura de transición superconductor, T_c , de un metal simple a partir de primeros principios y se hace una predicción del comportamiento de ambos al someter a presión al metal.

El método de cálculo consistió en obtener primeramente el potencial interiónico. A partir del potencial interiónico se generaron las curvas de dispersión de fonones y los espectros de vibración, dentro de la aproximación armónica^(1,2) y la aproximación armónica autoconsistente^(3,4). Con el espectro de vibración, se calculó la contribución a la energía interna de la red cristalina y de la energía interna, se halló el calor específico. También con el espectro de vibración se calculó la función de interacción electrón-fonón, $\alpha^2F(\omega)$. Teniendo esta función se calculó la temperatura de transición superconductor, dentro de la aproximación de acoplamiento débil. Para hallar la temperatura de transición superconductor se utilizaron las fórmulas de BCS^(5,6), de Mc Millan^(7,8) y de Leavens^(9,10).

Para obtener el potencial interiónico se utilizó el Formalismo de Funcional de la Densidad de Hohenberg, Kohn y Sham^(11,12), siguiendo dos diferentes caminos, ambos de primeros principios. Uno, está basado en la utilización del teorema de Hellmann-Feynman⁽¹³⁾. El otro, debido a Manninen (ref 9), está basado en la teoría de pseudopotenciales. El primero, que se había utilizado con éxito para el caso de litio⁽¹⁴⁾ no da buenos resultados para las curvas de dispersión fonónicas en el caso de aluminio, quedando, así, bien establecido, por vez primera, el límite de su aplicabilidad. El otro camino, que está basado en la teoría de pseudopotenciales, da buenos resultados para las curvas de dispersión de fonones tanto para litio como para aluminio. Sin embargo no da buenos resultados para la obtención de la función $\alpha^2F(\omega)$ y no da buenos resultados para los valores de la temperatura de transición superconductor, T_c , quedando así, también bien establecido, por primera vez, el límite de su aplicabilidad.

Por otro lado, dado que las curvas de dispersión de fonones, obtenidas por medio del pseudopotencial de Manninen, predicen bien las curvas de dispersión experimentales, también se ha utilizado, por primera vez, este pseudopotencial para generar las curvas de dispersión en función de la presión y también los espectros de vibración fonónica. Con es-

tos resultados y utilizando el pseudopotencial de Ashcroft para generar la función $\alpha^2F(\omega)$, se hacen muy buenas predicciones de la temperatura de transición superconductor, reportandose, también su variación con la presión.

A partir de los espectros de vibración fonónica se ha obtenido por primera vez, una predicción de la variación de las curvas del calor específico en función de la temperatura para diferentes valores de la presión y también por primera vez se encontró la dependencia del calor específico a volumen constante con la presión para aluminio, resultando esta dependencia cuadrática en la presión. No se encontraron valores experimentales en la literatura para el calor específico para diferentes presiones para litio. Los resultados obtenidos del calor específico para presión atmosférica concuerdan muy bien con los resultados experimentales (menos de 10% de diferencia para valores de la temperatura menores de 20 °K y una diferencia más pequeña aún para valores de la temperatura por arriba de 20°K).

Todos los cálculos que se han descrito se hicieron para cinco diferentes valores de la presión sobre el metal con el fin de evaluar por primera vez, a partir de primeros principios, el efecto de la presión tanto sobre el calor específico como sobre la temperatura de transición superconductor. La variación de la presión se introdujo a través del parámetro r_s , donde $(4/3)\pi r_s^3 = 1/n$, y n es la densidad media del gas de electrones del metal. Se reportan resultados para litio y aluminio.

INDICE

	Pag
RESUMEN	c
INDICE	ccc
LISTA DE GRAFICAS	v
LISTA DE TABLAS	xc
INTRODUCCION	1
1.- EL POTENCIAL INTERATOMICO EN METALES.	4
1 a.- POTENCIALES FENOMENOLOGICOS.	4
1 b.- A PARTIR DE PSEUDOPOTENCIALES.	5
1 c.- POTENCIALES CON EL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNNMANN.	6
2.- RESUMEN DEL FORMALISMO DE HOHENBERG, KOHN Y SHAM. (DEN- SIDADES ELECTRONICAS UTILIZANDO APANTALLAMIENTO NO-LINEAL)	8
3 .- CALCULO DEL POTENCIAL INTERATOMICO	11
3 a.- POR MEDIO DEL TEOREMA DE HELLMANN - FEYNNMANN	11
3 a.1.- INFLUENCIA DE LA PRESION	13
3 b.- ENFOQUE DE MANNINEN ET AL ('9').	21
3 b.1.- INFLUENCIA DE LA PRESION	25
3 b2.- INFLUENCIA DE LA FUNCION DIELECTRICA	26
4 .- CURVAS DE DISPERSION FONONICAS	44
4 a.- APROXIMACION ARMONICA ('30').	44
4 b.- APROXIMACION ARMONICA AUTOCONSISTENTE	46

4 c.- CURVAS RESULTANTES PARA CADA ENFOQUE DE CALCULO DEL POTENCIAL.	52
5 .- CALCULO DE PROPIEDADES DEL METAL.	65
5 a.- CALOR ESPECIFICO Y SU VARIACION CON LA PRESION.	65
5 a.1.- LA DENSIDAD DE ESTADOS $F(w)$.	65
5 a2.- RESULTADOS PARA EL CALOR ESPECIFICO.	66
5 b.- LA FUNCION $\alpha^2(w)F(w)$ Y SU VARIACION CON LA PRESION.	81
5 c.- UNA EVALUACION DE T_c Y SU VARIACION CON LA PRESION.	95
COMENTARIOS Y CONCLUSIONES	102
APENDICE A	105
APENDICE B	108
APENDICE C	117
REFERENCIAS	123

LISTA DE GRAFICAS

Gráfica 1.- Densidad electrónica inducida total, alrededor de un núcleo de aluminio, obtenida mediante el formalismo de H.K.S., para diferentes presiones, para r_{00} y $r_{=2}$.	17
Gráfica 2.- Densidad electrónica inducida total, alrededor de un núcleo de aluminio, obtenida mediante el formalismo de H.K.S., para diferentes presiones, para r_{00} y $r_{=4}$.	18
Gráfica 3.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el teorema de Hellmann-Feynmann para r_{00} (—) y para $r_{=2}$ (++++).	19
Gráfica 4.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el teorema de Hellmann-Feynmann para r_{00} (—) y para $r_{=4}$ (++++).	20
Gráfica 5.- Densidad electrónica inducida de valencia, alrededor de un ion de aluminio, obtenida utilizando el modelo de vacancia en Jellium, para r_{00} (++++) y para $r_{=2}$ (.....).	29
Gráfica 6.- Densidad electrónica inducida de valencia, alrededor de un ion de aluminio, obtenida utilizando el modelo de vacancia en Jellium, para r_{00} (++++) y para $r_{=4}$ (.....).	30
Gráfica 7.- Densidad electrónica inducida de valencia, alrededor de un ion de litio, obtenida utilizando el modelo de vacancia en Jellium, para r_{00} (—) y para $r_{=2}$ (.....).	31
Gráfica 8.- Densidad electrónica inducida de valencia, alrededor de un ion de litio, obtenida utilizando el modelo de vacancia en Jellium, para r_{00} (—) y para $r_{=4}$ (.....).	32
Gráfica 9.- Densidad electrónica inducida de valencia, alrededor de un ion de litio, obtenida utilizando el modelo de vacancia en Jellium, para r_{00} (—) modelada y para $r_{=2}$ (.....) sin modelar.	33

Gráfica 10.- Transformada de Fourier de la densidad electrónica de aluminio para r_{∞} .	34
Gráfica 11.- Transformada de Fourier de la densidad electrónica de aluminio para r_{∞} .	35
Gráfica 12.- Transformada de Fourier de la densidad electrónica de aluminio para r_{∞} .	36
Gráfica 13.- Transformada de Fourier de la densidad electrónica de litio para r_{∞} .	37
Gráfica 14.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al y función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty 2}$ (.....).	38
Gráfica 15.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al y función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty 4}$ (.....).	39
Gráfica 16.- Potencial interiónico para litio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al y función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty 2}$ (.....).	40
Gráfica 17.- Potencial interiónico para litio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al y función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty 4}$ (.....).	41
Gráfica 18.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al, para r_{∞} con la función dieléctrica de Gunnarson (_____), la función dieléctrica de Hedin y Lundqvist (.....) y la función dieléctrica de Taylor (- - - -).	42
Gráfica 19.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al, para r_{∞} con la función dieléctrica de Lindhard	

(_____) y la función dieléctrica de Singwi
(.....).

Gráfica 20.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para aluminio construidas a partir del potencial basado en el teorema de Hellmann-Feynmann, para r_{∞} (_____) y $r_{\infty}(X \circ \Delta)$.

Gráfica 21.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para aluminio construidas a partir del potencial basado en el teorema de Hellmann-Feynmann, para r_{∞} (_____) y $r_{\infty}(X \circ \Delta)$.

Gráfica 22.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica) para el aluminio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty}(X \circ \Delta)$.

Gráfica 23.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica) para el aluminio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty}(X \circ \Delta)$.

Gráfica 24.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para el aluminio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty}(X \circ \Delta)$.

Gráfica 25.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para el aluminio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty}(X \circ \Delta)$.

Gráfica 26.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica) para el litio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty}(X \circ \Delta)$.

Gráfica 27.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica) para el litio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (_____) y para $r_{\infty}(X \circ \Delta)$.

- Gráfica 28.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para el litio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{00} () y para r_{02} (X o Δ). 61
- Gráfica 29.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para el litio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{00} () y para r_{04} (X o Δ). 62
- Gráfica 30.- Curvas de dispersión fonónicas de aluminio para r_{00} , teórica (aproximación armónica)() y experimental(X o Δ). Los datos experimentales fueron tomados de un trabajo de Stedman y Nilsson ('30'). 63
- Gráfica 31.- Curvas de dispersión fonónicas de litio para r_{00} , teórica (aproximación armónica)() y experimental(X o Δ). Los datos experimentales fueron tomados de un trabajo de H.G. Smith et al ('34'). 64
- Gráfica 32.- Espectro de frecuencias para aluminio para r_{00} () y r_{02} (- - - -). 73
- Gráfica 33.- Espectro de frecuencias para aluminio para r_{00} () y r_{04} (- - - -). 74
- Gráfica 34.- Espectro de frecuencias para litio para r_{00} () y r_{02} (- - - -). 75
- Gráfica 35.- Espectro de frecuencias para litio para r_{00} () y r_{04} (- - - -). 76
- Gráfica 36.- Calor específico de aluminio como función de la temperatura para r_{00} () y r_{02} (.....). 77
- Gráfica 37.- Calor específico de aluminio como función de la temperatura para r_{00} () y r_{04} (.....). 78

	Pag
Gráfica 38.- Calor específico de litio como función de la temperatura para r_{00} (_____) y r_{02} (.....).	79
Gráfica 39.- Calor específico de litio como función de la temperatura para r_{00} (_____) y r_{04} (.....).	80
Gráfica 40.- Valores del pseudopotencial normalizado $q^2v(q)/(4\pi Z)$ de aluminio para diferentes presiones r_{00} (_____) y r_{04} (++++).	85
Gráfica 41.- Valores del pseudopotencial normalizado $q^2v(q)/(4\pi Z)$ de litio para diferentes presiones r_{00} (_____) y r_{04} (++++).	86
Gráfica 42.- Valores de la función $\alpha^2(w)F(w)$ de aluminio obtenidos con el pseudopotencial de Manninen y la función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{00} (_____) y r_{02} (- - - -).	87
Gráfica 43.- Valores de la función $\alpha^2(w)F(w)$ de aluminio obtenidos con el pseudopotencial de Manninen y la función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{00} (_____) y r_{04} (- - - -).	88
Gráfica 44.- Valores de la función $\alpha^2(w)F(w)$ de aluminio obtenidos con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Lindhard et al para r_{00} (_____) y r_{02} (- - - -).	89
Gráfica 45.- Valores de la función $\alpha^2(w)F(w)$ de aluminio obtenidos con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Lindhard et al para r_{00} (_____) y r_{04} (- - - -).	90
Gráfica 46.- Valores de la función $\alpha^2(w)F(w)$ de litio obtenidos con el pseudopotencial de Manninen y la función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{00} (_____) y r_{02} (- - - -).	91
Gráfica 47.- Valores de la función $\alpha^2(w)F(w)$ de litio obtenidos con el pseudopotencial de Manninen y la función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{00} (_____) y r_{04} (- - - -).	92
Gráfica 48.- Valores de la función $\alpha^2(w)F(w)$ de litio obtenidos con el pseudopotencial de Ashcroft y	

la función dieléctrica de Lindhard et al para ϵ_{∞} () y ϵ_{∞} (- - -).

Gráfica 49.- Valores de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ de litio obtenidos con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Lindhard et al para ϵ_{∞} () y ϵ_{∞} (- - -).

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla 1.- Valores de los corrimientos de fase α , para aluminio. También se dan los valores de la Regla de Suma de Friedel, FSR, resultante y el valor de r_e empleado.	14
Tabla 2.- Valores de la segunda derivada del potencial interiónico de aluminio para diferentes presiones.	16
Tabla 3.- Valores de la presión para cada valor de r_e , para aluminio.	69
Tabla 4.- Calor específico (en cal $^{\circ}\text{K}^{-1}\text{mole}^{-1}$) de aluminio, valores calculados para diferentes presiones.	70
Tabla 5.- Calor específico (en cal $^{\circ}\text{K}^{-1}\text{mole}^{-1}$) de aluminio, valores experimentales y teóricos, para presión atmosférica.	71
Tabla 6.- Calor específico (en cal $^{\circ}\text{K}^{-1}\text{mole}^{-1}$) de litio, valores experimentales y teóricos, estos últimos para diferentes presiones.	72
Tabla 7.- Valores de la temperatura de transición superconductor T_c de aluminio, obtenidas con las expresiones de McMillan (ec. 93) y Leavens (ec. 99), usando el pseudopotencial de Ashcroft con la función dieléctrica de Lindhard (M1) y el obtenido con el pseudopotencial sugerido por Manninen et al y la función dieléctrica de Lindhard, para diferentes presiones.	99
Tabla 8.- Valores para litio de la temperatura de transición superconductor T_c , obtenidas con las expresiones de McMillan y Leavens, usando el pseudopotencial de Ashcroft con la función dieléctrica de Lindhard y diferentes valores de μ^* reportados por varios autores, para presión atmosférica.	99
Tabla 9.- Valores de la temperatura de transición superconductor T_c de litio, obtenidas con las expresiones	

de McMillan (ec. 93) y Leavens (ec. 99), usando el pseudopotencial de Ashcroft con la función dieléctrica de Lindhard (M1) y el obtenido con el pseudopotencial sugerido por Manninen et al y la función dieléctrica de Lindhard (M2), para diferentes presiones.

100

Tabla 10.- Valores de la temperatura de transición superconductor para litio, obtenidas con la expresión de BCS⁽¹⁾ y factor $N(0)V$ reescalado, para las funciones dieléctricas de : (a) Thomas-Fermi, (b) Lindhard y (c) Gunnarson.

101

INTRODUCCION.

Los cálculos ab initio de las propiedades de materiales arrojan luz sobre qué tan bien se comprenden y qué tan bien se cuantifican los procesos que tienen lugar en el interior de un material.

En este trabajo se aborda el problema de predecir, partiendo de primeros principios, el calor específico de los metales simples, así como la temperatura crítica de transición superconductor para metales simples de acoplamiento débil, en los que basta con tomar una forma linealizada de las ecuaciones de Eliashberg que llevan a una expresión relativamente sencilla de la temperatura de transición T_c . También se analiza la influencia de la presión sobre el material por medio de la variación del parámetro de la densidad electrónica, r_s , que es el radio, que en promedio, ocupa un electrón libre en el material. Se estudian dos materiales aluminio y litio.

Se empieza por construir un potencial interiónico de primeros principios. Para este fin se ensayan dos caminos. El primero consiste en utilizar el Teorema de Hellmann-Feynmann⁽¹⁾ y el Formalismo de Hohenberg, Kohn y Sham⁽²⁾. Este método ha sido empleado con éxito en hidrógeno metálico⁽³⁾ y se ha extendido con cierto éxito al caso de litio⁽⁴⁾.

El segundo camino utiliza teoría de pseudopotenciales y sigue una proposición dada por Manninen et al⁽⁵⁾. Este método lleva a un pseudopotencial que reproduce la densidad electrónica inducida fuera de la región del carozo y es modelado por un polinomio dentro de la región del carozo.

Con los potenciales obtenidos por los dos caminos...obtuvimos las curvas de dispersión, usando las aproximaciones armónica y armónica autoconsistente. Las curvas de dispersión que resultan de usar el potencial de Hellmann-Feynmann son para el caso de aluminio diez veces mayores que las experimentales; en litio solo son un 40% mayores que los valores experimentales. Mientras las obtenidas con el potencial basado en la idea de Manninen difieren, tanto para aluminio como en litio solo entre el 0 y 14% de los resultados experimentales.

El potencial obtenido mediante un pseudopotencial fué el que empleamos para los cálculos subsecuentes.

El siguiente paso fué obtener los espectros fonónicos mediante el método de Gilat, et al ('61'). Por medio de una fórmula para sólidos en la aproximación armónica, que utiliza el espectro de frecuencias (espectro fonónico), fué posible calcular el calor específico de la red para diferentes valores de la temperatura.

Para obtener valores de propiedades superconductoras se necesita conocer la función de acoplamiento electrón-fonón $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, el cálculo de esta función se llevó a cabo en forma similar al cálculo para obtener el espectro fonónico, pero introduciendo, además, un pseudopotencial.

Finalmente la temperatura de transición superconductoras, T_c , fué obtenida dentro de la aproximación de acoplamiento débil, mediante las expresiones de McMillan y Leavens. Estas involucran los valores del promedio de frecuencias $\langle\omega\rangle$ y el parámetro λ , que se obtienen a partir de la función $\alpha^2F(\omega)$, también se necesita conocer el valor del pseudopotencial de Coulomb μ^* .

En el segundo capítulo se expone un resumen del Formalismo de H.K.S. y se muestra la expresión para la energía de intercambio y correlación que fué utilizada en el Formalismo de H.K.S..

Los métodos para el cálculo del potencial interatómico, se presentan en el tercer capítulo. También se presentan en este capítulo los resultados para la densidad electrónica inducida, en el modelo de Jellium y de vacancia en Jellium y los potenciales interatómicos obtenidos. También se muestra la variación de éstos con la presión. Por último, se presenta en este tercer capítulo el potencial interatómico obtenido mediante un pseudopotencial y se analiza su comportamiento con el cambio de función dieléctrica y se muestra también la variación del potencial como función de la presión.

En el cuarto capítulo se presenta un resumen de la Aproximación Armónica y de la Aproximación Armónica Autoconsistente. También se muestran las curvas de dispersión fonónicas para las aproximaciones armónica y armónica autoconsistente que se obtienen con los potenciales interatómicos del tercer capítulo.

En el quinto capítulo se presentan los espectros fonónicos y los resultados para el calor específico. Estos últi-

mos son mayores hasta en un 19% de los datos experimentales para aluminio y para litio son menores hasta en un 3%. Los valores para diferentes presiones también se reportan en este capítulo. Así mismo, los valores obtenidos en este trabajo, de la temperatura de transición superconductor para diferentes presiones, se presentan en este capítulo. Cabe mencionar que para el cálculo de $\alpha^2F(\omega)$ se ensayaron dos pseudopotenciales. Uno el construido según la sugerencia de Manninen et al y el otro fué el de Ashcroft. Cuando se utilizó este último se obtuvo concordancia con los resultados experimentales.

1. - EL POTENCIAL INTERATÓMICO EN METALES.

El conocimiento del potencial interatómico de los sólidos es un ingrediente muy importante para la investigación de sus propiedades. Se han utilizado diversos métodos para encontrar este potencial en metales particularmente⁽¹⁻¹²⁾.

El potencial interiónico, también llamado potencial de par ó de pares, nos da la energía de interacción entre dos iones como función de su separación.

El problema para establecer este potencial se ha atacado desde un punto de vista fenomenológico, a través de primeros principios, también por medio de pseudopotenciales.

1 a.- POTENCIALES FENOMENOLÓGICOS

El método básico para encontrar potenciales fenomenológicos involucra la selección de una forma funcional, con un número de parámetros libres y la variación de estos parámetros de tal manera que varias propiedades calculadas concuerden con los correspondientes datos experimentales (al menos dentro del error experimental).

Los potenciales empíricos clásicos son los de Morse⁽¹¹⁾ y de Lennard-Jones⁽¹²⁾. Hay otros potenciales, pero están basados en ellos.

Un ejemplo de este tipo de potenciales es el potencial de Morse parametrizado⁽¹¹⁾ siguiente

$$\xi(R_j) = D(\beta^2 \exp(-2\alpha R_j) - 2\beta \exp(-\alpha R_j))$$

donde D es un parámetro de energía, $\beta = \exp(\alpha r_0)$ donde r_0 representa la posición de equilibrio y α tiene unidades de recíproco de distancia.

Los parámetros se determinan ajustandolos a algún resultado experimental tal como la energía de cohesión, la constante de equilibrio de la red ó constantes elásticas.

Este tipo de potenciales no muestran oscilaciones de Friedel y decaen rápidamente.

1 b.- A PARTIR DE PSEUDOPOTENCIALES.

Otro método frecuentemente usado para encontrar potenciales interatómicos es por medio de pseudopotenciales.

Ya que la interacción entre electrones y iones en un metal puede ser representada por un pseudopotencial débil, W , es posible calcular la energía por ion por teoría de perturbaciones. De esta energía, la parte que depende de la separación entre los iones es el potencial.

El pseudopotencial W puede parametrizarse y los parámetros determinarse al ajustar algunas propiedades electrónicas predichas con este pseudopotencial, a información experimental, tal como, resistividad eléctrica de un metal líquido, la forma de la superficie de Fermi o datos espectroscópicos.

La arbitrariedad al parametrizar es tan grande que uno puede ajustar alguna (ó algunas) propiedad exactamente, pero no necesariamente se podrá producir, con los mismos parámetros, alguna otra propiedad. Con frecuencia no puede ajustarse más de una propiedad con un conjunto dado de parámetros.

Muchas de estas parametrizaciones se justifican solamente por el hecho de que reproducen mejor ó en un mayor número, propiedades del material.

Los pseudopotenciales pueden también calcularse de primeros principios. (13)

Lo importante en este último tipo de cálculo de pseudopotenciales es que no se incluyen parámetros experimentales a excepción de constantes fundamentales.

Los potenciales correspondientes a estos pseudopotenciales, muestran la presencia de oscilaciones de Friedel y pueden ser locales, no-locales o dependientes de la energía⁽⁷⁾.

Es claro, actualmente, que un pseudopotencial determinado en forma empírica puede no ser considerado débil⁽¹⁴⁾, así que su uso para obtener el potencial interiónico no se justifica.

El potencial interiónico para metales simples puede construirse de primeros principios usando teoría de pseudopotenciales⁽⁷⁾. Esto se ha hecho usando un cálculo de respuesta no-lineal de la densidad de carga inducida alrededor de un ion en un gas de electrones. Se selecciona un pseudopotencial para reproducir la densidad de carga inducida en respuesta lineal, excepto en una región cercana al ion. En esta región se requiere de un modelaje de la densidad de carga inducida. Este modelaje no es único. Los efectos no lineales se incluyen parcialmente, de esta manera, en el pseudopotencial. Una exposición más detallada del método se da en la sección 3b.

1 c. - POTENCIALES CON EL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMANN⁽⁷⁾.

Una forma de obtener potenciales interatómicos a partir de primeros principios sin usar pseudopotenciales es a través del teorema de Hellmann-Feynmann.

Hemos seguido el método que Magaña et al aplicaron solamente a hidrógeno metálico⁽¹⁾ para obtener el potencial interatómico y que también se ha extendido para el caso de litio con cierto éxito⁽¹⁴⁾.

Este método se basa en el formalismo de funcional de la densidad⁽¹⁵⁾ para calcular la densidad alrededor de un ion en un gas de electrones.

Se utiliza el teorema de Hellmann-Feynmann, que da la diferencia de energía, δE_T , de un sistema de electrones li-

bres en el estado base y el mismo sistema perturbado por la presencia de núcleos de carga Z_e . Tomando de la expresión para $\mathcal{J}E_r$ la parte que depende de la separación entre los núcleos se obtiene el potencial interiónico. Este potencial interiónico está dado en términos de la densidad electrónica y la interacción directa entre dos iones.

Para este modelo no existen parámetros ajustables, ni se modela la densidad electrónica en la región cercana al ion. En la sección 3a se explica más detalladamente este método.

2. - RESUMEN DEL FORMALISMO DE HOHENBERG, KOHN Y SHAM. (DENSIDADES ELECTRONICAS UTILIZANDO APANTALLAMIENTO NO-LINEAL)

El resultado central del formalismo de Hohenberg, Kohn y Sham⁽¹⁾ establece que existe un potencial local de una partícula $V_{eff}(r)$ el cual, por medio de la ecuación de Schrödinger de una partícula dada por:

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r))\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) , \quad (1)$$

genera un conjunto de funciones de onda $\psi_i(r)$ y la densidad exacta del estado base de el sistema por medio de la expresión para la densidad de partícula independiente:

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

donde la suma se extiende hasta el nivel de energía de Fermi (hemos usado unidades atómicas es decir $\hbar=e=m=1$ y las seguiremos usando hasta que se indique otra cosa).

El potencial efectivo está dado por:

$$V_{eff}(r) = -\phi(r) + \delta E_{xc}[n(r)]/\delta n(r) \quad (3)$$

donde $\phi(r)$ es el potencial total electrostático del sistema, y $E_{xc}[n(r)]$ es la energía de intercambio y correlación del sistema.

Cuando se omiten las correcciones de gradiente, podemos escribir:

$$\delta E_{xc}[n(r)]/\delta n(r) = d/dn[\epsilon_{xc}(n(r))] \quad (4)$$

donde $\epsilon_{xc}(n(r))$ es la energía de intercambio y correlación por partícula en un gas de electrones homogéneo de densidad $n(r)$.

Usando simetría esférica, escribimos abajo las ecuaciones a resolver en este caso:

$$(-\frac{1}{2} d^2/dr^2 + V_{\text{imp}}(r) + 1(1+1)/r^2 - \epsilon_k) r R_{1k}(r) = 0 \quad (5)$$

donde $R_{1k}(r)$ es una solución a la ecuación radial de Schrödinger con momento angular 1 y estado electrónico k , de energía $\epsilon_k = \frac{1}{2} k^2$.

Nótese que el potencial de la impureza en el gas de electrones está contenido en $\mathcal{O}(r)$ y que, en ausencia de la impureza, $R_{1k}(r)$ es proporcional a la función esférica de Bessel de primera clase, $J_1(kr)$.

De la ecuación (2) podemos obtener la densidad electrónica desplazada alrededor de un átomo en el gas de electrones

$$\delta n(r) = \sum_{k_1 < k_2} |\psi_{k_1}(r)|^2 - n_0 \quad (6)$$

o

$$\delta n(r) = \frac{1}{2\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int_0^{k_{\text{F}}} dk k^2 (|R_{1k}(r)|^2 - |J_1(kr)|^2) + 2 \sum_{\text{b}} |\psi_{\text{b}}(r)|^2 \quad (7)$$

Donde $\psi_{\text{b}}(r)$ corresponde a las funciones de onda de los estados ligados.

Para la contribución de intercambio y correlación al potencial efectivo, ecuación (3), usamos la expresión dada por Gunnarsson y Lundqvist⁽¹⁷⁾, en unidades atómicas.

$$V_{\text{xc}}(r) \equiv \delta E_{\text{xc}}[n(r)]/\delta n(r) = -0.6109 [1/r_{\text{e}} + 0.0545 \ln(1 + 11.4/r_{\text{e}})] \quad (8)$$

donde $4\pi r_{\text{e}}^3/3 = 1/n_{\text{e}}$, es decir, r_{e} representa el radio de la esfera que, en promedio, ocupa un electrón.

El potencial electrostático obedece la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi D(r) \quad (9)$$

donde

$$D(r) = Z\delta(r) + n_0 - n(r) \quad (10)$$

ó

$$D(r) = Z\delta(r) - \delta n(r) \quad (11)$$

Para que $V_{ee}(r)$ se anule para r grande, la parte de intercambio y correlación se redefine como

$$V_{ee}(r) = V_{ee}[n(r)] - V_{ee}[n_0] \quad (12)$$

También ha de satisfacerse la regla de suma de Friedel

$$Z = 2/\pi \sum_l (2l+1) \eta_l(k_F)$$

donde η_l son los defasamientos, con respecto de las funciones de onda para potencial cero, de las funciones de onda dispersadas por el potencial efectivo.

Resolvimos autoconsistentemente numéricamente las ecuaciones (5), (7), (11), y (12) y empleamos el método de Manninen, et al '70' para alcanzar una autoconsistencia automática, al calcular la densidad.

La descripción anterior para el cálculo de la densidad electrónica, corresponde al modelo de átomos en Jellium.

En el modelo de Jellium las cargas positivas de los iones del metal son reemplazadas por un fondo neutralizante homogéneo de carga positiva de densidad n_0 .

3 .- CALCULO DEL POTENCIAL INTERATOMICO

3 a.- POR MEDIO DEL TEOREMA DE HELLMANN - FEYNNMANN

Hemos seguido el método de Magaña et al⁽¹⁾, que es una extensión de la aproximación usual de teoría de perturbaciones para el cálculo de potenciales interatómicos en metales simples y está basada en el formalismo de funcional de la densidad, el cual explicaremos brevemente, (para más detalles ver referencias 1 y 18).

Comenzamos con un gas de electrones interactuantes y eléctricamente neutralizado. Este se encuentra contenido en un volumen muy grande. El sistema esta representado por un hamiltoniano H y una densidad electrónica promedio n_0 . Dos cargas estáticas de magnitud Z se colocan en este sistema y para preservar la neutralidad en la carga añadimos $2Z$ electrones. Una de las cargas estáticas está localizada en el origen y la otra en R . La densidad electrónica promedio queda prácticamente inalterada por la inclusión de los $2Z$ electrones. El nuevo hamiltoniano total para el gas de electrones, H_T , es la suma de $H + H'$, donde

$$H' = - \int d^3r \psi^\dagger(r) \left[\frac{Z}{|r|} + \frac{Z}{|r-R|} \right] \psi(r) \quad (14)$$

la suma sobre los espines electrónicos está implícita y $\psi(r)$ y $\psi^\dagger(r)$ son operadores de campo.

Estamos empleando unidades atómicas, $e=\hbar=m=1$, donde m y e son la masa y carga del electrón, \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π .

Debido a la presencia de las dos cargas estáticas, tenemos un cambio en la energía del sistema. El cambio total de energía incluye la interacción directa Z^2/R entre las cargas eléctricas externas y estáticas.

La expresión para la diferencia de energías del estado base de los electrones descritos por H_T y H respectivamente es:

$$\delta E_T = Z^2/R - Z \int_0^1 d\lambda \int d^3r \rho_\lambda(r) \left[1/|r| + 1/|r-R| \right] \quad (15)$$

donde

$$\rho_\lambda(r) = \langle \Psi(\lambda) | \gamma^-(r) \gamma^+(r) | \Psi(\lambda) \rangle \quad (16)$$

y $|\Psi(\lambda)\rangle$ es el vector de estado para el estado base del hamiltoniano $H(\lambda) = H + \lambda H'$, esto es

$$H(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle = E_{e1}(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle \quad (17)$$

y λ es tal que $0 < \lambda < 1$.

Se puede observar que $H(\lambda)$ reproduce el sistema no alterado con $\lambda = 0$, esto es, $H(\lambda=0) = H$ y también el sistema con la perturbación completa para $\lambda = 1$, $H(\lambda=1) = H + H'$.

El potencial de par, $V(R)$ está dado por la parte dependiente de la estructura en δE_T .

Necesitamos calcular la densidad electrónica, $\rho_\lambda(r)$, para cada valor de λ entre cero y uno.

Debido a la dificultad numérica para llevar a cabo la solución del problema con dos centros de fuerza para cada R y guiados por el método usual, se supone que $\rho_\lambda(r)$ puede ser (razonablemente) aproximada por

$$\rho_\lambda(r) \approx \delta n_\lambda(r) + \delta n_\lambda(r-R) + n_0 \quad (18)$$

donde $\delta n_\lambda(r)$ es la densidad electrónica desplazada alrededor de la carga externa en el origen y $\delta n_\lambda(r-R)$ es la densidad electrónica desplazada alrededor de la carga R , n_0 es la densidad electrónica del sistema no perturbado.

Usando la ecuación (18) en la ecuación (15), teniendo en cuenta que $1/|r-r'|$ es la función generadora de los polinomios de Legendre y utilizando sus propiedades de ortogonalidad, despreciando constantes aditivas y términos in-

dependientes de R y usando simetría esférica obtenemos para el potencial de par

$$V(R) = Z^2/R - Z^2 \int_0^\infty d\lambda [F_1(\lambda, R) + F_2(\lambda, R)] \quad (19)$$

donde

$$F_1(\lambda, R) \equiv \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \delta n_1(r)/R \quad (20)$$

y

$$F_2(\lambda, R) \equiv \int_R^\infty dr 4\pi r \delta n_2(r) \quad (21)$$

la ecuación (19) es la expresión para el potencial que usamos en este enfoque.

Debemos calcular $\delta n_1(r)$ para conseguir $F_1(\lambda, R)$ y $F_2(\lambda, R)$. Para esto usamos el formalismo de funcional de la densidad de Hohenberg, Kohn y Sham, dentro del modelo de Jellium. El potencial para aluminio que se obtiene está en la gráfica 3. El potencial obtenido para litio se muestra en el apéndice C.

Las curvas de dispersión de fonones que se obtienen a partir de este potencial están muy lejos de los resultados experimentales (un factor de entre 7 y 10), también aparecen algunas ligeras distorsiones en algunas ramas. Sin embargo, para el caso de litio se obtienen resultados un poco mejores (aproximadamente 40% mayores que los resultados experimentales).

3 a.1. - INFLUENCIA DE LA PRESION

El metal puede ser sometido a presión, simulándola a

través del parámetro r_0 , que representa el radio que en promedio, ocupa un electrón y está dado por la expresión:

$$r_0 = (3/(4\pi n_0))^{1/3} \quad ; \quad n_0 = N/V \quad (22)$$

De esta manera, si disminuimos el valor de r_0 , la densidad n_0 aumentará, teniendo así más electrones por unidad de volumen.

El cálculo de las densidades para aluminio se llevó a cabo resolviendo la ecuación de Schrödinger en pasos de $0.01 a_0$, donde a_0 es el radio de Bohr, hasta $R = 1.7 a_0$. Para $1.7 a_0 \leq R \leq 5.1 a_0$ fué resuelta con pasos de $0.02 a_0$, para $5.1 a_0 \leq R \leq 11.7 a_0$ en pasos de $0.04 a_0$ y finalmente hasta $25.5 a_0$ en pasos de $0.08 a_0$, donde se evaluaron los corrimientos de fase η_l . (Los valores de litio estan en el apendice C).

La suma sobre l en la ecuación (7) fué hecha hasta $l_{max} = 9$. Los valores de los corrimientos de fase están en la tabla 1.

El paso en λ que se tomó para realizar la integral (19) fué de $1/13$.

Una vez obtenidas las densidades para el conjunto de valores de λ , calculamos el potencial interiónico usando la ecuación (19).

$$\begin{aligned} r_0 &= 2.06406 a_0 \quad ; \quad a_0 = 0.529 \text{ \AA} \\ &\text{FSR} = 13.002141 \\ \eta_0 &= 6.616076 \quad ; \quad \eta_1 = 3.950931 \\ \eta_2 &= 0.322911 \quad ; \quad \eta_3 = 0.037282 \\ \eta_4 &= 0.006463 \quad ; \quad \eta_5 = 0.001296 \\ \eta_6 &= 0.000290 \quad ; \quad \eta_7 = 0.000083 \\ \eta_8 &= 0.000055 \quad ; \quad \eta_9 = 0.000050 \end{aligned}$$

Tabla 1.- Valores de los corrimientos de fase η_l , para aluminio. También se dan los valores de la Regla de Suma de Friedel, FSR, resultante y el valor de r_0 empleado.

En la gráficas 1 y 2, se muestran las densidades totales para $\lambda = 1$ y los valores de $N = 0, 2$ y 4 para aluminio, para los mismos valores de λ y N los potenciales interióni-

cos aparecen en las gráficas 3 y 4. El valor de $N=0$ representa presión atmosférica. Para aluminio r_0 es igual a 2.0641 u.a.

Las gráficas para la densidad electrónica, están dadas como gráficas de $4\pi r^2 \delta n$. En ellas se observa un cambio en el periodo de la densidad a medida que cambia la presión, esto es de esperarse al considerar la expresión asintótica (oscilaciones de Friedel) de la densidad que va como

$$\delta n \propto \frac{A}{r^{3/2}} \cos(2k_+ r + \beta) \quad (23)$$

con k_+ el vector de onda de Fermi, como $k_+ = 1.92/r_0$, al disminuir r_0 aumenta k_+ , por lo que el periodo cambia y existen más máximos y mínimos dentro de un mismo intervalo de la posición. Esto sucede no sólo en la forma asintótica sino en toda la densidad.

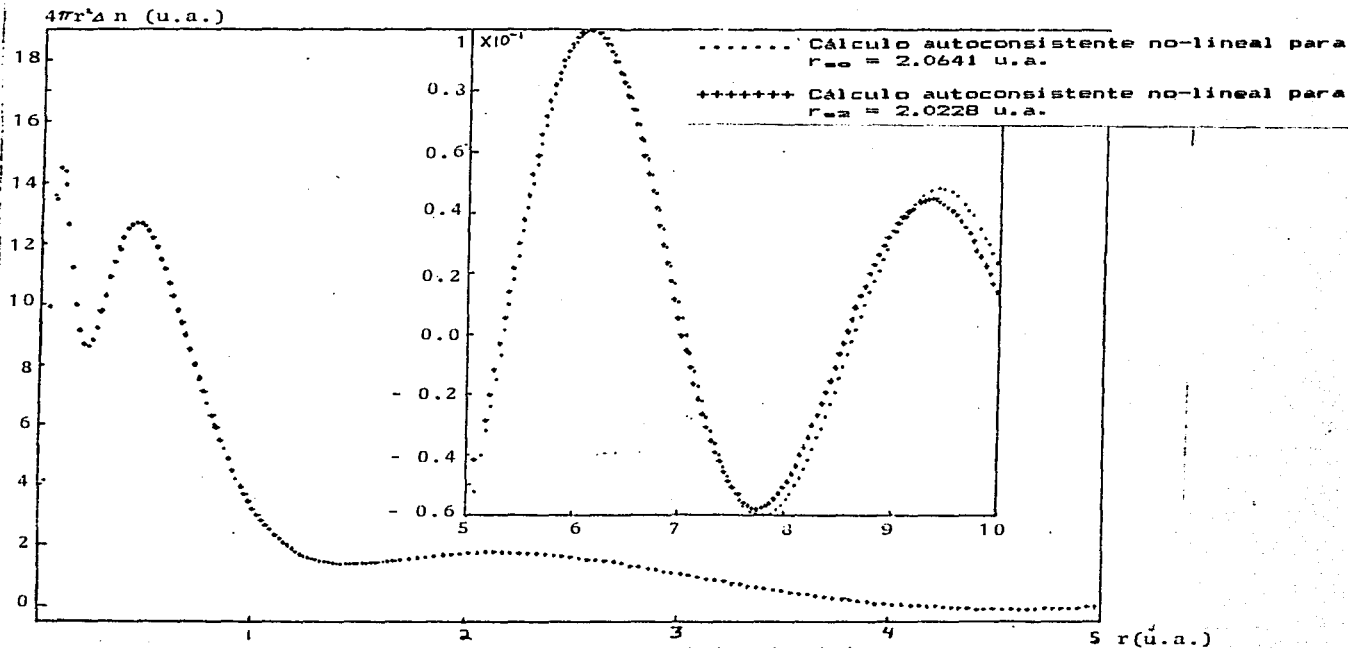
Como el potencial interiónico depende de la densidad, el cambio descrito en ella debe reflejarse en estos potenciales.

