

## Tesis de Posgrado

# Dinámica de la red cristalina hexagonal compacta

Gómez, Inés

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Gómez, Inés. (1990). Dinámica de la red cristalina hexagonal compacta. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2307\\_Gomez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2307_Gomez.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Gómez, Inés. "Dinámica de la red cristalina hexagonal compacta". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2307\\_Gomez.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2307_Gomez.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

d de Ciencias Exactas y Naturales

Tema de Tesis

la red cristalina hexagonal comp

Autor

Licenciada Inés Gómez



## AGRADECIMIENTOS

A mis padres, sin cuyo invaluable apoyo no hubiera podido terminar esta tesis

A la Doctora Alicia Batana, por su paciencia y aliento

Al Dr. T.H.K. Barron, por sus oportunas sugerencias

A las autoridades del Centro de Tecnología y Ciencia de Sistemas, donde se realizaron los cálculos que se incluyen en esta tesis

A las autoridades de la Universidad de Buenos Aires, que me dieron el apoyo económico necesario para concluir el trabajo

## INDICE

### Capítulo 1

1.1	Introducción	1
-----	--------------	---

### Capítulo 2

2.1	Introducción	8
2.2	Formalismo termodinámico	8
2.3	Teoría cuasiarmónica	13
2.3.1	Introducción	13
2.3.2	La aproximación armónica	14
2.3.3	Teoría cuasi-armónica y parámetros de Grüneisen	17
2.3.4	Aproximación armónica y coeficientes de expansión térmica	20
	Contribución electrónica al parámetro de Grüneisen	21
2.4	Dinámica de redes cristalinas	22
2.4.1	Introducción	22
2.4.2	Notación básica	22
2.4.3	Expansión de la energía potencial de la red	24
2.4.4	La matriz dinámica	26
2.4.5	La red recíproca	28
2.4.6	Propiedades físicas. Efecto de la simetría	29
2.4.7	Dependencia de los modos normales con la deformación	30
	Algunos modelos de interacción	31
	Introducción	31
	Fuerzas centrales	32
	Constantes elásticas y fuerzas centrales	34
	Método del pseudo potencial	38
	Modelo de campos de fuerza de valencia	41
	Modelo de Keating	41
	Determinación experimental de expansión térmica	42

### Capítulo 3

3.1	Introducción	46
3.2	Descripción del modelo	49
3.2.1	Geometría de la red	49
3.2.2	Energía potencial de la red	51
3.2.3	Constantes elásticas de segundo y tercer orden	52
3.2.4	Método de cálculo. Modos normales y sus derivadas	54
	Parámetros de Grüneisen. Integración en el espacio recíproco	58
	Expansión térmica	61
	Derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión	63
	El parámetro de Anderson-Grüneisen	68
	El límite de $\gamma$ a bajas temperaturas	70

3.2.9.1	Desarrollo de las expresiones	74
3.2.10	Límite de $\sigma$ a altas temperaturas	75
3.2.10.1	Introducción	75
3.2.10.2	Los momentos de la distribución de frecuencias	76
Capítulo 4		
4.1	Descripción del programa	83
4.1.1	Descripción de las subrutinas llamadas por el programa principal	85
	El programa	100
Capítulo 5		
5.1	Introducción	138
5.2	Variación de la anisotropía del modelo	139
5.2.1	Variación de la relación entre las constantes de fuerza	140
5.2.2	Variación de la relación axial	146
5.2.3	Variación del valor de $m+n$	150
5.2.4	Variación de los modos normales y sus contribuciones en diferentes direcciones	150
5.2.5	Aplicación del modelo a Hg, Cd y Zn	155
5.3.1	Magnesio	162
5.3.2	Zinc	169
5.3.3	Cadmio	178
4	Otros metales	182
	Conclusiones	182
Apéndice I		185
Bibliografía		188

## CAPITULO 1

### 1.1 Introducción

La forma más simple de estudiar las oscilaciones atómicas es expandiendo la energía potencial en potencias de las amplitudes de esas oscilaciones y despreciando los términos de tercer orden y superiores. Esta es la "aproximación armónica", para la cual la teoría de la dinámica de redes cristalinas fue formulada rigurosamente por Born en la década del . Es útil para describir propiedades como la capacidad calorífica a bajas temperaturas. Además, el rápido avance en el campo de la dispersión de neutrones proveyó gran cantidad de información acerca de las frecuencias de las vibraciones de la red distribución, para una variedad de sólidos. Los avances en la tecnología de la computación hicieron posible el fiteo de esos datos con modelos armónicos teóricos de creciente sofisticación. De esa forma se obtuvo mucha información acerca de la naturaleza y rango de las interacciones interatómicas, en la medida que afectan las "constantes de fuerza" armónicas.

La expansión térmica es, quizás, la consecuencia más obvia de la anarmonicidad de las vibraciones de la red y, como tal, nos puede brindar información acerca de la dependencia de las fuerzas en el sólido con respecto a la deformación del mismo. La expansión térmica es también

importante desde el punto de vista teórico ya que está relacionada termodinámicamente con otras magnitudes que involucran derivadas con respecto a tensiones y deformaciones cuyas medidas experimentales que involucran medidas a altas presiones, han ido incrementándose con el avance de los años.

Una característica de los metales uniaxiales, no encontrada en cristales cúbicos es la combinación de las propiedades direccionales para dar efectos poco frecuentes, como valores apreciablemente negativos de expansión térmica en una de las direcciones principales.

Desde el punto de vista termodinámico, la expansión térmica depende de dos propiedades simples: la elasticidad y la dependencia de la entropía con la deformación. Son simples en el sentido que se obtienen por diferenciación parcial de la energía de Helmholtz, una función primaria dada por la mecánica estadística. Teóricamente, las propiedades elásticas pueden describirse, en primera aproximación, por la derivada del potencial estático de la red con respecto a la deformación. La dependencia de la entropía con la deformación se describe convenientemente por las funciones adimensionales de Grüneisen, que necesitan consideración de la anarmonicidad en la energía potencial. En la teoría "cuasi-armónica" se estudia la dependencia de las frecuencias de los "modos normales" de vibración independientes con la deformación debida a la



perturbación de las constantes de fuerza armónicas. Esto es útil como una primera aproximación del efecto de la anarmonicidad y permite calcular la expansión térmica de modelos teóricos.

El tratamiento cuasi-armónico dio nueva luz sobre la "regla de Grüneisen" que establece que la expansión volumétrica debía ser directamente proporcional a la capacidad calorífica,  $C_V$  consecuentemente, la dependencia de la entropía con el volumen, descrita con una única función de Grüneisen,  $\gamma$ , era constante. Si bien esto era cierto en un amplio rango de temperaturas para muchos sólidos, tanto los resultados experimentales, como la teoría cuasi-armónica mostraron que  $\gamma$ , en general es una propiedad que depende de la temperatura.

Los estudios teóricos y experimentales subsiguientes de la expansión volumétrica de sólidos cúbicos llevaron aparejado un mayor conocimiento de la dependencia de la función de Grüneisen con la temperatura. El rango de validez de la regla de Grüneisen fue investigado para modelos simples de fuerzas centrales para cristales cúbicos centrados en las caras del tipo del argón [1] y en cristales iónicos ([2],[3]). Esos modelos reproducían la caída experimental en  $\gamma$  a bajas temperaturas e indicaban que la dependencia de las frecuencias de los modos normales con la deformación podía variar ampliamente. Blackman[4] mostró que para modelos simples de estructuras del tipo ZnS podía

esperarse una expansión térmica negativa, lo que se comprobó experimentalmente con posterioridad para algunos sólidos[5].

Childs[6] señaló la necesidad de una extensión de esos estudios de expansión térmica a sólidos no cúbicos, cuya forma y volumen varían ampliamente con la temperatura. Desde entonces se han estudiado experimentalmente muchos cristales, en particular los cristales axiales para los cuales hay dos coeficientes de expansión térmica independientes  $\alpha_{\perp}$  y  $\alpha_{\parallel}$ , que describen la expansión perpendicular y paralela al eje único respectivamente.

Sin embargo, pese a que las curvas de dispersión de fonones y las capacidades caloríficas fueron calculadas para muchas redes altamente anisotrópicas, el cálculo de las funciones de Grüneisen, y consecuentemente la expansión térmica, para modelos teóricos anisotrópicos está recién en sus primeros niveles.

Srinivasan y R. Ramji Rao [7] estudiaron la red hexagonal compacta con fuerzas centrales entre primeros vecinos. Encontraron que los modos normales tenían una dependencia con la deformación fuertemente anisotrópica, pero encontraron anisotropía en las funciones termodinámicas de Grüneisen que se comportaron, debido a las aproximaciones en los cálculos, de manera idéntica a la correspondiente red cúbica centrada en las caras [1].

Estos mismos autores hicieron un estudio completo de Zinc, Magnesio y Berilio con un modelo más sofisticado, el de Keating, que incluye fuerzas no centrales y hasta terceros vecinos. Con este modelo encontraron anisotropía en las funciones de Grüneisen, pero los resultados no se correspondían con los experimentales. Posteriormente Menon y Ramji Rao estudiaron el Cadmio[8] pero fitearon los parámetros del modelo con las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión. De esa manera el modelo tampoco logra reproducir la forma de las curvas experimentales de las funciones de Grüneisen. T.G.Gibbons [9] estudió la red rombohédrica con un modelo de fuerzas centrales, con el objeto de realizar una investigación detallada del rol de las fuerzas centrales en la expansión térmica. Con este modelo logra reproducir el comportamiento de la expansión térmica hasta  $0,05 \Theta_D$ . Por debajo de esa temperatura, con ese modelo no se pueden reproducir los valores experimentales.

En esta tesis presentamos el cálculo para un modelo que pueda exhibir expansión térmica fuertemente anisotrópica. Estudiaremos la contribución vibracional a la expansión térmica, que es la de mayor importancia a la mayoría de las temperaturas, si bien a muy bajas temperaturas es apreciable la contribución electrónica. Tomaremos un modelo de interacción semejante al usado por T.G.Gibbons [9] para aplicarlo a la red hexagonal compacta y analizaremos los resultados de su aplicación a

Magnesio, Zinc y Cadmio que son los únicos metales para los cuales existen datos experimentales a bajas temperaturas.

En el capítulo dos describiremos la termodinámica general, mecánica estadística y dinámica de redes necesaria para llevar a cabo los cálculos.

En el capítulo tres describiremos los cálculos para el modelo hexagonal compacto. Tomamos diferentes potenciales para vecinos en el mismo y fuera del mismo plano perpendicular al eje hexagonal. De esta manera el modelo puede asumir dos formas diferentes de anisotropía: una estructura "de capas" y una estructura de "cadenas".

En el mencionado capítulo se presentan las fórmulas específicas necesarias para llevar a cabo los cálculos de modos normales su dependencia con la deformación, los límites de los parámetros de Grüneisen a bajas y a altas temperaturas, las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión y el parámetro de Anderson-Grüneisen.

En el capítulo cuatro presentamos el programa - y explicación de las partes que lo componen - desarrollado para llevar a cabo los cálculos computacionales necesarios en el estudio de expansión térmica.

En el quinto y último capítulo hacemos un análisis del modelo teórico; de los resultados obtenidos con el mismo en el caso específico de magnesio, zinc y cadmio, que son los únicos metales hexagonales para los cuales se

tienen, hasta el presente, medidas de expansión térmica, comparando este modelo con el modelo de Keating antes mencionado. También comparamos en este capítulo nuestras conclusiones con las de Gibbons, en lo que a la importancia de las fuerzas centrales en la expansión térmica se refiere.

## CAPITULO 2

### 2.1 Introducción

En este capítulo se presentarán las ecuaciones termodinámicas usadas con mayor frecuencia en el estudio teórico y experimental de la expansión térmica. Estas ecuaciones permiten analizar las medidas experimentales de la expansión térmica en términos de dos propiedades de un sólido: la elasticidad y la dependencia de la entropía con la deformación. Ambas pueden obtenerse por diferenciación parcial de la energía libre de Helmholtz, una función dada por la termodinámica estadística. Este análisis permite calcular la expansión térmica a partir de modelos cristalinos.

La dependencia de la entropía con la deformación está expresada bajo la forma de las funciones adimensionales de Grüneisen, parámetros que son útiles para comparar resultados experimentales con modelos teóricos.

### 2.2 Formalismo termodinámico

Un cambio en el estado macroscópico del estado de deformación de un sólido involucra generalmente cambios en su forma como así también en su volumen. Estos cambios pueden describirse utilizando coordenadas macroscópicas de deformación adecuadas  $\eta_{i,j}$  ( $i, j=1, \dots, l$ ). Los seis parámetros finitos de Lagrange de deformación definidos por

Brugger [10], y Thurston ([11], [12]) son apropiados y describen una deformación homogénea arbitraria de un sólido a partir de un estado particular de deformación tomado como configuración de referencia.

El estado termodinámico de un sólido es invariante a rotaciones del cuerpo rígido, por esto las coordenadas de deformación  $\gamma_{ij}$  deben ser rotacionalmente variantes. Esto es cierto para las coordenadas lagrangianas finitas de deformación que están relacionadas directamente con los cambios en los cuadrados de las distancias en el sólido, ya total se toma como un continuo

$$|\vec{r}|^2 - |\vec{r}^0|^2 = 2\gamma_{ij} \vec{r}^0_i \vec{r}^0_j \quad (2.2.1)$$

donde el supraíndice adicional denota el valor en la configuración de referencia para la cual  $\gamma = 0$  por definición.

$\vec{r}$  es el vector que une dos puntos en el sólido. En las coordenadas de deformación describen deformaciones de puntos, ya que los movimientos de cuerpo rígido no cambian en las distancias entre puntos.

Las tensiones  $t_{ij}$ , conjugadas de  $\gamma_{ij}$  se definen a partir del trabajo hecho en el sólido en una deformación infinitesimal

$$dw = V^0 t_{ij} d\gamma_{ij} \quad (2.2.2)$$

con  $i, j=1, \dots, 1$

Por el principio de conservación de la energía:

$$dU = TdS + V^0 t_{ij} d\gamma_{ij} \quad (2.2.3)$$

$$F = U - TS = G + V^0 t_{ij} \gamma_{ij} \quad (2.2.4)$$

$$dF = -SdT + V^0 t_{ij} d\eta_{ij} \quad (2.2.5)$$

$$dG = -SdT - V^0 \eta_{ij} dt_{ij} \quad (2.2.6)$$

De la derivada primera de estas funciones se obtienen la tensión,

$$t_{ij} = \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta', S} = - \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right)_{\eta', T} \quad (2.2.7)$$

$$\text{la deformación } \eta_{ij} = \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial G}{\partial t_{ij}} \right)_{t', T} \quad (2.2.8)$$

$$\text{y la entropía } S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\eta} = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{t} \quad (2.2.9)$$

De las derivadas segundas se obtienen:

las constantes elásticas de rigidez

$$C_{ijkl, pq}^T = \left( \frac{\partial t_{ij}}{\partial \eta_{pq}} \right)_{\eta', T} = \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ijk} \partial \eta_{pq}} \right)_{\eta', T} \quad (2.2.10)$$

las constantes de elasticidad

$$S_{ijkl, pq}^T = \left( \frac{\partial \eta_{ij}}{\partial t_{pq}} \right)_{t', T} = \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial t_{ijk} \partial t_{pq}} \right)_{t', T} \quad (2.2.11)$$

la capacidad calorífica a deformación constante

$$C_{\eta} = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln \eta} \right)_{\eta} = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\eta} \quad (2.2.12)$$

la capacidad calorífica a tensión constante

$$C_t = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_{t} = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{t} \quad (2.2.13)$$

Como los elementos de deformación y tensión son simétricos ( $\eta_{jk} = \eta_{kj}$  y  $t_{jk} = t_{kj}$ ) sólo hay seis parámetros independientes de cada conjunto y se usa comúnmente la notación de Voigt[13]

$$i, j \quad 11 \quad 12, 21 \quad 32, 23$$

$$m, n \quad 1 \quad 4$$



En adelante usaremos las dos notaciones indistintamente, con lo que, por ejemplo la ecuación (2.2.10) se escribe:

$$C_{mn} = \left( \frac{\partial t_m}{\partial \eta_n} \right)_{\eta, T} = \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_m \partial \eta_n} \right)_{\eta, T} \quad (2.2.10')$$

De las derivadas cruzadas de U y F se definen las funciones de Grüneisen

$$\delta_i = \frac{1}{C_\gamma} \left( \frac{\partial S}{\partial \eta_i} \right)_{\eta, T} = - \frac{1}{C_\gamma} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_i \partial T} \right)_{\eta} \quad (2.2.14)$$

$$= - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial \eta_i} \right)_{\eta} \quad (2.2.15)$$

Finalmente los coeficientes de expansión térmica se obtienen a partir de las derivadas cruzadas de G:

$$\alpha_i = \left( \frac{\partial \eta_i}{\partial T} \right)_t = - \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial t_i \partial T} \right)_t \quad (2.2.16)$$

Las derivadas parciales se pueden relacionar entre sí:

$$\alpha_i = C_\gamma (1 + T \alpha_i \delta_i) \quad (2.2.17)$$

$$C_{ijkl}^T S_{ij}^T = \delta_{ik} \quad (2.2.18)$$

$$\alpha_i = C_\gamma S_{ij}^T \delta_j / V^0 \quad (2.2.19)$$

$$\delta_i = V^0 C_{ij}^T \alpha_j / C_\gamma \quad (2.2.20)$$

La ecuación (2.2.20) permite calcular las funciones de Grüneisen (recordemos que expresa la dependencia de la entropía con la deformación) a partir de medidas experimentales de expansión térmica, constantes elásticas y capacidad calorífica. La ecuación (2.2.17) se usa para convertir la cantidad  $C_t$  (medible directamente) en  $C_\gamma$ . Básicamente, el manipuleo de derivadas parciales permite relacionar las derivadas de la energía de Gibbs (medibles experimentalmente) con las derivadas de la energía de Helmholtz (accesibles teóricamente).

Bajo condiciones en las cuales se retienen los elementos de simetría del cristal se reduce el número de coordenadas de deformación y las ecuaciones termodinámicas resultan más simples. En esta tesis trabajaremos con retención de toda la simetría del cristal.

Para cristales cúbicos en estas condiciones, el volumen es suficiente para determinar el estado de deformación y la ecuación (2.2.19) se reduce a

$$\beta = \gamma_{cv} \chi^T / V^2 \quad (2.2.21)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de expansión térmica,  $\chi^T$  es la compresibilidad isotérmica y  $\gamma$  es la única función de Grüneisen que describe la dependencia con el volumen de la entropía.

Para cristales no cúbicos uniaxiales, sólo dos deformaciones macroscópicas preservan la simetría: 1) una extensión del área en plano perpendicular al eje único, descrito por coordenada  $\eta_a$  y 2) una deformación lineal a lo largo del eje de simetría, descrito por  $\eta_c$ . Los subíndices "a" y "c" se refieren a los parámetros de la red perpendicular y paralelo al eje único respectivamente.

Es necesario relacionar  $\eta_a$  y  $\eta_c$  con los parámetros finitos de Lagrange de deformación lo cual se hace más sencillo si se identifican a  $\eta_a$  y  $\eta_c$  con los parámetros de Lagrange:

$$\eta_a = \eta_1 = \eta_2 \quad \eta_c = \eta_3 \quad (2.2.22)$$

$$\gamma_a = \gamma_b = \gamma_c = 0 \quad (2.2.23)$$

Expresando en términos de parámetros de la red

$$\gamma_a = \frac{(a^2 - a_0^2)}{2 a_0^3} \quad \gamma_c = \frac{(c^2 - c_0^2)}{2 c_0^3} \quad (2.2.24)$$

Como el cambio en  $\gamma_a$  produce igual cambio en  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , mientras que el cambio en  $\gamma_c$  produce cambios sólo en  $\gamma_3$ , se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_a} = \frac{\partial}{\partial \gamma_1} + \frac{\partial}{\partial \gamma_2} = 2 \frac{\partial}{\partial \gamma_1} \quad \frac{\partial}{\partial \gamma_c} = \frac{\partial}{\partial \gamma_3} \quad (2.2.25)$$

Esto conduce a:

$$t_a = 2 t_1, \quad t_c \quad (2.2.26)$$

$$C_{aa}^T = 2(C_{11}^T + C_{12}^T) \quad C_{cc}^T = C_{33}^T,$$

$$C_{ac}^T = 2 C_{13}^T = C_{ca}^T \quad (2.2.27)$$

$$\gamma_a = 2 \gamma_1 \quad \gamma_c = \gamma_3 \quad (2.2.28)$$

$$\alpha_a = \alpha_1 = \alpha \quad \alpha_c = \alpha_3 \quad (2.2.29)$$

Para cristales axiales usaremos la notación fre-

[14]:

$$\alpha_{\perp} = \alpha_a \quad \alpha_{\parallel} = \alpha_c \quad (2.2.30)$$

$$\gamma_{\perp} = \gamma_a \quad \gamma_{\parallel} = \gamma_c \quad (2.2.31)$$

formulada en términos de las contribuciones microscópicas. Nuestro principal objetivo son las vibraciones de la red que proveen la principal contribución a la entropía en un espectro muy amplio de temperaturas.

La mecánica estadística de las vibraciones de la red se describe primero en la aproximación estrictamente armónica. La influencia de la anarmonicidad en la dependencia de la entropía vibracional con la deformación se obtiene estudiando la dependencia de las frecuencias de las vibraciones de la red con la deformación.

En este capítulo se definen varios tipos de parámetros de Gr $\ddot{u}$ neisen que se usarán en los cálculos de capítulos posteriores y se discutirá su relación con las funciones termodinámicas de Gr $\ddot{u}$ neisen definidas en las ecuaciones (2.2.14) y (2.2.15).

### 2.3.2 La aproximación armónica

Para pequeños desplazamientos de los átomos de sus posiciones de equilibrio, la energía potencial  $\Phi$  de un cristal puede expandirse en series de Taylor en esos desplazamientos. En la aproximación armónica se suprimen todos los términos de tercer y orden superior (los términos "anarmónicos") en estos desplazamientos. La solución de las ecuaciones de movimiento a deformación constante da las vibraciones armónicas de los modos normales independiente, el cuanto de las cuales se llama "fonón".

En el modelo armónico las vibraciones consisten en una superposición de vibraciones armónicas independientes (modos normales) cuya simetría indica que no puede haber expansión térmica. Las frecuencias de los modos normales no son alteradas por fuerzas externas constantes y son independientes del volumen.

La expansión térmica vibracional sólo ocurre en modelos anarmónicos. En estos casos los coeficientes de segundo orden dependen del volumen y en primera aproximación (para vibraciones débilmente anarmónicas) la expansión térmica se puede estudiar por la ampliamente estudiada teoría cuasi-armónica[15].

En la aproximación armónica, la entropía vibracional  $S$  es la suma de contribuciones independientes de cada uno de los modos normales:

$$\sum_{r=1}^{3N-6} s_r \quad (2.3.1)$$

donde  $s_r$  = contribución del  $r$ -ésimo modo de frecuencia angular  $\omega_r$ .

$$s_r = -k \cdot \ln \left[ 1 - \exp(-\hbar\omega_r/kT) \right] + \frac{k(\hbar\omega_r/kT)}{[\exp(\hbar\omega_r/kT) - 1]} \quad (2.3.2)$$

Similarmente para la capacidad calorífica a deformación constante:

$$C_p = \sum_{r=1}^{3N-6} c_r \quad (2.3.3)$$

y las contribuciones individuales están dadas por:

$$c_r = \frac{k(\hbar\omega_r/kT)^2 \cdot \exp(\hbar\omega_r/kT)}{[\exp(\hbar\omega_r/kT)-1]^2} \quad (2.3.4)$$

La distribución de frecuencias, esto es, el número de modos con frecuencias entre  $\omega$  y  $\omega+d\omega$ , está caracterizada por una temperatura característica de Debye  $\theta_D = \hbar \omega_D/k$ , siendo  $\omega_D$  la frecuencia de corte y las distintas propiedades termodinámicas determinadas por la distribución de frecuencias se dan como funciones universales de  $\theta_D/T$ .

En cristales reales, la distribución de frecuencias es una función compleja de  $\omega$  -si bien hay modelos sencillos que asumen formas funcionales simples proporcionales a  $\omega^2$ -que no puede ser especificada por una sola temperatura característica. Sin embargo, a bajas temperaturas, toda distribución de frecuencias se aproxima a la forma funcional de continuo elástico y es útil obtener la  $\theta_D$  para esa parte del espectro, como así también otras propiedades del sólido como la capacidad calorífica [16]. Para el análisis de muchas propiedades que dependen del espectro de frecuencias, es útil conocer los momentos de la distribución de frecuencias [17]

$$\langle \omega^n \rangle = \sum_{r=1}^{3N-6} (\omega_r)^n \quad (2.3.5)$$

### 2.3.3 Teoría cuasi-armónica y parámetros de Grüneisen

Si los términos anarmónicos en el potencial de la red original son distintos de cero, el concepto de modos normales derivados de la aproximación armónica, lleva a que estas frecuencias dependan funcionalmente de la deformación.

El tratamiento cuasiarmónico sirve como una aproximación de primer orden para el estudio de la anarmonicidad sobre las vibraciones de la red y da idea del efecto de la deformación sobre la entropía vibracional, de la cual la función de Grüneisen  $\gamma_i$  es una medida apropiada. De la definición (2.2.14) de  $\gamma_i$  se obtiene ahora

$$\bar{\gamma}_i = \frac{\sum_{r=1}^{2N-6} \gamma_i(r) c_r}{\sum_{r=1}^{2N-6} c_r} \quad (2.3.6)$$

donde  $\gamma_i(r)$  son los parámetros de Grüneisen que describen la dependencia con la deformación de los modos normales individuales [18] :

$$\gamma_i(r) = -\partial \ln \omega_r / \partial \eta_i \Big|_{\eta}, \quad (2.3.7)$$

De la ecuación (2.3.6) se ve que  $\bar{\gamma}_i$  es un promedio ponderado de los  $\gamma_i(r)$ , siendo los factores de peso las contribuciones de cada modo normal a la capacidad calorífica. Es en general función de la temperatura así como de la deformación. A bajas temperaturas reflejará la dependencia con la deformación de los modos de baja

frecuencia ya que son los únicos excitados en grado apreciable. Si se aumenta la temperatura  $\gamma_i$  cambia ya que se van haciendo importantes las contribuciones de los modos de mayor frecuencia hasta que, en el límite de altas temperaturas todos los modos están igualmente excitados y  $\gamma_i$  es simplemente la media aritmética de  $\gamma_i(r)$ . Este límite a altas temperaturas es un caso para el cual se obedece la regla de Grüneisen (mencionada en el capítulo 1 de esta tesis). La regla también se obedece cuando el espectro de distribución de frecuencias se especifica con una única temperatura característica  $\theta_D$ ; en ese caso

$$\gamma_i = \left( \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \eta_i} \right) \eta_i \quad (2.3.8)$$

Como una temperatura característica puede fitearse en la zona de bajas frecuencias del espectro,  $\gamma_i$  tenderá siempre a un valor límite a bajas temperaturas, dado por una ecuación de la forma (2.3.8) con  $\theta_D$  reemplazado por una temperatura característica efectiva.

La dependencia de los momentos con la deformación es accesible experimentalmente y da información sobre la dependencia con la deformación de las distintas regiones del espectro de frecuencias:

$$\gamma_i^{[n]} = -1/n \left( \frac{\partial \ln \langle \omega^n \rangle}{\partial \eta_i} \right) \eta_i = \frac{\sum_{r=1}^{3N-6} \gamma_i(r) (\omega_r)^n}{\sum_{r=1}^{3N-6} (\omega_r)^n} \quad (2.3.9)$$

[1]



Para  $n=1$  y  $n=2$  los  $\gamma_i^{(n)}$  reflejan el  $\gamma_i^{(r)}$  de los modos de baja frecuencia y  $\gamma_i^{(0)}$  es simplemente el promedio que describe el límite a altas temperaturas de  $\gamma_i^{(n)}$ .  $\gamma_i^{(n)}$  con altos valores de  $n$  describe la dependencia con la deformación de las sucesivas regiones de frecuencias crecientes del espectro.

Asimismo, si bien en esta tesis sólo se estudiarán las contribuciones vibracionales a  $\gamma_i$ , es importante recalcar que a veces son apreciables las contribuciones de otros niveles de energía dependientes de la deformación, por ejemplo los niveles electrónicos de metales a bajas temperaturas.

$\gamma_i$  es un promedio de las contribuciones, ponderado por sus capacidades caloríficas:

$$\gamma_i = \frac{\gamma_i^{vib} C_{vib} + \gamma_i^{el} C_{el}}{C_p} \quad (2.3.10)$$

T.H.K. Barron y R. Munn[18] hicieron un análisis detallado de la expansión térmica del Zinc. En ese estudio hicieron una separación semi-empírica de  $\gamma_i$  en la contribución de las vibraciones de la red y la contribución electrónica, notándose la contribución electrónica solamente a temperaturas inferiores a 15 K. Es, hasta el presente, el único metal hexagonal para el que se ha hecho ese tipo de estudio. Estrictamente, para comparar los resultados experimentales a muy bajas temperaturas, hay que tener en cuenta dicha separación.

### 2.3.4 Aproximación armónica y coeficientes de expansión

térmica

La ecuación (2.2.19) muestra que la expansión térmica involucra la interrelación entre la elasticidad y la dependencia de la entropía con la deformación ( $\gamma_i$ ).

De la ecuación (2.2.14) y utilizando las relaciones de Maxwell se obtiene:

$$\gamma_i = \frac{1}{C_\eta} \left( \frac{\partial S}{\partial \eta_i} \right)_{\eta, T} = - \frac{v^0}{C_\eta} \left( \frac{\partial t_i}{\partial T} \right)_\eta \quad (2.3.11)$$

Por eso,  $\gamma_i$  es también una medida del cambio en tensión  $t_i$  desarrollado cuando se baja la temperatura a deformación constante. A nivel microscópico esta tensión térmica se desarrolla debido al incremento de amplitud de las vibraciones cuando se excita el sistema. La contribución a  $\partial t_i / \partial T$  hecha por un modo vibracional particular está determinada por la dependencia de la frecuencia con la deformación, dada por  $\gamma_i(r)$  y el grado de excitación está dado por su contribución a la capacidad calorífica  $C_\eta$ . De allí surge la ecuación (2.3.6) para  $\gamma_i$ .

Si se mantiene el sólido a tensión constante, la tensión térmica causa cambio en la dimensión del mismo, la cual está determinada por las constantes de elasticidad. Se llega entonces a la ecuación (2.2.19).

### 3.5 Contribución electrónica al parámetro de Grüneisen

En un metal, los electrones de conducción contribuyen directamente al coeficiente de expansión térmica a través de la dependencia de su entropía con la deformación, que, para  $T \ll \epsilon_F/k$  está dada por:

$$S = \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{k} T N(\epsilon_F) = \Gamma T \quad (2.3.12)$$

donde  $N(\epsilon_F)$  es la densidad total de estados por spin, por unidad de rango de energía, evaluado en la superficie de Fermi. (Hay también términos en  $T^3$ ,  $T^5$ , etc, en la expansión a bajas temperaturas para  $C_\eta$  y  $S_\eta$  [19] pero son despreciables comparados con términos similares en la expansión para la entropía vibracional). Se obtiene entonces la relación de Grüneisen para el término electrónico para metales

$$\gamma_{i,el} = 1/C_{\eta,el} (\partial S_{el} / \partial \eta_i)_{\eta',T} \quad (2.3.13)$$

donde  $C_{\eta,el} = \Gamma T$  es la contribución electrónica a la capacidad calorífica y,

$$\gamma_{i,el} = \partial \ln \Gamma / \partial \eta_i \Big|_{\eta',T} = \partial \ln N / \partial \eta_i \quad [20]$$

Para electrones libres  $N(\epsilon_F) = V^{2/3}$  y  $\gamma_{el} = 2/3$ .

Pero para metales reales la función densidad de estados  $N(\epsilon_F)$  incluye esas complicaciones como efecto de estructura de bandas y de contribuciones por solapamiento de bandas, y de apartamiento de la aproximación adiabática, a través de interacciones electrón-fonón [21] ; puede tomar un rango amplio de magnitudes y puede ser positivo o negativo.

## 2.4 Dinámica de redes cristalinas

### 2.4.1 Introducción

En las secciones 2.2 y 2.3 vimos cómo un análisis termodinámico estadístico de medidas de expansión térmica brinda información acerca de la dependencia de la frecuencia con la deformación.

Para obtener información detallada acerca de las interacciones en un sólido se necesita la comparación de los resultados de este análisis con los resultados obtenidos de cálculos con modelos cristalinos teóricos, en los cuales se puede estudiar el efecto de introducir diferentes tipos de interacciones interatómicas.

Una vez que se establece el modelo de interacción, el cálculo de las funciones termodinámicas de Grüneisen involucra tres etapas principales: 1) cálculo de los modos normales 2) su distribución y 3) su dependencia con la deformación.

En esta sección se expondrán los elementos básicos de la dinámica de redes cristalinas necesarios para llevar a cabo estos cálculos. Detalles pormenorizados de la misma se pueden encontrar en el trabajo de Maradudin, Montroll y Weiss[22].

### 2.4.2 Notación básica

Un cristal se construye con la repetición de celdas unitarias a través de todo el volumen ocupado. La

celda unitaria, se describe por tres vectores básicos,  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2, \vec{a}_3$ . Cada punto puede identificarse por una terna de números enteros  $\vec{l} = (l_1, l_2, l_3)$  que describen el vector posición desde un punto de la red tomado como origen.

$$\vec{r}(\vec{l}) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 \quad (2.4.1)$$

Si hay  $n$  átomos en cada celda, estos pueden ser localizados por vectores  $\vec{r}(k)$ , con  $k=0, 1, \dots, (n-1)$  y se puede ubicar cada átomo en un sitio sin pérdida de generalidad:  $\vec{r}(k)=0$  para  $k=0$ .

El vector posición del átomo  $k$  en la celda  $\vec{l}$ -ésima está dado por:

$$\vec{r}(\vec{l}, k) = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 + \vec{r}(k) \quad (2.4.2)$$

Los átomos con el mismo índice  $k$  para  $k \neq 0$  forman una sub-red. El vector desde el átomo  $\begin{pmatrix} l \\ k \end{pmatrix}$  al átomo  $\begin{pmatrix} l' \\ k' \end{pmatrix}$  se escribe como:

$$\vec{r}(\vec{l}, k, \vec{l}', k') = \vec{r}(\vec{l}', k') - \vec{r}(\vec{l}, k) \quad (2.4.3)$$

Pero como la distancia depende sólo de los índices relativos de las celdas  $\vec{l}' - \vec{l}$ , se puede usar la notación alternativa

$$\vec{r}(\vec{l}' - \vec{l}, k' - k) = \vec{r}(\vec{l}', k') - \vec{r}(\vec{l}, k) \quad (2.4.4)$$

o si se localiza el origen en el átomo  $\begin{pmatrix} 0 \\ k \end{pmatrix}$ , esta magnitud se puede escribir como  $\vec{r}(\vec{l}', k' - k)$

$$\vec{r}(\vec{l}', k' - k) = \vec{r}(\vec{l}', k') - \vec{r}(\vec{l}, k) \quad (2.4.5)$$

La componente cartesiana de este vector se escribe como

$u_\alpha(\mathbf{r}_k')$  ( $\alpha=1,2,3$ ) y llamaremos  $\vec{u}(\mathbf{r}_k)$  al vector desplazamiento del átomo  $(\mathbf{r}_k)$  de la configuración de referencia.

### Expansión de la energía potencial de la red

Utilizando la notación del ítem anterior se puede expresar la energía potencial total  $\Phi$  de un cristal como serie de Taylor en potencias de los desplazamientos atómicos:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi^0 + \sum_{\alpha, k} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial u_\alpha(\mathbf{r}_k)} \right)^0 u_\alpha(\mathbf{r}_k) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta, \\ k, k', \\ l, l'}} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha(\mathbf{r}_k) \partial u_\beta(\mathbf{r}_{k'})} \right)^0 u_\alpha(\mathbf{r}_k) u_\beta(\mathbf{r}_{k'}) \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \\ k, k', k'', \\ l, l', l''}} \left( \frac{\partial^3 \Phi}{\partial u_\alpha(\mathbf{r}_k) \partial u_\beta(\mathbf{r}_{k'}) \partial u_\gamma(\mathbf{r}_{k''})} \right)^0 u_\alpha(\mathbf{r}_k) u_\beta(\mathbf{r}_{k'}) u_\gamma(\mathbf{r}_{k''}) + \dots \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

$\Phi^0$  es el potencial estático de la red. El coeficiente de primer orden da simplemente la componente  $i$  de la fuerza en cada átomo en el estado de referencia.

El coeficiente de segundo orden, que escribiremos  $\Phi_{\alpha\beta}(kk')$  la componente  $\beta$  de la fuerza sobre el átomo  $(\mathbf{r}_{k'})$  cuando  $(\mathbf{r}_k)$  desplazado a lo largo de la dirección  $\alpha$ , y puede ser tomado como una constante de

coeficientes de tercer orden superior son

"anarmónicos" ya que

muestran que las constantes de fuerza  $\Phi_{\alpha\beta}(l, l')$  son funciones de los desplazamientos atómicos.

Para los fines de esta tesis, no es necesario estudiar las condiciones de superficie no uniforme de un cristal y asumiremos periodicidad a través de todo el espacio. Este modelo se denomina de "red infinita". Como consecuencia de esta suposición, las constantes de fuerza dependen solamente de los índices de celda relativos ( $l'-l$ ) y se puede usar una notación análoga a las ecuaciones (2.4.4) y (2.4.5):

$$\Phi_{\alpha\beta}(l, l') = \Phi_{\alpha\beta}(l'-l) = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(l) \partial u_{\beta}(l')} \right)^0 \quad (2.4.7)$$

Una consecuencia de usar el modelo de red infinita es que la condición de equilibrio previamente mencionada para los coeficientes de primer orden, esto es:

$$\sum_{\mathbf{k}} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\mathbf{k})} \right)^0 = 0 \quad (2.4.8)$$

no necesariamente implica que la configuración de referencia corresponda a tensión nula [23].

Otra conclusión que surge de la invarianza traslacional del potencial de una red infinita es que

$$\sum_{l, l'} \Phi_{\alpha\beta}(l, l') = 0 \quad (2.4.9)$$

o, lo que es lo mismo

$$\Phi_{\alpha\beta}(l, l') = \sum_{l', k'} \Phi_{\alpha\beta}(l, k') \quad (l' \neq 0 \text{ y } k' \neq k) \quad (2.4.10)$$

También 
$$\Phi_{\alpha\beta}(l, l') = \Phi_{\beta\alpha}(l', l) \quad (2.4.11)$$

#### 2.4.4 La matriz dinámica

Considerando el movimiento de los núcleos en la aproximación armónica y usando la condición de equilibrio (2.4.8), la ecuación de Newton de movimiento para cada átomo toma la forma

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(l)} = - \sum_{\rho, l', l''} \Phi_{\alpha\rho}(l, l') u_{\rho}(l') = M_k u_{\alpha}(l) \quad (2.4.12)$$

donde  $M_k$  es la masa del  $k$ -ésimo átomo y  $u_i(l)$  es la componente  $i$  de la aceleración del átomo  $(l)$ . Debido a la propiedad básica de periodicidad de la red, esta ecuación se satisface por soluciones de onda plana de la forma:

$$u_{\alpha}(l) = \frac{1}{\sqrt{M_k}} e_{\alpha}(k) \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r}(l) - \omega t)] \quad (2.4.13)$$

$\omega$  es la frecuencia angular y  $\vec{q}$  es un vector de onda a lo largo de la dirección de propagación con magnitud

$$|\vec{q}| = 2\pi/\lambda \quad (2.4.14)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda.  $e_{\alpha}(k)$  da la fase y amplitud del  $k$ -ésimo átomo y es función del vector de onda y es en general compleja. Sustituyendo las soluciones (2.4.13) en la ecuación (2.4.12), el número infinito de ecuaciones que se tenían inicialmente se reduce a una matriz de autovalores de  $3n \times 3n$

$$\omega^2 e_{\alpha}(k) = \sum_{k', \rho} D_{\alpha\rho}(k, k') e_{\rho}(k') \quad (2.4.15)$$



donde  $D_{\alpha\beta}(\vec{q}, k, k')$  son los elementos de la matriz dinámica definidos como

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, k, k') = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{l'} F_{\alpha\beta}^{(l')} \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r}(l'))] \quad (2.4.16)$$

$D_{\alpha\beta}(\vec{q}, k, k')$  está compuesta por una suma de constantes de fuerza ponderadas por un "factor de fase" de forma exponencial. Cada factor de fase da la diferencia de fase entre el átomo de tipo  $k$  en la celda  $l$  y el correspondiente átomo en la celda cero; dicha diferencia está determinada por la proyección del vector de la celda  $\vec{r}(l)$  sobre el vector de onda  $\vec{q}$ .

Como consecuencia de la ecuación (2.4.11), la matriz dinámica es hermitica y tiene por lo tanto  $3n$  autovalores reales para un dado vector de onda  $\vec{q}$ . Cada autovalor es el cuadrado de una frecuencia angular de vibración,  $\omega^2(\vec{q}, s)$  ( $s=1, \dots, 3n$ ). Los autovectores se describen  $e_{\alpha}(k | \vec{q}, s)$  y dan las polarizaciones atómicas y fases asociadas con el  $s$ -ésimo autovalor y vector de onda  $\vec{q}$ .

La variación de la frecuencia con el vector de onda a lo largo de una dirección de propagación en particular da lugar a la "curva de dispersión" con  $3n$  ramas. De esas ramas,  $3$  -las acústicas- tienden a frecuencia cero a longitudes de ondas altas y las otras ramas -las ópticas- tienden a valores finitos. Las frecuencias finitas de las ramas ópticas en ese límite se deben a

movimientos rígidos de una sub-red con respecto de la otra.

#### 2.4.5 La red recíproca

En 2.4.4. describimos cómo calcular las frecuencias de vibración para un dado vector de onda  $\vec{q}$ . En esta sección mostraremos cómo se obtienen los  $3N-6$  modos normales de vibración independientes para un cristal finito, reteniendo el concepto de red infinita. Esto se logra imponiéndole al sistema condiciones límites. Las más comúnmente usadas son las condiciones límite cíclicas de Born, que dicen que la red infinita se repite con periodicidad  $L_1$  en  $l_1$ ,  $L_2$  en  $l_2$  y  $L_3$  en  $l_3$ . La periodicidad macroscópica se manifiesta también en las fases de los átomos:

$$\exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r}(l_1, l_2, l_3))] = \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r}(l_1 + n_1 L_1, l_2 + n_2 L_2, l_3 + n_3 L_3))] \quad (2.4.17)$$

donde  $n_1, n_2$  y  $n_3$  son enteros. Usaremos ahora el concepto de red recíproca, cuyos tres vectores básicos están definidos por:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.4.18)$$

Cualquier vector de onda  $\vec{q}$  puede representarse como un vector  $\vec{k}$  en el espacio recíproco, usando un triplete adimensional de números reales  $\vec{h} = (h_1, h_2, h_3)$  tal que

$$\vec{q} = 2\pi\vec{k} = 2\pi(h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3) \quad (2.4.19)$$

El factor de fase de la ecuación (2.4.17) puede escribirse como  $\exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r}(l))] = \exp[2\pi i(h_1 l_1 + h_2 l_2 + h_3 l_3)]$

$$= H(l, h) \quad (2.4.20)$$

El producto escalar  $\vec{q} \cdot \vec{r}(l)$  define, para cada sub-red un conjunto de planos equidistantes perpendiculares a la dirección de propagación y por lo tanto todos los átomos en el mismo plano tienen igual factor de fase. Cuando  $\vec{k}$  es un vector de la red recíproca,  $h_1, h_2$  y  $h_3$  son enteros y como  $l_1, l_2$  y  $l_3$  son siempre enteros, por (2.4.20) la diferencia de fase es cero para todo  $l$ . Todos

átomos en la misma sub-red se mueven en fase y los  $h$  corresponden a los índices de Miller de los planos perpendiculares a  $\vec{q}$  [23]. Se deduce de (2.4.20) que agregando un vector de la red recíproca a  $\vec{k}$  se describe idéntica vibración. Por eso todas las vibraciones únicas vectores de onda que pueden ser representados en una celda unidad de la red recíproca. Es común usar la celda de Wigner-Seitz[24], ya que exhibe la simetría completa de la red. Esta región se llama comúnmente la primera zona de Brillouin.

#### 2.4.6 Propiedades físicas. Efecto de la simetría

Una propiedad física puede asociarse con cantidades medibles físicamente. Cada cantidad física medible puede asociarse tensor de grado y tipo apropiado [25]. Por ejemplo, la elasticidad  $(C_{ijkl})$  tiene asociado un tensor de rango 4.

Esta asociación es útil, particularmente, en la investigación de cómo influye la simetría del medio cristalino en la propiedad física estudiada.

El efecto de la simetría de un cristal sobre sus propiedades físicas puede ser estudiado aceptando el principio de Neumann. Los elementos de simetría de una propiedad física cualquiera de un cristal deben incluir todos los elementos de simetría del grupo puntual del cristal". Esto implica que una dada propiedad física debe poseer una simetría mayor o igual que la poseída por el cristal. Como consecuencia de ello se encontrarán relaciones entre los componentes del tensor, debido al grupo puntual al que pertenece el cristal. El número de elementos independientes del tensor puede disminuir también debido a la simetría intrínseca de la propiedad estudiada.

#### 2.4.7 Dependencia de los modos normales con la deformación

La dependencia de los modos normales con la deformación se calcula bajo la forma de los  $\gamma_i^r(r)$  definidos en la ecuación (2.3.7). Reemplazamos ahora el subíndice  $r$  del modo normal por una notación más específica:  $\gamma_i^r(h,s)$ . La técnica comúnmente empleada [26] para evaluarlos es la teoría de perturbaciones de primer orden en la que todos los términos de orden cero de la ecuación (2.4.15) se expanden en potencias de la deformación:

$$\begin{aligned}
& \left[ \omega^{(0)2}(h,s) + \sum_i \gamma_i \omega^{(i)2}(h,s) + \dots \right] \left[ \epsilon_d^{(0)}(k|h,s) + \right. \\
& \left. + \sum_i \gamma_i \epsilon_d^{(i)}(k|h,s) + \dots \right] = \\
& = \sum_{\rho, k'} \left[ D_{\rho}^{(0)}(k') + \sum_i \gamma_i D_{\rho}^{(i)}(k') + \dots \right] \left[ \epsilon_{\rho}^{(0)}(k'|h,s) + \right. \\
& \left. + \sum_i \gamma_i \epsilon_{\rho}^{(i)}(k'|h,s) + \dots \right]
\end{aligned}
\tag{2.4.21}$$

Igualando los términos de primer orden y usando la definición (2.3.7) se obtiene:

$$\gamma_i(h,s) = - \frac{\langle \mathbf{e}^{(0)}(k|h,s) | D_{\rho}^{(i)}(k') | \mathbf{e}^{(0)}(k|h,s) \rangle}{2 \omega^{(0)2}(h,s)}
\tag{2.4.22}$$

Las contribuciones a la capacidad calorífica  $C(h,s)$  para cada modo normal se calculan a partir de los  $w^{(0)}(h,s)$  usando la ecuación (2.3.4) y finalmente se obtienen las funciones termodinámica de Grdneisen usando la ecuación (2.3.6) haciendo un promedio ponderado en la primera zona de Brillouin. Se darán mayores detalles del método en el próximo capítulo.

