



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"PROPIEDADES VIBRACIONALES Y
ACOPLAMIENTO ELECTRÓN-FONÓN DE
 $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ "**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(FÍSICA)**

PRESENTA:

ROMEO DE COSS MARTÍNEZ

ASESOR(ES):

DR. OMAR DE LA PEÑA SEAMAN

FEBRERO 2017

*A mis padres por todo su apoyo y siempre creer en mí.
A mi esposa por impulsarme y siempre luchar a mi lado.
A mis personas especiales que ya no están conmigo.*

Not all those who wander are lost. -J.R.R. Tolkien.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) a través de una beca para estudios de maestría.

Al Dr. Omar De la Peña por su apoyo y dirección en la realización de este trabajo de tesis.

A los sinodales Dr. Felipe Pérez, Dr. Antonio Flores y Dr. Valentín García por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

Este trabajo fue apoyado a través de los proyectos VIEP 2016 DPSO-EXC16-I y CONACyT CB2013-221807-F, de los cuales es responsable el Dr. Omar De la Peña Seaman.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta el análisis metódico basado en estudios de primeros principios de las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales y acoplamiento electrón-fonón (basado en la teoría de Eliashberg) para el espectro completo de la aleación $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$. Los cálculos se realizaron utilizando dos aproximaciones distintas: considerando el acoplamiento espín-órbita (SOC) y sin él (SR) con el fin de determinar los efectos de tales aproximaciones en las propiedades antes mencionadas. En relación al actinio, la información experimental con la que se dispone es escasa debido a su rareza y alta radioactividad, lo que provoca que sea un elemento difícil de estudiar mediante técnicas experimentales. Referente al torio, se tiene que es levemente radioactivo, todos sus isótopos son inestables y es el elemento que prosigue al Ac. La propiedad en la que se enfoca este trabajo es el parámetro de acoplamiento electrón-fonón (λ), debido a que se ha reportado con anterioridad, tanto basándose en valores experimentales como en estudios teóricos, que el actinio presenta un valor de λ inusualmente alto (~ 1.65) en comparación al torio (~ 0.5). Para los cálculos se utilizó el método de pseudopotenciales de bases mezcladas (MBPP) en conjunto con la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la versión PBE96. La aleación se simuló utilizando la aproximación del cristal virtual (VCA). En el caso del estudio de las propiedades vibracionales se usó la teoría perturbativa de DFT (DFPT) en conjunto con la teoría de respuesta lineal (LRT). En cuanto al cálculo del parámetro de acoplamiento electrón-fonón, como se mencionó antes, se basó en la teoría de Eliashberg. Si bien las diferencias entre SR y SOC aparentan ser pequeñas, los efectos son importantes en las propiedades bajo estudio, en especial para las electrónicas. En el caso de las propiedades vibracionales, se encuentran anomalías significativas que influyen de manera importante en la evolución del acoplamiento electrón-fonón con la concentración. Finalmente, estudiando el linewidth fonónico ($\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$) se observan comportamientos inusuales en ciertas regiones en particular, los cuales influyen directamente en la evolución de λ en función de la concentración de la aleación.

Índice

Resumen	vii
1 Revisión de las propiedades de los actínidos: Ac,Th	1
1.1 Introducción	1
1.2 Propiedades estructurales	3
1.3 Propiedades electrónicas	4
1.4 Propiedades vibracionales y de acoplamiento electrón-fonón	7
2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)	13
2.1 Introducción	13
2.2 La ecuación de Kohn-Sham	15
2.3 El método de pseudopotenciales de bases mezcladas (MBPP)	18
2.4 Teoría perturbativa de DFT y teoría de respuesta lineal (LRT)	23
2.5 Formalismo de Eliashberg	26
2.6 Aproximación del cristal virtual (VCA)	28
2.7 Detalles del cálculo numérico	29
3 Resultados: propiedades estructurales, estructura electrónica, dinámica de red y acoplamiento electrón-fonón	31
3.1 Introducción	31
3.2 Parámetros estructurales	32
3.3 Densidad de estados electrónicos y estructura de bandas	36
3.4 Relación de dispersión y densidad de estados fonónicos	45
3.5 Función de Eliashberg y parámetro de acoplamiento electrón-fonón	47
Conclusiones	55
Referencias	57

Capítulo 1

Revisión de las propiedades de los actínidos: Ac,Th

1.1 Introducción

1 H																	2 He
3 Li	4 B											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg			13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Li	89 Ac (227)	104 (Rf)	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112	114	116	118			
		ACTINIDES															
		Thorium Protactinium Uranium Neptunium Plutonium Americium Curium Berkelium Californium Einsteinium Fermium Mendelevium Nobelium Lawrencium															
90 Th (232)	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)				

Figura 1.1: Tabla periódica de los elementos químicos.

Para comprender mejor los elementos que se estudian en este trabajo, primero analicemos la familia de la tabla periódica a la que pertenecen: *los actínidos*. Los actínidos es una serie que comprende 15 elementos químicos metálicos que van del número atómico 89 al 103 (actinio a lawrencio) (Fig. 1.1). Todos los actínidos, excepto lawrencio, son elementos del bloque *f*, es decir son elementos que sus electrones están llenando la capa *5f*. Además, los actínidos presentan una gran variabilidad en sus valencias con radios atómicos grandes. Otra de las particularidades que posee esta familia es que todos los actínidos presentan

radioactividad por lo que algunos de ellos han sido usados como combustible en reactores y armas nucleares.

En una forma general, se pueden clasificar a los actínidos en dos grandes categorías: actínidos ligeros y actínidos pesados (Fig. 1.2). Los actínidos ligeros tienen la particularidad de que sus orbitales $5f$ son suficientemente deslocalizados como para poder considerar a los electrones que están en este nivel como itinerantes, con una gran participación en la formación de enlaces químicos. Por otro lado, los actínidos pesados tienen una alta localización en los orbitales $5f$ y en consecuencia, los electrones en este nivel atómico participan considerablemente menos en los enlaces químicos.

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 1.2: Clasificación de los actínidos. En verde los actínidos ligeros (Ac-Pu), y en rojo los actínidos pesados (Pu-Lr).

Como se mencionó con anterioridad, los actínidos son elementos con una importante aplicación en la generación de energía en reactores nucleares. Esto se debe a la propiedad que tienen de una gran liberación energética en reacciones de fisión nuclear, llevando a reacciones en cadena bajo las condiciones adecuadas.

Sin embargo, a pesar del amplio uso que se ha tenido de varios de los elementos de la serie de los actínidos, aún se desconocen muchas de sus propiedades físicas o de su reacción ante diferentes condiciones de su entorno. Por esta razón, un estudio detallado y metódico de los elementos de la familia de los actínidos tanto es su estado base como en sus estados excitados es de gran importancia. Del primer elemento de la serie, el actinio, se han realizado estudios teóricos de sus propiedades fundamentales [1], por lo que este trabajo se enfocará en el segundo elemento de los actínidos (Th) y en la solución sólida $Ac_{1-x}Th_x$.

Debido a que el actinio (Ac) es uno de los elementos de la tabla periódica con una alta radioactividad, rivalizando con el plutonio, combinado con el hecho de su escasez, la información experimental sobre este elemento es poca. El Ac tiene el número atómico 89 y de sus 29 isótopos conocidos, el más estable (Actinio-227) tiene tan sólo una vida media de 21.7 años.

Gracias a que el torio (Th) no presenta una radioactividad tan alta como el Ac, más información se conoce sobre este elemento. Posee un número atómico de 90 y es uno de los tres elementos radioactivos que se encuentran naturalmente en grandes cantidades como la sustancia primordial. Todos los isótopos conocidos son inestables, pero el Torio-232, con 142 neutrones, se considera semi-estable ya

que tiene una vida media de 14.05 billones de años¹ y compone prácticamente todo el torio encontrado en forma natural.

En las siguientes secciones de este capítulo se hace una revisión de las principales propiedades conocidas de los elementos que forman la solución sólida bajo estudio en esta tesis: $Ac_{1-x}Th_x$.

1.2 Propiedades estructurales

Los elementos químicos al encontrarse en una fase sólida, frecuentemente forman un arreglo tridimensional o estructura cristalina. Para los metales es común que se ordenen en una de tres estructuras diferentes: cúbica centrada en el cuerpo (bcc por sus siglas en inglés), cúbica centrada en las caras (fcc por sus siglas en inglés), y hexagonal compacta (hcp por sus siglas en inglés) (Fig. 1.3). En algunos metales, se presentan estructuras exóticas, *e.g.* el uranio que puede tener una estructura tipo ortorrómbica.

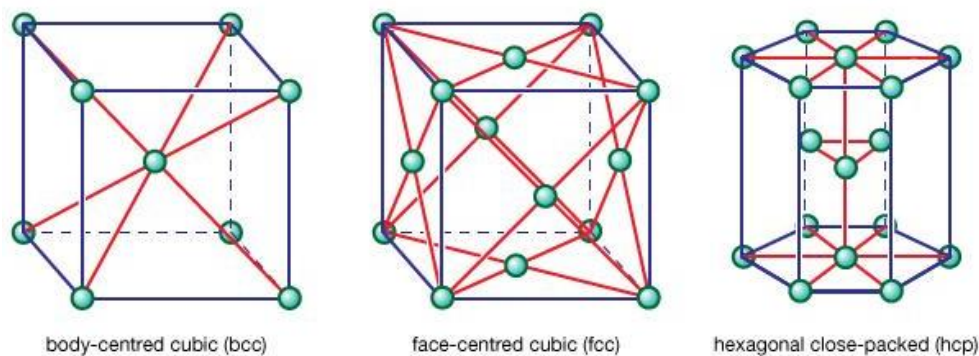


Figura 1.3: Estructuras cristalinas más comunes para los sólidos metálicos.

Como se ha descrito anteriormente, el estudio del Ac es complicado debido a su escasez y alta radioactividad, por lo que la información de sus propiedades estructurales es reducida. En la Tabla 1.1 se resumen las principales propiedades de Ac y Th. Se observa en la tabla que el torio tiene un parámetro de red levemente menor que el actinio, por lo que es el más denso de los dos. Desafortunadamente no se puede comparar los módulos de compresibilidad dado que no se conoce este parámetro para el actinio, pero si podemos comparar el torio con otros elementos. Para tener una idea del rango en el que se encuentra, tiene un módulo en el orden del plomo ($B_0^{Pb} = 46$ GPa).

¹Se considera semi-estable dado que su vida media es mayor a la edad del Universo (~ 13.8 billones de años) pero presenta decaimiento.

Elemento	Estructura cristalina	Parámetro de red (Å)	Radio atómico (Å)	Módulo de compresibilidad (GPa)
Actinio	fcc	5.311	1.88	—
Torio	fcc	5.0842	1.798	58.1

Tabla 1.1: Propiedades estructurales del actinio y torio [2, 42].

1.3 Propiedades electrónicas

Los actínidos tienen una dificultad al momento de modelar la interacción electrónica de los electrones en los niveles $5f$. En la Fig. 1.4 se tiene una comparación utilizando un modelo computacional basado en DFT y datos experimentales de los actínidos [3]. En esta gráfica se presentan los valores experimentales con líneas sólidas: de color negro para los actínidos $5f$, de color café los elementos $5d$, y de color verde los elementos de la serie de los lantánidos $4f$. Con símbolos unidos por líneas sólidas, tanto en rojo como en azul, son resultados del modelo computacional. En un caso tomando en cuenta a los electrones del nivel $5f$ como totalmente localizados y sin ninguna participación en el enlace químico (rojo), mientras que para el otro caso se consideran a los electrones de este nivel como itinerantes (azul), teniendo una participación activa en el enlace y formando parte de la banda de valencia.

Analizando la gráfica, se puede observar que la primera parte de la serie de los actínidos (Th-Np) presenta un comportamiento similar al de los elementos de la serie $5d$, de los cuales se conoce su naturaleza itinerante, ajustándose satisfactoriamente los cálculos numéricos de este tipo de electrones, y por lo tanto se puede concluir que para estos elementos, los electrones $5f$ están participando activamente en el enlace químico. Después del Pu (Am-Bk), los actínidos tienen un comportamiento parecido al de los elementos de la serie de las tierras raras, para los cuales los electrones $4f$ presentan un comportamiento altamente localizado, teniendo que los cálculos para esta clase de electrones se ajustan satisfactoriamente, concluyendo que los electrones $5f$ de estos actínidos no participan de forma significativa en el enlace. En el caso especial del plutonio, su comportamiento no puede ser definido enteramente como alguno de los dos extremos establecidos.

En relación con la estructura de bandas, la inclusión de efectos relativistas, realizado por Brooks *et al.* [4], se puede observar que aunque estos efectos no tienen una influencia significativa en las propiedades estructurales en la mayoría de los actínidos ligeros, si afectan de manera importante en el desdoblamiento de picos en la densidad de estados. Esto indica que la inclusión del acoplamiento espín-órbita puede jugar un papel importante en la correcta descripción de la interacción electrón-fonón.

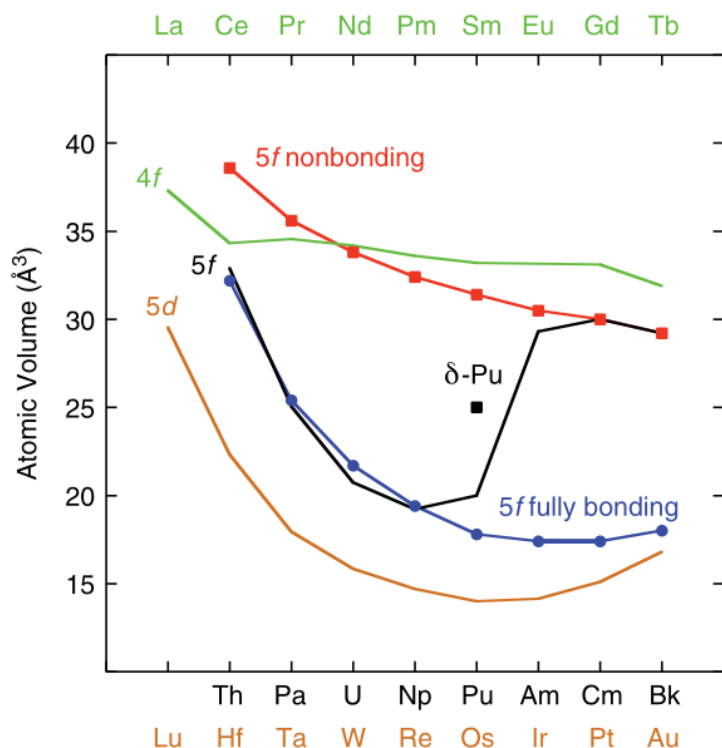


Figura 1.4: Valores experimentales de volúmenes atómicos de actínidos metálicos ($5f$) se muestran con línea negra, con línea café para los metales de transición $5d$, y con línea verde para los lantánidos ($4f$). Las líneas roja y azul son los resultados de cálculos numéricos realizados por Söderlind [3], suponiendo una estructura fcc, considerando a los electrones $5f$ como: no enlazantes (rojo), tratando a los electrones como parte de la banda de valencia; y totalmente enlazantes (azul), tratando a los electrones como estados localizados de *core*.

Para el actinio, la estructura de bandas ha sido calculada por Rubio *et al.* [5] utilizando el método del potencial completo de ondas planas aumentadas linealizadas (FLAPW por sus siglas en inglés) implementado en el paquete WIEN2k. En este estudio, aplicaron GGA como la corrección para el intercambio y correlación tomando en cuenta el acoplamiento espín-órbita (SOC) y sin él (SR).

En la Fig. 1.5 se presenta la estructura de bandas obtenida por Rubio *et al.* Se puede observar que el efecto principal de la inclusión de SOC a los cálculos provoca un desdoblamiento de las bandas excepto alrededor del nivel de Fermi. La densidad de estados se muestran en la Fig. 1.6 separando las contribuciones individuales de cada uno de los orbitales tanto para SR como para SOC. En ambas aproximaciones se encuentra que la principal contribución de estados ocupados al nivel de Fermi está dada por el orbital d . Otra diferencia considerable entre los dos cálculos es el desdoblamiento del pico de la contribución p al tomar en cuenta el acoplamiento espín-órbita.

Para el caso de torio, la estructura electrónica ha sido obtenida teóricamente

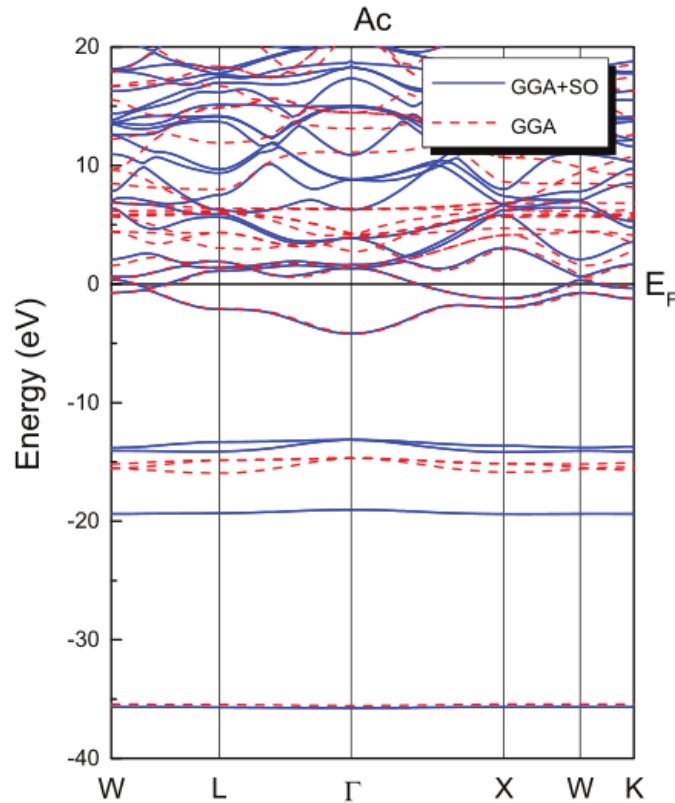


Figura 1.5: Estructura de bandas para el Ac presentada por Rubio *et al.* [5]. Se muestran tanto los resultados con SOC (línea azul sólida) y con SR (línea discontinua roja).

por múltiples métodos. En el trabajo realizado por M. Higuchi *et al.* [6] se realizan cálculos autoconsistentes, completamente relativistas utilizando el método simetrizado de Ondas Planas Aumentadas (APW por sus siglas en inglés) con el potencial LDA para la parte de intercambio y correlación.