Al observar los valores de la segunda derivada del potencial en el primer mínimo, se tiene que se incrementa al aumentar la presión (ver tabla 2). Esto se podía esperar físicamente, al considerar a los iones dentro de un pozo de potencial, oscilando como si cada uno de ellos estuviera en una caja, al disminuir las dimensiones de la caja por medio de la presión, la frecuencia con la que oscila el ion debe ser mayor, como esta última es proporcional a la segunda derivada del potencial ésta también aumenta.

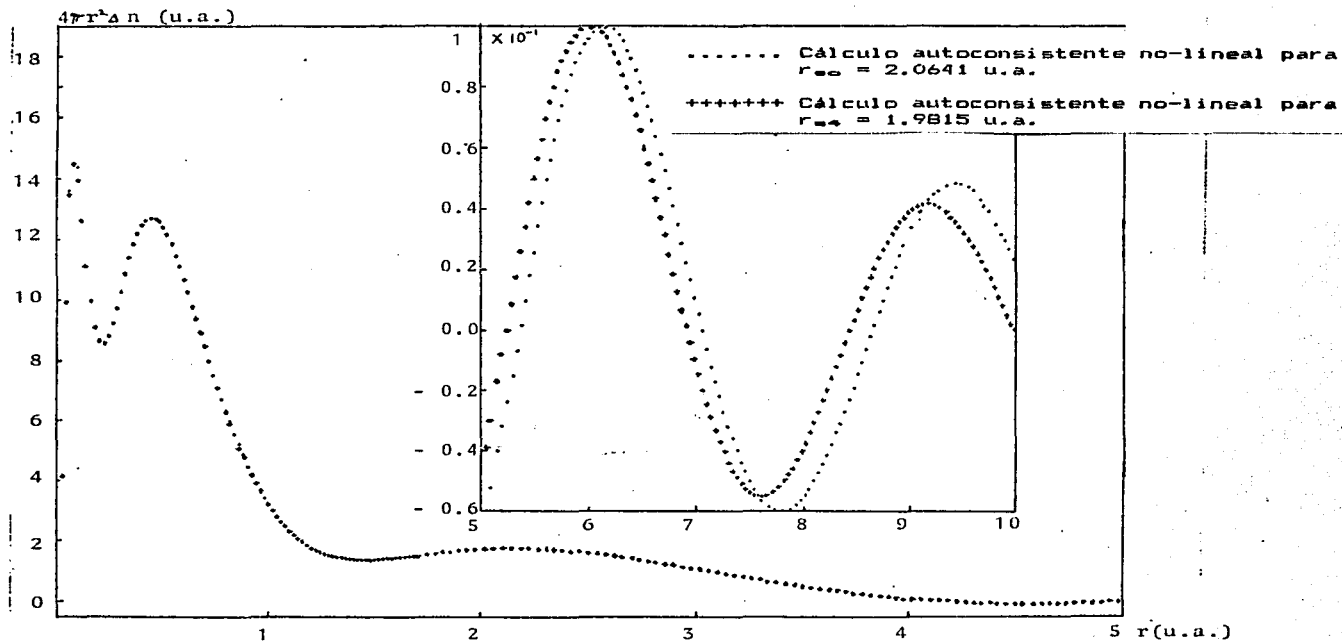
Los detalles del cálculo para el litio y los resultados correspondientes se presentan en el apéndice C. Para este caso, la predicción de las curvas de dispersión de fonones es menos mala. Los máximos de las frecuencias resultan ser del orden de 40% mayores que los correspondientes valores experimentales. De esta manera vemos que este enfoque se aleja más de la situación real conforme más pesado es el metal.

r_{∞} (u.a.)	d^2V/dr^2 (u.a.)
$r_{\infty 0} = 2.06406$	0.1188
$r_{\infty 2} = 2.0228$	0.1234
$r_{\infty 4} = 1.9815$	0.1317

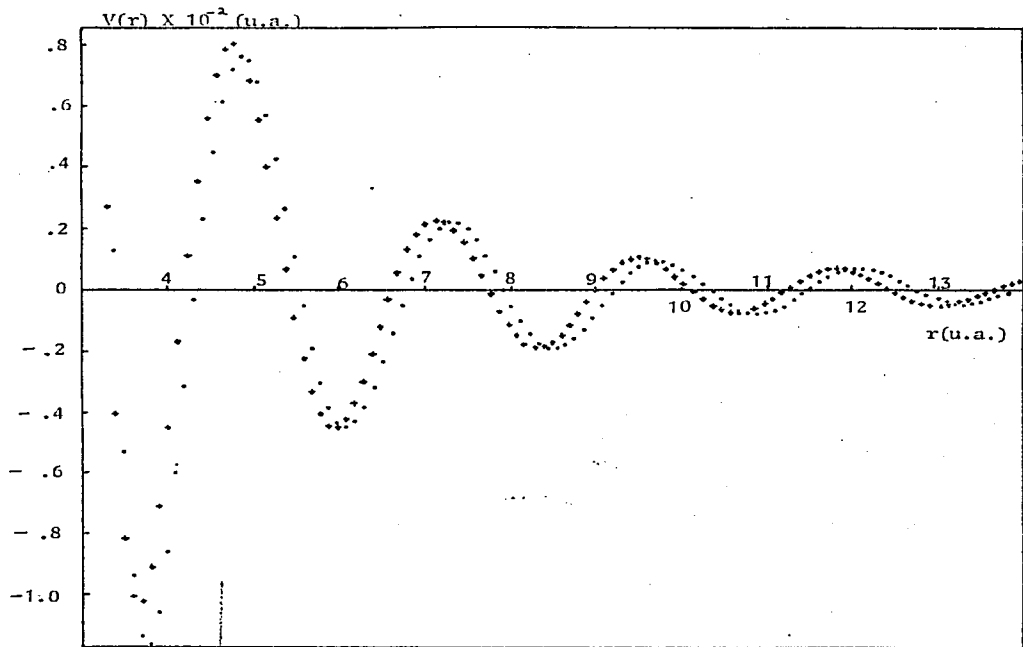
Tabla 2.- Valores de la segunda derivada del potencial interiónico de aluminio para diferentes presiones.



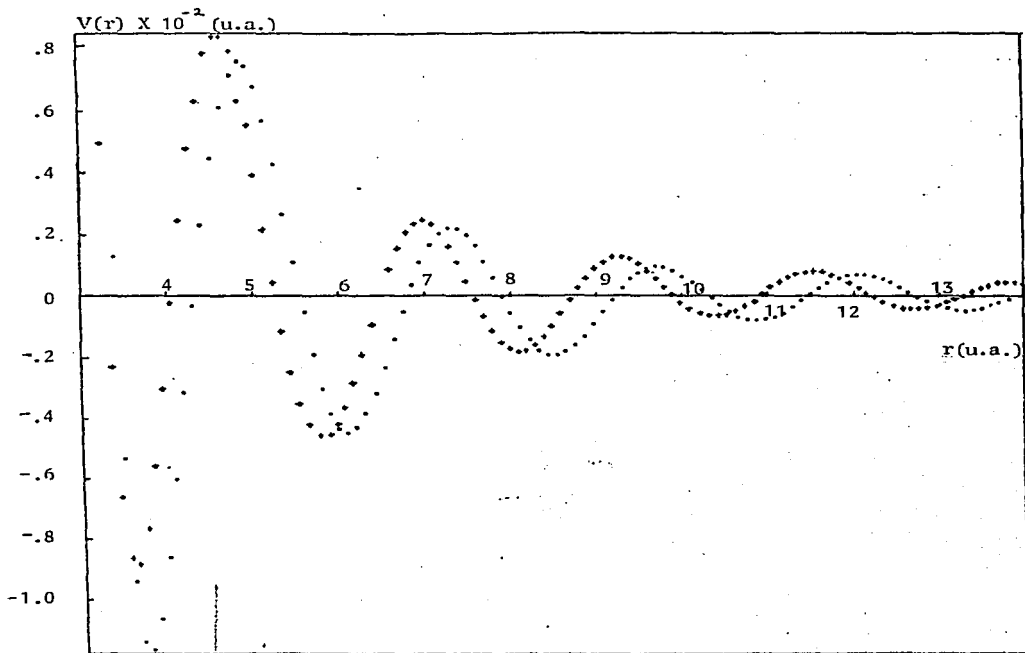
Gráfica 1.- Densidad electrónica inducida total, alrededor de un núcleo de aluminio, obtenida mediante el formalismo de H.K.S., para diferentes presiones, por claridad se muestra una ampliación en el recuadro.



Gráfica 2.- Densidad electrónica inducida total, alrededor de un núcleo de aluminio, obtenida mediante el formalismo de H.K.S., para diferentes presiones, por claridad se muestra una amplificación en el recuadro.



Gráfica 3.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el teorema de Hellmann-Feynmann para r_{ee} (.....) y para r_{e2} (+++++).



Gráfica 4.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el teorema de Hellmann-Feynmann para r_{es} (---) y para r_{es} (++++).

3 b. - ENFOQUE DE MANNINEN ET AL (1971).

A segundo orden en teoría de perturbaciones, la energía total por átomo, en la formulación de pseudopotencial, está dada por:

$$\epsilon_T = Z\epsilon_0(n_0) + \epsilon_M + \epsilon_{ee} + 1/n \sum_{i=0}^N \int d^3r n_0 W(r-R_i) \quad (24)$$

donde N es el número total de átomos, Z la carga del ion metálico y $\epsilon_0(n_0)$ es la energía por electrón en un gas de electrones homogéneo de densidad $n_0 = (NZ)/V$, siendo V el volumen del metal.

La expresión para ϵ_M , que es la energía de Madelung queda dada por:

$$\epsilon_M = 1/(2V) \sum_{k \neq 0} 4\pi Z^2/k^2 [S(k) - 1] \quad (25)$$

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

$$S(k) = 1/N \sum_{i,j} \exp[i k \cdot (R_i - R_j)] \quad (26)$$

El término W(r) que aparece en (23), es un pseudopotencial de corto alcance definido en términos del pseudopotencial no apantallado v(r) como

$$W(r) = Z/r + v(r) \quad (27)$$

La expresión para ϵ_{ee} , la energía de estructura de banda, es:

$$\epsilon_{ee} = 1/(2V) \sum_{k \neq 0} k^2/(4\pi) |v(k)|^2 S(k) [1/\epsilon(k) - 1] \quad (28)$$

donde $\epsilon(k)$ es la función dieléctrica.

Si en la expresión para la energía total (24) se suma y resta la componente $k = 0$ obtendremos

$$\epsilon_T = 1/2 \sum \phi(R_k) + Z\epsilon_0(n_0) - n_0 \lim_{k \rightarrow 0} 2\pi Z / (k^2 \epsilon(k)) \\ + Z^2/\pi \int_0^\infty dk |v(k)k^2 / (4\pi Z)|^2 [1/\epsilon(k) - 1]$$

aquí $\phi(R_k)$ tiene la forma

$$\phi(r) = 1/V \sum_k \exp(-i k \cdot r) 4\pi Z^2/k^2 [1 + |v(k)k^2 / (4\pi Z)|^2 \times \\ [1/\epsilon(k) - 1] \cdot [S(k) - 1] \quad (29)$$

Esta es la parte que depende de la estructura en ϵ_T y es la expresión para el potencial interiónico⁽²⁹⁾.

Reemplazando la suma por una integral en ϕ llegamos a

$$\phi(r) = Z^2/r [1 + 2/\pi \int_0^\infty dk \text{sen}(kr)/k |v(k)k^2 / (4\pi Z)|^2 \times \\ [1/\epsilon(k) - 1] \quad (30)$$

Esta expresión es fácil de evaluar para cada punto en r , ya que habiendo obtenido la densidad electrónica inducida, se tiene una expresión para $v(q)$ a través de teoría de respuesta lineal

$$\delta n(q) = [1/\epsilon(q) - 1] q^2 v(q) / (4\pi) \quad (31)$$

donde $\delta n(q)$ es la transformada de Fourier de la densidad electrónica inducida.

La ecuación (31) garantiza que el pseudopotencial $v(q)$ reproduzca la densidad electrónica inducida exactamente, al menos para $r > R_c$, donde R_c es el radio del carozo.

De esta forma algunos efectos no-lineales se incluyen

en el potencial interiónico calculado por este pseudopotencial.

En el modelo que usa el teorema de Hellmann-Feynmann, se utilizó la densidad $\delta n(\underline{r})$ (ecuación (6)) que incluye estos ligados. En el modelo del pseudopotencial se elimina la contribución a $\delta n(\underline{r})$ de los estados ligados, pues la existencia de estos presumiría un pseudopotencial fuerte.

La forma de construir esta densidad inducida de los electrones de valencia es representando al metal por un fondo de carga positiva y el gas de electrones de densidad n_0 , se introduce una carga en el gas de electrones. Esta carga puntual es la carga del núcleo de un átomo metálico, así la densidad de carga a la que los electrones responden es:

$$n_+(r) = A\delta(r) + n_0 \quad (32)$$

donde A es el número atómico del núcleo del átomo del metal.

La densidad electrónica inducida de los electrones de valencia es

$$\delta n(r) = n(r) - n_0 - \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (33)$$

donde los primeros dos términos representan la densidad electrónica desplazada alrededor de un átomo en el gas de electrones y que puede ser obtenida resolviendo autoconsistentemente las ecuaciones de H.K.S. [(5), (7), (11) y (12)], la densidad $n(\underline{r})$ es la que aparece en la ecuación (2) y las ψ_i son las funciones de onda de electrones ligados correspondientes al carozo. Se debe notar que la neutralidad de carga requiere que

$$\int d^3r \delta n(r) = Z \quad (34)$$

Cuando el ion se introduce en el Jellium se produce un incremento local en la cantidad de carga positiva. Para mantener la cantidad correcta de carga positiva se remueve la carga del fondo positivo, siendo esta una esfera de radio R_{ion} , que corresponde a una celda de Wigner-Seitz que contiene al ion. Así, colocamos el núcleo (o ion) en una vacancia

de Jellium. En este trabajo se usó el modelo de vacancia en Jellium, para calcular la densidad electrónica de valencia, que sirve luego para hallar el pseudopotencial.

La densidad de carga inducida ahora es

$$\delta n(r) = n(r) - n_v(r) - \frac{1}{4\pi} |\psi_{l,100}|^2 \quad (35)$$

donde $n(r)$ y $\psi_{l,100}$ son respectivamente, la densidad electrónica total y las funciones de onda de estado ligado calculados autoconsistentemente mediante el formalismo de H.K.S. tomando en cuenta el potencial efectivo electrostático, ecuación (9), con la carga externa

$$n_+(r) = AS(r) + n_0 \Theta(r-R_{\text{ext}}) \quad (36)$$

es decir el núcleo y el Jellium con una vacancia esférica.

$n_v(r)$ es la densidad electrónica alrededor de una vacancia de Jellium, es decir, corresponde a la solución de las ecuaciones de H.K.S. con una carga externa positiva

$$n_+(r) = n_0 \Theta(r-R_{\text{ext}}) \quad (37)$$

para el cálculo de $n_v(r)$ se usa la expresión (37) en lugar de los dos primeros términos en la ecuación (10), para la solución autoconsistente.

Como en el caso anterior, la integral de la densidad de carga inducida, ecuación (35), es 2.

Para valores pequeños de r , $\delta n(r)$ muestra unos "rizos". Estos surgen al ortogonalizar los estados no-ligados a los estados del carozo altamente ligados. Estas oscilaciones no deben estar presentes en el modelo del pseudopotencial⁽⁶⁾ ya que los estados del carozo no existen pues el pseudopotencial es débil. Para eliminarlos se modeló la densidad cerca del origen en términos de una parábola de la siguiente forma:

$$\delta n(r) = A - Er^2, \quad r \leq R_0 \quad (38)$$

donde A, B y R_0 se seleccionan de tal forma que tanto $\rho_n(r)$ como su derivada sean continuas en R_0 y la ecuación (15) también se cumpla. Nótese que no se han introducido parámetros ajustables en el proceso de modelado.

El valor de $\rho_n(q)$ necesario para conocer $v(q)$ se obtiene mediante

$$\rho_n(q) = \int_0^{\infty} dr r \exp(i q \cdot r) \rho_n(r) \quad (39)$$

como la integral es hasta infinito se ajustó a la densidad $\rho_n(r)$ una forma asintótica para valores mayores que $R_{\max} \approx 13$ u.a., con la forma

$$\rho_n(r > R_{\max}) = A \cos(2k_0 r + \beta) / r^2 \quad (40)$$

La integral (39) se calculó empleando una subrutina llamada AINOS('2'), que integra funciones altamente oscilantes.

3 b.1.- INFLUENCIA DE LA PRESION

El metal también fué sometido a presión, dentro de este método, en la misma forma como se hizo para Hellmann-Feynmann (ver sección 3 a1).

Para el caso de la densidad $\rho_n(r)$, se observa el mismo comportamiento que se observó para el modelo de Jellium; es decir, se observan más máximos y mínimos dentro de un mismo intervalo de distancia, cuando se varía la presión.

Las gráficas 5 y 6, muestran las comparaciones entre la densidad de valencia sin presión y con diferentes presiones para aluminio y las gráficas 7 y 8 la misma comparación para el litio (nuevamente se graficó $4\pi r^2 \rho_n(r)$ en vez de $\rho_n(r)$). En ellas se muestra la densidad obtenida del cálculo numérico con sus "rizos" cerca del origen y el polinomio que modela la densidad para $r < R_0$.

Los valores para la transformada de Fourier para aluminio de $\delta n(q)$ son mostrados detalladamente en las gráficas 10 y 11 y 12 los valores de $\delta n(q)$ para el litio se muestran en la gráfica 13. Los valores de $\delta n(q)$ no difieren con diferentes presiones no difieren graficamente en forma apreciable de los valores sin presión dados en las gráficas 10 y 13. Se observa un ligero corrimiento de las intersecciones de $\delta n(q)$ con el eje q .

Los potenciales interiónicos obtenidos para diferentes presiones se muestran en las gráficas 14 y 15 para aluminio y 16 y 17 para litio, observandose los mayores cambios en los primeros máximos y mínimos. La posición del primer vecino (5.32 u.a. para aluminio y 5.7 para litio) queda en la vecindad del primer mínimo del potencial para ambos metales.

3 b2.- INFLUENCIA DE LA FUNCION DIELECTRICA

Para ser consistente con el cálculo de la densidad electrónica, parece natural usar una función dieléctrica la cual involucre la misma aproximación para el valor de intercambio y correlación. Así se procedió para el cálculo de los potenciales mostrados en las gráficas 14 a 17.

Para obtener la función dieléctrica se tomó la expresión (*)

$$\epsilon(q) = 1 + 4\pi \Pi(q)/q^2 \quad (42)$$

donde

$$\Pi(q) = \Pi_0(q) / (1 - (4\pi/k_{TF}^2) (1 - L) \Pi_0(q)) \quad (43)$$

con

$$L = \Pi_0(0) / \Pi(0) = (\partial \mu / \partial r_{\pm}) / (\partial \epsilon_F / \partial r_{\pm}) \quad (44)$$

siendo

$$\mu(r_{\pm}) = \epsilon_F(r_{\pm}) + \mu_{ex}(r_{\pm}) \quad (45)$$

los términos $\epsilon_F(r_0)$, $\mu_{\text{ex}}(r_0)$, $k_{\text{TF}}^2 = 4k_F / (\pi a_0)$, son la energía de Fermi, potencial químico de intercambio y correlación y el factor de apantallamiento de Thomas-Fermi.

Para el término de intercambio y correlación se tomó el valor dado por Gunnarsson y Lundqvist⁽¹⁷⁾ empleado en el cálculo de la densidad.

Se debe notar que por construcción la función dieléctrica satisface el teorema de compresibilidad⁽¹⁸⁾ que está dado por la ecuación (44).

Para ver como varía el potencial con la función dieléctrica se utilizaron también la de Lindhard⁽²²⁾, la de Singwi⁽²³⁾, la construida por Taylor⁽²⁴⁾ y la que utiliza el término de intercambio y correlación de Hedin y Lundqvist⁽²⁵⁾. Los valores de L necesarios para calcular la función dieléctrica $\epsilon(q)$, ecuación (42), para cada aproximación son las siguientes:

Gunnarsson, et al

$$L_G = 1 - r_0 [4 / (9\pi^2)]^{1/3} [1 + 0.6215 r_0 / (r_0 + 11.4)] \quad (46)$$

Lindhard

$$L_L = 1 \quad (47)$$

Hedin, et al

$$L_H = 1 - r_0 [4 / (9\pi^2)]^{1/3} [1 + 0.7735 r_0 / (r_0 + 21)] \quad (48)$$

Taylor

$$L_T = 1 - (\pi k_F)^{-1} - 0.1534 (\pi k_F)^{-2} \quad (49)$$

Para la función dieléctrica de Singwi se usa la expresión

$$\begin{aligned} \epsilon(q) = & 1 + (1-f(q)) 4k_F / (\pi q^2) \\ & \times [1/2 + (4k_F^2 - q^2) / (2k_F q) \ln |(2k_F + q) / (2k_F - q)|] \end{aligned} \quad (50)$$

con

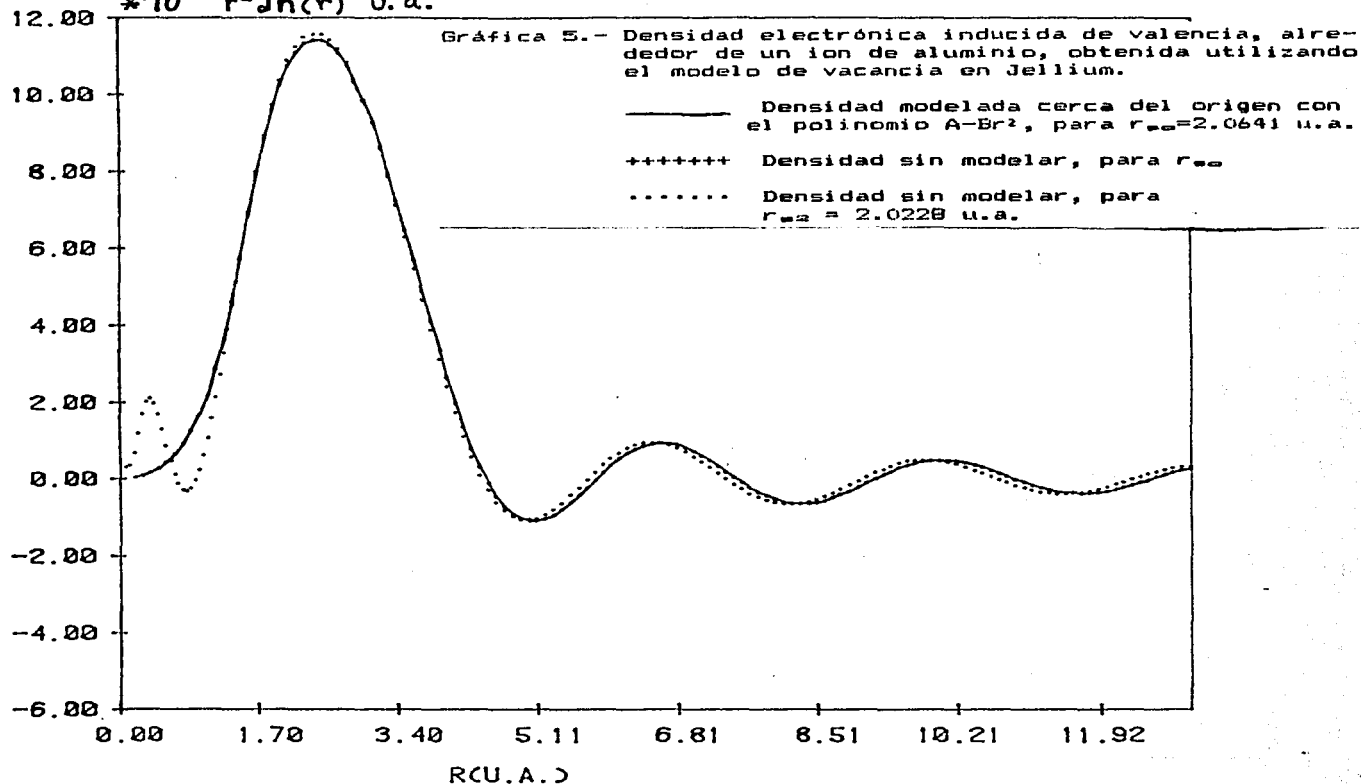
$$f(q) = A_e [1 - \exp\{-B(q/k_e)^2\}]$$

usando los factores $A_e = 0.0905$ y $B = 0.336$, que se obtienen de interpolar los valores de A_e y B dados en la referencia (23), para diferentes r_e . Esta última función dieléctrica no satisface el teorema de compresibilidad⁽⁴³⁾.

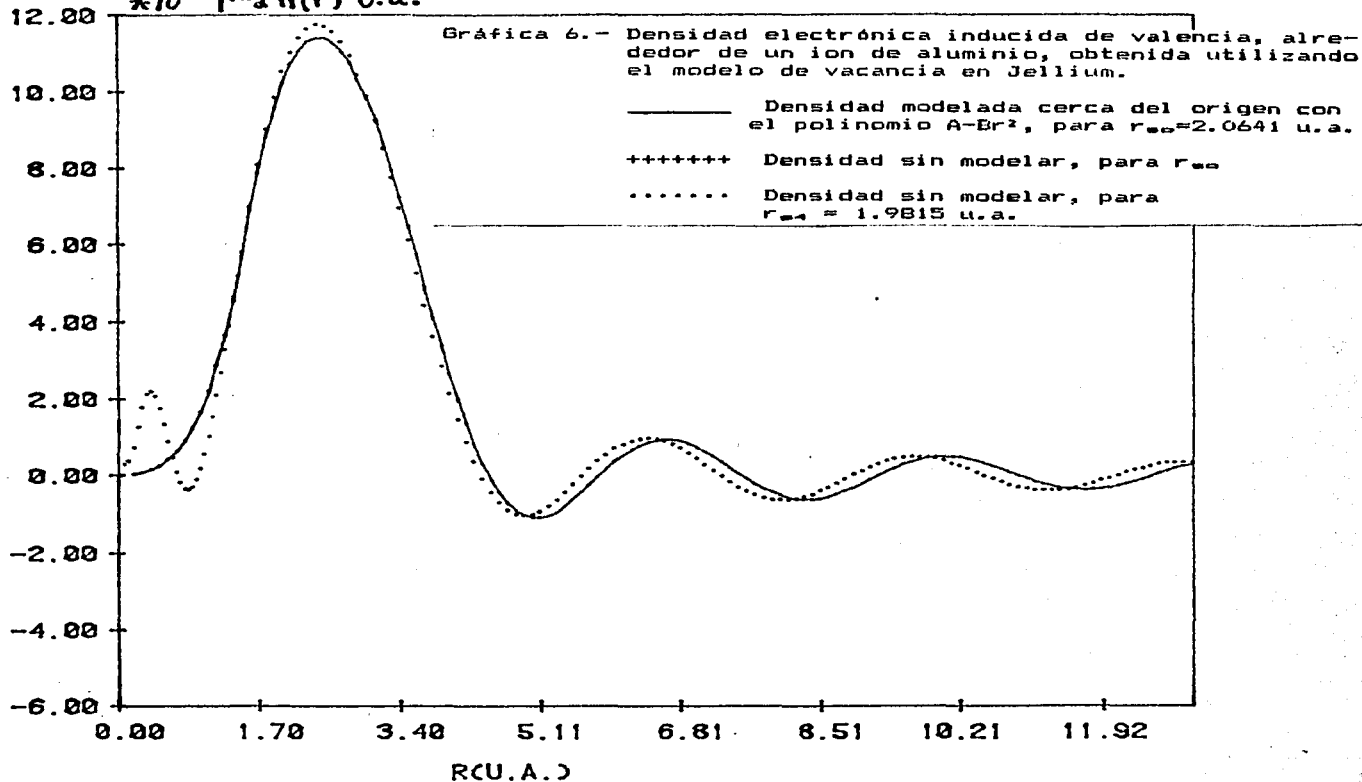
Los potenciales correspondientes se muestran en las gráficas 18 y 19.

Las diferentes funciones dieléctricas afectan principalmente la posición y profundidad del primer mínimo.

$\times 10^{-2} r^2 \rho(r)$ u. a.



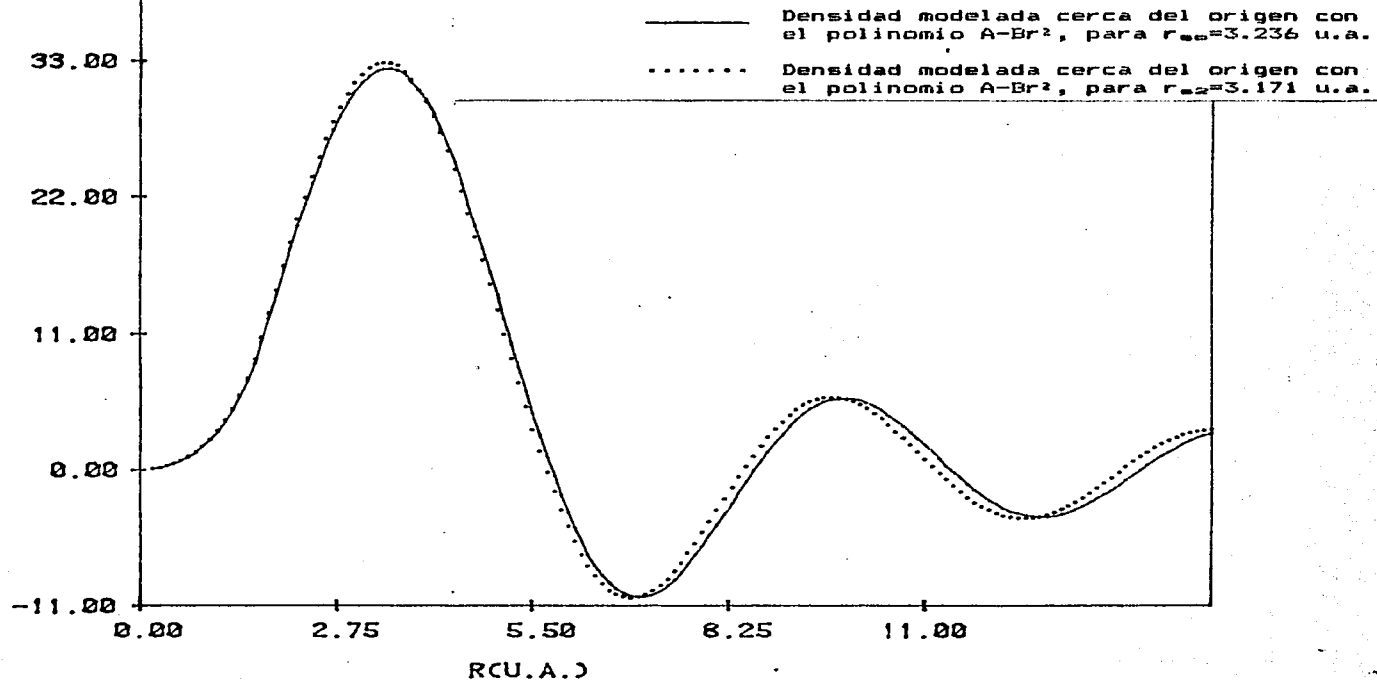
$\times 10^{-2} r^2 \rho(r)$ u.a.



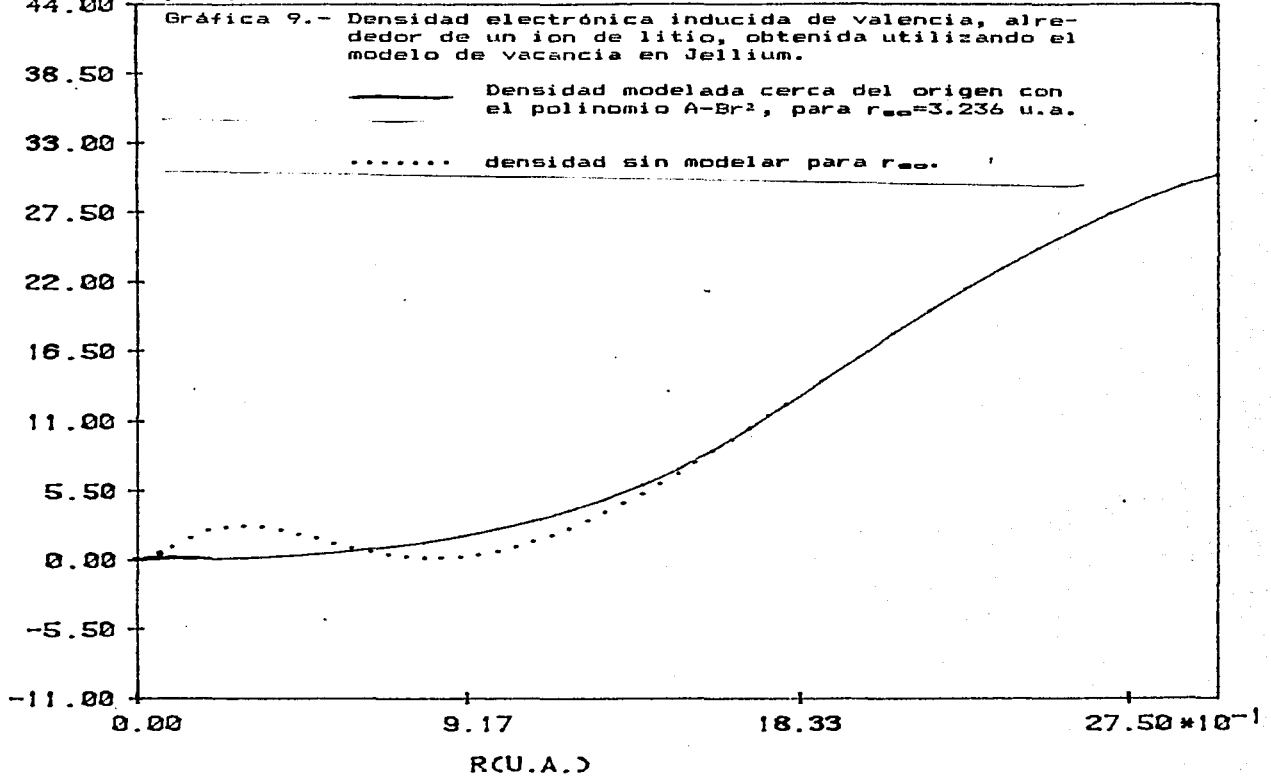
$r^2 \rho(r)$ u.a.³

$\times 10^{-3}$

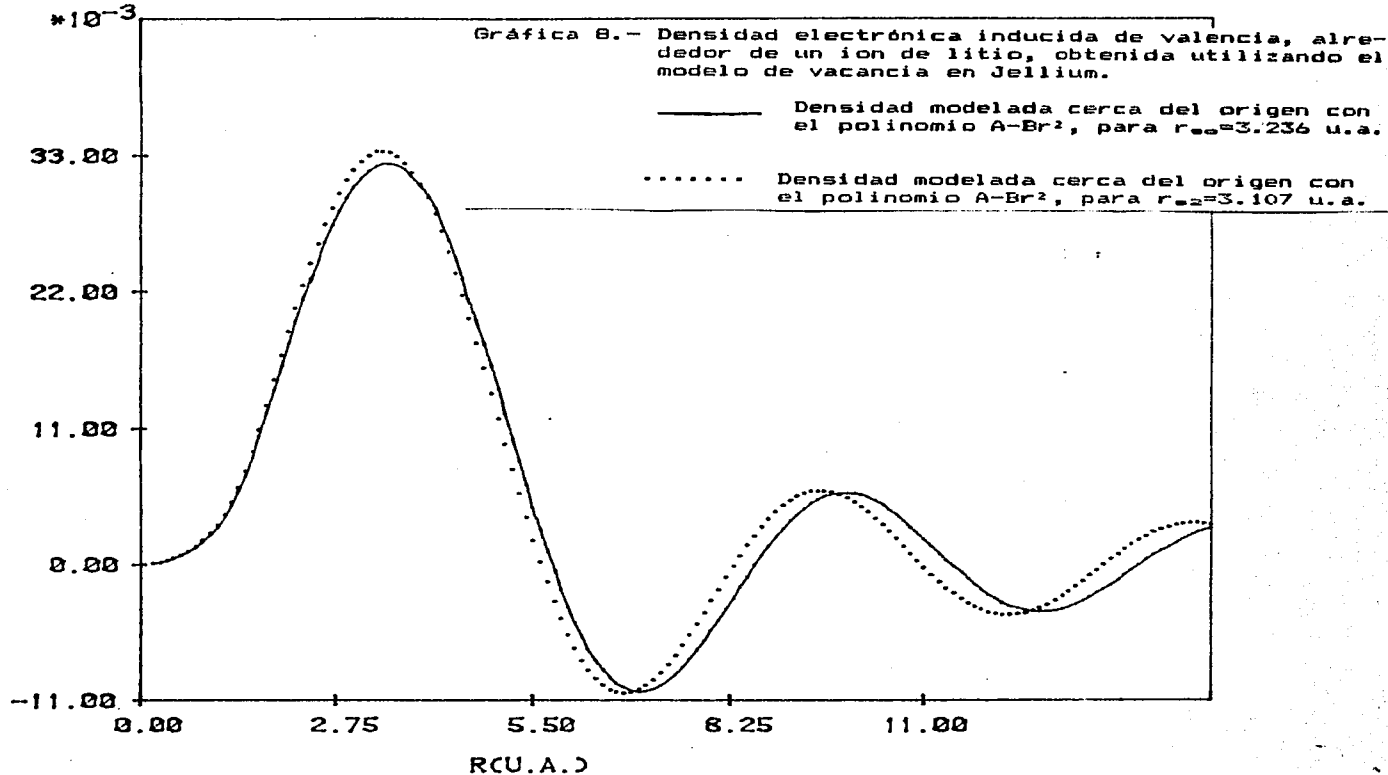
Gráfica 7.- Densidad electrónica inducida de valencia, alrededor de un ion de litio, obtenida utilizando el modelo de vacancia en Jellium.