## 2.5 Algunos modelos de interacción

### 2.5.1 Introducción

Para usar la teoría descrita en la sección 2.4 es necesario elegir un modelo específico de interacción. En la primera parte de esta sección describiré el modelo más

simple de interacción entre dos cuerpos: el de dos cuerpos o fuerzas centrales, en que la energía de interacción entre dos átomos cualesquiera es función solamente de la distancia que los separa. Las fuerzas centrales contribuyen siempre en forma importante a  $\bar{E}$  en redes iónicas y de van-der Waals. En otras redes también es importante porque otras contribuciones, como los efectos de polarización no son importantes debido a la alta simetría del sistema. En cristales covalentes la cohesión se debe fundamentalmente a interacciones de corto alcance, para las cuales es una buena aproximación el modelo de interacción de campo de

El modelo de interacción de campo de fuerza usa constantes de fuerza que están relacionadas con modos de deformación como flexión y vibraciones de deformación de valencia. Se presentarán algunos modelos sencillos también con frecuencia.

Fuerzas centrales

La energía de interacción entre los átomos  $(e)$  y  $(e')$  es función de la distancia  $r$  que los separa  $\vec{r} = (ee')$ . Se escribe  $\phi [r(ee')]$ . La energía potencial total de (incluyendo solamente fuerzas centrales) está

da por la suma sobre todas las contribuciones

$$\bar{E}^{(r)} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{l, k \\ l', k'}} \phi [r(ee')] \quad (2.5.1)$$

significa que  $\sum$  incluye los términos que los mismos no tienen en cuenta los dos cuerpos. El factor  $1/2$  aparece para evitar contar idénticamente en  $\vec{r}(l, l')$  y en  $\vec{r}(l', l)$ .

Cada término  $\phi(\vec{r}(l, l'))$  puede expandirse en serie de potencias alrededor de la posición de equilibrio.

$$\begin{aligned} & \phi\left[\vec{r}(l, l')\right] = \phi\left[\vec{r}^0(l, l')\right] + \phi'\left[\vec{r}^0(l, l')\right] \cdot \delta\vec{r}(l, l') \\ & + \frac{1}{2} \phi''\left[\vec{r}^0(l, l')\right] \cdot (\delta\vec{r}(l, l'))^2 \\ & + \frac{1}{6} \phi'''\left[\vec{r}^0(l, l')\right] \cdot (\delta\vec{r}(l, l'))^3 \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

$$\text{teniendo en cuenta que } \delta\vec{r}(l, l') = x_\alpha(l, l') - x_\alpha(l', l') \quad (2.5.3)$$

de primer y segundo orden de las contribuciones de tales la energía potencial total

$$\left(\frac{\partial \Phi^{(r)}}{\partial x_\alpha(l)}\right)^0 = - \sum_{l', h'} \frac{\phi'\left[\vec{r}^0(l, l')\right]}{r^0(l, l')} \cdot x_\alpha(l', l') \quad (2.5.4)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Phi^{(r)}}{\partial x_\alpha(l) \partial x_\beta(l')}\right)^0_{(l, h) \neq (l', h')} &= - \frac{\phi''\left[\vec{r}^0(l, l')\right]}{r^0(l, l')} \delta_{\alpha\beta} + \\ &+ \frac{x_\alpha(l, l') x_\beta(l', l')}{r^0(l, l')^2} \left\{ \frac{\phi'\left[\vec{r}^0(l, l')\right]}{r^0(l, l')} - \phi''\left[\vec{r}^0(l, l')\right] \right\} \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

donde  $\delta_{\alpha\beta}$  es el de Kröncker. El coeficiente de segundo orden para  $l=1$   $k=k'$  se obtiene de la relación de in- (2.4.9). De la ecuación (2.5.4) se deduce que la condición (2.4.8) que indica que el coeficiente de primer orden es cero no necesariamente implica que la primera derivada de las contribuciones sea cero. La ecuación (2.5.5) debe la ecuación (2.4.16) para construir la matriz dinámica con este modelo.

La evaluación de los  $D_{\alpha\beta}^{(i)}$   $(k, k')$  necesarios para calcular los  $\gamma_i$   $(h, s)$  implica el cálculo de las derivadas de la expresión (2.5.5) con respecto a las deformaciones independientes.

### 2.5.2.1 Constantes elásticas y fuerzas centrales

El tensor de tensión y las constantes elásticas ya fueron definidos en las ecuaciones (2.2.7) y (2.2.10).

La densidad de energía de deformación para una red estática de Bravais con interacción de fuerzas centrales puede obtenerse de la ecuación (2.5.1) para dar

$$\frac{E - E^0}{V} = \frac{1}{2V^0} \sum_l \left[ \phi(r_l) + \phi(\dot{r}_l) \right] \quad (2.5.6)$$

donde  $V$  el volumen de la celda unitaria en la configuración de referencia.

$$E_{ij} = \frac{1}{2V^0} \sum_l \left( \frac{\partial \phi(r_l)}{\partial \eta_i} \right)_{\eta_j}^0 \quad C_{ijkl} = \frac{1}{2V^0} \sum_l \left( \frac{\partial^2 \phi(r_l)}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right)_{\eta_j}^0 \quad (2.5.7)$$



Expandiendo cada potencial  $\phi(r_{\ell})$  en serie de Taylor como en (2.5.2) usando (2.2.1) se obtiene la expresión para las constantes elásticas

$$C_{ij} = \frac{1}{2V_0} \sum_{\ell} \left[ \phi''(r_{\ell}^0) - \frac{\phi'(r_{\ell}^0)}{r_{\ell}^0} \right] \frac{x_i^0 x_j^0}{r_{\ell}^0{}^2} \quad (2.5.8)$$

Este procedimiento es el de la deformación homogénea detallado por Born y Huang[23]. El mismo involucra el cálculo de la energía de deformación por unidad de volumen en una red uniformemente deformada y su comparación con la expansión en serie de Taylor de la energía interna de la red en potencias de la deformación.

Como  $\phi$  es sólo función del estado del cuerpo especificado por las componentes de deformación el orden de diferenciación es indistinto:

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (2.5.9)$$

Como consecuencia de (2.5.8) se tendrán sólo 21 coeficientes independientes (causado por la simetría intrínseca de la propiedad estudiada). En el capítulo siguiente se verá cómo influye la simetría hexagonal en el número de constantes elásticas de segundo orden  $C_{ij}$  independientes.

Para un cristal que no es de Bravais, como en el caso de la estructura hexagonal compacta, hay que proceder con mayor cuidado, ya que hay que obtener el desplazamiento de una sub-red con respecto de la otra [27]. En esas condiciones se somete a las coordenadas de todas las

partículas de la red una transformación lineal homogénea:

$$\begin{aligned} x_i'(I) &= x_i(I) + \sum_j u_{ij} x_j(I) \\ x_i'(J) &= x_i(J) + \sum_j u_{ij} x_j(J) + w_i \end{aligned} \quad (2.5.10)$$

donde I se refiere a los vecinos en la misma sub-red y J a los vecinos de la segunda sub-red;  $u_{ij}$  son los parámetros de deformación y  $w_i$  es la componente del desplazamiento interno de la segunda sub-red con respecto a la primera.

Matemáticamente es más sencillo evaluar la energía potencial de interacción entre dos partículas en función del cuadrado de su separación:

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \Phi^0 + \Phi'(r) \left( \sum_I \Delta r^2(I) + \sum_J \Delta r^2(J) \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \Phi''(r) \left( \sum_I (\Delta r^2(I))^2 + \sum_J (\Delta r^2(J))^2 \right) + \\ &+ \frac{1}{6} \Phi'''(r) \left[ \left( \sum_I (\Delta r^2(I))^3 + \sum_J (\Delta r^2(J))^3 \right) \right] \end{aligned} \quad (2.5.11)$$

$\Phi' = \frac{\partial}{\partial r^2}$                        $\Phi'' = \Phi'^2$                        $\Phi''' = \Phi'^3$

Los parámetros de Lagrange de deformación, están definidos en función de los parámetros de deformación como [27]:

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji} + \sum_k u_{ki} u_{kj}) \quad (2.5.12)$$

usando (2.5.10) (2.5.12) se obtiene hasta el tercer orden en la deformación :

$$\Delta r^2(K) = 2 \sum_{ij} \eta_{ij} x_i(K) x_j(K) + 2 \sum_i x_i(K) \bar{w}_i + \sum_i \bar{w}_i^2 - \sum_{i,j} \bar{w}_i \bar{w}_j \eta_{ij} \quad (2.5.13)$$

$$\text{donde } \bar{w}_i = w_i + u_{ij} w_j \quad (2.5.14)$$

para  $K=I$ ,  $\bar{w}_i=0$ . En estos términos la energía es invariante a rotaciones rígidas del cristal.

El desplazamiento interno  $\bar{w}_i$  puede obtenerse en términos de  $\eta_{ij}$ , minimizando la energía de deformación con respecto a  $\bar{w}_i$ . Para obtener la energía de deformación hasta el tercer término es suficiente obtener  $\bar{w}_i$  hasta el primer orden en  $\eta_{ij}$  [28]:

$$\bar{w}_i = - \sum_{j,k} \eta_{jk} \frac{\sum_j x_i x_j x_k}{\sum_j x_j^2} \quad (2.5.15)$$

Evaluando (2.5.15) y (2.5.10) se obtiene

$$\bar{w}_x = \frac{a}{2\sqrt{3}} (\eta_{xx} - \eta_{yy}) \quad (2.5.16)$$

$$\bar{w}_y = \frac{-a}{2\sqrt{3}} (\eta_{xy} + \eta_{yx}) \quad (2.5.17)$$

Se sustituyen las expresiones de los  $\bar{w}_i$  en (2.5.10) y luego en la expresión de la densidad de energía (2.5.11)

se la compara con la expresión de la teoría de elasticidad (2.5.18) y se igualan términos de igual orden en  $\eta_{ij}$

$$\frac{\bar{\Phi} - \Phi^0}{v} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha\beta} \eta_{\alpha} \eta_{\beta} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} c_{\alpha\beta\gamma} \eta_{\alpha} \eta_{\beta} \eta_{\gamma} \quad (2.5.18)$$

(Ver la expresión de la densidad de energía, especificada para la red hexagonal compacta en el apéndice I).

### 2.5.3 Método del pseudo potencial

Los primeros cálculos utilizando la teoría del pseudopotencial fueron hechos por Harrison [29], Toya[30] y Cochran [31]. Heine, Abarenkov y Animalu (desde ahora HAA) hicieron aportes importantes al desarrollo de la teoría, utilizando el método de defecto cuántico ([32],[33],[34]).

La simplicidad en el estudio de los metales se deriva, en última instancia, del carácter de electrones libres de las bandas de energía electrónica, hecho que fue descubierto en el curso de los estudios experimentales de la superficie de Fermi. Es posible entonces tratar el efecto del potencial de la red como una perturbación, sumar las energías de los electrones y trabajar con arreglos generales de los iones.

El potencial de la red no es pequeño; lo que sí es pequeño es su efecto sobre las bandas energéticas. Este efecto se puede representar por elementos de matriz de un pseudopotencial. La ecuación de Schrödinger se transforma en una ecuación pseudopotencial sin aproximación, y provee

una forma que facilita el tratamiento aproximado.

El pseudopotencial es no-localizado, esto es, es un operador integral. En ese momento se reemplaza este potencial no-localizado por un simple potencial localizado, y ajustando éste, se pueden reproducir resultados experimentales a veces con mejores valores que con un cálculo completo a priori, por ejemplo, estructura de bandas, estructura del cristal, constantes elásticas, espectro de fonones, propiedades de transporte, comportamiento armónico etc. El método se ha ido perfeccionando, incluyendo la expansión térmica de metales, con la idea de la descripción pseudopotencial completa de un sólido: es decir, cuántas de sus propiedades pueden ser calculadas usando un solo pseudopotencial, en qué medida está modificado el pseudopotencial por el mo-

iónico, cuáles son las limitaciones del supuesto que el pseudopotencial es localizado. De la forma en que

ha desarrollado el modelo, no puede aplicarse a metales de transición. Hasegawa y colaboradores [35] aplicaron

método a los metales Cd y Zn (hcp), eligiendo pseudopotenciales que reproduzcan las relaciones axiales experimentales. En ese trabajo fijan los parámetros de un modelo de Einstein anisotrópico para las vibraciones de la

Si bien el comportamiento a bajas temperaturas es accesible a la aproximación de Einstein, se obtiene

buena concordancia con los coeficientes de expansión térmica a mayores temperaturas.

El modelo aún no ha dado buenos resultados con propiedades elásticas y térmicas a bajas temperaturas. Este modelo ha sido mejorado por Shaw[36]. El modelo de potencial óptimo difiere del original, en unos pocos aspectos: 1) el radio del core iónico en el modelo de HAA está dado por un solo parámetro, mientras que Shaw permite diferentes radios, dependiendo del momento angular  $l$ ; 2)

parámetros del modelo se computan en el nivel energético de Fermi de conducción de los electrones en el modelo de HAA, mientras que en el modelo de Shaw, en contraste, se toman en cuenta la dependencia energética de los parámetros; 3) Shaw optimiza su modelo de potencial, eligiendo para el radio del core iónico

$$R_l(E) = z/A_l(E),$$

siendo  $A_l$  un parámetro del modelo. Esta elección es consistente con el comportamiento suave de la función de onda en el punto  $r=R_l$ . Esta elección evita las oscilaciones de largo alcance en el espacio de momentos que son características del modelo de potencial de HAA.

Gilat y colaboradores [37] utilizando un "modelo de potencial óptimo", calculan las relaciones de dispersión para Be, Zn y Mg. Los resultados que obtienen con este sofisticado método no son buenos, ya que por ejemplo, para Zn con un número de vectores de onda el modelo predice frecuencias imaginarias para algunos modos acústicos. Esto implica que las constantes elásticas

predichas por el modelo son irreales. Para el Mg no se encuentra un buen ajuste para los modos longitudinales, donde los valores calculados son un 30% superiores a las frecuencias observadas. Los resultados para Be son, en general, pobres.

#### 2.5.4 Modelo de campo de fuerzas de valencia

En los modelos de campos de fuerzas de valencia, que se usan con mayor asiduidad para moléculas que para cristales[39], la energía potencial se expresa en términos de largos de unión y los ángulos entre uniones, ya que se consideran interacciones entre tres cuerpos.

#### 2.5.5 Modelo de Keating

Keating([39],[40]) propone escribir la energía potencial del cristal en términos de potencias de los cambios en los productos escalares de vectores interatómicos.

La aproximación de Keating es esencialmente la misma que la de parámetros de acoplamiento, pero tiene la ventaja que la expresión de la energía potencial es invariante automáticamente a una rotación rígida o una traslación de la red. En la aproximación del parámetro de acoplamiento, estas condiciones se deben aplicar por separado. Srinivasan[41] demuestra que, en una red simple como la del Germanio con parámetros de acoplamiento de

segundo y tercer orden, extendidos hasta segundos veci- las condiciones de invarianza rotacional y traslacional conducen quince relaciones entre los parámetros de segundo y tercer orden.

En una red hexagonal, este tratamiento conduciría a un número grande de parámetros y muchas relaciones que los interconectan. El método de Keating de escribir el potencial simplifica este problema. Incluye interacciones de dos y tres cuerpos.

## 2.6 Determinación experimental de expansión térmica

Lamentablemente, solamente existen medidas de expansión térmica a bajas temperaturas para unos pocos metales.

El coeficiente de expansión térmica se mide como un promedio  $\bar{\alpha} = \frac{1}{L} \left( \frac{\Delta L}{\Delta T} \right)$  a partir del cambio en longitud  $\Delta L$  causa de un cambio finito en la temperatura  $\Delta T$ .

Los datos de expansión térmica para Zinc y Magnesio fueron medidos por McCammon y White[42] usando el método del capacitor de tres terminales. Este método es de gran precisión. A muy bajas temperaturas, pueden detectarse cambios en longitud de una parte en  $10^9$  en direcciones perpendiculares al eje de simetría y de dos partes en  $10^9$  en la dirección del eje. Esto corresponde a una incerteza en  $\alpha_{\perp}$  de por lo menos un 20% por debajo de 8K. Como  $\alpha_{\parallel}$  tiene valores superiores a  $\alpha_{\perp}$  y aumenta suavemente con la temperatura, su incerteza es menor que



5%, aun a 4K. A temperaturas mayores son otros los factores que limitan la precisión que es de 1% para  $\alpha_{\perp}$  y mejor aun para  $\alpha_{\parallel}$ .

Hemos visto, cómo a partir de medidas de expansión térmica y constantes elásticas se pueden obtener los valores de  $\gamma$  (ecuación 2.2.20).

La imprecisión en los valores calculados de  $\gamma$  son difíciles de estimar. Excepto a muy bajas temperaturas, donde la expansión térmica es menos exacta, la incerteza en las mediciones proviene, fundamentalmente de las medidas de las constantes elásticas.[21]

Las mediciones de constantes elásticas[43] se realizan, en general, por medio de la técnica del pulso-eco de determinar la velocidad de ondas ultrasónicas en diferentes direcciones de cristales. El mismo involucra la aplicación de una serie de pulsos RF de entre 15 a 25 MHz al transductor unido al cristal. El tiempo de repetición del pulso se ajusta de tal manera que los ecos del pulso se superponen a la señal. La frecuencia de la repetición del pulso (de entre 100 a 500 KHz) es directamente proporcional al cuadrado de la velocidad de la onda y puede ser medida con una precisión de 1 en  $10^5$ .

Para Zinc, por ejemplo, hay dos conjuntos de medidas de constantes elásticas igualmente confiables que se superponen y que pueden ser comparadas para dar idea de las incertezas:

Constantes ( $10^{10}$ N/m)	Garland y	Alers y
	Dalven[44]	Neighbours[45]
	T=77.6 K	T=77 K
$C_{11}$	1.7392	1.7677
$C_{33}$	0.6736	0.676
$C_{44}$	0.4466	0.4479
$C_{66}$	0.6992	-
$C_{12}$	0.3401	0.3680
$C_{13}$	0.5116	0.5520

T.H.K. Barron y R. Munn [18] estimaron que para Zinc el error en  $\sigma_{\perp}$   $\sigma_{\parallel}$  puede ser del 15% y del 5% respectivamente.

Sin embargo, como las constantes elásticas sólo cambian lentamente con la temperatura, el principal efecto de estos errores es sólo de un corrimiento de las curvas de  $\gamma$  versus temperatura hacia arriba o hacia abajo, permaneciendo la forma de dichas curvas, prácticamente constante.

Para otros metales de estructura hexagonal compacta, sólo hay conjunto completo de constantes elásticas para cada uno y los errores no pueden ser estimados de esta manera.

Afortunadamente, para el tema que nos ocupa en esta tesis, el conocimiento de la forma de las curvas de  $\sigma$  es suficiente.

Hasta el presente sólo se encuentran mediciones de constantes elásticas y expansión térmica para Magnesio, Cadmio y Zinc.

## CAPITULO 3

## 3.1 Introducción

En este capítulo se presentarán los cálculos detallados para un modelo simple de fuerzas centrales, con interacción entre primeros vecinos. Varios son los motivos que nos condujeron a la elección de este modelo. Como ya hemos dicho en el capítulo uno, nuestro principal interés radica en el estudio de propiedades anarmónicas y deseamos estudiar la importancia de las fuerzas centrales en las mismas.

Barron [46], Gibbons[9], ambos en conjunto ([47],[48], [49]) han publicado una serie de artículos sobre las propiedades anarmónicas de la red trigonal -que es una red de Bravais- utilizando igual modelo que el que utilizaremos en esta tesis . Con este modelo han podido reproducir las curvas de los parámetros de Grüneisen en función de la temperatura hasta  $0,05 \theta_D$ . Por debajo de esa temperatura el modelo falla, en particular para el límite de a bajas temperaturas.

Para poder obtener diferentes grados de anisotropía en el modelo toman potenciales diferentes  $\phi_1(r)$  y  $\phi_2(r)$  respectivamente entre vecinos que yacen en el mismo plano o en planos adyacentes perpendiculares al eje único de simetría.

Nosotros utilizaremos un potencial análogo al usado por T.H.K. Barron y T.G. Gibbons para estudiar la

red hexagonal compacta y compararemos nuestros resultados con los de ellos y con los experimentales, teniendo en cuenta que estos valores son la suma de la contribución de la red y la contribución electrónica y con otros modelos teóricos.

El problema fundamental de la comparación con resultados experimentales de  $\gamma$  a bajas temperaturas radica en que en esa región de temperatura es importante la contribución electrónica a  $\gamma$  y si recordamos que con nuestro modelo sólo estudiamos la contribución de las vibraciones de la red que por encima de  $0,05 \theta_D$  es la única importante es necesario hacer una separación contribución electrónica-contribución de la red a los parámetros de Gruneisen experimentales a los efectos de realizar dicha comparación. El único caso en que, hasta el presente, se ha hecho la separación de contribuciones es para el Zn[18].

Hay antecedentes del estudio teórico y experimental de propiedades armónicas de sólidos de estructura hexagonal compacta:

En primer lugar el estudio ya mencionado de Barron y Munn[18] que estudian los datos experimentales de expansión térmica de Zinc, analizando contribución vibracional y electrónica a la misma. Mediante estudio semi-empírico analizan la contribución electrónica a  $\gamma$  y construyen la curva de la contribución de la red a los parámetros de Gruneisen.

En un estudio posterior, Munn [21] analiza la expansión térmica experimental de Zinc, Cadmio y Magnesio. Concluye que el comportamiento de Cadmio es similar al de Zinc, a pesar de que el mínimo para  $\gamma$  tiene una forma distinta que para Zn. Para Magnesio las son similares en cuanto a la forma que para el Zinc, pero con los roles de  $\gamma_{||}$  y  $\gamma_{\perp}$  invertidos y siendo la divergencia entre los valores de ambos mucho menor.

R. Srinivasan y R. Ramji Rao ([50],[51]) estudian Zn, Be y Mg utilizando el modelo de Keating (sección 2.5.3) que, ya se ha dicho incluye fuerzas no centrales. En esos trabajos fitean las de dispersión y obtienen los mejores parámetros del modelo; luego calculan la  $C_{11}, C_{11}, k,$   $\partial C_{11} / \partial p$  y las curvas  $\gamma(T)$ . Los resultados obtenidos para  $\gamma(T)$  no son óptimos, ni siquiera a temperaturas superiores a  $\Theta_D$  donde la distribución electrónica no es importante. Los resultados de  $\partial C_{11} / \partial p$  son mejores que los obtenidos con el modelo de fuerzas centrales utilizado por R. Ramji Rao [52], que toma  $c/a = c/a_1 a_{11}$  y  $k_1 = k_2$ :

$$\phi(r) = -a/r^m$$

En un trabajo posterior, Menon y Ramji Rao [8] estudian el Cd con el modelo de Keating, pero en este caso fitean los parámetros del modelo para obtener los resultados de  $\partial C_{ij} / \partial p$ , y no se consiguen buenos resultados de las curvas de  $\gamma$

T.H.K. Barron en uno de los trabajos antes mencionado, [46] como asimismo Gibbons [9] estudiaron el

Zinc, pero con empaquetamiento ideal:  $c/a = 2\sqrt{2/3}$ , (c: longitud de la red a lo largo del eje único de simetría y distancia entre primeros vecinos en el mismo plano, perpendicular al eje hexagonal), no logrando reproducir las curvas de la contribución de la red a los parámetros de Gruneisen por debajo de  $0,05 \Theta_D$ , que formularon Barron y Munn [18], fundamentalmente el cruce que observaron a  $0,02 \Theta_D$ . Nosotros haremos igual análisis que en este estudio pero con  $c/a = 1,857$  que es el valor experimental y trataremos de reproducir las mencionadas curvas experimentales.

Con el método del pseudopotencial (sección 2.5.3) no se han calculado hasta el presente propiedades anarmónicas de sólidos de estructura hexagonal compacta.

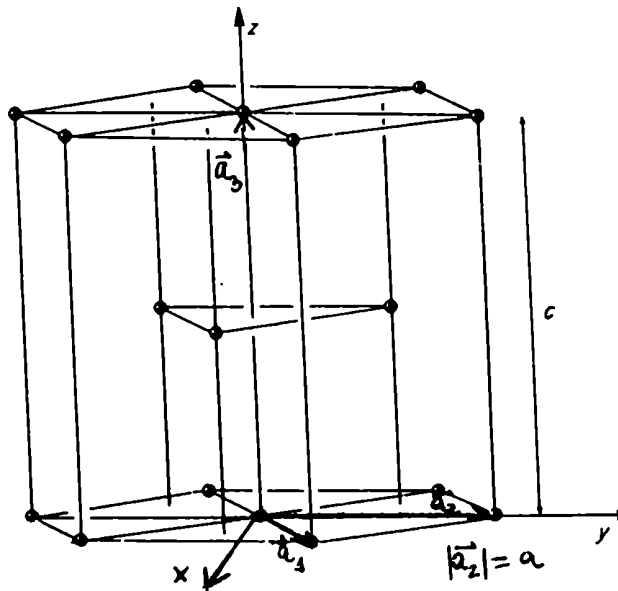
En la sección siguiente discutiremos en detalle el modelo utilizado. En el capítulo cinco compararemos nuestros resultados con los previos experimentales y teóricos antes mencionados.

## 3.2. Descripción del modelo

### 3.2.1. Geometría de la red

La red hexagonal compacta tiene dos átomos por celda unitaria y sus dimensiones están dadas por dos parámetros  $a$  y  $c$  (Ver figura 3.1) Referidos a un sistema cartesiano de ejes hay tres vectores básicos  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$ . Esos vectores son los siguientes (ver fig. 3.1)

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{a\sqrt{3}}{2}, a/2, 0 \right); \quad \vec{a}_2 = (0, 0, c); \quad \vec{a}_3 = (0, 0, c)$$



se ha explicado en la sección  
 trabajaremos con primer vec. La posición de cada  
 de ellos está dada por los siguientes vectores  
 pos:

$$\begin{aligned}
 \vec{r}_1 &= \vec{a}_1 & \vec{r}_2 &= -\vec{a}_1 \\
 \vec{r}_3 &= \vec{a}_2 & \vec{r}_4 &= -\vec{a}_2 \\
 \vec{r}_5 &= (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) & \vec{r}_6 &= (\vec{a}_2 - \vec{a}_1) \\
 \vec{r}_7 &= \frac{1}{2}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) + \vec{a}_3 & \vec{r}_8 &= \frac{1}{2}(\vec{a}_1 - 2\vec{a}_2) + \vec{a}_3 \\
 \vec{r}_9 &= \frac{1}{3}(\vec{a}_2 - 2\vec{a}_1) + \vec{a}_3 & \vec{r}_{10} &= \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) - \frac{\vec{a}_3}{2} \\
 \vec{r}_{11} &= \frac{1}{3}(\vec{a}_1 - 2\vec{a}_2) - \frac{\vec{a}_3}{2} & \vec{r}_{12} &= \frac{1}{3}(\vec{a}_2 - 2\vec{a}_1) - \frac{\vec{a}_3}{2}
 \end{aligned}$$

(3.2.2)



donde los  $\vec{r}_i$  con  $i=1, \dots, 6$  corresponden a primeros vecinos en el mismo plano (0001) y los  $\vec{r}_i$  con  $i=6, \dots, 12$  corresponden a primeros vecinos en planos adyacentes (0001).

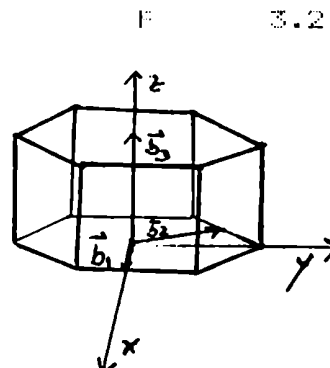
Definiremos una relación axial  $\mu = \frac{c}{a}$ . Cuando  $\mu = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$ ,

la red es ideal y todos los vecinos están separados por una misma distancia  $a$ . Cuando  $\mu = \sqrt{\frac{2}{3}}$ , los primeros vecinos planos adyacentes estarán separados por una distancia

$$a \left( \frac{1}{3} + \frac{\mu^2}{4} \right)^{1/2} = a \quad (3.2.3)$$

La red recíproca también es una red hexagonal con vectores básicos  $\vec{b}_i$ , definidos como en la ecuación (3.4.18) dando (ver figura 3.2)

$$\vec{b}_1 = \frac{1}{a\sqrt{3}}(2, 0, 0) \quad \vec{b}_2 = \frac{1}{a\sqrt{3}}(-1, 1, 0) \quad \vec{b}_3 = \frac{1}{c}(0, 0, 1) \quad (3.2.4)$$



Energía potencial de la red

El modelo utiliza dos potenciales independientes  $\phi_1(r)$  para primeros vecinos en el mismo plano (0001) y

$\phi_b(r)$  para primeros vecinos en planos (0001) adyacentes, ambos de la forma

$$\phi(r) = -a/r^m + b/r^n \quad (3.2.5)$$

Estos potenciales se pueden expandir en series de potencias alrededor de las distancias medias de manera análoga a lo que se hizo en la ecuación (2.5.2)

$$\phi_{\pm}(a + \delta r) = \phi_{\pm}^0(a) + a t_{\pm} \delta r + \frac{k_{\pm}}{2!} \delta r^2 + \frac{1}{3!} A_{\pm} \frac{k_{\pm}}{a} \delta r^3 + \dots \quad (3.2.6)$$

$$\phi_b(a_m + \delta r) = \phi_b^0(a_m) + a_m t_b \delta r + \frac{k_b}{2!} \delta r^2 + \frac{1}{3!} A_b \frac{k_b}{a_m} \delta r^3 + \dots \quad (3.2.7)$$

El símbolo  $t$  se usó para denotar la tensión  $\phi'(r^0)/r^0$  de una unión y  $k$  para denominar a la constante de fuerza  $\phi''(r^0)$ .  $A_1$  y  $A_b$  dan idea de la anarmonicidad de las uniones.

El modelo tiene entonces seis parámetros independientes. En esta tesis sólo se considerarán redes no tensionadas ( $t_1 = t_b = 0$ ), pero se hará consideración explícita de  $t_1$  y  $t_b$  ya que tienen derivadas distintas de cero con respecto de la deformación. Consideraremos  $A_1 = A_b = A$ , al igual que T.G.Gibbons [9] con su modelo.

### 3.2.3 Constantes elásticas de segundo y tercer orden

En la sección 2.5.2.1 se ha explicado cómo se obtienen las constantes elásticas para modelos de fuerzas centrales. Así obtuve las expresiones de las constantes elásticas para nuestro modelo:

$$\begin{aligned}
C_{111} &= \frac{a^4}{V} \left[ 9 \, 0''_{,1} + 2/3 \, 0''_{,b} \right] \\
C_{112} &= \frac{a^4}{V} \left[ 3 \, 0''_{,1} + 2/3 \, 0''_{,b} \right] \\
C_{133} &= \frac{a^4}{V} \mu^2 0''_{,b} \\
C_{333} &= \frac{a^4}{V} 3/2 \mu^2 0''_{,b} \\
C_{444} &= \frac{a^4}{V} \mu^2 0''_{,b} \\
C_{666} &= \frac{a^4}{V} 3 \, 0''_{,1} \\
C_{1111} &= \frac{a^6}{V} \left[ \frac{27}{2} \, 0'''_{,1} + \frac{0''_{,b}}{a^2} + \frac{2}{9} \, 0'''_{,b} \right] \\
C_{2222} &= \frac{a^6}{V} \left[ \frac{0''_{,b}}{a^2} + \frac{33}{2} \, 0'''_{,1} + \frac{2}{9} \, 0'''_{,b} \right] \\
C_{3333} &= \frac{a^6}{V} \, 0'''_{,b} \frac{3}{4} \mu^6 \\
C_{1112} &= \frac{a^6}{V} \left[ \frac{-0''_{,b}}{3a^2} + \frac{9}{2} \, 0'''_{,1} + \frac{2}{9} \, 0'''_{,b} \right] \\
C_{1133} &= \frac{a^6}{V} \mu^2 \left[ \frac{0''_{,1}}{2a^2} + \frac{0'''_{,b}}{3} \right] \\
C_{3344} &= C_{1333} = \frac{a^6}{2V} \mu^2 0'''_{,b} \\
C_{1233} &= \frac{a^6}{V} \mu^2 \left[ \frac{-0''_{,b}}{2a^2} + \frac{0'''_{,b}}{3} \right] \\
C_{1444} &= C_{1333} = \frac{a^6}{3V} \mu^2 0'''_{,b}
\end{aligned} \tag{3.2.22}$$

donde  $0''_{,j} = \partial^2 \phi_j / \partial^2 r^2$ ;  $0'''_{,j} = \partial^3 \phi_j / \partial^3 r^2$   $j=i,b$

$$\mu = c/a \quad (\text{ver sección 3.2.1})$$

Las expresiones finales de las constantes elásticas obtenidas para este modelo son:

$$\begin{aligned}
C_{11} &= \frac{a^2}{V} (k_1 - t_1) \left( \frac{9}{2} + \frac{A}{3} \right) \\
C_{12} &= \frac{a^2}{2V} (k_1 - t_1) \left( \frac{3}{2} + \frac{A}{3} \right) \\
C_{13} &= C_{44} = \frac{a^2}{4V} A (k_1 - t_1) \mu^2
\end{aligned}$$

$$C_{33} = 3a^2 A \cdot \mu^4 \frac{(k_1 - t_1)}{8V}$$

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (3.2.23)$$

$$C_{111} = H \left[ \frac{-81(p+6)}{2} + 2 \cdot A \cdot \left( 3 - \frac{B}{3} \right) \right]$$

$$C_{222} = H \left[ \frac{-99(p+6)}{2} + 2 \cdot A \cdot \left( 3 - \frac{B}{3} \right) \right]$$

$$C_{333} = H \cdot A \cdot B \cdot (-1) \cdot 2,25 \mu^4$$

$$C_{112} = H \cdot \left[ \frac{-27(p+6)}{2} - 2 \cdot A \cdot \left( 1 + \frac{B}{3} \right) \right]$$

$$C_{113} = H \cdot \mu^2 \left[ 3 - A \cdot B \right]$$

$$C_{133} = C_{344} = H \cdot \frac{A}{2} \cdot \mu^4 \cdot (-3) \cdot B$$

$$C_{123} = H \cdot A \cdot (-\mu^2) \cdot (3 + B)$$

$$C_{144} = C_{155} = A \cdot B \cdot (-\mu^2)$$

donde  $A = (t_b - k_b) / (t_1 - k_1) \cdot g$

$$B = (m+n+6) / g$$

$p = m+n$ , los exponentes del potencial

$$\mu = c/a$$

$$g = 1/3 + \mu^2/4$$

$$H = - (t_1 - k_1) \cdot a^2 / (24V)$$

siendo  $V$  el volumen de la celda y  $a$  la distancia entre primeros vecinos en el mismo plano (0001).

#### 2.4 Método de cálculo. Modos normales y sus derivadas

Para cualquier vector de onda especificado por el triplete  $h$  de números enteros, se pueden obtener las frecuencias  $\omega(h,s)$  y los vectores de polarización  $\vec{e}(h,s)$  resolviendo la ecuación secular (2.4.15).

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.4.16) y (2.5.5), los elementos de la matriz dinámica hermitica que obtuve para el presente modelo son los siguientes:

$$D_{xxx}'' = \frac{6(t_1+t_2)}{M} + 6\theta_1 + 2\theta_2 - 2\frac{t_1}{M} \left[ \cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi h_2 + \cos(2\pi(h_1-h_2)) \right] - 3\theta_1 \left[ \cos 2\pi(h_1-h_2) + \cos 2\pi h_1 \right]$$

$$D_{yy}'' = \frac{6(t_1+t_2)}{M} + 6\theta_1 + 2\theta_2 - 2\frac{t_1}{M} \left[ \cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi(h_1-h_2) \right] - \theta_1 \left[ 4\cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi(h_1-h_2) \right]$$

$$D_{zz}'' = \frac{6(t_1+t_2)}{M} + 3\mu^2\theta_2 - 2\frac{t_1}{M} \left[ \cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi(h_1-h_2) \right]$$

$$D_{xz}'' = D_{yz}'' = 0$$

$$D_{xy}'' = \sqrt{3}\theta_1 \left[ \cos 2\pi(h_2-h_1) - \cos 2\pi h_1 \right]$$

$$D_{xx}'' = -2AA \left[ \frac{t_2}{M} (1 + e^{2\pi i h_1} + e^{2\pi i h_2}) + \frac{\theta_2}{6} (4 e^{2\pi i h_1} + 1 + e^{2\pi i h_2}) \right]$$

$$D_{yy}'' = -2AA \left[ \frac{t_2}{M} (1 + e^{2\pi i h_1} + e^{2\pi i h_2}) + \frac{\theta_2}{2} (1 + e^{2\pi i h_2}) \right]$$

$$D_{zz}'' = -2AA \left[ \left( \frac{t_2}{M} + \mu \frac{\theta_2}{2} \right) (1 + e^{2\pi i h_1} + e^{2\pi i h_2}) \right]$$

$$D_{xy}'' = -\frac{\theta_2 AA}{\sqrt{3}} (1 - e^{2\pi i h_2})$$

$$D_{xz}'' = \frac{i\mu}{\sqrt{3}} \theta_z BB (1 - 2e^{2\pi i h_1} + e^{2\pi i h_2})$$

$$D_{yz}'' = i \theta_z \mu BB (1 - e^{2\pi i h_2})$$

donde:

M= la masa del átomo

$$\theta_1 = - (t_1 - k_1) / (M \cdot 2)$$

$$\theta_2 = - (t_2 - k_2) / (M \cdot g_2)$$

$$AA = \cos \pi h_3 e^{-2\pi i (h_1 + h_2) / 3}$$

$$BB = \sin \pi h_3 e^{-2\pi i (h_1 + h_2) / 3}$$

$$\mu = c/a$$

$$g = 1/3 + \mu^2/4$$

Para obtener la contribución de cada modo normal a los parámetros de Grüneisen generalizados, hay que seguir el procedimiento desarrollado en la sección 2.4.7, para lo cual es necesario tener los elementos de las matrices  $\partial D_{ij}'' / \partial \eta_1$  y  $\partial D_{ij}'' / \partial \eta_2$ . Los elementos que obtuve para el presente modelo son los siguientes:

$$\frac{\partial D_{xx}''}{\partial \eta_1} = \theta_1 \left[ \left( \frac{3p}{2} + 4 \right) (\cos 2\pi(h_2 - h_1) + \cos 2\pi h_1) - 2\cos 2\pi h_2 - 6 - 3p \right] + \theta_2 \left[ 4 - \frac{(p+6)}{3g} \right]$$

$$\frac{\partial D_{yy}''}{\partial \eta_1} = \theta_1 \left[ \frac{p}{2} (\cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi(h_2 - h_1)) - 3p - 6 + (2p+6)\cos 2\pi h_2 \right] + \theta_2 \left( 4 - \frac{(p+6)}{3g} \right)$$

$$\frac{\partial D_{zz}''}{\partial \eta_1} = -2\theta_1 \left[ \cos 2\pi h_1 + \cos 2\pi h_2 + \cos 2\pi(h_2 - h_1) - 3 \right] + 2\theta_2 \left[ 1 - \frac{\mu^2 (p+6)}{4g} \right]$$

$$\frac{\partial D_{xz}^{11}}{\partial \eta_1} = \frac{\partial D_{yx}^{11}}{\partial \eta_1} = 0,$$

$$\frac{\partial D_{xy}^{11}}{\partial \eta_1} = -\theta_1 (p+4) \frac{\sqrt{3}}{2} \left[ \cos 2\pi(h_2 - h_1) \quad \cos 2\pi h_1 \right]$$

$$\frac{\partial D_{xx}^{12}}{\partial \eta_1} = \frac{2\theta_2}{3} C \left[ e^{2\pi i h_1} \left( -3 + \frac{(p+6)}{3g} \right) + (1 + e^{2\pi i h_2}) \left[ -\frac{3}{2} + \frac{(p+6)}{12g} \right] \right]$$

$$\frac{\partial D_{yy}^{12}}{\partial \eta_1} = \frac{2}{3} \theta_2 \left[ -e^{2\pi i h_1} + \left( \frac{p+6}{4g} - \frac{5}{2} \right) (1 + e^{2\pi i h_2}) \right] C$$

$$\frac{\partial D_{zz}^{12}}{\partial \eta_1} = \frac{2}{3} \theta_2 \left[ \left( \frac{(p+6)}{4g} - 1 \right) (1 + e^{2\pi i h_1} + e^{2\pi i h_2}) \right] C$$

$$\frac{\partial D_{xy}^{12}}{\partial \eta_1} = -\frac{\theta_2 C}{2\sqrt{3}} \left( \frac{p+6}{3g} - 2 \right) (1 - e^{2\pi i h_2})$$

$$\frac{\partial D_{xz}^{12}}{\partial \eta_1} = -\frac{\theta_2 D}{2\sqrt{3}} \mu \left( \frac{p+6}{3g} - 1 \right) (1 - 2e^{2\pi i h_2} + e^{2\pi i h_1})$$

$$\frac{\partial D_{yz}^{12}}{\partial \eta_1} = \theta_2 D \mu \left( \frac{p+6}{3g} - 1 \right) (e^{2\pi i h_2} - 1)$$

$$\frac{\partial D_{xx}^{11}}{\partial \eta_2} = \frac{\partial D_{yy}^{11}}{\partial \eta_2} = \theta_2 \mu^2 \left( \frac{p+6}{2g} \right)$$

$$\frac{\partial D_{zz}^{11}}{\partial \eta_2} = 3\theta_2 \mu^2 \left( -3 + \frac{\mu(p+6)}{4g} \right)$$

$$\frac{\partial D_{xy}^{11}}{\partial \eta_2} = \frac{\partial D_{xz}^{11}}{\partial \eta_2} = \frac{\partial D_{yz}^{11}}{\partial \eta_2} = 0$$

$$\frac{\partial D_{xx}^{12}}{\partial \eta_2} = \theta_2 C \mu^2 \left[ (1 + e^{2\pi i h_2}) \left( -1 + \frac{p+6}{12g} \right) + \left( -1 + \frac{p+6}{3g} \right) e^{2\pi i h_1} \right]$$

$$\frac{\partial D_{yy}^{12}}{\partial \eta_2} = \frac{\partial D_{zz}^{12}}{\partial \eta_2}$$

$$\frac{\partial D_{zz}^{12}}{\partial \eta_2} = \theta_2 C \mu^2 \left( \frac{p+6}{4g} - 2 \right) (1 + e^{2\pi i h_2} + e^{2\pi i h_1})$$

$$\frac{\partial D_{xy}^{12}}{\partial \eta_2} = \theta_2 C \frac{(p+6)}{4\sqrt{3}} \mu \left( 1 - e^{2\pi i h_2} \right)$$

$$\frac{\partial D_{xz}^{12}}{\partial \eta_2} = -\frac{\theta_2 D}{2\sqrt{3}} \mu \left( 1 + e^{2\pi i h_2} + 2e^{2\pi i h_1} \right) \left( \frac{(p+6)\mu}{2g} - 2 \right)$$

$$\frac{\partial D_{yz}^{12}}{\partial \eta_2} = \frac{\theta_2 D}{2} \mu \left( e^{2\pi i h_2} - 1 \right) \left( \frac{(p+6)\mu}{2g} - 2 \right)$$

donde  $\theta_1 = (k_1 - t_1)/(12)$

$$\theta_2 = \frac{1}{3} (k_b - l_b) / (M \cdot g^2)$$

$$\cos h_3 \cdot e^{-2\pi i (n_1 + n_2) / 3}$$

$$D = i \cdot \sin \pi h_3 \cdot e^{-2\pi i (n_1 + n_2) / 3}$$

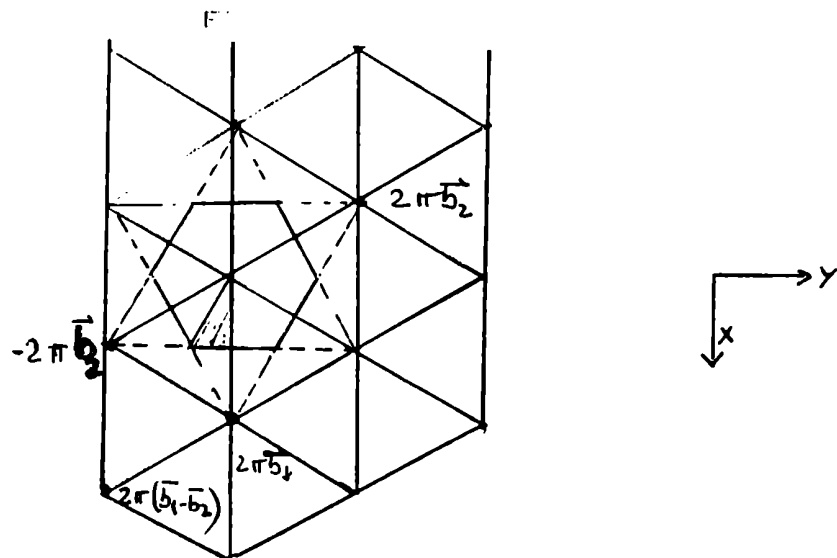
$$g = 1/3 + (c/a)^2 / 4$$

M = masa del átomo

### 2.5 Parámetros de Grüneisen. Integración en el espacio recíproco

Los parámetros termodinámicos se obtienen con las contribuciones  $\mathcal{D}_i(h,s)$  y  $c(h,s)$  mediante el promedio ponderado (2.3.6), integrando en el espacio recíproco.

La simetría de la red recíproca (un prisma hexagonal) permite dividirla en doce regiones equivalentes (zona sombreada de la figura 3.3: plano x-y de la zona de integración):





vectores que definen el mesh de puntos coincidentes con los de la red recíproca.

$$\text{Dado el vector } \vec{q} = \frac{2\pi}{\text{mesh}} \left[ n_1 \vec{b}_1 - n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3 \right]$$

hay que hacer ciertas restricciones sobre  $n_1, n_2$  y  $n_3$  para delimitar la región de integración a la zona sombreada (ángulo de  $30^\circ$ ). Si lo compara con la ecuación (2.4.19)  $h_1=n_1$ ,  $h_2=-n_2$  y  $h_3=n_3$ .