En la Fig. 1.7 se presenta la estructura de bandas obtenidas por Higuchi *et al.* con la energía de Fermi localizada a 0.6200 Ryd. Se encuentra que la mayor parte de las bandas f están justo por encima de la energía de Fermi. Además de obtener la densidad de estados con su metodología, en este trabajo también se realiza una comparación con resultados experimentales obtenidos de XPS (Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X) por Rath y Freeman [7] y BIS (Bremsstrahlung Isochromate Spectroscopy) por Baer y Lang [8] que se puede ver en la Fig. 1.8. Para la región por debajo de la energía de Fermi se tiene un buen acuerdo entre los resultados teóricos y los valores experimentales obtenidos por XPS. Para la región por encima de la energía de Fermi, para la densidad de estados teórica se tienen dos picos que se originan de las bandas f que se encuentran separadas por la interacción espín-órbita y el efecto del campo cristalino, mientras que para el espectro experimental BIS, si bien sí se presentan estos dos picos, son

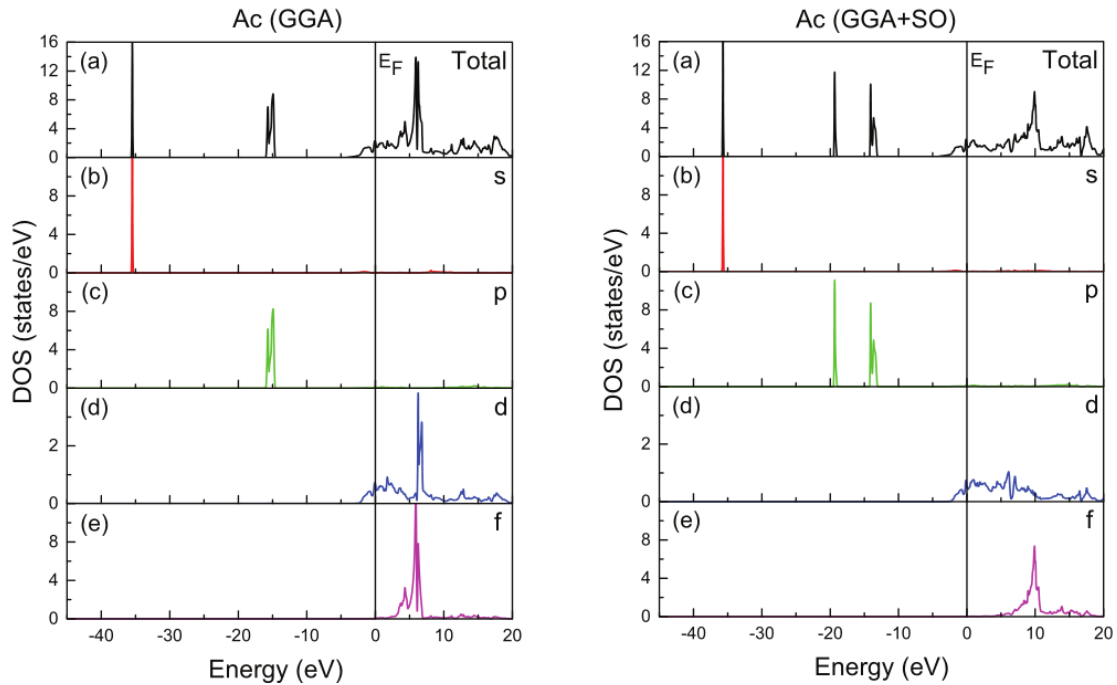


Figura 1.6: Densidad de estados para el Ac, con sus contribuciones parciales, presentada por Rubio *et al.* [5]. Se muestran tanto los resultados con SR (izquierda) y con SOC (derecha).

más anchos y se encuentran a energías mayores. Esto no es de sorprender ya que la obtención experimental del espectro implica la excitación de estados mientras que la metodología teórica se aplica únicamente al estado base.

1.4 Propiedades vibracionales y de acoplamiento electrón-fonón

Debido a la rareza y radiactividad de los elementos de la serie de los actínidos, un estudio experimental completo de la dinámica de red es difícil. Solamente se conocen valores experimentales de las propiedades vibracionales para el torio [9], uranio [10–12] y plutonio [13].

Si bien han habido múltiples estudios teóricos en la familia de actínidos, son escasos los trabajos enfocados en la inclusión de los electrones *f*. El actinio es uno de los elementos menos estudiados de toda la familia, sin embargo en la tesis de P. González [1] se hace un estudio detallado sobre las propiedades vibracionales del actinio con base en cálculos de primeros principios considerando los electrones de la capa *f*. Por otro lado, torio es uno de los actínidos ligeros más estudiados por la literatura [14–16] debido al interés de usarlo para múltiples aplicaciones. En cuanto a las dispersiones fonónicas, hay poca información sobre los posibles

efectos del acoplamiento espín-órbita, un efecto relativista importante para esta región en la tabla periódica.

Una comparación entre teoría y resultados experimentales de la dispersión fonónica del Th-*fcc* se presenta en la Fig. 1.9. Se puede observar que los resultados encontrados con la teoría están en buen acuerdo con los valores experimentales. Cabe remarcar que la teoría reproduce exitosamente las ligeras anomalías que se presentan en las ramas transversales (T_1 y T_2) en el camino Σ ($\zeta\zeta 0$).

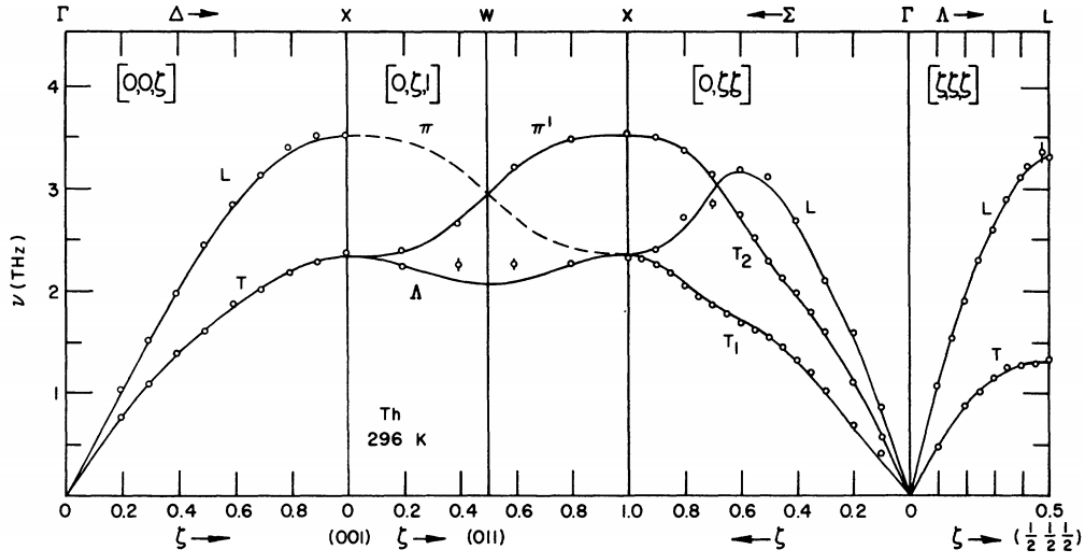


Figura 1.9: Comparación de la dispersión fonónica para el Th-*fcc* entre valores teóricos (línea) y resultados experimentales (círculos) [9]. 1 THz = 4.14 meV.

Entre las características que vale la pena mencionar de los actínidos es que presentan superconductividad en la región de bajas temperaturas ($T=0.001-1.4$ K). Sin embargo, no existe suficiente información en la literatura sobre la naturaleza del mecanismo de interacción electrón-fonón en este tipo sistemas, el cual es fundamental para la explicación del fenómeno de superconductividad. El primer intento para estudiar este mecanismo fue desarrollado por Skriver *et al.* [17] donde calculan el acoplamiento electrón-fonón para los actínidos ligeros tomando en cuenta los efectos relativistas para el cálculo de la estructura electrónica, pero descartando el efecto de acoplamiento espín-órbita en el caso de las propiedades vibracionales. También se presentan resultados del parámetro de acoplamiento electrón-fonón (λ) con base en valores experimentales utilizando la ecuación de McMillan [18], encontrando un valor máximo de $\lambda_{exp} = 0.593$ correspondiendo para el Th. En este trabajo, se calcula el valor de acoplamiento con base tanto en la teoría de Gaspary-Gyorffi como en el parámetro de Hopfield, encontrando un máximo de $\lambda_{teo} = 1.65$, para Ac y de $\lambda_{teo} = 0.52$ para Th. La comparación entre resultados teóricos y los obtenidos de datos experimentales se presentan en la Fig. 1.10.

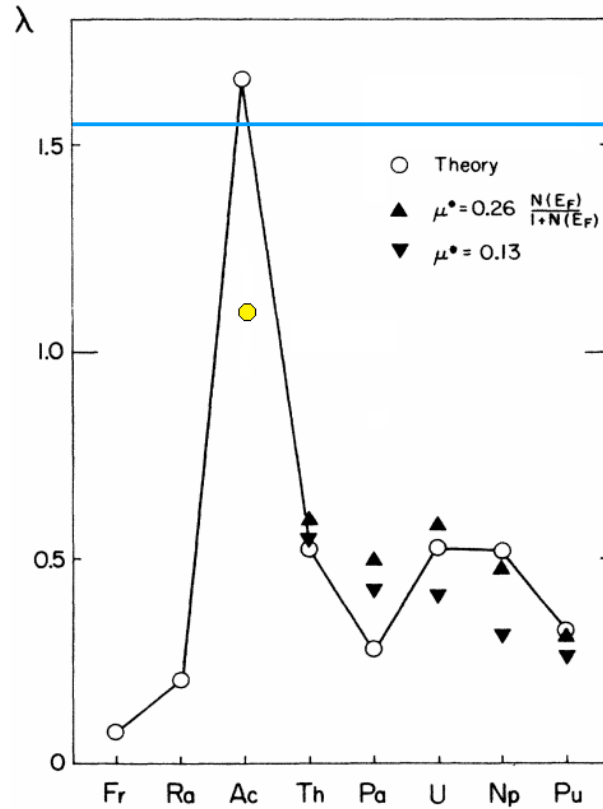


Figura 1.10: Comparación del parámetro de acoplamiento electrón-fonón (λ) entre la formulación de Gaspary-Gyorffi y el encontrado con base en valores experimentales [17]. Con una línea horizontal azul se muestra el valor para el Pb ($\lambda_{\text{Pb}} = 1.55$). También se incluye el valor teórico reportado por P. González (círculo amarillo) [1].

Analizando la Fig. 1.10 podemos observar que para algunos de los elementos analizados (*e.g.* Th y Pu), los valores del acoplamiento electrón-fonón deducidos con los datos experimentales y los valores teóricos calculados están en buen acuerdo, mientras que para otros elementos, como Pa, U, y Np, se presentan diferencias importantes entre los valores reportados. El valor teórico de acoplamiento reportado para el actinio es inusualmente alto ($\lambda_{\text{teo}} = 1.65$). En comparación el mercurio, que posee el valor más alto para un elemento simple, tiene un acoplamiento de $\lambda_{\text{Hg}} = 1.60$ seguido por el plomo con un valor de $\lambda_{\text{Pb}} = 1.55$. Es particularmente interesante la comparación del actinio con el plomo, ya que este último representa el modelo de acoplamiento fuerte en los superconductores que es mediado por el mecanismo de acoplamiento electrón-fonón.

Finalmente, es importante notar que en el trabajo de Skriver *et al.* [17] no se incluyen los efectos relativistas de manera uniforme y consistente en el cálculo de todas las propiedades involucradas en la obtención del acoplamiento. Por lo tanto, al analizar teóricamente los actínidos, es imperativo realizar un estudio detalla-

do y sistemático de sus propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales, incluyendo el efecto de acoplamiento en todas ellas.

En la tesis realizada por P. González [1], se desarrolla un estudio metódico y detallado del actinio, encontrando igualmente un valor alto para el acoplamiento, $\lambda = 1.104$, pero menor al que reporta Skriver (Fig. 1.10). A pesar de la disminución del acoplamiento electrón-fonón para el Ac, sigue presentando un valor alto en comparación del resto de los elementos de su familia siendo prácticamente el doble que el encontrado para el Th.

Estos resultados son los que han motivado la investigación en este trabajo de analizar la transición del Ac al Th para poder entender el origen de las características únicas que presentan los actínidos, en especial el actinio.

Capítulo 2

Teoría del funcional de la densidad (DFT)

2.1 Introducción

La física computacional del estado sólido es una metodología de la investigación que permite obtener propiedades de materiales por métodos de cálculos numéricos siendo una alternativa para su estudio que por su naturaleza son difíciles de explorar mediante técnicas experimentales.

Uno de los métodos con mayor precisión y ampliamente usado para la resolución de problemas de muchos cuerpos es la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés). Este método ha demostrado con éxito la posibilidad de estudiar las propiedades de sólidos, superficies, y cúmulos. La gran efectividad de esta teoría se debe a la dependencia directa de muchas de las propiedades de los materiales con la estructura electrónica del sistema, es decir son funciones de la función de la densidad electrónica o en otra palabras, son *funcionales* de la densidad electrónica.

Para poder simplificar el análisis de los sistemas que se desean estudiar, se separan los grados de libertad de los núcleos y los electrones. De acuerdo a lo establecido por Born y Oppenheimer en 1927 [19], se establece que el movimiento de los núcleos es separable del resto del sistema ya que se puede considerar que los electrones responden instantáneamente a los cambios de posición de los núcleos. Esta suposición se basa en la gran diferencia de las masas de ambos ($m_n \gg m_e$), por lo tanto para efectos prácticos, se puede considerar los núcleos fijos y los electrones como las únicas partículas en movimiento. Basándose en esta aproximación, conocida como la aproximación de Born-Oppenheimer, tenemos que el Hamiltoniano de nuestro sistema se escribe como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.1)$$

donde \mathbf{r}_i es el vector de posición del i -ésimo electrón, N es el número total de electrones en el sistema, V_{ext} es el potencial externo creado por los núcleos con el que interaccionan los electrones, ψ es la función de onda que depende de las coordenadas de todos los electrones, y E es la energía electrónica total del sistema. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, muchas de las propiedades del material dependen directamente de la densidad electrónica, la cual se expresa como:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2.2)$$

donde podemos ver que la resolución exacta de las funciones de onda de cada electrón (ψ_i) no es necesaria, si no solamente la densidad electrónica total del sistema $\rho(\mathbf{r})$.

La teoría del funcional de la densidad empezó a desarrollarse con Thomas y Fermi [20, 21] al calcular la energía de un átomo tomando la energía cinética del sistema como un funcional de la densidad electrónica. Sin embargo la versión planteada por Thomas y Fermi resulta imprecisa para la mayoría de las aplicaciones prácticas. En 1964, Hohenberg y Kohn, retomando el trabajo de Thomas-Fermi, establecieron dos postulados fundamentales [22] en los que se basaría en gran medida la teoría del funcional de la densidad. Los teoremas establecidos son:

Teorema 2.1.1 *El potencial V_{ext} en el cual está inmerso un sistema de partículas interactuantes es determinado únicamente por el estado base de la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$.*

Teorema 2.1.2 *Se puede definir la energía como un funcional universal $E(\rho)$ en términos de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ válida para cualquier potencial externo V_{ext} . Para un potencial en particular, la energía del estado base del sistema es el mínimo absoluto del funcional, y la densidad que minimiza este funcional es precisamente la densidad de carga del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$.*

A partir de estos teoremas se pueden obtener dos implicaciones importantes. La primera es que el potencial externo V_{ext} es un funcional único de la densidad electrónica, es decir se tiene una relación uno a uno. Aún más, con base en la siguiente ecuación establecida por Hohenberg y Kohn

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.3)$$

donde $F[n(\mathbf{r})]$ es un funcional universal para cualquier sistema, también se observa que la energía total tiene una relación unívoca con la densidad electrónica, por lo que el Teorema 2.1.1 prohíbe que dos sistemas distintos tengan la misma densidad. La segunda implicación, que se obtiene a partir del Teorema 2.1.2, es que la energía del estado base se puede obtener por una metodología variacional y, al minimizar el funcional $E[n(\mathbf{r})]$, se obtiene la densidad electrónica del estado fundamental para el potencial externo definido.

A pesar de lo fundamental del formalismo presentado por Hohenberg y Kohn, para poder obtener la densidad electrónica del estado base del sistema, la metodología propuesta hace que sea necesario conocer la forma exacta de los potenciales involucrados en el Hamiltoniano, en específico el potencial de intercambio y correlación el cual lamentablemente no se conoce teóricamente de forma completa por lo que se tiene que recurrir a una aproximación.

2.2 La ecuación de Kohn-Sham

En 1965, Kohn y Sham replantearon el problema de la búsqueda de la densidad electrónica del estado base [23], usando para ello una aproximación similar a la que se introdujo por Hartree [24]. Como consecuencia, el problema de N electrones se reduce a un conjunto de N ecuaciones independientes, es decir, se transforma el problema de electrones interactuantes a uno de electrones no-interactuantes con un potencial efectivo, el cual engloba todas las interacciones del sistema.

Este nuevo sistema se describe por medio de la ecuación de Kohn-Sham, la cual es la ecuación de Schrödinger del sistema ficticio (sistema Kohn-Sham) de las partículas no-interactuantes que genera la misma densidad que el sistema real. La ecuación de Kohn-Sham se define por medio de un potencial local externo (ficticio) llamado potencial de Kohn-Sham (ver Ec. (2.4)).

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) &= \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.4)$$

donde $\varphi_i(\mathbf{r})$ y ε_i son los orbitales y eigenvalores, respectivamente, de la i -ésima partícula del sistema de Kohn-Sham.

Como fue mencionado anteriormente, una de las propiedades de la ecuación de Kohn-Sham es que la densidad del sistema ficticio es igual que la del sistema real, por lo tanto:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.5)$$

Para encontrar la expresión del potencial efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$, necesitamos expresar la energía de nuestro sistema como funcional de la densidad:

$$E[\rho] = T'[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_C[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.6)$$

donde T' es la energía cinética del sistema auxiliar.

De esta expresión se obtiene que el potencial efectivo es:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.7)$$

donde V_{ext} es el potencial que sienten los electrones generado por los núcleos, V_C es el potencial de interacción coulombica entre los electrones, y V_{xc} es el potencial de intercambio y correlación donde se engloban las interacciones no descritas por los otros potenciales. En general, el potencial de intercambio y correlación tiene la forma:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho}. \quad (2.8)$$

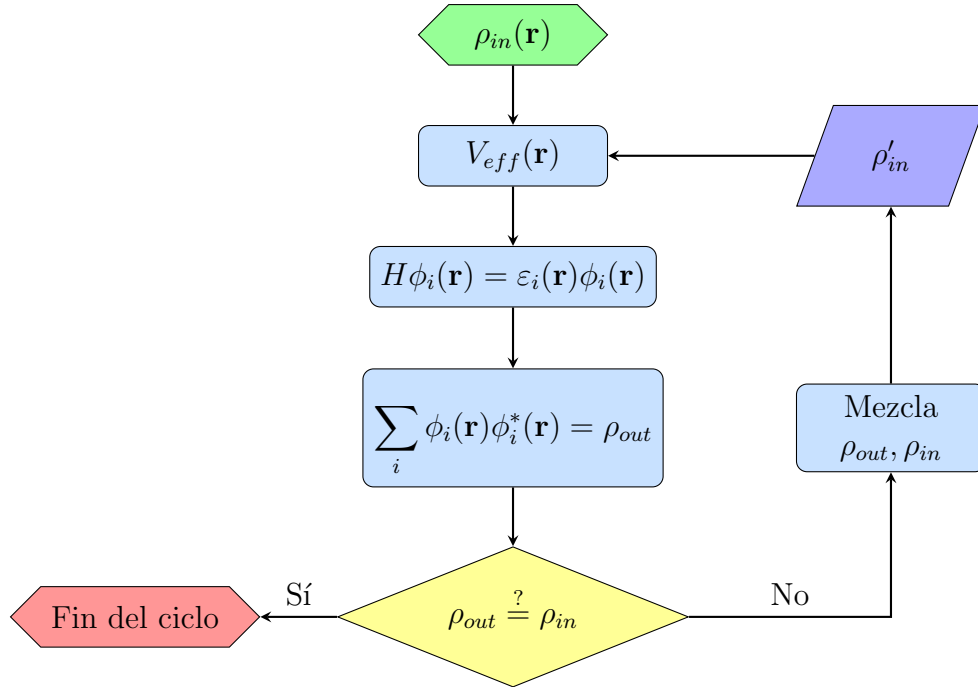


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistencia para el cálculo de la energía y la densidad de carga electrónica del estado base.