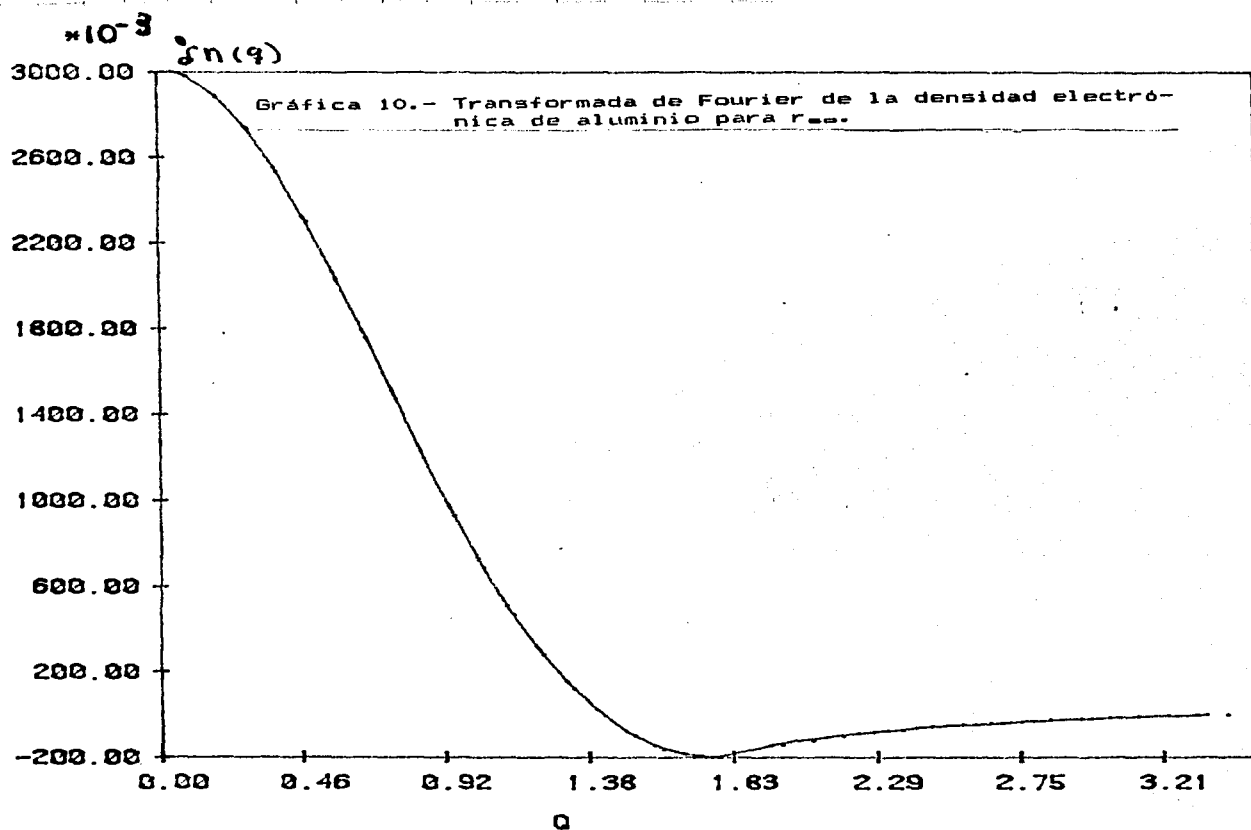


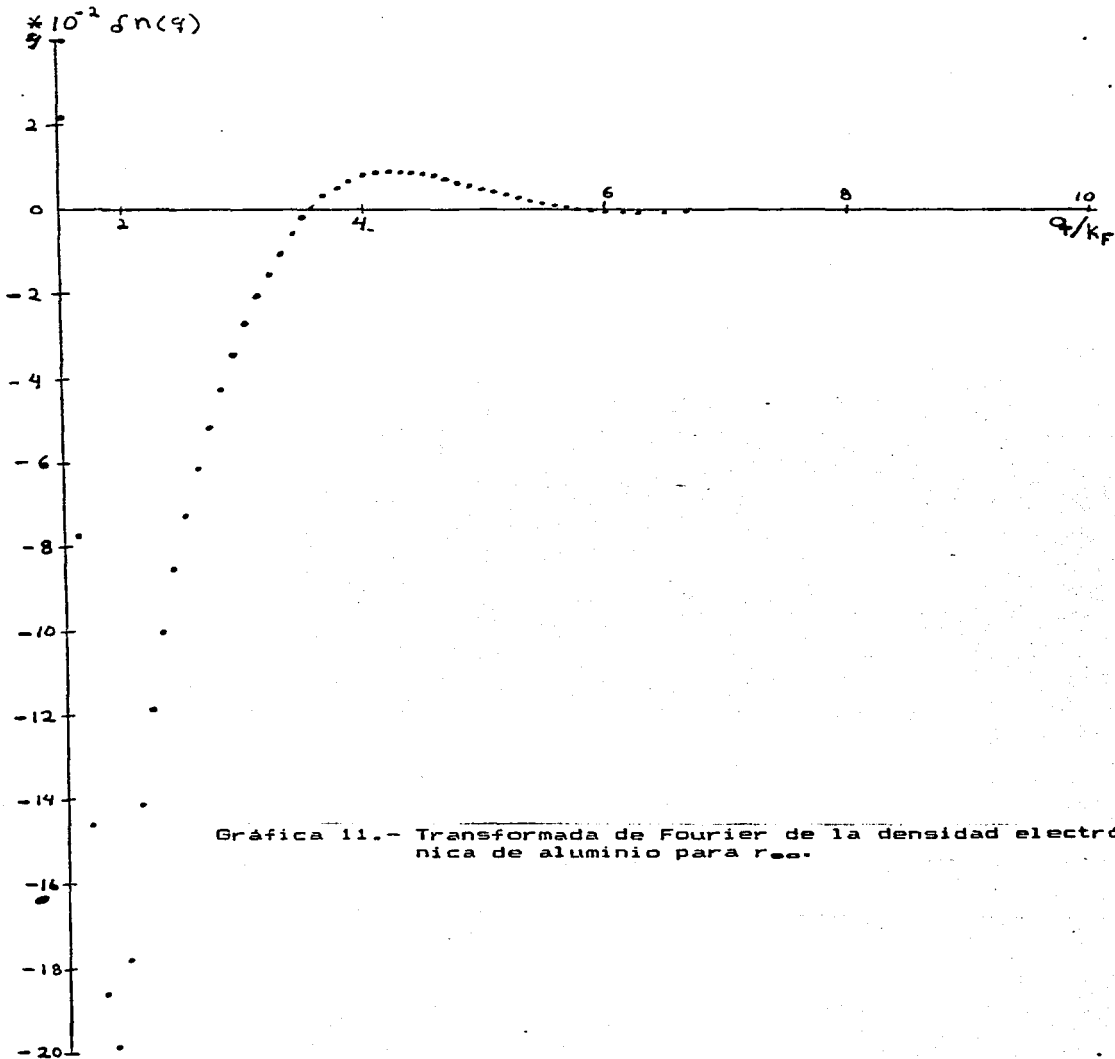
$\times 10^{-3} r^2 \rho(r)$ u.a.



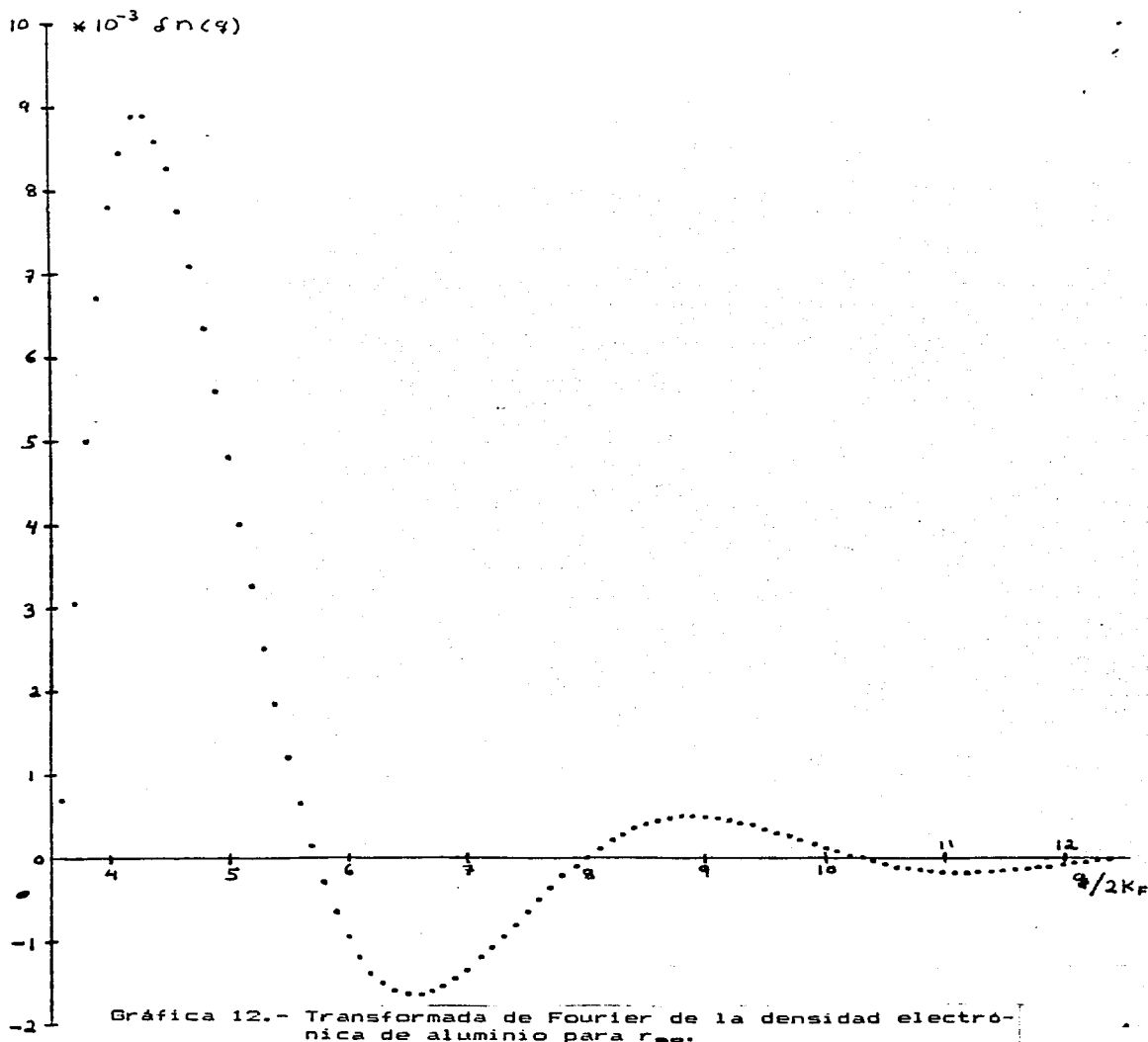
$r^2 \rho(r) u.e.$
 $\times 10^{-3}$





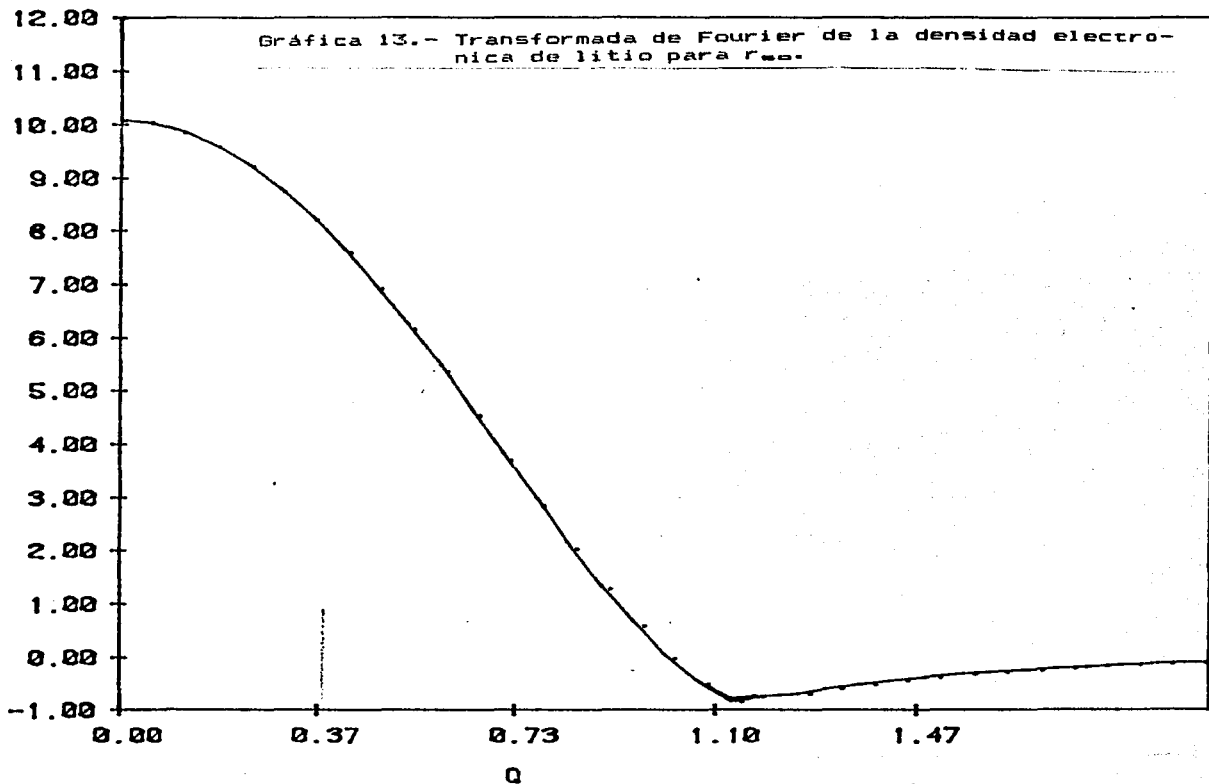


Gráfica 11.- Transformada de Fourier de la densidad electrónica de aluminio para r_{ee} .



Gráfica 12.- Transformada de Fourier de la densidad electrónica de aluminio para r_{ee} .

$\times 10^{-1} \int n(\alpha)$



$\times 10^{-2} V(\text{u.a.})$

0.900

0.800

0.700

0.600

0.500

0.400

0.300

0.200

0.100

0.000

-0.100

Gráfica 14.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al y función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{ee} (—) y para r_{ee} (.....).

4.00

5.83

7.67

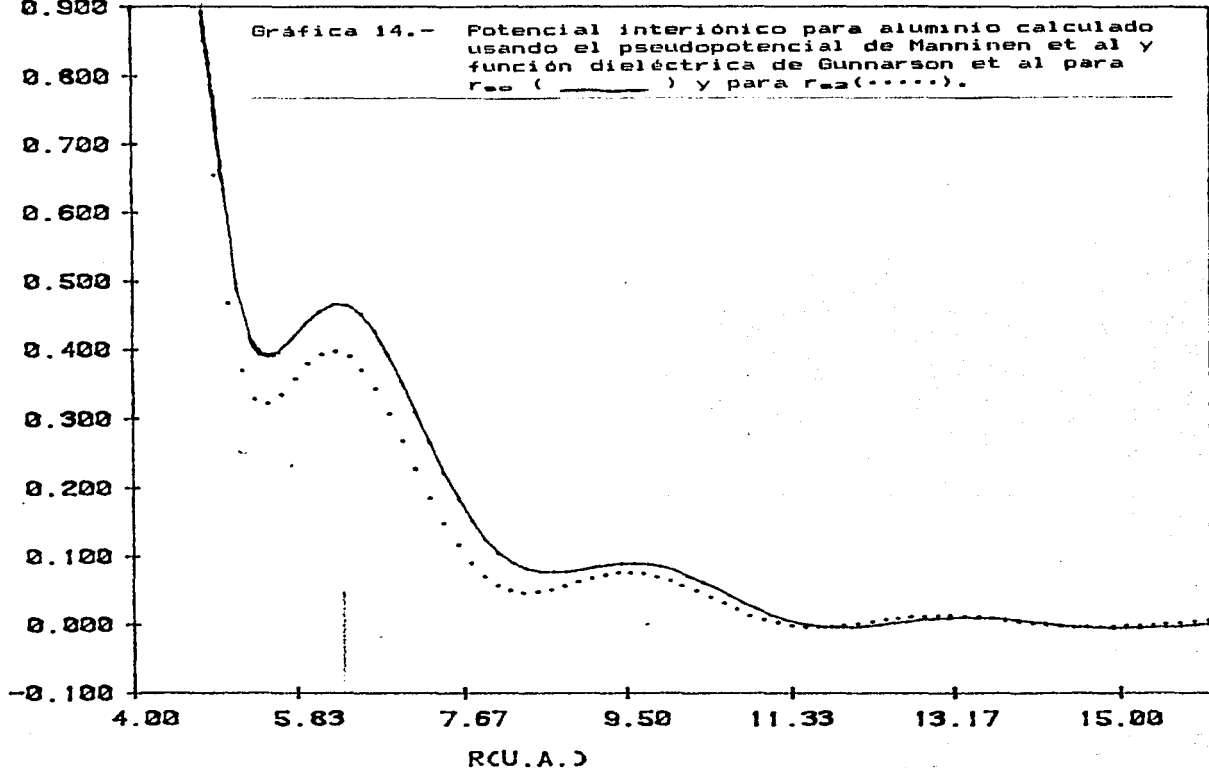
9.50

11.33

13.17

15.00

RCU.A.)



$\times 10^{-2}$ V(u.a.)

0.900

0.800

0.700

0.600

0.500

0.400

0.300

0.200

0.100

0.000

-0.100

Gráfica 15.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al y función dieléctrica de Gunnarson et al para r_{∞} (—) y para r_{∞} (.....).

4.00

5.63

7.67

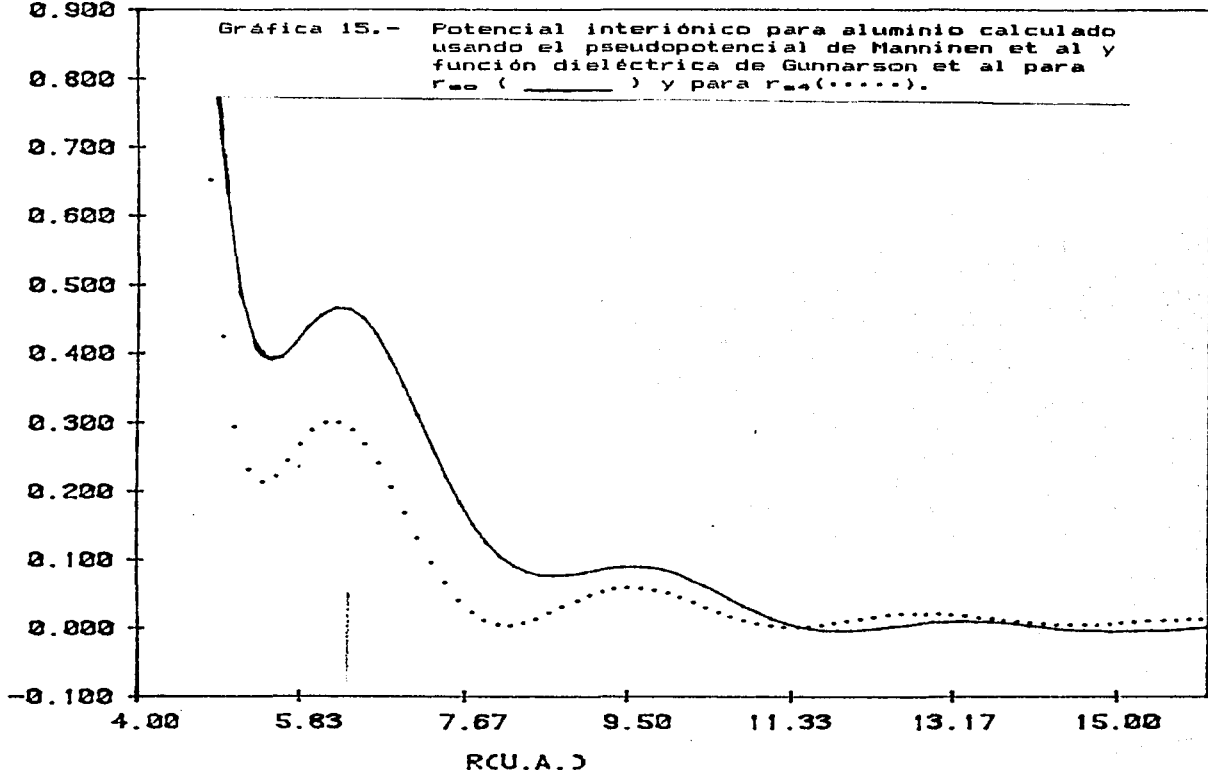
9.50

11.33

13.17

15.00

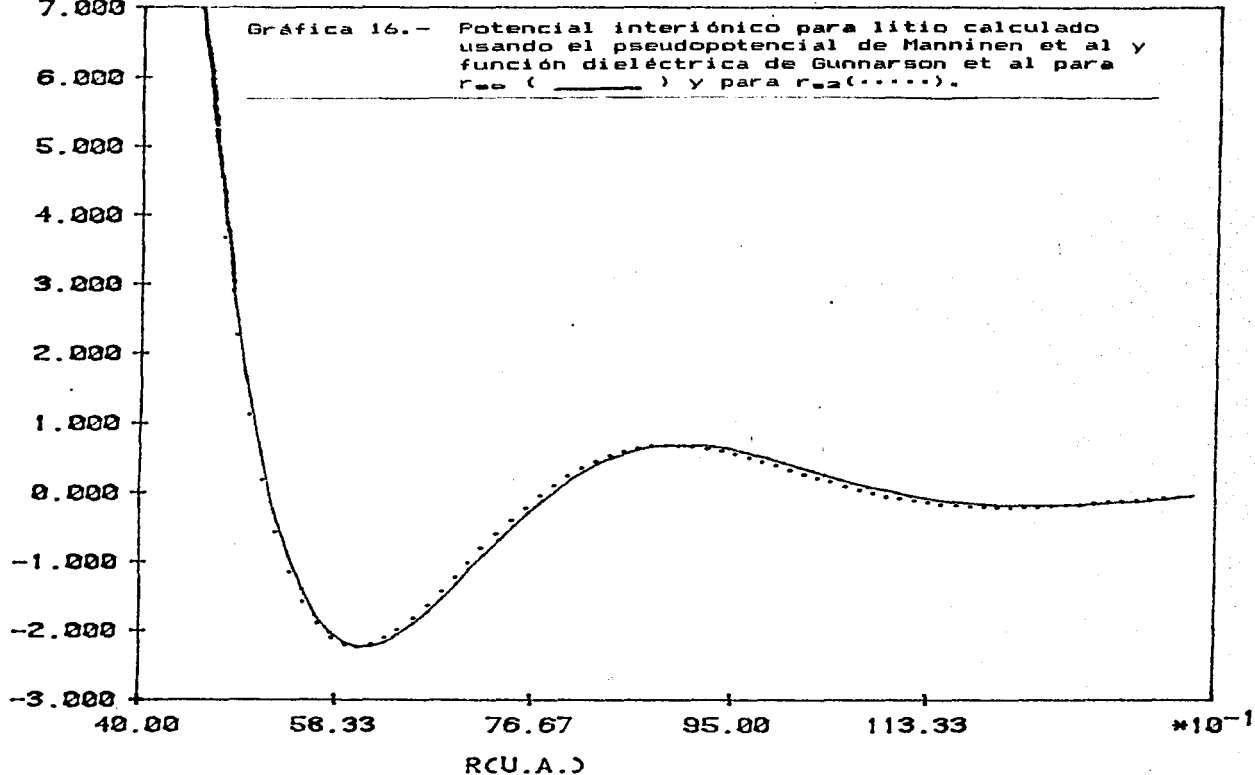
RCU.A.)

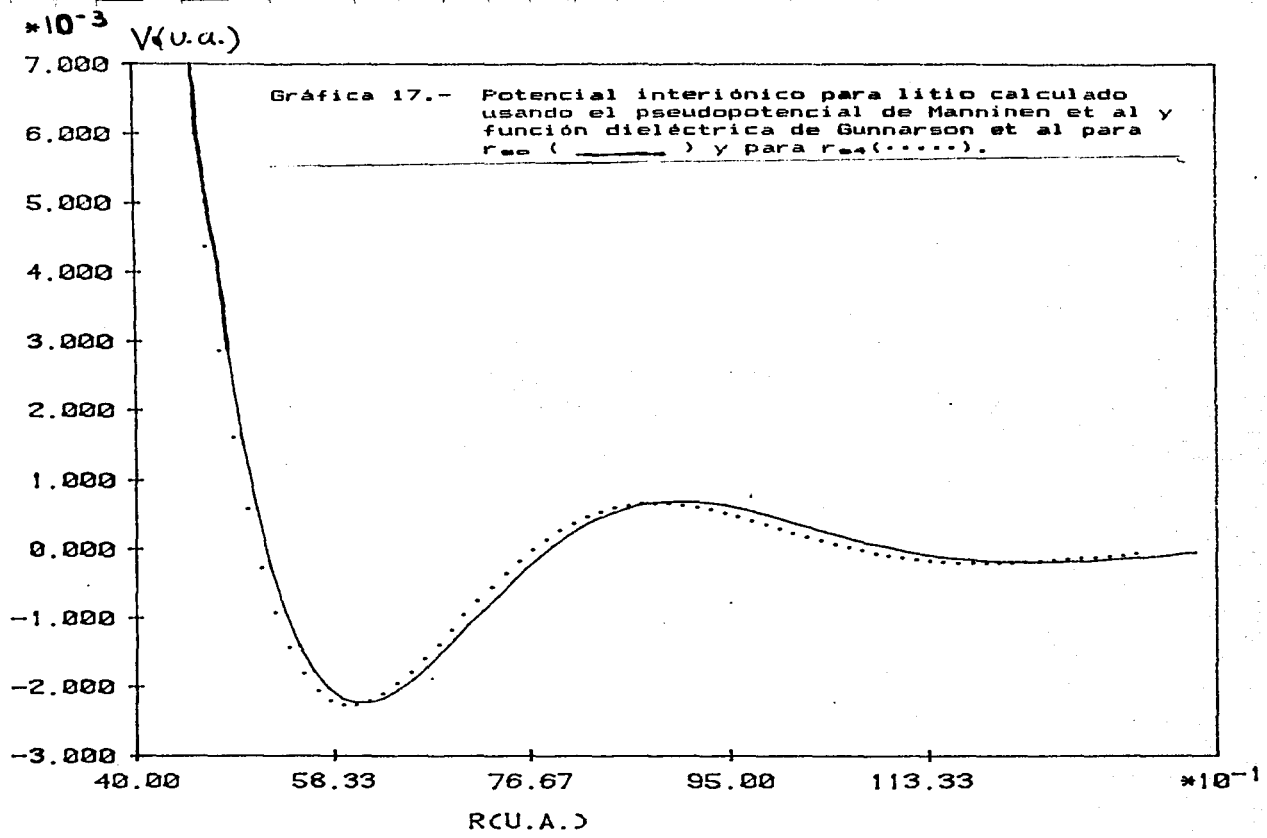


$\times 10^{-3}$

$V(\text{u.a.})$

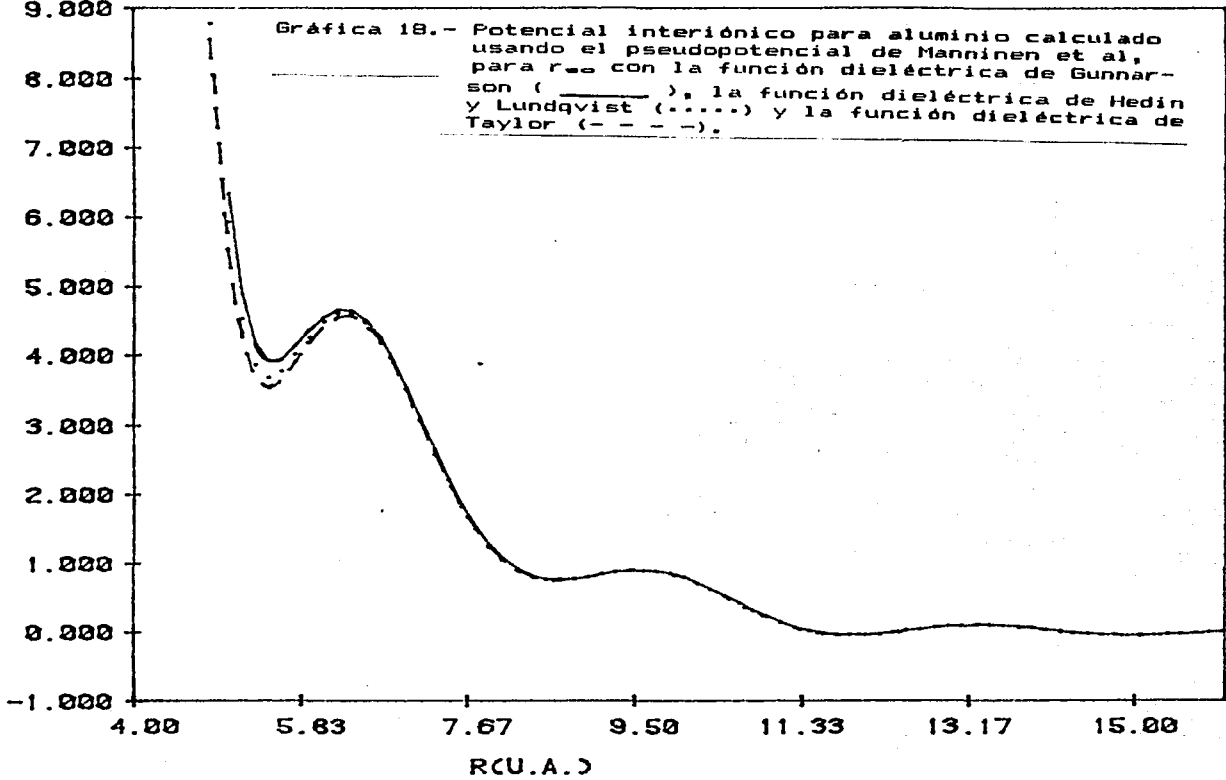
Gráfica 16.- Potencial interiónico para litio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al y función dieléctrica de Gunnarsson et al para r_{ee} (—) y para r_{ee} (.....).

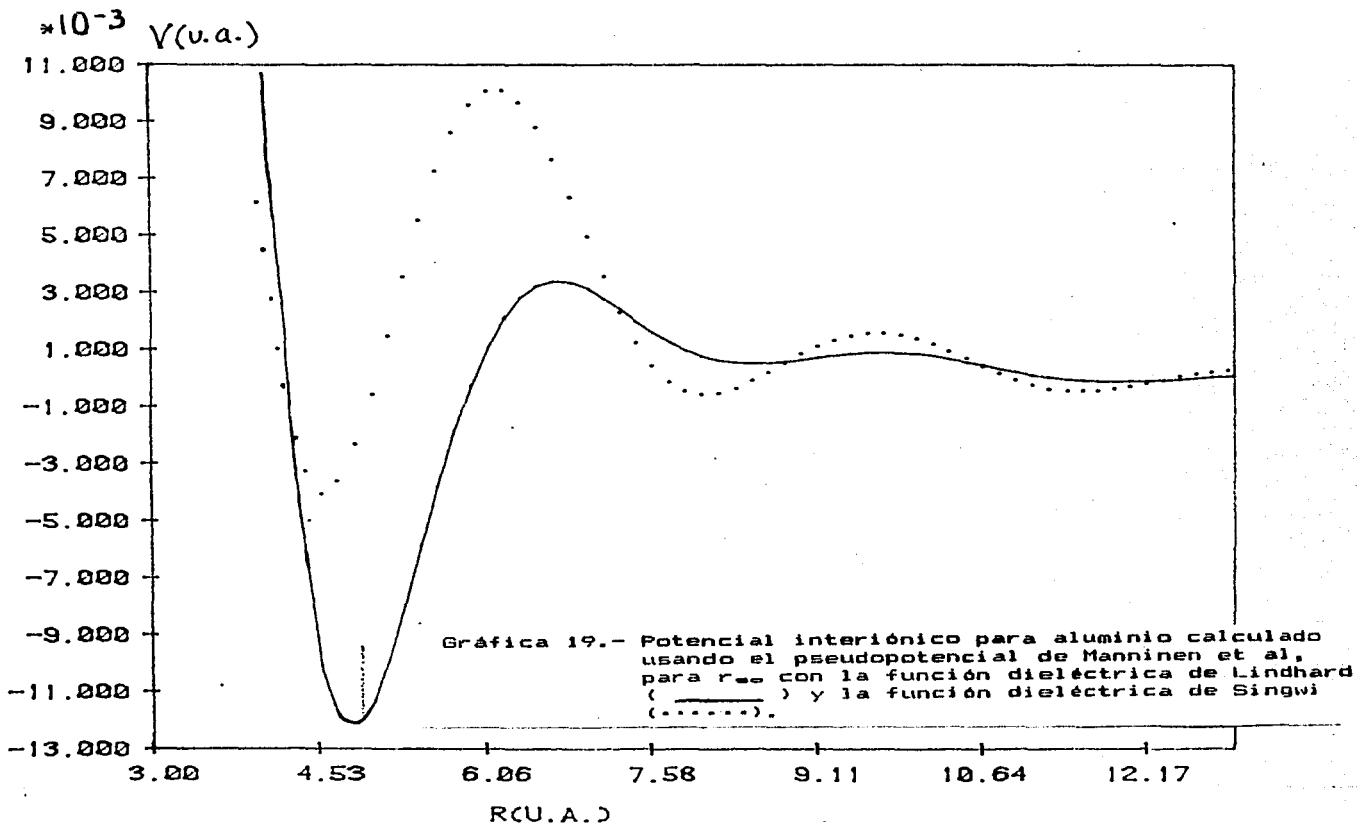




$\times 10^{-3}$
 ψ (v.a.)

Gráfica 18.- Potencial interiónico para aluminio calculado usando el pseudopotencial de Manninen et al, para r_{∞} con la función dieléctrica de Gunnarson (—), la función dieléctrica de Hedín y Lundqvist (.....) y la función dieléctrica de Taylor (- - - -).





4 .- CURVAS DE DISPERSION FONONICAS

Teniendo ya el potencial interiónico, lo que sigue es calcular las curvas de dispersión fonónicas. Esto se hizo por medio de la Aproximación Armónica y la Aproximación Armónica Autoconsistente.

4 a.- APROXIMACION ARMONICA (2°).

Para un sólido que tenga un átomo por celda unitaria, tomando como vectores base \underline{a} , \underline{b} y \underline{c} , las posiciones de equilibrio del cristal están dadas por:

$$\underline{R}_i = m_1 \underline{a} + m_2 \underline{b} + m_3 \underline{c} \quad (51)$$

donde m_1 , m_2 y m_3 son enteros.

Si denotamos el desplazamiento de la posición de equilibrio del átomo i por \underline{u}_i , el vector de posición del átomo i es

$$\underline{r}_i = \underline{R}_i + \underline{u}_i \quad (52)$$

Por otro lado, tenemos que la energía potencial total es la contribución de todos los distintos pares de átomos, es decir:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\underline{r}_i - \underline{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\underline{R}_i - \underline{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \quad (53)$$

Así, el hamiltoniano del sistema está dado por

$$H = \sum_i \underline{P}_i^2(\underline{R}_i) / 2M + U \quad (54)$$

donde $\underline{P}_i(\underline{R}_i)$ es la cantidad de movimiento de cada átomo, la posición de equilibrio para cada átomo es \underline{R}_i y M la masa correspondiente.

Haciendo un desarrollo en serie del potencial U (que es función del desplazamiento de los iones) con respecto a sus posiciones de equilibrio, en potencias de los desplazamientos \underline{u} , tenemos:

$$U = N/2 \sum_i \phi(R_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\underline{u}_i - \underline{u}_j) \nabla \phi(R_i - R_j) + \sum_{i,j} [(\underline{u}_i - \underline{u}_j) \cdot \nabla]^2 \phi(R_i - R_j) + O(u^3) \quad (55)$$

El primer término de la ecuación (55) es el potencial del cristal en equilibrio U_0 , el segundo término es la fuerza sobre el átomo i , que ejercen los demás átomos en equilibrio. Esta última fuerza es cero.

El primer término de corrección al potencial de equilibrio U_0 , que no se anula, es el término cuadrático. En la aproximación armónica se desprecian todos los términos de orden mayor.

El hamiltoniano queda:

$$H = P_i(R_i) / 2M + U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta \quad (56)$$

donde

$$U_0 = N/2 \sum_i \phi(R_i)$$

y

$$D_{\alpha\beta} = (\partial^2 \phi(R_i - R_j) / \partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta)_0$$

cumple con $D_{\alpha\alpha} = D_{\alpha\alpha}$ y las ecuaciones de movimiento son

$$M \ddot{u}_i^\alpha = - \sum_j \sum_\beta D_{\alpha\beta} u_j^\beta \quad (57)$$

Definimos las coordenadas $Q_{k\lambda}$, tales que

$$u_{k\lambda} = 1/(NM)^{1/2} \sum_{\mathbf{R}} \epsilon_{k\lambda} \cdot \mathbf{Q}_{k\lambda} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{k\lambda}) \quad (58)$$

donde $\epsilon_{k\lambda}$ son los vectores de polarización y la ecuación (57) queda

$$-\ddot{\mathbf{Q}}_{k\lambda} \cdot \epsilon_{k\lambda} = \mathbf{Q}_{k\lambda} \cdot \sum_{\alpha} \mathbf{D}_{k\alpha}(\mathbf{k}) \epsilon_{k\alpha} \quad (59)$$

donde $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ es la matriz dinámica. Los elementos de esta matriz son:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = 1/M \sum_{\mathbf{R}} D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}) \exp(-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{k\lambda}) \quad (60)$$

Las frecuencias, ω_{λ} , de las ondas descritas por $\mathbf{Q}_{k\lambda}$ se obtienen de la ecuación de valores propios para los vectores de polarización

$$\sum_{\alpha} D_{\alpha\alpha}(\mathbf{k}) \epsilon_{k\alpha} = \omega^2 \epsilon_{k\lambda} \quad (61)$$

donde los vectores $\epsilon_{k\lambda}$ cumplen con

$$\vec{\epsilon}_{k\lambda} \cdot \vec{\epsilon}_{k\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} \quad ; \quad \sum_{\lambda} \epsilon_{k\lambda} \epsilon_{k\lambda'} = \delta_{\alpha\alpha'}$$

es decir forman un conjunto completo.

4 b. - APROXIMACIÓN ARMÓNICA AUTOCONSISTENTE

En la aproximación armónica autoconsistente (??), el hamiltoniano

$$H = - \sum_{\mathbf{R}} P_{\mathbf{R}}^2 / 2M + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \phi(\mathbf{R}_{\mathbf{R}} - \mathbf{R}_{\mathbf{R}'} + \mathbf{u}_{\mathbf{R}} - \mathbf{u}_{\mathbf{R}'})$$

es sustituido por el hamiltoniano de prueba, dado por:

$$H_n = -\sum_i P_i^2(R) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{2} (u_{ij} - u_{ji})_{\alpha} (\mathcal{O}_{i,j})_{\alpha} (u_{ij} - u_{ji}) \quad (62)$$

donde las $(\mathcal{O}_{i,j})_{\alpha}$ se determinan variacionalmente.