La primera condición es que  $0 \leq n_3 \leq \text{mesh}/2$ .

Sobre  $n_1$  y  $n_2$  las condiciones son:

$$n_1 \geq 0$$

Para que los puntos pertenezcan a la primera zona de Brillouin, la condición es que:

$$n_2/2 + n_1 \leq \text{mesh}/2$$

El número total de puntos del mesh en la red recíproca es  $\text{mesh}^3$ . Como la región de integración es  $1/24$  de la zona de Brillouin, el peso de los puntos interiores de dicha región será 24, ya que hay 24 puntos similares en las otras regiones. Los puntos en los bordes tendrán menor peso, a saber:

1) valores de  $n_3$ :  $n_3=0$  o  $n_3=\text{mesh}/2$ , el peso es la mitad;

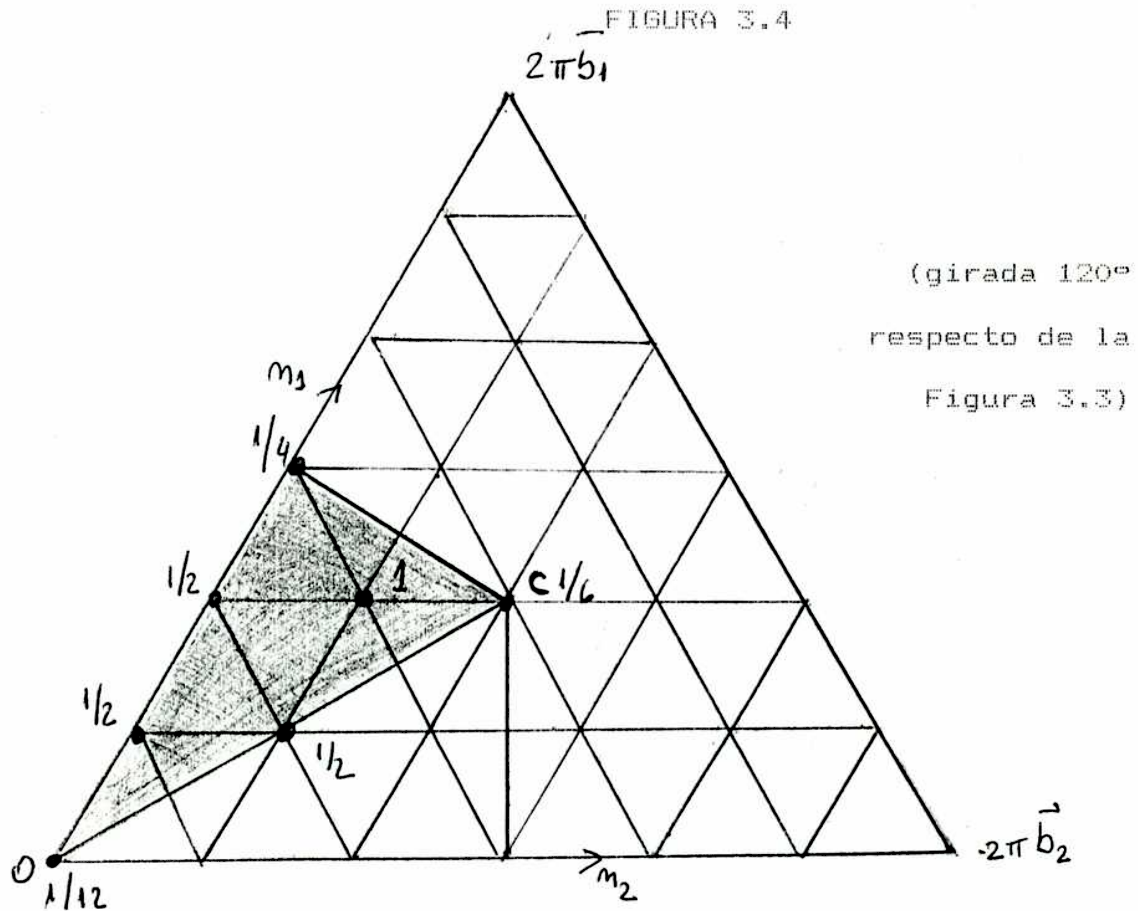
2) valores de  $n_1$  y  $n_2$ :

Si  $n_1=0$  o  $n_1=n_2$ : el peso es la mitad (excepto para los puntos O y C de la figura 3.4)

Si  $n_2+2n_1=\text{mesh}$ , el peso es la mitad (excepto para el punto C).

Si  $n_1=n_2=0$  (punto 0), el peso se divide por 12.

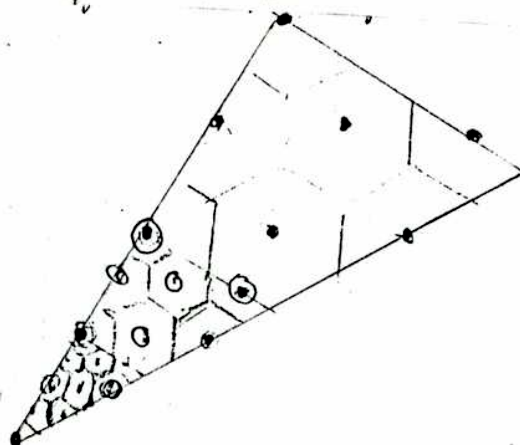
Si  $n_1=n_2$  y  $n_2+2n_1=\text{mesh}$  (punto C) el peso se divide por 6.



En este trabajo se ha excluido el origen, ya que para los  $\gamma_j$  de los modos acústicos es un punto singular:  $\gamma_j(\vec{q}, j)$  tiende a diferentes límites cuando  $\vec{q}$  tiende a cero, dependiendo de la dirección de  $\vec{q}$ , por eso el total de puntos será  $\text{mesh}^2 - 1$ .

Cuanto más denso sea el mesh, más precisa será la integración, especialmente a bajas temperaturas. Es útil utilizar un mesh más fino cerca del centro de la zona (ver figura 3.5)

Figura 3.5



En esta zona interior , que ocupa el octavo central del volumen total de la región de integración, y que equivale a la mitad de la longitud, se ha usado un mesh más fino. Los puntos interiores, a su vez, tienen  $1/8$  del peso de los originales. Se eliminó también la contribución a esta región más densa de los puntos límites entre ésta y la región menos densa, adjudicando los mismos a la región exterior.

Para la integración se utilizó el método de Romberg de los trapecios tridimensional en la computadora IBM 3031 del Centro de Tecnología y Ciencia de Sistemas de la Universidad de Buenos Aires.

### 3.2.6 Expansión térmica

Los coeficientes de expansión térmica pueden calcularse usando las funciones de Grüneisen, las constantes elásticas, la capacidad calorífica y el volumen usando la ecuación (2.2.19). Explícitamente, y teniendo en cuenta que se tienen deformaciones que preservan la

simetría axial, esa ecuación se escribe como

$$\alpha_{\perp} = (C_{\gamma}/V) [2C_{cc}^T \gamma_{\perp} - C_{ac}^T \gamma_{\parallel}] / [C_{aa}^T C_{cc}^T - C_{ac}^2] \quad (3.2.24)$$

$$\alpha_{\parallel} = (C_{\gamma}/V) [C_{aa}^T \gamma_{\parallel} - \gamma_{\perp}] / [C_{aa}^T C_{cc}^T - C_{ac}^2] \quad (3.2.25)$$

donde  $\alpha_{\perp}$ ,  $\alpha_{\parallel}$ ,  $\gamma_{\perp}$  y  $\gamma_{\parallel}$  están definidas en las ecuaciones (2.2.30) y (2.2.31) y las constantes de elasticidad isotérmicas se reemplazaron por las constantes elásticas isotérmicas utilizando la ecuación (2.2.18).

Las ecuaciones anteriores se pueden escribir

$$\alpha_{\perp} = (C_{\gamma}/V) [C_{33}^T \gamma_{\perp} - C_{13}^T \gamma_{\parallel}] / [C_{33}^T (C_{11}^T + C_{12}^T) - 2(C_{13}^T)^2] \quad (3.2.26)$$

$$\alpha_{\parallel} = (C_{\gamma}/V) [(C_{11}^T + C_{12}^T) \gamma_{\parallel} - 2C_{13}^T \gamma_{\perp}] / [C_{33}^T (C_{11}^T + C_{12}^T) - 2(C_{13}^T)^2] \quad (3.2.27)$$

Se calcularon los  $\alpha_{\parallel}$  y  $\alpha_{\perp}$  utilizando las constantes elásticas y los parámetros de Grüneisen  $\gamma_{\perp}$  y  $\gamma_{\parallel}$ .

Los  $\gamma_i$  ( $i = \parallel, \perp$ ) son funciones anarmónicas de primer orden. Al calcular  $\alpha_{\parallel}$  y  $\alpha_{\perp}$  omitimos las contribuciones anarmónicas a  $C_{\gamma}$  y  $C_{13}^T$ . En particular, reemplazamos las  $C_{13}^T$  por las constantes de la red estática y para obtener la expansión térmica del cristal no tensionado tomamos las dimensiones de equilibrio de la

red estática. Las constantes elásticas están dadas por las ecuaciones (3.2.23) con  $t_1=t_0=0$ .

La condición de estabilidad mecánica es que tanto  $k_1$  como  $k_0$  sean positivos, conduciendo a denominadores positivos en las ecuaciones (3.2.24) y (3.2.25). Por lo tanto el signo de  $d_{||}$  y  $d_{\perp}$  está determinado por sus respectivos numeradores. De acuerdo con las relaciones entre las constantes elásticas con modelos de fuerzas centrales,  $d_{\perp}$  es negativa cuando  $\gamma_{||} > \frac{3}{2}\mu^2 \gamma_{\perp}^2$  y  $d_{||}$  es negativo cuando

$$\gamma_{||} < \frac{2 C_{13}}{(C_{11} + C_{12})} \quad \gamma_{\perp} \sim \frac{B}{20} \gamma_{\perp}^1$$

### 3.2.7 Derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión

Murnaghan [53] publicó un tratamiento exacto de las deformaciones finitas en sólidos elásticos, con aplicación específica a medios isotrópicos. Una deformación finita se compone, en la práctica de dos términos: una deformación hidrostática finita superpuesto con una deformación infinitesimal. La deformación hidrostática afecta la respuesta del medio a la deformación adicional infinitesimal, dando lugar a un efecto de la presión sobre las constantes elásticas.

En este caso hay que encontrar las relaciones tensión-deformación y descomponerlos en la parte de presión hidrostática y deformación general relacionada con la deformación infinitesimal.

Nosotros hemos extendido el tratamiento para redes anisotrópicas uniaxiales, siguiendo el procedimiento utilizado por Birch[54] y Barron y Klein [55] para cristales cúbicos. En primer lugar la compresión hidrostática acortará las longitudes en el cristal en un factor  $(1-d_1)$  en el plano basal perpendicular al eje único y  $(1-d_3)$  en el eje de simetría, donde  $d_1$  es intrínsecamente positiva con valores entre 0 y 1; hay que adicionar posteriormente una deformación homogénea expresada en términos de seis coeficientes  $\beta_{rs}$  que se pueden tratar como infinitesimales.

Por la deformación hidrostática, un punto inicialmente en  $(a_1, a_2, a_3)$  se lleva a  $(x^0_1, x^0_2, x^0_3)$ .

$$x^0_1 = (1-d_1)a_1 \quad x^0_2 = (1-d_1)a_2 \quad x^0_3 = (1-d_3)a_3 \quad (3.2.28)$$

Los desplazamientos adicionales resultantes de la deformación infinitesimal serán

$$\begin{aligned} u'_1 &= \beta_{11}x^0_1 + \beta_{12}x^0_2 + \beta_{13}x^0_3 \\ u'_2 &= \beta_{21}x^0_1 + \beta_{22}x^0_2 + \beta_{23}x^0_3 \\ u'_3 &= \beta_{31}x^0_1 + \beta_{32}x^0_2 + \beta_{33}x^0_3 \end{aligned} \quad (3.2.29)$$

con  $\beta_{rs} = \beta_{sr}$ . Las coordenadas finales serán  $x_r = x^0_r + u'_r$ :

$$\begin{aligned} x_1 &= (1+\beta_{11})(1-d_1)a_1 + \beta_{12}(1-d_1)a_2 + \beta_{13}(1-d_3)a_3 \\ x_2 &= \beta_{21}(1-d_1)a_1 + (1+\beta_{22})(1-d_1)a_2 + \beta_{23}(1-d_3)a_3 \\ x_3 &= \beta_{31}(1-d_1)a_1 + \beta_{32}(1-d_1)a_2 + (1+\beta_{33})(1-d_3)a_3 \end{aligned} \quad (3.2.30)$$

De estas ecuaciones se encuentran las

derivadas parciales:

$$\begin{aligned} \partial x_r / \partial a_s &= (1-d_1) (\beta_{rs} + \delta_{rs}) & r=1,2,3; s=1,2 \\ \partial x_r / \partial a_3 &= (1-d_3) (\beta_{r3} + \delta_{r3}) & r=1,2,3 \end{aligned} \quad (3.2.31)$$

Llamando  $\rho_0$  a la densidad del sólido no deformado y  $\rho$  a la densidad en el estado deformado, con  $V_0$  y  $V$  para sus correspondientes volúmenes específicos, se tienen las identidades matemáticas:

$$\rho / \rho_0 = V_0 / V = \begin{vmatrix} \partial a_1 / \partial x_1 & \partial a_1 / \partial x_2 & \partial a_1 / \partial x_3 \\ \partial a_2 / \partial x_1 & \partial a_2 / \partial x_2 & \partial a_2 / \partial x_3 \\ \partial a_3 / \partial x_1 & \partial a_3 / \partial x_2 & \partial a_3 / \partial x_3 \end{vmatrix} \quad (3.2.32)$$

Usando las relaciones (3.2.31) y despreciando potencias de orden dos y superiores de los  $\beta_{rs}$ , se obtiene:

$$V_0 / V = (1 - \beta_{11} - \beta_{22} - \beta_{33}) / (1 - d_1)^2 (1 - d_3) \quad (3.2.33)$$

Utilizando la notación de Murnaghan, las componentes de Lagrange de la deformación son:

$$\eta_{rs} = \left[ (\partial x_p / \partial a_r) (\partial x_p / \partial a_s) - \delta_{rs} \right]^{1/2} \quad (3.2.34)$$

La relación tensión-deformación  $\bar{\epsilon}_{rs}$  dada por Murnaghan para sólidos bajo deformación finita es:

$$\bar{\epsilon}_{rs} = \rho \frac{\partial \phi}{\partial \eta_{pq}} \frac{\partial x_r}{\partial a_p} \frac{\partial x_s}{\partial a_q} \quad r, s, p, q = 1, 2, 3 \quad (3.2.35)$$

presión hidrostática uniforme no altera la simetría del cristal. Por eso, la relación entre las tensiones adicionales y las deformación infinitesimales están dadas por una expresión de la misma forma que en aquella de presión inicial cero, pero las "constantes elásticas efectivas" dependerán ahora de la presión.

Sustituyendo en (3.2.35) se encuentra:

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{11} &= \frac{1}{(1-\alpha_3)} (1 + \beta_{11} - \beta_{22} - \beta_{33}) (\partial\phi / \partial\eta_{11}) \\ \bar{\sigma}_{33} &= \frac{(1-\alpha_2)}{(1-\alpha_1)^2} (1 + \beta_{33} - \beta_{11} - \beta_{22}) (\partial\phi / \partial\eta_{33}) \\ \bar{\sigma}_{12} &= \frac{1}{(1-\alpha_3)} \left[ (1 - \beta_{33}) \partial\phi / \partial\eta_{12} + \beta_{21} (\partial\phi / \partial\eta_{11}) + \beta_{12} (\partial\phi / \partial\eta_{22}) \right] \\ \bar{\sigma}_{23} &= \frac{(1-\beta_{11})}{(1-\alpha_1)} (\partial\phi / \partial\eta_{23}) + \frac{\beta_{32}}{(1-\alpha_3)} (\partial\phi / \partial\eta_{22}) + \beta_{23} \frac{(1-\alpha_2)}{(1-\alpha_1)^2} (\partial\phi / \partial\eta_{33})\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta las igualdades:

$$\begin{aligned}\bar{\sigma}_{11} &= -P + \bar{\sigma}'_{11} = -P + C'_{11}\beta_{11} + C'_{12}\beta_{22} + C'_{13}\beta_{33} \\ \bar{\sigma}_{33} &= P + \bar{\sigma}'_{33} = -P + C'_{31}\beta_{11} + C'_{32}\beta_{22} + C'_{33}\beta_{33} \\ \bar{\sigma}_{12} &= \bar{\sigma}'_{12} = C'_{44}\beta_{12} \\ \bar{\sigma}_{23} &= \bar{\sigma}'_{23} = C'_{44}\beta_{23}\end{aligned}\quad (3.2.36)$$

Extendiendo la notación de Birch[54]



introduce por su conveniencia para la expansión en series. De aquí en más, haremos los cálculos hasta el primer orden en  $\alpha_1$  o en  $\eta_1$ .

De la expresión de  $\tau_{11}$ , de la ecuación (3.2.36), de las definiciones (3.2.37) y la de la expresión de la densidad de energía en potencias de la deformación (ver apéndice I), se obtienen  $P, C'_{11}, C'_{12}$  y de  $\tau_{33}$  se obtiene  $C'_{13}, P$  y  $C'_{33}$ ; de  $\tau_{12}$  se obtiene  $C'_{66}$  y de  $\tau_{23}$ ,  $C'_{44}$ .

Las expresiones obtenidas son las siguientes:

$$\begin{aligned} P &= C_{11} + \eta_1(3C_{11} + C_{12} + C_{111} + C_{112}) + \eta_3(-C_{11} + C_{13} + C_{113}) \\ C'_{12} &= C_{12} + \eta_1(C_{12} - C_{11} + 2C_{112} + C_{111} - C_{222}) + \eta_3(C_{123} - C_{12} - C_{13}) \\ C'_{13} &= C_{13} + \eta_1(C_{123} + C_{113} - C_{11} - C_{12}) + \eta_3(C_{133}) \\ C'_{33} &= C_{33} + \eta_1(2C_{13} - 2C_{33} + 2C_{133}) + \eta_3(4C_{33} + C_{333}) \\ C'_{44} &= C_{44} + \eta_1(C_{13} + C_{144} + C_{133} + \frac{C_{12} + C_{11}}{2}) + \eta_3(\frac{C_{13} + C_{33} + C_{44} + C_{344}}{2}) \\ C'_{66} &= C_{66} + \eta_1(2C_{66} + C_{11} - C_{12} + \frac{C_{222} - C_{112}}{2}) + \eta_3(-C_{66} + C_{13} + \frac{C_{113} - C_{123}}{2}) \\ -P &= (C_{11} + C_{12})\eta_1 + C_{13}\eta_3 = 2C_{13}\eta_1 + C_{33}\eta_3 \end{aligned} \quad (3.2.37)$$

donde las  $C'_{ij}$  son las constantes elásticas efectivas, de las cuales se obtiene su dependencia con la presión:

$$\begin{aligned} \frac{dC'_{11}}{dP} &= (3C_{11} + C_{12} + C_{111} + C_{112})\Delta_1 + (-C_{11} + C_{13} + C_{113})\Delta_3 \\ \frac{dC'_{12}}{dP} &= (C_{12} - C_{11} + 2C_{112} + C_{111} - C_{222})\Delta_1 + (C_{123} - C_{12} - C_{13})\Delta_3 \\ \frac{dC'_{13}}{dP} &= (C_{123} + C_{113} - C_{11} - C_{12})\Delta_1 + (C_{133})\Delta_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{33}}{dP} &= (2C_{13}-2C_{33}+2C_{133})\Delta_1 + (4C_{33}+C_{333})\Delta_3 \\
\frac{dC_{44}}{dP} &= (C_{13}+C_{144}+C_{133} + \frac{C_{12}+C_{11}}{2})\Delta_1 + (\frac{C_{13}}{2} + \\
&\quad + \frac{C_{33}+C_{44}+C_{344}}{2})\Delta_3 \\
\frac{dC_{66}}{dP} &= (2C_{66} + C_{11}+C_{12} + \frac{C_{222}-C_{112}}{2})\Delta_1 + (-C_{66}+C_{13} + \frac{C_{113}- \\
&\quad \frac{C_{123}}{2})\Delta_3
\end{aligned}
\tag{3.2.38}$$

$$\text{donde } \Delta_1 = (C_{13}-C_{33}) / (C_{11}C_{33}+C_{12}C_{33}-2C_{13}^2) P$$

$$\text{y } \Delta_3 = (2C_{13}-C_{11}-C_{12}) / (C_{33}(C_{11}+C_{12})-2C_{13}^2) P$$

### 3.2.8 El parámetro de Anderson-Grüneisen

El parámetro de Anderson-Grüneisen  $\mathcal{S}$  fue introducido por Grüneisen[57] pero fue posteriormente Anderson[58] que lo relacionó con un parámetro empírico que aparece en la ecuación que describe la dependencia con la temperatura del **bulk modulus** de un sólido. Para un cristal isotrópico:

$$\mathcal{S} \sim \frac{-1}{\alpha} \left( \frac{\partial \ln B_S}{\partial T} \right)_P \sim \frac{-1}{\alpha} \left( \frac{\partial \ln B_T}{\partial T} \right)_P$$

(3.2.39)

donde  $\alpha$  es el coeficiente de expansión térmica,  $B_S$  y  $B_T$  son los **bulk modulus** adiabático e isotérmico.

El **bulk modulus** es la mejor conexión entre la

termodinámica, y la teoría de elasticidad, que se desarrolla desde punto de vista microscópico. En termodinámica, las variables son comúnmente la presión, la temperatura y el volumen. El **bulk modulus** isotérmico se define como

$$B = -V \left( \frac{dP}{dV} \right)_T$$

$$B_S(T) = B_0 - \frac{\gamma_S}{V_0} \int_0^T C_V dT \quad (3.2.40)$$

La ecuación (3.2.39) que gobierna la variación con la temperatura del **bulk modulus** fue propuesta por Anderson[58].  $B_0$  es el valor de  $B$  a  $T=0K$ . La aplicación del parámetro de Anderson Grüneisen que surge directamente de la ecuación (3.2.40) es la predicción de la variación con la temperatura del **bulk modulus**, en rangos de temperatura en los cuales no hay datos experimentales.

Chang[59] demuestra por consideraciones puramente termodinámicas que:

$$\gamma_S \approx \frac{dB_S}{dP} - 1 \quad (3.2.41)$$

Estrictamente esta aproximación vale a altas temperaturas.

La derivada del **bulk modulus** con respecto a la presión puede expresarse en términos de las derivadas respecto a la presión de las constantes elásticas[60]

$$\frac{dB}{dP} = \frac{1}{X} \left[ (C_{11} + C_{12}) \frac{dC_{33}}{dP} + C_{33} \left( \frac{dC_{11}}{dP} + \frac{dC_{12}}{dP} \right) - 4C_{13} \frac{dC_{13}}{dP} - B \frac{dX}{dP} \right]$$

donde  $B = Z/X$  ;  $X = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$  ;

$$Z = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (3.2.42)$$

Utilizando (3.2.42) y las expresiones (3.2.38) de las  $dC_{ij}/dP$ , se obtiene la expresión final del parámetro de Anderson-Grüneisen.

$$\delta = -1 \frac{1}{X} \left[ (C_{11} + C_{12}) \frac{dC_{33}}{dP} + C_{33} \left( \frac{dC_{11}}{dP} + \frac{dC_{12}}{dP} \right) - 4C_{13} \frac{dC_{13}}{dP} - B \frac{dX}{dP} \right] \quad (3.2.43)$$

con  $X$ ,  $B$  y  $Z$ , como en la ecuación (3.2.42). La ecuación (3.2.43) permite evaluar  $\delta$  a partir de datos experimentales de  $C_{ij}$  y de  $dC_{ij}/dP$ .

Límite de  $\gamma_1$  a bajas temperaturas

A  $T \rightarrow 0$  K, cuando los modos de vibración de un sólido tienen longitudes mucho mayores que el espaciado interatómico, el sólido puede tratarse como continuo elástico [60], con una sola temperatura característica de Debye  $\theta_D$ , dada por

$$\theta_D^3 = (h/k)^3 (3/4\pi V) v_m^3 \quad (3.2.44)$$

donde  $V$  es el volumen atómico y  $v_m$  es la velocidad media dada por:

$$3/v_m^3 = \sum_i \int_0^{4\pi} 1/4\pi \left( 1/v_i^3 \right) d\Omega \quad (3.2.45)$$

Las  $v_i$  son las velocidades de propagación de las ondas elásticas en el continuo [61]. Thurston y Brugger [11] dan la siguiente ecuación para la

propagación de ondas elásticas en un cristal bajo una deformación homogénea:

$$\rho_0 v^2 u_j = \sum_{jk, pm} A_{jk, pm} N_p N_m u_k \quad (3.2.46)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad del cristal en el estado no deformado.  $v$  es la velocidad de la onda en una dirección que tiene coseno director  $N_p$  en el estado no deformado

$$A_{jk, pm} = C_{pj, mk} + \sum_{rs} (C_{pj, mb, rs} + C_{pm, rs} \delta_{jk}) \eta_{rs}$$

$$+ \sum_q C_{pq, mk} \epsilon_{jk} + \sum_q C_{pj, mq} \epsilon_{kq} \quad (3.2.47)$$

donde  $C_{pj, mk}$  son las constantes elásticas adiabáticas de segundo orden en el estado no deformado y  $C_{pj, mk, rs}$  son las constantes elásticas de tercer orden.

Si  $X_1$  son las coordenadas de una partícula en estado no deformado y  $x_1$  las coordenadas de la misma partícula luego de la deformación homogénea

$$\partial x_1 / \partial X_1 = \delta_{1j} + \epsilon_{1j} \quad (3.2.48)$$

Los parámetros de Lagrange de deformación  $\eta_{1j}$  definidos función de los parámetros de deformación según la ecuación (2.5.12):

$$\eta_{1j} = \frac{1}{2} (\epsilon_{1j} + \epsilon_{j1} + \sum_k \epsilon_{k1} \epsilon_{kj})$$

Como queremos los  $A_{jk, pm}$  sólo hasta primer orden en la deformación, se puede reemplazar  $\eta_{1j}$  en (3.2.47) por  $\epsilon_{1j}$ .

Las velocidades se pueden obtener resolviendo la ecuación :

$$|\rho_0 v^2 \delta_{jk} - D_{jk}| = 0 \quad (3.2.49)$$

$$\text{donde } D_{jk} = \sum_{l,m} A_{jklm} N_l N_m \quad (3.2.50)$$

La deformación impuesta es i) deformación  $\gamma_1$  uniforme del área en un plano perpendicular al eje de simetría (desde ahora eje z); ii)  $\gamma_2$  deformación uniforme longitudinal a lo largo del único eje:

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \gamma_1/2 \quad \epsilon_{zz} = \gamma_2 \quad \epsilon_{ij} = 0 \text{ para } i \neq j \quad (3.2.51)$$

La ecuación (3.2.49) puede expandirse y se obtiene una ecuación cúbica:

$$X^3 - AX^2 + BX - C = 0 \quad (3.2.52)$$

$$X = \rho_0 v^2 \quad (3.2.53)$$

$$\text{donde } A = D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} \quad (3.2.54)$$

$$B = \begin{vmatrix} D_{xx} & D_{xy} \\ D_{xy} & D_{yy} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{yy} & D_{yz} \\ D_{yz} & D_{zz} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} D_{zz} & D_{zx} \\ D_{zx} & D_{xx} \end{vmatrix} \quad (3.2.55)$$

$$C = \begin{vmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{xy} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{xz} & D_{yz} & D_{zz} \end{vmatrix} \quad (3.2.56)$$

Las direcciones de una onda pueden ser referidas a coordenadas polares tomando al eje de simetría como eje z:

$$N_x = \sin\theta \cos\varphi; \quad N_y = \sin\theta \sin\varphi \quad N_z = \cos\theta$$

Debido a la simetría hexagonal, los  $C_{ij}$  y las ondas elásticas son invariantes con respecto a una rotación en torno al eje hexagonal y el determinante

secular cúbico (3.2.52) se puede factorizar en un término cuadrático y en un término lineal [51].

$$-(D_{yy})_{t=0} \quad (3.2.57)$$

$$(D_{xxx}+D_{yy})_{t=0} X + (D_{xxx}D_{zz} - D_{xz}^2)_{t=0} = 0 \quad (3.2.58)$$

ya que las velocidades de las ondas acústicas en el estado no tensionado dependen sólo de  $\theta$  y no de  $\varphi$ .

Diferenciando (3.2.52) con respecto a  $\xi_1$  y  $\xi_2$  recordando que [27]

$$\delta'_{,1} = -\partial \log \omega_{,1} / \partial \eta_{,1} \quad \partial \log X_{,1} / \partial \eta_{,1} \quad (3.2.59)$$

$$\delta''_{,1} = -\partial \log \omega_{,1} / \partial \eta_{,2} = -\partial \log X_{,1} / \partial \eta_{,2} \quad (3.2.60)$$

se obtiene

$$\delta'_{,1} = \frac{-1 (\bar{X}_1^2 (\partial A / \partial \eta_{,1})_0 - \bar{X}_1 (\partial B / \partial \eta_{,1})_0 + (\partial C / \partial \eta_{,1})_0)}{2\bar{X}_1 (3\bar{X}_1^2 - 2\bar{A}\bar{X}_1 + \bar{B})} \quad (3.2.59)$$

$$\delta''_{,1} = \frac{-(\bar{X}_1^2 (\partial A / \partial \eta_{,2})_0 - \bar{X}_1 (\partial B / \partial \eta_{,2})_0 + (\partial C / \partial \eta_{,2})_0)}{2\bar{X}_1 (3\bar{X}_1^2 - 2\bar{A}\bar{X}_1 + \bar{B})} \quad (3.2.60)$$

Las barras sobre A, B y C indican que sus valores se toman en el estado no deformado. Las derivadas de A, B y C con respecto a  $\eta_{,1}$  y  $\eta_{,2}$  se pueden obtener de (3.2.54), (3.2.55) y (3.2.56).

De estas expresiones se pueden obtener las

funciones de Grüneisen para el límite  $T \rightarrow 0K$  [7]

$$\gamma'_0 = \frac{\sum_j \int \gamma'_{j\omega} d\Omega/v_j^3}{\sum_j \int d\Omega/v_j^3} \quad \gamma''_0 = \frac{\sum_j \int \gamma''_{j\omega} d\Omega/v_j^3}{\sum_j \int d\Omega/v_j^3} \quad (3.2.61)$$

con  $v_j$  las velocidades de las ondas acústicas y la integral se hace sobre todas las direcciones del espacio.

Un cálculo independiente de  $\gamma'_0$  y  $\gamma''_0$  se puede obtener calculando  $\theta_0$  para un cristal ligeramente deformado y luego usando la ecuación (2.3.8).

### 3.2.9.1 Desarrollo de las expresiones

Para calcular los valores límites de  $\gamma'$  y  $\gamma''$  a bajas temperaturas utilizando las fórmulas (3.2.61), hay que desarrollar las expresiones de los  $\gamma'_{j\omega}$  y de  $\gamma''_{j\omega}$  (ecuaciones (3.2.59) y (3.2.60)), como así también de las  $v_j$  (ecuaciones (3.2.46)). Para ello es necesario desarrollar las expresiones de los  $A_{\delta h, \rho m}$  en función de las constantes elásticas de segundo y tercer orden. Las expresiones que obtuve, teniendo en cuenta la simetría hexagonal (ver apéndice I) son las siguientes:

$$\begin{aligned} A_{xx,xx} &= C_{11} + (C_{111} + 3C_{112} + C_{112} + C_{12})\gamma_1 + (C_{113} + C_{13})\gamma_2 \\ A_{xx,yy} &= C_{66} + (C_{166} + C_{266} + 2C_{66} + C_{12} + C_{11})\gamma_1 + (C_{13} + C_{366})\gamma_2 \\ A_{xx,zz} &= C_{44} + (2C_{144} + 2C_{13} + C_{44})\gamma_1 + (C_{344} + C_{33})\gamma_2 \\ A_{yy,yy} &= C_{11} + (C_{122} + C_{12} + C_{222} + 3C_{22})\gamma_1 + (C_{223} + C_{23})\gamma_2 \\ A_{yy,zz} &= C_{44} + (2C_{13} + C_{133} + C_{233} + 2C_{44})\gamma_1 + (C_{33} + C_{333})\gamma_2 \\ A_{yy,xx} &= A_{xx,yy} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
A_{22,xx} &= C_{44} + (C_{11} + C_{12} + C_{144} + C_{244}) \gamma_1 + (2C_{44} + 2C_{344}) \gamma_2 \\
A_{yy,yy} &= C_{44} + (C_{133} + C_{233} + C_{12} + C_{22}) \gamma_1 + (2C_{44} + C_{23} + C_{333}) \gamma_2 \\
A_{22,yy} &= C_{33} + (C_{133} + C_{233} + 2C_{13}) \gamma_1 + (C_{333} + 3C_{33}) \gamma_2 \\
A_{yz,yz} &= C_{13} + (C_{13} + C_{123} + C_{223}) \gamma_1 + (C_{213} + C_{223}) \gamma_2 \\
A_{yz,zy} &= C_{44} + (C_{133} + C_{233} + C_{44}) \gamma_1 + (C_{333} + C_{44}) \gamma_2 \\
A_{xz,xz} &= C_{13} + (C_{113} + C_{123} + C_{13}) \gamma_1 + (C_{133} + C_{13}) \gamma_2 \\
A_{xz,zx} &= C_{44} + (C_{144} + C_{244} + C_{44}) \gamma_1 + (C_{44} + C_{344}) \gamma_2
\end{aligned} \tag{3.2.62}$$

### 3.2.10 Limite de $\gamma'$ a altas temperaturas

#### 3.2.10.1. Introducción

A temperaturas suficientemente altas, todos los modos normales (acústicos y ópticos) están vibrando en fase y contribuyen por igual a los parámetros de Grüneisen:

$$\gamma' = \frac{\sum_j \gamma'_j}{N} ; \quad \frac{\sum_j \gamma''_j}{N} = \gamma'' \tag{3.2.63}$$

T.H.K. Barron [1] define un conjunto de parámetros:

$$\begin{aligned}
\gamma'(n) &= \frac{\sum_{r=1}^{3N-6} \gamma'_r \omega_r^n}{\sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r^n} = \frac{-1}{\partial \gamma_1} \frac{\partial \log \text{mom}_n}{\partial \gamma_1} \\
\gamma''(n) &= \frac{\sum_{r=1}^{3N-6} \gamma''_r \omega_r^n}{\sum_{r=1}^{3N-6} \omega_r^n} = \frac{-1}{n \partial \gamma_2} \frac{\partial \log \text{mom}_n}{\partial \gamma_2} \tag{3.2.64}
\end{aligned}$$

donde  $\text{mom}_n$  es el  $n$ -ésimo momento de la distribución de frecuencias.

Por lo tanto los  $\gamma'(n)$  reflejan la

contribución al parámetro de Grüneisen de los modos de baja frecuencia;  $\gamma(n)$  con valores altos de  $n$  describen la dependencia con la deformación de regiones del espectro de frecuencias mayores.

Comparando (3.2.63) con (3.2.64) se ve que los límites de los parámetros de Grüneisen a altas temperaturas están dados por:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \gamma' = \gamma'(0) \quad \text{y} \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \gamma'' = \gamma''(0) \quad (3.2.65)$$

$\gamma'(0)$  y  $\gamma''(0)$  pueden encontrarse por el método sugerido por T.H.K. Barron [1]: se obtienen los parámetros  $\gamma(2)$ ,  $\gamma(4)$  y  $\gamma(6)$ , hallando previamente  $\text{mom}_2$ ,  $\text{mom}_4$  y  $\text{mom}_6$  y las derivadas respectivas. Por un método independiente (ver sección 3.2.9) se hallan

$$\gamma'(-3) = \gamma'_{T \rightarrow 0K} \quad \text{y} \quad \gamma''(-3) = \gamma''_{T \rightarrow 0K}$$

Con los valores de  $\gamma(n)$  se halla por interpolación  $\gamma(0)$ .

### 3.2.10.2 Los momentos de la distribución de frecuencias

Los momentos están definidos por:

$$\text{mom}_n = \langle \omega^n \rangle = \frac{\sum_{j=1}^N \omega_j^n}{3N} \quad (3.2.66)$$

donde  $N$  es el número de átomos.

Para obtener los momentos, Maradudin, Montroll

Weiss[22] citan dos métodos, que se utilizarán en esta tesis: 1) traza de la matriz de frecuencias y 2) método de "muestreo de raíces".

## 1) Método de la traza de la matriz

Teniendo en cuenta que la traza de una matriz permanece invariante ante una transformación de similaridad, como las realizadas en este caso a partir de la matriz dinámica para obtener los autovalores, la suma coincide con la suma sobre todos los elementos de la diagonal de la matriz dinámica.

Para obtener  $\omega^n$  con n pares sucesivos, es necesario realizar multiplicaciones sucesivas de la matriz dinámica, y sumar los elementos de la diagonal de la matriz obtenida, ya que

$$\omega^2 = \langle e | D | e \rangle \langle e | D | e \rangle \quad (3.2.67)$$

$\langle e | e \rangle = 1$  por ser  $|e\rangle$  autovector de un operador hermitico.

$$\text{Entonces } \omega^4 = \langle e | D \cdot D | e \rangle$$

Aplicando el mismo método se obtiene  $\omega^6 = \langle e | D \cdot D \cdot D | e \rangle$

Para obtener  $\partial \text{mom}_2 / \partial \eta_1$  se hacen sumas similares sobre la matriz de las derivadas con respecto a las deformaciones  $\eta_1, \eta_2$ .  $\partial \text{mom}_4 / \partial \eta_1$  se obtiene multiplicando la matriz dinámica por la matriz derivada y sumando los elementos de la diagonal de la matriz resultante, ya que:

$$\partial \text{mom}_4 / \partial \eta_1 = \sum (\partial \omega^4 / \partial \eta_1) = 2 \sum \omega^2 (\partial \omega^2 / \partial \eta_1) \quad (3.2.68)$$

$\partial \text{mom}_6 / \partial \eta_1$  obtiene multiplicando la derivada por el producto matricial D.D, siendo D

la matriz dinámica, ya que

$$\partial \text{mom}_k / \partial \gamma_1 = \partial \omega^k / \partial \gamma_1 = 2 \sum \omega^k \partial \omega^k / \partial \gamma_1$$

Para obtener las expresiones de los momentos hay que tener en cuenta que ([63], [64]):

$$C_k = \cos^k(\pi a/N) \quad S_k = \sin^k(\pi a/N)$$

k	$C_k$	$S_k$
	2N+1	2N+1
impar	-1	
	N+1	N
4	3N/4	3N/4
6	1+5N/8	5N/8
8	1+35N/64	35N/64

Las expresiones de los momentos y derivadas obtenidos en función de los parámetros del potencial elegido ( $t_1, t_b, k_1, k_b, p(p=m+n)$ , los exponentes del potencial elegido) son las siguientes—definiendo  $\theta_1, \theta_2$  g como en la sección 2.4—:

$$\text{mom}_2 = \frac{6(t_1+t_b)}{M} + 4\theta_1 + \theta_2 \left( \frac{4}{3} + \mu^2 \right)$$

$$\text{mom}_4 = \frac{36(t_1+t_b)^2}{M^2} + 32\theta_1^2 + \frac{32}{9}\theta_2^2 + \frac{6}{M^2}(t_1^2 + t_b^2) +$$

$$\frac{16(t_1+t_b)(3\theta_1 + \theta_2)}{M} + 16\theta_1\theta_2 + \frac{8t_1\theta_1}{M} + \frac{8t_b\theta_2}{3M} +$$

$$\frac{4}{3}\mu^2\theta_1^2 + \frac{7\mu^4\theta_2^2}{2} + 2\frac{(t_1+t_b)\mu^2\theta_2}{M} + \mu^2\frac{t_b\theta_2}{M}$$

$$\begin{aligned}
mom_6 = & 324 \left( \frac{t_b}{M} \right)^3 + 320 \left( \frac{t_i}{M} \right)^3 + \frac{756 t_i^2 t_b}{M^3} + \frac{720 t_i t_b^2}{M^3} + \\
& + \frac{t_i t_b \theta_2 (344 + 216 \mu^2)}{M^2} + \frac{864 t_i t_b \theta_1}{M^2} + 480 \left( \frac{t_i}{M} \right)^2 \theta_1 + \\
& + \left( \frac{t_b}{M} \right)^2 \theta_2 (420 + 252 \mu^2) + 480 \left( \frac{t_b}{M} \right)^2 \theta_1 + 561 \frac{t_i}{M} \theta_1^2 + \\
& + 576 \frac{t_b}{M} \theta_1^2 + \frac{t_i}{M} \theta_2^2 (76 + 60 \mu + 63 \mu^2) - \frac{2 t_i t_b \theta_1}{M^2} + \\
& + 30 \frac{t_b}{M} \theta_1 \theta_2 + 192 \theta_1^2 \theta_2 + \theta_1 \theta_2^2 (62 + 18 \mu^2) + \\
& 292 \theta_1^3 + \theta_2^3 (26 + 4 \mu^2 + 6 \mu^4 + \frac{27}{2} \mu^6)
\end{aligned}$$

$$\partial mom_2 / \partial \eta_1 = \theta_1 (-p-1) + \theta_2 \left[ \frac{5}{3} + \frac{(p+6)(\frac{1}{9} + \frac{\mu^2}{12})}{9} \right]$$

$$\partial mom_4 / \partial \eta_1 = \frac{1}{6} \left[ \frac{(7t_i + 6t_b)\theta_1 (-6p-6) + (6t_i + 7t_b)\theta_2 \left[ 10 - \frac{(p+6)(\frac{\mu^2}{2} + \frac{2}{3})}{9} \right]}{M} \right] +$$

$$+ \theta_1^2 (-48p-108) + \theta_1 \theta_2 \left[ 24 + 18 \mu^2 - 12p - 4 \frac{(p+6)}{9} \right]$$

$$+ \theta_2^2 \left[ 20 + 9 \mu^2 + \frac{(p+6)(\frac{16}{9} + \frac{2}{3} \mu^2 + \frac{7}{4} \mu^4)}{9} \right]$$

$$\partial mom_6 / \partial \eta_1 = \left[ \frac{(6(t_i + t_b) + 6\theta_1 + 2\theta_2)}{M} + 4 \left( \frac{t_i}{M} \right)^2 + 9 \theta_1^2 + \right.$$

$$\left. + 12 \frac{\theta_1 t_i}{M} \right] \left[ \theta_1 (-12 - 6p) + \theta_2 \left( 8 - \frac{2(p+6)}{3g} \right) \right] +$$

$$+ \theta_1 p \left[ 12 \left( \frac{t_i}{M} \right)^2 + 3 \theta_1^2 + 18 \frac{\theta_1 t_i}{M} \right.$$

$$\left. \left( \frac{12(t_i + t_b)}{M} + 12\theta_1 + 4\theta_2 \right) \left( \frac{6t_i}{M} + 9\theta_1 \right) \right] + \theta_1 \left[ 24 \left( \frac{t_i}{M} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - 6\theta_1^2 - \left( \frac{12(t_i + t_b)}{M} + 12\theta_1 + 4\theta_2 \right) \left( \frac{12t_i}{M} + 24\theta_1 \right) + 24 \frac{\theta_1 t_i}{M} \right] +$$

$$\begin{aligned}
& \left[ \frac{6(t_1+t_2)}{M} + 3\mu^2\sigma_z \right]^2 + 6\left(\frac{t_1}{M}\right)^2 \left[ 6\theta_1 + \theta_2(2 - \mu\frac{(p+6)}{2g}) \right] + \\
& + \theta_1 \frac{t_1}{M} \left[ 60 \frac{t_1+72t_2}{M} + 36\mu^2\sigma_z \right] + \theta_2^2 \mu^2 \left[ \theta_2 \left( 12 - \frac{2(p+6)}{3g} \right) \right. \\
& \left. \mu \frac{(p+6)}{g} + \theta_1(-4-8p) \right] + \frac{\theta_2^2}{3} \left[ \theta_1(-14-7p) + \theta_2 \left( 8 - \frac{2(p+6)}{3g} \right) \right] + \\
& + \left( \frac{t_2}{M} + \frac{\theta_2 \mu}{2} \right)^2 \left[ 24\theta_1 + \theta_2 \left( 12 - 3\mu \frac{(p+6)}{g} \right) \right] + \left[ \theta_1(-6-3p) + \right. \\
& \left. + \theta_2 \left( 4 - \frac{p+6}{3g} \right) \right] \left[ 12 \left( \frac{t_2}{M} \right)^2 + 2\theta_2 + 9\theta_2 \frac{t_2}{M} \right] + \theta_1 \left[ 12 \left( \frac{t_2}{M} \right)^2 (p+2) + \right. \\
& \left. + \theta_2 \left( \frac{14}{3} + \frac{5p}{3} \right) + \theta_2 \frac{t_2}{M} (24+10p) \right] - 3\theta_1 (p+4) \left[ 14\theta_1 + 4\theta_2 + \right. \\
& \left. 14 \frac{t_1}{M} + 12 \frac{t_2}{M} \right] \left( \frac{p+6}{3g} - 2 \right) \frac{\theta_2^2}{3} \left( \frac{8t_1+12t_2}{M} + 14\theta_1 + 4\theta_2 \right) - \\
& \frac{2\theta_2}{3} \left[ \left( \frac{6(t_1+t_2)}{M} + 6\theta_1 + 2\theta_2 \right) \left( \frac{t_2}{M} (-24+2(p+6)) + \theta_2(-10+ \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{p+6}{g}) \right) \frac{t_1}{M} \left( \frac{t_2}{M} \left( \frac{2(p+6)}{g} + \theta_2(-7 + \frac{(p+6)}{2g}) \right) \right) \right. \\
& \left. \left. \theta_1 \left( \left( 54 - \frac{5(p+6)}{g} \right) \frac{t_2}{M} + \theta_2 \left( -20 + \frac{5(p+6)}{3g} \right) \right) \right] \right] \\
& - \theta_2 \mu \left( \frac{p+6}{3g} - 1 \right) \left( 24 \frac{t_2}{M} + 18 \frac{t_1}{M} + 14\theta_1 + 4\theta_2 + 6\mu^2\sigma_z \right) \\
& - \frac{4\theta_2}{3} (-1 + \mu \frac{(p+6)}{4g}) + \frac{\theta_2^2 \mu^2}{2} \left( 12 \frac{t_1}{M} + 18 \frac{t_2}{M} + 9\mu^2\sigma_z \right) - \\
& \theta_2 \theta_1 \left( \frac{4}{3} + \frac{4(p+6)}{9g} + p + \mu^2 \left( \frac{(p+6)^2}{3g} + p+2 \right) \right) + \\
& + \theta_1^2 \left[ \theta_2 \left( 24 - \frac{2(p+6)}{g} \right) \theta_1 (21p+42) \right] + 2\theta_2 \theta_1 \frac{t_2}{M} \left[ \frac{(p+6)}{3g} + \right. \\
& \left. + p+4 \right] \\
\frac{\partial \text{mom}_2}{\partial \theta_2} = & \theta_2 \mu \left[ 15 - \frac{(p+6)}{g} \left( \frac{3}{4} \mu^2 \right) \right] \\
\frac{\partial \text{mom}_4}{\partial \theta_2} = & \theta_2 \mu \left[ \left( \frac{6t_1+72t_2}{M} \right) \left( 15 - \frac{(p+6)}{g} \left( 1 + \frac{3}{4} \mu^2 \right) \right) + \theta_1 \left( 36 - 6 \frac{(p+6)}{g} \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \theta_2 \left( 18 + \frac{63}{2} \mu^2 - \frac{(p+6)}{g} \left( \frac{8}{3} + \mu^2 + \frac{21}{8} \mu^4 \right) \right) \\
\partial \text{ mom}_z / \partial \gamma_2 = & \left[ 6 \frac{(t_1+t_2)}{N} + 6\theta_1 + 2\theta_2 \right]^2 + 6 \left( \frac{t_1}{M} \right)^2 + 9\theta_1^2 + 12\theta_1 \frac{t_1}{M} \theta_2 \left( 6 - \frac{p+6}{g} \right) \mu^2 - \\
& - 3\theta_2^2 \mu^2 \left( -3 + \mu^2 \frac{(p+6)}{4g} \right) \left[ 6 \left( \frac{t_1}{M} \right)^2 + \left( 6 \frac{(t_1+t_2)}{M} + 3\mu^2 \theta_2 \right)^2 \right] \\
& - \theta_2^2 \mu^4 \left( -18 + 3 \mu^2 \frac{(p+6)}{2g} \right) + 6\theta_1^2 \theta_2^2 \mu^2 \left( 3 - \frac{p+6}{2g} \right) + \left( 6 \left( \frac{t_2}{M} \right)^2 + \theta_2^2 + \right. \\
& + 4 \frac{\theta_2 t_2}{N} \theta_2 \mu^2 \left( 6 - \frac{p+6}{g} \right) + \theta_2^2 \mu^2 \left( 2 - \frac{p+6}{3g} \right) + \theta_2^2 \mu^4 \left( 6 - \frac{p+6}{g} \right) \\
& \left. - \theta_1 \theta_2 \frac{t_2}{N} \mu^2 \frac{(p+6)}{2g} + \theta_1 \theta_2^2 \mu^2 \left( -1 + \frac{p+6}{3g} \right) + \theta_2 \theta_1 \frac{(p+6)}{2g} \mu \frac{(t_2}{M} + \right. \\
& \left. + \frac{2\theta_2}{3} \right) - \theta_2^2 \frac{(p+6)}{3g} \mu^2 \left( 7 \frac{t_1}{N} + 6 \frac{t_2}{M} + 2\theta_2 + 7\theta_1 \right) \\
& 2\mu^2 \theta_1 \theta_2^2 \left[ \mu^2 \frac{(p+6)}{2g} - 2 \right] - \theta_2^2 \mu^2 \left( \mu^2 \frac{(p+6)}{2g} - 2 \right) \left( 14 \frac{t_1}{M} + 12 \frac{t_2}{M} + \right. \\
& \left. + 6\mu^2 \theta_2 \right) - \theta_2^2 \mu^2 \left( \frac{(p+6)}{2g} \mu^2 - 6 \right) \frac{(t_2}{M} + \theta_2 \mu^2) \left( 12 \frac{t_1}{M} + 18 \frac{t_2}{M} + \right. \\
& \left. + 9\mu^2 \theta_2 \right) - \theta_2^2 \mu^2 \left[ \frac{(p+6)}{2g} \mu^2 - 2 \right] \left( 14 \frac{t_1}{M} + 12 \frac{t_2}{M} + 16\theta_1 + 4\theta_2 \right) - \\
& - 18\theta_2^2 \mu^2 \left( \frac{(p+6)}{4g} \mu^2 \right) \left[ \left( \frac{t_2}{M} \right)^2 + \frac{\mu^4 \theta_2^2}{4} + \frac{t_2 \theta_2}{M} \mu^2 \right] \\
& - \theta_1 \theta_2^2 \mu^2 - 4\mu^2 \theta_2 \left[ \left( 6 \frac{(t_1+t_2)}{N} + 6\theta_1 + 2\theta_2 \right) \left( \frac{t_2}{M} \left( -3 + \frac{p+6}{2g} \right) + \right. \right. \\
& \left. \left. + \theta_2 \left( -1 + \frac{p+6}{4g} \right) \right) - \frac{t_1}{M} \left( \frac{t_2}{M} \left( -6 + \frac{p+6}{2g} \right) + \theta_2 \left( -2 + \frac{p+6}{4g} \right) \right) \right. \\
& \left. - \theta_1 \left( \frac{t_2}{M} \left( -1 + \frac{p+6}{g} \right) + \theta_2 \left( -\frac{5}{2} + 5 \frac{(p+6)}{12g} \right) \right) \right]
\end{aligned}$$

2) El método de "muestreo de raíces"

Es el método más simple. Consiste en generar gran número de frecuencias resolviendo la ecuación

secular (2.4.15) con un gran número de puntos uniformemente distribuidos en la primera zona de Brillouin. La precisión aumenta, incrementando el número de frecuencias computadas. El defecto obvio de este método de muestreo de frecuencias es que no se pueden reproducir las singularidades del espectro ya que solamente se trabaja con un número finito de ellas.