La densidad de carga del estado base se obtiene de manera autoconsistente por medio de las ecuaciones de Kohn-Sham utilizando métodos iterativos en conjunto con la definición de la densidad electrónica como función de los orbitales. El ciclo de autoconsistencia funciona de la siguiente manera: se propone

una densidad electrónica de prueba, normalmente es la superposición de la densidad electrónica de los átomos aislados. Utilizando esta densidad de prueba se construye un potencial efectivo V_{eff} , el cual se introduce en la ecuación (2.4) para obtener los orbitales ϕ_i . Con estos orbitales y los eigenvalores asociados, se calcula una nueva densidad electrónica utilizando la ecuación (2.5). Se vuelve a empezar este ciclo ahora usando la nueva densidad encontrada como densidad de prueba, repitiéndose hasta cumplir cierto criterio de convergencia en la energía o en la densidad de carga, es decir, la diferencia entre el valor de entrada y de salida es el criterio para determinar la convergencia del ciclo. Este proceso se representa de forma esquemática en la Figura 2.1.

Como se mencionó, la forma del funcional para el potencial de intercambio y correlacional no se conoce de forma explícita por lo que es de una gran prioridad encontrar una forma de aproximarlos. Es importante hacer notar que de conocerse de forma teórica, completa y exacta la expresión del funcional, las ecuaciones de Kohn–Sham conducirían a la solución exacta del sistema.

La primera aproximación desarrollada para este funcional se conoce como la *Aproximación de la Densidad Local* [25] (LDA, por sus siglas en inglés, o LSDA si se toma en cuenta el espín), la cual consiste en suponer que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende únicamente de la densidad en ese punto. Este valor se toma como el que tendría un gas de electrones libres con la densidad correspondiente. Bajo esta aproximación, el funcional se expresa como:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

donde ϵ_{xc} es la energía por electrón en el punto \mathbf{r} , y es una función de la densidad local $\rho(\mathbf{r})$ que reproduce a los cálculos conocidos para un gas de electrones libres. Aunque LDA es una aproximación bastante simple, se obtienen resultados precisos para diversas propiedades en diversos sistemas.

Existen aproximaciones más sofisticadas para el funcional de intercambio y correlación que consideran correcciones debido a la inhomogeneidad de la densidad de carga en el espacio. Una de las aproximaciones más populares es la *Aproximación del Gradiente Generalizado* (GGA, por sus siglas en inglés) [26]. En esta aproximación se incluye la dependencia de la norma del gradiente de la densidad de carga en la energía del átomo, con lo que se incluye información no-local al funcional,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow] d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

Este trabajo de tesis se enfocará en esta última aproximación en la versión GGA-Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE96) [26], cuya forma es la siguiente:

$$E_{xc}^{PBE} = E_x^{PBE} + E_c^{PBE}, \quad (2.11)$$

$$E_x^{PBE} = \int_{\mathbf{r}} n \varepsilon_x^{LDA}(n) F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r}, \quad (2.12)$$

$$F_x^{PBE} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.13)$$

$$\mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3} \right), \quad (2.14)$$

$$E_c^{PBE} = \int_{\mathbf{r}} d\mathbf{r} n \left[\varepsilon_{xc}^{LDA}(n) + H_c^{PBE}(r_s, \eta, t) \right], \quad (2.15)$$

$$H_c^{PBE} = \gamma \phi^3 \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.16)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{e^{-\varepsilon_c^{LDA}/\gamma \phi^3} - 1}, \quad (2.17)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \eta)^{2/3} + (1 - \eta)^{2/3} \right], \quad (2.18)$$

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad r_s = \left[\frac{3}{4\pi n} \right]^{1/3}, \quad (2.19)$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}, \quad t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}, \quad k_s = \sqrt{4k_F/\pi}, \quad (2.20)$$

donde n es la densidad electrónica del sistema.

Las ecuaciones en (2.20) son gradientes de densidad adimensionales, y el valor para el parámetro κ se propone como $\kappa = 0.804$ [26]. Por otro lado, el factor β proviene de la correlación de la expansión del gradiente generalizado y su valor aproximado es de $\beta \approx 0.0066725$ [27].

2.3 El método de pseudopotenciales de bases mezcladas (MBPP)

La gran mayoría de las propiedades de los sólidos cristalinos pueden ser obtenidas con solamente la información de los electrones en las capas más externas. A pesar de ello, la indistinguibilidad cuántica de los electrones dificulta los cálculos de las propiedades que se quieren estudiar forzando a tomar en cuenta todos los electrones del átomo. En función de esto, los electrones de un átomo se pueden clasificar como:

- **Electrones de valencia** Los electrones de valencia son aquellos que corresponden a las capas más externas del átomo que se encuentran llenas parcialmente y son los involucrados en la formación de los enlaces químicos, teniendo una importante contribución en las interacciones interatómicas.

- **Electrones de *core*** Los electrones de *core* son los que se encuentran fuertemente ligados con el núcleo del átomo y se ubican en las capas internas completamente llenas.

Los electrones de *core* tienen la particularidad de que no participan dinámicamente en los enlaces químicos del sistema, por lo que para fines prácticos se les considera "congelados", es decir, se remueven todos los grados de libertad para estos electrones. Esto permite la inclusión implícita de los electrones de *core* en el pseudopotencial para el cálculo completo de la densidad electrónica.

Para los cálculos realizados en este trabajo se hizo uso de pseudopotenciales *ab-initio* imponiendo el requerimiento extra de que conserven la norma, esto se hace con el fin de poder facilitar su aplicación práctica. Estos pseudopotenciales se construyen puramente con información teórica de los átomos que componen el material a estudiar, sin requerir conocimiento experimental de ningún tipo. Para la región de *core*, la cual se delimita por un radio de corte r_c , se sustituye el Hamiltoniano original H por otro modificado en función del pseudopotencial H^{PS} cuyas funciones de onda ψ^{PS} y potencial V^{PS} reproducen a las funciones de onda $\psi(\mathbf{r})$ y potencial $V(\mathbf{r})$ del sistema original H para la región de valencia ($r > r_c$). Para la región de *core*, las funciones de onda y potencial tienen una forma distinta a las del sistema original. En particular, las funciones de onda son mucho más suaves, compuestas por una expansión reducida de ondas planas [28]. La ventaja de este cambio en la forma de las funciones de onda y el potencial de la región interna es que resulta ser computacionalmente menos demandante que si se intentara usar la forma completa del sistema original (Fig. 2.2).

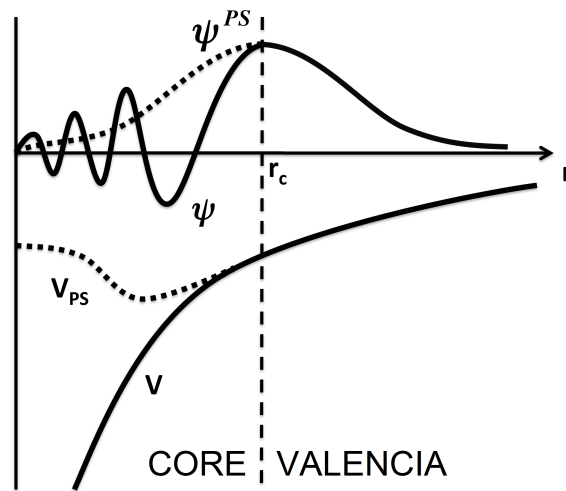


Figura 2.2: Esquema representativo del reemplazo de las funciones de onda electrónica ψ y el potencial V en la región de *core* por pseudofunciones de onda ψ^{PS} y un pseudopotencial V^{PS} , donde r_c representa la frontera de la región de *core*.

Para que la sustitución en las funciones de onda y el potencial en la región de *core* sean válidas, se deben de cumplir ciertas condiciones:

- El pseudopotencial debe de ser tan suave como sea posible, es decir, debe permitir la expansión con el menor número de ondas planas posibles.
- Debe de poder reproducir todas las configuraciones atómicas con precisión para así asegurar la confianza en los resultados.
- La densidad de carga que se obtiene a partir de las pseudofunciones (pseudo-densidad de carga) debe de reproducir tanto como sea posible a la densidad de carga correspondiente a la región de valencia.

Al utilizar pseudopotenciales que conservan la norma, las funciones de onda y potencial del sistema del pseudopotencial se contruyen de forma tal que no solo reproducen las mismas fuera de la región de *core*, si no que las funciones dentro tengan la misma norma para que de esta manera las propiedades encontradas puedan compararse con valores experimentales:

$$\int_0^{r_c} r^2 \psi^{PS*}(r) \psi^{PS}(r) dr \equiv \int_0^{r_c} r^2 \psi^*(r) \psi(r) dr. \quad (2.21)$$

Para este trabajo en específico se utilizó una expansión en una base de funciones mezcladas de ondas planas y orbitales atómicos localizados. Dicho de otra manera, el Hamiltoniano modificado por el pseudopotencial H^{PS} es expandido en dos bases: en una base de ondas planas que son funciones suaves, y en una base de orbitales atómicos localizados cuya forma permiten la descripción de estados altamente localizados. Esta mezcla permite que la descripción de los estados con una alta localización pueda realizarse sin la necesidad de utilizar una gran cantidad de ondas planas que harían más costosos los cálculos numéricos. Los orbitales atómicos localizados se describen por medio de funciones gaussianas o numéricas, dependiendo del tipo de orbitales que se estén describiendo: *s*, *p*, *d*, *f*. La implementación de estos pseudopotenciales con conservación de norma se realiza con el uso del código computacional MBPP (*Mixed Basis Pseudopotential Method*) [29, 30].

Continuando con el análisis, los efectos de acoplamiento espín-órbita son importantes para esta tesis, por lo que la estructura fina del sistema es un factor relevante. La estructura fina es la separación de las líneas espectrales de los átomos causada por correcciones relativistas aplicadas a la mecánica cuántica. Normalmente, cuando no se toman en cuenta estas correcciones relativistas, las líneas espectrales dependen solamente del número cuántico principal *n*, sin embargo, utilizando un modelo más preciso que incluye estas correcciones, permite al sistema romper la degeneración.

El acoplamiento espín-órbita es una interacción entre el espín de la partícula con su movimiento traslacional orbital, provocando cambios en los niveles de energía atómica. Basándonos en la ecuación de Schrödinger no-relativista como una primera aproximación para el cálculo de la estructura electrónica, el efecto de la interacción espín-órbita se incluye como una corrección relativista. De esta manera, la estructura fina del sistema se puede describir como la contribución de tres términos al Hamiltoniano total (en ausencia de un potencial):

$$H_{rel} = H_0 + H_k + H_D + H_{SO}, \quad (2.22)$$

donde H_0 es el término de energía cinética clásica, H_k es la corrección relativista de la energía cinética, H_D es el término de Darwin, y H_{SO} es el término para el acoplamiento espín-órbita.

La energía cinética clásica se escribe como:

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}. \quad (2.23)$$

Basándonos en la teoría especial de la relatividad, podemos obtener la corrección cinética de primer orden:

$$\begin{aligned} H_k &= \sqrt{m^2c^4 + \hat{p}^2c^2} - mc^2 - H_0 \\ &= mc^2 \left[\sqrt{1 + \frac{\hat{p}^2}{m^2c^2}} - 1 \right] - \frac{\hat{p}^2}{2m}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Expandiendo en series de Taylor alrededor de $p^2 = 0$:

$$\begin{aligned} H_k &\approx mc^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\hat{p}^2}{m^2c^2} - \frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m^4c^4} - 1 \right] - \frac{\hat{p}^2}{2m} \\ &\approx \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m^3c^2} - \frac{\hat{p}^2}{2m} \\ &\approx -\frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m^3c^2}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

El siguiente término en nuestra corrección perturbativa relativista es el término de Darwin, el cual se origina del cambio en el potencial efectivo del núcleo debido a *zitterbewegung* (oscilaciones cuánticas rápidas) del electrón:

$$H_D = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V. \quad (2.26)$$

Finalmente, tenemos el término debido al acoplamiento espín-órbita. Para ello establecemos primeramente el campo magnético que genera el núcleo desde el marco de referencia inercial del electrón:

$$\mathbf{B}' = -\frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{E}. \quad (2.27)$$

Luego se escribe el término correctivo como la energía de un dipolo en un campo magnético:

$$\begin{aligned} H_{SO} &= -\frac{1}{2}\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}' \\ &= \frac{1}{2}\boldsymbol{\mu} \cdot \frac{1}{c}(\mathbf{v} \times \mathbf{E}). \end{aligned} \quad (2.28)$$

El término $1/2$ es un factor de corrección relativista conocido como la precesión de Thomas. Definimos el dipolo como:

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e}{mc}\hat{S}, \quad (2.29)$$

y el campo \mathbf{E} como:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi = \frac{1}{e} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{r}. \quad (2.30)$$

Sustituyendo y reacomodando términos, se tiene:

$$\begin{aligned} H_{SO} &= -\frac{1}{2mc^2} \frac{1}{e} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \hat{S} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{r}) \\ &= -\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \hat{S} \cdot (\mathbf{p} \times \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.31)$$

Usando la definición de momento angular $\hat{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, tenemos:

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \hat{L} \cdot \hat{S}. \quad (2.32)$$

En resumen, nuestro Hamiltoniano con las correcciones perturbativas relativistas es el siguiente:

$$H_{rel} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{\hat{p}^4}{m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \hat{L} \cdot \hat{S}. \quad (2.33)$$

Con base en lo que se obtuvo como resultado final en Ec. (2.33), el cálculo se puede clasificar en función del nivel de correcciones relativistas incluidas:

- **No relativista** El Hamiltoniano incluye únicamente el término de energía cinética clásica H_0 .
- **Relativista escalar** Además del término clásico, se agregan dos términos extras a la corrección: H_k y H_D .
- **Relativista completo** Incluyendo los términos de las aproximaciones anteriores, se agrega el término H_{SO} el cual contiene la información del acoplamiento espín-órbita del sistema.

2.4. Teoría perturbativa de DFT y teoría de respuesta lineal (LRT) 23

En la gran mayoría de los cálculos que se reportan en la literatura aplican la aproximación relativista escalar como el estándar, mientras que son muy pocos los sistemas que se analizan con la aproximación relativista completa. Normalmente se incluye la aproximación que toma en cuenta los efectos de acoplamiento de espín-órbita debido a la masa del sistema atómico o por las propiedades que se desean estudiar.

Dentro de DFT, las correcciones relativistas se incluyen por medio de pseudopotenciales, los cuales se escriben como:

$$V_{PS} = \sum_l [V_l^{SR}(r) + V_l^{SO}(r)\hat{L} \cdot \hat{S}]\hat{P}_l, \quad (2.34)$$

donde la parte de la aproximación relativista escalar V_l^{SR} se escribe como

$$V_l^{SR} = \frac{l}{2l+1}[(l+1)V_{l,l+1/2}(r) + lV_{l,l-1/2}(r)], \quad (2.35)$$

y el término de espín-órbita V_l^{SO} se expresa como

$$V_l^{SO} = \frac{2}{2l+1}[V_{l,l+1/2}(r) + V_{l,l-1/2}(r)], \quad (2.36)$$

donde \hat{P}_l es el proyector sobre el momento angular l .

Gracias a que trabajamos bajo la aproximación de pseudopotenciales de bases mezcladas, el tomar en cuenta el término de acoplamiento espín-órbita V_l^{SO} en los cálculos no agrega ninguna complejidad dado que es un efecto de corto alcance y se puede tratar de manera análoga a la parte semi-local del término escalar relativista V_l^{SR} .

2.4 Teoría perturbativa de DFT y teoría de respuesta lineal (LRT)

En los sólidos, las propiedades o fenómenos que involucran la interacción electrón-fonón dependen de manera directa con la respuesta dinámica de la red, y no solo de la información del estado base. La teoría perturbativa del funcional de la densidad (DFPT por sus siglas en inglés) [31] es una poderosa herramienta que permite calcular las propiedades vibracionales de los sólidos eficientemente.

Con base en la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual permite la separación de la parte vibracional de la electrónica, el sistema se describe como:

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\mathbf{R}), \quad (2.37)$$

donde \mathbf{R}_I es la coordenada del I -ésimo núcleo, M_I su masa, \mathbf{R} es el conjunto de todas las coordenadas nucleares, y $E(\mathbf{R})$ es la energía del estado base de un

sistema de N electrones interactuantes moviéndose en un campo de núcleos fijos con coordenadas \mathbf{R} (energía de superficie de Born-Oppenheimer) descrito por el Hamiltoniano a continuación:

$$H_{BO} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + E_N(\mathbf{R}), \quad (2.38)$$

donde tenemos que Z_I es la carga eléctrica del I -ésimo núcleo, $-e$ es la carga del electrón, y $E_N(\mathbf{R})$ es la interacción inter-nuclear descrita por:

$$E_N(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.39)$$

Bajo esta metodología, la posición de equilibrio del sistema se establece con la condición:

$$F_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0, \quad (2.40)$$

lo que es lo mismo, la fuerza neta actuando sobre los núcleos es nula.

La información de los modos y frecuencias normales de vibración ω del cristal se determinan por medio de la segunda derivada parcial de la energía con respecto a los desplazamientos nucleares desde sus posiciones de equilibrio \mathbf{R}_I . Esto lleva a que sea necesario resolver la matriz hessiana de la energía de Born-Oppenheimer con un ajuste escalar de las masas nucleares:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \omega^2 \right| = 0. \quad (2.41)$$

Por lo tanto, se necesita conocer la primera y segundas derivadas de la energía para poder obtener las frecuencias de vibración. Para ello, se usa el teorema de Hellmann-Feynman [31, 32], el cual establece que la primera derivada de los eigenvalores de un Hamiltoniano H_λ con respecto a λ , está dada por:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle. \quad (2.42)$$

Aplicando el teorema de Hellmann-Feynman para nuestro sistema:

$$F_I = - \left\langle \psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial H_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi(\mathbf{R}) \right\rangle, \quad (2.43)$$

donde ψ es la función de onda electrónica del estado base del Hamiltoniano de Born-Oppenheimer. El Hamiltoniano H_{BO} depende de \mathbf{R} por medio de la interacción electrón-ión que acopla los grados de libertad electrónicos a través de la densidad de carga. Por lo tanto, la primera y segunda derivada se describen como:

$$\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} = \int -\rho_{\mathbf{R}} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.44)$$

2.4. Teoría perturbativa de DFT y teoría de respuesta lineal (LRT) 25

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{d} \mathbf{r} + \int \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}, \quad (2.45)$$

donde $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ es el potencial de la interacción electrón-núcleo, descrita como:

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = - \sum_{i,I} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}. \quad (2.46)$$

Analizando la ecuación (2.45), podemos observar que $\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_I$ es la respuesta lineal de la densidad electrónica a los desplazamientos y se describe como:

$$\frac{\partial \rho_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = 4\Re \left\{ \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_i(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \right\}. \quad (2.47)$$

La variación de los orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(\mathbf{r})$, que se observa en la ecuación (2.47), se puede obtener utilizando la teoría de perturbaciones estándar en primer orden [33]:

$$(H_{SCF} - \epsilon_N) |\Delta \psi_N\rangle = -(V_{SCF} - \Delta \epsilon_N) |\psi_N\rangle, \quad (2.48)$$

donde H_{SCF} es el Hamiltoniano del sistema sin perturbar (sistema auxiliar) de Kohn-Sham.