El hamiltoniano H en términos del hamiltoniano prueba está dado de la siguiente manera:

$$H = H_n + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathcal{O}(R_i - R_j + u_{ij} - u_{ji}) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{2} (u_{ij} - u_{ji})_{\alpha} (\mathcal{O}_{i,j})_{\alpha} (u_{ij} - u_{ji})_{\alpha}$$

La matriz de densidad correspondiente al hamiltoniano prueba es

$$\rho_n = \exp(-\beta H_n) / \text{tr}(\exp(-\beta H_n)) \quad (63)$$

La matriz de densidad del hamiltoniano real queda dada como

$$\rho(H) = \exp(-\beta H) / \text{tr}(\exp(-\beta H)) = \exp[-\beta(H_n + U)] / \text{tr}(\exp(-\beta(H_n + U)))$$

con $U = H - H_n$, si U es pequeño tendremos

$$F = -kT \ln(\text{tr} \rho(H)) \approx -kT \ln(\text{tr} \rho_n) = F_{\text{prueba}}$$

o de otra manera

$$F_{\text{prueba}} = \text{tr}(\rho_n + \beta^{-1} \ln \rho_n) = \langle H + \beta^{-1} \ln \rho_n \rangle \quad (64)$$

si también escribimos

$$F_n = \langle H_n + \beta^{-1} \ln \rho_n \rangle \quad (65)$$

e introducimos la matriz

$$\langle \lambda_{i,j} \rangle_{\alpha} = \langle (u_{ij} - u_{ji})_{\alpha} (u_{ij} - u_{ji})_{\alpha} \rangle \quad (66)$$

podemos reescribir la ecuación (64) como

$$F_{\text{prueba}} = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle \Phi(\underline{R}_i - \underline{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\lambda_{ij})_{\text{em}} (\Theta_{ij})_{\text{em}} \quad (67)$$

Sabiendo que para cualquier función $f(r)$ se tiene

$$f(\underline{r} + \underline{u}) = \exp(\underline{u} \cdot \nabla) f(\underline{r})$$

podemos escribir que

$$\langle \Phi(\underline{R}_i - \underline{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle = \langle \exp[\underline{u}_i - \underline{u}_j \cdot \nabla] \Phi(\underline{R}) \rangle$$

y utilizando la propiedad de los osciladores armónicos que establece (28)

$$\langle \exp(\underline{u} \cdot \underline{g}) \rangle = \exp[\langle (\underline{u} \cdot \underline{g})^2 \rangle / 2]$$

obtenemos finalmente que:

$$\langle \Phi(\underline{R}_i - \underline{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle = \exp[\frac{1}{2} \sum_{i,j} (\lambda_{ij})_{\text{em}} \nabla \cdot \nabla] \Phi(\underline{R}_{ij}) \quad (68)$$

Sustituyendo (68) en (67) vemos que F_{prueba} es función de λ_{ij} y Θ_{ij} . Minimizando F_{prueba} con respecto a estos parámetros obtenemos:

$$\delta F_{\text{prueba}} / \delta (\lambda_{ij})_{\text{em}} = \frac{1}{2} \langle \nabla \cdot \nabla \Phi(\underline{R}_{ij} - \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle - \frac{1}{2} (\Theta_{ij})_{\text{em}} = 0 \quad (69)$$

$$\delta F_{\text{prueba}} / \delta (\Theta_{ij})_{\text{em}} = \delta F_0 / \delta (\Theta_{ij})_{\text{em}} - \frac{1}{2} (\lambda_{ij})_{\text{em}} = 0 \quad (70)$$

La ecuación (69) nos dice que la mejor selección de $(\Theta_{ij})_{\text{em}}$ es el promedio térmico de las segundas derivadas del

potencial interiónico, mientras la ecuación (70) nos da una relación entre $(Q_{\lambda, j})$ y $\lambda_{\lambda, j}$.

La matriz dinámica puede obtenerse como en la aproximación armónica:

$$D_{\alpha\beta}(\underline{k}) = \sum_{\lambda} (1 - \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{R}_{\lambda})) (Q_{\lambda, j})_{\alpha\beta} \quad (71)$$

y la ecuación de valores propios es:

$$w_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\lambda}^T = \sum_{\alpha} D_{\alpha\alpha} \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\lambda}^T = \sum_{\alpha} (1 - \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{R}_{\lambda})) (Q_{\lambda, j})_{\alpha\alpha} \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\lambda}^T \quad (72)$$

ó

$$w_{\lambda} \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\lambda}^T = \sum_{\alpha} (1 - \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{R}_{\lambda})) \langle \mathcal{O}(\underline{R}_{\lambda, j} + \underline{u}_{\lambda} - \underline{u}_{\lambda}) \rangle \epsilon_{\lambda} \epsilon_{\lambda}^T$$

De los resultados anteriores se puede obtener una expresión para F_n en términos de w . Para ésto se toman las coordenadas normales

$$u_{\lambda} = 1/(NM)^{1/2} \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} Q_{\lambda} \exp(i \underline{k} \cdot \underline{l}) \quad (73a)$$

$$P_{\lambda} = (M)^{1/2} \sum_{\lambda} \epsilon_{\lambda} P_{\lambda} \exp(-i \underline{k} \cdot \underline{l}) \quad (73b)$$

donde

$$Q_{\lambda} = (1/(2w_{\lambda}))^{1/2} (a_{\lambda} + a_{\lambda}^{\dagger}) ; i P_{\lambda} = (w_{\lambda}/2)^{1/2} (a_{\lambda} - a_{\lambda}^{\dagger})$$

siendo a_{λ} y a_{λ}^{\dagger} los operadores de ascenso y descenso.

Sustituyendo las expresiones de (73) en la ecuación (62) para H_n y usando (72) se obtiene que

$$H_n = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (P_{\lambda} P_{-\lambda} + w_{\lambda} Q_{\lambda} Q_{-\lambda})$$

y en términos de los operadores de creación y aniquilación:

$$H_n = \frac{1}{2} \sum_{k\lambda} \omega_{k\lambda} (a_{k\lambda} a_{k\lambda}^\dagger + a_{-k\lambda}^\dagger a_{-k\lambda}) = \sum_{k\lambda} \omega_{k\lambda} (\frac{1}{2} + a_{k\lambda}^\dagger a_{k\lambda}) \quad (74)$$

La ecuación (74) nos da los "eigenvalores" para la energía

$$E(\dots n_{k\lambda} \dots) = \sum_{k\lambda} \omega_{k\lambda} (\frac{1}{2} + n_{k\lambda}) \quad (75)$$

De la ecuación de la función de partición

$$\exp(-\beta F_n) = \text{tr}(\exp(-\beta H_n)) = \sum_{\dots n_{k\lambda} \dots} \exp(-\beta E(\dots n_{k\lambda} \dots)) = \prod_{k\lambda} Z_{k\lambda}$$

donde $Z_{k\lambda}$ está dado por:

$$Z_{k\lambda} = \exp(-\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda}) / (1 - \exp(-\beta \omega_{k\lambda})) = 1 / (2 \sinh(\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda}))$$

y de esto obtenemos la expresión para F_n

$$F_n = - \sum_{k\lambda} \beta^{-1} \ln [2 \sinh(\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda})] \quad (76)$$

Sustituyendo (76) en la ecuación (70) obtenemos:

$$(\lambda_{1,j})_{\alpha 0} / 4 = \delta F_n / \delta (\alpha_{1,j})_{\alpha 0} =$$

$$\sum_{k\lambda} \beta^{-1} / 2 (2 \cosh(\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda}) / 2 \sinh(\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda})) \delta \omega_{k\lambda} / \delta (\alpha_{1,j})_{\alpha 0} \quad (77)$$

de la ecuación (72) y utilizando las propiedades de $\epsilon_{\mu\nu}$ obtenemos, al multiplicar ambos lados por $\epsilon_{\mu\lambda}^\alpha$ y sumar sobre α

$$\omega_{k\lambda}^2 = (MN)^{-1} \sum_{\alpha 0} \sum_j [1 - \exp(i \underline{k} \cdot \underline{R}_{1,j})] \epsilon_{\mu\lambda}^\alpha (\alpha_{1,j})_{\alpha 0} \epsilon_{\mu\lambda}^\alpha$$

Así

$$\begin{aligned} \delta W_{k\lambda} / S(\theta_{1,j})_{\text{ext}} &= 1 / (2W_{k\lambda}) \delta W_{k\lambda}^2 / S(\theta_{1,j})_{\text{ext}} \\ &= 1 / (2W_{k\lambda}) (MN)^{-1} [1 - \exp(i \underline{k} \cdot \underline{R}_{1,j})] \epsilon_{k\lambda} \epsilon_{k\lambda} \end{aligned}$$

sustituyendo la expresión anterior en la ecuación (77) obtenemos

$$\begin{aligned} (\lambda_{1,j})_{\text{ext}} / 4 &= \delta F_H / S(\theta_{1,j})_{\text{ext}} \\ &= \sum_{k\lambda} \frac{1}{2} (MNW_{k\lambda})^{-1} \coth(\frac{1}{2} \beta W_{k\lambda}) [1 - \exp(i \underline{k} \cdot \underline{R}_{1,j})] \epsilon_{k\lambda} \epsilon_{k\lambda} \quad (78) \end{aligned}$$

Empleando la igualdad (49), desarrollando $\theta(\underline{R})$ en series de Fourier tenemos

$$\begin{aligned} (\theta_{1,j})_{\text{ext}} &= \langle \nabla \nabla \theta(\underline{R}_{1,j} + \underline{u}_1 - \underline{u}_1) \rangle \\ &= \int d^3u \theta_{\text{ext}}(\underline{R}_{1,j} + \underline{u}) \int d^3q (2\pi)^{-3} \exp(-i \underline{q} \cdot \underline{u} - \frac{1}{2} \underline{q} \cdot \lambda_{1,j} \cdot \underline{q}) \quad (79) \end{aligned}$$

Al realizar la integral en q (ver apéndice A) la ecuación (79) queda como sigue

$$\begin{aligned} (\theta_{1,j})_{\text{ext}} &= \langle \nabla \nabla \theta(\underline{R}_{1,j} + \underline{u}_1 - \underline{u}_1) \rangle \\ &= [(2\pi)^3 \det(\lambda_{1,j})]^{-1} \int d^3u \theta_{\text{ext}}(\underline{R}_{1,j} + \underline{u}) \exp(-\frac{1}{2} \underline{u} \cdot (\lambda_{1,j})^{-1} \cdot \underline{u}) \quad (80) \end{aligned}$$

donde θ_{ext} es la derivada tensorial del potencial interiónico

$(\theta_{1,j})_{\text{ext}}$ son las constantes de fuerza del modelo de la aproximación armónica autoconsistente y juegan el mismo papel que θ_{ext} en la aproximación armónica.

Para obtener las frecuencias en la aproximación armónica autoconsistente se resuelven las ecuaciones (71), (72), (7B) y (80) autoconsistentemente.

4 c. - CURVAS RESULTANTES PARA CADA ENFOQUE DE CALCULO DEL POTENCIAL.

El cálculo de las curvas de dispersión se realizó incluyendo interacciones entre las 22 capas de primeros vecinos para el caso de los potenciales calculados con Hellman-Feynmann (H.F.) y para las 15 capas primeras en el caso de los potenciales con el método de Manninen et al. La diferencia en el número de capas estriba en que se logró convergencia para los valores de la frecuencia para los números dados.

En las gráficas 30 y 31 se muestran, para propósitos de comparación los resultados de la aproximación armónica obtenidos con el potencial derivado mediante el método de Manninen et al y los resultados experimentales.

El método empleado en el cálculo de los elementos de la matriz dinámica, es el reportado en la referencia (29). Este método relaciona las constantes de fuerza del modelo axialmente simétrico (A.S.) para n vecinos (2*) con las del modelo de tensor de fuerza.

Para la obtención de frecuencias con SCHA el método autoconsistente se inicia dando como primer valor de las $(\phi_{1j})_{00}$ los valores de la segunda derivada del potencial calculado en el capítulo 3. Estos valores se emplean para el cálculo de los elementos de la matriz dinámica con los que a su vez se obtienen los valores de las frecuencias. Con estas frecuencias se calculan los valores de $(\lambda_{1j})_{00}$ y empleándolos se vuelven a obtener las $(\phi_{1j})_{00}$. El proceso continúa hasta lograr convergencia en las frecuencias. Esto se logra, generalmente, después de la quinta iteración.

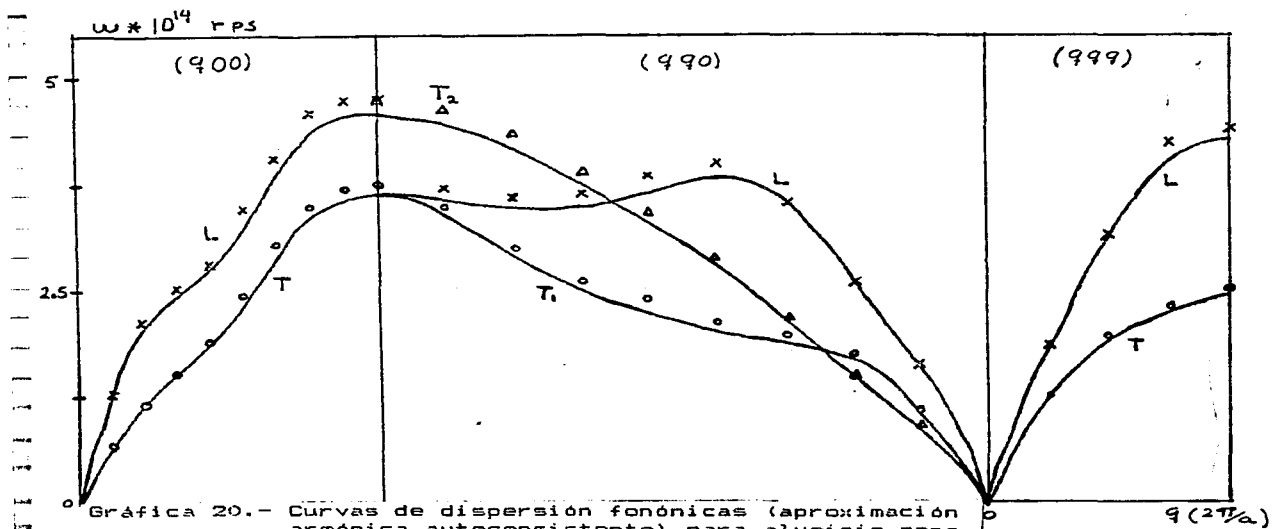
Los fonones obtenidos con potenciales calculados por medio del teorema de Hellmann-Feynmann para el caso del litio, están reportados en el apéndice C. Los correspondientes a aluminio se muestran en las gráficas 20 y 21.

Para el caso de los potenciales obtenidos con el enfoque propuesto por Manninen et al. Las curvas de dispersión

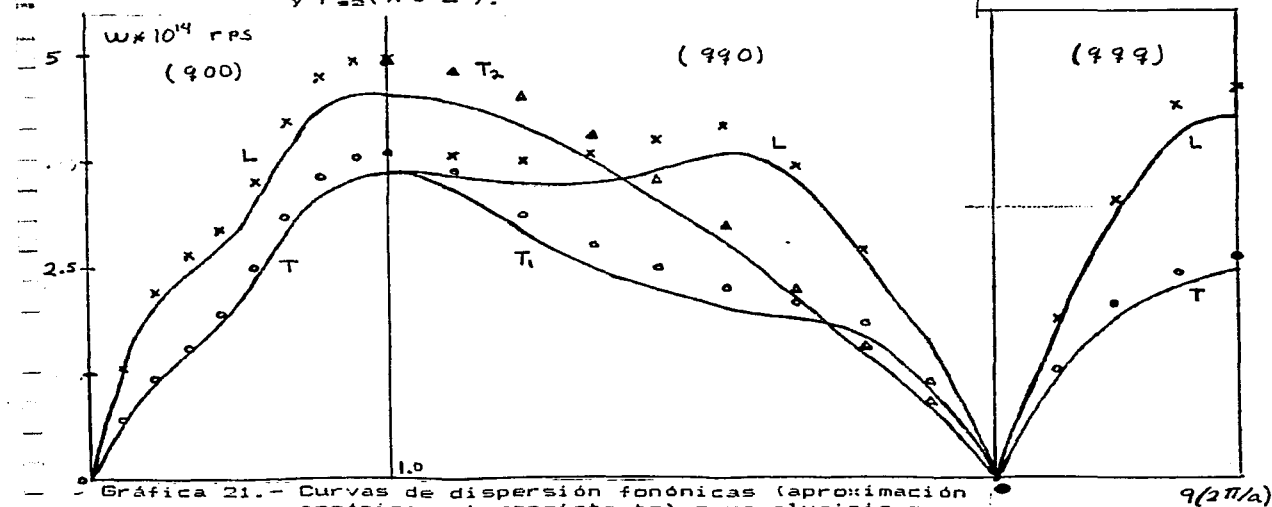
para aproximación armónica y armónica autoconsistente se muestran en las gráficas 22 a 29.

Se observa en las gráficas de curvas de dispersión que las frecuencias máximas aumentan con la presión. Las curvas de dispersión calculadas con los potenciales obtenidos con el enfoque que utiliza el teorema de Hellmann-Feynmann se alejan de los valores experimentales $\langle \omega \rangle$. Para el caso de aluminio a presión atmosférica estos difieren del experimento en un factor de entre 7 y 10 y en litio difieren en un 40%. De esta manera estas curvas de dispersión no resultan útiles para el cálculo de propiedades termodinámicas. Las curvas de dispersión de aluminio obtenidas con el enfoque de Manninen et al concuerdan muy bien con los resultados experimentales (su diferencia es de entre 0 y 14% para la aproximación armónica y de entre 0 y 10% para la aproximación armónica autoconsistente).

En nuestras curvas de dispersión de litio reproducimos la intersección, en la dirección $(q00)$, entre las ramas transversal y longitudinal que otros modelos no reproducen en el punto $q(2\pi/a) \approx 0.6$ (ver ref. 44). La diferencia entre frecuencias para r_{es} con el experimento es de entre 0 y 13% para la aproximación armónica (HA) y de entre 0 y 15% para la armónica autoconsistente (SCHA), a excepción de la rama T_1 en la dirección $(qq0)$ donde las diferencias llegan hasta el 20% para HA y 25% para SCHA.

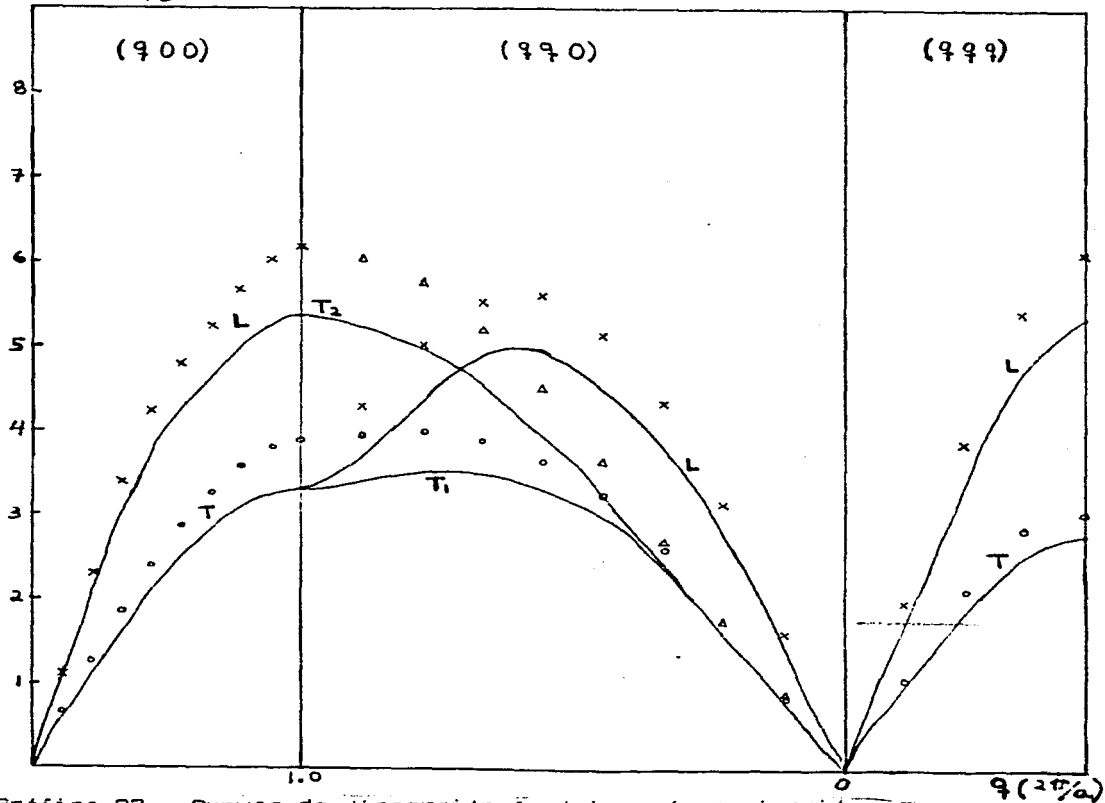


Gráfica 20.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para aluminio construidas a partir del potencial basado en el teorema de Hellmann-Feynmann, para r_{oo} (—) y r_{oo} (x o Δ).

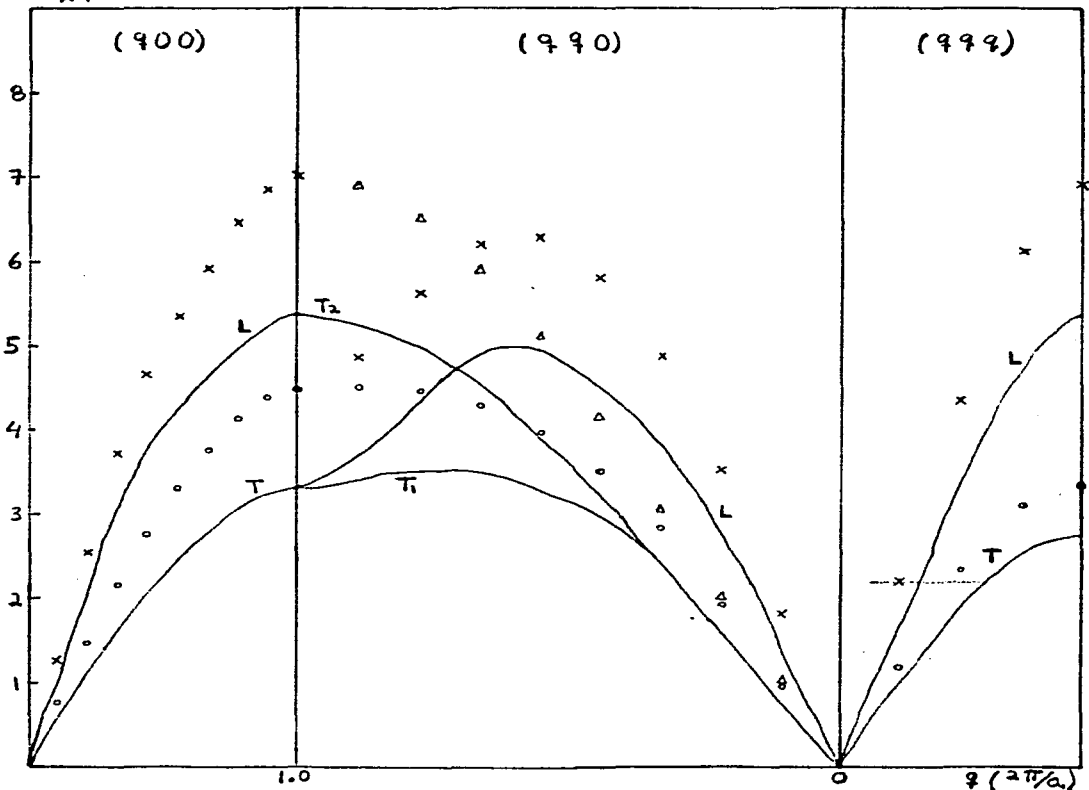


Gráfica 21.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para aluminio construidas a partir del potencial basado en el teorema de Hellmann-Feynmann, para r_{oo} (—) y r_{oo} (x o Δ).

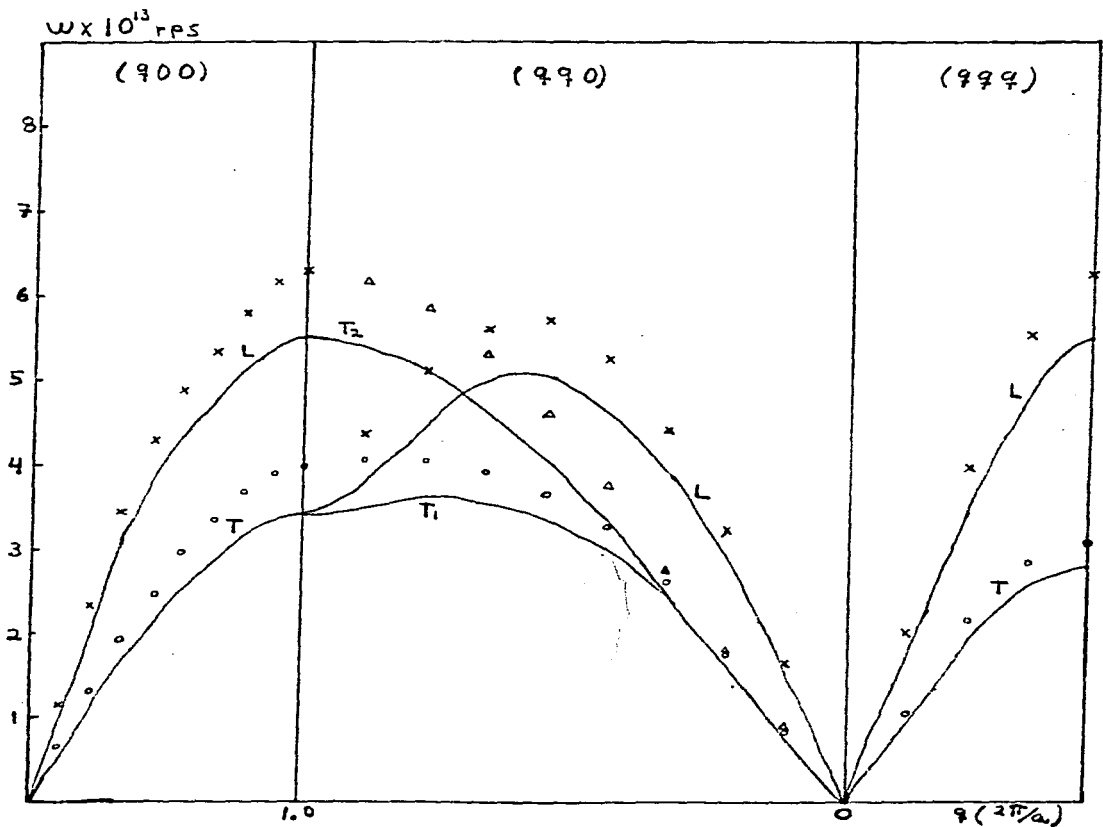
$\omega \times 10^{13}$ rps



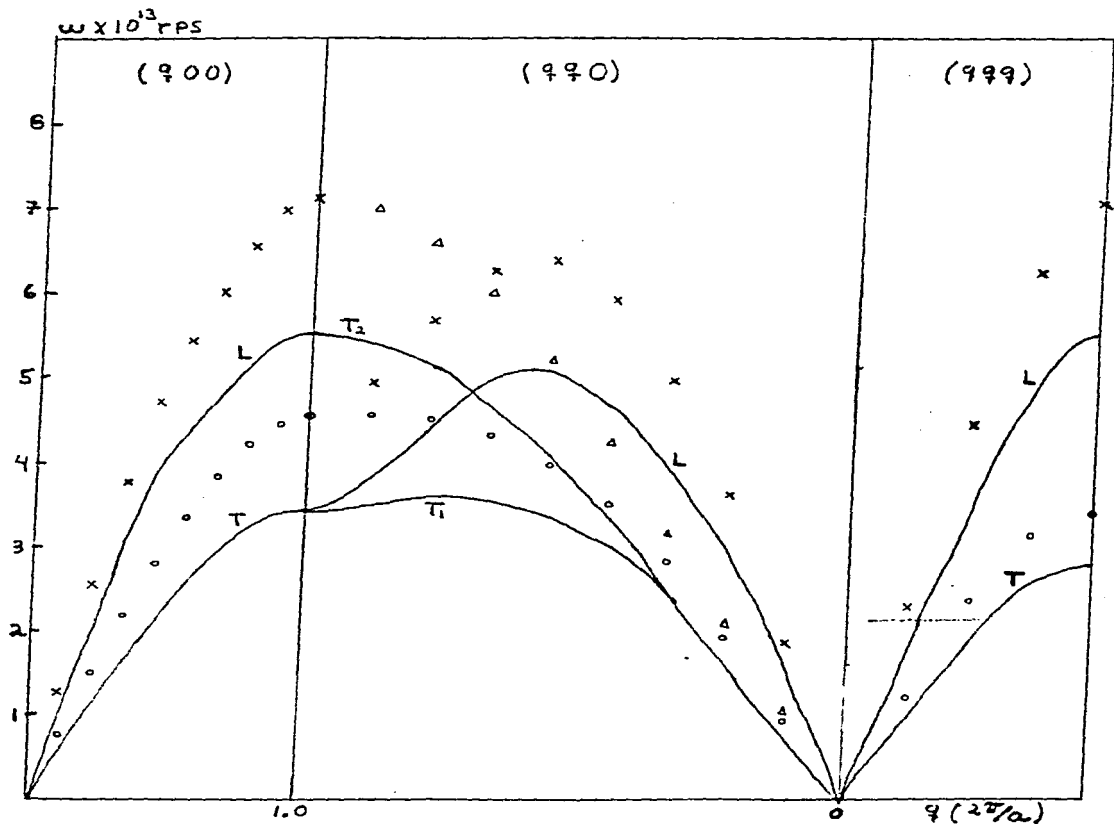
Gráfica 22.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica) para el aluminio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{12} (—) y para r_{22} (x o Δ).

$\omega \times 10^{13}$ 

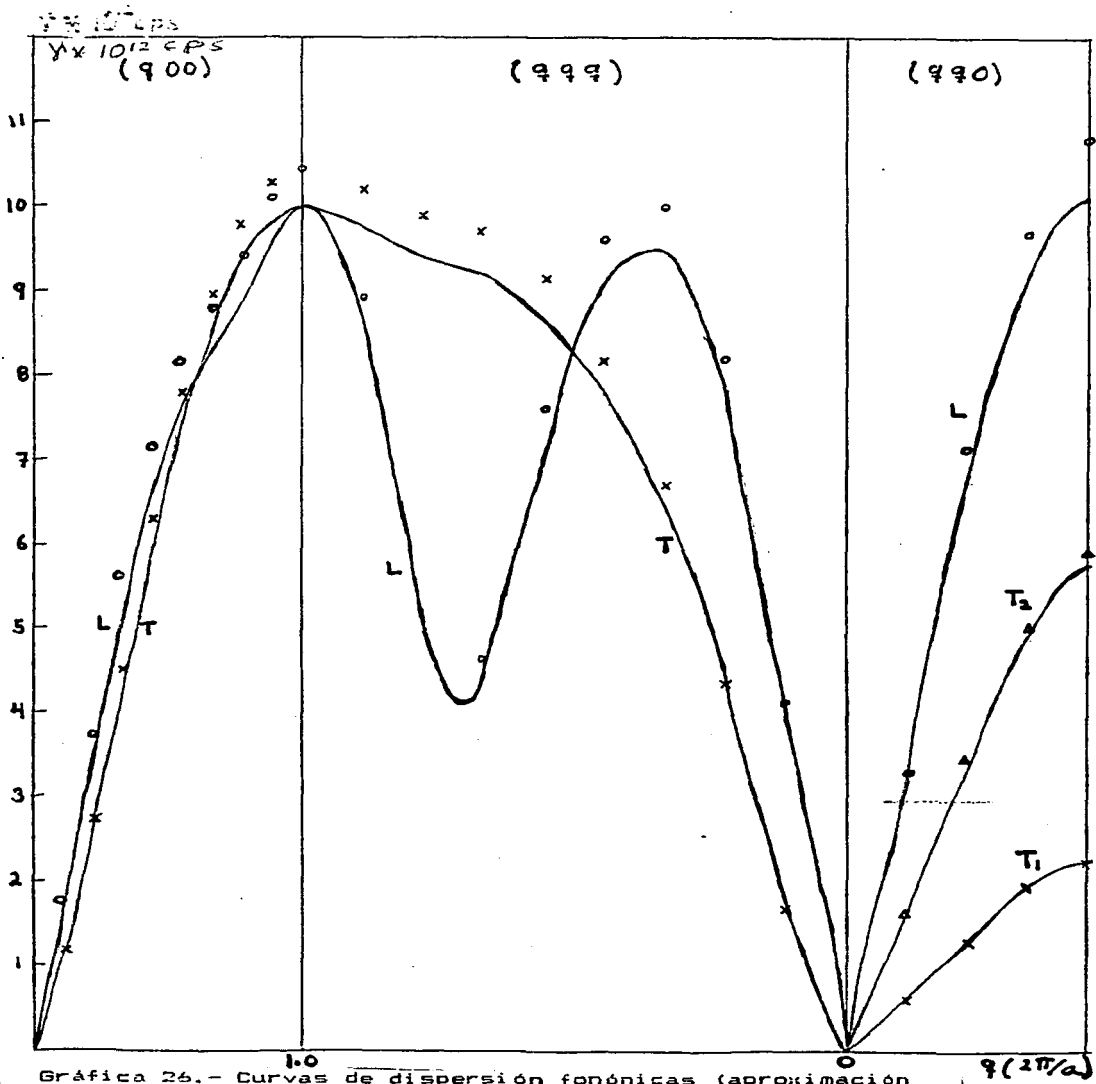
Gráfica 23.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica) para el aluminio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (—) y para r_{∞} (x o Δ).



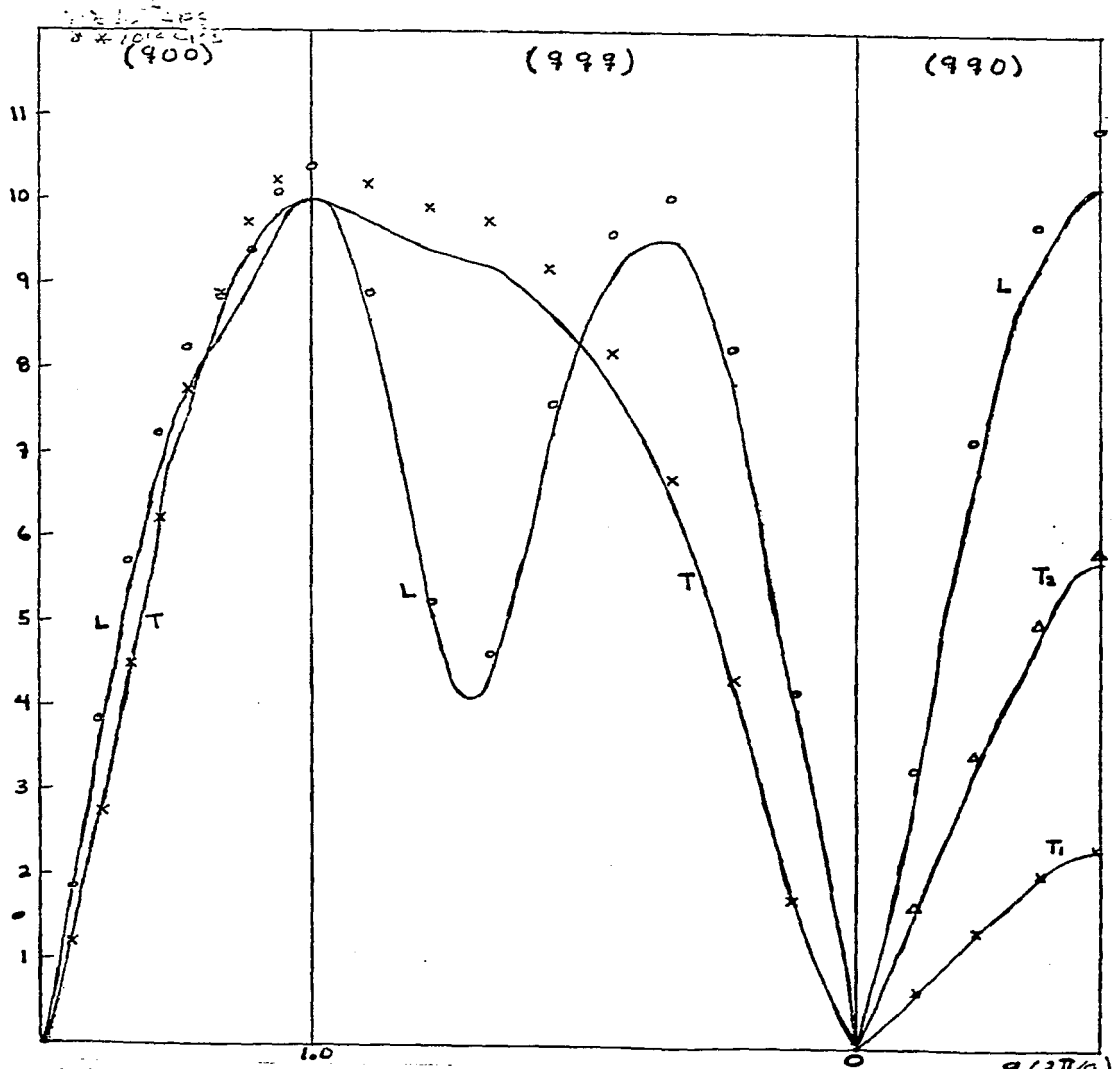
Gráfica 24.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para el aluminio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (—) y para r_2 (x Δ).



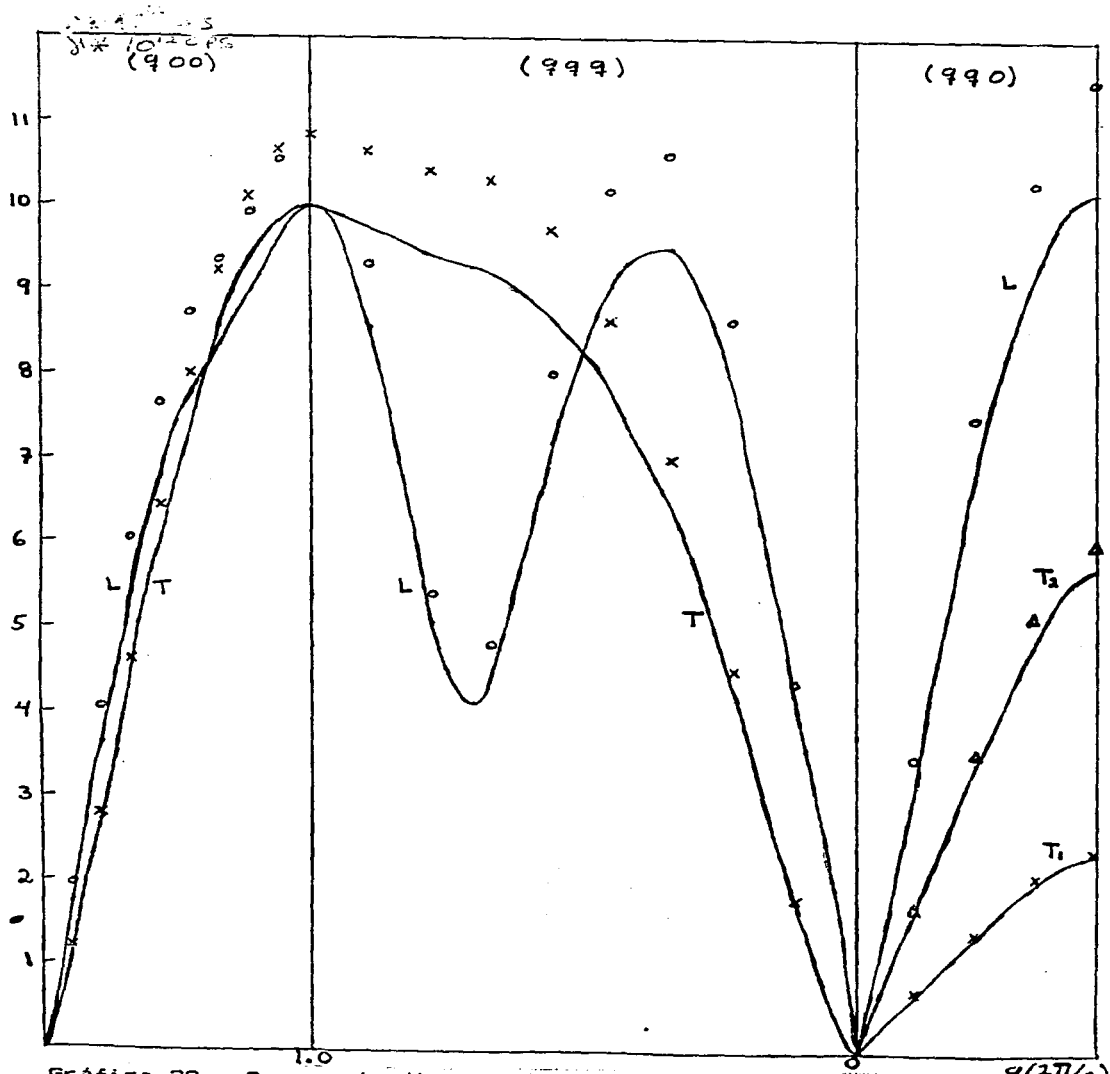
Gráfica 25. - Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para el aluminio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (—) y para r_{∞} (x o Δ).