## CAPITULO 4

### 4.1 Descripción del programa

El programa fue desarrollado para calcular propiedades armónicas y anarmónicas de sólidos de estructura hexagonal compacta. Con él se pueden calcular, entre otras propiedades que mencionaremos a continuación, los modos normales, las constantes elásticas, su variación con la presión, las funciones de Grüneisen y los coeficientes de expansión térmica a diferentes temperaturas.

A continuación describiré las diferentes partes que lo componen y las propiedades que calcula.

Está escrito en lenguaje FORTRAN y desarrollado de tal modo de darle la mayor flexibilidad posible en cuanto número de modelos, y, para cada modelo, la opción de diferentes valores de los parámetros del mismo.

Los datos a entrar, con sus correspondientes formatos son los siguientes:

DOT,BL: parámetros alfanuméricos, de formato A1 cada uno, que se utilizan para recuadrar la salida de datos, siendo DOT=\* y BL= (blanco).

CRIST,C,D,MH(con formato 20A1,3(F10.5): siendo CRIST el nombre del cristal estudiado; C= longitud del eje de simetría( en Amstrongs); D= distancia entre vecinos del

mismo plano (0001) (en Ámstrongs). Tanto C como D son los parámetros cristalográficos. MM= masa molar(en gramos/mol)

NNN,MJK,MESH,KT,K,HN (con formato 6(I2,2x)) siendo NNN el número de relaciones diferentes  $k_2/k_1$  con  $k_2$ = derivada segunda del potencial con respecto a la deformación para átomos en planos (0001) adyacentes y  $k_1$  valor de la derivada segunda del potencial para átomos el mismo plano (0001).; MJK el número de diferentes valores de la tercera derivada del potencial para los cuales se va a correr el programa; MESH es tal que  $MESH \times 3$  igual la densidad de puntos en la red recíproca tomados para realizar la integral numérica; KT es el de valores de temperatura para los cuales se van a calcular los valores que dependen de ella;K es tal que si K=1 se escriben diferentes valores de autovectores y autovalores; si K=0;NNN el número de modelos para los cuales se van a obtener los resultados.

LKL (con formato I2) selecciona el modelo a ser corrido. Si LKL<0: se corre un modelo de potencial variable de la forma  $\phi(r) = -a/r^m + b/r^n$  ; si LKL=0: un potencial exponencial; si LKL> se corre un tercer modelo.

igual valor para átomos en el mismo plano (0001) que para átomos en planos (0001) adyacentes.

T(MJJ) (con formato 5F10.4) los valores de temperatura para los cuales se van a calcular los parámetros que dependen de la misma, de a cinco valores por renglón, y MJJ varía de 1 a KT. Los valores de T(MJJ) se expresan en función de  $T/\theta_D$  siendo  $\theta_D$  la temperatura Debye.

#### 4.1.1 Descripción de las subrutinas llamadas por el programa principal

El programa principal llama a las siguientes subrutinas esencialmente ELAST, TUEC, GAMOK, DC1JDP, DEBYET, GM, HUGITE.

ELAST(HH,U,DLEL,DOI)

Esta subrutina calcula los valores de las constantes elásticas de segundo orden para los diferentes modelos elegidos.

Todos los argumentos de llamado a ELAST son datos leídos por el programa principal, ya detallados en la descripción anterior. Lleva asimismo dos COMMON, a saber a) COMMON/VARFOT/PI, TB, KI, KB, P donde todos estos parámetros corresponden al potencial variable. TI=TB=0 son las derivadas primeras del potencial respecto de la deformación para átomos en el mismo plano (0001) y en el plano (0001) adyacentes respectivamente.

este COMMON' son la salida de la subrutina y responden respectivamente los valores de las constantes elásticas  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$ .

#### ii) Subrutina TOEC(MM,C,D,LKL,DOF)

Esta subrutina calcula los valores de las constantes elásticas de tercer orden para los diferentes modelos elegidos.

Todos los argumentos del llamado a TOEC son leídos el programa principal. Lleva también dos COMMON a saber: a) COMMON/VARPOD/TI, TB, KI, KB, P ya comentado en la rutina ELAST

b) COMMON/TO/C111, C222, C333, C112, C113, C344, C133, C123, C144, C155. Este COMMON lleva al programa principal la salida de esta subrutina siendo sus valores, respectivamente las constantes elásticas de tercer orden

$C_{222}, C_{333}, C_{112}, C_{113}, C_{344}, C_{133}, C_{123}, C_{144},$

#### iii) Subrutina GAMOK(GAMMA1, GAMMA2, DOF)

Esta subrutina calcula los límites a bajas temperaturas de los dos parámetros de Grüneisen independientes según las fórmulas (3.2.61).

Para realizarlo, es necesario calcular las integrales del numerador y el denominador de las fórmulas antes mencionadas. La integración se realiza utilizando la rutina QATR. La subrutina QATR necesita que, la función

a integrar sea declarada como proposición EXTERNAL.

Los valores calculados se llevan al programa principal mediante los argumentos GAMMA1 y GAMMA2 que respectivamente valen  $\sigma_{L\rho K}$  y  $\sigma_{II,\alpha K}$ . DOT es una lectura del programa principal ya comentada.

La subrutina utiliza asimismo dos COMMON:

a) COMMON/TO/C111, C222, C333, C112, C113, C344, C133, C123, C144, C155, ya comentada en la subrutina TOEC.

b) COMMON /EL/C11,C12,C13,C33,C44,C66. Ya comentado en ELAST.

#### iv) Subrutina QATR (XL,XU,EPS,NDIM,FCT,Y,IER,AUX) [63]

utiliza para realizar la integración mencionada el ítem iii). Se realiza la integral de  $FCT(x)$ , evaluando desde XL hasta XU.

La integral se realiza aplicando la regla del trapecio en conexión con el principio de Romberg. La función a integrar debe ser llamada como EXTERNAL.

Los argumentos de la llamada son:

XL= límite inferior del intervalo a integrar (en nuestro caso 0)

XU= límite superior del intervalo a integrar (en nuestro caso 1)

EPS= error absoluto máximo (el valor propuesto por nosotros es 0,001)

bisecciones del intervalo (XL,XU). En nuestro caso NDIM=15  
 FCT= nombre del subprograma FUNCTION  
 usado, declarado como EXTERNAL.

Y= el valor calculado de la integral.

IER= un parámetro de salida que indica error. Si  
 IER=0 hubo error. Se alcanza el resultado con la  
 precisión requerida. Si IER=1 se indica que fue imposible  
 al resultado debido a errores de redondeo. Si IER=2  
 imposible lograr la precisión deseada porque NDIM es  
 que 5 o porque la precisión requerida no pudo ser  
 alcanzada de NDIM-1 pasos. NDIM debe ser  
 incrementada.

AUX= arreglo auxiliar de almacenamiento de  
 dimensión NDIM

Subrutina DCIJDF (DOF)

subrutina calcula las derivadas de las constantes  
 elásticas respecto a la presión:  $\partial C_{11}/\partial P$ ,  $\partial C_{12}/\partial P$ ,  
 $\partial C_{13}/\partial P$ ,  $\partial C_{33}/\partial P$ ,  $\partial C_{44}/\partial P$ ,  $\partial C_{66}/\partial P$  (fórmulas (3.2.38) y  
 también el parámetro de Anderson-Grüneisen (3.2.43).

El argumento de llamado a esta subrutina es una  
 lectura del programa principal que ya fue comentado. La  
 subrutina posee COMMON a saber:

COMMON/DCIJ/ DC11DF, DC12DF, DC13DF, DC66DF,  
 DC33DF, DC44DF, AND . Lleva al programa principal los  
 valores de salida de la subrutina, que son respectivamente  
 las derivadas con respecto a la presión

$dC_{11}/dP$ ,  $dC_{12}/dP$ ,  $dC_{13}/dP$ ,  $dC_{66}/dP$ ,  $dC_{33}/dP$ ,  $dC_{44}/dP$  y  $\delta$  (este último, el parámetro de Anderson Grüneisen).

b) COMMON /EL/C11,C12,C13,C33,C44,C66. Ya comentado en ELAST

c) COMMON/TO/C111, C222, C333, C112, C113, C344, C355, C123, C144, C155. Ya comentado en TOEC.

Tanto los common b) como c) son la entrada de datos necesaria para los cálculos en esta subrutina.

i) Subrutina DEBYET(RHO,V,C11,C12,C13,C33,C44,CUTOFF)

Esta subrutina calcula la frecuencia de corte del de Debye que luego será utilizada para calcular los normales de la subrutina GM. La frecuencia de corte está dada por:

$$\omega = (6\pi^2)^{1/3} (2 v_m^3/V)^{1/3} \quad (2.4.1)$$

siendo  $v_m$  la velocidad media de propagación de las ondas

$$3/v_m^3 = \int_0^{4\pi} \sum_i 1/v_i^3 \frac{d\omega}{4\pi} \quad (2.4.2);$$

$v_1, v_2$  y  $v_3$  son las velocidades de propagación de ondas elásticas en el continuo [61]. Estas velocidades están dadas por las tres raíces del determinante secular de orden 6 involucra, en general una ecuación cúbica.

causa de la simetría hexagonal, las velocidades de las elásticas son invariantes con respecto a una alrededor del eje hexagonal y el determinante cúbico se puede factorizar en un término lineal y uno cuadrático. Estos factores

$$\rho v_1^2 = C_{66} + \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12} - 2.C_{44})m^2 \quad (2.4.3)$$

$$\begin{vmatrix} -\rho v^2 + C_{11}m^2 + C_{44}n^2 & (C_{13} + C_{44})m.n \\ (C_{13} + C_{44})m.n & -\rho v^2 - C_{33}n^2 + C_{44}m^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.4.4)$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $m = \sin \theta$  y  $n = \cos \theta$  y  $\theta$  es el ángulo entre la dirección de propagación y el eje hexagonal. Como las velocidades dependen sólo de  $\theta$ , la integral

(2.4.2) transforma en:

$$\frac{1}{v_m^3} = \int_0^{\pi/2} \sum_{j=1}^3 \frac{\sin \theta d\theta}{v_j(\theta)^3} \quad (2.4.5)$$

Además la integral sobre  $v_1$  puede resolverse exactamente, dando:

$$\int_0^{\pi/2} \frac{\sin \theta d\theta}{v_1^3} = (\rho/C_{44})^{3/2} q^{-1} \quad (2.4.6)$$

donde  $q = (C_{11} - C_{12}) / (2.C_{44})$

Para resolver la integral correspondiente a  $v_2$  y se recurre método numérico, utilizando la subrutina QATR para ese fin, ya mencionada anteriormente.

Los argumentos del llamado de esta subrutina son:

RHO= densidad =  $2.m/v$  ya que hay dos átomos por celda unitaria, con  $m$  la masa de un átomo y  $V$  el volumen de la celda unitaria

$V$  el volumen de la celda unitaria

$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$  son respectivamente las constantes elásticas  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$

CUTOFF= es la frecuencia de corte, salida de la subrutina.



DMOM1, CUTOFF, MOM2, MOM4, MOM6, DMOM21, DMOM22, DMOM41,  
DMOM42, DMOM61, DMOM62, WTT01, BETA2, WT, T, LKL). [64]

En esta subrutina se calculan los modos normales de vibración con sus correspondientes autovectores, las contribuciones de cada uno de ellos a los parámetros de generalizados  $\gamma_1$ . También calculan los parámetros de Grüneisen y los coeficientes de expansión térmica, para todas las temperaturas a las que se desee. La temperatura se especifica como función  $T/\Theta_D$ , siendo  $\Theta_D$  la temperatura característica de Debye. En esta subrutina también se calculan los momentos de la distribución de frecuencias de orden  $n$  ( $n=2,4,6$ ).

Para realizar el cálculo de los parámetros dependientes de la temperatura,  $\delta', \delta'', \alpha', \alpha''$ , es necesario realizar una integración en el espacio recíproco. Cuanto más alta sea la densidad de puntos, mayor será la precisión del resultado. A temperaturas muy bajas es necesario tener alta densidad de puntos, sobre todo cerca del centro de la zona de Brillouin. Nosotros hemos dividido la zona de integración en dos, una exterior y otra interior, poniendo la interior, linealmente, una densidad doble con respecto a la exterior (ver sección 3.2.5).

La subrutina GM contiene a su vez 6 subrutinas: SETVAL, AUVAL, WRRESU, GMFRD, BNTRIZ, y HIGHTE.

Los argumentos de esta subrutina son:

los cuales se calcularán las frecuencias de vibración.

MM,C,D= lectura de datos del programa principal, ya comentados.

ALFA= arreglo de dimensión KT. Cada elemento es:

$$ALFA = \sum_{q_1} WT A^2 e^{\alpha} / (e^{\alpha} - 1)^2$$

con  $A = \text{FREC.CUTOFF}/1$

$$BETA1 = \sum_{q_1, q_2} WT \cdot GAMMA1 \alpha^2 e^{\alpha} / (e^{\alpha} - 1)^2$$

KT,K,DOT lectura de datos del programa principal, ya comentados

CUTOFF= frecue de corte calculada en la subrutina DEBYET, necesaria para realizar los cálculos

MOM2,MOM4,MOM6= los momentos de la distribución de frecuencias de orden 2, de orden 4 y de 6 respectivamente multiplicados por su peso relativo WT.

DMOM21,DMOM41,DMOM61= son las derivadas de los momentos de la distribución de frecuencias de orden dos, cuatro y seis respectivamente respecto de la deformación en el plano basal, multiplicados por su peso relativo WT.

DMOM22,DMOM42, DMOM62= son las derivadas de los momentos de la distribución de frecuencias de orden dos, cuatro y seis respectivamente respecto a la deformación a largo del eje de simetría, multiplicadas por su peso relativo WT.

WTTOT=                    parámetro auxiliar igual a la suma  
sobre todas las frecuencias de sus pesos relativos WT .

$$WTTOT = \sum_{q,s} \omega_T(q)$$

$$BETA2 = \sum_{q,s} WT \text{ GAMMA2 } A^2 e^{\alpha} (e^{\alpha} - 1)^2$$

WT= peso que posee el vector de onda q, según el lugar en que esté en la región a integrar. Ver en el capítulo 3, sección 3.2.5 ). Dicho parámetro se calcula en el programa principal.

T=valor de temperatura para el cual se realizan los cálculos.

LKLE= parámetro leído en el programa principal, ya comentado.

Esta subrutina posee también una proposición COMMON/VARPOI/TI,TE,KI,KB,F ya comentada en ELAST Y TOEC.

la matriz dinámica.

MM,C,D= datos de entrada leídos en el programa principal, ya mencionados.

VR,VI= la salida del programa y son arreglos de dimensión VR(N,N) y VI(N,N), siendo N el orden de la matriz dinámica, en este caso 6. AR contiene la parte real de los elementos de la matriz dinámica y AI la parte imaginaria de los mismos. Es una matriz hermitica.

N= dato de entrada y es el orden de la matriz.

LKL= dato leído en el programa principal, ya comentado.

La subrutina lleva también una proposición COMMON/VARPOT/TI,TE,KI,KB,P, que ya fue comentada en ELAST.

#### viii) Subrutina AUVAL(FREQ,N,ZR,ZI,VR,VI)[65]

Esta subrutina calcula todos los autovectores y autovalores de una matriz hermitica compleja por reducción a la forma tridiagonal real simétrica. La matriz compleja hermitica se reduce primero a una matriz tridiagonal real por N-2 transformaciones unitarias y una subsecuente transformación diagonal. Los autovectores y autovalores se derivan posteriormente. Dentro de la subrutina AUVAL, los pasos sucesivos se hacen dentro de las subrutinas F02AXF, F02BCF y F02AYF.

Los argumentos de AUVAL son:

dimensión  $FREC(N)$ , siendo  $N$  el orden de la matriz=6 en este caso. Cada uno de los elementos de  $FREC(N)$  será uno de los autovalores de la ecuación equivalentes a  $\omega^2/m$  siendo  $\omega$  la frecuencia de vibración y  $M$  la masa molar.

$N, VR, VI$ = datos de entrada ya comentados en SETVAL  
 $ZR, ZI$ = salida del programa. Son arreglos bidimensionales  $ZR(N,M)$  y  $ZI(N,M)$ , donde  $M=N=6$ . La frecuencia  $FREC(N)$  corresponde al autovector  $ZR(N,M), ZI(N,M)$  con  $M=1,2,\dots,6$ . Los elementos de  $ZR$  son la parte real y  $ZI$  la parte imaginaria del autovector.

FO1BCF reduce la matriz hermitica a la forma tridiagonal, cuyos autovectores y autovalores se encuentran usando la subrutina FO2AYF. Esta transformación no da una tridiagonal real, ya que los elementos no pertenecientes a la diagonal son complejos. La transformación subsecuente se realiza en la subrutina FO2AXF.

Los argumentos de FO2AXF( $AR, IAR, AI, IAI, N, WR, VR, IVR, VI, IVI, WK1, WK2, WK3, IFAIL$ ) son:

$AR$ = arreglo real de dimensión  $(IAR,P)$  donde  $P \geq N$ . Es un dato de entrada y debe contener la parte real de la hermitica. Sólo se debe suministrar el triángulo inferior de la matriz.

$IAR$ = entero. Dato de entrada que especifica la primera dimensión del arreglo  $AR$ .  $IAR \geq N$

$AI$ = Arreglo real de dimensión  $(IAI,Q)$ , donde  $Q \geq N$ .

Dato de entrada que contiene la parte imaginaria

de la matriz hermitica. Sólo se debe proveer el triángulo inferior.

IAI= entero. Dato de entrada que especifica la primera dimensión del arreglo AI.  $IAI \geq N$

N= entero. Dato de entrada que especifica el orden de la matriz.

WR= Arreglo real. Dato de salida que contiene los autovalores en orden ascendente.

VR= arreglo real de dimensión (IVR,R) donde  $R \geq N$ . Equivale a ZR de AUVAL

VI equivale a ZI de AUVAL.

IVR= Entero. Dato de entrada que especifica la primera dimensión del arreglo VR.

IVI= Entero. Dato de entrada que especifica la primera dimensión del arreglo VI.

WK1,WK2,WK3= arreglos de orden N,auxiliares de trabajo.

IFAIL= Entero. Como entrada IFAIL=0. Si la diagonalización fue correcta como salida IFAIL=0.Si IFAIL=1 significa que más de 30 iteraciones para obtener los autovalores

(c) Subrutina HIGHTE(MOM2, MOM4, MOM6, . WTTOT, DMOM21, DMOM22,DMOM41, DMOM42, DMOM61, DMOM62, DOT, GAMMA1, GAMMA2)

Esta subrutina calcula los valores limites de los dos parámetros de Grüneisen a altas temperaturas utilizando el método de rastreo de raíces (ver sección

## 3.2.10.2

se utiliza el formalismo de T.H.K. Barron [1] para obtener  $\gamma(0)$  es necesario hacer una interpolación, teniendo  $\gamma(-3)$ ,  $\gamma(2)$ ,  $\gamma(4)$  y  $\gamma(6)$  se obtiene  $\gamma(0)$ . La subrutina HIGHTE llama a su vez a la subrutina ALI que realiza la interpolación.

Todos sus argumentos ya fueron comentados en GM. No posee argumentos de salida, ya que dentro de ella se calculan y escriben los valores límites.

## x) Subrutina ALI(X,ARG,VAL,Y,NDIM,EPS,IER)[64]

Esta subrutina es llamada para efectuar la interpolación. La misma se hace con el esquema de Aitkens de la interpolación de Lagrange.

parámetros son los siguientes:

El  $X$  del argumento especificado como entrada.

ARG= El vector de entrada de dimensión (NDIM) de los valores de los argumentos de la tabla,

VAL= Vector de entrada de los valores de la función de los argumentos de la tabla

Y= el valor resultante de la interpolación.

NDIM= valor de entrada que especifica el número de puntos en la tabla (ARG,VAL).

EPS= una constante de entrada que se usa como límite superior para el error absoluto.

IER= parámetro de error resultante.

si  $IER=0$  fue posible llegar al valor interpolado con la debida precisión. Si  $IER=1$ , no fue posible llegar a buen resultado por de redondeo. Si  $IER=2$  Fue imposible obtener buen resultado porque  $NDIM$  es menor que o porque no se pudo obtener la precisión requerida. Debe incrementarse  $NDIM$ . Si  $IER=3$  el procedimiento encuentra dos valores de argumentos en el vector  $ARG$  que son idénticos.

xi) Subrutina  $GMPRD(A,B,R,N,H,L)$  [64]

llama para cálculos auxiliares internos, ya que multiplica matrices de  $[m \times n] \times [n \times p]$ . Se utiliza para calcular las contribuciones de los modos normales independientes  $(\gamma_s(q,s))$  -ecuación 2.4.22 - a los parámetros de Grüneisen generalizados.

parámetros son:

A= nombre de la primera matriz de entrada.

B= nombre de la segunda matriz de entrada.

R= nombre de la matriz resultante.

N= número de filas en A

H= número de columnas en A y filas en B.

L= número de columnas en B

xii) Subrutina  $BMTRIZ(MM,C, D, Q1, Q2, Q3, BR1, BI1, BR2, LKL)$  contiene elementos de las matrices derivadas con respecto a las deformaciones independientes. Cada elemento de ellas contiene la derivada del elemento



de la matriz dinámica respectivo.

Sus parámetros son:

MM,C,D,Q1,Q2,Q3,LKL= ya mencionados en GM.Datos de entrada.

BR1, BI1 Arreglos de dimensión (6,6). Datos de salida que contienen los elementos de la matriz  $\partial D_{\alpha\beta}^{ij}/\partial \epsilon^i$ . BR1 contiene la parte real y BI1 la parte imaginaria de la  $a$ , siendo  $\epsilon^i$  una deformación en el plano basal.

BR2,BI2. Arreglos de dimensión (6,6). Datos de salida que contienen los elementos de la matriz  $\partial D_{\alpha\beta}^{ij}/\partial \epsilon^j$ . BR2 contiene la parte real y BI2 la parte imaginaria de la  $a$ , siendo  $\epsilon^j$  deformación a lo largo del eje de simetría.

xiii) Subrutina WWRESU(WR,VR,VI,N,ZZ,DOT): Escribe los resultados. En un archivo se escriben: 1) el cristal; 2) el modelo elegido; 3) los parámetros del modelo que deben darse como datos de entrada; 4) las constantes elásticas de segundo y tercer orden; 5) las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión; 6) el parámetro de Anderson-Grüneisen; 7) los momentos de la distribución de frecuencias; 8) las derivadas de los mismos; 9) los límites de  $\sigma$  a temperatura tendiendo a 0 K; 10) los límites de  $\sigma$  altas temperaturas; 11) una tabla de valores donde se explicitan las temperaturas elegidas (como  $T/\Theta_D$ ) y los respectivos coeficientes de expansión térmica  $\alpha_{||}$  y  $\alpha_{\perp}$  y los parámetros de Grüneisen independientes respectivos  $\sigma_{||}$  y  $\sigma_{\perp}$ .

En otro, archivo escribe las frecuencias de vibración y sus autovectores respectivos para un determinado número de modos normales.

Este archivo se crea solamente si se da la opción para ello.

Sus parámetros son todos datos de entrada, ya explicados en subrutinas anteriores(GM,AUVAL).ZZ es un parámetro interno de trabajo.

A continuación expongo una copia del programa antes descrito.En la página 134 hay una copia de una entrada de datos y de la página 135 a la 137 transcribo la salida de datos correspondiente a la misma.

No muestro una salida del archivo correspondiente las frecuencias de vibración y sus contribuciones respectivas a los parámetros de Grüneisen por ser éste muy extenso(más de 50 hojas).

#### 4.2 El programa

	MUL00010
	MUL00020
PROGRAM ROUTINE CALCULATES DYNAMICAL AND ADIABATIC PARAMETERS FOR	MUL00030
AN HEXAGONAL CLOSE-PACKED LATTICE.	MUL00040
IT CALCULATES FOR DIFFERENT MODELS CHOSEN: THE SECOND AND THIRD	MUL00050
GRUNEISEN CONSTANTS; THE ANDERSON-GRUNEISEN PARAMETER; THE	MUL00060
DERIVATIVES OF THE ELASTIC CONSTANTS WITH RESPECT TO PRESSURE; THE	MUL00070
LOW AND HIGH TEMPERATURE LIMITS OF THE TWO INDEPENDENT GRUNEISEN	MUL00080
PARAMETERS; THE MOMENTA OF THE FREQUENCY DISTRIBUTION; THE NORMAL	MUL00090
MODES OF VIBRATION AND THE EIGENVECTORS FOR A REGULAR MESH IN THE	MUL00100
RECIPROCAL LATTICE	MUL00110
	MULC0120
DATA TYPED	MUL00130
LI THE NUMBER OF CRYSTALS	MUL00140
CRIST IN THE CRYSTAL MESH	MUL00150
D DISTANCE BETWEEN NEIGHBOURS IN THE SAME PLANE(A)	MUL00160
C= SYMMETRY AXIS LENGTH(A)	MUL00170
LINE NUMBER OF MODELS TO STUDY	MUL00180
LMK SPELTS THE MODEL TO BE USED; IF LKLECO: VARIABLE POTENTIAL	MUL00190
MODEL (LUTCHARD-JONES TYPE); IF LKLEDO: EXPONENTIAL POTENTIAL; IF	MUL00200
LKLESO: ANOTHER MODEL	MUL00210
FOR THE VARIABLE POTENTIAL MODEL:	MUL00220
NAM THE NUMBER OF DIFFERENT RELATIONS KB/KI	MULC0230
KI= SECOND DERIVATE OF THE POTENTIAL WITH RESPECT TO THE	MUL00240
DISTANCE BETWEEN ATOMS IN THE SAME PLANE PERPENDICULAR TO THE SYMMETRY	MUL00250
AXIS; KI= SECOND DERIVATE OF THE POTENTIAL WITH RESPECT TO THE	MULC0260
DISTANCE BETWEEN ATOMS IN DIFFERENT PLANE	MUL00270
FOR DIFFERENT VALUES OF P	MUL00280
	MUL00290
KI: DIFFERENT VALUES OF THE RELATION T/DEBYE TEMPERATURE FOR	MUL00300
WHICH THE GRUNEISEN PARAMETERS ARE CALCULATED; T: VALUE OF THE	MUL00310
RELATION TEMPERATURE/DEBYE TEMPERATURE	MUL00320
MESH IS SUCH THAT MESH#3 IS EQUAL TO THE DENSITY OF POINTS IN THE	MUL00330
RECIPROCAL LATTICE TAKEN TO THE NUMERICAL INTEGRAL	MUL00340
K IS SUCH THAT IF K EQ. 1 THE HIGHER VALUES AND EIGENVECTORS ARE	MUL00350
PRINTED; IF NOT, K= 0	MUL00360
	MUL00370
	MUL00380
	MUL00390
	MUL00400
DATA LISTED BY TAIL(100),GAM(2,100),CRIST(20),T(100),ALFA(100),	MUL00410
TEMP(2,100),MORF(1),BETA(2,100),AUX(20),AUX4(20),AUX6(20)	MUL00420
EXTERNAL FCT,FC11,FC12	MUL00430
REAL A1,K1,K2,MORF2,MORF4,MORF	MUL00440
COMMON /MORF1/ T1,TR,K1,K2,F	MUL00450
COMMON /M1/ C11,C12,C13,C13,C22,C23,C24	MUL00460
COMMON /M2/ C11,C22,C33,C112,C113,C244,C123,C123,C144,C155	MUL00470
COMMON /M3/ DC110P,DC120P,DC130P,DC360P,DC360P,DC440P,AND	MULC0480
	MUL00490
	MUL00500
	MUL00510
	MUL00520
FORMAT(5,2)E1,B1	MUL00530
FORMAT(5,2)	MUL00540
READ(5,2)E1	MUL00550

```

01  DC 202 001,111
   FORMAT(1X)
   READ(5,10)C1ST,C,0,0,11
   FORMAT(20A1,11D,5)
   FORMAT(10(A1,A1),20A1,10(A1,A1),/,A1,57X,A1,/,A1,57X,A1)
   WRITE(7,11)C,001,FL, I=1, 10),C1ST,C,001,FL, I=1,10),CCT,DCT,DCT,
MUL00550
MUL00570
MUL00580
MUL00590
MUL00600
MUL00610
MUL00620
MUL00630
MUL00640
MUL00650
MUL00660
MUL00670
MUL00680
MUL00690
MUL00700
MUL00710
MUL00720
MUL00730
MUL00740
MUL00750
MUL00760
MUL00770
MUL00780
MUL00790
MUL00800
MUL00810
MUL00820
MUL00830
MUL00840
MUL00850
MUL00860
MUL00870
MUL00880
MUL00890
MUL00900
MUL00910
MUL00920
MUL00930
MUL00940
MUL00950
MUL00960
MUL00970
MUL00980
MUL00990
MUL01000
MUL01010
MUL01020
MUL01030
MUL01040
MUL01050
MUL01060
MUL01070
MUL01080
MUL01090
MUL01100

```

1111

77777

01

```

CALL DEBYE (GAMMA1,GAMMA2,DEBYE)
CALL DEBYE (DEBYE)
SUBROUTINE DEBYE1 CALCULATES THE CUTOFF FREQUENCY FOR THE DEBYE
MODEL OF THE HEAT CAPACITY
CALL DEBYE1 (RHO,V,C11,C12,C13,C33,C44,CUTOFF)
FORMAT (F10.5)
FORMAT (A1,20X,'1 + 1 =',F10.6,20X,A1,/,A1,57X,A1)
WE ASSUME A NEAREST-NEIGHBOUR CENTRAL INTERACTION OF THE
LENNARD-JONES TYPE. R STANDS FOR A1
FORMAT (2F14.5)
FORMAT (A1,4X,'KI=',F14.5,10X,'KB=',F14.5,3X,A1,/,A1,57X,A1,/,A1,
24X,'KI: SECOND DERIVATIVE OF THE POTENTIAL FOR ATOMS ',4X,A1,/,
2A1,4X,' WITHIN THE SAME 0001 PLANE: KB: SECOND DERIVATIVE ',4X,A1,/,
2A1,4X,' OF THE POTENTIAL FOR ATOMS IN ADJACENT 0001 PLANES ',3X,A1)
CONTINUE
WTOT=0.
MOM2=0.
MOM4=0.
MOM6=0.
DMOM21=0.
DMOM22=0.
DMOM41=0.
DMOM42=0.
DMOM61=0.
DMOM62=0.
DO 59 MJJ=1,KI
ALFA(MJJ)=0.
BETA1(MJJ)=0.
BETA2(MJJ)=0.
P FAD(5,231)(T(MJJ),MJJ=1,KI)
FORMAT (5F10.4)
NM= MESH/2 + 1
MESH1= 2 * MESH
7 MESH = MESH
NMM= MESH + 1
DO 102 NMM1= 1,NMM
DO 102 NMM2= 1,NMM1
DO 102 NMM3= 1,NMM1
WT= 24.
NRR1= NMM1 - 1
NRR2= NMM2 - 1
NRR3= NMM3 - 1
WEIGHTS
IF (NRR3.EQ.0.OR.NRR3.EQ.MESH) WT= WT/2.
IF (NRR2.EQ.0.) WT= WT/2.
IF ((NRR2+2.#NRR1).EQ.MESH1) WT= WT/2.
IF (NRR1.EQ.NRR2) WT= WT/2.
IF (NRR1.EQ.0.AND.NRR2.EQ.0) WT= WT/3.
WT = WT/8.
RR1= NRR1
RR2= NRR2
RR3= NRR3
IF ((NRR2+2.#NRR1).EQ.MESH1) GO TO 100
EXCLUDE REGION
MOM= NRR1 + NRR2 + NRR3

```

```

MUL01110
MUL01120
MUL01130
MUL01140
MUL01150
MUL01160
MUL01170
MUL01180
MUL01190
MUL01200
MUL01210
MUL01220
MUL01230
MUL01240
MUL01250
MUL01260
MUL01270
MUL01280
MUL01290
MUL01300
MUL01310
MUL01320
MUL01330
MUL01340
MUL01350
MUL01360
MUL01370
MUL01380
MUL01390
MUL01400
MUL01410
MUL01420
MUL01430
MUL01440
MUL01450
MUL01460
MUL01470
MUL01480
MUL01490
MUL01500
MUL01510
MUL01520
MUL01530
MUL01540
MUL01550
MUL01560
MUL01570
MUL01580
MUL01590
MUL01600
MUL01610
MUL01620
MUL01630
MUL01640
MUL01650

```

```

IF (Q1.GT.0.5) GO TO 100
Q1=P1/ZMESH
Q2=P2/ZMESH
Q3= P3/ZMESH
Q2= -P2/(MESH1)
IF(Q3.GT.0.5) GO TO 102
IF((NR2+2.*NR1).GT.MESH1)GO TO 102
IF(NR1.GT.(0.25*MESH1))GO TO 102
CALL GM(Q1,Q2,Q3,MM,C,D,ALFA,PETA1,GAM,KT,K,DUT,CUTOFF,MOM2,MOM4,MMUL
*OM6,DMOM21,DMOM22,DMOM41,DMOM42,DMOM61,DMOM62,WTTGT,BETA2,WT,T,
@LKL)
CONTINUE
CONTINUE
DC 222 MM= 1,MM
DC 222 MM= 1,MM1
DC 222 MM= 1,MM
NR1= NR1-1
NR2= NR2-1
NR3= NR3-1
WEIGHTS
WT= 24.
IF(NR3.EQ.0.OR.NR3.EQ.(MESH/2))WT= WT/2.
IF(NR2.EQ.0.)WT= WT/2.
IF((NR2+2.*NR1).EQ.MESH) WT= WT/2.
IF(NR1.EQ.NR2) WT= WT/2.
IF(NR1.EQ.0.AND.NR2.EQ.0) WT= WT/3.
IF((NR2+2.*NR1).EQ.MESH.AND.NR1.EQ.NR2)WT= (WT*2.)/3.
P1= NR1
Q2= NR2
R3= NR3
Q1= P1/ZMESH
Q2=-P2/ZMESH
Q3= R3/ZMESH
IF((NR2+2.*NR1).GT.MESH)GO TO 222
IF(R1.LE.(0.25*ZMESH)) GO TO 222
IF(Q3.GT.0.5)GO TO 222
IF(Q1.GT.0.5) GO TO 222
CALL GM(Q1,Q2,Q3,MM,C,D,ALFA,PETA1,GAM,KT,K,DUT,CUTOFF,MOM2,MOM4,MMUL
*OM6,DMOM21,DMOM22,DMOM41,DMOM42,DMOM61,DMOM62,WTTGT,BETA2,WT,T,
@LKL)
CONTINUE
CALL FIGHTL(MOM2,MOM4,MOM6,WTTGT,DMOM21,DMOM22,DMOM41,DMOM42,
@DMOM61,DMOM62,DUT,GAMMA1,GAMMA2)
WRITE(6,203)DCT,DCT,DCT,DCT
DELTA=(C11+C12)*C33-2.*C13**2
FORMAT(A,13X,'PROPERTIES TEMPERATURE DEPENDENT',12X,A1,
@/,A1,13X,'-----',12X,A1)
DC 68 MJJ=1,KT
GAM(1,MJJ)=BETA1(MJJ)/ALFA(MJJ)
GAM(2,MJJ)= BETA2(MJJ)/ALFA(MJJ)
TEXP(1,MJJ)= ALFA(MJJ)/(DELTA*V)* ((2.*C13*GAM(1,MJJ)-C13*
@GAM(2,MJJ))/WTTGT
TEXP(2,MJJ)= ALFA(MJJ)/(DELTA*V)* ((C11+C12)*GAM(2,MJJ)-2.*C13*
@GAM(1,MJJ))/WTTGT
CONTINUE
WRITE(6,203)DCT,DCT,DCT,DCT

```

MUL01660  
MUL01670  
MUL01680  
MUL01690  
MUL01700  
MUL01710  
MUL01720  
MUL01730  
MUL01740  
MUL01750  
MUL01760  
MUL01770  
MUL01780  
MUL01790  
MUL01800  
MUL01810  
MUL01820  
MUL01830  
MUL01840  
MUL01850  
MUL01860  
MUL01870  
MUL01880  
MUL01890  
MUL01900  
MUL01910  
MUL01920  
MUL01930  
MUL01940  
MUL01950  
MUL01960  
MUL01970  
MUL01980  
MUL01990  
MUL02000  
MUL02010  
MUL02020  
MUL02030  
MUL02040  
MUL02050  
MUL02060  
MUL02070  
MUL02080  
MUL02090  
MUL02100  
MUL02110  
MUL02120  
MUL02130  
MUL02140  
MUL02150  
MUL02160  
MUL02170  
MUL02180  
MUL02190  
MUL02200



FORMAL('01,12,1,1,12,1'),2(13,6)	MUL02760
CONTINUE	MUL02770
CALL AUMVAL(FREC,N,70,71,VR,VI)	MUL02780
IF(K.F0.0) GO TO 100	MUL02790
IF(Q2.F0.0) GO TO 300	MUL02800
IF(ABS(Q2).GT.C.25.AND.ABS(Q2).LT.C.30.CR.FPS(Q2).EQ.0.5)GO TO 308	MUL02810
GO TO 100	MUL02820
CONTINUE	MUL02830
IF(Q1.F0.0.OR.Q1.EQ.0.5) GO TO 300	MUL02840
IF(Q1.GT.0.25.AND.Q1.LE.0.30)GO TO 300	MUL02850
GO TO 100	MUL02860
CONTINUE	MUL02870
IF(Q3.F0.0.OR.Q3.EQ.0.5) GO TO 400	MUL02880
IF(Q3.GT.C.25.AND.Q3.LE.0.30)GO TO 400	MUL02890
GO TO 100	MUL02900
CONTINUE	MUL02910
CALL GMPROD(FREC,ZR,71,P,77,PGT)	MUL02920
CONTINUE	MUL02930
CALL GMPRO(VR,VR,VPR,6,6,6)	MUL02940
CALL GMPRO(VI,VI,VIR,6,6,6)	MUL02950
CALL GMPRO(VI,VR,VIR,6,6,6)	MUL02960
CALL GMPRO(VP,VI,VPI,6,6,6)	MUL02970
DO 488 I=1,6	MUL02980
DO 488 J=1,6	MUL02990
VR2(I,J)=VR(I,J)-VII(I,J)	MUL03000
VI2(I,J)=VI(I,J)+VIR(I,J)	MUL03010
CALL GMPRO(VR2,VR,VRPR,6,6,6)	MUL03020
CALL GMPRO(VI2,VI,VIR,6,6,6)	MUL03030
CALL GMPRO(VI2,VR,VIR,6,6,6)	MUL03040
CALL GMPRO(VR2,VI,VIR,6,6,6)	MUL03050
DO 489 I=1,6	MUL03060
DO 489 J=1,6	MUL03070
VR4(I,J)=VR2(I,J)-VIII(I,J)	MUL03080
VI4(I,J)=VIR(I,J)+VIRI(I,J)	MUL03090
CALL AUMVAL(FREC2,N,7R2,7I2,VR2,VI2)	MUL03100
CALL AUMVAL(FREC4,N,7R4,7I4,VR4,VI4)	MUL03110
DO 101 ZZ=1,N	MUL03120
DO 12 IJ=1,M	MUL03130
CR(I,IJ)=Z(CJJ,ZZ)	MUL03140
CI(I,IJ)=-ZI(CJJ,ZZ)	MUL03150
AR(CJJ,I)=ZR(CJJ,ZZ)	MUL03160
AI(CJJ,I)=ZI(CJJ,ZZ)	MUL03170
FREC(ZZ)=ABS(FREC(ZZ))	MUL03180
FREC2(ZZ)=ABS(FREC2(ZZ))	MUL03190
FREC4(ZZ)=ABS(FREC4(ZZ))	MUL03200
M(ZZ)=SIGN(FREC(ZZ)/M)	MUL03210
MTOT=MTOT+MT	MUL03220
MOM2=MTOT+MREC(ZZ)*M	MUL03230
MOM4=MTOT+MREC2(ZZ)*M	MUL03240
MOM6=MTOT+MREC4(ZZ)*M	MUL03250
COEF(ZZ)=M(ZZ)/CHIEF	MUL03260
DO 700 IJJ=1,KI	MUL03270
COEF(IJJ)=COEF(ZZ)/Z(CJJ,IJJ)	MUL03280
ALFA(MIJ)=ALFA(MIJ)+MT*(COEF(ZZ,CJJ)-1.)*2	MUL03290
COEF(IJJ)/Z(2.713236-COEF(IJJ)-1.)*2	MUL03300



```

CONTINUE
CONTINUE
CALL GMPRO(RR1,AR,ERR1,6,6,1)
CALL GMPRO(RR1,A1,EI11,6,6,1)
CALL GMPRO(RR2,AR,ERR2,6,6,1)
CALL GMPRO(RR2,A1,EI12,6,6,1)
CALL GMPRO(RR1,A1,EI1,6,6,1)
CALL GMPRO(RR2,A1,EI2,6,6,1)
CALL GMPRO(RR1,AR,GI1,6,6,1)
CALL GMPRO(RR2,AR,GI2,6,6,1)
DO 312 JJ=1,N
EP1(JJ,1)=ERR1(JJ,1)-EI11(JJ,1)
EP2(JJ,1)=ERR2(JJ,1)-EI12(JJ,1)
EI1(JJ,1)=EI1(JJ,1)+GI1(JJ,1)
EI2(JJ,1)=EI2(JJ,1)+GI2(JJ,1)
CONTINUE
CALL GMPRO(CR,ER1,GRR1,1,6,1)
CALL GMPRO(CR,ER2,GRR2,1,6,1)
CALL GMPRO(CI,EI1,GII1,1,6,1)
CALL GMPRO(CI,EI2,GII2,1,6,1)
GR1=GRR1(1,1)-GII1(1,1)
GR2=GRR2(1,1)-GII2(1,1)
GAMMA1(ZZ)=-GR1/(2.*FREQ(ZZ))
GAMMA2(ZZ)=-GR2/(2.*FREQ(ZZ))
DMOM21=DMO421 + WT*FREQ(ZZ)*GAMMA1(ZZ)
DMOM41= DMOM41 + WT * FREQ2(ZZ)*GAMMA1(ZZ)
DMOM61= DMOM61 + WT * FREQ4(ZZ)*GAMMA1(ZZ)
DMOM22=DMOM22 + WT*FREQ(ZZ)*GAMMA2(ZZ)
DMOM42= DMOM42 + WT * FREQ2(ZZ)*GAMMA2(ZZ)
DMOM62= DMOM62 + WT * FREQ4(ZZ)*GAMMA2(ZZ)
IF (K.EQ.0) GO TO 121
IF (Q2.EQ.0.) GO TO 305
IF (Q2.GT.0.25.AND.Q2.LE.0.30.CR.CE.EQ.0.5) GO TO 301
GO TO 121
CONTINUE
IF (Q1.EQ.0.GP.CE.EQ.0.5) GO TO 305
IF (Q1.GT.0.25.AND.Q1.LE.0.30) GO TO 305
GO TO 121
CONTINUE
IF (Q3.EQ.0.GP.CE.EQ.0.5) GO TO 42
IF (Q3.GT.0.25.AND.Q3.LE.0.30) GO TO 42
GO TO 121
CONTINUE
MPIE(Z,ERR) OCT,ZZ,GAMMA1(ZZ),ZZ,GAMMA2(ZZ),DOT
FOR 16T(AI,10X,'GAMMA1(',I1,')=' ,F10.6,5X,'GAMMA2(',I1,')=' ,F10.6,
2X,AI)
CONTINUE
DO 56 MJL=1,MJ
RETA1(MJL)= RETA1(MJL)+ FREQ*GAMMA1(ZZ)*COEFF(ZZ,MJL)**2*
2.71828-COEFF(ZZ,MJL)/Z(2.71828**COEFF(ZZ,MJL)-1.))**2
RETA2(MJL)= RETA2(MJL)+ RE1*GAMMA2(ZZ)*COEFF(ZZ,MJL)**2*
2.71828**COEFF(ZZ,MJL)/Z(2.71828**COEFF(ZZ,MJL)-1.))**2
CONTINUE
CONTINUE
RETURN