De la teoría de perturbaciones se obtiene la expresión para $\Delta \psi_N$ en términos de la variación del potencial:

$$\Delta \psi_N = \sum_{M \neq N} \psi_M(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_M | \Delta V_{SCF} | \psi_N \rangle}{\epsilon_N - \epsilon_M}, \quad (2.49)$$

La corrección a primer orden del potencial autoconsistente es ΔV_{SCF} y está dado como:

$$\Delta V_{SCF} = \Delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dV_{xc}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \Delta \rho(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

y por último $\Delta \epsilon_N = \langle \psi_N | \Delta V_{SCF} | \psi_N \rangle$ es la representación de la variación de primer orden de la eigenvalores de Kohn-Sham.

Se puede ver que las ecuaciones (2.47) a (2.50) forman un conjunto que pueden resolverse por medio de un ciclo de autoconsistencia para el sistema perturbado, un método análogo al que se realiza para la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham del sistema no perturbado. Analizando las ecuaciones podemos ver como llegamos al ciclo de autoconsistencia: el fin último es encontrar el valor para $\Delta \rho$, sin embargo para poder calcularlo se necesita conocer $\Delta \psi$ pero este a su vez depende de ΔV_{SCF} , el cual es función de $\Delta \rho$, por lo que se tiene un ciclo cerrado. Para resolver las ecuaciones, se utiliza un método iterativo donde se utiliza una variación de la densidad de carga de prueba para inicializar el proceso, esta variación conduce a una variación en el potencial y lleva a poder resolver

la ecuación (2.48) para los orbitales con la corrección de primer orden. Ya con la información de los orbitales, se calcula una nueva variación de la densidad de carga con la ecuación (2.47). De la misma manera que se resuelve para el ciclo del sistema no perturbado, este ciclo se realiza múltiples veces hasta llegar a un cierto criterio de convergencia determinado, *v.g.* que la diferencia entre $\Delta\rho$ de entrada y de salida difieran por menos de 10^{-8} Ry en la energía. Con esta metodología se puede estudiar un sistema de muchos cuerpos fuera de su estado de equilibrio, observar su respuesta ante las perturbaciones, y así conocer la respuesta lineal de la densidad electrónica a estas perturbaciones.

En este trabajo se utiliza DFPT para poder calcular y estudiar las propiedades vibracionales del sistema, en las cuales está incluida la interacción espín-órbita. Con esta aproximación, los efectos resultantes del acoplamiento espín-órbita están incluidos dentro de los pseudopotenciales modificados que dependen del estado de espín del electrón.

Como se mencionó anteriormente, para realizar los cálculos de las propiedades vibracionales es necesaria la variación del potencial δV . Utilizando el marco establecido por la teoría de la respuesta lineal, el pseudopotencial, cuando existe acoplamiento espín-órbita, puede expresarse como (ver ecuación (2.47)):

$$\delta V_{PS} = \delta V_{SR} + \delta V_{SO}. \quad (2.51)$$

Por lo tanto, el acoplamiento se puede incorporar por medio de la variación del potencial total:

$$\begin{aligned} \delta V &= \delta V_{SCF} + \delta V_{PS} \\ &= \delta V_{SCF} + \delta V_{SR} + \delta V_{SO}. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Los efectos en las propiedades vibracionales son provocados por los cambios en las propiedades electrónicas que surgen debido al potencial de acoplamiento V_{SO} , así como también la variación en el potencial ΔV_{SO} , el cual contiene toda la información del acoplamiento espín-órbita del sistema [34].

2.5 Formalismo de Eliashberg

Los electrones en un sólido cristalino pueden interactuar con las vibraciones de la red (fonones) y en consecuencia, cambiar el estado del mismo. Esta dinámica donde un electrón y un fonón se acoplan entre sí, es de gran importancia para la física del estado sólido y ha sido estudiada por años dado que rige una gran cantidad de propiedades críticas en un material como la conductividad térmica, eléctrica, siendo a la vez parte de la explicación de otros fenómenos importantes. Uno de éstos es la superconductividad, la cual fue descubierta por Heike Kamerlingh Onnes en el año de 1911 [35], y la gran parte de los avances realizados en la

explicación de este fenómeno fueron logrados en los años cincuenta. En 1950, la teoría Ginzburg-Landau fue publicada [36], en donde se introduce una función de onda compleja como parámetro de orden para así explicar la superconductividad de algunos materiales. Esto se realizó con base en la teoría establecida por Landau para transiciones de fase de segundo orden y por lo tanto este análisis solo es válido para la región alrededor del punto crítico. Algunos años después, en 1957, se propuso la teoría BCS (de las iniciales de sus creadores: John Bardeen, Leon Cooper, y John Robert Schrieffer) [37] la cual ha sido considerada como la teoría que por primera vez explica el fenómeno de la superconductividad desde el punto de vista microscópico.

A pesar de que la teoría BCS describe de manera satisfactoria el comportamiento de los sistemas superconductores, los resultados obtenidos basándose en ella tienden a ser demasiado generales y con información insuficiente sobre el sistema en particular que se quiere estudiar. Para refinar los resultados se necesita analizar tanto la información de la estructura electrónica y fonónica, como también la interacción dinámica entre los electrones y fonones. Esto se lleva a cabo dentro del esquema de la teoría desarrollada por G. M. Eliashberg [38], haciendo especial énfasis en el espectro fonónico.

Esta descripción más detallada obliga a considerar más rigurosamente la información de la dinámica de la red (relación de dispersión fonónica), de la estructura electrónica (densidad de estados y superficie de Fermi), y de la interacción entre las dos (interacción electrón-fonón). Esta información puede ser condensada en una sola función que se le conoce como función de Eliashberg (o densidad espectral) $\alpha^2 F(\omega)$, cantidad fundamental alrededor de la cual gira toda la teoría y está definida como:

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar N(E_F)} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{\gamma_{\mathbf{q}\lambda}}{\omega_{\mathbf{q}\lambda}} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}), \quad (2.53)$$

donde $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$ es la frecuencia del modo fonónico que pertenece a la rama fonónica λ con el vector \mathbf{q} y $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi. La dispersión de los electrones causada por los fonones crean un linewidth $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$ que se determina como:

$$\gamma_{\mathbf{q}\lambda} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}\lambda} \sum_{\mathbf{k}\nu\nu'} |g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu', \mathbf{k}\nu}^{\mathbf{q}\lambda}|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}\nu} - E_F) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu'} - E_F), \quad (2.54)$$

con $\epsilon_{\mathbf{k}\nu}$ representa las bandas de energía de un electrón que posee un momento \mathbf{k} y con un índice de banda ν , las deltas tienen la función de restringir las sumatorias sobre \mathbf{k} a la superficie de Fermi, y $g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu', \mathbf{k}\nu}^{\mathbf{q}\lambda}$ son los elementos de la matriz que describe la interacción electrón-fonón, los cuales se calculan de la siguiente manera:

$$g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu', \mathbf{k}\nu}^{\mathbf{q}\lambda} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}\lambda}}} \sum_{\kappa a} \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa}}} \eta_{\kappa a}^{\mathbf{q}\lambda} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}\nu' | \delta_{\kappa a}^{\mathbf{q}} V | \mathbf{k}\nu \rangle, \quad (2.55)$$

siendo M_κ es la masa del κ -ésimo átomo en la celda unitaria, y $\eta_{\kappa a}^{\mathbf{q}\lambda}$ es el eigenvector normalizado del modo fonónico $\mathbf{q}\lambda$, $\delta_{\kappa a}^{\mathbf{q}} V$ es la variación de primer orden en el potencial total del sistema con respecto al desplazamiento del átomo κ en la dirección a .

El promedio del valor de acoplamiento electrón-fonón se relaciona con la función de Eliashberg como:

$$\lambda = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega = \frac{1}{\pi \hbar N(E_F)} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \frac{\gamma_{\mathbf{q}\lambda}}{\omega_{\mathbf{q}\lambda}^2}. \quad (2.56)$$

Se puede observar que la constante de acoplamiento electrón-fonón λ depende de tres cantidades: las frecuencias fonónicas, la cantidad de estados electrónicos en la superficie de Fermi permitidos para el proceso de dispersión, y los elementos de matriz de la interacción electrón-fonón ($g_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu',\mathbf{k}\nu}^{\mathbf{q}\lambda}$) a través de $\gamma_{\mathbf{q}\lambda}$.

2.6 Aproximación del cristal virtual (VCA)

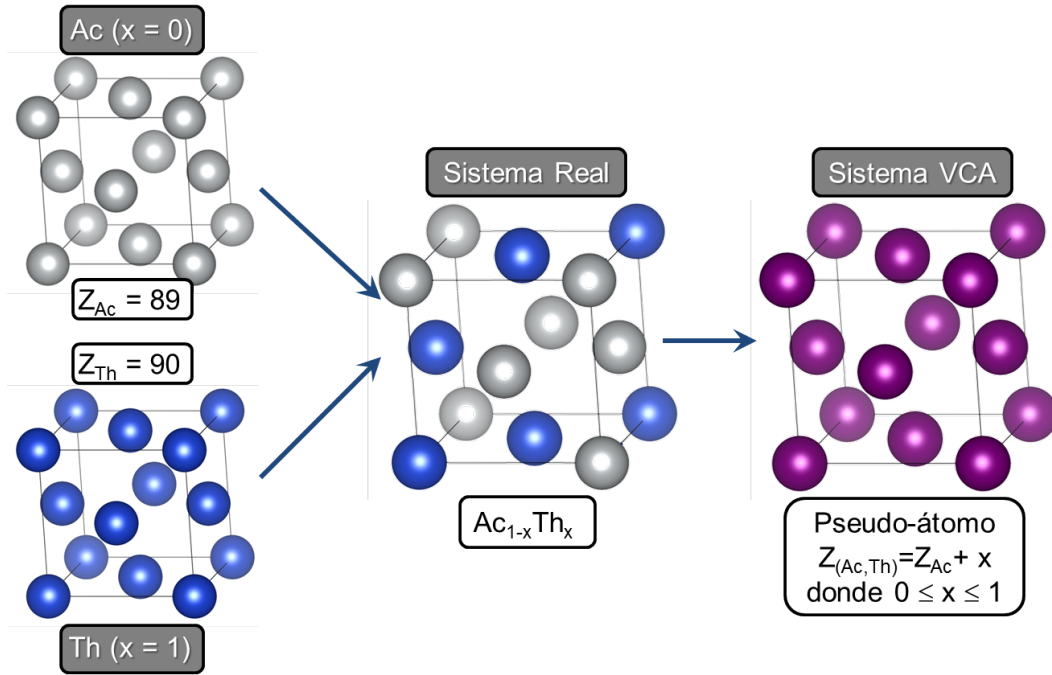


Figura 2.3: Esquema que describe el funcionamiento de VCA.

Al estudiar la evolución del material conforme se hace la transición de un elemento a otro, se tiene un cristal de uno de los elementos con sustituciones aleatorias del otro en un porcentaje determinado por la ecuación $A_{1-x}B_x$. Una posible forma de estudiar este sistema sería utilizando una supercelda con las

sustituciones adecuadas para tener la proporción en la composición del cristal correcta, sin embargo, esto provocaría que los cálculos fueran mucho más costosos computacionalmente.

Una alternativa es el uso de la aproximación del cristal virtual (VCA por sus siglas en inglés) [39]. Esta aproximación crea un átomo virtual con un número atómico fraccionario equivalente al del promedio en el cristal, haciendo esta metodología particularmente efectiva para aleaciones de elementos contiguos en la tabla periódica como lo son el Ac y Th. Esta sustitución de un cristal de dos especies por uno de una sola especie artificial permite seguir usando todas las propiedades de simetría y no tener que hacer uso de una supercelda, por lo que el análisis de propiedades que dependen de la geometría del cristal (estructura de bandas, etc.) es sencillo y directo, además de que el costo computacional se mantiene a un nivel adecuado para toda la serie.

2.7 Detalles del cálculo numérico

Los detalles de los cálculos numéricos realizados para este trabajo son los siguientes.

- **Código**

El código utilizado para los cálculos de la aleación ($\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$) es el código de pseudopotenciales con bases mezcladas (MBPP) [30].

- **Potencial de intercambio y correlación**

Para la aproximación del potencial de intercambio–correlación se utilizó GGA (PBE96) [26], en las que se maneja de manera explícita los estados de semi-*core* $6s$ y $6p$, así como también permitiendo estados f en la expansión de las bases.

- **Radio de corte**

Para el radio de corte r_c que separa la región de *core* de la región de valencia, se utilizó el valor de $r_c = 3.0$ u.a.

- **Energía de corte**

Para la energía de corte para la expansión de ondas planas E_C , se utilizó el valor de $E_C = 25$ Ry.

- **Malla de puntos k en la IBZ**

La malla de puntos k para la zona irreducible de Brillouin (IBZ por sus siglas en inglés) utilizada fue $16 \times 16 \times 16$.

- **Cálculo de propiedades vibracionales y acoplamiento electrón-fonón**
Estos cálculos están basados en la teoría de respuesta lineal (LRT por sus siglas en inglés) que se implementa en DFPT [31].
- **Malla de puntos q para fonones**
La malla de puntos q utilizado para generar la relación de dispersión fonónica fue $8 \times 8 \times 8$.
- **Malla de puntos k para el acoplamiento electrón-fonón**
La malla de puntos k para el cálculo del acoplamiento electrón-fonón utilizada fue $32 \times 32 \times 32$.

Capítulo 3

Resultados: propiedades estructurales, estructura electrónica, dinámica de red y acoplamiento electrón-fonón

3.1 Introducción

Como se ha mencionado anteriormente, la alta radiactividad del actinio, y en general de los actínidos, evita que pueda ser estudiado experimentalmente de manera detallada. Sin embargo, sí se cuenta con información sobre las propiedades estructurales [2] para la mayoría de los actínidos ligeros (ver Tabla 1.1). Aunque no se ha realizado un análisis experimental de la estructura electrónica para el actinio, se han realizado varios modelos teóricos utilizando diferentes potenciales, destacando la importancia de no solo considerar los estados $5f$ si no también que son del tipo itinerantes. Por otro lado, para el caso del torio, se han realizado múltiples estudios teóricos sobre la naturaleza de los electrones y se han comparado múltiples parámetros con valores experimentales. En general, se ha encontrado un buen acuerdo entre los cálculos teóricos y los experimentos [40] y se ha concluido que para este elemento, la inclusión de los electrones $5f$ es de gran importancia y que poseen una naturaleza del tipo no-localizado. Para el caso del actinio no se tiene información experimental sobre sus propiedades vibracionales, pero un análisis teórico ha sido realizado por González [1]. Para el caso de torio, hay múltiples estudios referentes a la dinámica de la red, tanto teóricos como experimentales, mostrando un buen acuerdo entre teoría y experimento [9].

Sobre el acoplamiento electrón-fonón, en el trabajo realizado por Skriver *et al.* [17] se hace el cálculo del parámetro de acoplamiento para los actínidos ligeros, tomando en cuenta los efectos relativistas solamente para la estructura electrónica. En este trabajo se reporta un valor calculado para el Ac de $\lambda_{teo}^{Ac} = 1.65$. Como se

mencionó anteriormente, es importante notar que el parámetro de acoplamiento teórico es inusualmente alto superando a los elementos puros más altos conocidos ($\lambda_{exp}^{Hg} = 1.6$, $\lambda_{exp}^{Pb} = 1.55$). Sin embargo, en un estudio posterior del actinio exclusivamente [1], se reporta un valor teórico menor de $\lambda_{teo}^{Ac} = 1.104$ pero sigue siendo apreciablemente mayor que el del resto de los actínidos ligeros. Para el torio, los valores reportados por Skriver para el acoplamiento difieren significativamente menos entre ellos ($\lambda_{teo}^{Th} = 0.593$, $\lambda_{exp}^{Th} = 0.495$).

Esta importante diferencia entre los valores para el parámetro de acoplamiento entre el actinio y torio, a pesar de ser elementos contiguos en la tabla periódica, es de gran interés por lo que se analiza la aleación $Ac_{1-x}Th_x$, avanzando en incrementos de 10%, para estudiar la evolución de las diferentes propiedades conforme se transiciona de un elemento al otro.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos por medio de un detallado análisis de las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales, y de acoplamiento electrón-fonón usando las teorías de DFT, DFPT, y LRT. El funcional de intercambio y correlación utilizado es GGA. Para cada concentración de la aleación se realizaron los cálculos considerando el acoplamiento espín-órbita y sin él.

3.2 Parámetros estructurales

Dado que ambos elementos de la aleación, Ac y Th, tienen la misma estructura cristalina (*fcc*), en este trabajo consideramos que la aleación tendrá la misma estructura durante toda la transición. Para la obtención de los parámetros estructurales, se realiza el cálculo de la energía total del sistema considerando diferentes valores de volumen V . Estas energías luego son tabuladas en función del volumen, ajustando una función. Esta función es conocida como la ecuación de estado Birch-Murnaghan [41], la cual, al ser ajustada exitosamente con los datos obtenidos de los cálculos numéricos, provee información sobre el volumen de equilibrio de la celda unitaria (V_0), el módulo de compresibilidad (B_0), y la primera derivada del módulo de compresibilidad ($\partial B/\partial P$). La ecuación de estado de Birch-Murnaghan está dada por:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left[\left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 \frac{\partial B}{\partial P} + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right], \quad (3.1)$$

donde E_0 es la energía del sistema en equilibrio, V es el volumen de la celda unitaria, y P es la presión sobre el sistema.

La Fig. 3.1 muestra la comparación entre los valores de volumen teóricos encontrados con base en los cálculos numéricos (con y sin el acoplamiento espín-órbita)

y los reportados experimentalmente en la literatura para el actinio y el torio, los cuales son los extremos de la aleación estudiada. Es importante notar que para ambos casos, los cálculos realizados utilizando el acoplamiento espín-órbita (SOC) tienen las energías más bajas, es decir, son los más estables.