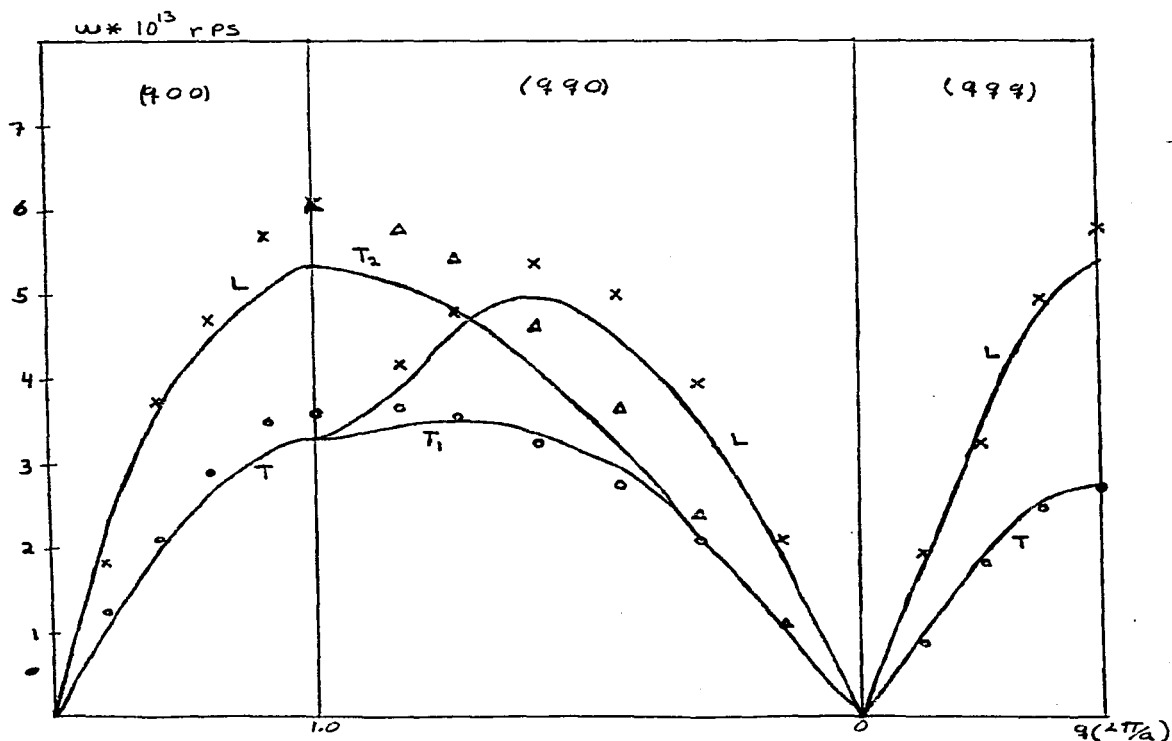
Gráfica 26.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica) para el litio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (—) y para r_{∞} (x o Δ).



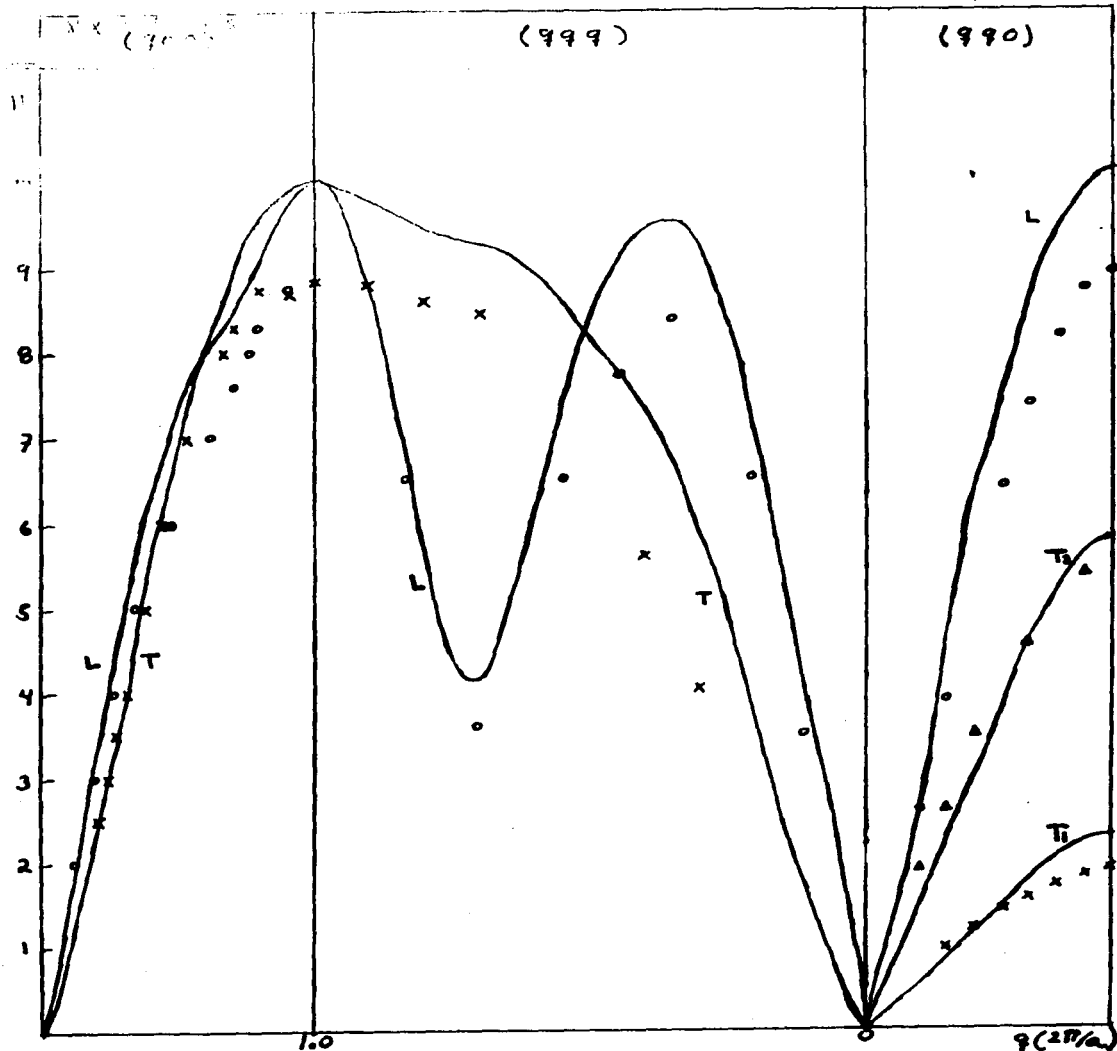
Gráfica 2B.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para el litio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (—) y para r_{∞} (x o Δ).



Gráfica 29.- Curvas de dispersión fonónicas (aproximación armónica autoconsistente) para el litio, construida con el potencial obtenido mediante el pseudopotencial de Manninen, para r_{∞} (—) y para r_{∞} (x o Δ).



Gráfica 30.- Curvas de dispersión fonónicas de aluminio para ω_{ac} , teórica (aproximación armónica) (—) y experimental (x o Δ). Los datos experimentales fueron tomados de un trabajo de Stedman y Nilsson (30).



Gráfica 31.- Curvas de dispersión fonónicas de litio para ν_{exp} teórica (aproximación armónica) (—) y experimental (x o Δ). Los datos experimentales fueron tomados de un trabajo de H. G. Smith et al (1964).

5 .- CALCULO DE PROPIEDADES DEL METAL.

5 a.- CALOR ESPECIFICO Y SU VARIACION CON LA PRESION.

5 a.1.- LA DENSIDAD DE ESTADOS $F(\omega)$.

La función de distribución de frecuencias, $F(\omega)$, de los modos normales de vibración de sólidos cristalinos es de gran importancia para entender muchas de sus propiedades, como propiedades termodinámicas, dispersión infrarroja y superconductividad.

El producto $F(\omega)d\omega$ da el número de fonones que tienen energías entre ω y $\omega + d\omega$. $F(\omega)$ está dado por

$$F(\omega) = 1/N \sum_{\lambda, \mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{k})) \quad (81)$$

donde N es el número de átomos en el cristal y la suma sobre \mathbf{k} está restringida a la primera zona de Brillouin (F.B.Z.). $F(\omega)$ está normalizada a 3:

$$\int_0^{\infty} F(\omega) d\omega = 1/N \sum_{\substack{\lambda=1 \\ \text{F.B.Z.}}} 1 = 3 \quad (82)$$

En la ecuación (82) la suma sobre \mathbf{k} da N ya que hay exactamente N distintos puntos \mathbf{k} contenidos dentro de la primera zona de Brillouin y la suma sobre las ramas de polarización da 3.

Habiendo calculado las frecuencias $\omega_{\lambda}(\mathbf{k})$ para muchos puntos en la primera zona de Brillouin, éstas pueden ponerse en columnas de acuerdo con las funciones δ en la ecuación (81) que define a $F(\omega)$. Se obtiene así un histograma para $F(\omega)$, el cual está normalizado a 3 de acuerdo con la ecuación (82).

En vez de un método de muestreo común en las frecuencias y su apilamiento en columnas se ha empleado para el cálculo de $F(\omega)$ el sistema usado por Gilat y Raubenheimer,

ref. (31), que calculan con precisión la distribución de frecuencias. Los cálculos hechos con este método se realizan con tanta precisión, que se pueden observar las singularidades de Van Hove muy definidamente.

Las gráficas 32 a 35, corresponden a la distribución de frecuencias $F(\omega)$ a diferentes presiones. Para su obtención se emplearon las constantes de fuerza correspondientes a la aproximación armónica, cuyas curvas de dispersión se muestran en las gráficas 22, 23, 26 y 27 y que predijeron los resultados experimentales con una diferencia porcentual de entre 0 y 14%.

Como se había mencionado, las singularidades de Van Hove se obtienen claramente. Además, únicamente a bajas frecuencias se observa el comportamiento característico de ω^2 del modelo de Debye.

Para aluminio aparecen dos máximos en $F(\omega)$. Se encuentran para el caso de presión atmosférica, en los valores 22.7 meV y 32.75 meV para la energía de los fonones ($1 \text{ meV} = 2.41796 \times 10^{11} \text{ Hz}$), siendo el segundo más alto. La máxima energía fonónica en la red, para el caso de $r_0 = 2.06406 a_0$ (a_0 radio de Bohr) es 35.4 meV.

La distribución de frecuencias para metales alcalinos, en este caso litio, presentan tres "picos" de aproximadamente la misma área, con un pico más alto y estrecho en frecuencias altas (**). Nuestros resultados para $F(\omega)$ a presión atmosférica reproducen la posición de los picos dada por M. M. Beg et al. (***) y similar altura para el primer y tercer picos, pero no así para la altura del segundo pico. Los picos en $F(\omega)$ de litio aparecen en los valores para la energía de los fonones 14.4 meV, 24.32 meV y 39.7 meV. La máxima energía fonónica para $r_0 = 3.236 a_0$ es 42.18 meV.

Cuando aumentamos la presión, la máxima energía fonónica mostrada en $F(\omega)$ aumenta, como se esperaba del comportamiento de las curvas de dispersión fonónicas. Los máximos que se tenían en $F(\omega)$ se desplazan hacia frecuencias de menor magnitud. La "altura" de la gráfica de $F(\omega)$ disminuye al aumentar la presión, esto es debido a que debe conservarse la normalización dada en la ecuación (B2).

5 a2.- RESULTADOS PARA EL CALOR ESPECIFICO.

Las oscilaciones de los átomos de un cristal están relacionados directamente con la energía del sistema. Ya que cada modo se comporta como un oscilador independiente cuya excitación térmica media está dada por la función de distribución de Bose-Einstein. La energía total, la da la expresión

$$\langle E \rangle = \sum_{\mathbf{q}} [n_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}] \cdot h \nu(\mathbf{q}) \quad (83)$$

donde $w(\mathbf{q}) = 2\pi \nu(\mathbf{q})$ y

$$n_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}) = 1 / (\exp(\beta h \nu_{\mathbf{q}}(\mathbf{q})) - 1) \quad (84)$$

A partir de la expresión (83) se tiene que

$$\langle E \rangle = \sum_{\mathbf{q}} h \nu_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}) / 2 \coth(\beta h \nu_{\mathbf{q}}(\mathbf{q}) / 2) \quad (85)$$

Si el cristal es grande el conjunto discreto de vectores de onda en la suma (83) llega a ser denso. Así, reemplazando la suma sobre modos por una integral sobre la densidad de estados $F(\nu)$, tenemos

$$\langle E \rangle = \int_0^{\nu_m} \frac{1}{2} h \nu \coth(\beta h \nu / 2) F(\nu) d\nu \quad (86)$$

ν_m es la frecuencia fonónica máxima.

Al derivar la expresión (86) con respecto de la temperatura se obtiene el calor específico, es decir

$$C_V = \partial \langle E \rangle / \partial T = k \int_0^{\nu_m} d\nu (\beta h \nu / 2)^2 F(\nu) / \sinh^2(\beta h \nu / 2) \quad (87)$$

Los valores del calor específico a volumen constante obtenidos para litio y aluminio, con la expresión (87) concuerdan bien con los valores experimentales.

Las tablas 4, 5 y 6 muestran una comparación numérica de los valores experimentales (32,33,44,47) y los calculados para el calor específico a presión atmosférica para litio y aluminio.

Las gráficas 36 a 39 muestran la variación del calor específico para diferentes presiones.

Para aluminio, J.P. Bastide et al (38) propone una relación entre C_p (calor específico a presión constante) y p , que es cuadrática en p :

$$C_p = d + mp + np^2 \quad (B7 a)$$

que concuerda con sus mediciones experimentales entre 0 y 100 Katm.

Aquí proponemos, para C_v de aluminio, una relación también cuadrática en p :

$$C_v = ap^2 + bp + c \quad (B7 b)$$

y observamos que los valores calculados para C_v (ver tabla 4) se ajustan a este tipo de variación con p , hasta para 200 Katm, que es valor máximo de la presión que hemos considerado (para $T = 100$ °K, el valor de $a = -7.38358 \times 10^{-13}$ cal°K⁻¹ mole⁻¹ atm⁻², $b = -1.52061 \times 10^{-12}$ cal°K⁻¹ mole⁻¹ atm⁻¹ y $c = 5.522$ cal°K⁻¹ mole⁻¹).

Por otro lado, N.V. Fomin (39) da una relación entre C_p y C_v :

$$C_p = C_v + \alpha_v \nu T / \chi_T + [(\partial C_v / \partial p)_T + \alpha_v (P) V] p + O(p^2) + \dots$$

donde

$$\alpha_v (P) = 1/V (\partial V / \partial T)_P \quad ; \quad \alpha_v = \alpha_v (P=0)$$

y χ_T es la compresibilidad.

Si consideramos que C_p varía con p siguiendo la ecuación (87 b), obtenemos que C_p debe ser una función cuadrática de p , lo que concuerda con los resultados experimentales de J.P. Bastide et al⁽²²⁾.

Por último dado que nuestros cálculos se realizaron por medio de variaciones con el volumen, para traducirlos a variaciones con la presión hemos utilizado la relación dada por Bridgmann⁽²⁷⁾ entre volumen y presión para varios metales, entre ellos aluminio:

$$V/V_0 = 1 - \alpha p + \beta p^2 \quad ; \quad \text{con } p \text{ en atmósferas}$$

$$\text{y } \alpha = 8.157 \times 10^{-7} \text{ atm}^{-1} \text{ y } \beta = 50.37 \times 10^{-14} \text{ atm}^{-2}.$$

	r_{00}	r_{01}	r_{02}	r_{03}	r_{04}	r_{05}
p (Katm)	1×10^{-3}	37.27	75.63	115.26	156.41	199.40

Tabla 3.- Valores de la presión para cada valor de r_0 , para aluminio.

Para el caso del litio, no tenemos noticia de que existan, a la fecha, en la literatura, mediciones del calor específico como función de la presión, para realizar una comparación entre nuestra predicción y los resultados experimentales. Tampoco tenemos noticia de cálculos de primeros principios.

No tenemos noticia de que existan, a la fecha, en la literatura mediciones del calor específico como función de la presión, para realizar una comparación entre nuestra predicción y los resultados experimentales.

Los valores experimentales fueron tomados del trabajo de Biauque, et al⁽²²⁾, con las correcciones para la contribución electrónica dadas por Howling, et al⁽²³⁾. Para litio los valores experimentales fueron tomados del trabajo de D. L. Martin⁽²⁷⁾ con correcciones para la contribución electrónica dadas por P. K. Sarma et al⁽²⁴⁾.

T (°K)	$C_v(r_{=0})$ red	$C_v(r_{=1})$ red	$C_v(r_{=2})$ red	$C_v(r_{=3})$ red	$C_v(r_{=4})$ red	$C_v(r_{=5})$ red
20	0.057	0.046	0.038	0.031	0.025	0.021
30	0.218	0.176	0.143	0.118	0.096	0.079
40	0.541	0.448	0.372	0.310	0.258	0.213
50	0.992	0.845	0.720	0.614	0.522	0.441
60	1.500	1.309	1.143	0.996	0.865	0.748
80	2.473	2.244	2.032	1.836	1.652	1.480
100	3.260	3.036	2.820	2.612	2.410	2.214
120	3.851	3.649	3.448	3.250	3.053	2.856
140	4.287	4.110	3.932	3.753	3.571	3.387
160	4.610	4.458	4.303	4.144	3.981	3.813
200	5.038	4.926	4.809	4.688	4.561	4.427
250	5.344	5.265	5.182	5.094	5.001	4.902
300	5.522	5.464	5.403	5.338	5.268	5.193

Tabla 4.- Calor específico (en cal. °K⁻¹·mole⁻¹) de aluminio, valores calculados para diferentes presiones.

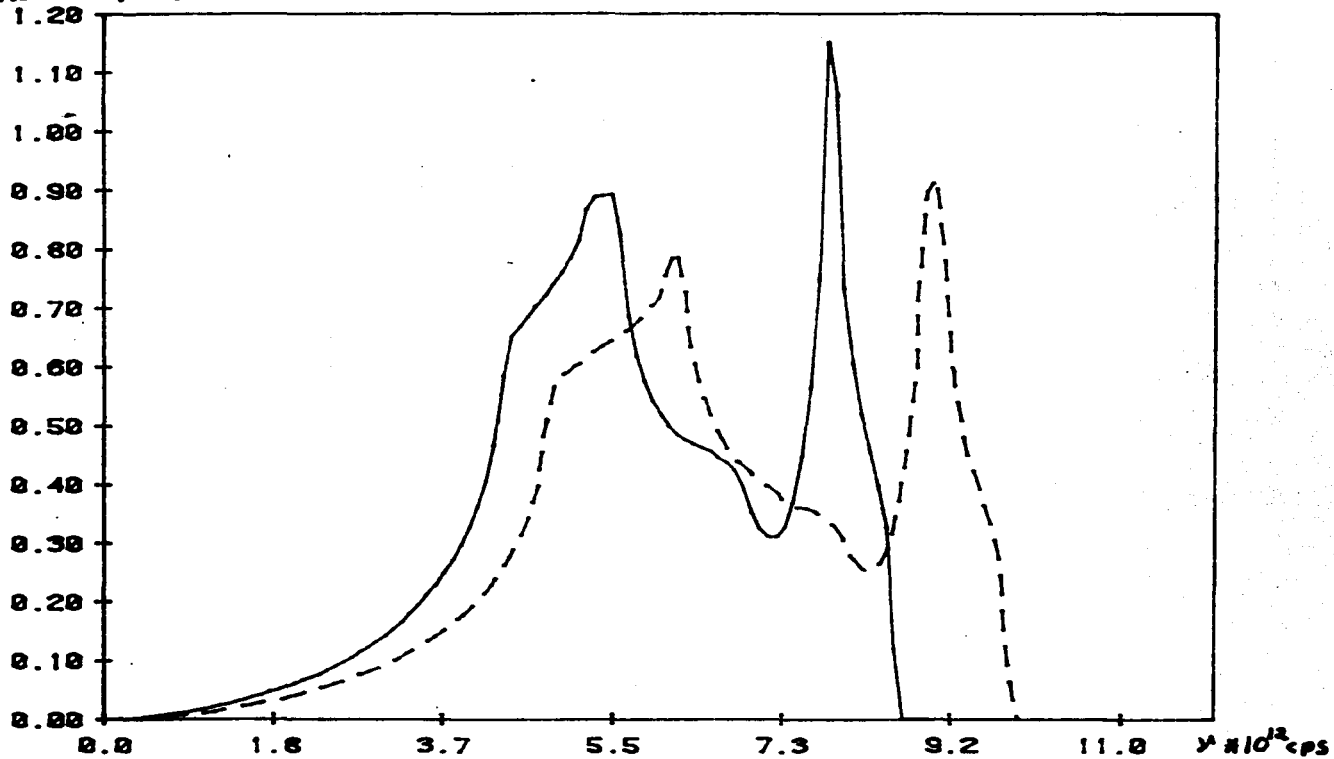
T (°K)	C_v red exp.	$C_v(r_{\infty})$ red calc.	$C_v(r_{\infty})/C_{vexp}$
20	0.048	0.057	1.19
30	0.194	0.218	1.12
40	0.487	0.541	1.11
50	0.893	0.992	1.11
60	1.350	1.500	1.11
80	2.265	2.473	1.09
100	3.053	3.260	1.07
120	3.660	3.851	1.05
140	4.114	4.287	1.04
160	4.474	4.610	1.03
200	4.971	5.038	1.01
250	5.290	5.344	1.01
300	5.483	5.522	1.01

Tabla 5.- Calor específico (en cal °K⁻¹mole⁻¹) de aluminio, valores experimentales y teóricos, para presión atmosférica.

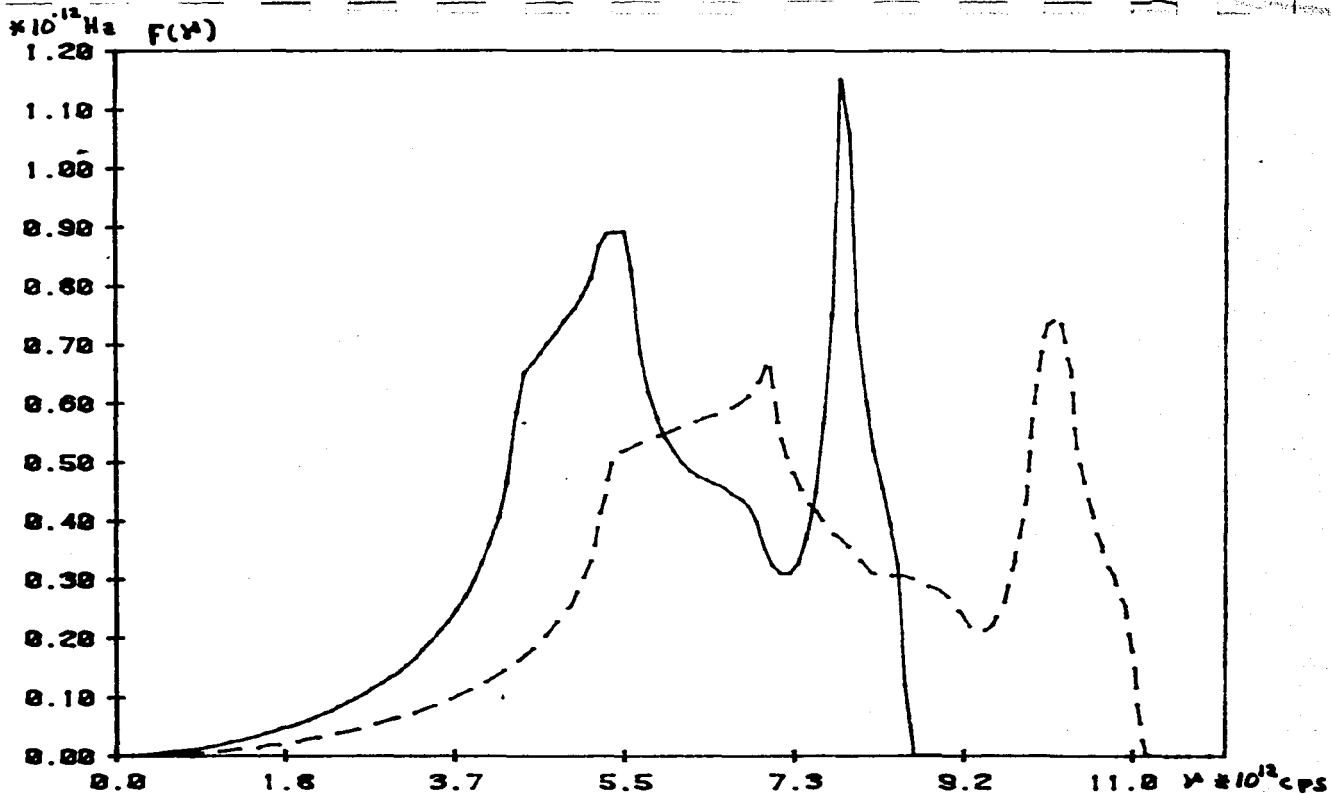
T (°K)	$C_v(r_{00})$ exp.	$C_v(r_{00})$ calc.	$C_v(r_{02})$ red. calc.	$C_v(r_{04})$ red. calc.	$C_v(r_{06})$ red. calc.	$C_v(r_{00}) / C_{vexp}$
90	2.70	2.47	2.33	2.20	0.914	
95	2.88	2.64	2.50	2.36	0.918	
100	3.04	2.81	2.66	2.52	0.923	
120	3.62	3.39	3.24	3.10	0.936	
140	4.08	3.86	3.72	3.58	0.946	
160	4.40	4.23	4.10	3.97	0.960	
180	4.73	4.51	4.40	4.28	0.953	
200	4.96	4.74	4.64	4.53	0.955	
220	5.13	4.92	4.83	4.74	0.960	
240	5.28	5.07	4.98	4.90	0.960	
260	5.40	5.18	5.11	5.04	0.960	
280	5.52	5.28	5.22	5.15	0.960	
300	5.62	5.36	5.30	5.24	0.950	

Tabla 6.- Calor específico (en cal $^{\circ}\text{K}^{-1}\text{mole}^{-1}$) de litio, valores experimentales y teóricos, estos últimos para diferentes presiones.

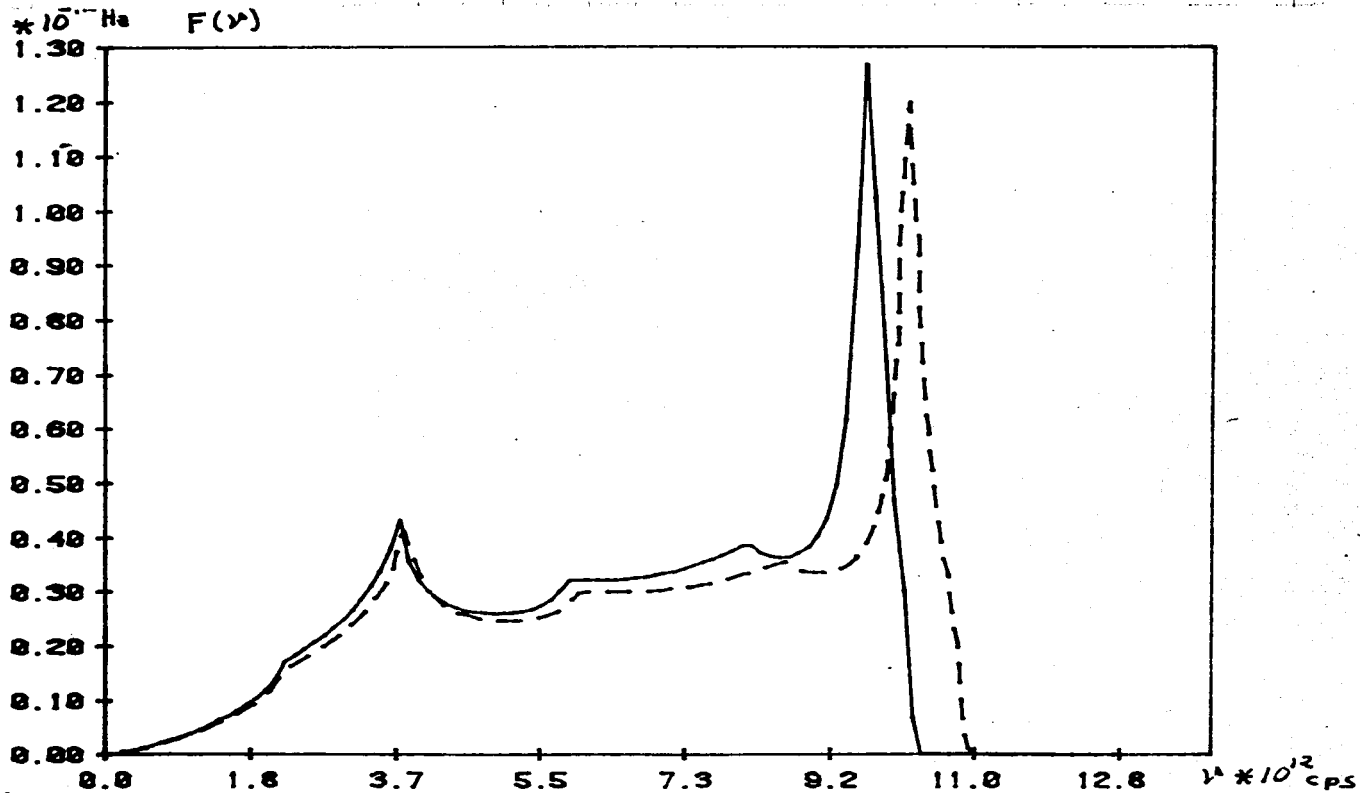
$\times 10^{-2} \text{ Hz } F(\nu)$



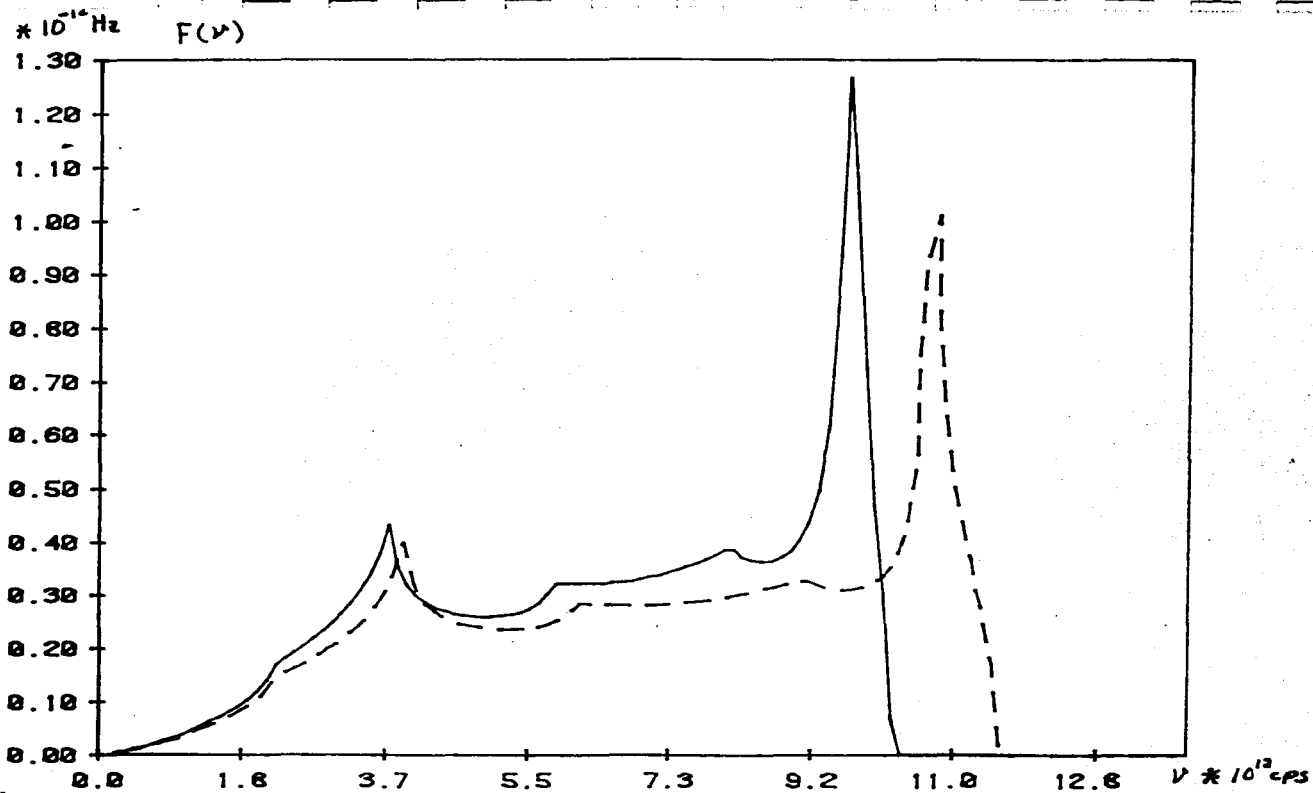
Gráfica 32.- Espectro de frecuencias para aluminio para $\text{res}(\text{---})$ y $\text{res}(\text{- - - -})$.



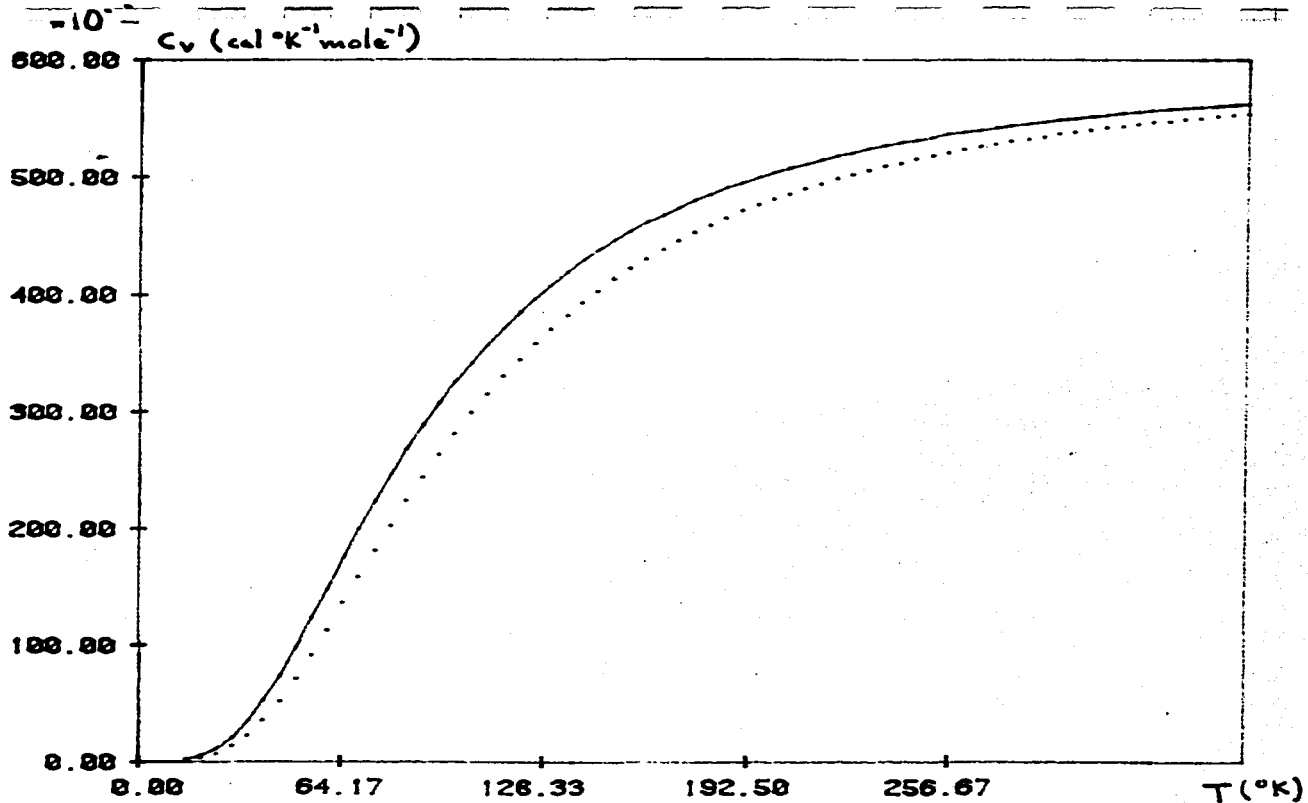
Gráfica 33.- Espectro de frecuencias para aluminio para
 res(—) y req(---).