```

```

MUL03310
MUL03320
MUL03330
MUL03340
MUL03350
MUL03360
MUL03370
MUL03380
MUL03390
MUL03400
MUL03410
MUL03420
MUL03430
MUL03440
MUL03450
MUL03460
MUL03470
MUL03480
MUL03490
MUL03500
MUL03510
MUL03520
MUL03530
MUL03540
MUL03550
MUL03560
MUL03570
MUL03580
MUL03590
MUL03600
MUL03610
MUL03620
MUL03630
MUL03640
MUL03650
MUL03660
MUL03670
MUL03680
MUL03690
MUL03700
MUL03710
MUL03720
MUL03730
MUL03740
MUL03750
MUL03760
MUL03770
MUL03780
MUL03790
MUL03800
MUL03810
MUL03820
MUL03830
MUL03840
MUL03850

```

MUL03860  
MUL03870  
MUL03880  
MUL03890  
MUL03900  
MUL03910  
MUL03920  
MUL03930  
MUL03940  
MUL03950  
MUL03960  
MUL03970  
MUL03980  
MUL03990  
MUL04000  
MUL04010  
MUL04020  
MUL04030  
MUL04040  
MUL04050  
MUL04060  
MUL04070  
MUL04080  
MUL04090  
MUL04100  
MUL04110  
MUL04120  
MUL04130  
MUL04140  
MUL04150  
MUL04160  
MUL04170  
MUL04180  
MUL04190  
MUL04200  
MUL04210  
MUL04220  
MUL04230  
MUL04240  
MUL04250  
MUL04260  
MUL04270  
MUL04280  
MUL04290  
MUL04300  
MUL04310  
MUL04320  
MUL04330  
MUL04340  
MUL04350  
MUL04360  
MUL04370  
MUL04380  
MUL04390  
MUL04400

```

SUBROUTINE TPEC(M,C,D,IKL,OUT)
COMMON /VARDOT/ TI,TR,KI,KB,P
COMMON /T/C111,C222,C333,C112,C113,C344,C133,C123,C144,C155
REAL M, MU, MU2,KI,KB
V= SQRT(3.)/2.*D*D*C
MU=C/D
MU2= MU*MU
IF(LKL)225,206,227
G= 1./3. + 0.25*MU2
ETA1= -1./(2.*M)*(TI-KI)
ETA2= -1./(2.*M)*(TR-KB)
A= ETA2/(ETA1 * G)
B=(P + 6.)/G
H= M * ETA1 * D * C / (12.*V)
C111= H * ( -40.5 * (P+6.) + 2.*A * (3. - B/3.) )
C222= H * ( -49.5 * (P + 6.) + 2.*A * (3. - B/3.) )
C333= H * A*B* (-1.) *2.25* MU2**2
C112= H * ( -27./2. * (P+6.) - 2.*A * (1. + B/3.) )
C113= H * MU2 * (3. - A*B)
C344= H* ( -1.5 *A*B*MU2**2)
C133= C344
C123= H * A* (-MU2)*(3. + B)
C144= H * A*B* (-MU2)
C155= C144
GO TO 222
CONTINUE
EXPONENTIAL POTENTIAL MODEL
GO TO 228
CONTINUE
THE THIRD POTENTIAL MODEL
CONTINUE
WRITE(4,20) D01,D01,D01,D01,D01,D01,D01,D01,D01,C111,C112,C113,
D01,D01,C223,C123,C155,D01,D01,C144,C222,C344,D01,D01,C133,D01
FORMAT('1,57X,A1/,A1,15X,'2RL.0PFEP ELASTIC CONSTANTS',15X,A1/,
2A1,20X,'(1.F11 DYN/CM**2) ',20X,A1/,A1,57X,A1/,A1,3X,'C111=',
2F10.6,3X,'C112=',F10.6,3X,'C113=',F10.6,3X,A1/,A1,3X,'C233=',
2F10.6,3X,'C123=',F10.6,3X,'C155=',F10.6,3X,A1/,A1,3X,
2F10.6,3X,'C144=',F10.6,3X,'C222=',F10.6,3X,'C344=';F10.6,3X,A1/,A1,21X,
2F10.6,21X,A1)
RETURN
END

SUBROUTINE DC1JDP (DOT)
COMMON /DC1J/ DC11DP, DC12DP,DC13DP,DC46DP,DC33DP,DC44DP,AND

SUBROUTINE DC1JDE CALCULATE THE DERIVATIVES OF THE ELASTIC
CONSTANTS WITH RESPECT TO THE PRESSURE AND THE ANDERSON-
SPURFISCH PARAMETER

COMMON /EE/ C11,C12,C13,C33,C44,C66
COMMON /TE/C111,C222,C333,C112,C113,C344,C133,C123,C144,C155,
C244,C233,C146,C246,C255,C266,C355
DELTA=(C11 + C12) * C33 - 2.* C13**2

```

```

A1=(C12 - C13)/DELTA MUL04410
A2=(2.*C12 - C11 - C12)/ DELTA MUL04420
DC11DP= (2.*C11 + C12 + C111 + C112)*A1+ A2*(C113 -C111+C13) MUL04430
DC12DP= (C111 + 2.*C112 - C222 +C12-C11)*A1+ A2*(C123 - C12-C13) MUL04440
DC13DP= (C113 + C123-C11-C12)*A1 + A2*(C133) MUL04450
DC66DP= (C11 + C12 + 2.*C66 +(C222-C112)/2.)*A1+ A2*(C13-C66 +
3(C113-C123)/2.) MUL04460
DC33DP= (2.*C13 -2.*C33 + 2.*C132)*A1 + A2 *(4.*C22 + C333) MUL04480
DC44DP= (C13 +(C11+C12)/2. + C144 + C155)*A1 + A2*(C44+
2(C13 + C22)/2. + C344) MUL04490
X=C11+C12+2.*C33-4.*C13 MUL04510
D=DELTA/X MUL04520
DX=DC11DP+DC12DP+2.*DC33DP -4.*DC13DP MUL04530
DELTA=(C11+C12)*DC33DP + C33*(DC11DP+DC12DP)-4.*C13*DC13DP MUL04540
DRDP=(DELTA*X-DELTA*DX)/X**2 MUL04550
AND=-1. DRDP MUL04560
WRITE(4,227) DOT,DET,DDT,DC1,DDT,FC11DP,DC12DP,DC13DP,DDT,DDT, MUL04570
3DC66DP,DC33DP,DC44DP,DDT,DDT,DDT,DDT,AND,DCT,DCT,DCT MUL04580
FORMAT(A1,10X,'DERIVATIVES OF THE ELASTIC CONSTANTS',11X,A1,/,A1, MUL04590
214X,'WITH RESPECT TO THE PRESSURE',15X,A1,/,A1,5X,'DC11/DP=',F6.3,MUL04600
22X,'DC12/DP=',F6.3,2X,'DC13/DP=',F6.3,6X,A1,/,A1,5X,'DC66/DP=',F6.MUL04610
23,2X,'DC33/DP=',F6.3,2X,'DC44/DP=',F6.3,6X,A1,/,A1,57X,A1,/,A1,9X,MUL04620
3ANDERSUN-GRUNISEN PARAMETER=',F6.3,13X,A1,/,A1,57X,A1) MUL04630
RETURN MUL04640
END MUL04650
MUL04660
SUBROUTINE GAMOK: THIS SUBROUTINE CALCULATES THE LIMITING VALUES MUL04670
FOR THE TWO INDEPENDENT GRUNISEN PARAMETERS AT T=>0 K FOR THE MUL04680
HEXAGONAL CLOSE-PACKED LATTICE, USING THE DEFINITION THAT INCLUDES MUL04690
THE DEBYE TEMPERATURE.
SUBROUTINE GAMOK(GAMMA1,GAMMA2,DDT) MUL04710
EXTERNAL FCT, FCT1, FCT2 MUL04720
DIMENSION AUX3(20),AUX4(20),AUX6(20) MUL04730
COMMON /TB/C111,C222,C333,C112,C113,C344,C133,C123,C144,C155 MUL04740
COMMON /FL/ C11,C12,C13,C22,C44,C66 MUL04750
XL= 0. MUL04760
XU= 1. MUL04770
NDIM= 15 MUL04780
EPS= 0.001 MUL04790
CALL GATR4(XL,XU,EPS,NDIM,FCT,C11,C13,C66,C13,C44,Y3,IER3,AUX3) MUL04800
CALL GATR4(XL,XU,EPS,NDIM,FCT1,C11,C12,C33,C66,C13,C44,C111,C222, MUL04810
DC333,C112,C113,C344,C133,C123,C144,C155,Y4,IER4,AUX4) MUL04820
GAMMA1= Y4/Y3 MUL04830
CALL GATR4(XL,XU,EPS,NDIM,FCT2,C11,C12,C33,C66,C13,C44,C111,C222, MUL04840
DC333,C112,C113,C344,C133,C123,C144,C155,Y6,IER6,AUX6) MUL04850
GAMMA2= Y6/Y3 MUL04860
WRITE(4,224) DDT,DDT,DDT,GAMMA1,GAMMA2,DDT,DDT,DDT MUL04870
FORMAT(A1,3X,'LIMITING VALUES OF THE GRUNISEN CONSTANTS AT T=>0K',MUL04880
2,3X,A1,/,A1, 9X,'GAMMA(1) =',F8.3, 5X,'GAMMA(2) =',F8.3, 9X,A1,/,A1, MUL04890
257X,A1) MUL04900
RETURN MUL04910
END MUL04920
MUL04930
SUBROUTINE ELAST (M,C,D,LKL,DDT) MUL04940
COMMON /VARPOT/ TI,TB,KI,KB,P MUL04950

```

```

      C11=C11,C12,C13,C33,C14,C17
      REAL MU, K1,K2
      I1(LK1)123,234,345
123  CONTINUE
C  VARIABLE POTENTIAL MODEL
      G= 1./3. + 0.25 * (C*C/D/D)
      MU=C/D
      ETA1= -1./(2.*M)*(TI-K1)
      ETA2= -1./(2.*M)*(TP-K2)
      V= SQRT(3.)*D**3*MU/2.
      C11=0.0/D/V*(0.5/2.*M*ETA1 + M*ETA2/3./G)
      C33=3./5. * MU*MU*D**3 * M*ETA2*MU/5./V
      C12=-M*ETA1/V * (-3.*ETA1/2. - ETA2 / (3.*G))
      C13= M*ETA2 * MU*MU*D**3 / (2.*G*V)
      C44= 0.0/D/V * M*ETA2*MU/2.*G
      C66=0.5*(C11-C12)
      GO TO 456
CONTINUE
EXPONENTIAL DIFFERENTIAL MODEL
      GO TO 456
CONTINUE
THE 11110 POTENTIAL MODEL
      GO TO 456
CONTINUE
      WRITE(A,545)DCT,-DCT,DCT,DCT,DCT,DCT,DCT,DCT,DCT,DCT,DCT,
      @DCT,DCT,C11,C12,DCT,DCT,C13,C44,DCT,DCT,C33,C66,DCT
      FORMAT(A1,57X,A1,/,A1,20X,'ELASTIC PROPERTIES',19X,A1,/ ,A1,18X,'
      @ _____',19X,A1,/ ,A1,57X,A1,/ ,A1,15X,'2ND.ORDER ELASTIC
      @ CONSTANTS',15X,A1,/ ,A1,20X,'(1.011 DYN/CM**2)',20X,A1,/ ,A1,57X,
      @A1,/ ,A1,9X,'C11=',E14.6,9X,'C12=',E14.6,9X,A1,/ ,A1,9X,'C13=',
      @E14.6,9X,'C44=',E14.6,9X,A1,/ ,A1,9X,'C33=',E14.6,9X,'C66=',E14.6,
      @9X,A1)
      RETURN
      END

      SUBROUTINE MUVAL (WR,N,VR,VI,AP,AI)
      M.CARLHIA MENARD AND CELIA ANGLADE
      DIMENSION R(6),WK1(6),WK2(6),WR2(6),WR(N),VR(6,6),VI(6,6),
      @R(6,6),AI(6,6)
      REAL MU,M
      INTEGER 77
20  CONTINUE
      IAP=6
      IAI=6
      IVR=6
      IVI=6
      IFAIL=0
      CONTINUE
      CALL LOGAXE (AI,IAP,AI,IAI,N,WR,VR,IVR,VI,IVI,WK1,
      @WK2,WK3,IFAIL)
      IF (IFAIL.NE.0) GO TO 50
      GO TO 2000
40  WRITE (C,150)
      150  FORMAT (3X,34HMOD- THAT 30 ITERATIONS-NO RESULT//)
      GO TO 20
      MUL04960
      MUL04970
      MUL04980
      MUL04990
      MUL05000
      MUL05010
      MUL05020
      MUL05030
      MUL05040
      MUL05050
      MUL05060
      MUL05070
      MUL05080
      MUL05090
      MUL05090
      MUL05100
      MUL05110
      MUL05120
      MUL05130
      MUL05140
      MUL05150
      MUL05160
      MUL05170
      MUL05180
      MUL05190
      MUL05200
      MUL05210
      MUL05220
      MUL05230
      MUL05240
      MUL05250
      MUL05260
      MUL05270
      MUL05280
      MUL05290
      MUL05300
      MUL05310
      MUL05320
      MUL05330
      MUL05340
      MUL05350
      MUL05360
      MUL05370
      MUL05380
      MUL05390
      MUL05400
      MUL05410
      MUL05420
      MUL05430
      MUL05440
      MUL05450
      MUL05460
      MUL05470
      MUL05480
      MUL05490
      MUL05500

```

1600 WRITE (6,150)

GO TO 30

1000 CONTINUE

RETURN

END

111

SUBROUTINE F02AXF (AP,IAR,AI,IAI,N,WR,VR,FAP,VI,IVI,  
\*WK1,WK2,WK3,IFAIL)

THIS SUBROUTINE CALCULATES ALL THE EIGENVECTORS  
AND EIGENVALUES OF A COMPLEX HERMITIAN MATRIX BY  
REDUCTION TO REAL SYMMETRIC TRI-DIAGONAL FORM AND  
THE QR ALGORITHM. THE COMPLEX HERMITIAN MATRIX IS  
FIRST REDUCED TO A REAL TRI-DIAGONAL MATRIX BY N-2  
UNITARY TRANSFORMATIONS AND A SUBSEQUENT DIAGONAL  
TRANSFORMATION. THE EIGENVALUES AND EIGENVECTORS ARE  
THEN DERIVED USING QR TRANSFORMATIONS, AN ADAPTATION  
OF THE QR ALGORITHM.

PARAMETERS

AP= REAL ARRAY OF DIMENSION (IAP,F) WHERE F>=N.

ON ENTRY, AP MUST CONTAIN THE REAL

PARTS OF THE COMPLEX HERMITIAN MATRIX:

ONLY THE LOWER TRIANGLE NEED BE PROVIDED.

UNCHANGED ON EXIT (\*U.C.F.\*)

IAR= INTEGER

ON ENTRY, IAR SPECIFIES THE FIRST

DIMENSION OF ARRAY AP AS DECLARED

IN THE CALLING (SUB)PROGRAM. IAR>=N

\*U.C.F.\*

AI= REAL ARRAY OF DIMENSION (IAI,C) WHERE C>=N.

ON ENTRY, AI SHOULD CONTAIN THE

IMAGINARY PARTS OF THE COMPLEX HERMITIAN

MATRIX: ONLY THE LOWER TRIANGLE NEED BE PROVIDED.

\*U.C.F.\*

IAI= INTEGER

ON ENTRY, IAI SPECIFIES THE FIRST DIMENSION

OF ARRAY AI AS DECLARED IN THE CALLING

(SUB)PROGRAM. IAI>=N

\*U.C.F.\*

N= INTEGER

ON ENTRY, N SPECIFIES THE ORDER OF THE MATRIX

\*U.C.F.\*

WR= REAL ARRAY OF DIMENSION AT LEAST N.

ON SUCCESSFUL EXIT, WR CONTAINS THE

EIGENVALUES IN ASCENDING ORDER.

VR= REAL ARRAY OF DIMENSION (IVR,R) WHERE R>=N.

ON SUCCESSFUL EXIT, VR CONTAINS THE REAL

PARTS OF THE EIGENVECTORS. THE REAL

PART OF THE EIGENVECTOR CORRESPONDING

TO W(J) IS IN VR(I,J), J=1,2,...,N

IVR= INTEGER

ON ENTRY, IVR SPECIFIES THE FIRST DIMENSION

OF ARRAY VR AS DECLARED IN THE CALLING

(SUB)PROGRAM. IVR>=N.

\*U.C.F.\*

VI= REAL ARRAY OF DIMENSION (IVI,S) WHERE S>=N.

MUL05510

MUL05520

MUL05530

MUL05540

MUL05550

MUL05560

MUL05570

MUL05580

MUL05590

MUL05600

MUL05610

MUL05620

MUL05630

MUL05640

MUL05650

MUL05660

MUL05670

MUL05680

MUL05690

MUL05700

MUL05710

MUL05720

MUL05730

MUL05740

MUL05750

MUL05760

MUL05770

MUL05780

MUL05790

MUL05800

MUL05810

MUL05820

MUL05830

MUL05840

MUL05850

MUL05860

MUL05870

MUL05880

MUL05890

MUL05900

MUL05910

MUL05920

MUL05930

MUL05940

MUL05950

MUL05960

MUL05970

MUL05980

MUL05990

MUL06000

MUL06010

MUL06020

MUL06030

MUL06040

MUL06050

ON SUCCESSFUL EXIT, VI CONTAINS THE  
 IMAGINARY PARTS OF THE EIGENVECTORS. THE  
 RE(1) IS IN VI(J,1), J=1,2,...J..N

IVI- INTEGER  
 ON ENTRY, IVI SPECIFIES THE FIRST DIMENSION  
 OF ARRAY VI AS DECLARED IN THE CALLING  
 (SUB)PROGRAM. IVI>=N  
 \*U.C.F.\*

WK1-REAL ARRAYS OF DIMENSION AT LEAST (N)  
 WK2-USED AS WORKING SPACE  
 WK3

IFAIL- INTEGER  
 ON ENTRY IFAIL=0.  
 ON EXIT IFAIL=0 SUCCESSFUL EXIT  
 IFAIL=1 ERROR DETECTED. MORE THAN  
 30 ITERATIONS TO ISOLATE ANY  
 ONE EIGENVALUE

TIMING: APPROXIMATELY PROPORTIONAL TO N\*\*3

STORAGE: THERE ARE NO INTERNALLY DECLARED ARRAYS

ACCURACY: THE EIGENVECTORS ARE ALWAYS ACCURATELY  
 ORTHOGONAL BUT THE ACCURACY OF THE  
 INDIVIDUAL EIGENVALUES AND EIGENVECTORS  
 IS DEPENDENT ON THE INHERENT  
 SENSITIVITY TO SMALL CHANGES IN THE  
 ORIGINAL MATRIX. SEE REFERENCES  
 FOR A DETAILED ERROR ANALYSIS.

COMMENT: IF THE ROUTINE IS CALLED WITH THE SAME  
 ARRAY NAME FOR THE ARRAYS RE,VE AND AI,  
 VI, THEN THE EIGENVECTORS WILL OVERWRITE  
 THE ORIGINAL MATRIX. THE EIGENVECTORS  
 ARE NORMALISED SO THAT THE SUM OF  
 THE SQUARES OF THE MODULI OF THE  
 ELEMENTS IS EQUAL TO 1 AND THE ELEMENT  
 OF LARGEST MODULUS IS REAL

REFERENCES: (1) PETERS, R.  
 JPL ALGORITHMS LIBRARY  
 DOCUMENT NO. E2/03/A  
 (2) PETERS, G.  
 JPL ALGORITHMS LIBRARY  
 DOCUMENT NO. E1/04/A

INTEGER POLAAR  
 DIMENSION RE(6),VE(6,6),AI(6,6),VI(6,6)  
 DOUBLE PRECISION SNAME  
 REAL MAX,MIN,SC,A,B,  
 \*WK1(N),WK2(N),WK3(N)  
 DATA SNAME/'FOZAXE'/  
 EIGENVALUES AND EIGENVECTORS OF A COMPLEX HERMITIAN  
 MATRIX. \*U.C.F.\*  
 PDP-11/45 CONSTANTS

MUL06060  
 MUL06070  
 MUL06080  
 MUL06090  
 MUL06100  
 MUL06110  
 MUL06120  
 MUL06130  
 MUL06140  
 MUL06150  
 MUL06160  
 MUL06170  
 MUL06180  
 MUL06190  
 MUL06200  
 MUL06210  
 MUL06220  
 MUL06230  
 MUL06240  
 MUL06250  
 MUL06260  
 MUL06270  
 MUL06280  
 MUL06290  
 MUL06290  
 MUL06300  
 MUL06310  
 MUL06320  
 MUL06330  
 MUL06340  
 MUL06350  
 MUL06360  
 MUL06370  
 MUL06380  
 MUL06390  
 MUL06400  
 MUL06410  
 MUL06420  
 MUL06430  
 MUL06440  
 MUL06450  
 MUL06460  
 MUL06470  
 MUL06480  
 MUL06490  
 MUL06500  
 MUL06510  
 MUL06520  
 MUL06530  
 MUL06540  
 MUL06550  
 MUL06560  
 MUL06570  
 MUL06580  
 MUL06590  
 MUL06600

```

      EPS IS THE SMALLEST POSITIVE REAL NUMBER,
      EPS=1.1987429E-7
      RMIN=1.522427E-37
      TOL=RMIN/EPS
      ISAVE=IFAIL
      DO 40 I=1,N
        DO 20 J=1,I
          VR(I,J)=AR(I,J)
          VI(I,J)=AI(I,J)
20      CONTINUE
40      CONTINUE
      CALL FOLDFE(N,TOL,VR,IVR,VI,IVI,ZR,WK1,WK2,WK3)
      IFAIL=J
      CALL FOPAYE(I,EPS,WR,WK1,VR,IVR,VI,IVI,IFAIL)
      IF(IFAIL.EQ.0) GO TO 60
      IFAIL=POIAAF(ISAVE,I,SRNAME)
      RETURN
NORMALIZE
      DO 120 I=1,N
        SUM=0.0
        MAX=0.0
        DO 80 J=1,N
          SQ=VR(J,I)*VR(J,I)+VI(J,I)*VI(J,I)
          SUM=SUM+SQ
          IF(SQ.LE.MAX) GO TO 80
          MAX=SQ
          A=VR(J,I)
          B=VI(J,I)
        CONTINUE
        IF(SUM.EQ.0.0) GO TO 120
        SUM=1.0/SQRT(SUM*MAX)
        DO 100 J=1,N
          SQ=SUM*(VR(J,I)*A+VI(J,I)*B)
          VI(J,I)=SUM*(VI(J,I)*A-VR(J,I)*B)
          VR(J,I)=SQ
100      CONTINUE
120      CONTINUE
      RETURN
      END
SUBROUTINE FOLDFE(N,TOL,Z,IZ,W,IW,D,E,C,S)
DIMENSION D(6),Z(6,6),W(6,6),L(6),C(6),S(6)
FOLDFE REDUCES A COMPLEX HERMITIAN MATRIX TO
REAL TRIDIAGONAL FORM WHICH THE EIGENVALUES AND
EIGENVECTORS CAN BE FOUND USING SUBROUTINE
FOPAYE. THE HERMITIAN MATRIX A=A(I) IS REDUCED
TO THE TRIDIAGONAL MATRIX A(N-1) BY N-2
UNITARY TRANSFORMATIONS. THE HOUSEHOLDER REDUCTION
ITSELF DOES NOT GIVE A REAL TRIDIAGONAL
MATRIX. THE OFF-DIAGONAL ELEMENTS ARE COMPLEX.
THEY ARE SUBSEQUENTLY MADE REAL BY A
DIAGONAL TRANSFORMATION
      IF (N.EQ.1) GO TO 320
      DO 300 I=2,N

```

113

```

MUL06610
MUL06620
MUL06630
MUL06640
MUL06650
MUL06660
MUL06670
MUL06680
MUL06690
MUL06700
MUL06710
MUL06720
MUL06730
MUL06740
MUL06750
MUL06760
MUL06770
MUL06780
MUL06790
MUL06800
MUL06810
MUL06820
MUL06830
MUL06840
MUL06850
MUL06860
MUL06870
MUL06880
MUL06890
MUL06900
MUL06910
MUL06920
MUL06930
MUL06940
MUL06950
MUL06960
MUL06970
MUL06980
MUL06990
MUL07000
MUL07010
MUL07020
MUL07030
MUL07040
MUL07050
MUL07060
MUL07070
MUL07080
MUL07090
MUL07100
MUL07110
MUL07120
MUL07130
MUL07140
MUL07150

```

MUL07160  
 MUL07170  
 MUL07180  
 MUL07190  
 MUL07200  
 MUL07210  
 MUL07220  
 MUL07230  
 MUL07240  
 MUL07250  
 MUL07260  
 MUL07270  
 MUL07280  
 MUL07290  
 MUL07300  
 MUL07310  
 MUL07320  
 MUL07330  
 MUL07340  
 MUL07350  
 MUL07360  
 MUL07370  
 MUL07380  
 MUL07390  
 MUL07400  
 MUL07410  
 MUL07420  
 MUL07430  
 MUL07440  
 MUL07450  
 MUL07460  
 MUL07470  
 MUL07480  
 MUL07490  
 MUL07500  
 MUL07510  
 MUL07520  
 MUL07530  
 MUL07540  
 MUL07550  
 MUL07560  
 MUL07570  
 MUL07580  
 MUL07590  
 MUL07600  
 MUL07610  
 MUL07620  
 MUL07630  
 MUL07640  
 MUL07650  
 MUL07660  
 MUL07670  
 MUL07680  
 MUL07690  
 MUL07700

```

I=I-1
I=I-2
G=0.0
FP=Z(I,I-1)
FI=W(I,I-1)
IF(L.EQ.0) GO TO 40
DO 20 K=1,I
  G= G+ Z(I,K)*Z(I,K)+ W(I,K)*W(I,K)
CONTINUE
H= G+FP*FP+ FI*FI
IF (ABS(FP)+ABS(FI).NE.0.0) GO TO 70
P=0.0
CC=1.0
C(I) =1.0
SI= 0.0
S(I)= 0.0
GO TO 120
IF (ABS(FP).LT.ABS(FI)) GO TO 80
P= ABS(FP)* SQRT(1.0+ (FI/FP)**2)
GO TO 100
R= ABS(FI)* SQRT(1.0+(FP/FI)**2)
SI=FI/P
S(I) = SI
CI = FP/R
C(I)= CI
IF (G.LE.10L)GO TO 260
I=I+1
L IS NOW I-1
G =- SQRT(H)
F(I) = G
F(I) HAS ITS FINAL REAL VALUE
H=H- P*G
S=S+S*K
Z (I,I-1) = (R-G)*CO
W (I,I-1) = (R-G)*SI
FP= 0.0
DO 200 J=1,I
  Z(J,I)= Z(I,J)/H
  W(J,I)=-W(I,J)/H
GR= 0.0
GI=0.0
NOW FOR ELEMENT OF AU IN I AND CI
DO 140 K=1,J
  GR= GR+ Z(J,K)*Z(I,K) + W(J,K)*W(I,K)
  GI= GI+ Z(I,K)*W(I,K) + W(J,K)*Z(I,K)
CONTINUE
JI=J+1
IF (JI.GE.L)GO TO 180
DO 160 K=1,I
  GR= GR+ Z(K,J)*Z(I,K) - W(K,J)*W(I,K)
  GI= GI+ Z(K,J)*W(I,K) - W(K,J)*Z(I,K)
CONTINUE
NOW FOR ELEMENT
C(I) = GR/H
S(J) = GI/H
  
```



```

PR=PR + CR*Z(J,I) + CI*W(J,I)
CONTINUE
MH= PR/(H*H)
ROW FORM PRODUCT OF A
DO 240 J=1,L
  PR= Z(I,J)
  PI=-L(I,J)
  CR= C(J) - PR*PR
  C(J)= CR
  CI= S(J) - PI*PI
  S(J)= CI
R=U(J), U=K, P(J)=-K*U(J) + C(J)
DO 220 K= 1,J
  Z(J,K) = Z(J,K)-PR*C(K) - PI*S(K)
           -CR*Z(I,K) + CI*W(I,K)
  W(J,K) = W(J,K)+PR*S(K) - PI*C(K)
           -CR*W(I,K) -CI*Z(I,K)
*
CONTINUE
W(J,J) = 0.0
CONTINUE
A(J,K) = A(J,K) - U(J)*ORAF(K) - C(J)*UPAR(K)
        = Z(J,K)
        = I*W(J,K) - (PR+I*PI)* (C(K)- I*S(K)) -
        (CR+I*CI)* (Z(I,K) + I*W(I,K))
GO TO 280
F(I)=
H=0.0
D(I) = F
CONTINUE
D(1)= 0.0
E(1)= 0.0
NOW FORM THE PRODUCT OF THE HOUSEHOLDER MATRICES,
OVERWRITING ON Z AND W
DO 440 I= 1,N
  L = I-1
  IF (D(I).EQ.0.0) GO TO 400
DO 330 J=1,I
  CR= 0.0
  CI= 0.0
  DO 230 K=1,I
    CR= CR+ Z(I,K)*Z(K,J) - W(I,K)*W(K,J)
    CI= CI+ W(I,K)*Z(K,J) + Z(I,K)*W(K,J)
CONTINUE
IT HAS JUST BEEN PERFORMED U(I)X(J)
DO 340 K= 1,L
  Z(K,J) = Z(K,J) - CR*Z(K,I) + CI*W(K,I)
  W(K,J) = W(K,J) - CR*W(K,I) - CI*Z(K,I)
CONTINUE
IT HAS JUST BEEN SUBTRACTED U(I)X(J) FROM
CONTINUE
D(I) = Z(I,I)
Z(I,I) = 1.0
W(I,I) = 0.0
IF (L.EQ.0) GO TO 440
DO 420 J=1,I

```

115

MUL07710  
MUL07720  
MUL07730  
MUL07740  
MUL07750  
MUL07760  
MUL07770  
MUL07780  
MUL07790  
MUL07800  
MUL07810  
MUL07820  
MUL07830  
MUL07840  
MUL07850  
MUL07860  
MUL07870  
MUL07880  
MUL07890  
MUL07900  
MUL07910  
MUL07920  
MUL07930  
MUL07940  
MUL07950  
MUL07960  
MUL07970  
MUL07980  
MUL07990  
MUL08000  
MUL08010  
MUL08020  
MUL08030  
MUL08040  
MUL08050  
MUL08060  
MUL08070  
MUL08080  
MUL08090  
MUL08100  
MUL08110  
MUL08120  
MUL08130  
MUL08140  
MUL08150  
MUL08160  
MUL08170  
MUL08180  
MUL08190  
MUL08200  
MUL08210  
MUL08220  
MUL08230  
MUL08240  
MUL08250

```

7(I,J) = 0.0
7(J,I) = 0.0
W(I,J) = 0.0
W(J,I) = 0.0
420 CONTINUE
440 CONTINUE
C NOW MULTIPLY BY THE COSHILTA + I SINHETA
C COLUMNS FACTORS
CC= 1.0
SI= 0.0
IF (N.EQ.1) RETURN
DO 480 I= 2,N
    I = CC*C(I) - SI*S(I)
    SI = CC*S(I) + SI*C(I)
    CC = F
    DO 460 J= 1,N
        F = Z(J,I)*CC - W(J,I)*SI
        W(J,I) = Z(J,I)*SI + W(J,I)*CC
        Z(J,I) = F
CONTINUE
CONTINUE
RETURN
END
C DIFFERENT THAN NAG
INTEGER FUNCTION POIAAF(IFAIL,ERROR,SRNAME)
C RETURNS THE VALUE OF ERROR NUMBER
C
INTEGER ERROR,IFAIL
DOUBLE PRECISION SRNAME
TEST IF NO ERROR DETECTED
IF (ERROR.EQ.0.0) GO TO 20
WRITE (6,9999) SRNAME, ERROR
9999 FORMAT(1H,25HEPORA DETECTED BY ROUTINE, A6,6F-FAIL=, I5//)
20 POIAAF=ERROR
25 RETURN
END
SUBROUTINE F02AYF(N,EPS,D,E,Z,IZ,V,IW,IFAIL)
C THIS SUBROUTINE FINDS THE EIGENVALUES AND EIGENVECTORS
C OF A HERMITIAN MATRIX,WHICH HAS BEEN REDUCED TO A REAL
C TRIDIAGONAL MATRIX,T,GIVEN WITH ITS DIAGONAL ELEMENTS
C IN THE ARRAY D(N)AND ITS SUB-DIAGONAL ELEMENTS
C IN THE LAST N-1 STORES OF THE ARRAY E(N),
C USING QL TRANSFORMATIONS.THE EIGENVALUES ARE
C OVERWRITTEN ON THE DIAGONAL ELEMENTS IN THE
C ARRAY D IN ASCENDING ORDER. THE REAL AND
C IMAGINARY PARTS OF THE EIGENVECTORS ARE
C FORMED IN THE ARRAYS Z,W(N,N)RESPECTIVELY,
C OVERWRITING THE ACCUMULATED TRANSFORMATIONS
C AS SUPPLIED BY THE SUBROUTINE F02JCF.
C THE SUBROUTINE WILL FAIL IF ANY EIGENVALUE
C TAKES MORE THAN 20 ITERATIONS.
INTEGER POIAAF,ISAVE,IFAIL,I,J,I0,I1,M1,I1,K
*IZ,IV,I1
DOUBLE PRECISION SPNAME
REAL B,E,H,EPS,G,P,P,Q,S,D(N),E(N),Z(IZ,N),W(IV,N)

```

MUL08260  
MUL08270  
MUL08280  
MUL08290  
MUL08300  
MUL08310  
MUL08320  
MUL08330  
MUL08340  
MUL08350  
MUL08360  
MUL08370  
MUL08380  
MUL08390  
MUL08400  
MUL08410  
MUL08420  
MUL08430  
MUL08440  
MUL08450  
MUL08460  
MUL08470  
MUL08480  
MUL08490  
MUL08500  
MUL08510  
MUL08520  
MUL08530  
MUL08540  
MUL08550  
MUL08560  
MUL08570  
MUL08580  
MUL08590  
MUL08600  
MUL08610  
MUL08620  
MUL08630  
MUL08640  
MUL08650  
MUL08660  
MUL08670  
MUL08680  
MUL08690  
MUL08700  
MUL08710  
MUL08720  
MUL08730  
MUL08740  
MUL08750  
MUL08760  
MUL08770  
MUL08780  
MUL08790  
MUL08800

```

DATA SCALING ZSHEJZBYE/
ISAVE=JFALL
IF(N.EQ.1)GO TO 40
DO 20 I=2,N
    E(I-1)=E(I)
20 CONTINUE
40 E(N)=0.0
B=0.0
F=0.0
DO 300 I=1,N
    J=0
    H=EPS*(ABS(D(I))+ABS(F(I)))
    IF (P.I.T.H)P=F
    LOOK FOR SMALL SUB-DIAGONAL ELEMENT
    DO 60 M=L,M
        IF (ABS(F(M)).LE.B) GO TO 80
60 CONTINUE
70 IF(M.EQ.L) GO TO 280
100 IF(J.EQ.30)GO TO 400
J=J+1
FORM SHIFT
G=D(L)
H=D(L+1)-G
IF (ABS(H).GE. ABS(E(L))) GO TO 120
P=H*.5/E(L)
R=SQRT(P*P+1.0)
H=P+R
IF(P.I.T.0.0)H=P-R
D(L)=E(L)/H
GO TO 140
120 P=2.0*E(L)/H
R=SQRT(P*P+1.0)
D(L)=L(L)*P/(1.0+R)
140 H=G-D(I)
I1=L+1
IF(I1.GT.N)GO TO 180
DO 160 I=I1,N
    D(I)=D(I)-H
160 CONTINUE
180 F=F+H
Q1 TRANSFORMATION
P=D(M)
C=1.0
S=0.0
M1=M-1
DO 260 I1=L,I1
    I=M-I1+L
    G=C*F(I)
    F=C*P
    IF (ABS(P).I.T. ABS(F(I))) GO TO 200
    C=F(I)/P
    F=SQRT(C*C+1.0)
    F(I+1)=S*P*F
    S=C/F
    C=1.0/F

```

117

MUL08810  
MUL08820  
MUL08830  
MUL08840  
MUL08850  
MUL08860  
MUL08870  
MUL08880  
MUL08890  
MUL08900  
MUL08910  
MUL08920  
MUL08930  
MUL08940  
MUL08950  
MUL08960  
MUL08970  
MUL08980  
MUL08990  
MUL09000  
MUL09010  
MUL09020  
MUL09030  
MUL09040  
MUL09050  
MUL09060  
MUL09070  
MUL09080  
MUL09090  
MUL09100  
MUL09110  
MUL09120  
MUL09130  
MUL09140  
MUL09150  
MUL09160  
MUL09170  
MUL09180  
MUL09190  
MUL09200  
MUL09210  
MUL09220  
MUL09230  
MUL09240  
MUL09250  
MUL09260  
MUL09270  
MUL09280  
MUL09290  
MUL09300  
MUL09310  
MUL09320  
MUL09330  
MUL09340  
MUL09350

```

GO TO 220
D=P/E(I)
P=SQRT(C*(I+1.0))
E(I+1)=S*E(I)+P
S=1.0/P
C=C/R
P=C*D(I)-S*G
D(I+1)=H+S*(C*G+S*D(I))
FORM V(LTOP)
DO 240 K=1,N
  H=Z(K,I+1)
  Z(K,I+1)=S*Z(K,I)+C*H
  Z(K,I)=C*Z(K,I)-S*H
  W(K,I+1)=W(K,I)
  W(K,I)=C*W(K,I)-S*H
CONTINUE
CONTINUE
E(L)=S*P
D(L)=C*P
IF (ABS(D(L)).GT.D) GO TO 190
D(L)=D(L)+P
CONTINUE
ORDER EIGENVALUES AND EIGENVECTORS
DO 300 J=1,N
  K=J
  P=D(J)
  II=J+1
  IF (II.GT.N) GO TO
  DO 320 J=II,N
    IF (D(J).GT.P) GO TO 320
  K=J
  P=D(J)
CONTINUE
IF (K.EQ.I) GO TO 330
D(K)=D(I)
D(I)=P
DO 340 J=1,N
  P=Z(J,I)
  Z(J,I)=Z(J,K)
  Z(J,K)=P
  P=W(J,I)
  W(J,I)=W(J,K)
  W(J,K)=P
360 CONTINUE
380 CONTINUE
IFAIL=0
RETURN
400 IFAIL=POLYVAL (ISAVE,1,SUNAME)
RETURN
END

SUBROUTINE MRRESU (WR,VR,VL,N,ZZ,PCF)
DIMENSION WR(N),VR(N,N),VL(N,N)
WRITES EIGENVALUES AND EIGENVECTORS OF HERMITIAN
MUL09360
MUL09370
MUL09380
MUL09390
MUL09400
MUL09410
MUL09420
MUL09430
MUL09440
MUL09450
MUL09460
MUL09470
MUL09480
MUL09490
MUL09500
MUL09510
MUL09520
MUL09530
MUL09540
MUL09550
MUL09560
MUL09570
MUL09580
MUL09590
MUL09600
MUL09610
MUL09620
MUL09630
MUL09640
MUL09650
MUL09660
MUL09670
MUL09680
MUL09690
MUL09700
MUL09710
MUL09720
MUL09730
MUL09740
MUL09750
MUL09760
MUL09770
MUL09780
MUL09790
MUL09800
MUL09810
MUL09820
MUL09830
MUL09840
MUL09850
MUL09860
MUL09870
MUL09880
MUL09890
MUL09900

```

```

MATRIX, F-TRANSFORM
NP(I) FIVE VALUES IN ASCENDING ORDER.
VP(J,I)+VI(J,I) J=1,2,N EIGENVECTORS CORRES
PONDING TO NP(I) EIGENVALUE
119
INTEGER ZZ
DO 40 ZZ=1,N
WRITE(7,20) DDT,DDT,DDT,DDT,DDT,ZZ,VP(ZZ),DDT,DDT,DDT
FORMAT(A1,57X,A1,/,A1,57X,A1,/,A1,57X,A1,/,A1,57X,A1,/,A1,57X,A1,/,A1,57X,A1)
*20X,A1,/,A1,57X,A1)
DO 40 I=1,N
WRITE(7,30)DDT,VP(J,ZZ),VI(J,ZZ),DDT,DDT,DDT
FORMAT(A1,23X,E14.5,30E1,/,E14.5,2E1,1X,A1,/,A1,57X,A1)
)
40 CONTINUE
50 CONTINUE
RETURN
END
MUL09910
MUL09920
MUL09930
MUL09940
MUL09950
MUL09960
MUL09970
MUL09980
MUL09990
MUL10000
MUL10010
MUL10020
MUL10030
MUL10040
MUL10050
MUL10060
MUL10070
MUL10080
MUL10090
MUL10100
MUL10110
MUL10120
MUL10130
MUL10140
MUL10150
MUL10160
MUL10170
MUL10180
MUL10190
MUL10200
MUL10210
MUL10220
MUL10230
MUL10240
MUL10250
MUL10260
MUL10270
MUL10280
MUL10290
MUL10300
MUL10310
MUL10320
MUL10330
MUL10340
MUL10350
MUL10360
MUL10370
MUL10380
MUL10390
MUL10400
MUL10410
MUL10420
MUL10430
MUL10440
MUL10450
FUNCTION FCT1(X,C11,C12,C33,C66,C13,C44,C111,C222,C333,C112,C113,
*C344,C133,C123,C144,C155)
REAL LMP011,LMP021
DLTAXX= C11 + (C44-C11)*X*X
DLTAYY= C66 + (C44-C66)*X*X
DLTAZZ= C44 + (C33-C44)*X*X
DTXZZ= X*X*(1.-X*X)*(C12+ C44)**2
P1= DLTAXX + DLTAZZ
Q= DLTAXX*DLTAZZ - DTXZZ
DELTA= SQRT(P1*P1-4.*Q)
V12= 0.5*(P1 + DELTA)
V22= DLTAYY
V32= 0.5*(P1 - DELTA)
DLTX1=((C111+3.*C11+C112+C12) + (C155+ C144+2.*C44+2.*C13
-C111-3.*C11-C112-C12)*X*X)/2.
DLTY1=((0.5*(C222-C112)+2.*C11)+(2.*C13+C155+C144+
2.*C44-C.5*(C222-C112)-2.*C11)*X*X)/2.
DLTZ1= ((C11+C12+C144+C155) + X*X*(2.*C133 +
42.*C13 -C11 -C12 -C144 -C155))/2.
DLTX2= X*X*(1.-X*X)*(C13 + C113+C123+ C44 +C155+ C144)*(C13+C44)
DCL= DLTAYY*DLTX1 + DLTAXX*DLTZ1 -DLTX2
DPI= DLTX1 + DLTZ1
LMP011= 0.5*(DPI + 0.5*(2.*DPI*P1- 4.*DPI)/DLTA)
LMP021= 0.5*(DPI - 0.5*(2.*DPI*P1- 4.*DPI)/DLTA)
A=LMP011/V12** 2.5
B=DLTY1/V22** 2.5
C= LMP021/V32 ** 2.5
FCT1= -1./2.*(A + B + C)
RETURN
END
FUNCTION FCT2(X,C11,C12,C33,C66,C13,C44,C111,C222,C333,C112,C113,
*C344,C133,C123,C144,C155)
REAL LMP012,LMP022
DLTAXX= C11 + (C44-C11)*X*X
DLTAYY= C66 + (C44-C66)*X*X
DLTAZZ= C44 + (C33-C44)*X*X

```

```

DTXZ2= X**2*(1.-X**X)*(C13+(C44)**2
P1= DELTAXX+DELTAZZ
Q= DELTAXX*DELTAZZ-DTXZ2
DELTA= SQRT(P1*P1-4.*Q)
V12= 0.5*(P1+DELTA)
V22=DELTA*Y
V32= 0.5*(P1-DELTA)
DLTXX2=(C13+C113+(C344+C33-C12-C113)*X*X)
DLTTY2=((C113-C123)/2.+(C13+(C344+C33-0.5*(C113-C123)-C13)*X*X)
DLTZ2=(2.*C14+C344+C13+(C333+3.*C33-2.*C44-C344-C13)*X*X)
DLTXZ2= X**X*(1.-X**X)*(C133+C13*(44+C344))*(C13+C44)*2.
DP2= DELTAZZ*DLTXX2+DELTAXX*DLTZ2-DLTXZ2
DP2= DLTXX2+DLTZ2
LMBD12= 0.5*(DP2+0.5*(2.*DP2*P1-4.*Q2)/DELTA)
LMBD32= 0.5*(DP2-0.5*(2.*DP2*P1-4.*Q2)/DELTA)
G2= DLTTY2/V22**2.5
G3= LMBD32/V32**2.5
G1= LMBD12/V12**2.5
FC12= -1/2.*(G1+G2+G3)
RETURN
END

```

120

```

FUNCTION FCT(X,C11,C33,C66,C13,C44)
DLTAXX=C11+(C44-C11)*X*X
V12=C66+(C44-C66)*X*X
DLTAZZ=(C44+(C33-C44)*X*X)
DLTXZ=X**X*(1.-X**X)*(C13+C44)**2
P1=DLTAXX+DLTAZZ
Q=DLTAXX*DLTAZZ-DLTXZ
DELTA=SQRT(P1*P1-4.*Q)
V22=(P1+DELTA)/2.
V32=(P1-DELTA)/2.
F1=1/V12**1.5
F2=1./V12**1.5
F3=1./V32**1.5
FCT=F1+F2+F3
RETURN
END

```

SUBROUTINE GATE

PURPOSE

TO COMPUTE AN APPROXIMATION OF THE INTEGRAL (FCT(X), SUMMED OVER X FROM XU TO XU).