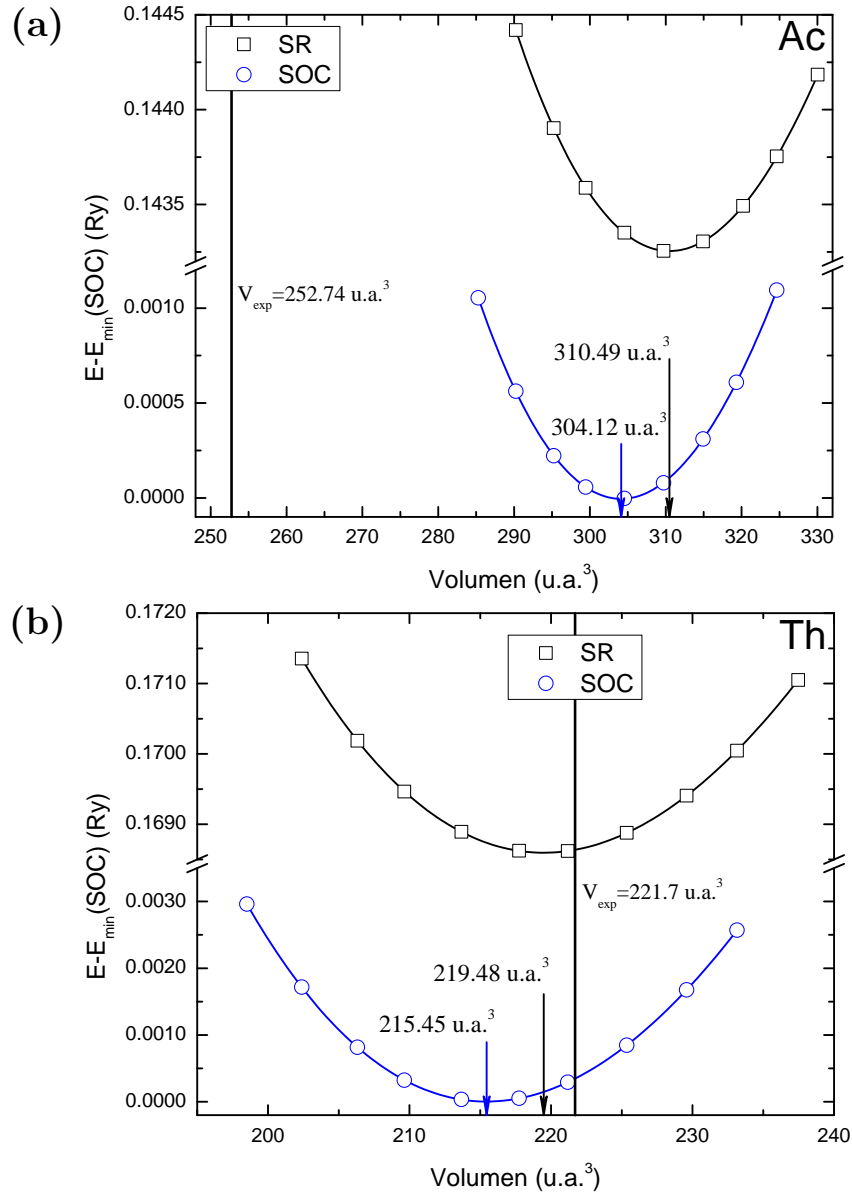


Figura 3.1: Comparación de curvas de energía total para el (a) Ac y (b) Th en función del volumen tomando en cuenta el acoplamiento espín-órbita (SOC) y sin él (SR), indicando el valor del volumen de equilibrio para cada caso.

En la Tabla 3.1 se resume la comparación de las propiedades calculadas para los dos elementos con los datos conocidos experimentalmente. Analizando la información obtenida para el torio, el elemento más estudiado de los dos, se puede ver que para el parámetro de red (a_0) el cálculo que no toma en cuenta el

Elemento	Parámetro	SR	SOC	Exp.
Actinio	V_0 (u.a. ³)	310.49	304.12	252.74 ^a
	a_0 (u.a.)	10.75	10.68	10.04 ^a
	B_0 (GPa)	23.93	25.03	—
Torio	V_0 (u.a. ³)	219.48	215.46	221.72 ^a
	a_0 (u.a.)	9.58	9.52	9.61 ^a
	B_0 (GPa)	54.58	58.16	58.1 ^b

^a Ref. [2], ^b Ref. [42]

Tabla 3.1: Parámetros estructurales para Ac y Th: volumen de equilibrio (V_0), parámetro de red (a_0), y módulo de compresibilidad (B_0). Se comparan los resultados teóricos con los valores experimentales.

acoplamiento espín-órbita (SR) da un resultado más cercano al valor experimental ($\Delta a_0^{\text{Th}} = 0.31\%$). Por otro lado, para el módulo de compresibilidad (B_0) es el resultado obtenido considerando el acoplamiento (SOC) el que está en mejor acuerdo con lo reportado experimentalmente. Es por esto que no se puede concluir cual de las dos consideraciones, SR y SOC, da los mejores resultados ya que en algunos parámetros uno es favorecido, mientras que para otros valores sucede lo contrario.

Como un breve comentario antes de proseguir con la discusión, es evidente que los dos valores calculados para el volumen de equilibrio del Ac están muy por arriba a lo reportado. Este parámetro experimental es el único que se conoce en la literatura y dado que la medición se realizó con AcH_3 , es probable que los resultados del Ac puro fueran contaminados. Por otro lado, el volumen de equilibrio calculado para el Th está en un muy buen acuerdo con el valor experimental teniendo una discrepancia máxima de sólo 2.8% para el caso SOC. Al ser Th un elemento que ha sido extensivamente estudiado experimentalmente, la buena correlación de los resultados valida la metodología empleada y arroja confianza sobre la correcta construcción de los pseudopotenciales utilizados en este trabajo de tesis.

En la Fig. 3.2 se presenta la gráfica de los resultados de optimización estructural para toda la aleación $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$, es decir, la optimización del volumen para $x = 0\text{--}100\%$ en pasos de 10%. Se observa que se tiene una transición bastante monótona del volumen.

Sin embargo para el módulo de compresibilidad, Fig. 3.3, se puede apreciar una evolución no lineal, creciendo más rápidamente conforme aumenta la concentración de Th y en general los cálculos con SOC tienden dar entre 4.6% y 6.6% por encima que SR.

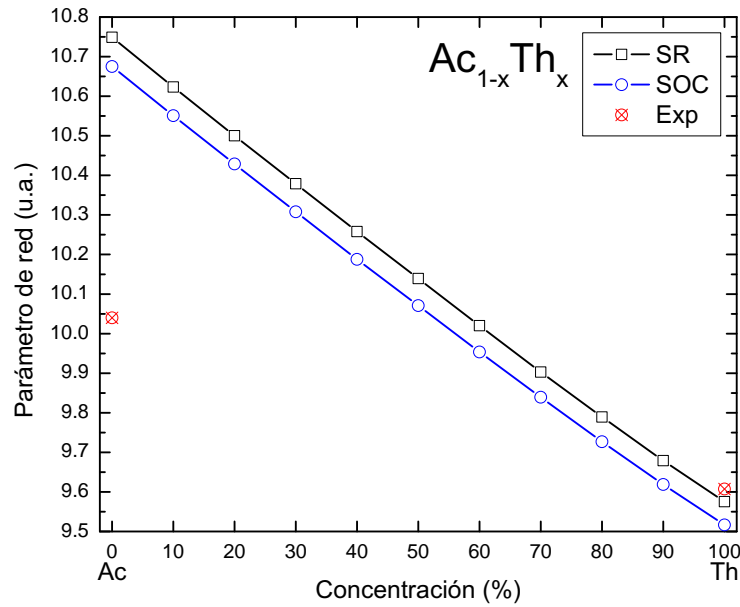


Figura 3.2: Evolución del parámetro de red a_0 para la aleación $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ $x = 0-100\%$. Los cálculos fueron realizados considerando tanto el acoplamiento espín-órbita (SOC) como sin él (SR). En rojo se marca el valor experimental para el Ac y Th [2].

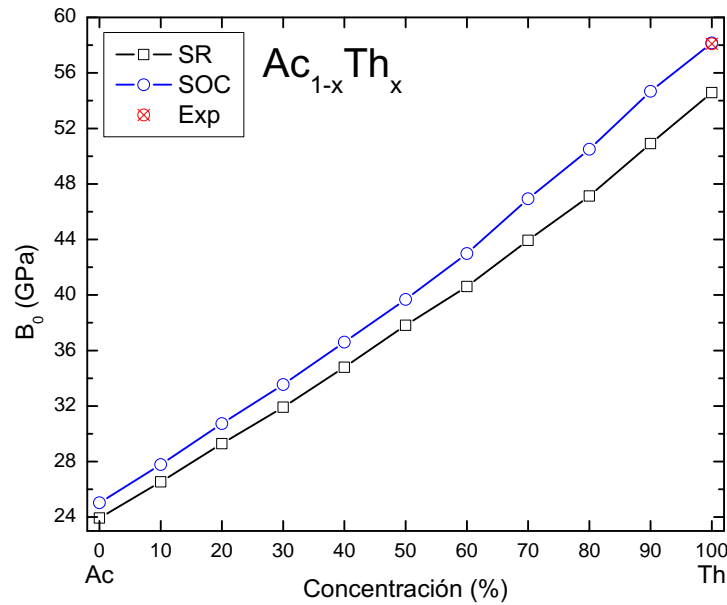


Figura 3.3: Evolución del módulo de compresibilidad B_0 para la aleación $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ $x = 0-100\%$. Los cálculos fueron realizados considerando tanto el acoplamiento espín-órbita (SOC) como sin él (SR). En rojo se marca el valor experimental para el Th [42].

En la Tabla 3.2 se resumen los valores de los parámetros estructurales encontrados para la transición en función de la concentración: V_0 , a_0 , B_0 .

Concentración (%)	SR			SOC		
	V_0 (u.a. ³)	a_0 (u.a.)	B_0 (GPa)	V_0 (u.a. ³)	a_0 (u.a.)	B_0 (GPa)
0	310.49	10.75	23.9	304.12	10.68	25.0
10	299.72	10.62	26.5	293.63	10.55	27.8
20	289.41	10.50	29.3	283.56	10.43	30.7
30	279.51	10.38	31.9	273.80	10.31	33.5
40	269.83	10.26	34.8	264.34	10.19	36.6
50	260.59	10.14	37.8	255.34	10.07	39.7
60	251.51	10.02	40.6	246.52	9.95	43.0
70	242.78	9.90	43.9	238.13	9.84	46.9
80	234.52	9.79	47.1	230.08	9.73	50.5
90	226.68	9.68	50.9	222.49	9.62	54.7
100	219.48	9.58	54.6	215.46	9.52	58.2

Tabla 3.2: Parámetros estructurales para toda la aleación: volumen de equilibrio (V_0), parámetro de red (a_0), y módulo de compresibilidad (B_0).

Podemos observar en la Fig. 3.2 que las dos metodologías (SR y SOC) tienden a mantener la misma diferencia de aproximadamente 0.6 u.a. para todo el espectro, mientras que en la Fig. 3.3 se observa que divergen conforme al acercarse al torio. Es importante notar que el valor obtenido para el parámetro de red del torio con SR difiere con el valor experimental por 0.33%, mientras que para el caso del módulo de compresibilidad, el valor obtenido con SOC es idéntico al reportado en la literatura.

Con la optimización de los parámetros estructurales para la aleación en el rango completo de concentraciones, desde actino hasta torio, se puede proceder con el cálculo de las propiedades electrónicas.

3.3 Densidad de estados electrónicos y estructura de bandas

En la Fig. 3.4 se presenta la comparación de la densidad de estados tomando en cuenta el acoplamiento espín-órbita (SOC) y sin él (SR), tanto para el actinio como el torio. Se observa que la inclusión de SOC, si bien provoca el desdoblamiento de

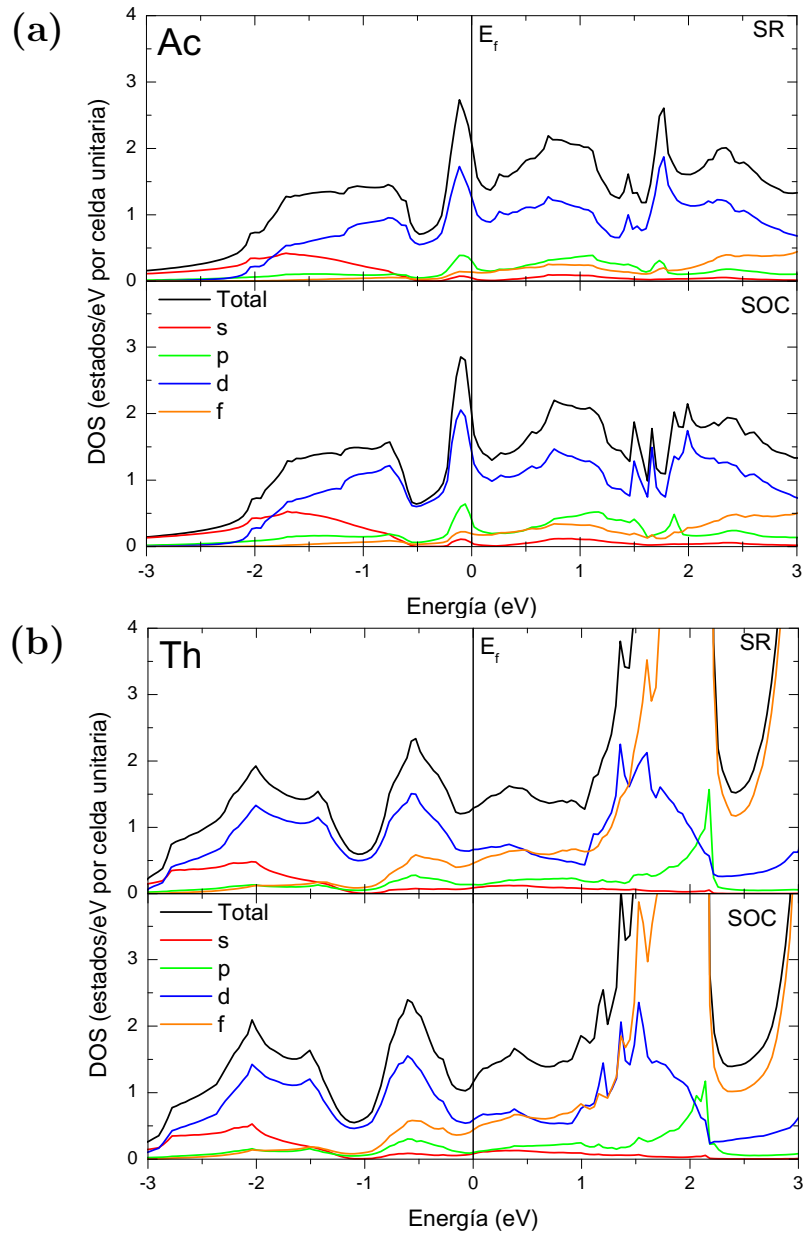


Figura 3.4: Densidad de estados parciales y total para (a) Ac y (b) Th en ambos esquemas, SR y SOC.

algunos picos (*v.g.* actinio y torio alrededor de 1.5-2.0 eV), la estructura general alrededor del nivel de Fermi se mantiene para el caso de Ac, mientras que para Th se observa una ligera reducción de $N(E_F)$ del caso SOC en comparación con SR. Analizando la contribución parcial a la densidad de estados total alrededor del nivel de Fermi, tenemos que para el caso del actinio la principal contribución está dada por el orbital d , seguido por el orbital p en una proporción mucho menor junto con los orbitales f y s . Por otro lado, para el torio el orbital d sigue siendo la contribución mayoritaria pero el orbital f aporta considerablemente más a la densidad de estados total en comparación al Ac, con los orbitales p y s los que menos participan.

Para las bandas electrónicas, tanto el actinio como el torio presentan un desdoblamiento de los estados profundos $6p$ (~ -18 eV)¹ al incluir el acoplamiento espín-órbita (SOC), en comparación con la estructura de bandas obtenidas sin él (SR). Este fenómeno está de acuerdo a lo que se ha obtenido en estudios anteriores [1]. Se puede observar en la Fig. 3.5 que para el actinio y torio tenemos desdoblamientos importantes de las bandas alrededor del nivel de Fermi, principalmente en las cercanías del punto W y en el camino Σ (K - Γ), sin embargo éstos ocurren para diferentes valores de energía: en el caso del actino, suceden a ~ 0.5 eV, mientras que para el torio los desdoblamientos ocurren precisamente al nivel de Fermi.

A continuación, en las Figs. 3.6, 3.7 y 3.8 se presentan la evolución de la densidad de estados y bandas electrónicas en las zonas de interés mencionadas anteriormente (punto W y camino Σ), respectivamente, para diferentes concentraciones en aumentos de 20%. En la gráfica de la evolución de la densidad de estados se pueden apreciar diferencias sutiles pero importantes entre las diferentes aproximaciones utilizadas. En general, se observa que los cálculos con SR dan un valor mayor para la ocupación de estados al nivel de Fermi que aquellos realizados con SOC. Conforme aumenta la concentración de torio, se distingue una disminución de los estados ocupados a nivel de Fermi, como también un apreciable aumento en el ancho del pico más cercano a éste. En el caso de las bandas electrónicas, el análisis se enfoca en dos regiones de interés: alrededor del punto W y en el camino Σ . Para los cálculos realizados con SR, se presenta el cruce de dos bandas para ambas regiones, y conforme se aumenta la concentración de torio, este cruce se mueve a valores de energía menores. En la región del camino Σ , llega a cruzar el nivel de Fermi alrededor de la concentración de $x=60\%$, mientras que para la zona alrededor del punto W no ocurre esto. En contraste, para los resultados con SOC las bandas se encuentran desdobladas y son más planas que en el caso SR, esto provoca un incremento en los estados ocupados a nivel de Fermi como se observa en $x=80\%$ para el punto W y $x=40\%$ para el camino Σ .

¹No mostrado aquí pero se puede apreciar en la Ref. [5].

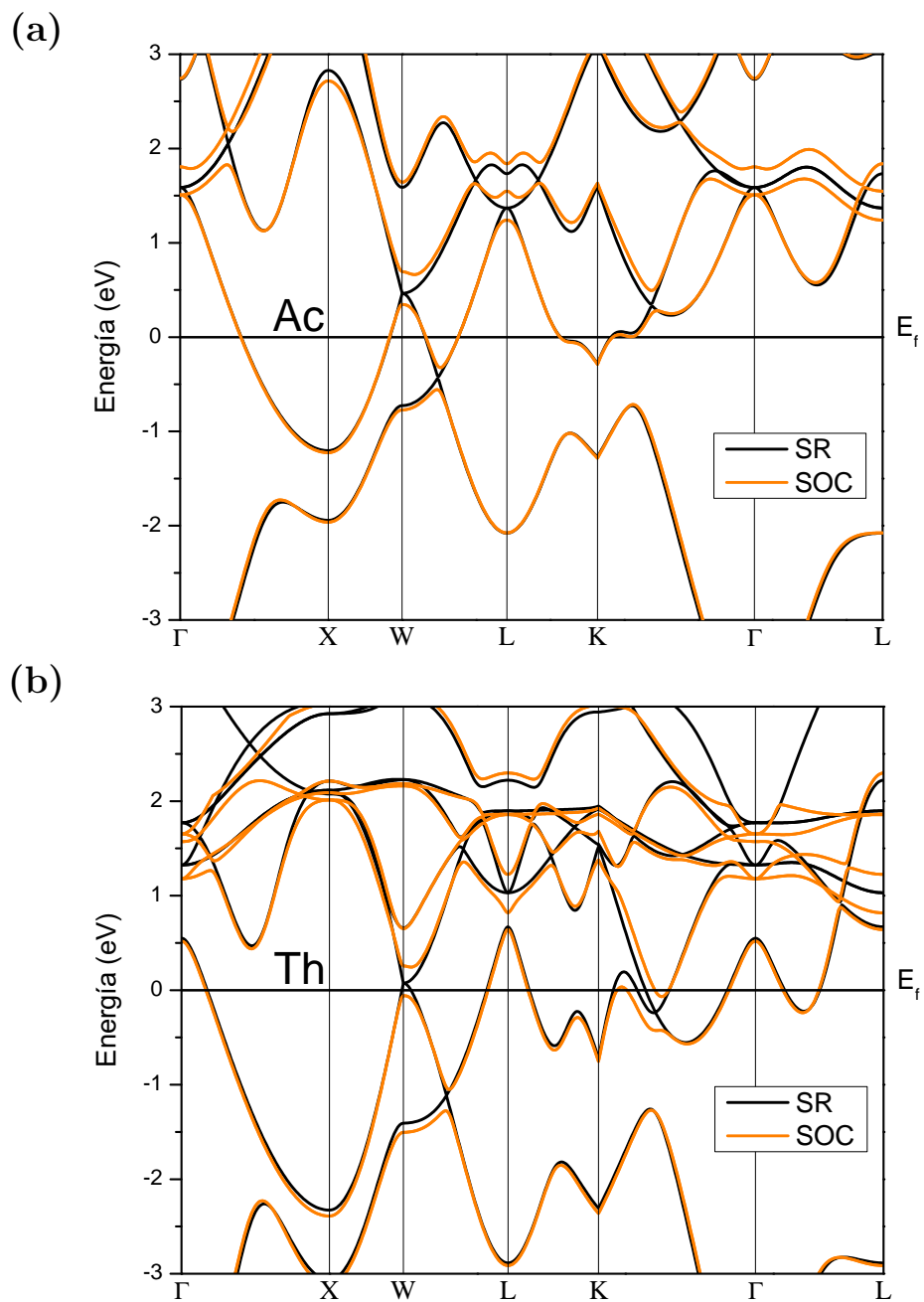


Figura 3.5: Estructura de bandas electrónicas alrededor del nivel de Fermi para (a) Ac y (b) Th, calculadas en ambos esquemas, SR (negro) y SOC (naranja).