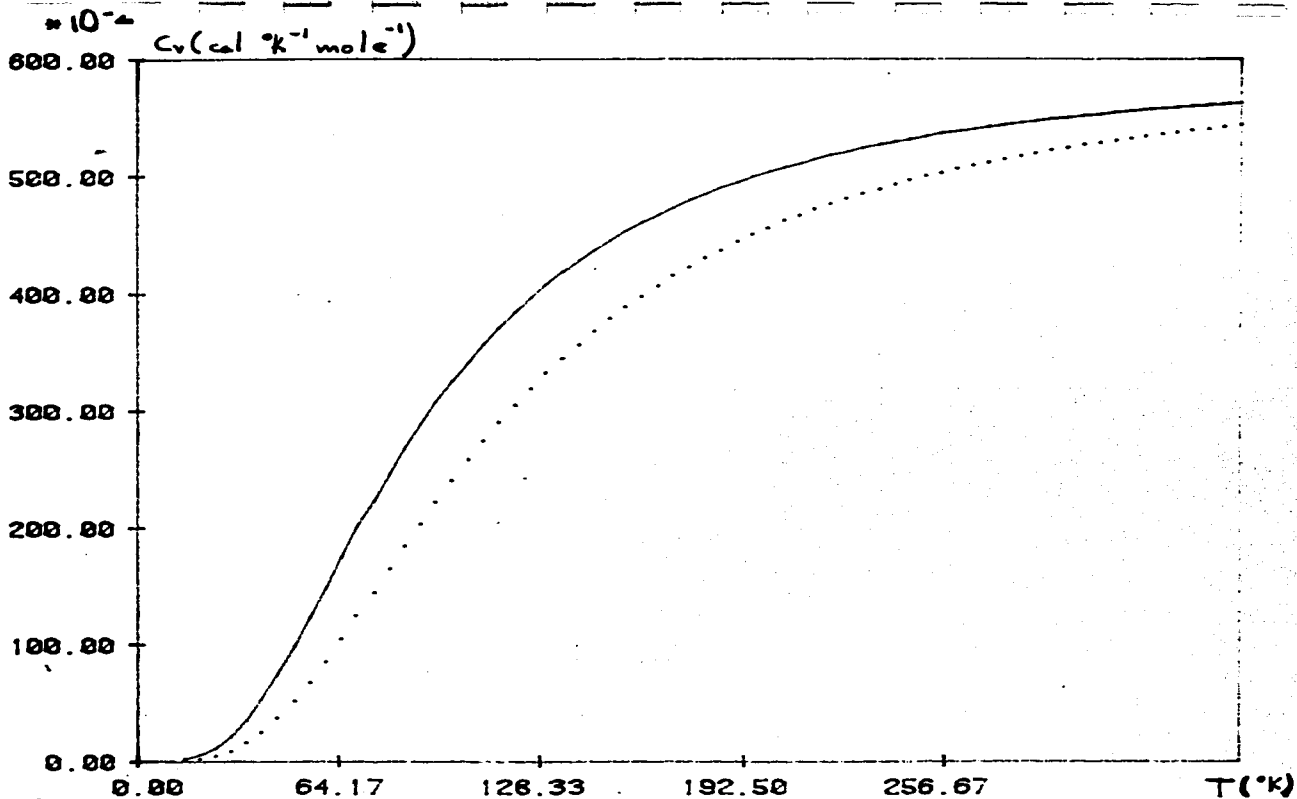
Gráfica 34.- Espectro de frecuencias para litio para F_{es} (—) y F_{es2} (- - -).



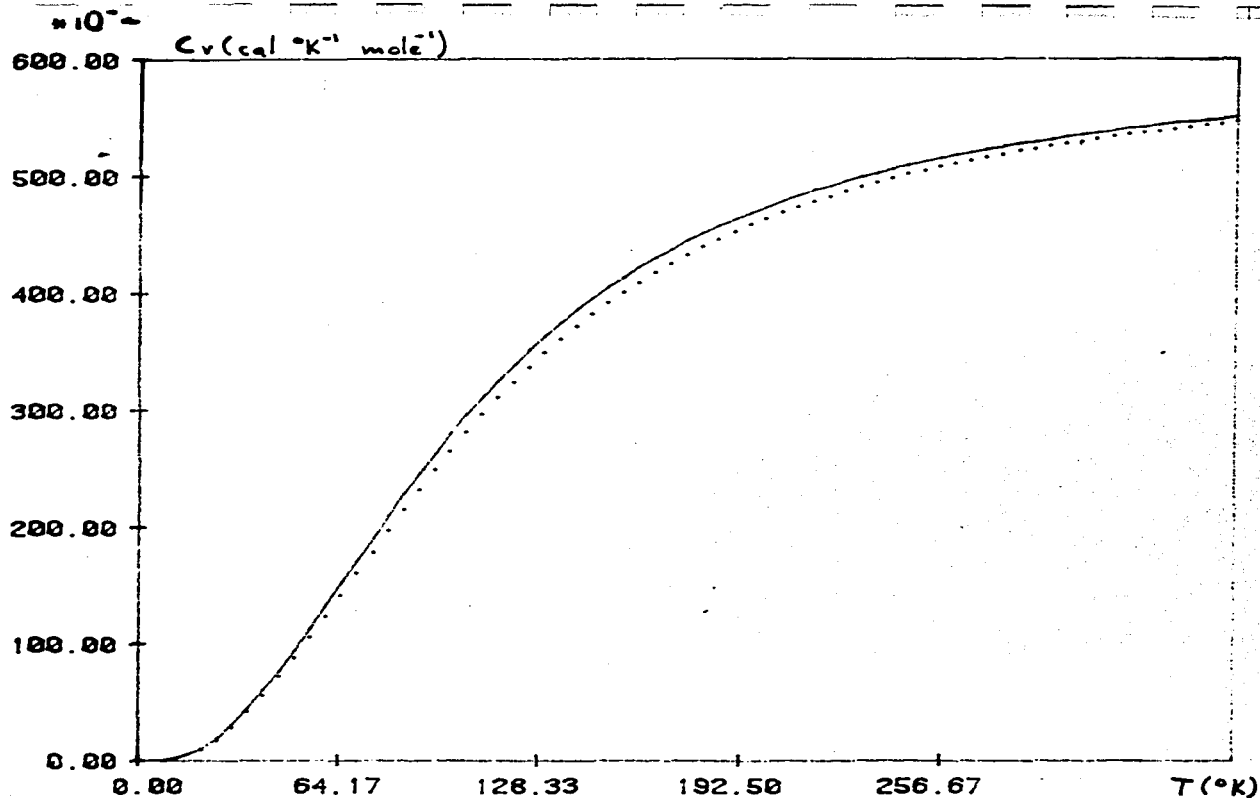
Gráfica 38.- Espectro de frecuencias para litio para
 res(—) y res(- - -).



Gráfica 36.- Calor específico de aluminio como función de la temperatura para C_{v1} (—) y C_{v2} (.....).

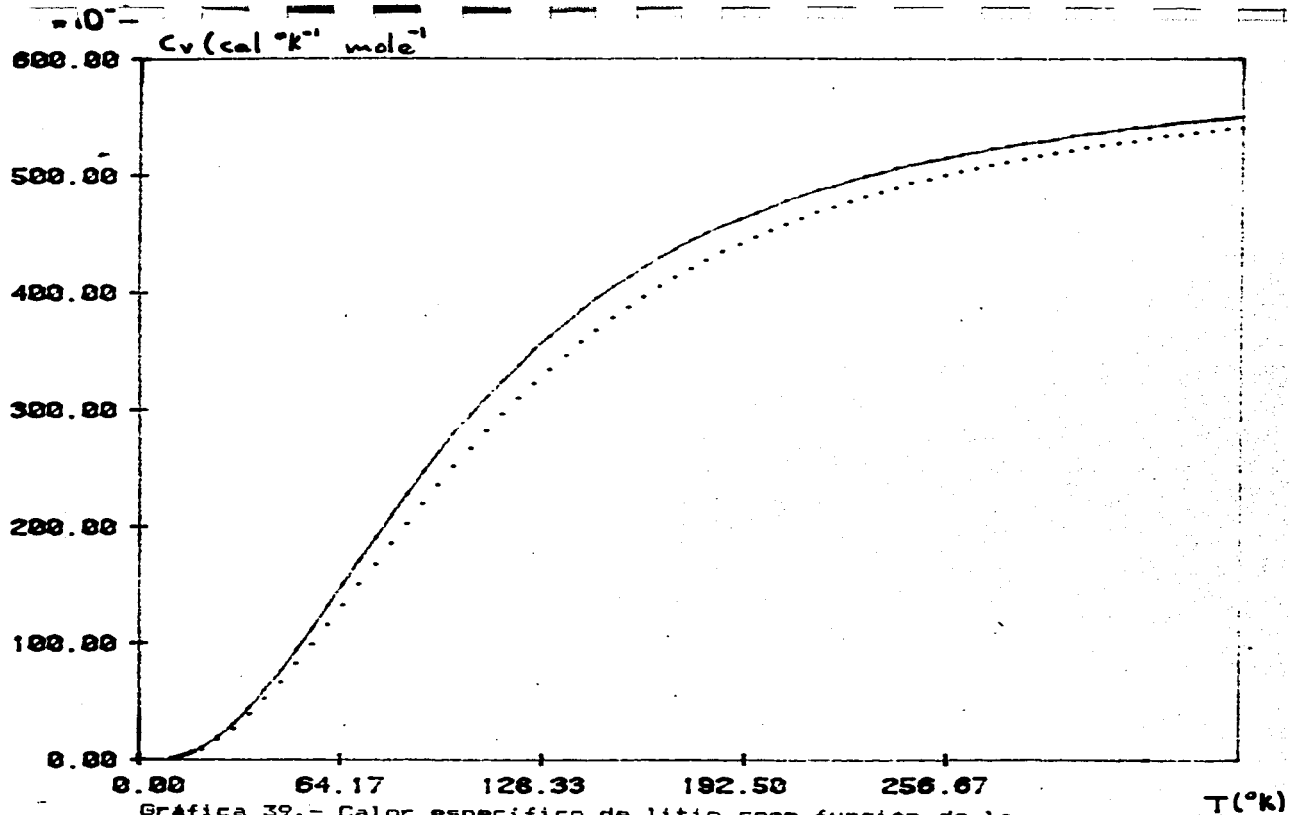


Gráfica 37.- Calor específico de aluminio como función de la temperatura para $res(\text{——})$ y $res(\text{.....})$.



Gráfica 38.- Calor específico de litio como función de la temperatura para T_{ee} (—) y T_{e2} (.....).

ESTE TEXTO NO DEBE
 SER DE LA BIBLIOTECA



Gráfica 39.- Calor específico de litio como función de la temperatura para C_{ee} (—) y C_{ee} (.....).

5 b.- LA FUNCION $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ Y SU VARIACION CON LA PRESION.

Cuando un electrón se propaga a través del cristal, polariza a los iones a su alrededor. Esta polarización sigue al electrón en todo su movimiento. Podemos, así, considerar al electrón como revestido de una nube de fonones, de manera que su masa cambia del valor m que tiene en el vacío, a un valor m^* , es decir, tendrá una masa efectiva. Una relación entre esa masa efectiva y la masa en el vacío es (ver apéndice B)

$$m^*/m = 1 + \lambda$$

con

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_m} d\omega \alpha^2(\omega)F(\omega)/\omega \quad (88)$$

donde λ , que es dos veces el primer momento inverso de $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, mide la renormalización debida a la interacción electrón fonón.

La función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ contiene en detalle la información de la interacción atractiva electrón-electrón, mediada por fonones. Esto puede visualizarse como se muestra en la figura 1, en términos de dos electrones interaccionando a través del intercambio de un fonón. Un electrón polariza a los iones, la polarización de la red afecta entonces el movimiento del segundo electrón. $F(\omega)$ da la información sobre el tipo de fonones que pueden intercambiar dos electrones mientras que $\alpha(\omega)$ representa la intensidad en el vértice.

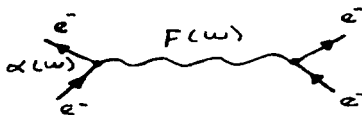


Figura 1.- Esquema que representa la interacción de dos electrones mediante el intercambio de un fonón.

La función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ es la distribución de las frecuencias $F(\omega)$, ecuación (B1), pesada por la función de acoplamiento electrón-fonón $\alpha^2(\omega)$ y está dada por (ver apéndice B)

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1/(8\pi^3 \hbar^2) \int_{\text{BZ}} dS_{\mathbf{k}'} / |V_{\mathbf{k}'}| \int_{\text{BZ}} dS_{\mathbf{k}} / |V_{\mathbf{k}}| \int_{\text{BZ}} |g_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}\lambda}|^2 \delta(\omega - \omega_{\lambda}(\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}}))}{\int_{\text{BZ}} dS_{\mathbf{k}} / |V_{\mathbf{k}}|} \quad (B9)$$

donde (ver apéndice B)

$$g_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}\lambda} = -i \{ \hbar \Omega / (2MN\omega_{\lambda}(\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}})) \}^{1/2} (\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}(\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}}) \langle \underline{\mathbf{k}}' | \mathbf{w} | \underline{\mathbf{k}} \rangle \quad (90)$$

(Nota: A partir de esta sección ya no se usarán unidades atómicas)

Para simplificar la ecuación (B9) tanto como sea posible, aproximamos la superficie de Fermi por una esfera. Tomando una simple onda plana para las funciones de onda electrónicas y suponiendo que las energías de una sola partícula están dadas por $\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / (2m)$ fué posible obtener la ecuación (90).

Así, $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ se reduce a

$$\alpha^2 F(\omega) = k_F m / (\hbar^2 2\pi^2) \cdot 2\Omega_{\text{BZ}} / (2\pi)^3 \int d\Omega_{\mathbf{k}} \int d\Omega_{\mathbf{k}'} |(\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\lambda}(\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}})|^2 \times |\langle \underline{\mathbf{k}}' | \mathbf{w} | \underline{\mathbf{k}} \rangle|^2 / \omega_{\lambda}(\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}}) \delta(\omega - \omega(\underline{\mathbf{k}}' - \underline{\mathbf{k}})) \quad (91)$$

La ecuación (91) puede simplificarse aún más si se toma en cuenta que las integrales en el ángulo sólido, pueden reducirse a una integral triple sobre el momento transferido $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Para el modelo local del pseudopotencial, $\langle \mathbf{k}' | \mathbf{w} | \mathbf{k} \rangle$ depende únicamente del momento transferido y el integrando completo de la ecuación (91) es función solamente de $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Usando luego la regla

$$1/(4\pi)^2 \int d\Omega_k \int d\Omega_{k'} f(\underline{k}-\underline{k}') = m/(4\pi\hbar^2 k_F^2) \int_{<2k_F} d^3q f(q) 1/q$$

la ecuación (91) se reescribe así:

$$\alpha^2 F(w) = \int_{\text{esfera de radio } 2k_F} d^3q \Omega_{em}^2 / (\hbar^2 \pi^3 16Mk_F) |q \cdot \underline{\epsilon}_\lambda(q)|^2 / (qw_\lambda(q)) w^2(q) \times S(w-w_\lambda(q)) \quad (92)$$

Para calcular $\alpha^2 F(w)$ de la ecuación (92), uno necesita las frecuencias fonónicas y los vectores de polarización $\epsilon_\lambda(q)$, tanto como el factor de forma w del pseudopotencial electrón-ion.

Para el factor de forma apantallado w , primero se tomó

$$w = v(q) / \epsilon(q)$$

con $\epsilon(q)$ la función dieléctrica correspondiente a la obtenida tomando la energía de correlación dada por Gunnarson y Lundqvist⁽¹²⁾, ecuación (46). El factor $v(q)$ empleado fué el obtenido a partir de la transformada de Fourier, $\delta n(q)$, de la densidad electrónica modelada, sin "rizos" cerca del ion, y dado a través de la ecuación (37).

Otra forma de obtener el factor w , para la ecuación (92) fué con el pseudopotencial de Ashcroft⁽¹³⁾, $v(q)$:

$$v(q) = -4\pi e^2 Z \cos(R_c q) / (q^2 \Omega_0)$$

y empleando la función dieléctrica de Gunnarson et al, ec. (46) para el cociente $w(q) = v(q) / \epsilon(q)$.

Ashcroft da el valor de R_c para aluminio, cuando se tiene presión atmosférica, este es de $R_c = .59 \text{ \AA}$ y para litio es de $R_c = .56 \text{ \AA}$ ⁽¹³⁾.

Los valores correspondientes a R_c cuando aplicamos presión podrían cambiar (R_c indica la posición del primer nodo de $v(q)$). Esto se debe a que esperamos que $v(q)$ dado por

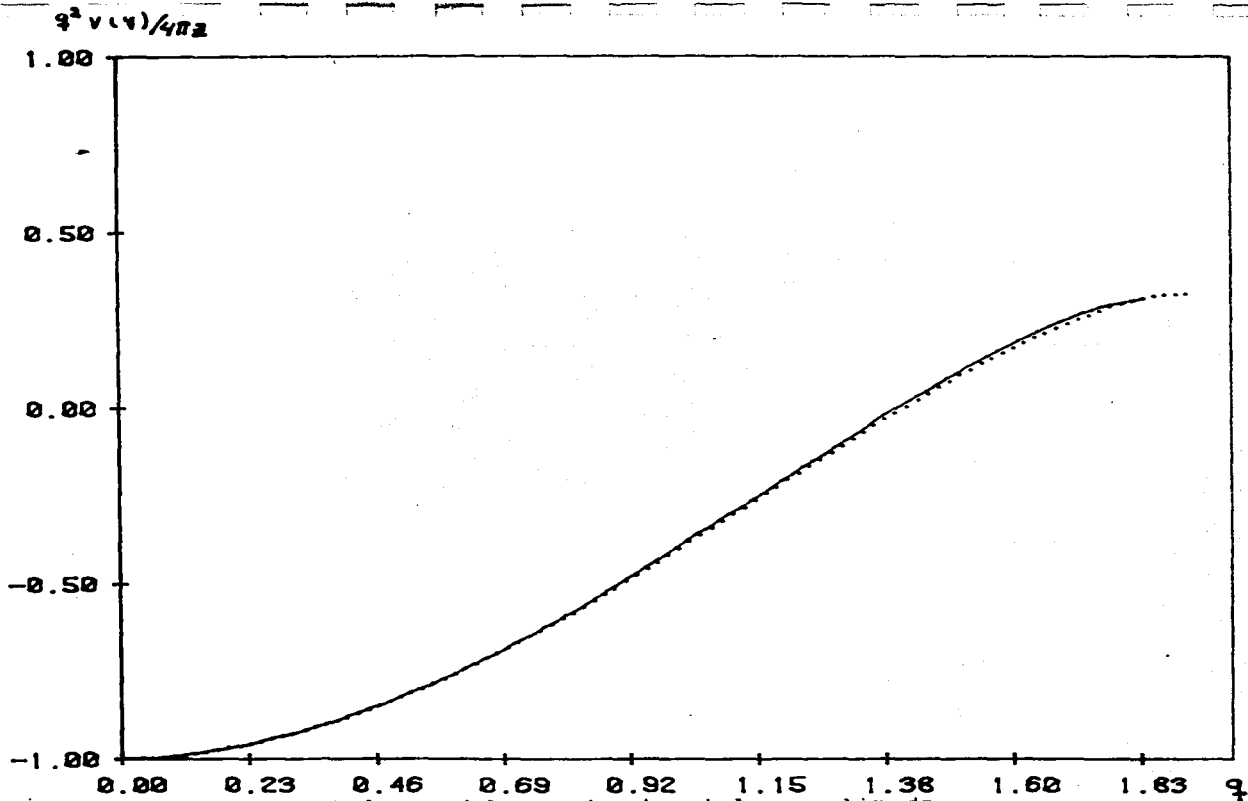
Ashcroft tenga un comportamiento similar al obtenido a través de la ecuación (37), que varía al cambiar la presión.

Grificamos aquí valores de $v(q)$ que se derivaron de la ecuación (37), para dos diferentes presiones. La forma casi no cambia y la primera intersección de $v(q)$ con el eje horizontal prácticamente no se desplaza (variaciones de menos de 1%). En las gráficas 40 y 41 se muestra $q^2v(q)/(4\pi Z)$, donde Z es la carga del núcleo atómico, para r_{e2} y r_{e4} , aunque el comportamiento de $q^2v(q)/(4\pi Z)$ es, para todos los valores de r_e , el descrito anteriormente.

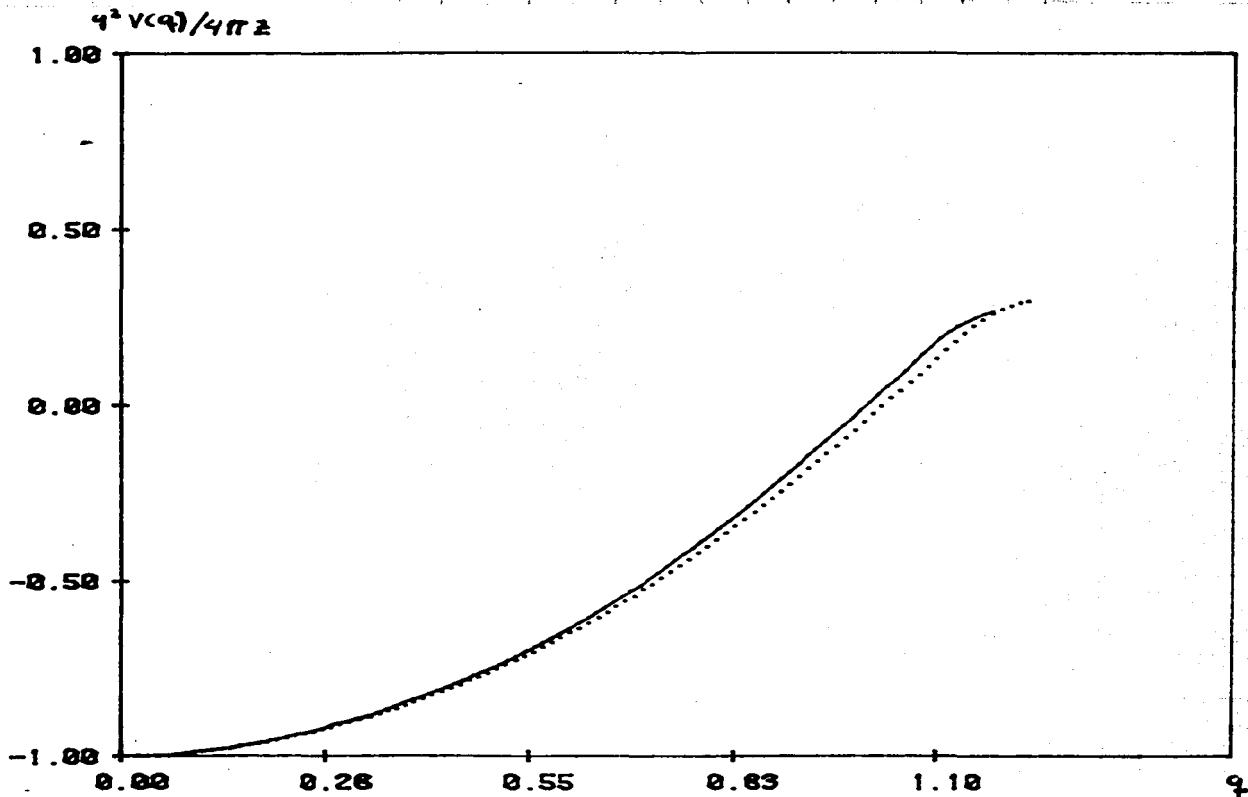
Por lo anterior, ya que el valor de R_e de $v(q)$ dado por Ashcroft depende del primer nodo del factor $v(q)$, podemos suponer que R_e no cambia con la presión.

Finalmente se consideró para $w(q)$, el factor $v(q)$ de Ashcroft y la función dieléctrica de Lindhard. Esta última consideración da los mejores valores de la temperatura de transición superconductor T_c (la que se reporta en la siguiente sección).

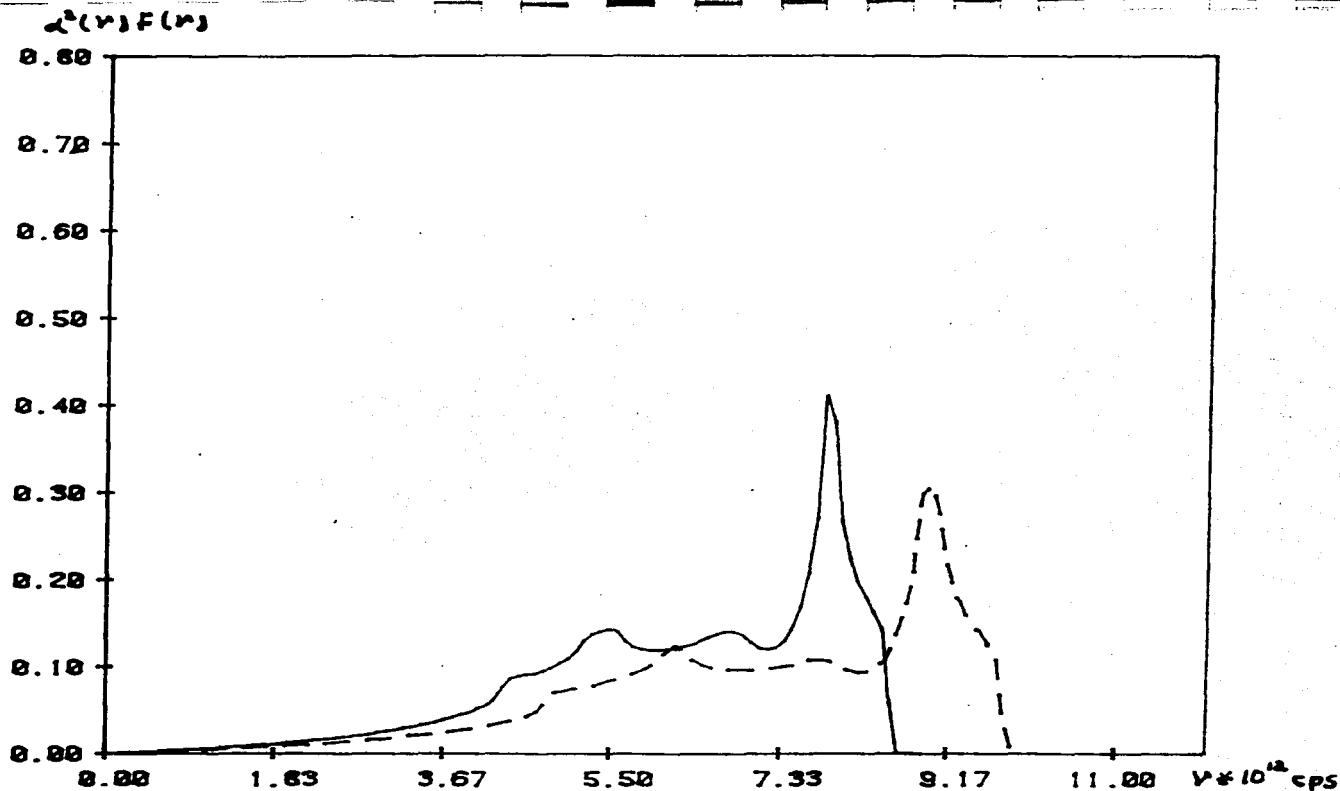
Las gráficas 42 a 49 muestran los valores de $\alpha^2(w)F(w)$ para diferentes presiones, en las que se observa una disminución en la interacción electró-fonón, para el pseudopotencial obtenido siguiendo el método sugerido por Manninen et al y para el de Ashcroft.



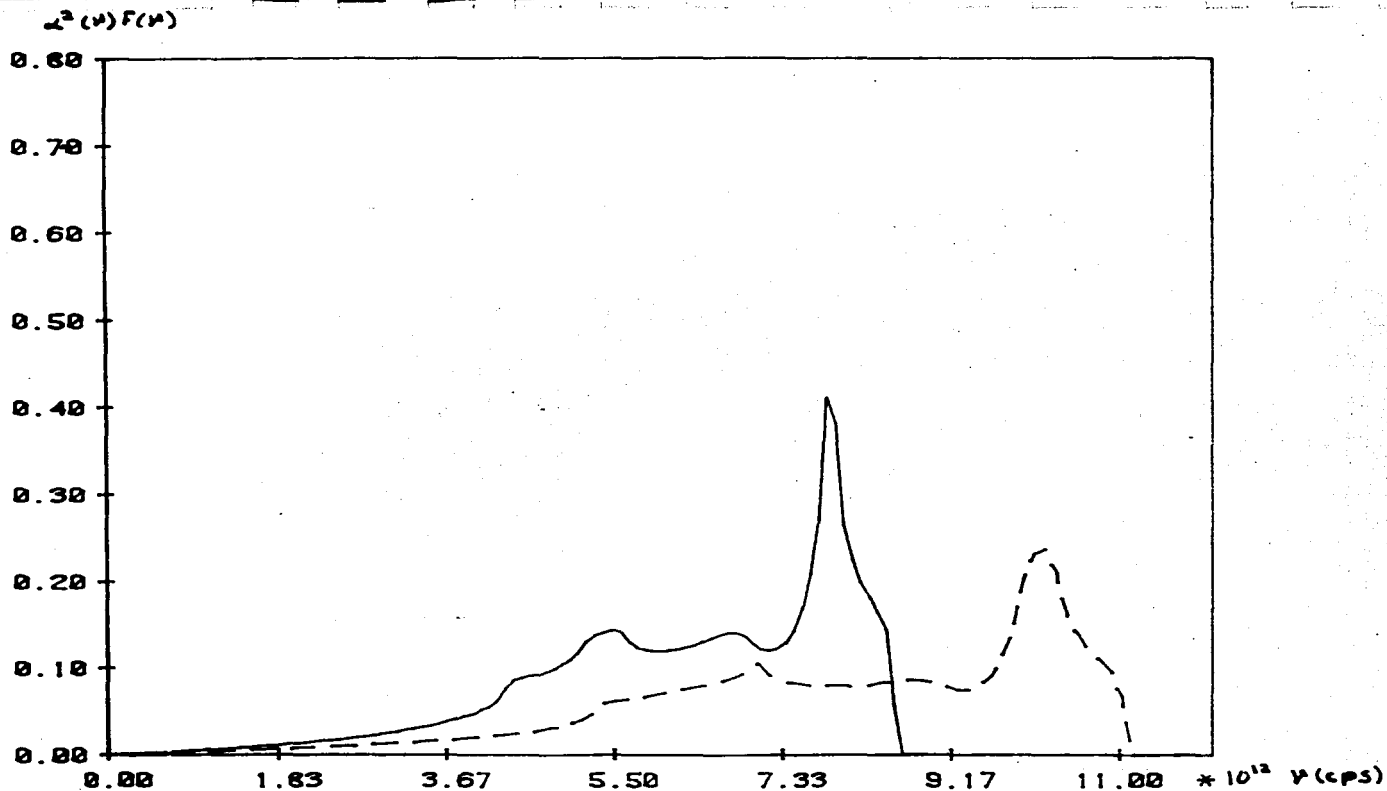
Gráfica 40.- Valores del pseudopotencial normalizado $q^2 v(q) / (4\pi z)$ de aluminio para diferentes presiones $r_{ee}()$ y $r_{ee}(++++)$.

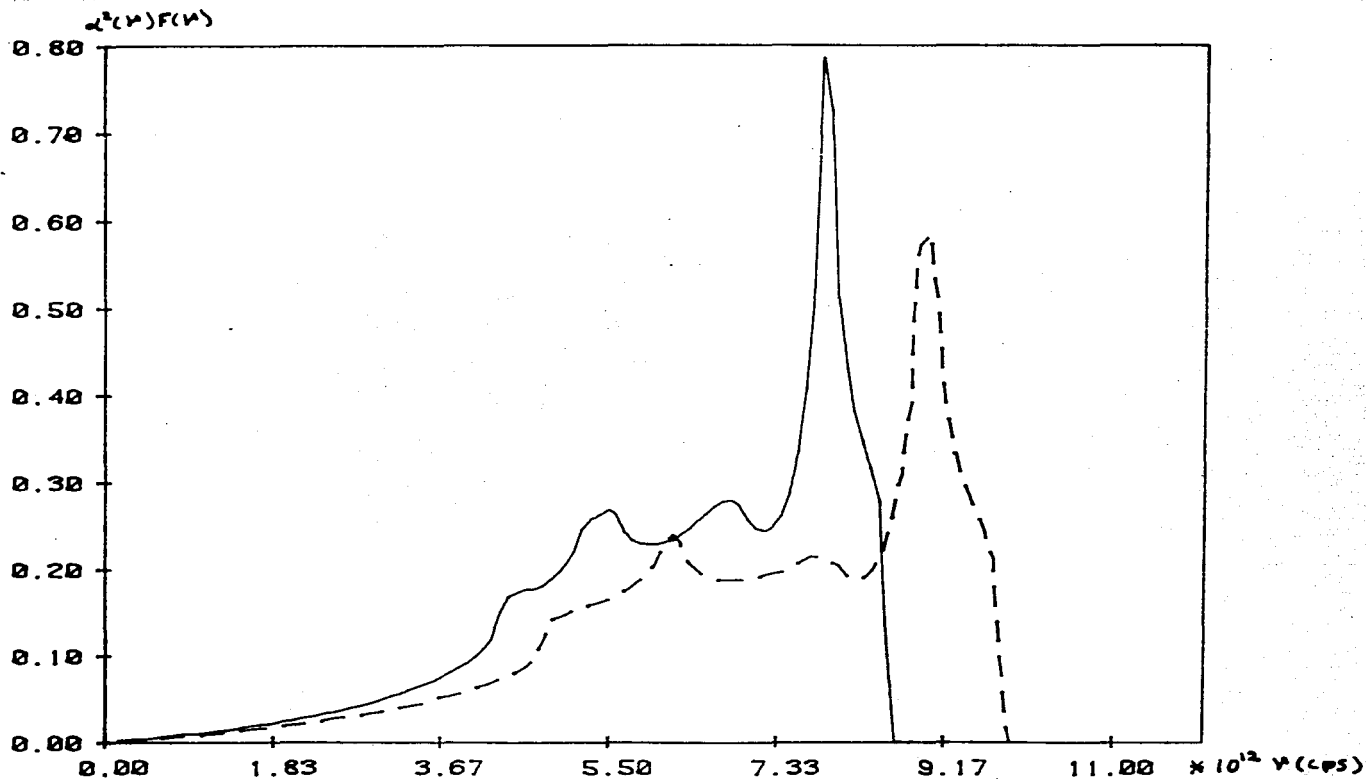


Gráfica 41.- Valores del pseudopotencial normalizado $q^2 v(q) / (4\pi z)$ de litio para diferentes presiones r_{ee} (—) y r_{ee} (++++).

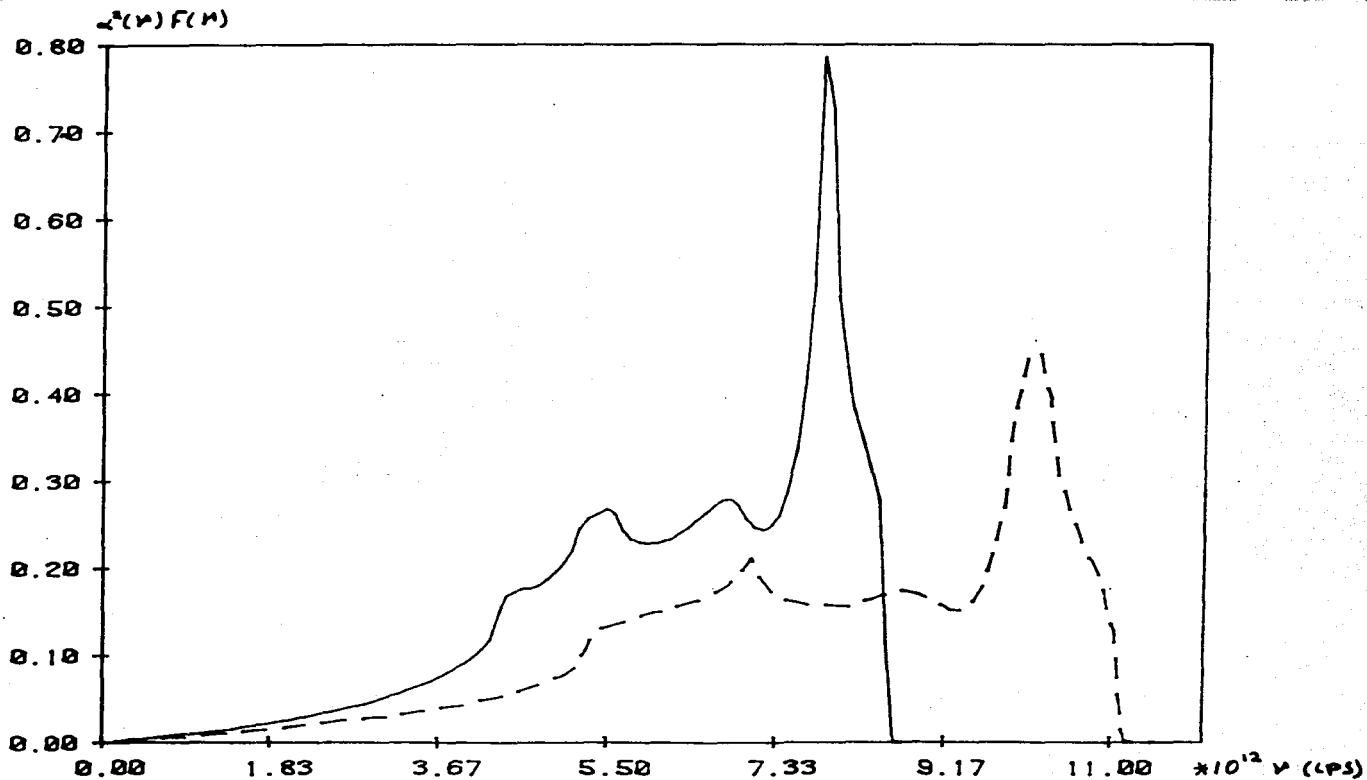


Gráfica 42.- Valores de la función $\alpha^2(\nu)F(\nu)$ de aluminio obtenidos con el pseudopotencial de Manninen y la función dieléctrica de Gunnarson et al para $\text{Re}\epsilon(\text{---})$ y $\text{Im}\epsilon(\text{- - - -})$.