USAGE

CALL GATE (XU,XU,EPS,DDTA,FCT,Y,IER,AUX)  
PARAMETER FCT REQUIRES AN EXTERNAL STATEMENT.

SCHEMATIC PARAMETERS

- XU = THE LOWER BOUND OF THE INTERVAL. MUL10970
- XU = THE UPPER BOUND OF THE INTERVAL. MUL10980
- EPS = THE UPPER BOUND OF THE ABSOLUTE ERROR. MUL10990
- DDTA = THE DIMENSION OF THE AUXILIARY STORAGE ARRAY AUX. MUL11000

MUL10450  
MUL 10470  
MUL10480  
MUL10490  
MUL 10500  
MUL10510  
MUL10520  
MUL 10530  
MUL10540  
MUL 10550  
MUL 10560  
MUL10570  
MUL 10580  
MUL10590  
MUL10600  
MUL 10610  
MUL10620  
MUL10630  
MUL 10640  
MUL10650  
MUL 10660  
MUL 10670  
MUL10680  
MUL 10690  
MUL 10700  
MUL10710  
MUL 10720  
MUL 10730  
MUL10740  
MUL 10750  
MUL10760  
MUL10770  
MUL 10780  
MUL10790  
MUL10800  
MUL 10810  
MUL10820  
MUL 10830  
MUL 10840  
MUL10850  
MUL 10860  
MUL 10870  
MUL 10880  
MUL 10890  
MUL 10900  
MUL10910  
MUL 10920  
MUL10930  
MUL10940  
MUL 10950  
MUL 10960  
MUL10970  
MUL 10980  
MUL10990  
MUL11000

NDIM-1 IS THE MAXIMAL NUMBER OF BISECTIONS OF THE INTERVAL (XL,XU).  
 FCT - THE NAME OF THE EXTERNAL FUNCTION SUBPROGRAM USED.  
 Y - THE RESULTING APPROXIMATION FOR THE INTEGRAL VALUE.  
 IER - A RESULTING ERROR PARAMETER.  
 AUX - AN AUXILIARY STORAGE ARRAY WITH DIMENSION NDIM.

REMARKS  
 ERROR PARAMETER IER IS CODED IN THE FOLLOWING FORM  
 IER=0 - IT WAS POSSIBLE TO REACH THE REQUIRED ACCURACY. NO ERROR.  
 IER=1 - IT IS IMPOSSIBLE TO REACH THE REQUIRED ACCURACY BECAUSE OF ROUNDING ERRORS.  
 IER=2 - IT WAS IMPOSSIBLE TO CHECK ACCURACY BECAUSE NDIM IS LESS THAN 5, OR THE REQUIRED ACCURACY COULD NOT BE REACHED WITHIN NDIM-1 STEPS. NDIM SHOULD BE INCREASED.

SUBROUTINES AND FUNCTION SUBPROGRAMS REQUIRED  
 THE EXTERNAL FUNCTION SUBPROGRAM FCT(X) MUST BE CODED BY THE USER. ITS ARGUMENT X SHOULD NOT BE DESTROYED.

METHOD  
 EVALUATION OF Y IS DONE BY MEANS OF TRAPEZOIDICAL RULE IN CONNECTION WITH ROMBERG'S PRINCIPLE. ON RETURN Y CONTAINS THE BEST POSSIBLE APPROXIMATION OF THE INTEGRAL VALUE AND VECTOR AUX THE UPWARD DIAGONAL OF ROMBERG SCHEME.  
 COMMENTS AUX(I) (I=1,2,...,IERND), WITH IERND LESS THAN OR EQUAL TO NDIM) BECOME APPROXIMATIONS TO INTEGRAL VALUE WITH DECREASING ACCURACY BY MULTIPLICATION WITH (XU-XL).  
 FOR REFERENCE, SEE  
 (1) FILIPPI, GAS VERFAHREN VON ROMBERG-STIEFFEL-BAUER ALS SPEZIELLALL DES ALLGEMEINEN PRINZIPI VON RICHARDSON, MATHEMATIK-TECHNIK-WIRTSCHAFT, VOL.11, ISS.2 (1964), PP.49-54.  
 (2) BAUER, ALGORITHM 40, CACM, VOL.4, ISS.6 (1961), PP.255.

.....

SUBROUTINE QAIR4(XL,XU,PS,NDIM,FCT,C11,C12,C33,C66,C13,C44,C111,C222,C333,C112,C113,C344,C133,C123,C144,C155,Y,IER,AUX)

DATA AUX(1)

PREPARATION OF ROMBERG-STEP  
 AUX(1)=5\*(FCT(XL,C11,C12,C33,C66,C13,C44,C111,C222,C333,C112,C113,C344,C133,C123,C144,C155)+  
 \* FCT(XU,C11,C12,C33,C66,C13,C44,C111,C222,C333,C112,C113,C344,C133,C123,C144,C155))  
 H=XU-XL  
 IF (NDIM)=-1)3,2,1  
 1 IF (H)2,10,2

MUL11010  
 MUL11020  
 MUL11030  
 MUL11040  
 MUL11050  
 MUL11060  
 MUL11070  
 MUL11080  
 MUL11090  
 MUL11100  
 MUL11110  
 MUL11120  
 MUL11130  
 MUL11140  
 MUL11150  
 MUL11160  
 MUL11170  
 MUL11180  
 MUL11190  
 MUL11200  
 MUL11210  
 MUL11220  
 MUL11230  
 MUL11240  
 MUL11250  
 MUL11260  
 MUL11270  
 MUL11280  
 MUL11290  
 MUL11300  
 MUL11310  
 MUL11320  
 MUL11330  
 MUL11340  
 MUL11350  
 MUL11360  
 MUL11370  
 MUL11380  
 MUL11390  
 MUL11400  
 MUL11410  
 MUL11420  
 MUL11430  
 MUL11440  
 MUL11450  
 MUL11460  
 MUL11470  
 MUL11480  
 MUL11490  
 MUL11500  
 MUL11510  
 MUL11520  
 MUL11530  
 MUL11540  
 MUL11550

```

NDIM IS GREATER THAN 1 AND P IS NOT EQUAL TO 0.
2  MP=H
  E=EPS/ABS(H)
  DELT2=0.
  P=1.
  JJ=1
  DO 7 I=2,NDIM
  Y=AUX(I)
  DELT1=DELT2
  HD=H/I
  HF=.5*HF
  P=.5*P
  X=XL+H/I
  SM=0.
  DO 3 J=1, JJ
  SM=SM+H*FCT(X,C11,C12,C32,C66,C13,C44,C111,C222,C333,C112,C113,
  C344,C133,C123,C144,C155)
3  X=X+H/I
  AUX(I)=.5*AUX(I-1)+P*SM
  A NEW APPROXIMATION OF INTEGRAL VALUE IS COMPUTED BY MEANS OF
  TRAPEZOIDAL RULE.

  START OF ROMBERG'S EXTRAPOLATION METHOD.
  Q=1.
  JJ=1-1
  DO 4 J=1, JJ
  II=1-J
  Q=Q+Q
  Q=2*Q
  AUX(II)=AUX(II+1)+((AUX(II+1)-AUX(II))/(Q-1.))
  EN) OF ROMBERG-STEP

  DELT2=ABS(Y-AUX(I))
  IF(I-5)7,8,5
  IF(DELT2-DELT1)9,10,6
7  JJ=JJ+1
8  IER=2
9  Y=H*AUX(I)
  DELT1=DELT2
10 IER=0
  GO TO
11 IER=1
  Y=H*Y
  RETU
  EN)

SUBROUTINE OATR(M,XU,EPG,KDIM,C11,C11,C32,C66,C13,C44,Y,IER,
  PAUX)

  DETEST PAUX(KDIM)

  PREPARATIONS OF ROMBERG-STEP
  AUX(1)=.5*(FCT(XU,C11,C33,C66,C13,C44) +

```

122

MUL11560  
MUL11570  
MUL11580  
MUL11590  
MUL11600  
MUL11610  
MUL11620  
MUL11630  
MUL11640  
MUL11650  
MUL11660  
MUL11670  
MUL11680  
MUL11690  
MUL11700  
MUL11710  
MUL11720  
MUL11730  
MUL11740  
MUL11750  
MUL11760  
MUL11770  
MUL11780  
MUL11790  
MUL11800  
MUL11810  
MUL11820  
MUL11830  
MUL11840  
MUL11850  
MUL11860  
MUL11870  
MUL11880  
MUL11890  
MUL11900  
MUL11910  
MUL11920  
MUL11930  
MUL11940  
MUL11950  
MUL11960  
MUL11970  
MUL11980  
MUL11990  
MUL12000  
MUL12010  
MUL12020  
MUL12030  
MUL12040  
MUL12050  
MUL12060  
MUL12070  
MUL12080  
MUL12090  
MUL12100



```

      FUNCT(X0,C11,C33,C66,C13,C44)
      H=X0-XI
      IF((D11-1)9,9,1
1  IF(H)2,10,2

      NQIM IS GREATER THAN 1 AND H IS NOT EQUAL TO 0.
2  HH=H
   F=EPS/ABS(H)
   DELT2=0.
   C=1.
   JJ=1
   DO 7 I=2,NDIM
   Y=AUX(I)
   DELT1=DELT2
   HD=HH
   H1=.5*H1
   D=.5*D
   Y=XI+H1
   SM=0.
   DO 3 J=1, JJ
   SM=SM+H1*(X,C11,C33,C66,C13,C44)
3  X=X+HD
   AUX(I)=.5*AUX(I-1)+D*SM
   A NEW APPROXIMATION OF INTEGRAL VALUE IS COMPUTED BY MEANS OF
   TRAPEZOIDAL RULE.

   START ROMBERG'S EXTRAPOLATION METHOD.
   Q=1.
   JI=I-1
   DO 4 J=1, JJ
   II=I-J
   Q=Q+Q
   Q=Q+Q
   AUX(II)=AUX(JI+1)+(AUX(JI+1)-AUX(JI))/(Q-1.)
   END OF ROMBERG-STEP

   DELT2=.5*(Y-AUX(JI))
   IF(I-5)7,8,9
   IF(DELT2-4)10,10,6
4  IF(DELT2-DELT1)7,11,11
7  JJ=JJ+1J
8  IFR=2
9  Y=H*AUX(I)
   RETURN
10  IFR=0
   GO TO 1
11  IFR=1
   Y=F*Y
   RETURN
   END

      DEFINE ALL

      PURPOSE
      TO INTERPOLATE FUNCTION VALUE Y FOR A GIVEN ARGUMENT VALUE

```

MUL12110  
 MUL12120  
 MUL12130  
 MUL12140  
 MUL12150  
 MUL12160  
 MUL12170  
 MUL12180  
 MUL12190  
 MUL12190  
 MUL12200  
 MUL12210  
 MUL12220  
 MUL12230  
 MUL12240  
 MUL12250  
 MUL12260  
 MUL12270  
 MUL12280  
 MUL12290  
 MUL12300  
 MUL12310  
 MUL12320  
 MUL12330  
 MUL12340  
 MUL12350  
 MUL12360  
 MUL12370  
 MUL12380  
 MUL12390  
 MUL12390  
 MUL12400  
 MUL12410  
 MUL12420  
 MUL12430  
 MUL12440  
 MUL12450  
 MUL12460  
 MUL12470  
 MUL12480  
 MUL12490  
 MUL12500  
 MUL12510  
 MUL12520  
 MUL12530  
 MUL12540  
 MUL12550  
 MUL12560  
 MUL12570  
 MUL12580  
 MUL12590  
 MUL12600  
 MUL12610  
 MUL12620  
 MUL12630  
 MUL12640  
 MUL12650

X USING A GIVEN TABLE (ARG,VAL) OF ARGUMENT AND FUNCTION VALUES.

124

USAGE

CALL ALI (X,ARG,VAL ,Y,NDIM,EFS,IER)

DESCRIPTION OF PARAMETERS

- X - THE ARGUMENT VALUE SPECIFIED BY INPUT.
- ARG - THE INPUT VECTOR (DIMENSION NDIM) OF ARGUMENT VALUES OF THE TABLE (NOT DESTROYED).
- VAL - THE INPUT VECTOR (DIMENSION NDIM) OF FUNCTION VALUES OF THE TABLE (DESTROYED).
- Y - THE RESULTING INTERPOLATED FUNCTION VALUE.
- NDIM - AN INPUT VALUE WHICH SPECIFIES THE NUMBER OF POINTS IN TABLE (ARG,VAL).  
- AN INPUT CONSTANT WHICH IS USED AS UPPER BOUND FOR THE ABSOLUTE ERROR.
- IER - A RESULTING ERROR PARAMETER.

REMARKS

- (1) TABLE (ARG,VAL) SHOULD REPRESENT A SINGLE-VALUED FUNCTION AND SHOULD BE SORTED IN SUCH A WAY, THAT THE DISTANCES  $ABS(ARG(I)-X)$  INCREASE WITH INCREASING SUBSCRIPT I. TO GENERATE THIS ORDER IN TABLE (ARG,VAL), SUBROUTINES ATSG, ATSM OR ATSE COULD BE USED IN A PREVIOUS STAGE.
- (2) NO ACTION BESIDES ERROR MESSAGE IN CASE NDIM LESS THAN 1.
- (3) INTERPOLATION IS TERMINATED EITHER IF THE DIFFERENCE BETWEEN TWO SUCCESSIVE INTERPOLATED VALUES IS ABSOLUTELY LESS THAN TOLERANCE EFS, OR IF THE ABSOLUTE VALUE OF THIS DIFFERENCE STOPS DIMINISHING, OR AFTER (NDIM-1) STEPS. FURTHER IT IS TERMINATED IF THE PROCEDURE DISCOVERS TWO ARGUMENT VALUES IN VECTOR ARG WHICH ARE IDENTICAL. DEPENDENT ON THESE FOUR CASES, ERROR PARAMETER IER IS CODED IN THE FOLLOWING FORM
  - IER=0 - IT WAS POSSIBLE TO REACH THE REQUIRED ACCURACY (NO ERROR).
  - IER=1 - IT WAS IMPOSSIBLE TO REACH THE REQUIRED ACCURACY BECAUSE OF ROUNDING ERRORS.
  - IER=2 - IT WAS IMPOSSIBLE TO CHECK ACCURACY BECAUSE NDIM IS LESS THAN 3, OR THE REQUIRED ACCURACY COULD NOT BE REACHED BY MEANS OF THE GIVEN TABLE. NDIM SHOULD BE INCREASED.
  - IER=3 - THE PROCEDURE DISCOVERED TWO ARGUMENT VALUES IN VECTOR ARG WHICH ARE IDENTICAL.

SUBROUTINES AND FUNCTION SUBPROGRAMS REQUIRED

None

METHOD

INTERPOLATION IS DONE BY MEANS OF AITKENS SCHEME OF LAGRANGE INTERPOLATION. ON RETURN Y CONTAINS AN INTERPOLATED FUNCTION VALUE AT POINT X, WHICH IS IN THE SENSE OF REMARK (3) OPTIMAL WITH RESPECT TO GIVEN TABLE. FOR REFERENCE, SEE

MUL12660  
MUL12670  
MUL12680  
MUL12690  
MUL12700  
MUL12710  
MUL12720  
MUL12730  
MUL12740  
MUL12750  
MUL12760  
MUL12770  
MUL12780  
MUL12790  
MUL12800  
MUL12810  
MUL12820  
MUL12830  
MUL12840  
MUL12850  
MUL12860  
MUL12870  
MUL12880  
MUL12890  
MUL12900  
MUL12910  
MUL12920  
MUL12930  
MUL12940  
MUL12950  
MUL12960  
MUL12970  
MUL12980  
MUL12990  
MUL13000  
MUL13010  
MUL13020  
MUL13030  
MUL13040  
MUL13050  
MUL13060  
MUL13070  
MUL13080  
MUL13090  
MUL13100  
MUL13110  
MUL13120  
MUL13130  
MUL13140  
MUL13150  
MUL13160  
MUL13170  
MUL13180  
MUL13190  
MUL13200

MUL13210  
 MUL13220  
 MUL13230  
 MUL13240  
 MUL13250  
 MUL13260  
 MUL13270  
 MUL13280  
 MUL13290  
 MUL13300  
 MUL13310  
 MUL13320  
 MUL13330  
 MUL13340  
 MUL13350  
 MUL13360  
 MUL13370  
 MUL13380  
 MUL13390  
 MUL13400  
 MUL13410  
 MUL13420  
 MUL13430  
 MUL13440  
 MUL13450  
 MUL13460  
 MUL13470  
 MUL13480  
 MUL13490  
 MUL13500  
 MUL13510  
 MUL13520  
 MUL13530  
 MUL13540  
 MUL13550  
 MUL13560  
 MUL13570  
 MUL13580  
 MUL13590  
 MUL13600  
 MUL13610  
 MUL13620  
 MUL13630  
 MUL13640  
 MUL13650  
 MUL13660  
 MUL13670  
 MUL13680  
 MUL13690  
 MUL13700  
 MUL13710  
 MUL13720  
 MUL13730  
 MUL13740  
 MUL13750

.....  
 SUBROUTINE AUL(X,ARG,VAL,Y,NDIM,EPS,ITER)

    DIMENSION ARG(NDIM),VAL(NDIM)

    ITER=2

    DELTA=1.

    IF(ITER-1)9,7,1

    START OF AITKEN-LOOP

    DO 6 J=2,NDIM

        DELTA1=DELTA

        ITERD=J-1

        DO 2 I=1,ITERD

            H=ARG(I)-ARG(J)

            IF(H)3,10,2

2            VAL(I)=(VAL(I)\*(X-ARG(J))-VAL(J)\*(X-ARG(I)))/H

            DELTA2=ABS(VAL(J)-VAL(ITERD))

            IF(J-2)4,4,3

3            IF(DELTA2-DELTA1)10,10,4

4            IF(J-5)7,5,5

5            IF(DELTA2-DELTA1)6,11,11

6            CONTINUE

        END OF AITKEN-LOOP

7            J=ITERD

8            Y=VAL(J)

9            RETURN

    THERE IS SUFFICIENT ACCURACY WITH ITERD-1 ITERATION STEPS

10           ITER=0

           GOTO 9

    TEST VALUE DELTA2 STARTS OSCILLATING

11           ITER=1

12           J=ITERD

           GOTO 9

    THERE ARE TWO IDENTICAL ARGUMENT VALUES IN VECTOR ARG

13           ITER=3

           GOTO 10

           END

    SUBROUTINE MATRIX(M,C,D,PI,PP,PR,PP1,BI1,BR2,BI2,LKL)

    PI SETS P(I,J) MATRIX. EACH ELEMENT OF P1 REPRESENTS THE RATE OF

CHANGE OF THE ELEMENTS OF THE DYNAMIC MATRIX WITH RESPECT TO A UNIFORM

AREAL STRAIN IN THE TANGENT PLANE. P2 REPRESENTS THE RATE OF CHANGE OF

THE ELEMENTS OF THE DYNAMIC MATRIX WITH RESPECT TO A UNIFORM EXTENSION

ALONG THE Z-AXIS.

PP1(I,J) IS THE REAL PART AND P1(I,J) IS THE IMAGINARY PART OF B1;

PP2(I,J) IS THE REAL PART AND P2(I,J) IS THE IMAGINARY PART OF B2

```

COMMON /MAPPO1/ TI,TR,K1,KP,P
DIMENSION BR1(6,6),BR2(6,6),PI1(6,6),PI2(6,6)
REAL BR1,A,K1,KP,MU2
MU=C/D
IF(1KL.GE.4)GO TO 9999
LENNARD-JONES MODEL
MU2= MU*MU
G= 1./D**3 + 0.25*MU2
ETA1= -1./12.*M*(TI-K1)
ETA2= -1./12.*M*(TR-KP)
PI= 3.1415927
B2 MATRIX ELEMENTS
BR2(1,1)= MU*MU * ETA2 /G (3.- (1+6.)/(2.*G))
BR2(2,1)= 0.0
BR2(3,1)= 0.0
BR2(5,2)= ETA2 * COS(PI*Q3) * MU*MU / G*(-COS(2.*PI/3.*(Q2-2.*
*Q1))+((P+6.)/4.*G)- 1.)*(COS(2.*PI/3.*(Q1+Q2))+ COS(2.*PI/3.*
*(Q1-2.*Q2)))
BR2(5,1)= ETA2 * (P+6.)* COS(PI*Q3)/ (4.* SQRT(3.))*MU*MU/G/G*
*(COS(2.*PI/3.*(Q1-2.*Q2))- COS(2.*PI/3.*(Q1+Q2)))
BR2(6,1)= ETA2/2.*SIN(PI*Q3)*MU/G/SQRT(3.)*(MU*MU*(P+6.)
*/2./G-2.)*(SIN(2.*PI/3.*(Q1-2.*Q2))-2.*SIN(2.*PI/3.*(Q2-2.*Q1))+
*SIN(2.*PI/3.*(Q1 + Q2)))
BR2(2,2)= ETA2 * MU*MU/G*(3.- (P/2. + 3.)/G)
BR2(3,2)= 0.0
BR2(4,2)= BR2(5,1)
BR2(4,1)= ETA2 * MU*MU/G* COS(PI*Q3)*((-1.+ (P+6.)/(12.*G))*
*(COS(2.*PI/3.*(Q1-2.*Q2))+COS(2.*PI/3.*(Q1+Q2)))+ (-1. + (P+ 6.)
*/(3.*G)) - COS(2.*PI/3.*(Q2 -2.*Q1))
BR2(6,2)=ETA2* SIN(PI*Q3)*MU/(G*2.)*(MU*ML*(P+6.)/(2.*G)-
*2.)*(-SIN(2.*PI/3.*(Q1-2.*Q2))+ SIN(2.*PI/3.*(Q1+Q2)))
BR2(3,3)= - ETA2 *MU*MU/G* (-9.+3.*(P+6.)/4.*MU*MU/G)
BR2(4,3)= BR2(6,1)
BR2(5,3)= BR2(6,2)
BR2(6,3)=ETA2*MU*ML/G* COS(PI*Q3)* ((P+6.)*MU*MU/(4.*G)-3.)*
*(COS(2.*PI/3.*(Q1+Q2))+ COS(2.*PI/3.*(Q2-2.*Q1))+COS(2.*PI/3.*
*(Q1-2.*Q2)))
BR2(4,4)= BR2(1,1)
BR2(5,4)= BR2(2,1)
BR2(6,4)= BR2(3,1)
BR2(5,5)= BR2(2,2)
BR2(6,5)= BR2(3,2)
BR2(6,6)= BR2(3,3)
DO 15 I=1,6
DO 15 J=1,6
BR2(I,J)=BR2(J,I)
CONTINUE

DO 16 I=1,2
DO 16 J=1,4
BR2(I,J)= 0.0
CONTINUE

BR2(2,5)= ETA2*COS(PI*Q3)*MU*MU/G*(-SIN(2.*PI/3.*(Q2-2.*Q1))+

```

MUL13760  
MUL13770  
MUL13780  
MUL13790  
MUL13800  
MUL13810  
MUL13820  
MUL13830  
MUL13840  
MUL13850  
MUL13860  
MUL13870  
MUL13880  
MUL13890  
MUL13900  
MUL13910  
MUL13920  
MUL13930  
MUL13940  
MUL13950  
MUL13960  
MUL13970  
MUL13980  
MUL13990  
MUL14000  
MUL14010  
MUL14020  
MUL14030  
MUL14040  
MUL14050  
MUL14060  
MUL14070  
MUL14080  
MUL14090  
MUL14100  
MUL14110  
MUL14120  
MUL14130  
MUL14140  
MUL14150  
MUL14160  
MUL14170  
MUL14180  
MUL14190  
MUL14200  
MUL14210  
MUL14220  
MUL14230  
MUL14240  
MUL14250  
MUL14260  
MUL14270  
MUL14280  
MUL14290  
MUL14300

```

*(P+6.)/(6.*G)-1.)*(SIN(2.*PI/3.*(Q1+Q2))+SIN(2.*PI/3.*
*(Q1-2.*Q2)))
  BI2(1,5)=TA2*(P+6.)*COS(PI*Q3)*MU*MU/G/G/4./SQRT(3.)*127
*(SIN(2.*PI/3.*(Q1-2.*Q2))-SIN(2.*PI/3.*(Q1+Q2)))
  BI2(2,4)=-TA2/2.*SIN(PI*Q3)*MU/G*(MU*MU*(P+6.)/(2.*G)-2.)*
*(COS(2.*PI/3.*(Q1-2.*Q2))-COS(2.*PI/3.*(Q1+Q2)))
  BI2(2,5)=BI2(1,5)
  BI2(1,4)=-TA2*MU*MU*2.*COS(PI*Q3)/G*((-0.5+(P+6.)/(6.*G))*
*(SIN(2.*PI/3.*(Q2-2.*Q1)))+(-0.5+(P+6.)/(24.*G))*(SIN(2.*PI/3.*
*(Q1+Q2))+SIN(2.*PI/3.*(Q1-2.*Q2))))
  BI2(1,7)=-TA2*SIN(PI*Q3)*MU/G*SQRT(2.)*((P+6.)*MU*MU/(2.*G)-
*2.)*(-COS(2.*PI/3.*(Q2-2.*Q1))+0.5*COS(2.*PI/3.*(Q1-2.*Q2))+
*0.5*COS(2.*PI/3.*(Q1+Q2)))
  BI2(2,4)=BI2(1,6)
  BI2(3,5)=BI2(2,6)
  BI2(3,6)=-TA2*MU*MU/G*COS(PI*Q3)*((P+6.)*MU*MU/(4.*G)-3.)*
*(SIN(2.*PI/3.*(Q1+Q2))+SIN(2.*PI/3.*(Q2-2.*Q1))+SIN(2.*PI/3.*
*(Q1-2.*Q2)))
  DO 17 I=4,6
  DO 17 J=4,6
  BI2(I,J)=0.0
17 CONTINUE
C
  DO 19 I=1,3
  DO 19 J=4,6
  BI2(J,I)=-BI2(I,J)
19 CONTINUE
C
C III MATRIX ELEMENTS
151 BI1(2,5)=-TA2*2./(3.*G)*COS(PI*Q3)*(-COS(2.*PI/3.*(Q2-2.*Q1))+
*(P+6.)/(6.*G)-5./2.)*(COS(2.*PI/3.*(Q1+Q2))+COS(2.*PI/3.*
*(Q1-2.*Q2)))
  BI1(5,2)=-TA2*2./(3.*G)*COS(PI*Q3)*(-SIN(2.*PI/3.*(Q2-2.*Q1))+
*(P+6.)/(6.*G)-5./2.)*(SIN(2.*PI/3.*(Q1+Q2))+SIN(2.*PI/3.*
*(Q1-2.*Q2)))
163 BI1(1,5)=-TA2*COS(PI*Q3)/(2.*G*SQRT(3.))*((P+6.)/(3.*G)-2.)*
*(COS(2.*PI*(Q1+Q2)/3.)-COS(2.*PI*(Q1-2.*Q2)/3.))
  BI1(5,1)=-TA2*COS(PI*Q3)/(2.*G*SQRT(3.))*((P+6.)/(3.*G)-2.)*
*(SIN(2.*PI*(Q1+Q2)/2.)-SIN(2.*PI*(Q1-2.*Q2)/3.))
  BI1(2,7)=-TA2*MU*SIN(PI*Q3)/(2.*G)*((P+6.)/(3.*G)-1.)*(-SIN(2.*
*PI*(Q1+Q2)/3.)+SIN(2.*PI*(Q1-2.*Q2)/3.))
  BI1(7,2)=-TA2*4U*SIN(PI*Q3)/(2.*G)*((P+6.)/(3.*G)-1.)*(-COS(2.*
*PI*(Q1+Q2)/3.)+COS(2.*PI*(Q1-2.*Q2)/3.))
  BI1(1,4)=-TA2*COS(PI*Q3)/(6.*G)*((-3.+(P+6.)/(6.*G))*(COS(2.*
*PI/3.*(Q1-2.*Q2))+COS(2.*PI*(Q1+Q2)/2.))+COS(2.*PI*(Q2-2.*Q1)
/3.)*(-0.5+2.*(P+6.)/(3.*G)))
  BI1(4,1)=-TA2*COS(PI*Q3)/(6.*G)*((-3.+(P+6.)/(6.*G))*(SIN(2.*
*PI/3.*(Q1-2.*Q2))+SIN(2.*PI*(Q1+Q2)/2.))+SIN(2.*PI*(Q2-2.*Q1)
/2.)*(-0.5+2.*(P+6.)/(3.*G)))
  BI1(7,7)=-TA2*2.*COS(PI*Q3)/(3.*G)*(-1.+(P+6.)*MU*MU/(4.*G))*
*(COS(2.*PI*(Q1+Q2)/3.)+COS(2.*PI*(Q1-2.*Q2)/3.))+COS(2.*PI*
*(Q2-2.*Q1)/3.)
  BI1(4,7)=-TA2*2.*COS(PI*Q3)/(3.*G)*(-1.+(P+6.)*MU*MU/(4.*G))*
*(SIN(2.*PI*(Q1+Q2)/3.)+SIN(2.*PI*(Q1-2.*Q2)/3.))+SIN(2.*PI*
*(Q2-2.*Q1)/3.)

```

```

MUL14310
MUL14320
MUL14330
MUL14340
MUL14350
MUL14360
MUL14370
MUL14380
MUL14390
MUL14400
MUL14410
MUL14420
MUL14430
MUL14440
MUL14450
MUL14460
MUL14470
MUL14480
MUL14490
MUL14500
MUL14510
MUL14520
MUL14530
MUL14540
MUL14550
MUL14560
MUL14570
MUL14580
MUL14590
MUL14600
MUL14610
MUL14620
MUL14630
MUL14640
MUL14650
MUL14660
MUL14670
MUL14680
MUL14690
MUL14700
MUL14710
MUL14720
MUL14730
MUL14740
MUL14750
MUL14760
MUL14770
MUL14780
MUL14790
MUL14800
MUL14810
MUL14820
MUL14830
MUL14840
MUL14850

```

```

      PP1(1,1) = F1A2*SI*(PI*Q1)*MU/(G*P.*SORT(3.))*((P+6)/(3.*G)-1.) * MUL14860
      *(-2.*COS(2.*PI*(C2-2.*Q1)/3.))+SI*(2.*PI*(Q1+Q2)/3.)+ SIN(2.*PI* MUL14870
      *(Q1-2.*Q2)/3.) 1.28 MUL14880
      PP1(2,1) = F1A2*SI*(PI*Q3)*MU/(C*2.* SORT(3.))*((P+6.)/(3.*G) -1.)* MUL14890
      *(-2.*COS(2.*PI*(C2-2.*Q1)/3.) + COS(2.*PI*(Q1+Q2)/3.))+ COS(2.*PI* MUL14900
      *(Q1-2.*Q2)/3.) MUL14910
      RP1(2,3) = 0.0 MUL14920
      BI1(3,2) = 0.0 MUL14930
      RP1(1,3) = 0.0 MUL14940
      BI1(3,1) = 0.0 MUL14950
      RP1(1,2) = F1A1*(1+4.)*SORT(3.)/2.* (COS(2.*PI*(C1-Q2))-COS(2.* MUL14960
      *PI*Q1)) MUL14970
      BI1(2,1) = 0.0 MUL14980
      RP1(3,2) = -2.*ETA1*(COS(2.*PI*Q1) + COS(2.*PI*(C2-Q1)) + COS( MUL14990
      *2.*PI*Q2)) + 6.*ETA1 + ETA2/G*(2. - MU*MU*(P+6.)/(2.*G)) MUL15000
      BI1(2,3) = 0.0 MUL15010
      RP1(1,1) = F1A1*((2.*P/2.+4.)*(COS(2.*PI*(C1-Q2)) + COS(2.*PI*Q1))- MUL15020
      *2.*COS(2.*PI*Q2) - 6. - 3.*P) + F1A2/G*(4.-(P+6.)/(3.*G)) MUL15030
      BI1(2,2) = 0.0 MUL15040
      RP1(2,2) = F1A1*(P/2.*(COS(2.*PI*Q1) + COS(2.*PI*(Q1-Q2))) + (2.*F MUL15050
      *+6.)*COS(2.*PI*Q2) - 2.*P-6.) + F1A2/G*(4.-(P+6.)/(3.*G)) MUL15060
      BI1(1,1) = 0.0 MUL15070
      BI1(4,2) = BI1(5,1) MUL15080
      BI1(4,3) = BI1(6,1) MUL15090
      BI1(5,3) = BI1(6,2) MUL15100
      DC 9999 I=4,5 MUL15110
      DC 9999 J=4,6 MUL15120
      BI1(1,1) = 0.0 MUL15130
      MUL15140
      MUL15150
      DC 19 I=1,3 MUL15160
      DC 19 J=4,6 MUL15170
      BI1(1,J) = -BI1(J,I) MUL15180
      CONTINUE MUL15190
      RP1(2,4) = RP1(1,5) MUL15200
      RP1(3,4) = RP1(1,6) MUL15210
      RP1(3,5) = RP1(2,6) MUL15220
      RP1(4,5) = RP1(1,2) MUL15230
      RP1(5,4) = RP1(2,3) MUL15240
      RP1(4,6) = RP1(1,3) MUL15250
      RP1(4,5) = RP1(1,1) MUL15260
      RP1(5,5) = -1(2,2) MUL15270
      RP1(6,6) = RP1(3,3) MUL15280
      DC 399 J=1,6 MUL15290
      DC 49 I=1,6 MUL15300
      RP1(1,I) = RP1(J,I) MUL15310
      CONTINUE MUL15320
      DC 155 I=1,3 MUL15330
      DC 155 J=1,3 MUL15340
      BI1(1,J) = 0. MUL15350
      GO TO 299 MUL15360
      IF (EKL,10.0) GO TO 9723 MUL15370
      EXPERIMENTAL POTENTIAL MODEL MUL15380
      GO TO 239 MUL15390
      CONTINUE MUL15400

```

CONTINUE

RETURN

END

129

MUL15410

MUL15420

MUL15430

MUL15440

MUL15450

MUL15460

MUL15470

MUL15480

MUL15490

MUL15500

MUL15510

MUL15520

MUL15530

MUL15540

MUL15550

MUL15560

MUL15570

MUL15580

MUL15590

MUL15600

MUL15610

MUL15620

MUL15630

MUL15640

MUL15650

MUL15660

MUL15670

MUL15680

MUL15690

MUL15700

MUL15710

MUL15720

MUL15730

MUL15740

MUL15750

MUL15760

MUL15770

MUL15780

MUL15790

MUL15800

MUL15810

MUL15820

MUL15830

MUL15840

MUL15850

MUL15860

MUL15870

MUL15880

MUL15890

MUL15900

MUL15910

MUL15920

MUL15930

MUL15940

MUL15950

SUBROUTINE HIGHT(MOM2,MOM4,MOM6,WTTOT,DMOM21,DMOM22,DMOM41,  
DMOM42,DMOM61,DMOM62,OUT,GAMMA1,GAMMA2)

THIS SUBROUTINE CALCULATES AND WRITES THE HIGH TEMPERATURE LIMITS  
OF THE GOMBERSEN PARAMETERS, WITH THE MOMENTA CALCULATED USING THE

ROOT-SAMPLING METHOD

DATA INPUT

ALL PARAMETERS NEEDED ARE INTERNAL AND THEY ARE CALCULATED BY  
SUBROUTINE G4

REAL MOM2,MOM4,MOM6

DIMENSION VAL1(6),VAL2(6),APG(6)

MOM2=MOM2/WTTOT

MOM4=MOM4/WTTOT

MOM6=MOM6/WTTOT

GAMMA21=DMOM21/(WTTOT\*MOM2)

GAMMA22=DMOM22/(WTTOT\*MOM2)

GAMMA41=DMOM41/(WTTOT\*MOM4)

GAMMA42=DMOM42/(WTTOT\*MOM4)

GAMMA61=DMOM61/(WTTOT\*MOM6)

GAMMA62=DMOM62/(WTTOT\*MOM6)

Y=0.

APG(1)=-2.

APG(2)=2.

APG(3)=4.

APG(4)=6.

NDIM=15

XI=0.

XU=1.

EPS=0.001

VAL1(1)=GAMMA1

VAL2(1)=GAMMA2

VAL1(2)=GAMMA21

VAL2(2)=GAMMA22

VAL1(3)=GAMMA41

VAL2(3)=GAMMA42

VAL1(4)=GAMMA61

VAL2(4)=GAMMA62

WRITE(6,54)OUT,MOM2,OUT,OUT,MOM4,OUT,OUT,MOM6,OUT,OUT,OUT

CALL G4(X,APG,VAL1,7,NDIM,EPS,IER)

CALL G4(X,APG,VAL2,7,NDIM,EPS,IER)

WRITE(6,57)OUT,OUT,OUT,OUT,OUT,7,72,OUT,OUT,OUT

FORMAT(A1,14X,'GAMMA HIGH TEMPERATURE LIMITS',15X,A1,/,A1,57X,A1,/,MUL15870

A1,7X,'GAMMA(1)=',F10.6,5X,'GAMMA(2)=',F10.6,7X,A1,/,A1,57X,A1) MUL15880

FORMAT(A1,1X,'REL. ORDER MOMENTUM:',F14.6,15X,A1,/,A1,9X,'4TH. GRDERMUL15890

MOMENTUM:',F14.6,15X,A1,/,A1,9X,'5TH. ORDER MOMENTUM:',F14.6,15X,A1/MUL15900

A1,57X,A1)

RETURN

END

CMRFB

PURPOSE

MULTIPLY TWO GENERAL MATRICES TO FORM A RESULTANT GENERAL MATRIX

130

MUL15960  
MUL15970  
MUL15980  
MUL15990  
MUL16000  
MUL16010  
MUL16020  
MUL16030  
MUL16040  
MUL16050  
MUL16060  
MUL16070  
MUL16080  
MUL16090  
MUL16100  
MUL16110  
MUL16120  
MUL16130  
MUL16140  
MUL16150  
MUL16160  
MUL16170  
MUL16180  
MUL16190  
MUL16200  
MUL16210  
MUL16220  
MUL16230  
MUL16240  
MUL16250  
MUL16260  
MUL16270  
MUL16280  
MUL16290  
MUL16300  
MUL16310  
MUL16320  
MUL16330  
MUL16340  
MUL16350  
MUL16360  
MUL16370  
MUL16380  
MUL16390  
MUL16400  
MUL16410  
MUL16420  
MUL16430  
MUL16440  
MUL16450  
MUL16460  
MUL16470  
MUL16480  
MUL16490  
MUL16500

USAGE

CALL GMPRO(A,R,P,N,M,L)

DESCRIPTION OF PARAMETERS

- A - NAME OF FIRST INPUT MATRIX
- B - NAME OF SECOND INPUT MATRIX
- P - NAME OF OUTPUT MATRIX
- M - NUMBER OF ROWS IN A
- N - NUMBER OF COLUMNS IN A AND ROWS IN B
- L - NUMBER OF COLUMNS IN B

REMARKS

ALL MATRICES MUST BE STORED AS GENERAL MATRICES  
 MATRIX P CANNOT BE IN THE SAME LOCATION AS MATRIX A  
 MATRIX B CANNOT BE IN THE SAME LOCATION AS MATRIX B  
 NUMBER OF COLUMNS OF MATRIX A MUST BE EQUAL TO NUMBER OF ROWS  
 OF MATRIX B

SUBROUTINES AND FUNCTION SUBPROGRAMS REQUIRED

NONE

METHOD

THE M BY L MATRIX P IS PREMULTIPLIED BY THE N BY M MATRIX A  
 AND THE RESULT IS STORED IN THE N BY L MATRIX R.

.....

```

SUBROUTINE GMPRO(A,R,P,N,M,L)
DIMENSION A(N,M),P(M,L),R(N,L)
DO 10 K=1,L
DO 10 J=1,N
P(J,K)=0.
DO 10 I=1,M
10 P(J,K)=P(J,K)+A(J,I)*R(I,K)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SETVAL(O1,O2,O3,M,C,D,AR,AI,N,LKL)
SETS THE LOWER PART OF AR(N,N), AND AI(N,N)
TO BE USED BY ROUTINE F02AXF
COMMON /VAPPOT/ TI,TP,KI,KB,P
DIMENSION AR(6,6),AI(6,6)
REAL O1,O2,O3,KI,KB
MU=C/O
PI=3.1415923
XC1= O.*PI*O1
XC2= O.*PI*(O2-O1)
XC3= O.*PI*O2
XC4=O.*PI/3.*(O1+O2)
XC5=PI/O3

```



```

IF (K1) PAUSE, 5555, 0077
CONTINUE
VARIABLE POTENTIAL MODEL
GG= 1./R. + 0.25 *(C*C/D/D)
ETA1=-1./(2.*M)*(TI-K1)
ETA2=-1./(2.*M)*(TP-KP)
FY11=- 4.*(ETA1 + TI/M + TP/M + ETA2/(3.*GG))-
*(2.*TI/M + ETA1)*(COS(XQ1) + (OS(XQ2-XQ1))-
*(2.*TI/M + 4.*ETA1)* COS(XQ2)
FX11=- 4.*(ETA1 + TI/M + TP/M + ETA2/(3.*GG))-
*(2.*TI/M + 3.*ETA1)*(COS(XQ2-XQ1) + COS(XQ1))-
*2.*TI/M*COS(XQ2)
FZ11=- 4.*(TI/M + TP/M + ETA2 *MU*MU/(2.*GG))-
*2.*TI/M*(COS(XQ2-XQ1)+COS(XQ2) + (OS(XQ1))
FXZ11=0.0
FYZ11=0.0
FX11=-ETA1*SQRT(3.)* (COS(XQ2-XQ1)-COS(XQ1))
FY11=- 2.*COS(XQ2)/M*( (-TP-M*ETA2/(2.*GG))*
*(COS(XQ1) + COS((XQ12+XQ2)/3.)) -
+TP*COS((XQ12-XQ1)/3.))
YY11=- 2.*COS(XQ2)/M*( (-TP - *ETA2/(2.*GG))*
*( -SIN(XQ1) - SIN((XQ12+XQ2)/3.)) -
+TP*SIN((XQ12-XQ1)/3.))
ZX11=- 2.*COS(XQ2)/M*( (-TP - ETA2*/(6.*GG))*
*(COS(XQ1) + COS((XQ12+XQ2)/3.)) -
*(TP+2.*ETA2*/(2.*GG))*COS((XQ12-XQ1)/3.))
YX11=- 2.*COS(XQ2)/M*( (TP+ETA2*/(6.*GG))*
*( -SIN(XQ1)-SIN((XQ12+XQ2)/3.)) + (TP +2.*ETA2*/M/
*(GG*3.))*SIN((XQ12-XQ1)/3.))
FZ11=- 2.*COS(XQ2)/M*( (-TP-M*MU*MU*ETA2/(2.*GG))*
*(COS((XQ12+XQ2)/3.) +COS(XQ1)+COS((XQ12-XQ1)/3.))
YZ11=- 2.*COS(XQ2)/M*(TP +MU*MU*M*ETA2/(2.*GG))*
*( -SIN((XQ12+XQ2)/3.) + SIN(XQ1) + SIN((-XQ1+XQ12)/3.))
FX11=-ETA2/GG/SQRT(3.)*COS(XQ3)* (-COS(XQ21)+
*COS((XQ12+XQ2)/3.))
YX11=-ETA2/GG/SQRT(3.)/GG*(SIN((XQ2+XQ12)/3.)+
*SIN(XQ21))
FYZ11=-M*ETA2*SIN(XQ2)/ (3*(SIN((XQ2+XQ12)/3.)+
*SIN(XQ21))
IF (ABS(F1) - SIGN(A, YZ11)
YZ11=-M*ETA2*SIN(XQ3)/GG*(COS((XQ12+XQ2)/3.)-
*COS(XQ21))
FXZ11=-ETA2*GG*SIN(XQ3)/(GG*SQRT(3.))*
*(-2.*SIN((-XQ1+XQ12)/3.)+SIN(XQ21)-
*SIN((XQ12+XQ2)/3.))
YXZ11=-SIN(XQ3)*ETA2*MU/GG/SQRT(3.)*(COS(XQ21)+
*COS((XQ12+XQ2)/3.)-2.*COS((XQ12-XQ1)/3.))
PUT ZER= THE UPPER PART
DO 20 J=1,1
NN=I+1
DO 20 J=NN,1
AI(I,J)=0.0
AR(I,J)=0.0
CONTINUE
SET THE REAL PART OF THE COMPLEX PERMITTAN
MUL 16510
MUL 16520
MUL 16530
MUL 16540
MUL 16550
MUL 16560
MUL 16570
MUL 16580
MUL 16590
MUL 16600
MUL 16610
MUL 16620
MUL 16630
MUL 16640
MUL 16650
MUL 16660
MUL 16670
MUL 16680
MUL 16690
MUL 16700
MUL 16710
MUL 16720
MUL 16730
MUL 16740
MUL 16750
MUL 16760
MUL 16770
MUL 16780
MUL 16790
MUL 16800
MUL 16810
MUL 16820
MUL 16830
MUL 16840
MUL 16850
MUL 16860
MUL 16870
MUL 16880
MUL 16890
MUL 16900
MUL 16910
MUL 16920
MUL 16930
MUL 16940
MUL 16950
MUL 16960
MUL 16970
MUL 16980
MUL 16990
MUL 17000
MUL 17010
MUL 17020
MUL 17030
MUL 17040
MUL 17050

```

MATRIX FOR LOWER TRIANGLE OF A(N,N)

FOR ROUTINE F02AX1

10

AP(1,1)=FXY11  
AP(2,2)=FYY11  
AP(3,3)=FZ11  
AP(4,4)=FXX11  
AP(5,5)=FYY11  
AP(6,6)=FZ11  
AP(2,1)=FXY11  
AP(3,1)=FY11  
AP(5,1)=FXY12  
AP(6,1)=FZ12  
AP(3,2)=FY11  
AP(4,2)=FXY12  
AP(6,2)=FY12  
AP(4,3)=FY12  
AP(5,3)=FY12  
AP(5,4)=FYY11  
AP(6,4)=FZ11  
AP(6,5)=FY11  
AP(4,1)=FXY12  
AP(5,2)=FYY12  
AP(6,3)=FZ12

SET THE IMAGINARY PARTS OF THE COMPLEX  
HERMITIAN MATRIX ON THE LOWER TRIANGLE  
OF A(N,N)

AI(1,1)=0.0  
AI(2,1)=0.0  
AI(2,2)=0.0  
AI(3,2)=0.0  
AI(3,3)=0.0  
AI(4,4)=0.0  
AI(5,4)=0.0  
AI(6,4)=0.0  
AI(5,5)=0.0  
AI(6,5)=0.0  
AI(6,6)=0.0  
AI(4,1)=-YXY12  
AI(5,1)=-YXY12  
AI(6,1)=-YYZ12  
AI(5,2)=-YY12  
AI(6,2)=-YY12  
AI(4,3)=-YXZ12  
AI(3,1)=0.0  
AI(4,2)=-YXY12  
AI(5,3)=-YYZ12  
AI(6,3)=-YZ12

GO TO 4455

CONTINUE

MODEL WITH EXPONENTIAL POTENTIAL

GO TO 4455

677

CONTINUE

THE THIRD POTENTIAL MODEL

CONTINUE

RETURN

MUL17060  
MUL17070  
MUL17080  
MUL17090  
MUL17100  
MUL17110  
MUL17120  
MUL17130  
MUL17140  
MUL17150  
MUL17160  
MUL17170  
MUL17180  
MUL17190  
MUL17200  
MUL17210  
MUL17220  
MUL17230  
MUL17240  
MUL17250  
MUL17260  
MUL17270  
MUL17280  
MUL17290  
MUL17300  
MUL17310  
MUL17320  
MUL17330  
MUL17340  
MUL17350  
MUL17360  
MUL17370  
MUL17380  
MUL17390  
MUL17400  
MUL17410  
MUL17420  
MUL17430  
MUL17440  
MUL17450  
MUL17460  
MUL17470  
MUL17480  
MUL17490  
MUL17500  
MUL17510  
MUL17520  
MUL17530  
MUL17540  
MUL17550  
MUL17560  
MUL17570  
MUL17580  
MUL17590  
MUL17600

END

SUBROUTINE DEBYET CALCULATES THE CUTOFF FREQUENCY FOR THE DEBYE MODEL OF THE SPECIFIC HEAT. IT IS USED BY MULTMA PROGRAM.