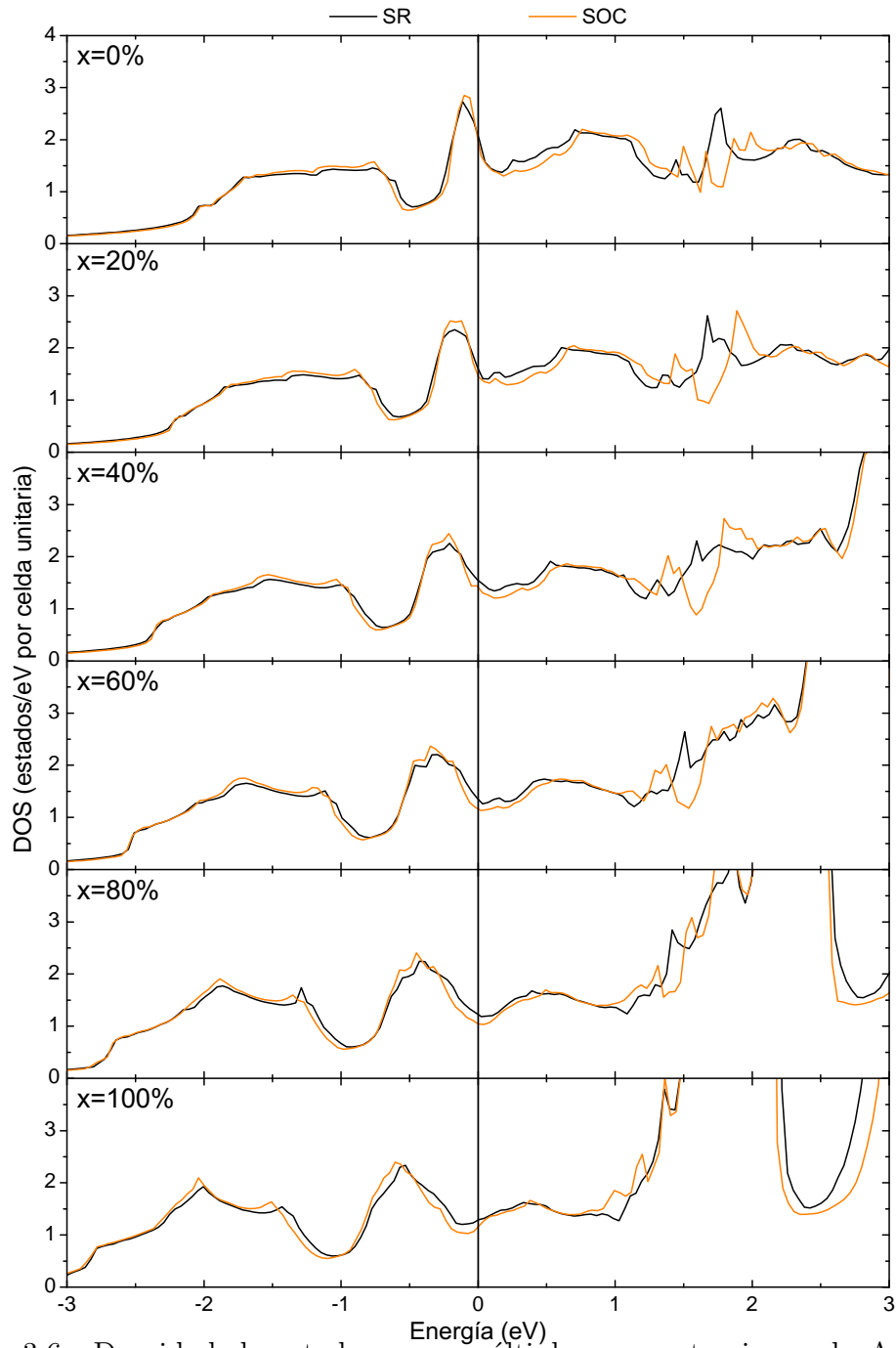


Figura 3.6: Densidad de estados para múltiples concentraciones de $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ calculadas con SR (negro) y con SOC (naranja).

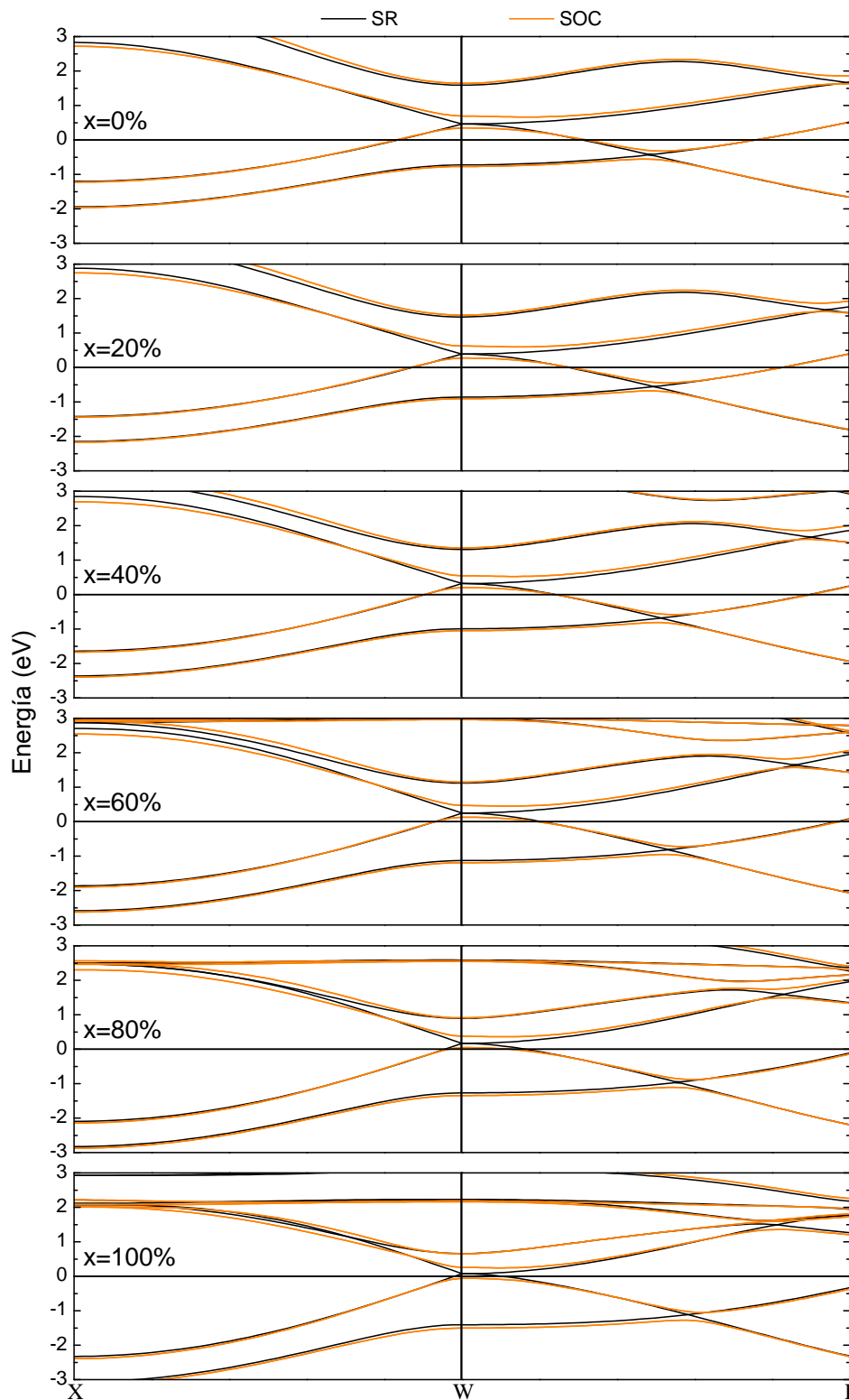


Figura 3.7: Detalle de la estructura de bandas electrónicas alrededor del punto W para múltiples concentraciones de $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ calculadas con SR (negro) y con SOC (naranja).

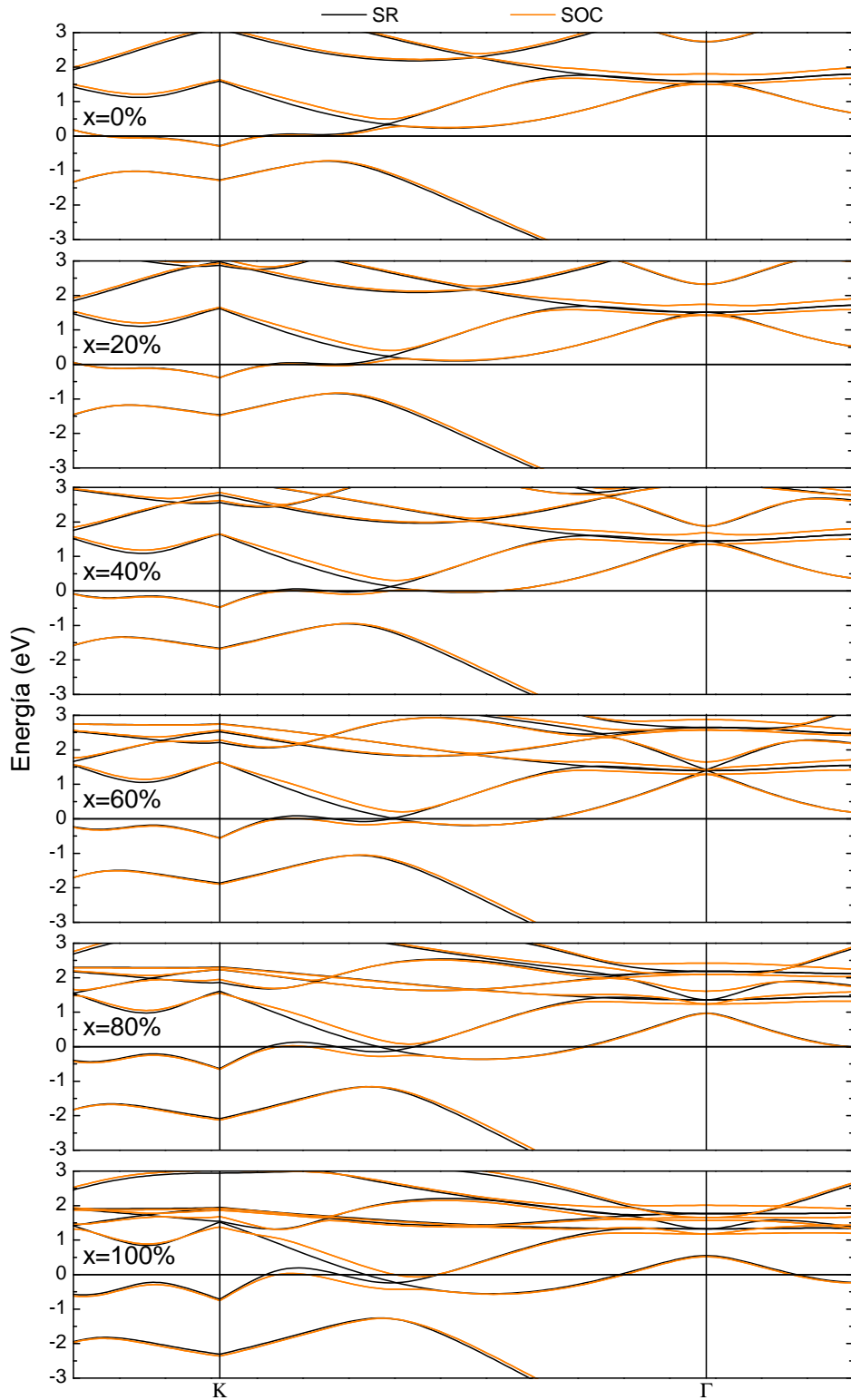


Figura 3.8: Detalle de la estructura de bandas electrónicas alrededor del camino Σ para múltiples concentraciones de $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ calculadas con SR (negro) y con SOC (naranja).

Analizando con mayor detalle la estructura de las bandas electrónicas, se puede observar que, tanto para el punto W como para el camino Σ , se tienen bandas planas en la región cercana al nivel de Fermi, por lo que hay un aumento importante en los estados ocupados en estas regiones, especialmente para el caso con SOC dado que el desdoblamiento de bandas provoca que las bandas sean aún más planas. Para el caso del punto W este efecto se maximiza para la concentración $x=80\%$ (ver Fig. 3.7), mientras que para el camino Σ ocurre para $x=40\%$ (ver Fig. 3.8). También es posible apreciar que el efecto es más importante para el caso del camino Σ dado que la región plana de la banda que cruza el nivel de Fermi es más extensa que para el caso del punto W.

El cruce de estas bandas planas provocan un aumento local inusual en los estados disponibles para la dispersión de electrones debida a los fonones (interacción electrón-fonón) en una región reducida de las concentraciones

Para analizar con más detalle la evolución de los estados ocupados a nivel de Fermi así como también la contribución individual de cada orbital, se presenta la Fig. 3.9. Se observa que durante toda la transición de actinio a torio, el orbital que contribuye mayoritariamente a la densidad de estados total es el d . Por otro lado, el orbital p , el cual es el segundo que más aporta a la ocupación total para el actinio, reduce su contribución conforme aumenta la concentración de torio, siendo rebasado por el orbital f para $x=30\%$ en el caso de SR, y $x=20-30\%$ para SOC. Finalmente, el orbital s es el orbital que contribuye menos y no varía significativamente.

Dado que la ocupación de estados varía dependiendo de si los cálculos son realizados con SR o SOC, el acoplamiento electrón-fonón también dependerá de qué tipo de aproximación se utilice.

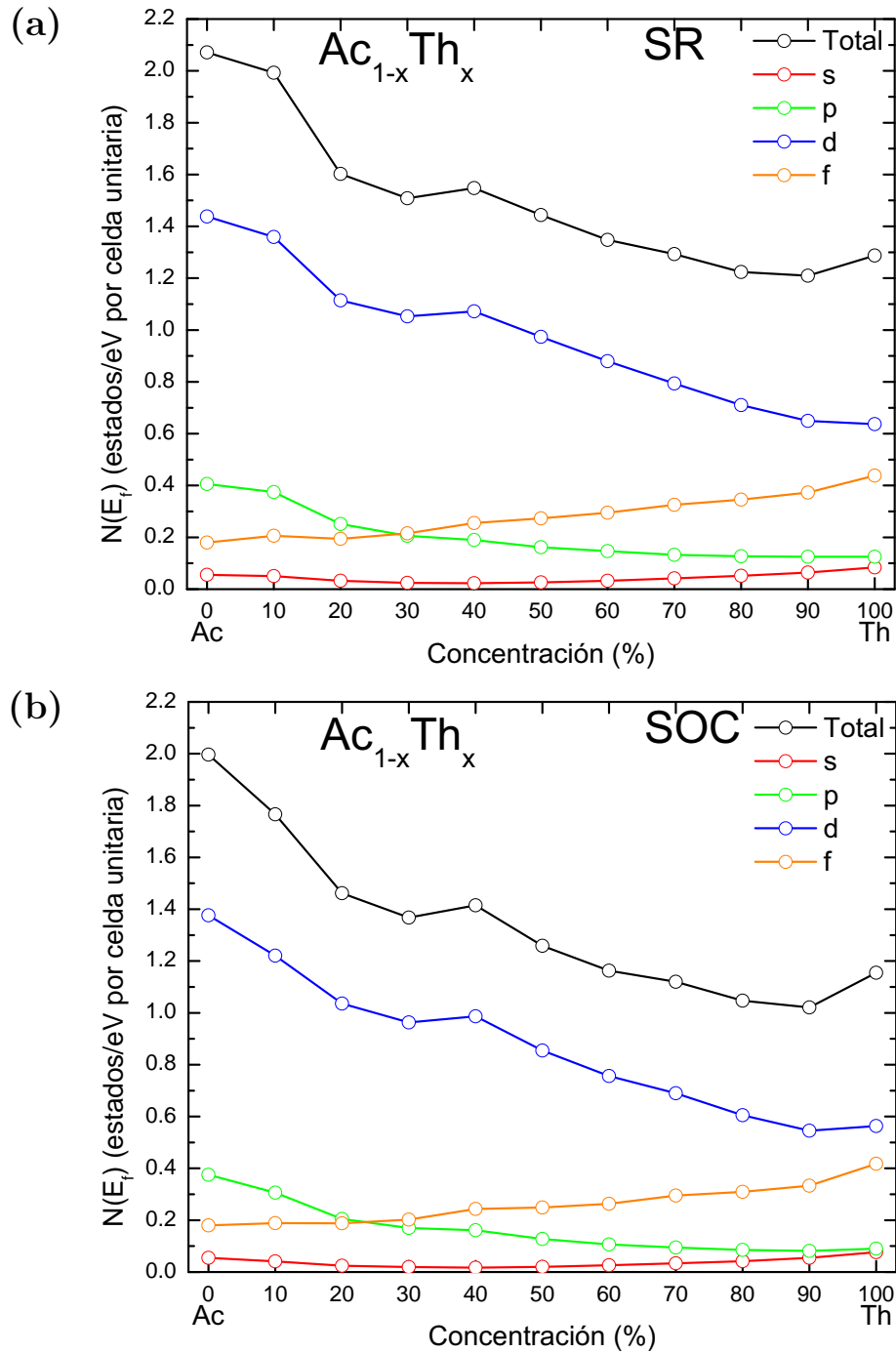


Figura 3.9: Evolución de la densidad de estados al nivel de Fermi (parcial y total) en los esquemas (a) SR y (b) SOC.