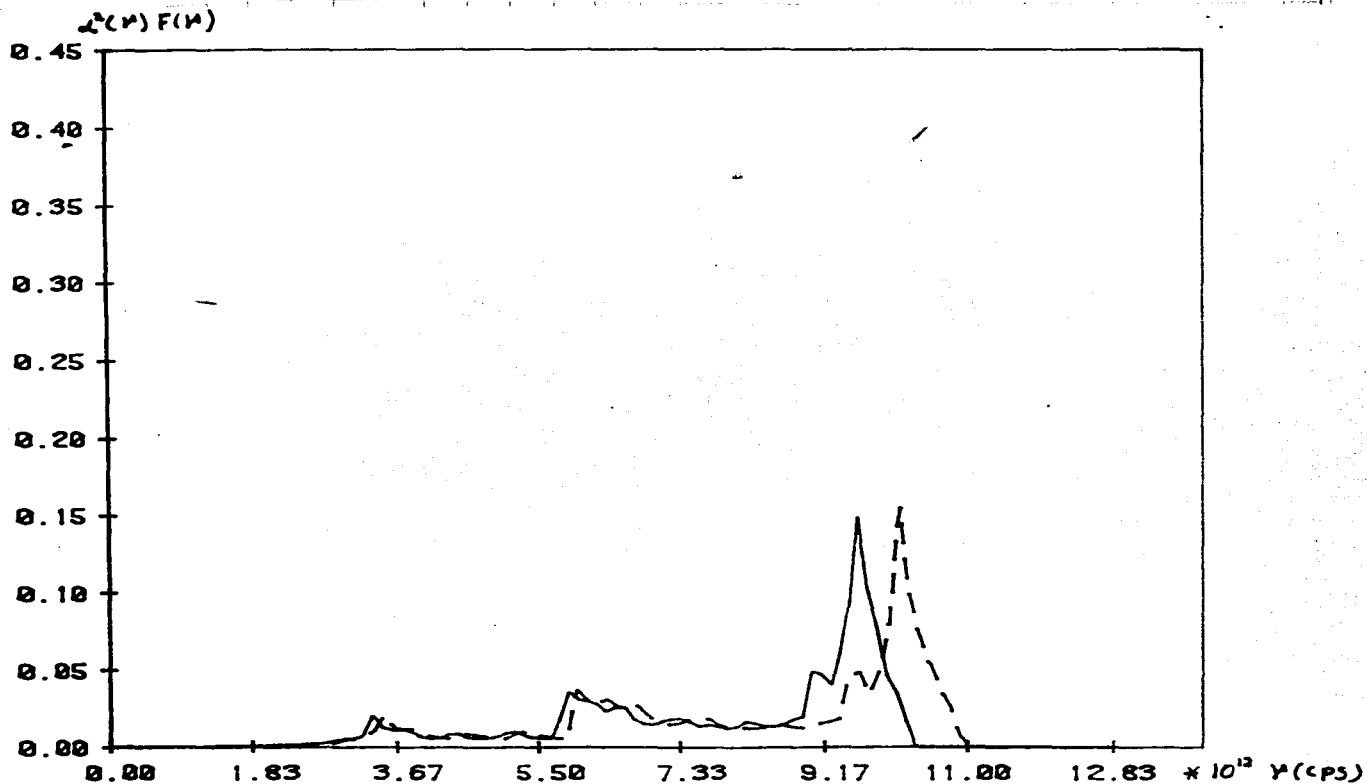




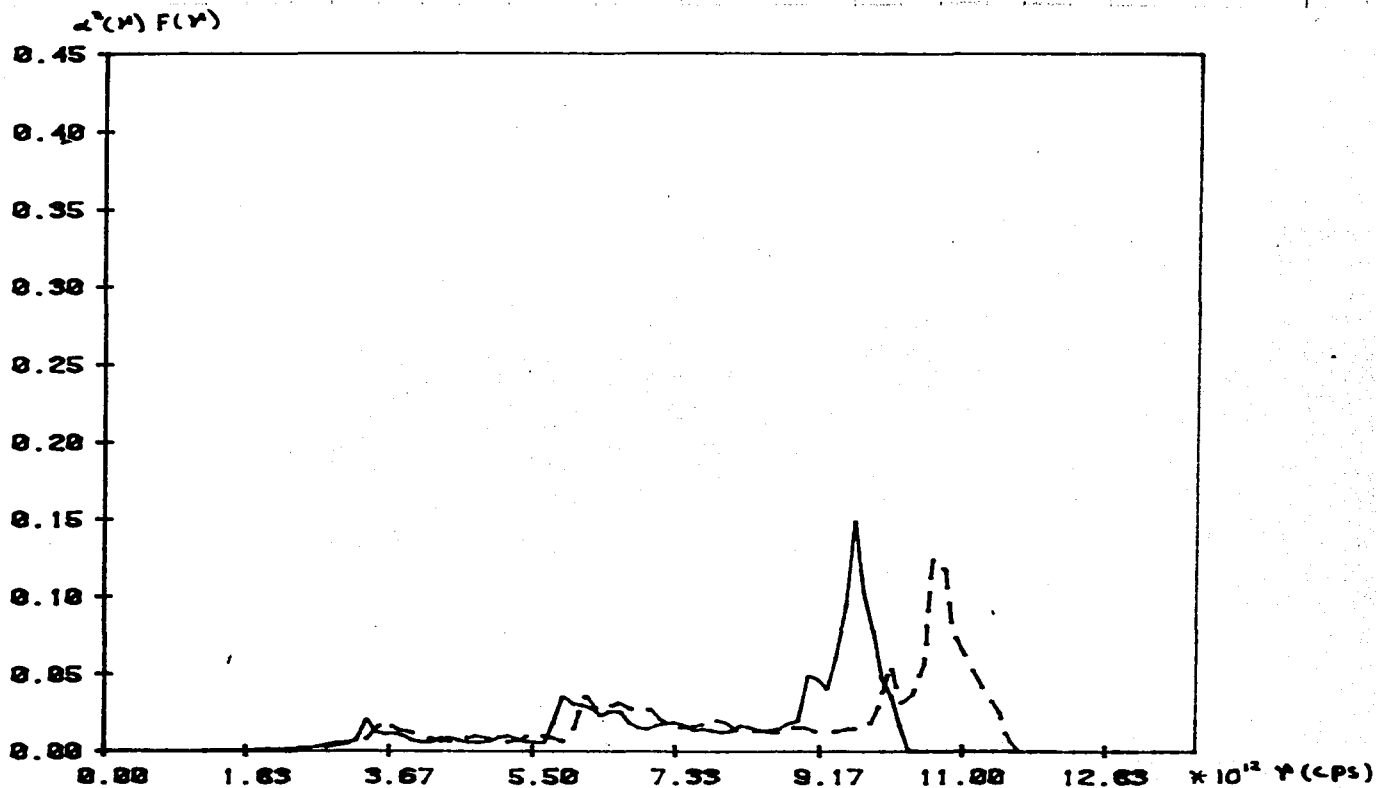
Gráfica 44.- Valores de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ de aluminio obtenidos con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Lindhard et al para $\text{Re}(\text{---})$ y $\text{Re}(\text{---})$.



Gráfica 45.- Valores de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ de aluminio obtenidos con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Lindhard et al para ρ_{ee} (—) y ρ_{ee} (- - -).

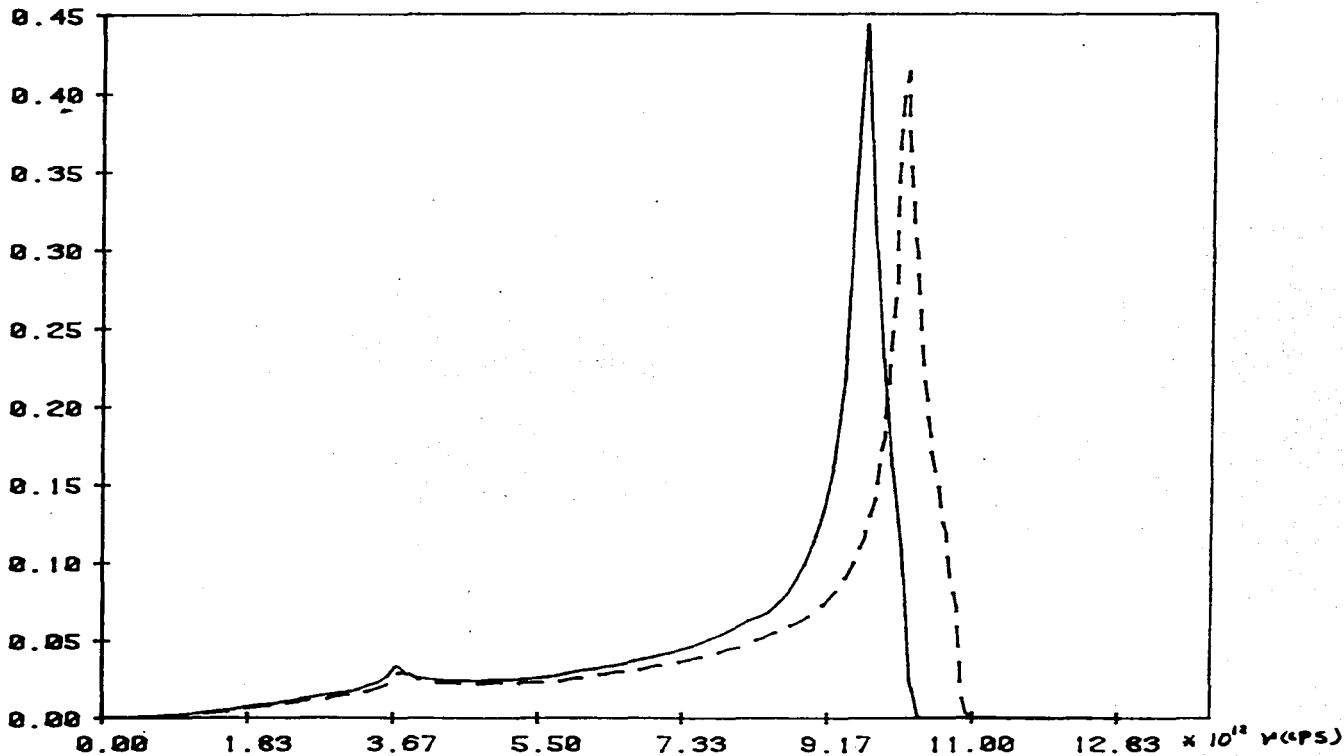


Gráfica 46.- Valores de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ de litio obtenidos con el pseudopotencial de Manninen y la función dieléctrica de Gunnarsson et al para $\text{res}(\text{---})$ y $\text{res}(\text{---})$.

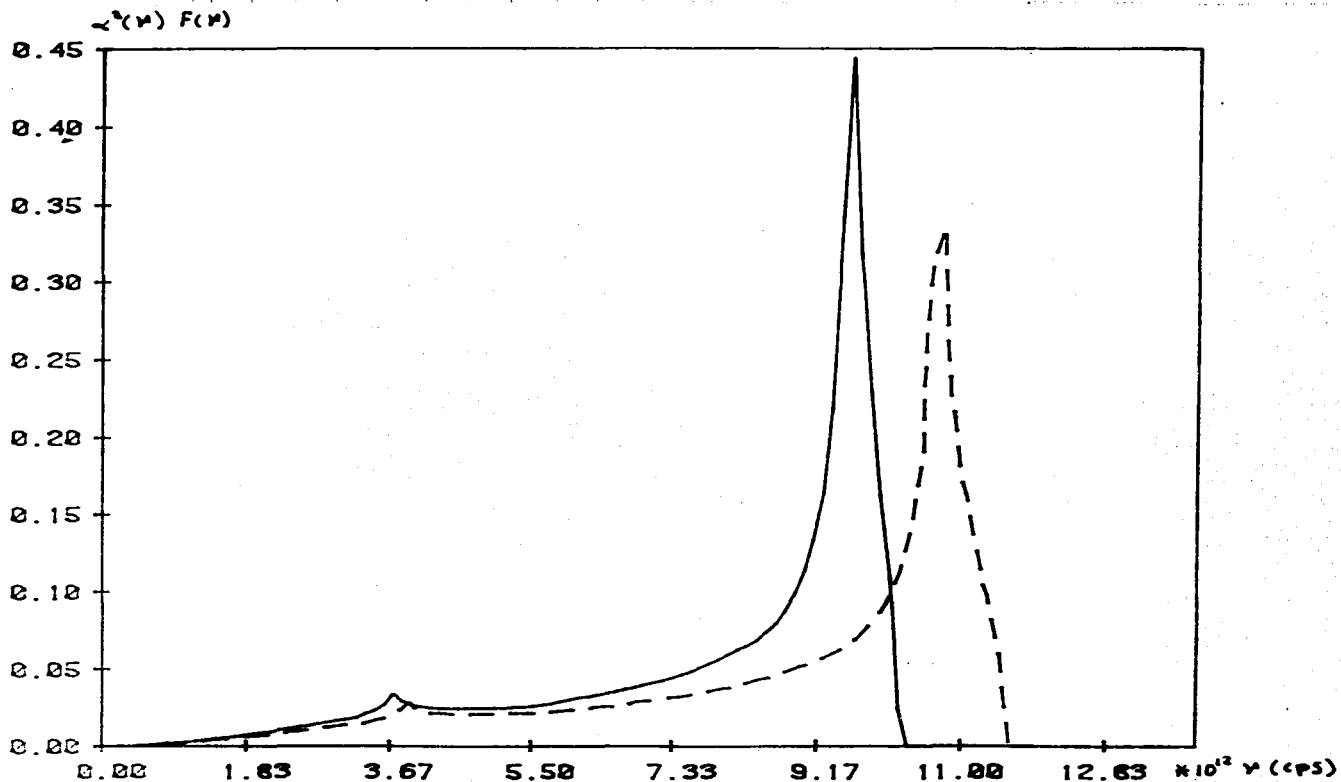


Gráfica 47.- Valores de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ de litio obtenidos con el pseudopotencial de Manninen y la función dieléctrica de Gunnarsson et al para $\text{Ree}(\text{---})$ y $\text{Ree}(\text{---})$.

$\alpha^2(\omega) F(\omega)$



Grafica 4B.- Valores de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ de litio obtenidos con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Lindhard et al para $\text{res}(\text{---})$ y $\text{res}(\text{---})$.



Gráfica 49.- Valores de la función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ de litio obtenidos con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Lindhard et al para $\text{Re}(\epsilon(\omega))$ (—) y $\text{Re}(\epsilon(\omega))$ (---).

5 c.- UNA EVALUACION DE T_c Y SU VARIACION CON LA PRESION.

Una manera formal de evaluar la temperatura de transición superconductor, T_c , conociendo $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ es a través de las ecuaciones de Eliashberg⁽³⁰⁾. Esto implica un proceso que consume mucho tiempo de cómputo, además de tener que realizar un programa complejo.

Sin embargo para materiales con una temperatura de transición superconductor, baja se tienen formas aproximadas para la obtención de T_c . Estas formas se obtienen a partir de las ecuaciones de Eliashberg. Una forma analítica simple con pocos parámetros, es la expresión de McMillan⁽³¹⁾. Esta ecuación debe usarse con cierta precaución, pues fue derivada para una forma muy específica del espectro fonónico. Los espectros deben tener una forma similar al espectro de Nb que tiene dos "picos" significativos uno más pronunciado que es debido a los modos normales longitudinales (ver figura 2) Este espectro del Nb⁽³²⁾ es típico para estructuras fcc y bcc. El espectro obtenido en la sección 5.a1, para aluminio difiere de espectro del Nb, pues la contribución de los modos longitudinales es menor. En el caso de litio es completamente diferente por la presencia de tres picos en su espectro.

La versión más usada de la fórmula de McMillan es:

$$kT_c = \langle \omega \rangle / 1.2 \exp(-1.04(1+\lambda) / (\lambda - \mu^*(1+.62\lambda))) \quad (93)$$

con

$$\langle \omega \rangle = 2A/\lambda \quad (94)$$

y

$$A = \int \alpha^2(\omega)F(\omega) d\omega \quad (95)$$

λ está dada por la expresión (88) y μ^* es

$$\mu^* = N(0)V_0 / (1 + N(0)V_0 \ln(E_F/w_0)) \quad (96)$$

donde

$$V_0 N(0) = a^2 \ln[(1+a^2)/a^2] \quad (97)$$

con $a^2 = k_0^2 / (4k_F^2)$, k_0 el parámetro de apantallamiento de Thomas-Fermi, E_F la energía de Fermi, $N(0) = 3n_0 / (2E_F)$ y ω_0 la frecuencia de corte que es igual a 5 veces la frecuencia fonónica máxima.

La expresión para V_0 es:

$$V_0 = 1/(4\pi) \int_{\text{sup. de Fermi}} V(q-q^*) d\Omega \quad ; \quad V(q-q^*) \doteq 4\pi / [\epsilon(q) \cdot (q-q^*)^2] \quad (98)$$

Otra expresión más reciente para encontrar T_c es la de Leavens (98), esta fórmula no hace referencia explícitamente a ninguna forma especial del espectro. También esta se obtiene a partir de las ecuaciones de Eliashberg y vale para bajas T_c , está dada por:

$$kT_c = 1.134 \omega_0 \exp[-(1 + \lambda + \bar{\lambda}(T_c)) / (\lambda - \mu^*)] \quad (99)$$

con

$$\bar{\lambda}(T_c) = 2 \int_0^{\omega_0} d\nu [\alpha^2(\nu) F(\nu) / \nu] - \ln[(\nu + \nu_0) / (\nu + kT_c / 1.134)] \quad (100)$$

y ν_0 es la frecuencia máxima de las curvas de dispersión fonónicas.

Se puede ver de las ecuaciones (99) y (100) que deben ser resueltas autoconsistentemente. Así se da un valor inicial para T_c , se calcula $\bar{\lambda}(T_c)$ y empleando su valor se vuelve a calcular T_c empleando la ecuación (99). El valor inicial que tomamos para T_c fué el valor dado por la expresión de McMillan.

La temperatura T_c obtenida para el litio con μ^* dada por la ecuación (96) resultó absurda (del orden de 10^{10} °K), por lo que se ensayo calcular T_c , a presión atmosférica, con valores de μ^* reportados por varios autores. Los resultados

se muestran en la tabla 8. El primer valor de esta tabla se obtuvo de la expresión empírica⁽⁹⁸⁾ reparametrizada

$$\mu^* = 0.04536 N(0) / [1 + N(0)]$$

con

$$N(0) = 3Z / (2E_F) \quad ; \quad E_F = 50.1 \text{ eV} / (r_s / a_0)^2$$

esta última expresión fué la que utilizamos para analizar el comportamiento de T_c con la presión para litio.

Las tablas 7 y 9 muestran el cambio de T_c con la presión, estas T_c fueron obtenidas con las fórmulas (93), (99) y (100). La T_c disminuye al aplicar más presión al material. Esto se podía esperar al observar el comportamiento de $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ en el cual se observa una disminución de la magnitud de la interacción electrón-fonón, que es de crucial importancia para la aparición del estado superconductor.

Las ecuaciones de McMillan y Leavens para T_c son muy sensibles al valor de μ^* en el caso de λ y T_c pequeñas.

También reportamos, por completez, los resultados de T_c obtenidos utilizando la fórmula de BCS (Bardeen, Cooper y Schrieffer⁽⁹⁹⁾):

$$k_B T_c = 1.136 \hbar \nu_m \exp(-1/N(0)V)$$

con

$$N(0)V = (\pi k_F a_0)^{-3} \int_0^{2k_F} dq / (\epsilon(q)) \quad (101)$$

además ν_m es la frecuencia fonónica máxima y $\epsilon(q)$ es la función dieléctrica. Para calcular el término $N(0)V$ ensayamos las funciones dieléctricas de Thomas-Fermi, Lindhard y la de Gunnarsson (ver ecuación (46)). Los valores de T_c para litio y aluminio obtenidos con BCS resultaron muy grandes para presión atmosférica y su comportamiento con la presión fué inverso a lo esperado, es decir, T_c creció con la presión.

Ajustamos los valores de $N(O)V$ obtenidos con las diferentes funciones dieléctricas, a presión atmosférica, para reproducir en aluminio $T_c = 1.194$ °K y en litio $T_c = 0.05$ °K; ésto, para observar el comportamiento de T_c con la presión, al usar la expresión de ECS. Esto se hizo reescalando $N(O)V$ obtenido de la expresión (101) para r_{∞} . El factor resultante, se usó para reescalar, también, los valores de $N(O)V$ obtenidos a otras presiones.

En aluminio se siguió comportando la T_c contraria a lo esperado. Para litio se observó una disminución de T_c con la presión, como puede verse en la tabla 10.

r_{∞}/r_0	T_c °K (M1)		T_c °K (M2)	
	McMillan	Leavens	McMillan	Leavens
$r_{\infty 0}=2.0641$	1.037	1.194	6.56×10^{-4}	0.0045
$r_{\infty 1}=2.0434$	0.594	0.659	9×10^{-7}	5.0×10^{-6}
$r_{\infty 2}=2.0228$	0.333	0.397	8×10^{-14}	4.0×10^{-8}
$r_{\infty 3}=2.0022$	0.183	0.213	2.6×10^{-28}	1.4×10^{-6}
$r_{\infty 4}=1.9815$	0.098	0.112	1.34×10^{-77}	1.6×10^{-8}
$r_{\infty 5}=1.9609$	0.050	0.060	7×10^{77}	2.0×10^{-11}

Tabla 7.- Valores de la temperatura de transición superconductor T_c de aluminio, obtenidas con las expresiones de McMillan (ec. 93) y Leavens (ec. 99), usando el pseudopotencial de Ashcroft con la función dieléctrica de Lindhard (M1) y el obtenido con el pseudopotencial sugerido por Manninen et al y la función dieléctrica de Lindhard, para diferentes presiones.

μ^*	T_c °K	T_c °K
0.01083 (40)	5×10^{-2}	4.89×10^{-2}
0.087 (40)	1.2×10^{-7}	6.93×10^{-7}
0.116 (47)	4.4×10^{-20}	2.49×10^{-14}
0.18 (80)	5.1×10^{13}	5.03×10^8

Tabla 8.- Valores para litio de la temperatura de transición superconductor T_c , obtenidas con las expresiones de McMillan y Leavens, usando el pseudopotencial de Ashcroft con la función dieléctrica de Lindhard y diferentes valores de μ^* reportados por varios autores, para presión atmosférica.

r_s/a_0	T_c °K (M1)	T_c °K (M1)	T_c °K (M2)	T_c °K (M2)
	McMillan	Leavens	McMillan	Leavens
$r_{s2}=3.236$	5×10^{-2}	4.89×10^{-2}	2.07×10^{-10}	4.31×10^{-10}
$r_{s2}=3.171$	3.19×10^{-2}	3.18×10^{-2}	8.42×10^{-10}	1.66×10^{-9}
$r_{s4}=3.107$	2.08×10^{-2}	2.11×10^{-2}	3.8×10^{-9}	7.14×10^{-9}

Tabla 9.- Valores de la temperatura de transición superconductor T_c de litio, obtenidas con las expresiones de McMillan (ec. 93) y Leavens (ec. 99), usando el pseudopotencial de Ashcroft con la función dieléctrica de Lindhard (M1) y el obtenido con el pseudopotencial sugerido por Manninen et al y la función dieléctrica de Lindhard (M2), para diferentes presiones.

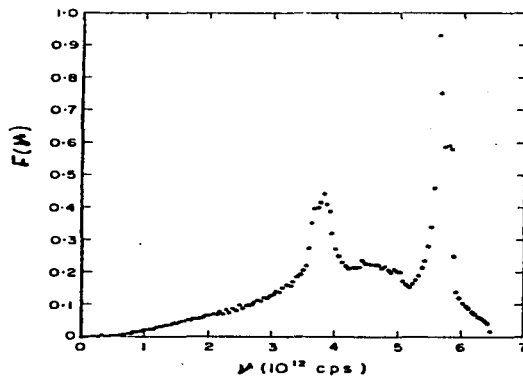


Figura 2.- Espectro de frecuencias del Nb.

El valor experimental reportado para T_c es de 1.196°K en el Handbook de física y química de 1974-1975 (referencia 40) mientras que el reportado en el Handbook de física y química de 1982-1983 (referencia 41) es de 1.75 ± 0.002 °K. En esta última referencia se reportan valores experimentales de T_c de aluminio cuando el material es sometido a presión, así para la presión de 0 Kbar T_c es de 1.98°K y para 62 Kbar el valor de T_c es 0.075°K (1Kbar = 10^8 New./m² = 0.987 Katm). Siendo el comportamiento de T_c con la presión predicho por el cálculo el adecuado, es decir a mayor presión menor T_c .

Para litio se reporta en la literatura⁽⁸⁰⁾ que su temperatura de transición superconductor es menor que 0.08 °K.

r_s	T_c (a)	$N(0)V$ (a)	T_c (b)	$N(0)V$ (b)	T_c (c)	$N(0)V$ (c)
$r_{s0}=3.236$	0.05	0.1074	0.05	0.1074	0.05	0.1074
$r_{s2}=3.171$	0.0496	0.10657	0.0478	0.1062	0.0479	0.1062
$r_{s4}=3.107$	0.0489	0.10573	0.0453	0.1049	0.0456	0.1050

Tabla 10.- Valores de la temperatura de transición superconductor para litio, obtenidas con la expresión de BCS⁽⁸⁰⁾ y factor $N(0)V$ reescalado, para las funciones dieléctricas de : (a) Thomas-Fermi, (b) Lindhard y (c) Gunnarson.

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES.

Se han considerado en este trabajo dos métodos para encontrar potenciales interiónicos, uno de ellos el que se basa en el teorema de Hellmann-Feynmann, da curvas de dispersión fonónicas que difieren mucho de los resultados experimentales. Esta diferencia aumenta a medida que tomamos un metal más pesado, para litio la frecuencia máxima es 40% mayor que la experimental y para aluminio la frecuencia máxima es hasta diez veces mayor que el valor experimental. Esto hace pensar en la validez, para metales pesados de la aproximación hecha en la ecuación (18) donde se toma la densidad electrónica como la suma de las densidades electrónicas desplazadas alrededor de las cargas externas.

El segundo método, que utiliza teoría de pseudopotenciales, da curvas de dispersión de fonones que se correspondieron bien con el experimento. Para el caso de aproximación armónica la frecuencia máxima tuvo un valor menor en un 13% que el resultado experimental, en aluminio, y mayor en un 13% para el litio (solo en la rama T_1 de litio en la dirección $(qq0)$ hubo una diferencia más grande, 20% mayor que el experimento). Comparando la frecuencia máxima obtenida con la aproximación armónica autoconsistente con el experimento, ésta sólo es un 10% menor que el resultado experimental en aluminio y un 15% mayor para el litio (en la rama T_1 , dirección $(qq0)$ de litio, la diferencia con el experimento es de 25%).

Cabe hacer notar que para obtener el potencial por medio de un pseudopotencial, se necesitó la transformada de Fourier de la densidad electrónica inducida en varios puntos del espacio q , ésto se hizo primero para un total de 100 puntos en q , con una densidad electrónica en el espacio real r , que tenía 1300 puntos calculados numéricamente y una forma asintótica de la densidad. Tomando cerca de 50 horas de tiempo de proceso (en una máquina Bourroghs 7800) el cálculo de la transformada. Debido al excesivo tiempo de máquina empleado, se probó calcular el potencial con menos puntos en q y menos puntos en r para calcular la transformada. Después de varios intentos se logró reducir el tiempo de proceso a aproximadamente 4 horas, sin perder precisión en los valores para el potencial interiónico.

Al ser sometido a presión el metal, los resultados para el potencial obtenidos con el modelo de Manninen y la función dieléctrica de Gunnarson se comportaron como se esperaba físicamente. También se obtuvo un comportamiento adecuado para las curvas de dispersión fonónicas de litio y aluminio.

El espectro de vibración obtenido para aluminio tiene la misma forma, tamaño de los picos y posición de estos que el obtenido de los datos experimentales⁽³⁰⁾, y difieren un poco de los resultados obtenidos por otros modelos^(42, 41).

Para litio tenemos el espectro de tres picos, característico de los metales alcalinos, aunque el segundo de los picos, que corresponde a la contribución de uno de los modos transversales, difieren un poco del espectro obtenido de los datos experimentales⁽⁴⁴⁾. La posición de los tres picos coincide con la reportada en el trabajo de la referencia 46.

El comportamiento de el espectro de vibración al someterlo a presión es el correcto, así al aumentar la presión, la frecuencia máxima aumenta, pero la "altura" de la gráfica del espectro disminuye, manteniendo, de esta manera, constante el número de frecuencias.

Los valores obtenidos para el calor específico difieren a lo más, en un 11% de los experimentales en aluminio y 8% en litio. Esta diferencia queda dentro del error experimental⁽⁴²⁾ que es de un 12%. Para aluminio, la diferencia con los valores experimentales crece sistemáticamente al bajar la temperatura. Esto quizá se deba a que las contribuciones anarmónicas se vuelven importantes a bajas temperaturas. Los resultados para temperaturas abajo de 80 °K para el litio no se pueden comparar pues el metal ya no conserva su estructura BCC debido a la transformación de tipo martensítica que sufre éste para esa temperatura.

Se propuso, para el calor específico a volumen constante, C_V , de aluminio, una relación cuadrática en p , ajustándose nuestros resultados a este tipo de variación hasta 200 Katm.

La función $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ de aluminio es similar en forma a la reportada por otros autores⁽³²⁾ aunque difiere un poco en magnitud. Mientras para el litio tanto su forma como su magnitud difieren apreciablemente de las reportadas en la literatura⁽³³⁾. Cabe mencionar que estos otros reportes de $\alpha^2F(\omega)$ no corresponden a cálculos de primeros principios.

Quando el metal es sometido a presión la función $\alpha^2F(\omega)$ muestra una disminución en el acoplamiento electrón-fonón que resulta en una reducción de la temperatura de transición superconductor, que es efectivamente lo que se obtiene, ya

sea usando la expresión para T_c dada por McMillan o la de Leavens. Este comportamiento es el mismo si se calcula la función $\alpha^2F(\omega)$ con el pseudopotencial de Manninen et al y la función dieléctrica de Gunnarsson et al, o si se utiliza el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Linhard. Los mejores resultados para la T_c se obtienen utilizando este último pseudopotencial en el cálculo de $\alpha^2F(\omega)$. Tanto la predicción de T_c de litio como la de aluminio se ajustan a los resultados experimentales.

Por último cabe señalar que los resultados obtenidos motivan el estudio de otros materiales con los mismos modelos, tratando de incluir un apantallamiento de los potenciales que mejore los resultados. Además parece claro que si uno quiere tener una temperatura de transición superconductora más alta, se debe tratar de disminuir la densidad electrónica del material, por ejemplo, sometiénolo a tensión.

APENDICE A

Para realizar la integral sobre q en la ecuación (79) se introdujo la matriz unidad

$$I = \lambda_{ij} \bar{\lambda}_{ij}^{-1}$$

Por lo que podemos escribir la componente α de \underline{u} como:

$$u_\alpha = \sum_p (\lambda_{ij})_{\alpha p} (\bar{\lambda}_{ij}^{-1})_{ps} u_s \quad (A1)$$

Utilizando

$$q \cdot \underline{u} = \sum_p q_\alpha u_\alpha \quad ; \quad q \cdot \lambda_{ij} \cdot q = \sum_p q_\alpha (\lambda_{ij})_{\alpha p} q_p$$

reescribimos la parte de la integral en q de (79) como

$$\int d^3q \exp[-1/2 \sum_p q_\alpha (\lambda_{ij})_{\alpha p} q_p - \sum_p q_\alpha (\lambda_{ij})_{\alpha p} (\lambda_{ij})_{ps} i u_s] \quad (A2)$$

donde se usó la igualdad (A1); sumando y restando el término $1/2 \sum_p i u_\alpha (\lambda_{ij})_{\alpha p} i u_p$ y reagrupando los argumentos de la integral en (A2) obtenemos:

$$\begin{aligned} & \int d^3q \exp[-\sum_p (1/2 (\bar{\lambda}_{ij}^{-1})_{ps} i u_s + q_\alpha / 2) (\lambda_{ij})_{\alpha p} (\sum_i (\lambda_{ij})_{pi} i u_i + q_p) \\ & \quad + 1/2 \sum_i i u_\alpha (\bar{\lambda}_{ij}^{-1})_{\alpha i} i u_i] \\ & = \exp[-\sum_i i u_\alpha / 2 (\bar{\lambda}_{ij}^{-1})_{\alpha i} i u_i] \int (\exp[\sum_p -y_\alpha / 2 (\lambda_{ij})_{\alpha p} q_p] d^3y) \quad (A3) \end{aligned}$$

donde

$$y_m = q_m + \int (\lambda_{11}^{-1})_{ms} i u_s,$$

$$dy_m = dq_m \quad ; \quad d^3y = dy_1 dy_2 dy_3$$

La integral sobre y_1 en la ecuación (A3), tiene la forma:

$$I = \int \exp \{ 1/2 [-y_1^2 (\lambda_{11})_{11} - y_1 C] \} dy_1$$

donde

$$C = y_2 [(\lambda_{11})_{12} + (\lambda_{11})_{21}] + y_3 [(\lambda_{11})_{13} + (\lambda_{11})_{31}]$$

Completando cuadrados en el argumento de la exponencial, obtenemos:

$$I = \exp \{ C^2 / (8D_{11}) \} \int \exp \{ -D_{11} / 2 (y_1 + C / (2D_{11}))^2 \} dy_1$$

tomando $\gamma = y_1 + C / (2D_{11})$

$$I = \exp \{ C^2 / (8D_{11}) \} \int_0^{\infty} \exp \{ -D_{11} \gamma^2 / 2 \} d\gamma$$

$$= \exp \{ C^2 / (8D_{11}) \} 2 \int_0^{\infty} \exp \{ -D_{11} \gamma^2 / 2 \} d\gamma$$

así

$$I = \exp(C^2 / (BD_{11})) \Gamma(1/2) / (D_{11}/2)^{1/2} = \exp(C^2 / (BD_{11})) (2\pi/D_{11})^{1/2} \quad (A4)$$

donde se usó

$$\int_0^{\infty} x^m \exp(-ax^n) dx = \Gamma((m+1)/n) / (na^{(m+1)/n})$$

Las integrales para y_2 y y_3 son similares, si se realizan tomando en cuenta que $(\lambda_{1j})_{22} = (\lambda_{1j})_{33}$ la expresión (A3) resulta

$$\begin{aligned} & \exp\left[\sum_{j=1}^3 -u_j/2 (\lambda_{1j}^{-1})_{jj} u_j \right] \int \exp\left(\sum_{j=1}^3 -y_j/2 (\lambda_{1j})_{jj} y_j \right) d^3y \\ & = (2\pi)^{3/2} \exp\left[\sum_{j=1}^3 -u_j/2 (\lambda_{1j}^{-1})_{jj} u_j \right] |\det \lambda_{1j}|^{-1/2} \quad (A5) \end{aligned}$$

Sustituyendo el resultado (A5) en la expresión (79) obtenemos finalmente

$$\begin{aligned} \langle v(\underline{R}_{11} + \underline{u}_1 - \underline{u}_2) \rangle & = [(2\pi)^3 \det(\lambda_{1j})]^{-1/2} \int d^3u v_{22}(\underline{R}_{11} + \underline{u}) \\ & \quad \times \exp(-1/2 \underline{u} \cdot (\lambda_{1j})^{-1} \underline{u}) \quad (A6) \end{aligned}$$

INTERACCION ELECTRON-FONON Y LA FUNCION $\alpha^2(w)F(w)$

Usando la idea de un pseudopotencial apantallado local, $w(x)$, el hamiltoniano que describe la dinámica de los electrones de conducción y los iones es:

$$H = \int d^3x: \psi^\dagger(x) [-\nabla^2 / (2m) + W(x)] \psi(x) + \sum_i P_i^2 / (2M) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq n} \tilde{V}(\underline{R}_i - \underline{R}_n) + \frac{1}{2} \int d^3x: d^{\dagger}(x) \psi^\dagger(x) e^2 / |\underline{x} - \underline{x}'|^2 \psi(x') \psi(x) \quad (B1)$$

donde ψ (ψ^\dagger) es el operador de campo de aniquilación (ó creación) de un electrón en \underline{x} ; \underline{R}_i y \underline{P}_i son las posiciones y momentos de los iones.

El primer término de H contiene la energía cinética de los electrones y su interacción con los iones, el segundo y tercer términos representan la energía cinética de los iones y la energía de interacción ion-ion, que puede tomarse aproximadamente como:

$$\tilde{V}(\underline{R}_i - \underline{R}_n) \approx (Ze)^2 / |\underline{R}_i - \underline{R}_n| \quad (B2)$$

el último término en H es la interacción entre los electrones de conducción. Hemos despreciado varias interacciones adicionales, tal como estructura fina, acoplamiento espin-orbita, etc..

El término W en el hamiltoniano es la energía potencial (o pseudopotencial) de un electrón en la posición \underline{x} y puede separarse en la suma de los pseudopotenciales electrón-ion individuales, centradas en cada ion, es decir:

$$W(\underline{x}) = \sum_i w(\underline{x}-R_i) \quad (B3)$$

ya que este potencial iónico efectivo apantallado representa una pequeña perturbación sobre los electrones de conducción, es útil expandir en ondas planas $\Psi(\underline{x})$:

$$\Psi(\underline{x}) = \sum_{\underline{k}\sigma} \vartheta_{\underline{k}}(\underline{r}) | \sigma \rangle C_{\underline{k}\sigma} \quad (B4)$$

donde $C_{\underline{k}\sigma}$ aniquila un electrón de espín σ en el estado $\vartheta_{\underline{k}}$. También se puede hacer lo mismo con su adjunta $\Psi^+(\underline{x})$.

La función de onda $\vartheta_{\underline{k}}(\underline{r})$ en la aproximación de onda plana puede escribirse como

$$\vartheta_{\underline{k}}(\underline{r}) = \Omega^{-1/2} \exp(i \underline{k} \cdot \underline{r}) u_{\underline{k}}(\underline{r}) \quad (B5)$$

donde Ω es el volumen del cristal, \underline{k} es el vector de onda, restringido por las condiciones de frontera y $u_{\underline{k}}(\underline{r})$ tiene la forma de Bloch

$$u_{\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}_m}^{(m)} a_{\underline{k}_m}(\underline{k}) \exp(i \underline{k}_m \cdot \underline{r}) \quad (B6)$$

donde \underline{k}_m son los m vectores de la red recíproca incluyendo el origen y las $a_{\underline{k}_m}$ son los coeficientes en la expansión.

Tomando del hamiltoniano (B1) la parte que corresponde a la interacción ion-electrón

$$\int d^3r \Psi^+(\underline{r}) U(\underline{r}) \Psi(\underline{r}) \quad (B7)$$

y usando la ecuación (B4) tenemos

$$\int d^3x: \psi^+(\underline{x}) W(\underline{x}) \psi(\underline{x}) = \Sigma \langle \theta_{k'} | W | \theta_k \rangle C_{k'}^\dagger C_k \quad (B8)$$

donde

$$\langle \theta_{k'} | W | \theta_k \rangle = \int d^3r \theta_{k'}^\dagger(\underline{x}) W(\underline{x}) \theta_k(\underline{x}) \quad (B9)$$

Con la ayuda de las ecuaciones (B4), (B5) y (B6) la expresión (B9) se reescribe así

$$\begin{aligned} \langle \theta_{k'} | W | \theta_k \rangle &= \Omega^{-1} \sum_{\underline{k}_1}^{(m)} \sum_{\underline{k}_2}^{(m)} a_{\underline{k}_1}^{\dagger}(\underline{k}') a_{\underline{k}_2}(k) \\ &\times \int d^3y \exp(-i(\underline{k}' + \underline{k}_1) \cdot \underline{r}) w(\underline{r} - \underline{R}_1) \exp(i(\underline{k} + \underline{k}_2) \cdot \underline{r}) \end{aligned} \quad (B10)$$

Si se hace la sustitución $\underline{y} = \underline{r} - \underline{R}_1$, la integral en (B10) toma la forma

$$\begin{aligned} &\exp(-i(\underline{k}' + \underline{k}_1 - \underline{k} - \underline{k}_2) \cdot \underline{R}_1) [1 - i(\underline{k}' + \underline{k}_1 - \underline{k} - \underline{k}_2) \cdot \underline{u}(1)] \\ &\times \int d^3y \exp(-i(\underline{k}' + \underline{k}_1) \cdot \underline{y}) w(\underline{y}) \exp(i(\underline{k} + \underline{k}_2) \cdot \underline{y}) \end{aligned} \quad (B11)$$

Para obtener (B11) se utiliza $\underline{R}_1 = \underline{R}_1^0 + \underline{u}(1)$ y se expandió $\exp(-i(\underline{k}' + \underline{k}_1 - \underline{k} - \underline{k}_2) \cdot \underline{u}(1))$ a primer orden en \underline{u} que son los desplazamientos de un ion, de su posición de equilibrio. El primer término de (B11) al ser sustituido en (B10) es independiente de los desplazamientos \underline{u} . El segundo término nos da la interacción electrón-fonón, la cual denotaremos por H_{e-p} .