133

SUBROUTINE DEBYET(PHO,V,C11,C12,C13,C22,C44,CUTOFF)

EXTERNAL TEE

P= C11/C44

S= C22/C44

T=C13/SQRT(C11\*C22)

Q= (C11-C12)/(2.\*C44)

R= (P-1.)\*(S-1.) + (S-R) - (T\*SQRT(P\*S) + 1.)\*2

DUMMY IS A DUMMY VARIABLE

DUMMY = 0.

V1=(PHO/C44)\*\*1.5/C

X1=0.

XU= 1.

NDIM= 15

FPS= 0.0001

CALL GATR(X1,XU,FPS,NDIM,EEI,P,S,T,Q,DUMMY,Y7,IER,AUX)

V2V3= (PHO/C44)\*\*1.5 \*Y7

V43= 2./ (V1 + V2V3)

CUTOFF= (6.\*PI\*PI)\*\*0.333\*(V43\*\*2./V)\*\*0.333

RETURN

END

FUNCTION FFF (X,R,S,I,W,DUMMY)

P= 1. + X + (S-2)\*X\*X

Q= R + X\*X + (S-P-1)\*X\*X\*X

YS11= (R + SQRT(P\*\*2 - 4.\*Q))

YS12= 1.5 \* (R - SQRT(P\*\*2 - 4.\*Q))

FFF= 1./X\*Y11\*\*1.5 + 1./ X\*Y12\*\*1.5

RETURN

END

MUL17610  
MUL17620  
MUL17630  
MUL17640  
MUL17650  
MUL17660  
MUL17670  
MUL17680  
MUL17690  
MUL17700  
MUL17710  
MUL17720  
MUL17730  
MUL17740  
MUL17750  
MUL17760  
MUL17770  
MUL17780  
MUL17790  
MUL17800  
MUL17810  
MUL17820  
MUL17830  
MUL17840  
MUL17850  
MUL17860  
MUL17870  
MUL17880  
MUL17890  
MUL17900  
MUL17910  
MUL17920  
MUL17930

1	CADMIUM	1.827	1.	1.	134
1	1 20 16	1			
-1					
1.250					
13.					
1.00	0.80	0.70	0.60		
0.50	0.3	0.2	0.1		
0.20	0.07	0.06	0.05		

1.8870 A D = 1.0000 A  
VARIABLE POTENTIAL MODEL

$$PHI(X) = -A/2^{2*2N} + A/2^{2*2N}$$
  
KI = 0.10000E+01 KP = 0.40000E+00 \*

KI: SECOND DERIVATIVE OF THE POTENTIAL FOR ATOMS  
WITHIN THE SAME COORD PLANE; KP: SECOND DERIVATIVE  
OF THE POTENTIAL FOR ATOMS IN ADJACENT COORD PLANES

ELASTIC PROPERTIES

2ND-ORDER ELASTIC CONSTANTS  
(1.E11) DYN/CM\*\*2)

C11= 0.141017E+01 C12= 0.452285E+00  
C13= 0.173085E+00 C44= 0.179085E+00  
C33= 0.951190E+00 C66= 0.459943E+00  
M + N = 13.00000

3rd-ORDER ELASTIC CONSTANTS  
(1.E11) DYN/CM\*\*2)

C111=-19.653022 C112=-0.642002 C113=-0.133547  
C333=-13.138947 C123=-0.649254 C155=-0.460912  
C144=-0.460912 C222=-24.014052 C344=-2.461801  
C133=-2.461801

LIMITING VALUES OF THE GRUNEISEN CONSTANTS AT T=>0K  
GAMMA(1)= 1.031 GAMMA(2)= 2.999

DERIVATIVES OF THE ELASTIC CONSTANTS  
WITH RESPECT TO THE PRESSURE

DC11/DP= 12.311 DC12/DP= 5.439 DC13/DP= 3.349  
DC33/DP= 2.686 DC34/DP= 1.139 DC44/DP= 1.430

ANDERSON-GRUNEISEN PARAMETER= 5.491

2ND-ORDER MOMENTUM: 0.279304E+01  
4TH-ORDER MOMENTUM: 0.102922E+02  
6TH-ORDER MOMENTUM: 0.467574E+02

GAMMA HIGH TEMPERATURE LIMIT

GAMMA(1)= 2.156212 GAMMA(2)= 2.102757

PROPERTIES TEMPERATURE DEPENDENT

GRUNEISEN PARAMETERS

TEMP./DYBYE TEMP. DEPENDENT PARALLEL TO THE Z-AXIS  
1.0000 2.0000 2.24190

0.0000	2.25466	2.26820	136
0.3000	2.23355	2.30324	
0.7000	1.99084	2.35106	
0.6000	1.93015	2.41756	
0.5000	1.94204	2.51294	
0.4000	1.71156	2.64809	
0.3000	1.52183	2.82999	
0.2000	1.27347	3.01146	
0.1000	1.10161	2.97879	
0.0900	1.09719	2.95596	
0.0800	1.09382	2.93076	
0.0700	1.09061	2.91504	
0.0600	1.08744	2.91134	
0.0500	1.08473	2.92189	

THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS  
IN K\* $\mu$ /KI UNITS  
(K IS THE BOLTZMANN CONSTANT,  $\mu$  THE MASS)

TEMP./DEBYE	TEMP. PERPEND. TO THE Z-AXIS	TEMP. PARALLEL TO THE Z-AXIS
1.000	0.2842E+01	0.28019E+01
0.900	0.2699E+01	0.27309E+01
0.800	0.2492E+01	0.26356E+01
0.700	0.2241E+01	0.25043E+01
0.600	0.1921E+01	0.23188E+01
0.500	0.1519E+01	0.20499E+01
0.400	0.1040E+01	0.16564E+01
0.300	+00	0.11020E+01
0.200	0.1613E+00	0.45253E+00
0.100	0.1462E-01	0.49255E-01
0.000	0.1020E-01	0.34495E-01

0.7012E-02

0.23326F-01

137

0.4551E-02

0.15127F-01

0.2770E-02

0.93020E-02

0.1534E-02

0.53055F-02

\* \* \* \* \*

\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*  
\*

## CAPITULO 5

### 5.1 Introducción

En este capítulo se analizará el modelo detallado en capítulos anteriores, calculándose los parámetros de Grüneisen en función de la temperatura, las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión, el parámetro de Anderson-Grüneisen, el límite de los parámetros de Grüneisen para  $T \longrightarrow 0K$ , el límite de los parámetros de Grüneisen a altas temperaturas, los modos normales de vibración en algunas direcciones y sus relaciones respectivas al parámetro de Grüneisen.

Primeramente estudiaremos el modelo en sí analizando la variación de la anisotropía del mismo a través de sus constantes de fuerza  $k_1$  y  $k_2$  (derivada segunda del potencial con respecto a la separación entre átomos para vecinos en el mismo plano (0001) y en planos (0001) adyacentes respectivamente), a través de la geometría, esto es, la variación de la relación  $c/a$  respecto de la ideal (donde  $c$  es la longitud del eje  $z$  y  $a$  es la separación entre primeros vecinos en el mismo plano (0001)), o a través de la variación de la derivada tercera del potencial, que, para el modelo propuesto  $\phi(r) = -a/r^m + b/r^n$  es función de  $m+n$  (tomaremos  $m+n$  idéntica para ambos tipos de vecinos, ver sección 3.2.2). La anisotropía del modelo se estudiará principalmente a través de los parámetros de Grüneisen.



Seguidamente se calcularán estas propiedades, así también las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión y el parámetro de Anderson-Grüneisen para los casos concretos del Zinc, Magnesio y Cadmio.

Asimismo se compararán los resultados obtenidos con este modelo con los valores experimentales y con resultados obtenidos con otros modelos teóricos.

## 5.2 Variación de la anisotropía del modelo

Para el estudio de  $\gamma$  se ha hecho notar en el capítulo (sección 3.2.5) que a muy bajas temperaturas es necesario incrementar el número de puntos a integrar, todo en las cercanías del centro de la zona - donde  $\vec{q}$  tiende a 0, siendo  $\vec{q}$  el vector de onda- ya que esos los modos normales que más contribuyen a la capacidad calorífica a esas temperaturas.

Como ya se ha explicado en la sección 3.2.5., hemos dividido la zona de integración en dos partes: una exterior y otra interior. A esta última le hemos dado una densidad mayor de puntos que a la primera. Asimismo hemos ensayado una subdivisión similar de la zona interior y realizado los cálculos, pero no se observan diferencias en los valores de  $\gamma$  obtenidos respecto de la primera subdivisión.

Se efectuaron los cálculos de  $\gamma(T)$  hasta temperaturas de  $0,04 \theta_D$  (por ejemplo, para Zn  $\theta_D =$

320K, por lo que el cálculo, en este caso llega aproximadamente hasta 18 K). Para realizar los cálculos para temperaturas inferiores a ésta, se requiere declarar las variables en el programa con doble precisión, que hace que ocupen el doble de memoria y los cálculos son mucho más lentos.

Se realizó un cálculo independiente del valor límite de  $\delta$  a  $T \rightarrow 0K$ , según el método explicado en la sección 3.2.9 que no presenta los problemas de integración antes mencionados, chequeándose con estos valores de  $\delta_{\parallel,0K}$  y  $\delta_{\perp,0K}$  los valores extrapolados de  $\delta(T)$ .

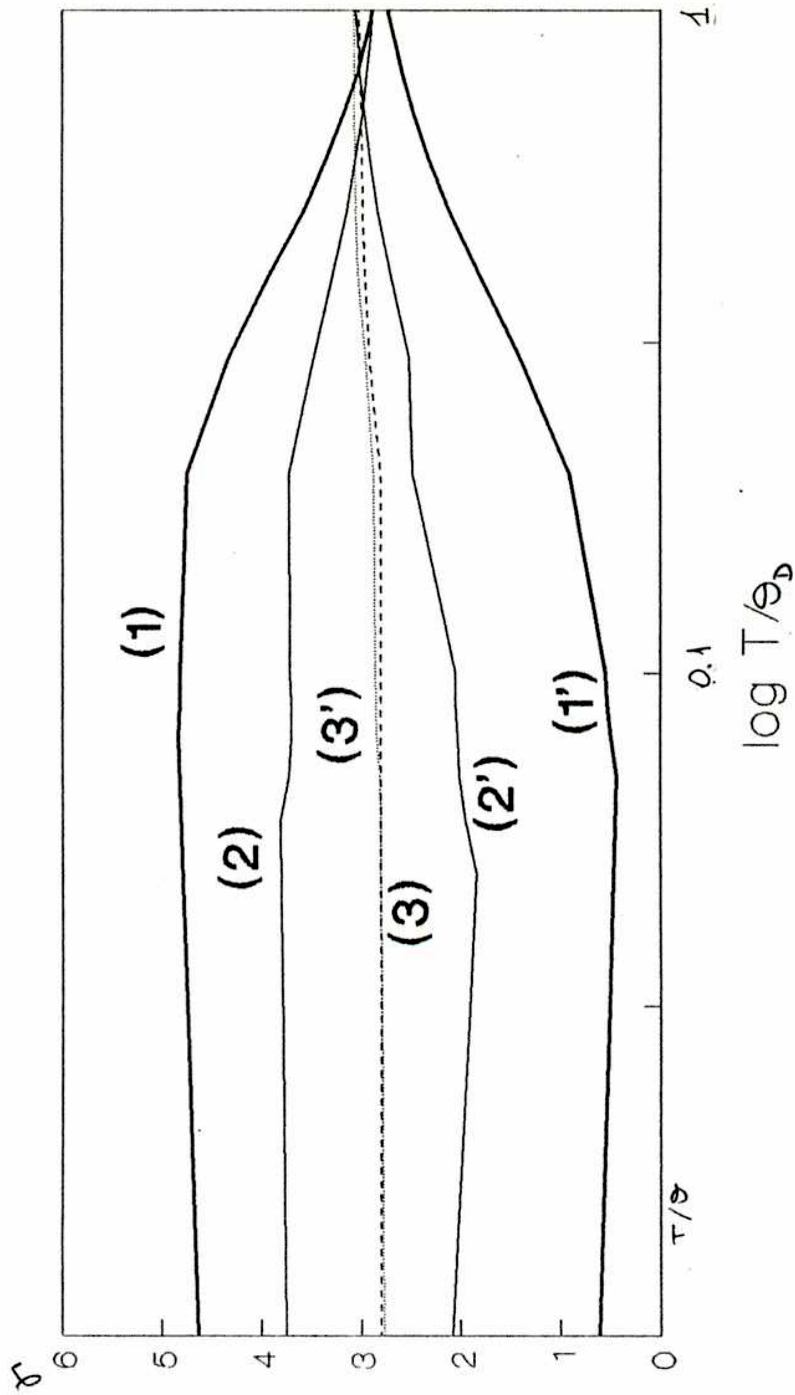
### 5.2.1 Variación de la relación entre las constantes de fuerza

En esta sección consideraremos el efecto de la variación de la relación entre las constantes de fuerza  $k_b/k_1$  (ver sección 3.2.2), reteniendo la estructura ideal  $c/a = \sqrt{3}$ . En las figuras 5.1 y 5.2 se muestran las curvas de  $\delta$  vs  $\ln T/\Theta_D$  en los casos:  $k_b/k_1=0.25$  y  $0.5$  (figura 5.1) y  $k_b/k_1=3$  y  $2$  (figura 5.2), usando el potencial de Lennard-Jones 6-12 (se nuestro modelo  $m+n=18$ ). En línea punteada se tiene la curva  $k_b=k_1$ , a los efectos de la comparación.

i)  $k_b < k_1$  (estructura de planos) Cuando  $k_b/k_1 \rightarrow 0$ , los planos perpendiculares al eje de simetría están progresivamente menos unidos unos a otros hasta que, en el límite, están desunidos y la estructura es inestable.

# Figura 5.1

## Cristal ideal

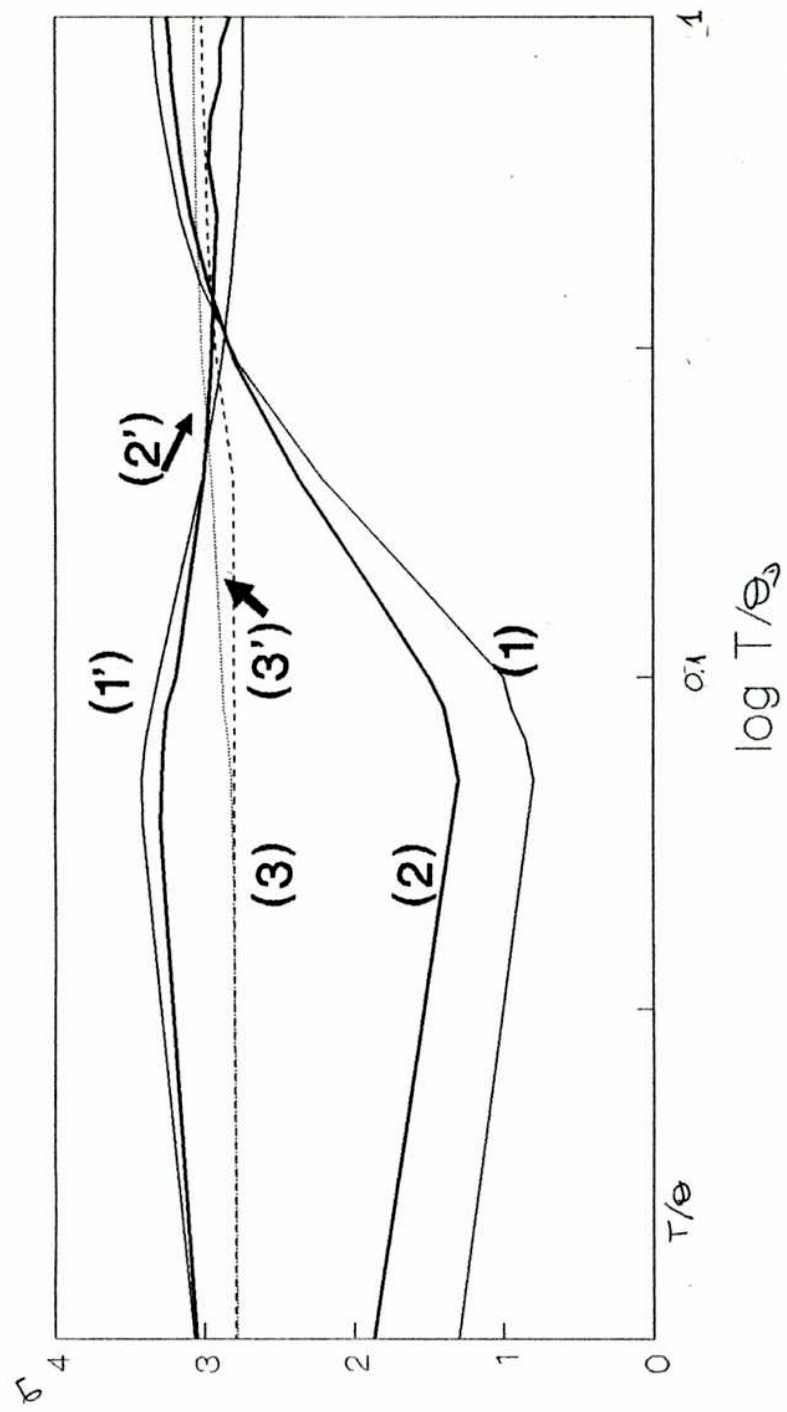


- (1)  $\delta_0, kb/ki=0,25; \delta_1$  (1')
- (2)  $\delta_0, kb/ki=0,5; \delta_1$  (2')
- (3)  $\delta_0, kb/ki=1; \delta_1$  (3')

$$m + n = 18$$

# Figura 5.2

## Cristal ideal



- (1)  $\delta_{\perp}^{kb/ki=3}$ ; (1')  $\delta_{\perp}^{kb/ki=3}$ ,  $m+n=18$
- (2)  $\delta_{\perp}^{kb/ki=2}$ ; (2')  $\delta_{\perp}^{kb/ki=2}$ ,  $m+n=18$
- (3)  $\delta_{\perp}^{kb/ki=1}$ ; (3')  $\delta_{\perp}^{kb/ki=1}$ ,  $m+n=18$

Se observa en el gráfico 5.1. que las funciones de Grüneisen son fuertemente anisotrópicas siendo  $\gamma_{\parallel} > \gamma_{\perp}$  por debajo de  $0,8 T / \Theta_D$  y ambas tienden a valores límites considerablemente diferentes cuando  $T \rightarrow 0K$ . Cuando la temperatura aumenta, comienzan a estar excitados los modos normales de alta frecuencia, e influyen de tal manera en el promedio ponderado (2.3.6) que originan un cruce de curvas, de tal manera que a altas temperaturas  $\gamma_{\perp} > \gamma_{\parallel}$ . Este cruce ocurre a temperaturas tanto mayores cuanto menor sea la relación  $k_b/k_l$ .

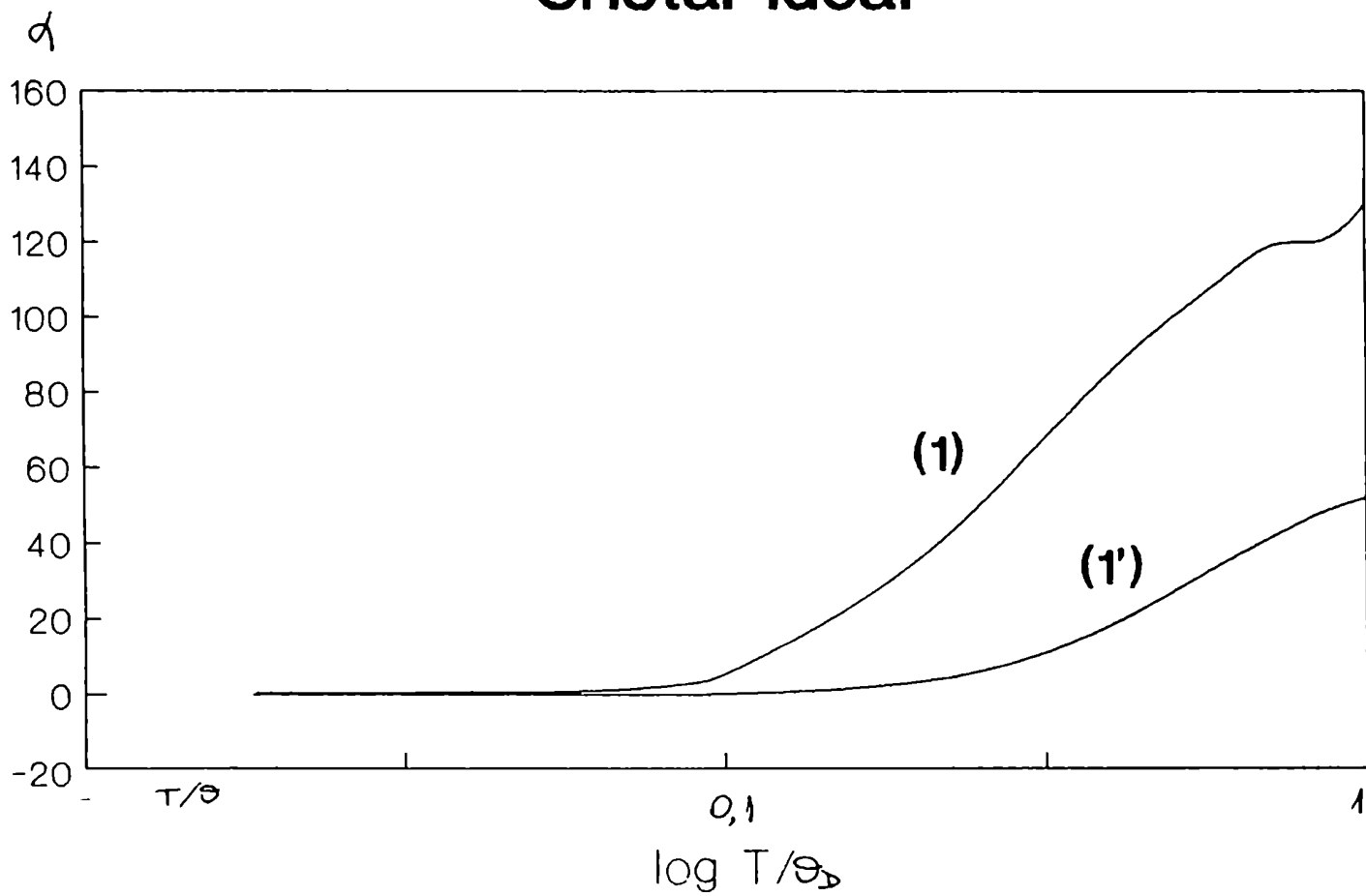
La expansión térmica para  $k_b/k_l = 0.25$  como función de  $\ln T/\Theta_D$  se muestra en la figura 5.3. A medida que la temperatura aumenta, el incremento en  $\alpha_{\perp}$  implica una expansión considerable en el plano basal, que supera la tendencia mecánica a contraerse debido a la expansión axial. Sin embargo, como  $\gamma_{\perp}$  nunca es mucho mayor que

$\gamma_{\parallel}$  (ver figura 5.1),  $\alpha_{\parallel}$  es mucho mayor que  $\alpha_{\perp}$ .

ii)  $k_b > k_l$  (estructura de cadena) En la figura 5.2 se muestra la relación de las funciones de Grüneisen con respecto a  $\ln T/\Theta_D$  para  $k_b/k_l = 3$  y  $k_b/k_l = 2$ . Se observa un comportamiento prácticamente inverso al de  $k_b/k_l = 0,5$ . Las curvas de expansión térmica ( $k_b/k_l = 3$ ) mostradas en la figura 5.4 también exhibe la anisotropía inversa a la estructura de capas. Sin embargo tanto  $\alpha_{\parallel}$  como  $\alpha_{\perp}$  tienen valores mucho más pequeños comparados con los de la figura 5.3- porque la red es menos compresible cuando  $k_b$  aumenta

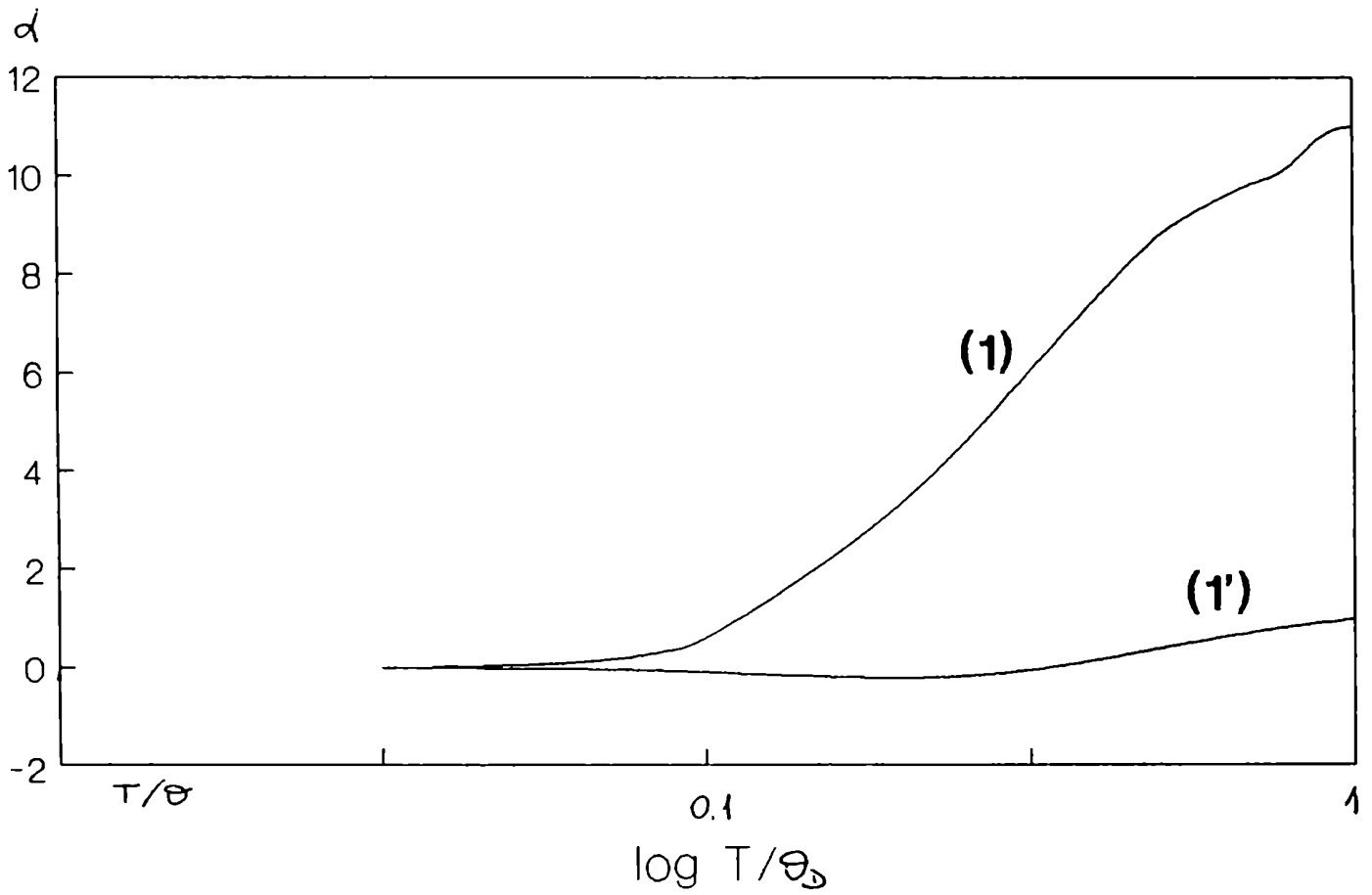
# Figura 5.3

## Cristal ideal



# Figura 5.4

## Cristal ideal



con respecto a  $k_1$  que en el caso inverso.

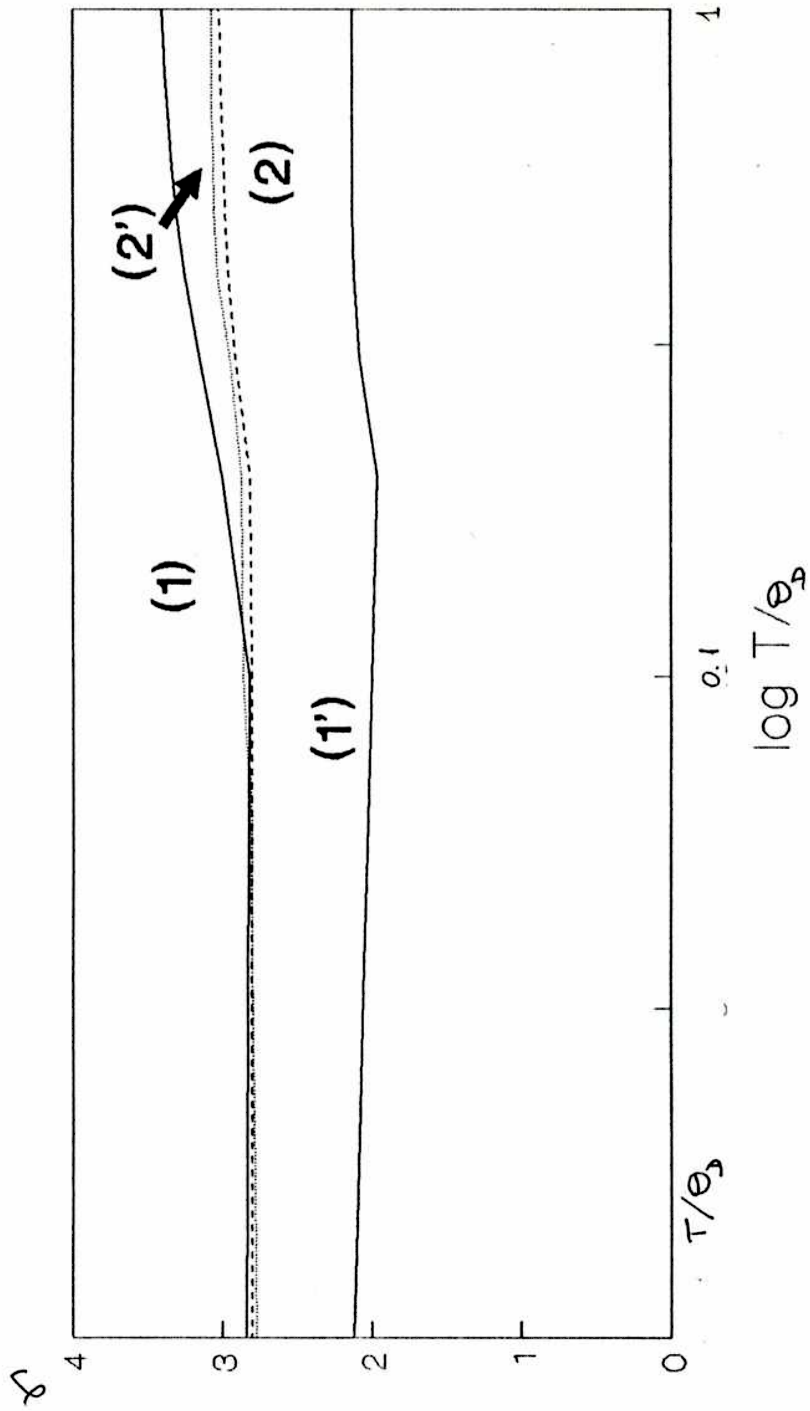
### 5.2.2 Variación de la relación axial

Estudiaremos el efecto de variar la relación  $c/a$  manteniendo  $k_0=k_1$ . En las figuras 5.5 y 5.6 presentamos los resultados para  $c/a=1,03$  y  $c/a=2,16$  ( $c/a_{ideal}=1,633$ ). Ambos son ejemplos de geometrías extremadamente anisotrópicas, ya que en cristales reales sólo se encuentran pequeñas desviaciones con respecto al empaquetamiento ideal. Como se puede observar de los gráficos 5.5 y 5.6, el comportamiento de  $\gamma_{//}$  y  $\gamma_{\perp}$ , para estas variaciones de geometría es anisotrópica pero no en forma acentuada, —sobre todo para  $c/a$  mayor que el ideal— por lo cual podemos concluir que para relaciones axiales cercanas a la ideal (tal como ocurre en cristales reales) la anisotropía en  $\gamma_{\perp}$  estará determinada por la elección de las constantes de fuerza.

Los gráficos correspondientes a la expansión térmica se observan en las figuras 5.7 y 5.8 ( $c/a=1,03$  y  $c/a=2,16$  respectivamente). No ocurre aquí lo mismo que con  $\gamma_{\perp}$ . La anisotropía de  $\gamma_{\perp}$  es afectada fuertemente por cambios en la relación axial, fundamentalmente por cambios en las propiedades elásticas. Como para desviaciones pequeñas de la relación axial la anisotropía en  $\gamma_{\perp}$  es pequeña, supondremos  $\gamma_{//} \approx \gamma_{\perp}$ . Usando las ecuaciones (3.2.26) y (3.2.27) se obtiene para  $k_0=k_1$ :



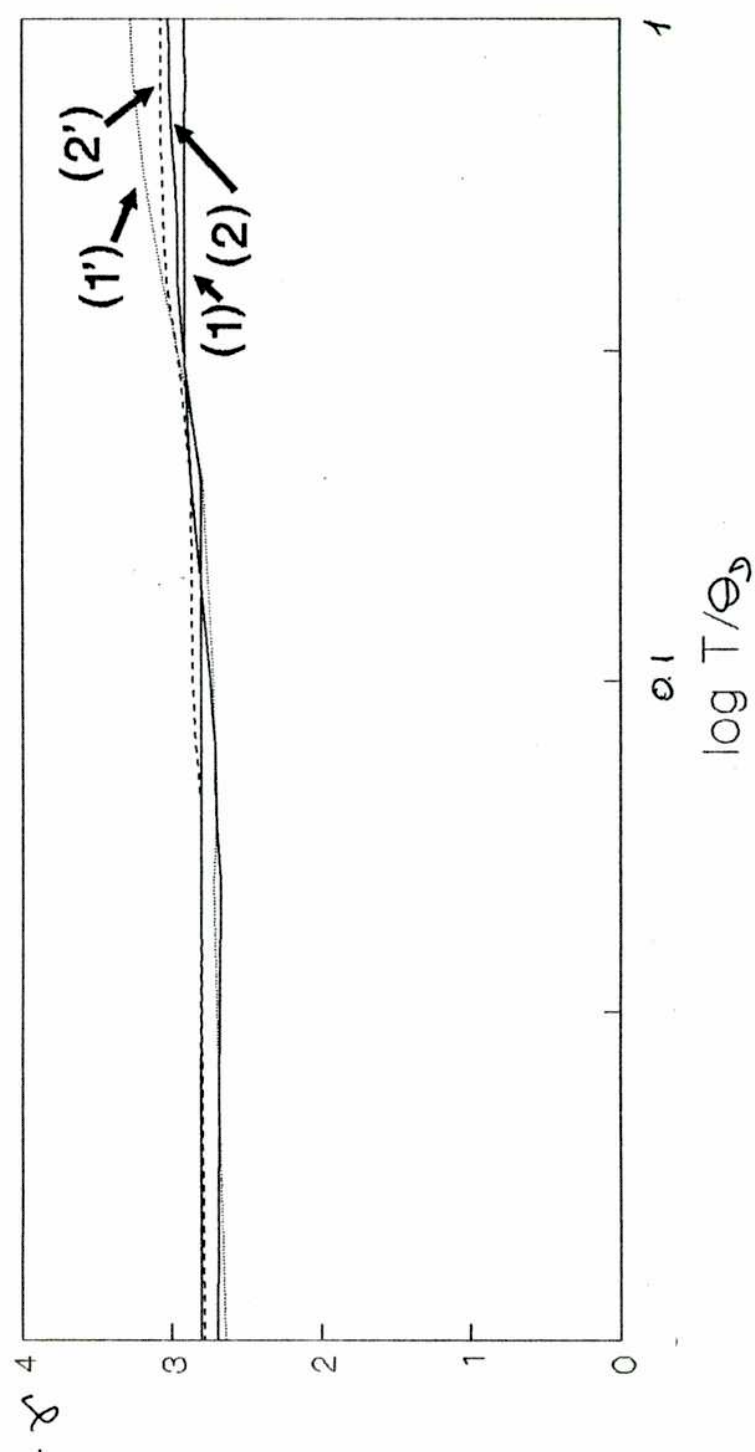
Figura 5.5  
Cristal ideal



(1)  $\delta_{\perp}^{(1)}$ ; (1')  $\delta_{\parallel}^{(1)}$ , ambos para  $c/a=1,03$   
 (2)  $\delta_{\perp}^{(2)}$ ; (2')  $\delta_{\parallel}^{(2)}$ , ambos para  $c/a=\sqrt{8/3}$   
 en todos los casos  $m+n=18$ ,  $k_i = k_b$

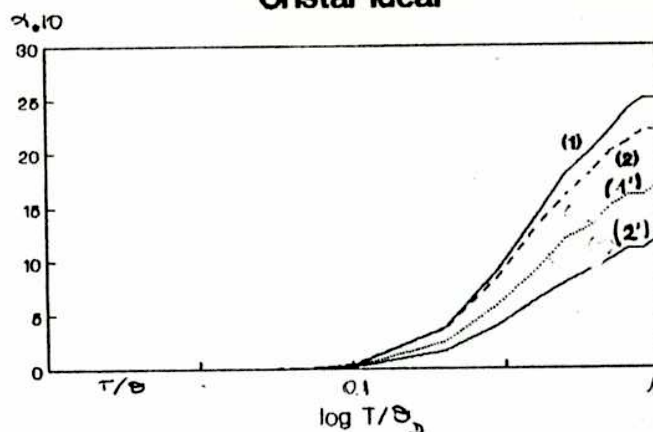
# Figura 5.6

## Cristal ideal



(1)  $\sigma_{\parallel}^{(1)}$ ,  $\sigma_{\perp}^{(1)}$ , ambos para  $c/a=2,16$   
 (2)  $\sigma_{\parallel}^{(2)}$ ,  $\sigma_{\perp}^{(2)}$ , ambos para  $c/a=\sqrt{8/3}$   
 en todos los casos  $k_i=k_b$  y  $m+n=18$

**Figura 5.7**  
Cristal ideal



$\alpha$  en unidades de  $k/a^2 k_1$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann

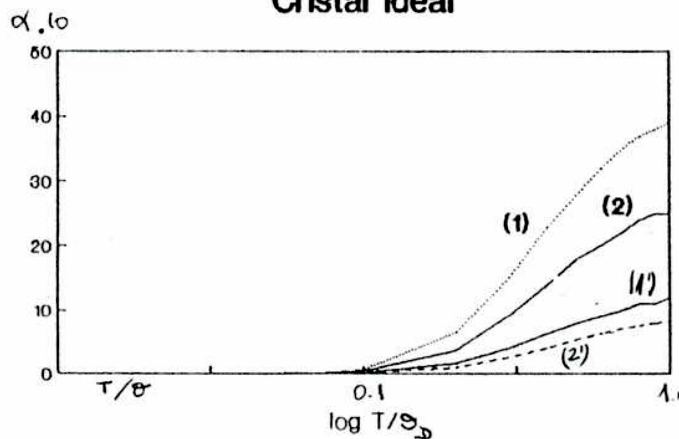
(1)  $d_{||}$   $c/a=1,03$ ;  $k_b/k_1=1$ ;  $m+n=18$

(1')  $d_{\perp}$   $c/a=1,03$ ;  $k_b/k_1=1$ ;  $m+n=18$

(2)  $d_{\perp}$   $c/a=\sqrt{8/3}=c/a_{ideal}$ ;  $k_b/k_1=1$ ;  $m+n=18$

(2')  $d_{||}$   $c/a=\sqrt{8/3}=c/a_{ideal}$ ;  $k_b/k_1=1$ ;  $m+n=18$

**Figura 5.8**  
Cristal ideal



$\alpha$  en unidades de  $k/a^2 k_1$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann

(1)  $d_{\perp}$   $c/a=2,16$ ;  $k_b/k_1=1$ ;  $m+n=18$

(1')  $d_{||}$   $c/a=2,16$ ;  $k_b/k_1=1$ ;  $m+n=18$

(2)  $d_{\perp}$   $c/a=8/3=c/a_{ideal}$ ;  $k_b/k_1=1$ ;  $m+n=18$

(2')  $d_{||}$   $c/a=8/3=c/a_{ideal}$ ;  $k_b/k_1=1$ ;  $m+n=18$

$$\frac{d_{\perp}}{d_{\parallel}} \sim \frac{C_{33} - C_{13}}{C_{11} + C_{12} - 2C_{33}} = \frac{3/2\mu - \mu}{40/3 - 2\mu^2} \quad (5.1)$$

Entonces tendremos  $d_{\parallel} > d_{\perp}$  para  $\mu < \mu_{ideal}$  y  $d_{\perp} > d_{\parallel}$  para  $\mu > \mu_{ideal}$ . (Recordemos que  $\mu = c/a$  y  $\mu_{ideal} = \sqrt{8/3}$ ). Esto es efectivamente lo que se observa en las figuras 5.7 y 5.8. Por supuesto que la ecuación 5.1 no da la relación correcta  $d_{\perp} / d_{\parallel}$  ya que  $\gamma_{\parallel} \neq \gamma_{\perp}$ , pero predice la tendencia del comportamiento.

### 5.2.3 Variación del valor de $m+n$

El cambio en el valor de  $m+n$  (ver sección 3.2.2) solamente afecta el valor numérico de  $\gamma$ , no así la forma de la curva, como se puede apreciar en la figura 5.9.