3.4 Relación de dispersión y densidad de estados fonónicos

En la Fig. 3.10 se presentan las dispersiones fonónicas para el actinio y torio considerando el acoplamiento espín-órbita (SOC) y sin él (SR), junto con la densidad de estados fonónica. Primeramente se observan frecuencias mayores para el torio que para el actinio, un efecto esperado dado que el primero (Th) posee un módulo de compresibilidad mayor y un parámetro de red menor. Para ambos elementos puros se presentan varias anomalías fonónicas las cuales pueden ser indicios de la existencia de acoplamiento electrón-fonón en el sistema. Para el caso del actinio se tienen tres anomalías importantes: en la rama transversal en el punto W (~ 6.5 meV) y en el camino Σ ($K - \Gamma$) (~ 5 meV), y en ambas ramas para el punto L (~ 3.5 y ~ 8 meV). Para el caso de torio, se encuentran cuatro anomalías importantes: todas se encuentran en las ramas transversales en el camino Δ ($\Gamma - X$) (~ 9 meV), en el punto W (~ 9.5 meV), en el camino Σ (~ 7.5 meV), y en el punto L (~ 5.5 meV).

En cuanto a las diferencias entre las dos aproximaciones, SR y SOC, para ambos elementos se tiene que con la inclusión del acoplamiento espín-órbita se obtienen frecuencias ligeramente mayores que sin él. Así mismo, las anomalías que se encuentran presentes en los dos elementos se reducen en intensidad para el caso con el acoplamiento (SOC) en comparación con el caso donde no se toma en cuenta (SR).

A continuación, en la Fig. 3.10 también se presenta la evolución de las dispersiones y densidades de estados fonónicas para la aleación en aumentos de concentración de 20%. En general se observa un aumento en las frecuencias, lo cual es esperado debido a la reducción en el parámetro de red conforme aumenta la concentración de torio. También se tiene que, para todo el rango de concentraciones, las anomalías que se presentan en las ramas fonónicas son menos intensas para el caso con el acoplamiento espín-órbita (SOC). La evolución de cada anomalía es diferente para cada una de ellas y serán descritas individualmente a continuación.

Durante la transición de actinio a torio, surgen y desaparecen anomalías en diferentes regiones del espectro fonónico. En el camino Δ rápidamente aparece una anomalía en la rama longitudinal cerca del punto X alrededor de $x=20\%$, y desaparece alrededor de la concentración 70-80%. En el mismo camino surge una nueva anomalía alrededor de la concentración 70-80% la cual persiste hasta llegar al torio. Otro par de anomalías se presenta alrededor del punto L en ambas ramas (longitudinal y transversal) desde el actinio ($x=0\%$) y desaparecen para la concentración de 70% para el caso de la rama transversal, y 90% para la rama longitudinal. Por último, la anomalía en la rama transversal presente en el camino Σ desde el actinio, crece en intensidad llegando a un máximo para $x=60\%$ y luego

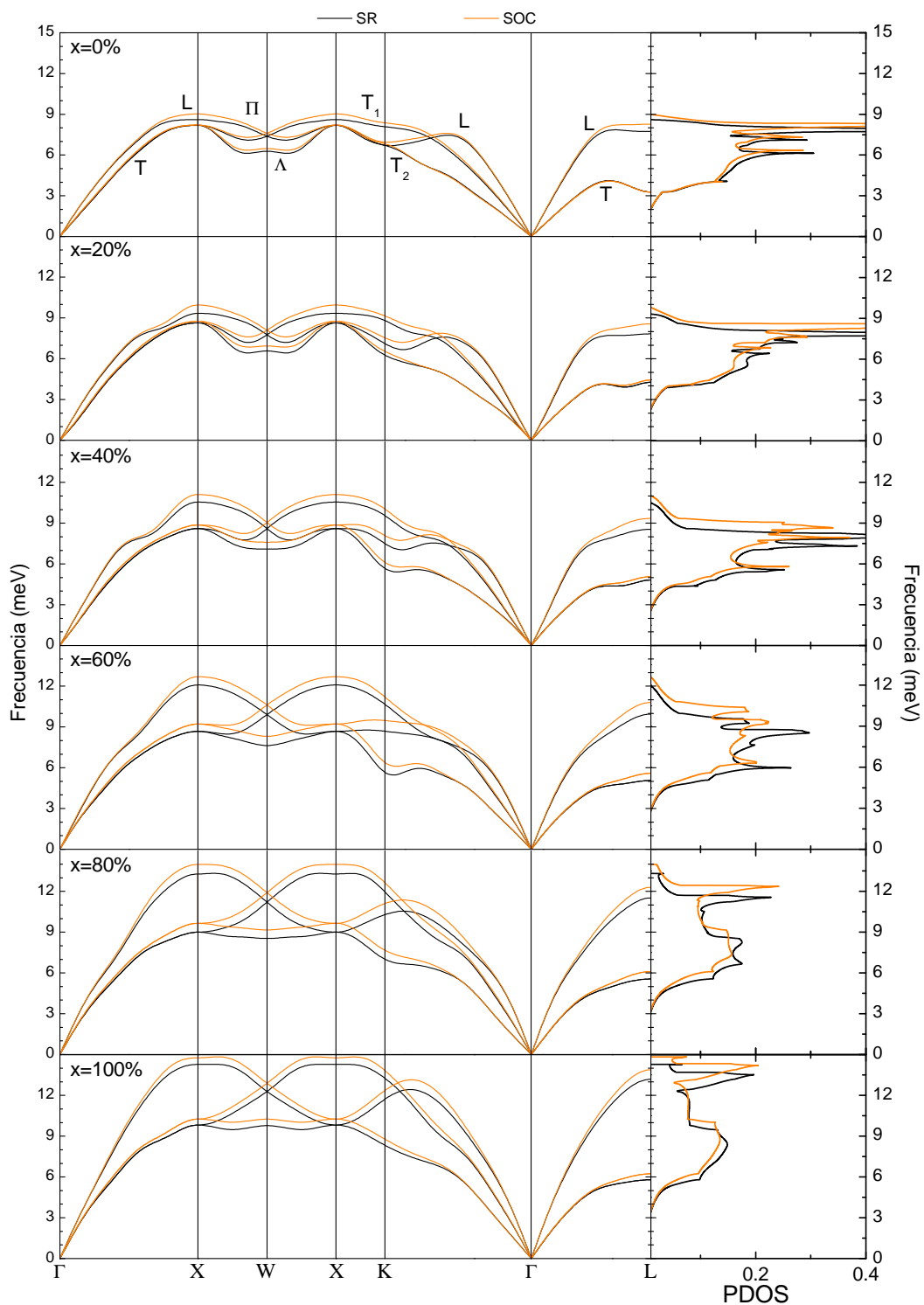


Figura 3.10: Dispersión y densidad de estados fonónicas para múltiples concentraciones de $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ calculadas con SR (negro) y con SOC (naranja).

decrece prácticamente desapareciendo para el torio ($x=100\%$).

Sin embargo, para confirmar la magnitud de la influencia de estas anomalías en el acoplamiento electrón-fonón, se necesita conocer la función de Eliashberg.

3.5 Función de Eliashberg y parámetro de acoplamiento electrón-fonón

Otro fenómeno importante presente en los cristales es el ya mencionado acoplamiento electrón-fonón, el cual es fundamental en múltiples propiedades, en especial la *superconductividad*. Para poder analizar esta propiedad de acoplamiento, se hace uso de la teoría de Eliashberg, la cual relaciona la información de la distribución electrónica con la dispersión fonónica en una cantidad fundamental de esta teoría conocida como función de Eliashberg: $\alpha^2F(\omega)$. Esta función engloba la información del acoplamiento electrón-fonón, y a partir de ella se obtiene el valor del parámetro de acoplamiento λ (Ec. (2.56)). Este parámetro de acoplamiento electrón-fonón representa la intensidad de interacción entre los estados electrónicos y fonónicos.

En la Fig. 3.11 se presentan las funciones de Eliashberg para el actinio y torio considerando el acoplamiento espín-órbita (SOC) y sin él (SR). Se pueden observar marcadas diferencias, principalmente que el actinio ocupa una región menor de frecuencias con un ancho del espectro de aproximadamente 7 meV, en comparación con el torio que posee un ancho de alrededor 12.5 meV. De igual manera, el actinio se concentra en frecuencias menores (2-9 meV) que el torio (4-14.5 meV). Otra distinción entre ambos elementos, es que los valores para la función de Eliashberg son mucho mayores para Ac, llegando hasta 2.6-3.0, que para Th, para el cual no sobrepasan 0.6.

Existen diferencias sutiles pero importantes entre tomar en cuenta la aproximación de acoplamiento espín-órbita (SOC) o no (SR) que pueden influir de manera importante al momento del cálculo del parámetro de acoplamiento electrón-fonón. En general, los cálculos con SOC tienden a valores de frecuencias mayores, difiriendo por ~ 0.5 meV para la frecuencia máxima. Para el caso del actinio, la intensidad de la función de Eliashberg para el caso de SOC son levemente mayores que para SR, sin embargo este comportamiento se invierte para torio.

En la Fig. 3.11 también se presentan las dispersiones y densidades de estado fonónicas para las aleaciones con las concentraciones $x=0\%-100\%$. En general se puede observar que la función de Eliashberg tiende a frecuencias mayores cuando se aplica la aproximación SOC que para el caso de los cálculos con SR. Por otro lado, los valores de la función tienden a ser menores para todo el espectro de aleaciones para los resultados con SOC que para los obtenidos con SR. En específico, para las aleaciones cercanas al Ac, la función de Eliashberg tiene un pico bien definido

(~ 8 meV) el cual va perdiendo intensidad al mismo tiempo que un segundo pico aparece para una frecuencia menor (~ 7.5 meV). Para la segunda mitad de las aleaciones ($> 50\%$), ambos picos disminuyen en intensidad rápidamente, y toda la función se expande en una región mayor de frecuencias.

Concentración (%)	λ_{SR}	λ_{SOC}	λ_{Exp}
0	1.038	1.067	—
10	1.000	0.982	—
20	0.979	0.927	—
30	1.074	0.936	—
40	1.073	0.916	—
50	1.006	0.829	—
60	0.892	0.712	—
70	0.784	0.618	—
80	0.691	0.543	—
90	0.615	0.482	—
100	0.559	0.440	0.593 ^a

^aRef. [17]

Tabla 3.3: Parámetro de acoplamiento electrón-fonón para ambas aproximaciones (SR y SOC). Se compara el valor para el torio (x=100%) con el valor estimado en datos experimentales reportado.

Para poder analizar de manera más detallada la evolución del parámetro de acoplamiento electrón-fonón en función de la concentración, se presenta la Fig. 3.12. Los datos numéricos de λ se encuentran en la Tabla 3.3. Lo primero que se puede observar comparando SR y SOC, es que a partir de la concentración de 20% el parámetro de acoplamiento aumenta rompiendo la tendencia decadente que presentaba hasta antes de esta concentración. Para el caso de los cálculos con SR, este cambio en su comportamiento se presenta hasta alrededor de la concentración 50-60%, mientras que para el caso de los cálculos con SOC este rango anómalo en el comportamiento es mucho menor, terminando alrededor de la concentración 40%. A partir de estas concentraciones, el parámetro de acoplamiento regresa a una tendencia decadente.

Para estas concentraciones, se analiza el comportamiento de la estructura electrónica y se encuentra que coinciden con el aumento de cruces de las bandas planas al nivel de Fermi, 50% para el caso SR y 40% para SOC, en el camino Σ ($K - \Gamma$) (ver Fig. 3.8). Estos cruces indican un aumento en los estados disponibles para ser dispersados por los fonones.

Para poder correlacionar de una manera directa los cambios en la evolución

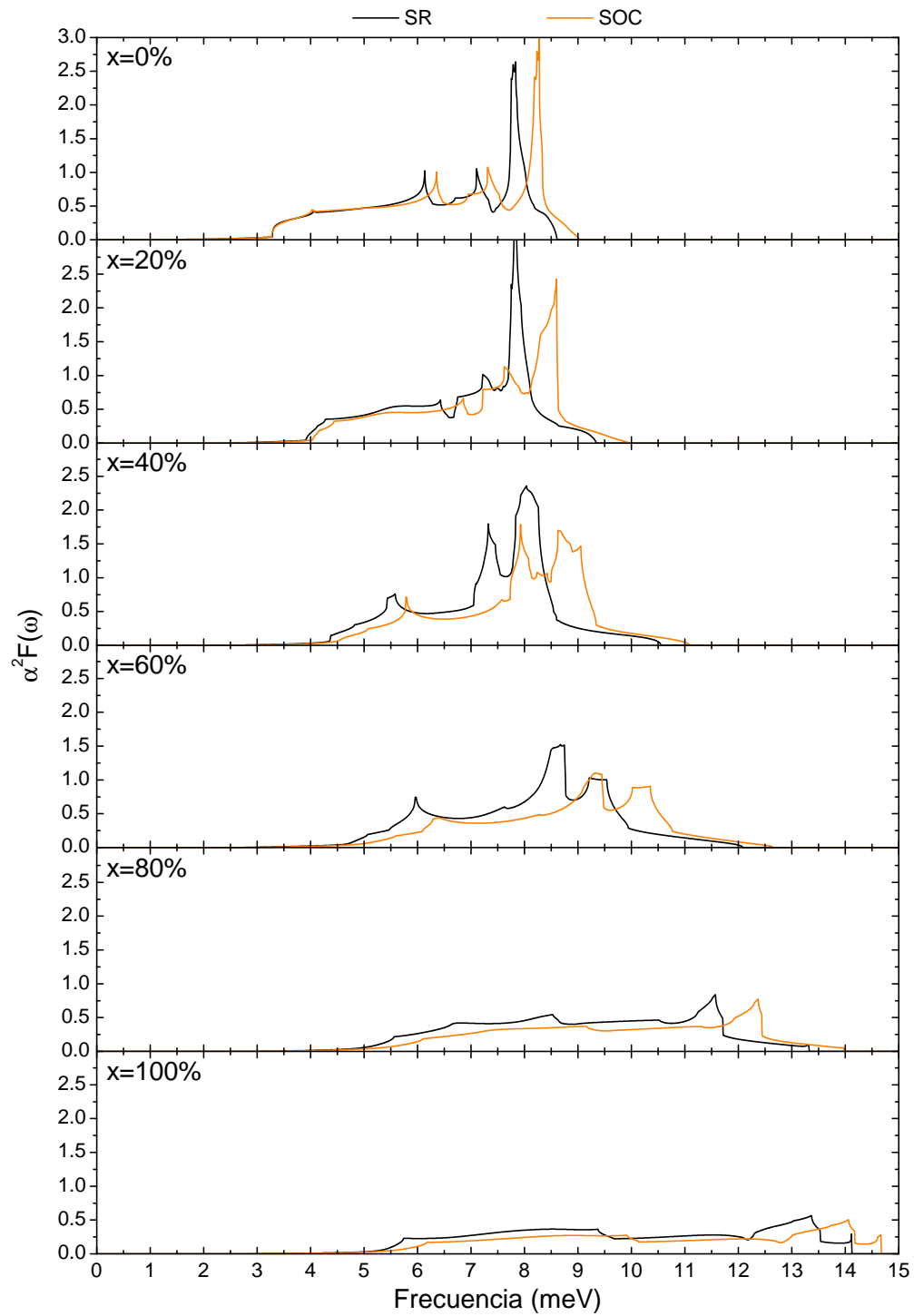


Figura 3.11: Función de Eliashberg para múltiples concentraciones de $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ calculadas con SR (negro) y con SOC (naranja).

del parámetro de acoplamiento electrón-fonón con los cambios en la densidad de estados al nivel de Fermi, se presenta la Fig. 3.12. En esta figura se comparan las frecuencias de los modos fonónicos (ω_{log}), los estados ocupados al nivel de Fermi ($N(E_F)$) y el parámetro de acoplamiento (λ), todos en función de la concentración x . Se observa que para ω_{log} se tiene un comportamiento monótono, incrementando conforme la concentración aumenta. Lo contrario sucede con $N(E_F)$, los cuales disminuyen con el incremento de torio en la aleación. Estos dos efectos combinados indican que el acoplamiento electrón-fonón debería de tener un comportamiento siempre decreciente con la concentración, sin embargo esto no sucede como se puede ver en la Fig. 3.12(a). Para poder explicar satisfactoriamente el comportamiento de λ , se necesita analizar el linewidth (ver Ec. (2.54)), el cual provee información sobre los elementos de matriz de la interacción y el espacio fase disponible de estados para tal interacción.

En la Fig. 3.13 se presenta la dispersión de linewidth ($\gamma_{q\lambda}$) para todo el rango de la aleación $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$. Se distinguen tres regiones donde hay un cambio importante en los valores para $\gamma_{q\lambda}$: el pico ubicado a $3/4$ en el camino $\Delta(\Gamma - X)$, el pico que se encuentra en el punto K, y el pico situado en el punto L, en los tres casos en la rama longitudinal. Estas regiones se estudian a mayor detalle en la Fig. 3.14. Se puede apreciar que, en general, el comportamiento del linewidth no es lineal con la concentración y será descrito con mayor detalle a continuación.

En la Fig. 3.14 se detalla la evolución del linewidth parcial y total de los tres puntos q de interés. Para el punto 0.75Δ , el linewidth total tiene un comportamiento que aumenta súbitamente con la concentración, llegando a un máximo ($x = 70\%$ para SR y $x = 50\%$ para SOC) y luego decreciendo. Para el punto K, la evolución del linewidth total igualmente presenta un aumento llegando a un máximo ($x = 40\%$ para SR y SOC) y decreciendo casi totalmente lineal hasta llegar al Th. Por último, para el punto L, el linewidth total tiene una conducta más complicada, pero al igual que los casos anteriores, tiene un pico de máximo local ($x = 50\%$ para SR y $x = 40\%$ para SOC) y decreciendo rápidamente después de éste. A continuación se analizan las contribuciones de las diferentes ramas al valor total del linewidth.