Para escribir H_{e-p} en términos de los operadores fonónicos, usamos las ecuaciones siguientes:

$$u(1) = (NM)^{-1/2} \sum_{\substack{q, \lambda \\ \text{p.z.o.}}} \epsilon(q, \lambda) Q(q, \lambda) \exp(iq \cdot R_1^0) \quad (B12)$$

y

$$Q(q, \lambda) = \hbar / (2\omega_\lambda(q)) [a_{-q, \lambda}^\dagger + a_{q, \lambda}] \quad (B13)$$

donde $\epsilon(q, \lambda)$ son los vectores de polarización, $Q(k, \lambda)$ las coordenadas normales y a, a^\dagger son los operadores de aniquilación y creación.

Con la ayuda de (B12) y (B13) y usando la periodicidad de $\omega_\lambda(q)$ y $\epsilon(q, \lambda)$ el término H_{e-p} se reescribe así:

$$H_{e-p} = \sum_{\substack{k, \lambda \\ -\lambda}} g_{k, \lambda} \sum_{k'} C_{k, k'} [a_{k'-k, \lambda}^\dagger + a_{k'-k, \lambda}] \quad (B14)$$

donde $g_{k, \lambda}$ en la aproximación OPW

$$g_{k, \lambda} = -i[\hbar / (2MN\omega_\lambda(k'-k))]^{-1/2} \epsilon((k'-k), \lambda) \langle (k'-k) | w | k \rangle \quad (B15)$$

y

$$\langle k' | w | k \rangle = 1/\Omega_0 \int d^3y \exp(-ik' \cdot y) w(y) \exp(ik \cdot y)$$

donde Ω_0 es el volumen por ion, $g_{k, \lambda}$ es la función de acoplamiento electrón-fonón.

LA FUNCION $\alpha^2(w)F(w)$

La energía E_{kp} asociada con la partícula (electrón) de momento $\hbar p$ moviéndose en la red, acompañada de una nube de fonones, se definen como la diferencia de la energía entre un estado excitado de momento $\hbar p$ de un sistema de $N+1$ partículas y la energía del estado base de un sistema de N partículas.

Despreciando la interacción electrón-fonón la energía del estado base de un sistema de N electrones E_0^N es justamente la suma de las energías cinéticas ϵ_k de todas las partículas, sumando todos los estados ocupados con $f_{k\sigma}$ denotando el número de ocupación, i.e.,

$$\sum_{k\sigma} \epsilon_k f_{k\sigma} \quad (B16)$$

Si denotamos por $|NO\rangle$ el estado base de los electrones libres, podemos escribir la energía del estado base en teoría de perturbaciones a segundo orden como

$$E_0^N = \sum_{k\sigma} \epsilon_k f_{k\sigma} + \langle NO | H_{e-p} | NO \rangle + \sum_f \frac{\langle NO | H_{e-p} | f \rangle \langle f | H_{e-p} | NO \rangle}{E_0^N - E_f}$$

donde $|f\rangle$ es un conjunto completo de estados intermedios no perturbados de energía E_f . Ya que a temperatura cero no existen fonones, el operador de aniquilación (recordar expresión de H_{e-p}) actuando sobre $|NO\rangle$ aniquilará a este. En forma similar el operador de creación a^\dagger actuando sobre el estado conjugado $\langle NO|$ da cero.

Así, el segundo término en la expresión anterior da cero y

$$E_0^N = \sum_{k\sigma} \epsilon_k f_{k\sigma} + \frac{\sum \langle N0 | H_{e-p} | f \rangle \langle f | H_{e-p} | N0 \rangle}{E_0^N - E_p} \quad (B17)$$

Para conseguir una contribución diferente de cero del segundo término, $|f\rangle$ debe contener un fonón $-(k'-k)\lambda$, un electrón en el estado excitado $|k'\sigma\rangle$ arriba de la superficie de Fermi y un hoyo $|k\sigma\rangle$ dentro de la superficie de Fermi. Así, obtenemos

$$E_0^N = \sum_{k\sigma} \epsilon_k f_{k\sigma} + \sum_{k\lambda} |g_{k\lambda}|^2 f_{k\sigma} (1-f_{k'-\sigma}) / [\epsilon_k - \epsilon_{k'} - \hbar\omega(k'-k)] \quad (B18)$$

La energía E_p de la partícula (electrón) tiene la forma

$$E_p = E_p^{N+1} - E_0^N$$

El cálculo de E_p^{N+1} es directo, ya que simplemente tenemos que tomar en cuenta un electrón extra en el estado $|p\rangle$ cuando se hace la suma (B18), obtenemos

$$E_p^{N+1} - E_0^N = \epsilon_p + \sum_{k\lambda} |g_{k\lambda}|^2 (-f_k) / [\epsilon_k - \epsilon_p - \hbar\omega(p-k)] \\ + \sum_{k\lambda} |g_{k\lambda}|^2 (1-f_k) / [\epsilon_p - \epsilon_k - \hbar\omega(k-p)]$$

Reemplazando la suma por una integral en la expresión anterior,

$$\sum_k \rightarrow \Omega \int dS_k d\epsilon_k 1/[\hbar |v_k| (2\pi)^3],$$

obtenemos

$$\tilde{E}_p = \tilde{\epsilon}_p + \int_{\Omega} dS_k \Omega |g_{k\lambda}|^2 / [\hbar |v_k| (2\pi)^3] \int d\epsilon_k \\ \times [-f_k / [\tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_p - \hbar\omega(p-k)] - (1-f_k) / [\tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_p + \hbar\omega(p-k)]] \quad (B19)$$

donde se ha tomado

$$\tilde{\epsilon}_{k^*} = \epsilon_k - \mu \quad ; \quad \tilde{E}_{k^*} = E_{k^*} - \mu$$

donde μ el potencial químico y Ω el volumen del metal. Además la integral dS_k se extiende solamente sobre la superficie de Fermi, ya que en la suma de la expresión (B19), dominan los términos de $\tilde{\epsilon}_k$ pequeña (i.e. para k sobre la superficie de Fermi).

Por otro lado, como trabajamos para temperatura cero

$$f_k \quad \begin{cases} = 1 & \text{para } \tilde{\epsilon}_k < 0 \\ = 0 & \text{para } \tilde{\epsilon}_k > 0 \end{cases}$$

y ya que sólo contribuyen en forma importante los términos de $\tilde{\epsilon}$ pequeña, podemos tomar la integral en $d\tilde{\epsilon}_k$ en el intervalo $(-\infty, 0)$, obteniendo:

$$\tilde{E}_F = \tilde{\epsilon}_F + \Delta \tilde{E}_F(\tilde{\epsilon}_F)$$

con

$$\Delta \tilde{E}_F(\tilde{\epsilon}_F) = \frac{1}{\lambda} \int dS_k \Omega |C_k| |V_k| (2\pi)^{-3} |g_{kF\lambda}|^2 \int d\epsilon_k \times [1/(\tilde{\epsilon}_k + \tilde{\epsilon}_F + \hbar\omega_\lambda(p-k)) - 1/(\tilde{\epsilon}_k - \tilde{\epsilon}_F + \hbar\omega_\lambda(p-k))] \quad (B20)$$

que es el cambio de energía de la partícula debido a sus interacciones.

Expandiendo $\Delta \tilde{E}_F(\tilde{\epsilon}_F)$ en potencias de $\tilde{\epsilon}_F$, tenemos

$$\tilde{E}_F = \tilde{\epsilon}_F + \Delta \tilde{E}_F(0) + [(\partial / \partial \tilde{\epsilon}_F) \Delta \tilde{E}_F(\tilde{\epsilon}_F)] |_{\tilde{\epsilon}_F=0} \tilde{\epsilon}_F + \dots \quad (B21)$$

El término $\Delta \tilde{E}_F(0) = 0$, porque la cantidad en paréntesis cuadrados es cero para $\tilde{\epsilon}_F = 0$, por tanto, a primer orden tenemos

$$\tilde{E}_F = \tilde{\epsilon}_F - \lambda_F \tilde{\epsilon}_F \quad (B22)$$

con

$$\lambda_F = \sum_{\mathbf{k}} \int_{\Omega} dS_{\mathbf{k}} \frac{\Omega}{k^2} |g_{\mathbf{k}F_2}|^2 / (\hbar |V_{\mathbf{k}}| (2\pi)^3) \int_0^{\infty} d\epsilon_{\mathbf{k}} \times [(\partial / \partial \epsilon_F) [-1 / (\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} + \tilde{\epsilon}_F + \hbar \omega_{\mathbf{k}}(\mathbf{p}-\mathbf{k})) + 1 / (\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \tilde{\epsilon}_F + \hbar \omega_{\mathbf{k}}(\mathbf{p}-\mathbf{k}))]] |_{\tilde{\epsilon}_F=0} \quad (B23)$$

cambiando la diferenciación respecto a $\tilde{\epsilon}_F$ por una respecto a $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ e introduciendo un factor 1 de la forma

$$\int dw \delta(w - w_{\mathbf{k}}(\mathbf{p}-\mathbf{k})) = 1 \quad (B24)$$

tenemos

$$\lambda_F = 2 \int_0^{\infty} dw \alpha_F^2(w) F_F(w) / w \quad (B25)$$

donde

$$\alpha_F^2(w) F_F(w) = \sum_{\mathbf{k}} \int \frac{dS_{\mathbf{k}} \Omega}{k^2} \frac{|g_{\mathbf{k}F_2}|^2}{|V_{\mathbf{k}}| (2\pi)^3} \delta(w - w_{\mathbf{k}}(\mathbf{p}-\mathbf{k}))$$

Claramente λ_F mide cómo \tilde{E}_F difiere de $\tilde{\epsilon}_F$

$$\tilde{E}_p = (1 - \lambda_p) \tilde{\epsilon}_p \quad (\text{B27})$$

Para algunos materiales el valor de λ no es pequeño comparado con la unidad. En estos casos se sustituyen las $\tilde{\epsilon}$'s en el denominador de la ecuación (B23) por \tilde{E} 's (B27) y se obtiene

$$\tilde{E}_p = \tilde{\epsilon}_p - \lambda_p \tilde{E}_p \quad \text{en lugar de} \quad \tilde{\epsilon}_p - \lambda_p \tilde{\epsilon}_p$$

Despejando \tilde{E}_p obtenemos

$$\tilde{E}_p = \tilde{\epsilon}_p / (1 + \lambda_p) \quad (\text{B28})$$

Nótese que esta ecuación simplemente establece que la masa m del electrón cambia a una masa m_{p^*} con

$$m_{p^*}/m = 1 + \lambda_p \quad (\text{B29})$$

dándonos una idea más clara del papel y significado de λ .

Classification
Physics Abstracts
63.20

Ab initio calculation of the phonon dispersion curve for lithium

G. J. Vázquez (*) and L. F. Magaña

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 20-364, C.P. 01000, México, D. F. México

(Reçu le 22 janvier 1985, accepté sous forme définitive le 21 août 1985)

Résumé. — Nous avons réalisé un calcul *ab initio* pour le potentiel interionique du Li. A partir du potentiel calculé nous avons obtenu la courbe de dispersion des phonons en utilisant l'approximation harmonique self-consistante, et nous comparons les résultats avec l'expérience. Pour obtenir le potentiel interionique nous avons suivi une méthode basée sur le formalisme de la fonctionnelle de densité, qui est une extension de l'approche perturbative usuelle. Cette méthode a été appliquée auparavant seulement à l'hydrogène métallique. Les seuls paramètres nécessaires pour le calcul sont la charge du noyau et la densité électronique moyenne.

Abstract. — We have performed an *ab initio* calculation of the interionic potential of Li. From the calculated potential we have obtained the phonon dispersion curve using the self-consistent harmonic approximation and compared results with experiment. To obtain the interionic potential we have followed a method which is based on the density functional formalism and is an extension of the usual perturbative approach. This method had been applied previously only to metallic hydrogen. The only input parameters required to calculate the interionic potentials are the charge of the nucleus in the metal and the average electron density.

1. Introduction.

The knowledge of the interionic potential for solids is a very important ingredient for the investigation of their properties. Several methods have been used to find the interionic potential of metals [1-10]. Some of them are based on the use of empirical Morse or Lennard-Jones potentials. These potentials show no Friedel oscillations at all and decay very rapidly. Another often used approach for finding the interionic potential is by pseudopotentials. For this case the parameters used to define the pseudopotential are usually determined by fitting some electronic properties, predicted with the pseudopotential, to experimental information such as electrical resistivity of the liquid metal, the shape of the Fermi surface or spectroscopic data. The pseudopotentials may also be found from first principles. They show the presence of Friedel oscillations and may be local, non-local or energy dependent.

It is clear at present that a pseudopotential determined in an empirical way cannot always be regarded as weak [11], so that its use in getting the interionic potential is not justified.

On the other hand, the interionic potential can be constructed from first principles using the pseudopotential theory [7, 8, 9] for simple metals. This has been done using a non-linear response calculation of the induced charge density around an ion in an electron gas. A pseudopotential is chosen to reproduce the induced charge density in linear response, except in a region close to the ion. In this region a modelling of the induced charge density has to be done. This modelling is not unique. The non-linear effects are partly included in the pseudopotential in this way.

In this work we have followed the method which Magaña *et al.* applied to metallic hydrogen [1] to obtain the interionic potential.

This method is based on the Density Functional Formalism [13, 14] for calculating the density around an ion in an electron gas. The interionic potential is given in terms of the density and the direct interaction between two ions. There are no adjustable parameters, and no modelling of the density in the region close to the ion is needed.

From the resulting potential the phonons are obtained using the Self-Consistent Harmonic Approximation [15].

In section 2 we describe briefly the method for constructing the pair potential from the induced charge

(*) UNAM-PSPA Scholarship holder.

density around an ion in an electron gas. In section 3 we present the main results of the Hohenberg, Kohn and Sham Formalism or Density Functional Formalism for obtaining the induced charge densities. Section 4 is used to present the set of equations to be solved to obtain the phonon dispersion curve by the Self-Consistent Harmonic Approximation. Results and discussion are given in section 5.

2. The interatomic potential

We have followed the method of Magaña *et al.* which is an extension of the usual perturbative approach for calculating interatomic potentials in simple metals and is based on the Density Functional Formalism and which we explain briefly. For more details the reader may see references [1, 12].

We start with an interacting and electrically neutral electron gas, represented by a Hamiltonian H and an average electronic density n_0 . Two static charges of magnitude Z are added to this system and to preserve charge neutrality, $2Z$ electrons are also added. One of the static charges is located at the origin and the other at \mathbf{R} . The average electron density is practically unchanged by the inclusion of the $2Z$ electrons. The new total Hamiltonian for the electron gas H_T is the sum $H + H'$, where

$$H^1 = - \int d^3r \psi^\dagger(r) \left[\frac{Z}{|\mathbf{r}|} + \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \psi(r) \quad (1)$$

and a sum over electron spin is implied and $\psi(r)$ and $\psi^\dagger(r)$ are field operators.

We are using atomic units, $e = \hbar = m = 1$, where e and m are the electron charge and mass, \hbar is Planck's constant divided by 2π .

The total energy change including the direct interaction Z^2/R between the external static charges and the differences between the ground state energies of the electrons described by H_T and H respectively can be written as

$$\Delta E_T = \frac{Z^2}{R} - Z \int_0^1 d\lambda \int d^3r \rho_\lambda(r) \left[\frac{1}{|\mathbf{r}|} + \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \right] \quad (2)$$

where

$$\rho_\lambda(r) = \langle \Psi(\lambda) | \psi^\dagger(r) \psi(r) | \Psi(\lambda) \rangle \quad (3)$$

and $|\Psi(\lambda)\rangle$ is the state vector for the ground state of the Hamiltonian $H(\lambda) = H + \lambda H'$, i.e.

$$H(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle = E_0(\lambda) |\Psi(\lambda)\rangle \quad (4)$$

and λ is such that $0 \leq \lambda \leq 1$.

The pair potential, $V(\mathbf{R})$, is given by the structure dependent part of ΔE_T .

We need to calculate the electron density, $\rho_\lambda(r)$, for each value of λ between zero and one.

Because of the numerical difficulty of performing the two centres calculation for each \mathbf{R} and guided by the usual method, it is assumed that $\rho_\lambda(r)$ can be reasonably approximated by

$$\rho_\lambda(r) \cong \Delta n_\lambda(r) + \Delta n_\lambda(r - \mathbf{R}) + n_0 \quad (5)$$

where $\Delta n_\lambda(r)$ is the displaced electron density around the charge at the origin and $\Delta n_\lambda(r - \mathbf{R})$ is the displaced electron density around the charge at \mathbf{R} , n_0 is the unperturbed electron density.

Using equation (5) in equation (2), neglecting additive constants and terms which are \mathbf{R} independent and using spherical symmetry, we get for the pair potential

$$V(\mathbf{R}) = \frac{Z^2}{R} - 2Z \int_0^1 d\lambda [F_1(\lambda, R) + F_2(\lambda, R)] \quad (6)$$

where

$$F_1(\lambda, R) \equiv \int_0^R \frac{4\pi r^2 \Delta n_\lambda(r)}{R} dr \quad (7)$$

and

$$F_2(\lambda, R) \equiv \int_R^\infty 4\pi r \Delta n_\lambda(r) dr. \quad (8)$$

Equation (6) is the form for the pair potential we use. We have to calculate $\Delta n_\lambda(r)$ in order to get $F_1(\lambda, R)$ and $F_2(\lambda, R)$. For this we use the Density Functional Formalism of Hohenberg, Kohn and Sham [13, 14].

This formalism considers the problem of obtaining, for the ground state, the density and the energy of an electron gas under the influence of an external static potential.

3. Electronic densities from non-linear screening

The central result of the Hohenberg-Kohn-Sham formalism [13, 14] states that there exists a one-body local potential $V_{eff}(r)$ which, through the one-body Schrödinger equation given by

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r), \quad (9)$$

generates the set of wave functions $\psi_i(r)$ and the exact ground state density of the system through the independent particle density expression :

$$n(r) = \sum_{\epsilon_i < \epsilon_f} |\psi_i(r)|^2 \quad (10)$$

where the sum extends up to the Fermi energy.

The effective potential is given by

$$V_{eff}(r) = -\Phi(r) + \frac{\delta E_{sc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (11)$$

where $\Phi(r)$ is the total electrostatic potential of the

system, and $E_{xc}[n(r)]$ is the exchange-correlation energy of the system.

When we omit gradient corrections, we can write

$$\frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{d}{dn} [n(r) \epsilon_{xc}(n(r))] \quad (12)$$

where $\epsilon_{xc}(n(r))$ is the exchange-correlation energy per particle in a homogeneous electron gas of density n .

Using spherical symmetry, we write the equations to be solved for our case

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{eff}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - \epsilon_k \right) r R_{lk}(r) = 0, \quad (13)$$

where $R_{lk}(r)$ is a solution to the radial Schrödinger equation of energy $\epsilon_k = \frac{1}{2} k^2$.

Notice that the potential of the impurity in the electron gas is contained in $\Phi(r)$ and that, in the absence of the impurity, $R_{lk}(r)$ is proportional to the spherical Bessel function of the first kind, $J_l(kr)$.

From equation (10) we can obtain the electron displaced density around an ion in the electron gas:

$$\Delta n(r) = \sum_{\ell, \ell'} |\psi_{\ell}(r)|^2 - n_0 \quad (14)$$

or

$$\Delta n(r) = \frac{1}{\pi^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \int_0^{k_F} dk k^2 \times [|R_{\ell k}(r)|^2 - |J_{\ell}(kr)|^2] + 2 \sum_{\ell} |\psi_{\ell}(r)|^2 \quad (15)$$

where $\psi_{\ell}(r)$ refers to the bound state wave functions.

For the exchange-correlation contribution to the effective potential, equation (12), we use the expression given by Hedin and Lundqvist [16], in atomic units:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} - 0.02909 \times \left[\frac{21}{r_s} + 0.02734 \ln \left(1 + \frac{21}{r_s} \right) \right] \quad (16)$$

where $\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n_0}$.

The electrostatic potential obeys Poisson's equation

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi D(r) \quad (17)$$

where

$$D(r) = Z\delta(r) + n_0 - n(r) \quad (18)$$

or

$$D(r) = Z\delta(r) - \Delta n(r). \quad (19)$$

In order to have $V_{eff}(r)$ vanishing at large r , the

exchange-correlation part is recasted to:

$$V_{xc}(r) \rightarrow V_{xc}[n(r)] - V_{xc}(n_0). \quad (20)$$

We solved equations (13), (15), (16), (19) and (20) self-consistently. We carried out the calculation of the density following the method of Manninen *et al.* [17] to achieve automatic self-consistency. Notice that the calculation has to be done for each value of λ , using $Z = \lambda Z_0$, where Z_0 is the charge of the nucleus of the ion in the metal.

Once we had obtained the densities for the set of values of λ for the metal we used equations (6) to obtain the interionic potential. From this potential we obtained the phonon dispersion curve using the Self-Consistent Harmonic Approximation.

4. The phonons.

We followed the work of Boccara and Sarma [18] with the extensions given by Gillis *et al.* [19] and Cowley and Shukla [20].

This scheme contrasts with that of Born and Von Karman [21, 22] by making no initial hypothesis of smallness for the amplitude of atomic vibrations and hence no truncated Taylor series expansion of the interatomic potential energy.

A trial Harmonic Hamiltonian of the form

$$H_h = \sum_l \left(-\frac{1}{2M} \nabla_l^2 \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \Phi_{ij} \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)$$

is adopted, where \mathbf{u}_i are the dynamical displacement variables and the Φ_{ij} are determined by minimizing the free energy of the crystal and result given as a thermal average of the second derivatives of the ion pair potential.

The resulting set of self-consistent equations to solve in order to obtain the phonon dispersion curve is

$$\omega_l^2(\mathbf{k}) \epsilon_l^{\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \epsilon_l^{\beta}(\mathbf{k}) \quad (21)$$

where $\epsilon_l^{\alpha}(\mathbf{k})$ is the component of the polarization vector $\epsilon_{\alpha}(\mathbf{k})$ and the dynamical matrix is:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M} \sum_T (1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_T)) \langle \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_T) \rangle \quad (22)$$

with

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_T) \rangle = \frac{1}{(8\pi^3 \det \lambda_l)^{1/2}} \times \int d^3\mathbf{u} \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} u_{\mu} (\lambda_{\mu}^{-1})_{\mu\nu} u_{\nu}\right) \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_T + \mathbf{u}_T) \quad (23)$$

where M is the ion mass, \mathbf{u}_i is the vector describing the displacement of atom l from its equilibrium position

\mathbf{R}_i and $\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i)$ is the tensor derivative of the interatomic potential evaluated at $\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i$.

Finally

$$(\lambda_i)_{\alpha\beta} = \frac{1}{MN} \sum_{\mathbf{k}} (1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)) \varepsilon_{\alpha}^*(\mathbf{k}) \varepsilon_{\beta}^*(\mathbf{k}) \times \\ \times \coth\left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_{\lambda}(\mathbf{k}) / \omega_{\lambda}(\mathbf{k})\right) \quad (24)$$

where N is the number of ions. The sum is over the first Brillouin zone, β is $1/k_B T$, k_B being the Boltzmann constant.

Notice that $\langle \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i) \rangle$ which plays the same role as the $\Phi_{\alpha\beta}$ in the Harmonic Approximation is the tensor derivative of the potential averaged over the phonon states generated by the potential.

To solve the set of self-consistent equations (21), (22), (23) and (24) and get the phonon dispersion curve we start with the frequencies generated by the Harmonic Approximation as the first trial. Then the convergence procedure is followed.

5. Results and discussion.

We have applied the method to lithium.

First, we obtained the densities fully self-consistently. The calculation of the densities were performed solving the Schrödinger equation in steps of $0.01 a_0$, where a_0 is the Bohr radius up to $R = 0.5 a_0$. For $0.5 a_0 \leq R \leq 2.5 a_0$, it was solved in steps of $0.02 a_0$ and in steps of $0.04 a_0$ up to $22.5 a_0$, where the phase shifts were evaluated.

The sums over l in equation (15) were terminated at $l_{\max} = 4$. The values of the phase shifts for $\lambda = 1$ are given in table 1. The density is shown in figure 1 for $\lambda = 1$ too.

The step size in λ for performing the integral of equation (6) was $0.25/3$.

Once we obtain the densities for the set of values of λ , we calculate the interionic potential using equation (6).

The interionic potential is shown in figure 2. After getting the potential we find the first and second derivatives as functions of R and use these derivatives to start the self-consistent calculation of the phonons.

The phonon dispersion curve is shown in figure 3, where comparison with experimental results [30] is made. It is possible to see that predicted phonons have

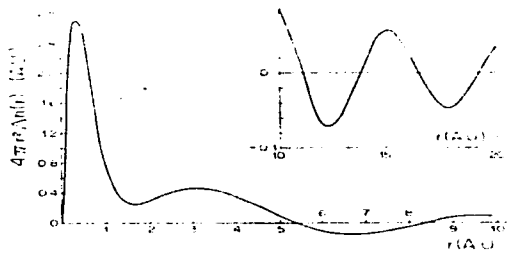


Fig. 1. — Displaced electron density around a lithium ion.

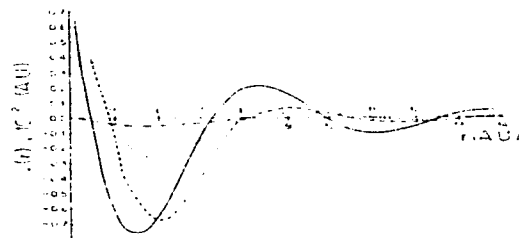


Fig. 2. — Calculated interionic potential for lithium in this work: —: From reference [23] - -: From reference [24] ····: From reference [8].

the same overall shape as experimental results. The maximum frequency predicted is about 40% bigger than the experimental one. The maximum frequency obtained with Harmonic Approximation was about 55% that the corresponding experimental value.

The calculation of the phonons included 17 neighbouring shells. The frequencies were converged with respect to the number of shells to within one percent except for the Kohn anomalies. The temperature was taken with three different values: 0 K, 10 K and 300 K without any significant differences in the phonon dispersion curve.

Because of the nature of integration of equation (6) it is clear that the method is most easily applied to nuclei of small charges. We had to obtain the density numerically eleven times according of the step size in λ . But in this method we do not have any adjustable parameter for the interionic potential so that it is a very pure *ab initio* calculation. There is no ambiguity in the procedure for obtaining the potential. This is

Table 1. — Values of the phase shifts, n_l , for the metal we studied. The Friedel Sum Rule, FSR, resulting from the calculation and the value of r_s are also given.

$r_s = 3.236 a_0$:	$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$
FSR = 2.9962	
$n_0 = 3.2161$	
$n_1 = 0.4867$	
$n_2 = 0.0102$	
$n_3 = 0.0026$	
$n_4 = 0.0003$	

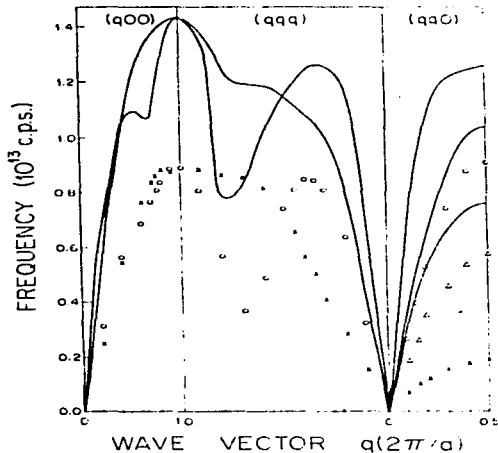


Fig. 3 — Calculated phonon dispersion curve for lithium
 —: Experimental phonon dispersion curve for lithium
 x, Δ, O

why we think the resulting potential should be close to the real one. The only input parameters we need to perform the calculation of the interionic potential are the nuclear charge and the average electronic density. To get the phonons we need the type of structure of the metal.

On the other hand, superposing the two displaced charge densities, at the origin and at \mathbf{R} (Eq. (5)), is a major approximation but is common to the usual perturbation theory approach. It is clear that there was no guarantee that the method could work for metals with ions heavier than hydrogen ion, but it works reasonably well even with the assumption of

locality, and lithium is a material that presents the problem of being extremely non-local [8].

There have been other calculations of phonons for lithium (see, for example, Refs. [8] and [25]). They have been performed within the pseudopotential approach which has been discussed in the first part of this work. The calculations of phonons for lithium in references [8] and [25] were made using the Harmonic Approximation and show a difference of about 10%, with respect to the experimental results. In these references the pseudopotentials were chosen in order to fit a previously calculated non-linear response electron density around an ion embedded in an electron gas, except for a region close to the ion.

In figure 2 we show the interionic potential for lithium from reference [8] and from other calculations including ours. The authors of reference [25] did not give the interionic potential for lithium.

All the interionic potentials shown in figure 2, except ours, were obtained using pseudopotential theory. The authors of reference [23] reported force constants which are 2 or 3 times larger than experimental ones. They did not report phonon dispersion curves and they made the calculation using an empirical pseudopotential proposed by Heine-Abarenkov-Animalu [26, 27], which had been evaluated by Animalu [27] by fitting the shape of the Fermi surface. The same authors calculated again the force constants for lithium [28] using an Ashcroft pseudopotential [29] and this time they obtained a good agreement with the experimental results but they did not report phonons for lithium. The calculation in reference [24] was performed in an attempt by Torrens and Gerl to reproduce the interionic potential for lithium reported in reference [23] by taking the Fourier transform of screened Heine-Abarenkov-Animalu ion form factors. No force constants nor phonons were reported.

Finally we strongly feel that the method we have followed could be improved by taking a more realistic interionic charge density instead of equation (5). This could be done, perhaps, by finding the charge for two centres of force. The method would not have any adjustable parameter yet and should give an interionic potential very close to the real one.

References

- [1] MAGAÑA, L. F., WHITMORE, M. D. and CARROTE, J. P., *Can. J. Phys.* **60** (1982) 424.
- [2] JOHNSON, R. A., *J. Phys. F* **3** (1973) 295.
- [3] POMUK, H. O. and HALICIOĞLU, T., *Phys. Status Solidi A* **37** (1976) 694.
- [4] LEE, J. K., BARKER, J. A., ABRAHAM, F. F., *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 3166.
- [5] BLASKES, M. I. and MELIUS, C. F., *Phys. Rev. B* **20** (1979) 3197.
- [6] CARLSSON, A. E., KLIN, M. L. and ENKENKICH, H., *Philos. Mag.* **A 41** (1980) 241.
- [7] RASOUL, M. and TAYLOR, R., *Phys. Rev. B* **11** (1975) 2717.
- [8] DAGENS, L., RASOUL, M. and TAYLOR, R., *Phys. Rev. B* **11** (1975) 2726.
- [9] MANNINEN, M., JENA, P., NIEMINEN, R. M., LEL, J. K., *Phys. Rev. B* **24** (1981) 7057.
- [10] HARRISON, W. A., WILLS, J. M., *Phys. Rev. B* **25** (1982) 5007.
- [11] GUPTA, A. K., JENA, P. and SINGWI, K. S., *Phys. Rev. B* **18** (1978) 2712.
- [12] MAGAÑA, L. F., *Phys. Lett.* **80A** (1980) 193.

- [13] HOHENBERG, H. and KOHN, W., *Phys. Rev.* **136** (1964) B964.
- [14] KOHN, W. and SHAM, L. J., *Phys. Rev.* **140A** (1965) 1133.
- [15] SHUKLA, R. C., *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 4178.
- [16] HEDING, L., LUNDQVIST, B. I., *J. Phys. C* **4** (1971) 2064.
- [17] MANNINEN, M., NIEMINEN, R., HAUTOJARVI, P., ARPONEN, J., *Phys. Rev.* **12** (1975) 4012.
- [18] BOCCARA, N. and SARMA, G., *Physics* **1** (1965) 219.
- [19] GILLIS, N. S., WERTHAMER, N. R. and KOCHLER, T. R., *Phys. Rev.* **3** (1968) 951.
- [20] COWLEY, E. R. and SHUKLA, R. C., *Phys. Rev. B* **4** (1974) 1261.
- [21] BORN, M., VON KARMAN, T., *Phys. Z.* **13** (1912) 297.
- [22] BORN, M., VON KARMAN, T., *Phys. Z.* **14** (1913) 15.
- [23] SHYU, W. M., GASPARI, G. D., *Phys. Rev.* **163** (1967) 667.
- [24] TORRENS, I. M., *Interatomic Potentials* (Academic Press, New York) 1972, p. 119.
- [25] PERDEW, J. P. and VOSKO, S. H., *J. Phys. F* **6** (1976) 1421.
- [26] HEINI, V. and ABARENKOV, I., *Philos. Mag.* **9** (1964) 451.
- [27] ANIMALU, A. O. E., *Proc. R. Soc. A* **294** (1966) 376.
- [28] SHYU, W. M. and GASPARI, G. D., *Phys. Rev.* **170** (1968) 687.
- [29] ASCHROFT, N. W., *Phys. Lett.* **23** (1966) 48.
- [30] SMITH, H. G., DOLLING, G., NICKLOW, R. M., VUJAYAKAGHAVAN, P. R. and WILKINSON, M. K., *Neutron Inelastic Scattering* (International Atomic Energy Authority, Vienna) 1968, vol. 1, p. 149.

REFERENCIAS

- [1] Magaña, L.F., Whitmore, M.D. y Carbotte, J.F., (1982) Can. J. Phys. 60, 424.
- [2] Johnson, R.A., (1973) J. Phys. F 3, 295.
- [3] Pomuk, H.O., y Halicioğlu, I., (1975) Phys. Status Solidi A 37, 694.
- [4] Lee, J.K., Barker, J.A., Abraham, F.F., (1973) J. Chem. Phys. 59, 3166.
- [5] Blaskes, M.I. y Melbuis, C.F., (1979) Phys. Rev. B 20, 3197.
- [6] Carlsson, A.E., Klein, M.L. y Enrenreich, H., (1980) Philos. Mag. A 41, 241.
- [7] Rasolt, M. y Taylor, R., (1975) Phys. Rev. B 11, 2717.
- [8] Dagens, L., Rasolt, M. y Taylor, R., (1975) Phys. Rev. B 11, 2726.
- [9] Manninen, M., Jena, P., Nieminen, R.M. y Lee, J.K. (1981) Phys. Rev. B 24, 7057.
- [10] Harrison, W.A., Willis, J.M. (1982) Phys. Rev. B 25, 5007.
- [11] Morse P.M., (1929) Phys. Rev. 34, 57.
- [12] Lennard-Jones, J.E. (1924) Proc. Roy. Soc. A106, 463.
- [13] Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects, editado por Gehlen, P.C. (Plenum, New York 1972).
- [14] Gupta, A.K., Jena, P. y Singwi, K.S. (1978) Phys. Rev. B 18, 2712.
- [15] Quantum Theory of Many Particles Systems, Fetter, A.L., Walecka, J.D., Mc Graw-Hill Book Company (1971).
- [16] Vázquez, G.J. y Magaña, L.F. (1985) J. Physique 46, 2197.
- [17] Hohenberg, H. y Kohn, W. (1964) Phys. Rev. 136, B964.
- [18] Kohn, W. y Sham, L.J. (1965) Phys. Rev. 140A, 1133.
- [19] Gunnarsson, O. y Lundqvist, B.I. (1976) Phys. Rev. B 13, 4274.

- [20] Manninen, H., Nieminen, R. y Hautojarvi, P. (1975), Phys. Rev. B 12, 4012.
- [21] Piessens, R. y Branders, H. (1975) J. Comp. Appl. Math. 1, 153.
- [22] Lindhard, J. (1959) P. Danske Vidensk. Selsk., Mat.-Fys. Meddr. 28, no. 6
- [23] Singwi, K.S., Sjölander, A., Tosi, H.P. y Land, R.K. (1970) Phys. Rev. B 1, 1044.
- [24] Taylor, R. (1978) J. Phys. F: Metal Phys. 8, 1899.
- [25] Hedin, L. y Lundqvist, B.I. (1971) J. Phys. C: Sol. St. Phys. 4, 2064.
- [26] Born, M. y von Kármán, T. (1912) Physik. Z. 13, 297; (1913) 14, 15.
- [27] Cowley, E.R. y Shukla, R.C. (1974) Phys. Rev. B 9, 1261.
- [28] Theoretical solid state physics Jones, W. y March, N. Wiley-Interscience Vol. 1 (1973).
- [29] Shukla, R.C. (1966) J. Chem. Phys. 45, 4178.
- [30] Stedman, R. y Nilsson, G. (1966) Phys. Rev. 145, 492.
- [31] Bilal, G. y Raubenheimer, L.J. (1966) Phys. Rev. 144, 390
- [32] Giauque W.F. y Meads P.F. (1941) J. Am. Chem. Soc. 63, 1897.
- [33] Howling, Mendoza y Zimmerman (1955) Proc. Roy. Soc. (London) A229, 86.
- [34] Ashcroft N.W. (1966) Phys. Lett. 23, 48.
- [35] Un artículo muy completo sobre teoría de acoplamiento fuerte es el de Scalapino, D. en Superconductivity, Parks, R., editor, Marcel Dekker, N.Y. (1969).
- [36] Mcmillan, W.L. (1968) Phys. Rev. 167, 331.
- [37] Nakawa, Y. y Woods, A.D.B. (1963) Phys. Rev. Letters 11, 271.
- [38] Leavens, C.R. (1974) Sol. St. Comm. 15, 1329.
- [39] Strong Coupling Superconductivity Carbotte J.P. (1974) ELAF.

- [40] Handbook of Chemistry and Physics, 55^a edición, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, (1974-1975).
- [41] Handbook of Chemistry and Physics, 63^a edición, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, (1982-1983).
- [42] Walker, C.E. (1956) Phys. Rev. 103, 547.
- [43] Duesbery, M.S. (1973) Phys. Rev. B 7, 2870.
- [44] Sharma, P.K. y Singh, H. (1972) Physica 59, 109.
- [45] Vaks, V.G., Zein, N.E., Kravchuck, S.F. y Trefilov, A.V. (1979) Phys. Stat. Sol. 76, 857.
- [46] Beg, M.M. y Nielsen, M. (1976) Phys. Rev. B 14, 4266.
- [47] Martin, D.L. (1960) Proc. Roy. Soc. (London) A254, 444.
- [48] Papaconstantopulos, D.A. (1977) Phys. Rev. B 15, 4221.
- [49] Schneider, T., Stoll, E. y Bühner W. (1969) Hel. Phys. Acta 42, 46.
- [50] Jain S.C. y Kachhava, C.M. (1980) Phys. Stat. Sol. 101, 619.
- [51] Varshni, Y.P. y Shukla, R.C. (1965) Jour. Chem. Phys. 43, 3966.
- [52] Trofimenkoff P.N. y Carbotte J.P. (1969) Sol. St. Comm. 7, 661.
- [53] Hayman B. y Carbotte J.P. (1971) Can. J. Phys. 49, 1952
- [54] Smith, H.G., Dolling, G., Nicklow, R.M., Vijayaraghavan P.R. y Wilkinson, M.K. Neutron Inelastic Scattering, (1968) Vol. 1, 149.

- [55] Bastide, J.P. y C.Loriers-Susse (1975) High Temp.-
High Pressures (GD), 7, 153.
- [56] Fomin, N.V. (1981) Sov. Phys. Solid State 23, 299.
- [57] Bridgman, P. W. Pro. Am. Acad. Arts Sci. 74, 425 (1942)
76, 1 (1945); 76, 9 (1945); 76, 55 (1948); 76, 71 (1948)
77, 189 (1949).
- [58] Bardeen J., Cooper L.N. y Schrieffer J.R., (1957)
Phys. Rev. 106, 162.