Para 0.75Δ , la rama longitudinal es la principal contribución al valor total y es la cual provee el comportamiento que presenta el linewidth total, mientras que el valor de las ramas transversales permanece prácticamente constante y muy por debajo del valor de la rama longitudinal. Para el punto K, la contribución de las ramas transversales es mayor que para el caso anterior pero la rama longitudinal rige el linewidth total para la mayor parte de la región de la aleación ($x = 0\% - 70\%$) mientras que para el resto de las concentraciones, la combinación de las tres ramas dictan el linewidth total. Finalmente, para el punto L, la rama longitudinal es la principal contribución al valor total del linewidth para $20\% < x < 100\%$, siendo

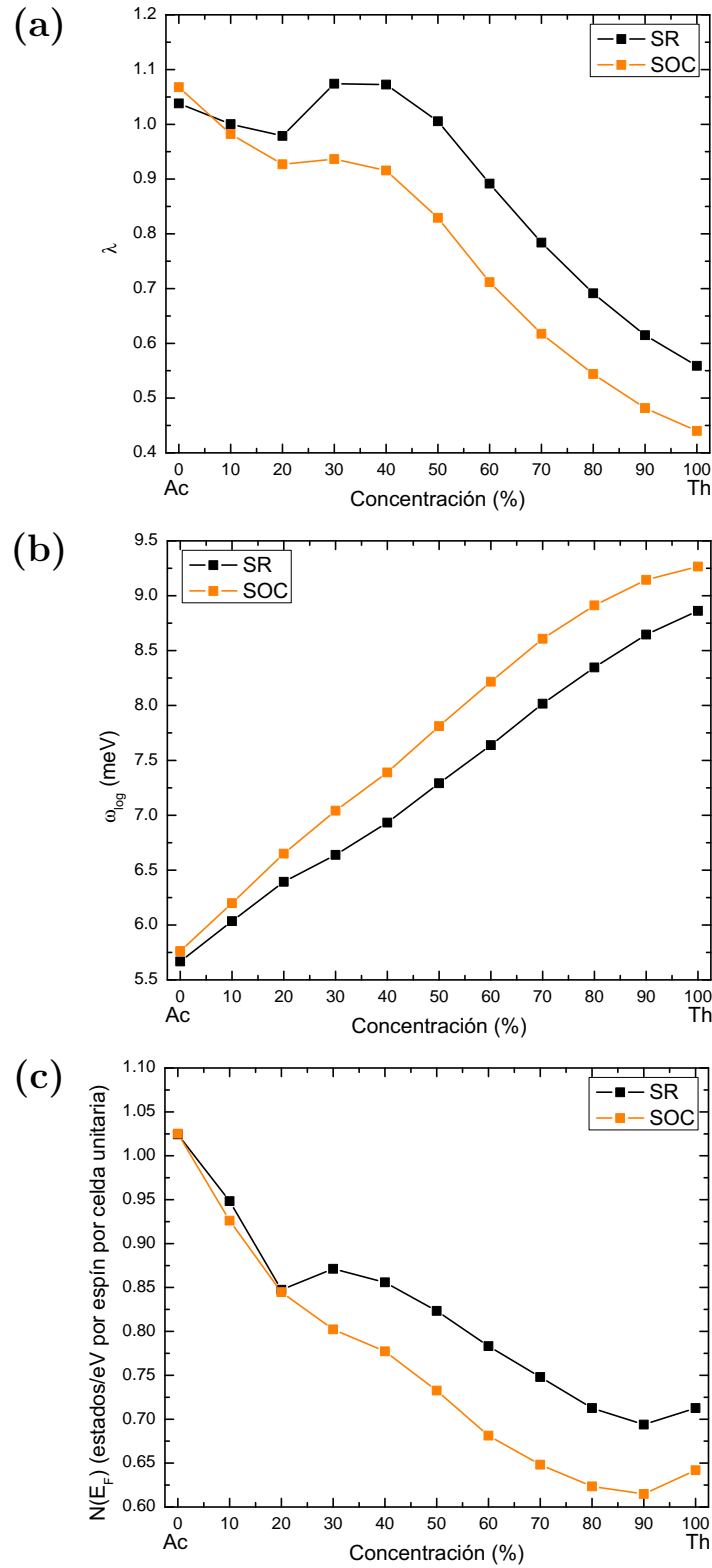


Figura 3.12: Evolución del (a) parámetro de acoplamiento electrón-fonón, (b) las frecuencias fonónicas y (c) la densidad de estados electrónicos a nivel de Fermi calculadas con SR (negro) y SOC (naranja).

las ramas transversales las aportadoras mayoritarias para el resto de valores de la aleación.

En relación con la diferencia entre los cálculos SR y SOC, los valores encontrados utilizando el acoplamiento espín-órbita tienden a ser menores a los que no, marcándose la discrepancia con el aumento de x . Otra diferencia entre las dos aproximaciones es que los resultados para SOC tienden a decrecer más rápidamente que para los de SR.

Para poder entender este comportamiento del linewidth, nos referimos a las ecuaciones (2.54) y (2.55) en donde se definen los factores que componen al linewidth: la densidad de estados conjunta ($\delta(\epsilon_{\mathbf{k}\nu} - E_F)\delta(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\nu'} - E_F)$), y la variación de primer orden en el potencial total del sistema con respecto al átomo κ en la dirección a ($\delta_{\kappa a}^{\mathbf{q}}V$). La doble delta en la densidad de estados limita la dispersión al nivel de Fermi. Tomando en cuenta lo anterior, alguno de estos dos términos, o posiblemente ambos, son los responsables del comportamiento observado.

El comportamiento que presenta el linewidth total en los puntos q analizados puede correlacionarse con el comportamiento del acoplamiento electrón-fonón. El aumento del linewidth total para la región central de concentraciones es el responsable del aumento inusual en λ en la misma zona de concentraciones. Dado que los valores del linewidth total son menores para SOC, en especial para el punto 0.75Δ , el incremento anómalo de λ es menos pronunciado para esta aproximación que para SR.

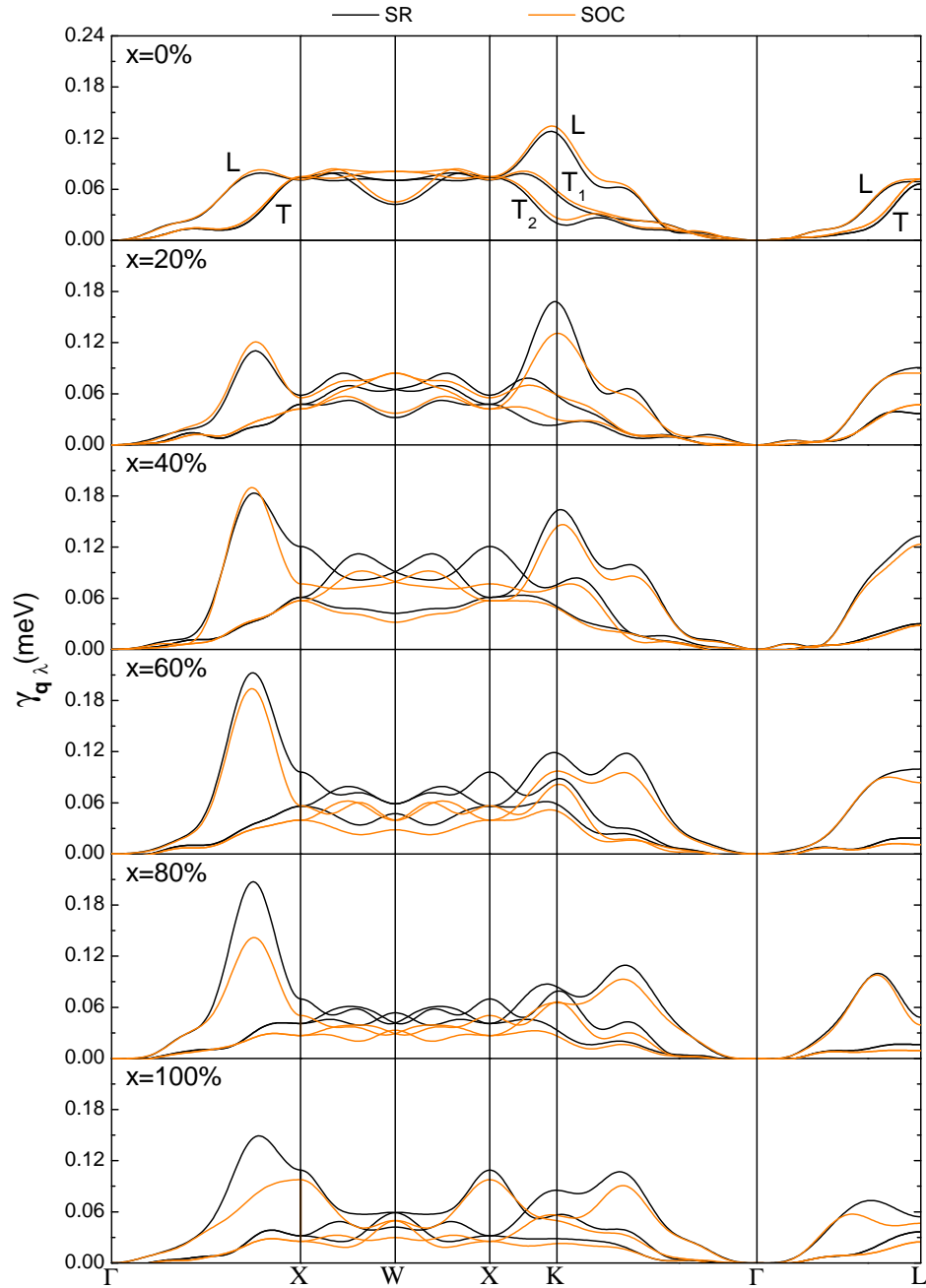


Figura 3.13: Linewidth ($\gamma_{q\lambda}$) para múltiples concentraciones de $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$ calculadas con SR (negro) y con SOC (naranja).

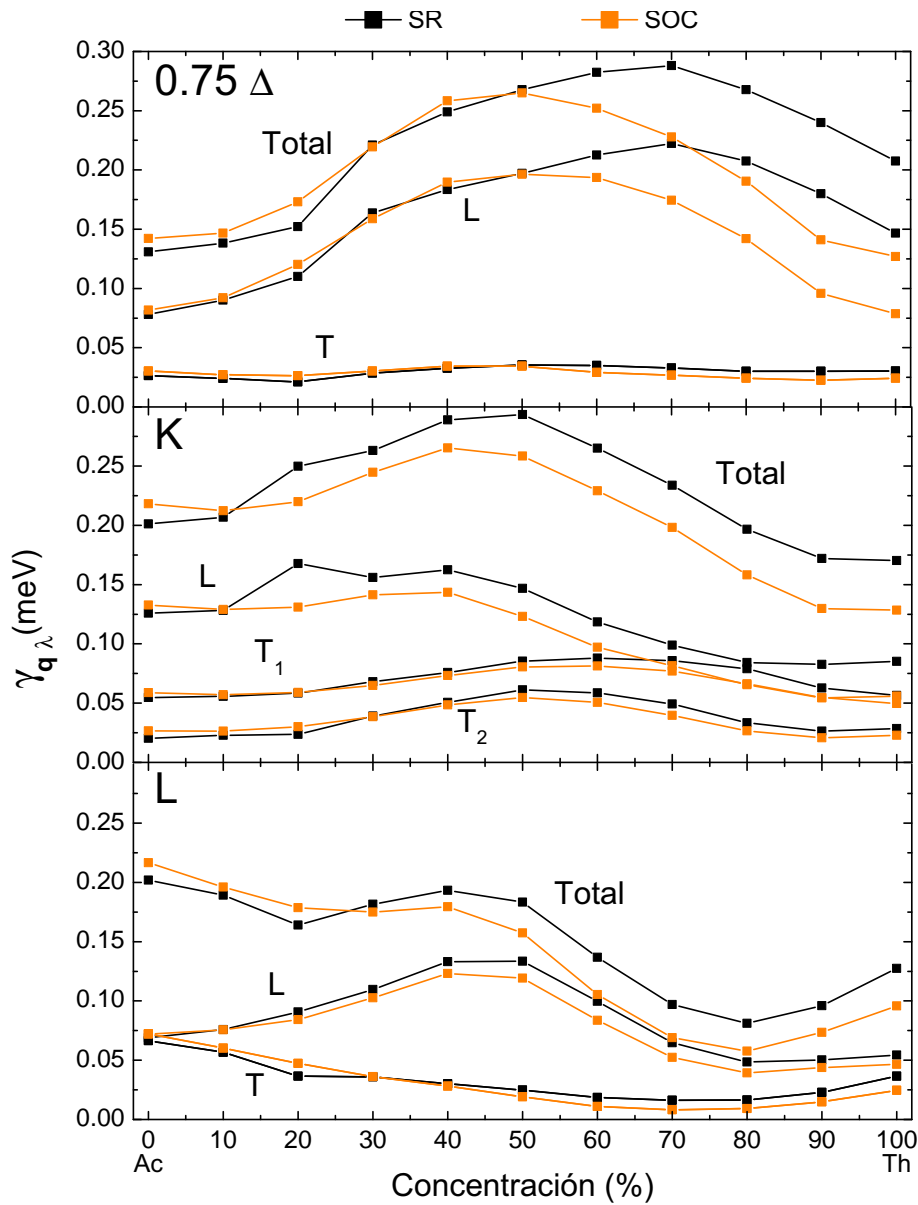


Figura 3.14: Comparación de las evoluciones del linewidth ($\gamma_{q\lambda}$) para las tres regiones de interés: 0.75Δ , K y L, calculadas con SR (negro) y SOC (naranja).

Conclusiones

En este trabajo de tesis se ha realizado un estudio extenso y detallado de las propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales y de acoplamiento electrón fonón de la aleación $\text{Ac}_{1-x}\text{Th}_x$. Las conclusiones que se obtuvieron con base en la información encontrada se presentan a continuación.

- Con respecto a las propiedades estructurales se encontró que no existen diferencias significativas entre los valores comparando los resultados obtenidos con las aproximaciones SR y SOC para el parámetro de red, siendo la máxima diferencia entre ellos $\Delta a_0 = 0.69\%$. En cuanto al módulo de compresibilidad, crece continuamente con x y el cálculo utilizando la aproximación de acoplamiento espín-órbita (SOC) es el que presenta el mejor acuerdo con el valor experimental reportado para el torio con una diferencia de $\Delta B_0^{\text{Th}} = 0.10\%$.
- En cuanto a las propiedades electrónicas, la densidad de estados a nivel de Fermi decrece con la concentración mientras que por otro lado la contribución del orbital f aumenta al doble al llegar a Th. También se observan aumentos localizados en la ocupación de estados al nivel de Fermi. En especial alrededor del punto W, donde la bandas que cruzan son especialmente planas ($x = 60 - 100\%$). Por otro lado, la inclusión del acoplamiento espín-órbita (SOC) provoca un rompimiento en las bandas electrónicas alterando la ocupación de estados a nivel de Fermi, principalmente en el punto W y en el camino Σ ($\Gamma - \text{K}$) en los valores de energía entre 0.5 y -0.5 eV.
- Sobre las propiedades vibracionales, la dispersión fonónica presenta, en general, un corrimiento a frecuencias de mayor energía con el aumento de la concentración, mientras que en la densidad de estados fonónica se aprecia un aumento en el ancho del espectro con el incremento de x . Además, se encontraron anomalías altamente localizadas en la dispersión fonónica (0.75Δ , K, L), que si bien en primera instancia no se esperaría que tuviera una influencia importante, lo contrario se aprecia y tiene efectos significativos en el acoplamiento electrón-fonón debido a esta alta localización. Las anomalías presentan su mayor efecto en la región central de la concentración ($x = 40 - 70\%$).

- En relación al parámetro electrón-fonón, se observa que hay una fuerte correlación en el comportamiento general de λ y de la densidad de estados a nivel de Fermi, ambos decayendo con la concentración. Sin embargo, se encontró una anomalía en λ a partir de la concentración $x = 20\%$ aumentando repentinamente y llegando a un máximo entre el 30 y 40%. Este incremento es menor para el caso de los cálculos realizados con SOC que con SR.
- Analizando detalladamente el parámetro de linewidth, el cual es parte de la teoría de Eliashberg, se encuentran anomalías importantes que concuerdan con las encontradas en el parámetro de acoplamiento electrón-fonón, siendo este por tanto la causa de tal comportamiento, teniendo su origen en dos factores: la densidad de estados conjunta y la variación a primer orden en el potencial total del sistema.

Referencias

- [1] P. González Castelazo, *Propiedades vibracionales y acoplamiento electrón-fonón de actinio: efecto de la interacción espín-órbita* (Tesis de Maestría), Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", Benemérita Universidad de Puebla (2014).
- [2] L.R. Morss, N.M. Edelstein and J. Fuger, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer (2006).
- [3] P. Söderlind, G. Kotliar, K. Haule, P.M. Oppeneer and D. Guillaumont, *MRS Bulletin* **35**(11), 883-888 (2010).
- [4] M.S.S. Brooks, B. Johansson, and H.L. Skriver, *Handbook on the Physics and Chemistry of The Actinides*, edited by A.J. Freeman and G. Lander (North-Holland, Amsterdam, 1984).
- [5] A. Rubio-Ponce, J. Rivera and D. Olguín, *Phys, Status Solidi B* **252**, 695 (2015).
- [6] M. Higuchi, H. Yamagami and A. Hasegawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **63**, 4463 (1994).
- [7] J. Rath and J. Freeman, *Phys. Rev. B* **11**, 2109 (1975).
- [8] Y. Baer and J.K. Lang, *Phys. Rev. B* **21**, 2060 (1980).
- [9] R.A. Reese, S.K. Sinha, and D.T. Peterson, *Phys. Rev. B* **8**, 1332 (1973)
- [10] W.P. Crummett, H.G. Smith, R.M. Nicklow and N. Wakabayashi, *Phys. Rev. B* **19**, 6028 (1979).
- [11] M.E. Manley *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3076 (2001).
- [12] M.E. Manley *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 052302 (2003).
- [13] J. Wong *et al.*, *Science* **301**, (2003).
- [14] J. Bouchet and G. Jomard, *J. Alloys and Comp.* **444**, 271 (2003).

- [15] J. Bouchet, F. Jollet, and G. Z'erah, *Phys. Rev. B* **74**, 134304 (2006).
- [16] C.E. Hu, Z.Y. Zeng, L. Zhang, X.R. Chen, and L.C. Cai, *Solid State Comm.* **150**, 393 (2010).
- [17] H.L. Skriver, O. Eriksson, I. Mertig, and E. Mrosan, *Phys. Rev. B* **37**, 1706 (1988).
- [18] W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
- [19] M. Born and R. Oppenheimer *Annalen de Physik* **84** 457-484 (1927).
- [20] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [21] E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73 (1928).
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [23] J.W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [24] Ashcroft N. W. and Mermin N. D., *Solid State Physics*, Thomsong Learning, (1976).
- [25] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [26] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [27] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [28] D. J. Singh and L. Norstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, Springer, (2006).
- [29] S. G. Loieue, K. Ho, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **19**, 1774 (1979).
- [30] D. Mayer, C. Elässer, F. Lechermann, and M. Fähnle, *FORTRAN90 Program for Mixed-Based Pseudopotential Calculations for Crystals*, Max-Planck- Institut für Metallforschung, Stuttgart (unpublished).
- [31] S. Baroni, S. Gironcoli, A. Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 515 (2001).
- [32] R. Heid, K. P. Bohnen, *Phys. Rev. B*, **60**, 3709 (1999).
- [33] N. Zetilli, *Quantum Mechanics Concepts and Applications*, Wiley, (2009).
- [34] Heid, R., Bohnen, K. P., Sklyadneva, I. Y., & Chulkov, E. V., *Physical Review B*. **81**, 174527 (2010).
- [35] H.K. Onnes, Comm. Leiden 120b (1911).

-
- [36] V.L. Ginzburg and L.D. Landau, *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.* **20** 1064 (1950).
- [37] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957).
- [38] G.M. Eliashberg, *Sov. Phys. JETP* **11**, 696 (1960).
- [39] O. De la Peña-Seaman, R. de Coss, R. Heid, and K.P. Bohnen, *Phys. Rev. B* **76**, 174205 (2007).
- [40] A.J. Freeman, and J.B. Darby, *The actinides: electronic structure and related properties*, Vol. 1, Academic Press, (1974).
- [41] F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947)
- [42] G. Bellussi, U. Benedict, and W.B. Holzapfel, *J. Less-Common Met.* **78**, 147 (1981).