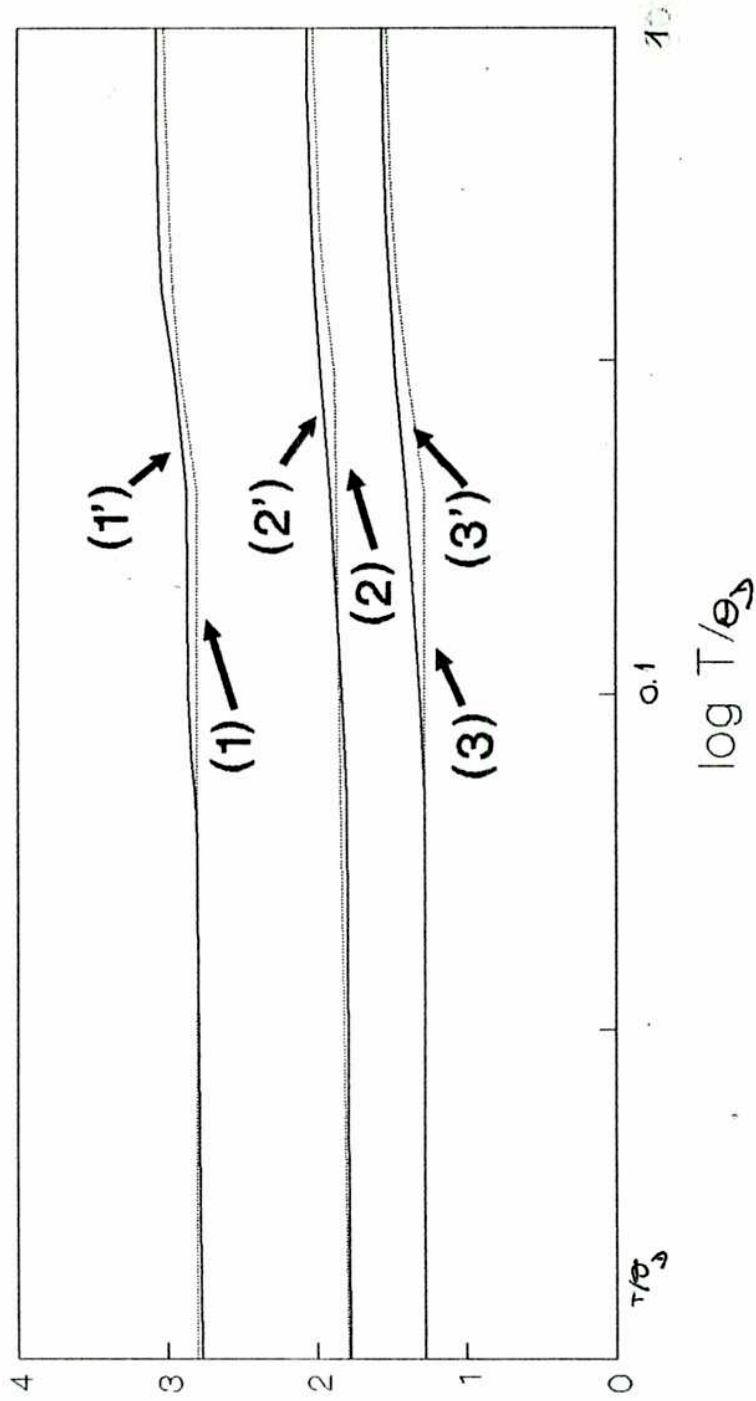
Por lo tanto, el mejor valor de  $m+n$  a utilizarse a los efectos de comparar con sustancias reales será el que surja del mejor ajuste con los resultados experimentales.

### 5.2.4 Variación de los modos normales y sus contribuciones en diferentes direcciones

En esta sección mostraremos la variación de la frecuencia de los modos normales y sus contribuciones respectivas  $\gamma_{\parallel}(h,s)$   $\gamma_{\perp}(h,s)$  en tres diferentes direcciones:

# Figura 5.9

## Cristal ideal



(1)  $\sigma''_{11}$ ; (1')  $\sigma''_{11}$ , ambos con  $m+n=18$   
 (2)  $\sigma''_{11}$ ; (2')  $\sigma''_{11}$ , ambos con  $m+n=12$   
 (3)  $\sigma''_{11}$ ; (3')  $\sigma''_{11}$ , ambos con  $m+n=9$

en todos los casos  $kb=ki$

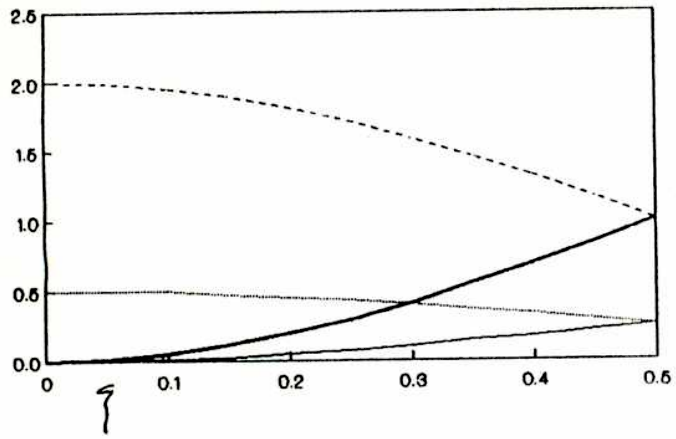
las dos últimas perpendiculares al eje de simetría.

Hemos visto en la sección 5.2.2. que la variación de la relación axial  $c/a$  conduce a pequeños cambios en la anisotropía de  $\gamma$ . En cambio pequeños cambios en la relación de  $k_0/k_1$  de las constantes de fuerzas sí tiene un efecto importante en las mismas. Para estudiar la variación de los modos normales y de sus contribuciones  $\gamma_{//}(h,s)$  y  $\gamma_{\perp}(h,s)$  tomaremos geometría ideal  $c/a = \sqrt{8/3}$  y variaremos la relación de las constantes de fuerza en los siguientes valores:  $k_0/k_1 = 3, 2, 1, 0.5$  y  $0.25$ .

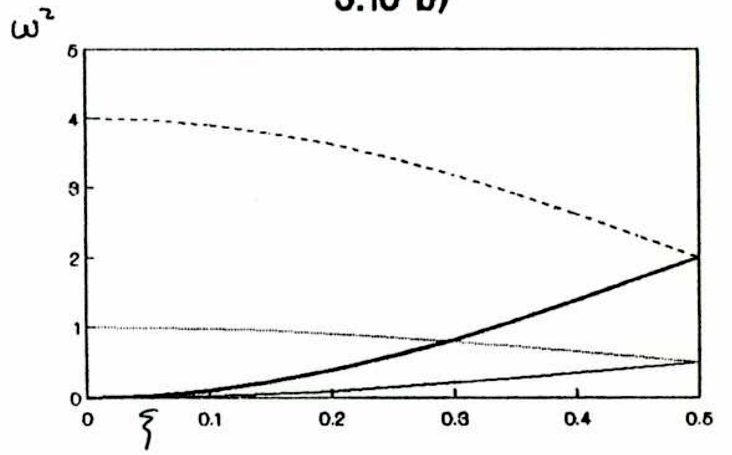
i) dirección del eje de simetría: Como el plano 0001 es perpendicular a la dirección de propagación,  $\vec{q} \cdot \vec{r}(1) = 0$  para las uniones en el plano. Por lo tanto la polarización de las frecuencias depende solamente de las uniones con los átomos en diferente plano 0001. Estos poseen en este caso igual factor de polarización y la dirección de polarización está fija. Como consecuencia de ello  $\gamma_{\lambda}(h,s)$  es constante ( $\lambda = //, \perp$ ) con la variación de  $|\vec{q}|$  y con la variación de la relación  $k_0/k_1$ . La forma de las curvas de dispersión es casi-sinusoidal, ya que en este caso el factor de polarización es real y vale, en los casos en que es diferente de cero  $\cos \pi h_s$  (Ver figuras 5.10 a,b,c,d,e,f,g)

ii) direcciones perpendiculares al eje de

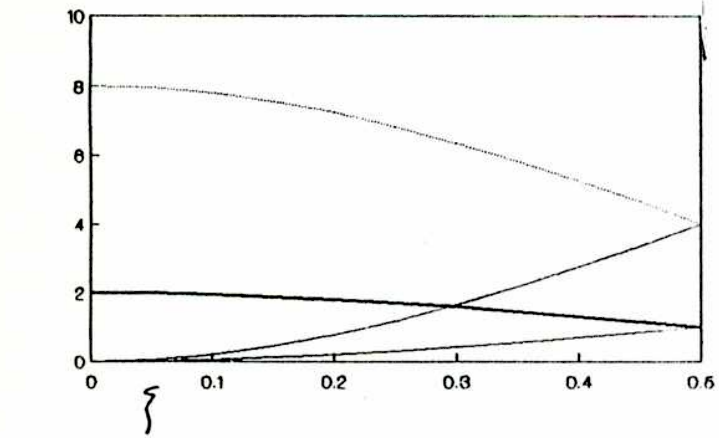
5.10 a)



5.10 b)



5.10 c)

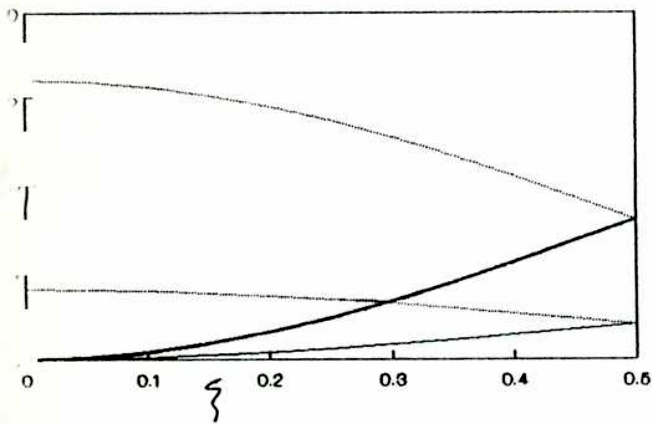


$\omega^2$  en unidades de  $k_1/m$  ;  $\vec{q} = (0, 0, \xi)$

a)  $k_B/k_1=0,25$  b)  $k_B/k_1=0,5$  c)  $k_B/k_1=1$

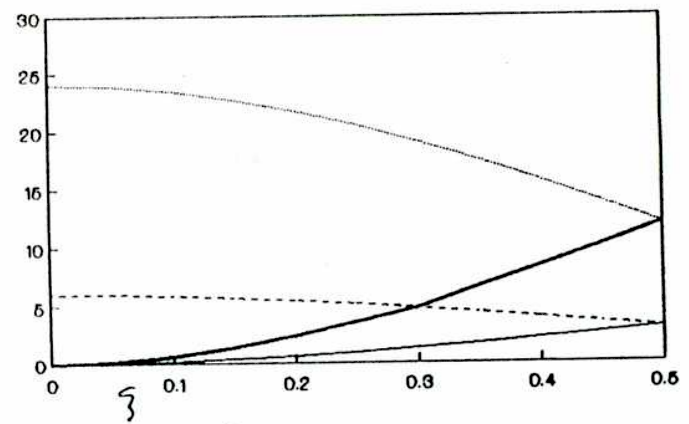
a), b), c)  $c/a = 8/3$  ;  $m+0=18$

5.10 d)

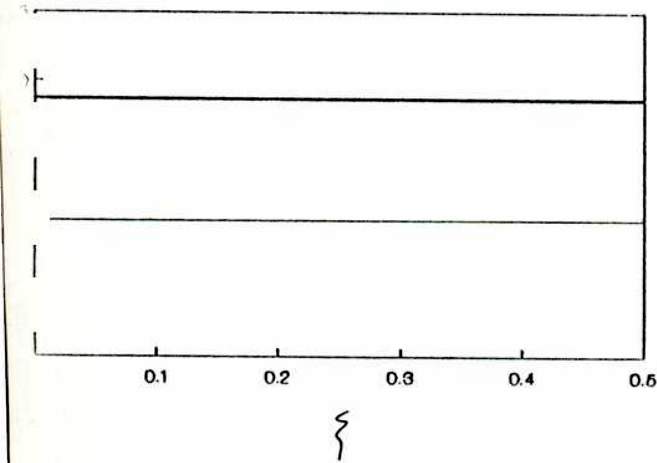


$\omega^2$

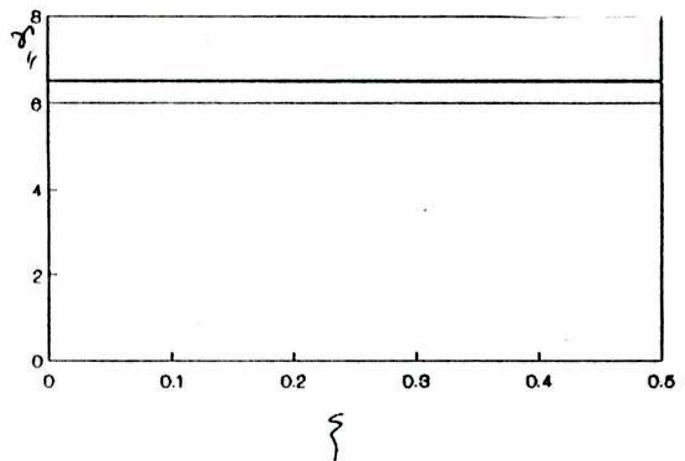
5.10 e)



5.10 f)



5.10 g)



$\omega^2$  en unidades de  $k_1/m$  ;  $\vec{q} = (0, 0, \xi)$

d)  $k_b/k_i=2$     e)  $k_b/k_i=3$     f)  $\gamma_{\perp}(h,s)$     g)  $\gamma_{\parallel}(h,s)$

d), e), f) y g)  $c/a = \sqrt{8/3}$  ;  $m+n=18$  ; f) y g) para todo  $k_b/k_i$



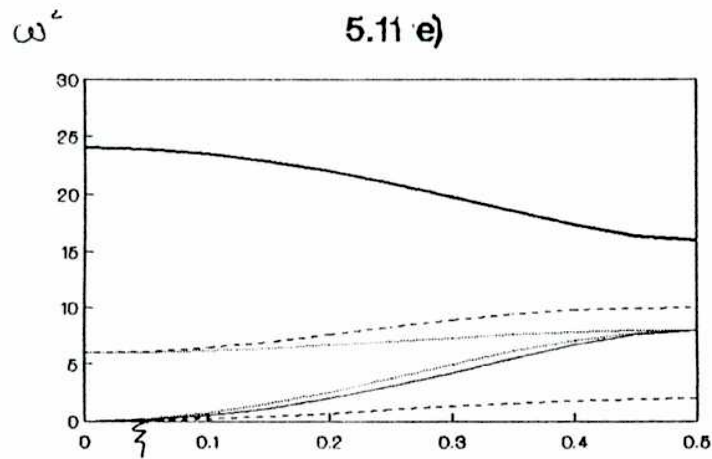
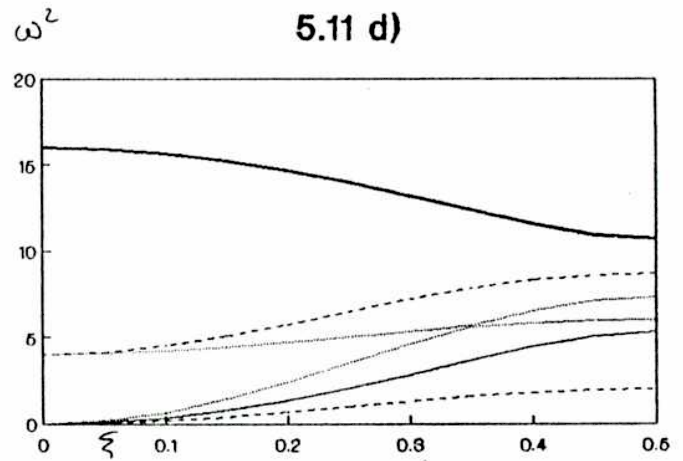
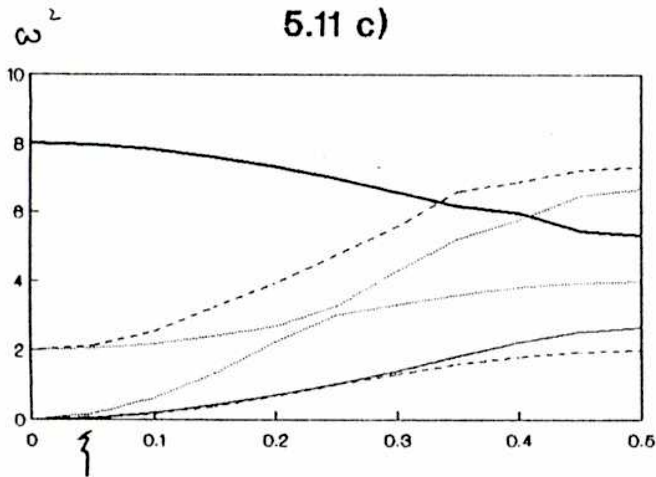
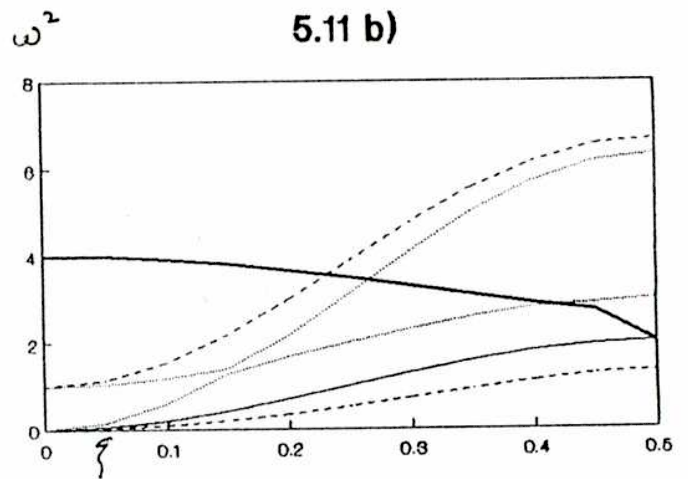
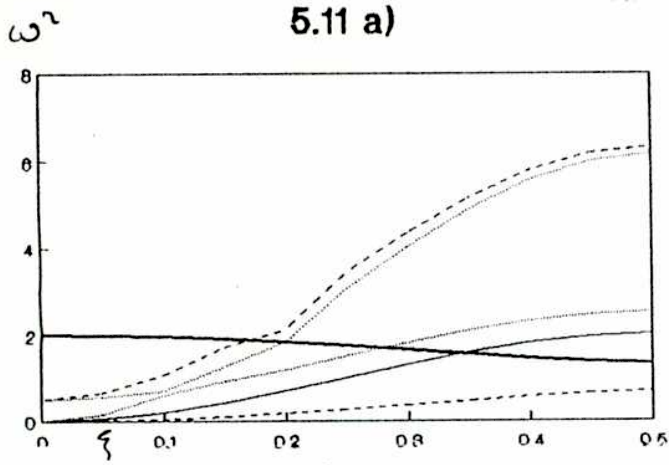
direcciones, llevando esta característica como consecuencia que las curvas de dispersión tengan una forma menos armoniosa. (Ver figuras 5.11 y 5.12a,b,c,d y e).

La contribución  $\gamma_{//}$  del modo normal acústico de menor frecuencia es negativa (gráfico de frecuencias: figuras 5.11 y 5.12, línea ---; gráfico de contribuciones  $\gamma_{//}$ : figuras 5.15 y 5.16) siendo este valor constante con  $|q|$  y tanto más negativo cuanto mayor sea la relación  $k_b/k_1$ . La contribución de ese mismo modo a  $\gamma_{\perp}$  es elevada en todos los casos (con valor entre 4 y 5 en todos los casos de la figuras 5.13 y 5.14).

Se observa que, para todas las curvas de  $\gamma_i$ , que la relación  $k_b/k_1$  afecta el valor absoluto de la contribución de cada modo al  $\gamma$  total, pero la variación de su valor en una dirección dada de  $\vec{q}$  es la misma para todas las relaciones  $k_b/k_1$ . (Figuras 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16 a,b,c,d,e)

### 5.3 Aplicación del modelo a Mg, Cd y Zn

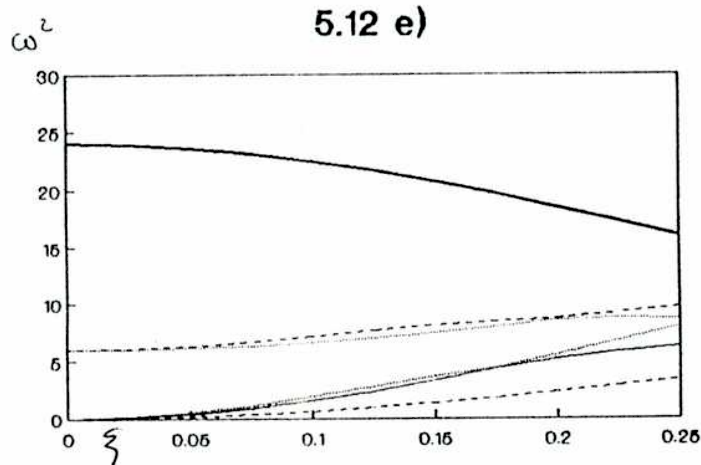
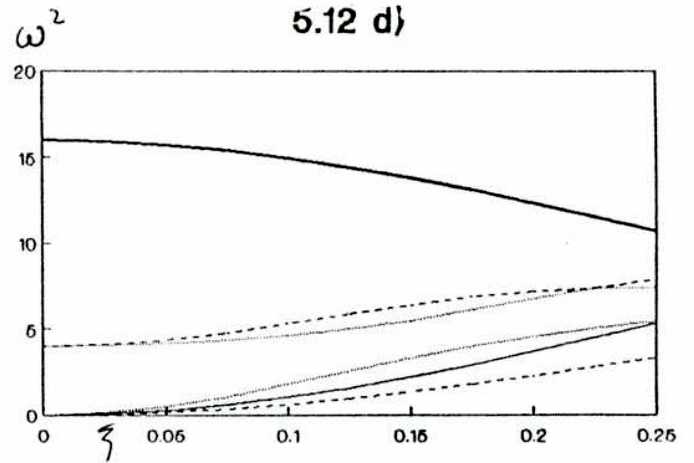
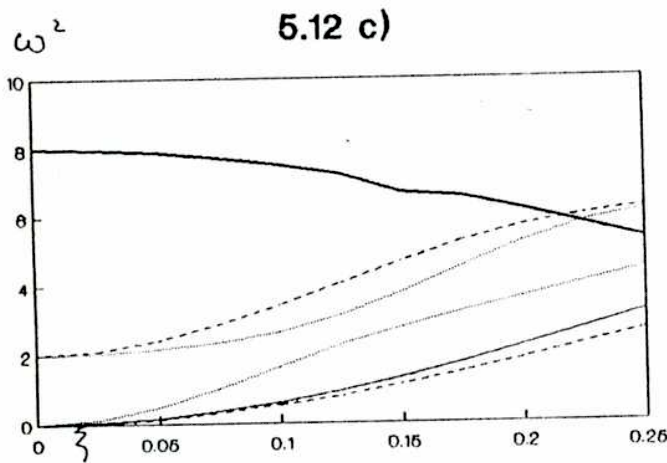
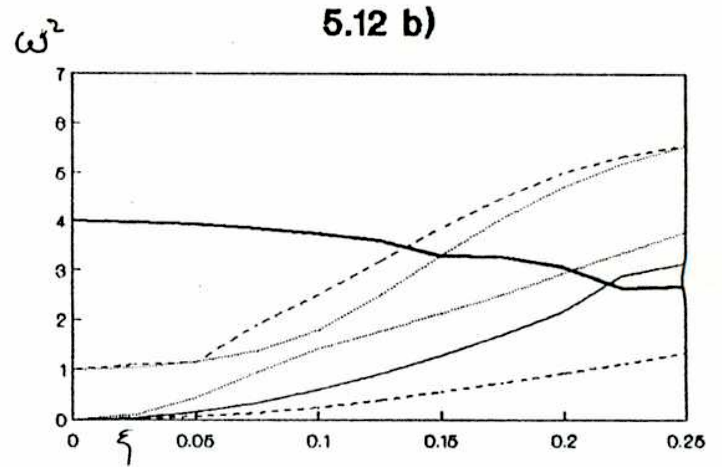
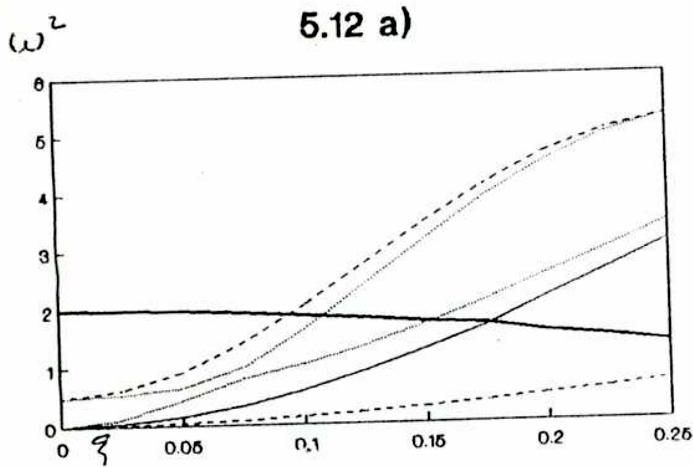
En esta sección utilizaremos el modelo para ver los resultados de su aplicación en Zn, Cd y Mg (los únicos para los cuales hay datos a bajas temperaturas). Veremos así la importancia de las fuerzas centrales en



$\omega^2$  en unidades de  $k_1/m$  ;  $q = (\xi, 0, 0)$

a)  $k_b/k_1=0,25$ ; b)  $k_b/k_1=0,5$ ; c)  $k_b/k_1=1$ ; d)  $k_b/k_1=2$ ; e)  $k_b/k_1=3$

en todos los casos  $c/a = \sqrt{8/3}$  y  $m+n=18$



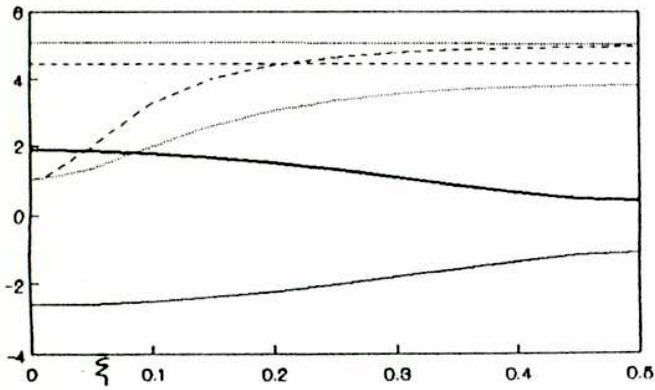
$\omega^2$  en unidades de  $k_1/m$  ;  $\vec{q} = (\xi, 2\xi, 0)$

a)  $k_b/k_1=0,25$ ; b)  $k_b/k_1=0,5$ ; c)  $k_b/k_1=1$ ; d)  $k_b/k_1=2$ ; e)  $k_b/k_1=3$

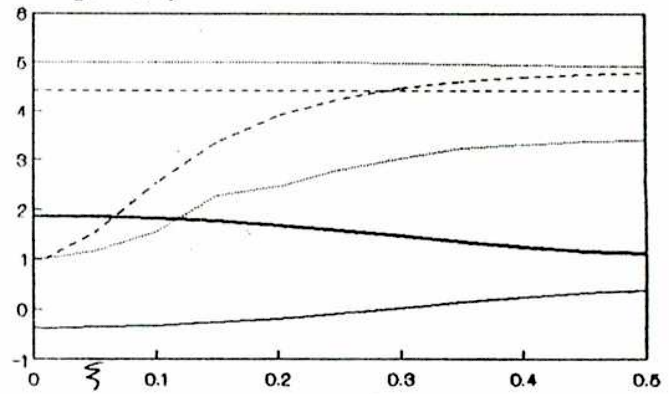
en todos los casos  $c/a = \sqrt{B/3}$  y  $m+n=18$

$\gamma_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

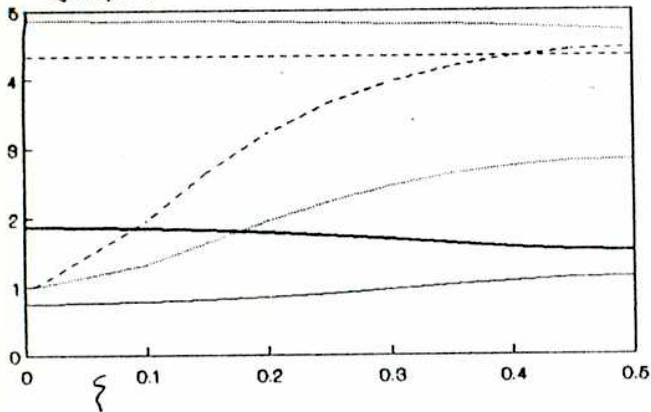
5.13 a)

 $\gamma_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

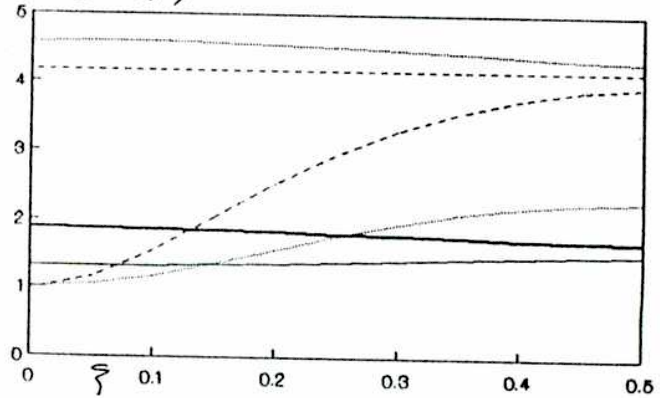
5.13 b)

 $\gamma_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

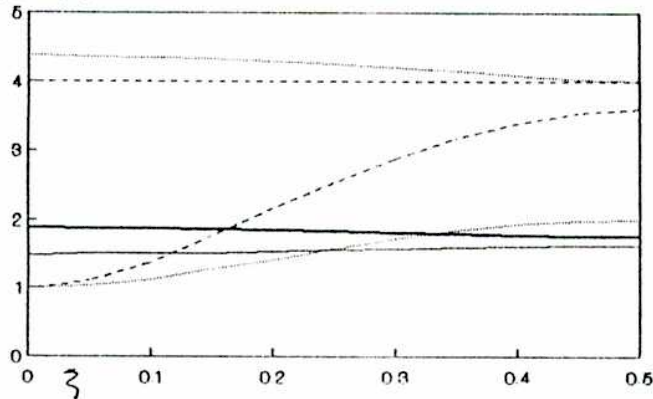
5.13 c)

 $\gamma_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

5.13 d)

 $\gamma_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

5.13 e)



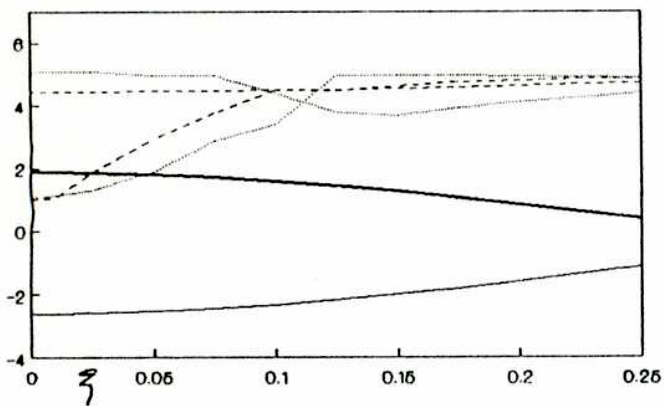
$$\mathbf{q} = (\zeta, 0, 0)$$

a)  $k_B/k_I = 0,25$ ; b)  $k_B/k_I = 0,5$ ; c)  $k_B/k_I = 1$ ; d)  $k_B/k_I = 2$ ; e)  $k_B/k_I = 3$

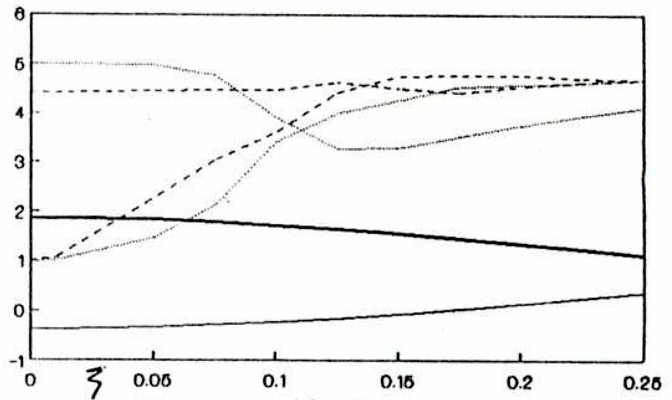
en todos los casos  $c/a = \sqrt{8/3}$  y  $m+n=18$

$\gamma_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

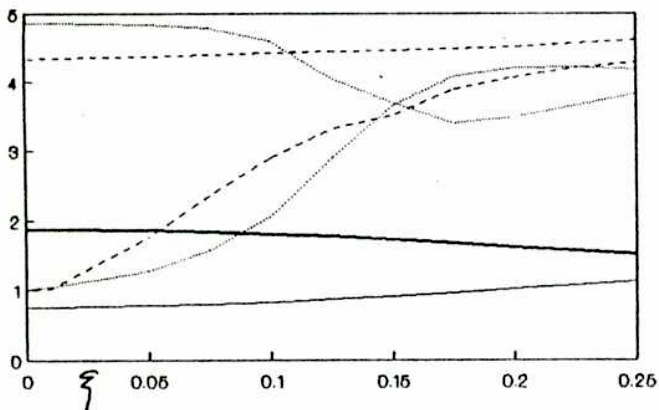
5.14 a)

 $\gamma'_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

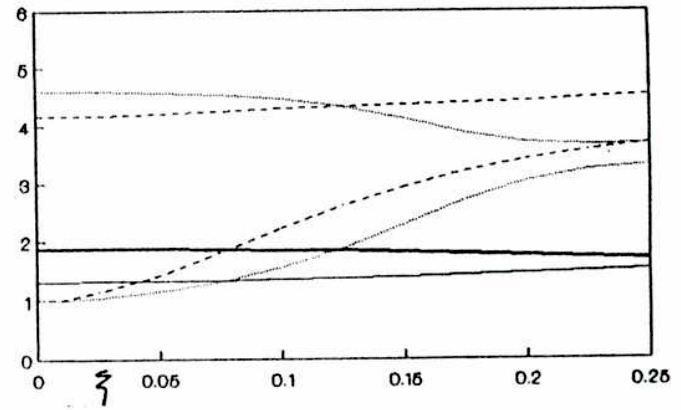
5.14 b)

 $\gamma_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

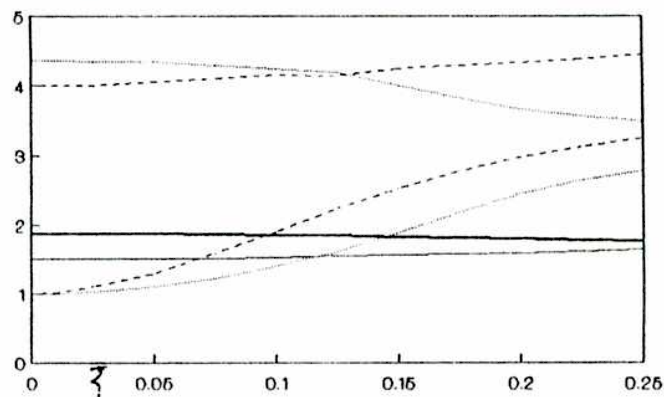
5.14 c)

 $\gamma'_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

5.14 d)

 $\gamma_{\perp}(\vec{q}, s)$ 

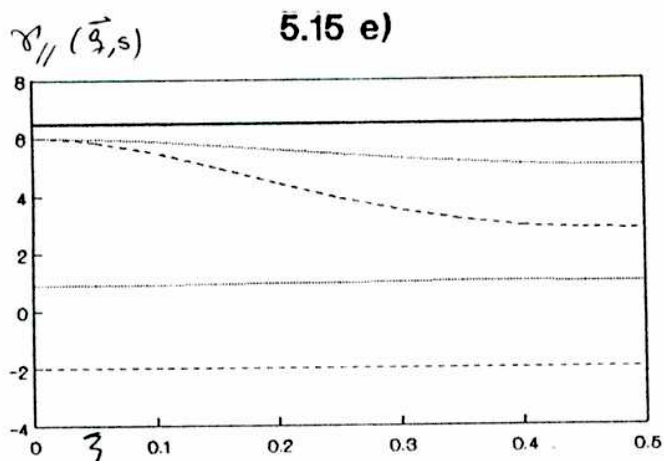
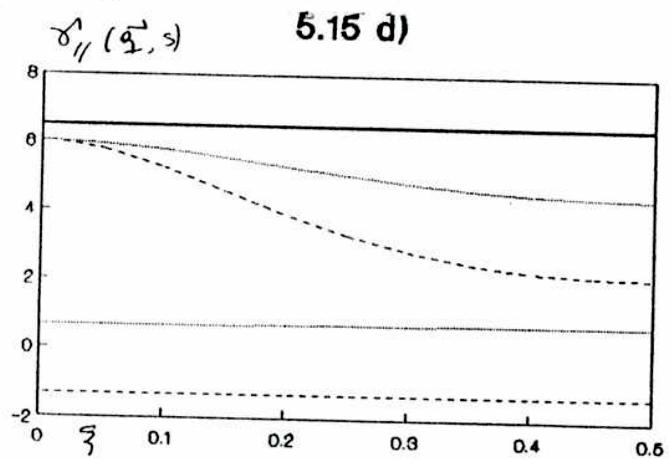
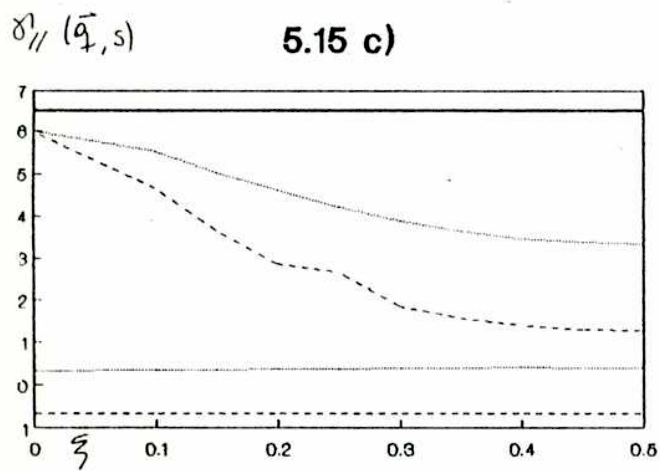
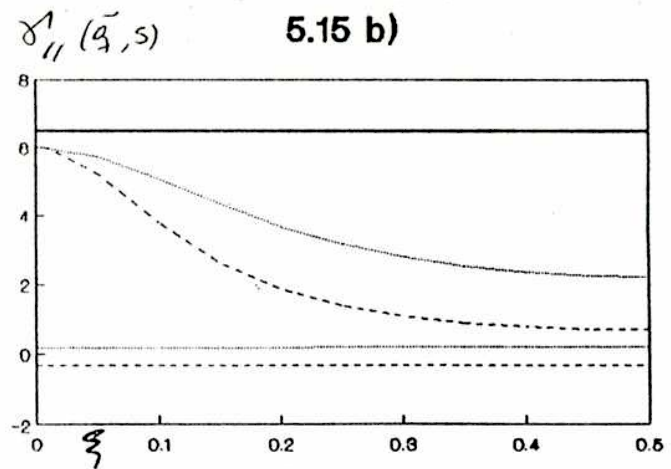
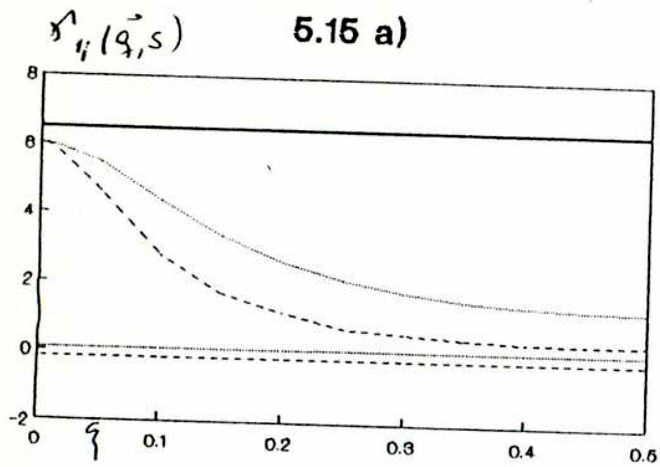
5.14 e)



$$\vec{q} = (\xi, 2\xi, 0)$$

a)  $k_b/k_1=0,25$ ; b)  $k_b/k_1=0,5$ ; c)  $k_b/k_1=1$ ; d)  $k_b/k_1=2$ ; e)  $k_b/k_1=3$

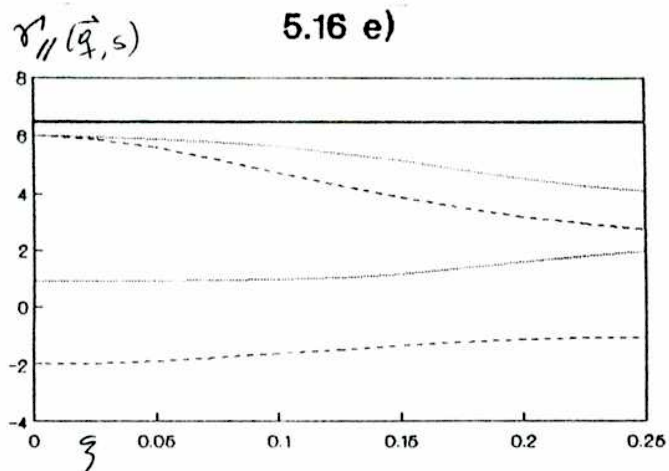
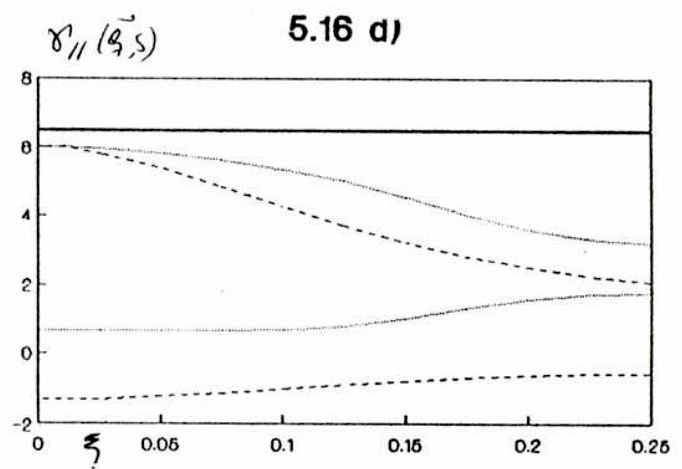
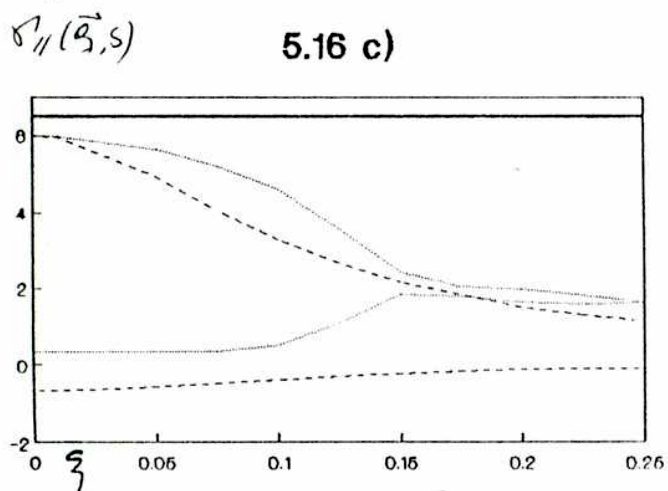
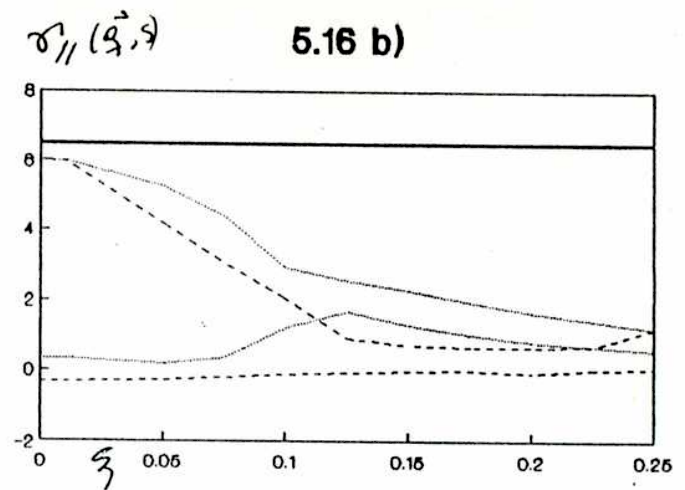
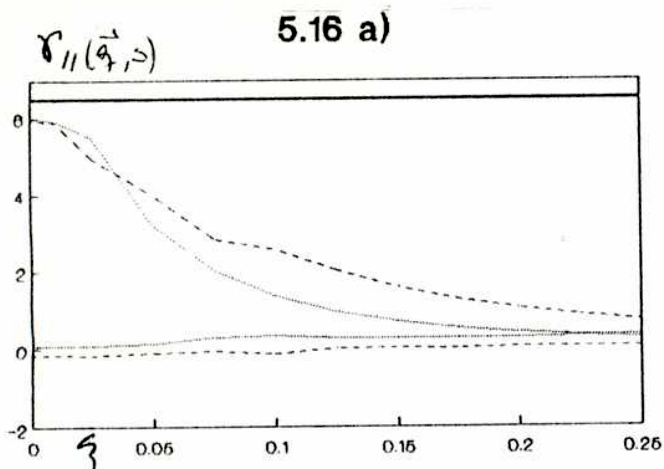
en todos los casos  $c/a = \sqrt{8/3}$  y  $m+n=19$



$$\vec{q} = (\zeta, 0, 0)$$

a)  $k_b/k_1=0,25$ ; b)  $k_b/k_1=0,5$ ; c)  $k_b/k_1=1$ ; d)  $k_b/k_1=2$ ; e)  $k_b/k_1=3$

en todos los casos  $c/a = \sqrt{8/3}$  y  $\min=18$



$$\mathbf{q} = (\xi, 2\xi, 0)$$

a)  $k_B/k_I = 0,25$ ; b)  $k_B/k_I = 0,5$ ; c)  $k_B/k_I = 1$ ; d)  $k_B/k_I = 2$ ; e)  $k_B/k_I = 3$

en todos los casos  $c/a = \sqrt{8/3}$  y  $m+n=18$

las propiedades anarmónicas de los mismos. Calcularemos también el valor del parámetro de Anderson-Grüneisen, a los efectos de tener un valor más para testear el modelo.

En el caso de las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión, utilizaremos las fórmulas desarrolladas por nosotros (fórmulas 3.2.38), que vinculan las mismas con las constantes elásticas de segundo y tercer orden. En primer lugar chequearemos la validez de las mismas utilizando en las fórmulas las constantes elásticas de segundo y tercer orden experimentales.

### 5.3.1 Magnesio

Tiene una relación axial  $c/a=1,623$ , ligeramente menor que el empaquetamiento ideal. La figura 5.17 muestra las curvas de  $\gamma_{//}$   $\gamma_{\perp}$  proveniente de los resultados experimentales [21]. Si bien la anisotropía no es muy alta, es apreciable, especialmente a bajas temperaturas. A temperaturas superiores a 30 K los valores de  $\gamma_{\perp}$  y  $\gamma_{//}$  difieren de 1%. En la figura 5.18 se muestran las curvas de  $\gamma_{\perp}$   $\gamma_{//}$  obtenidas con nuestro modelo para  $k_b/k_l = 1,1$  y  $p=9$ . Se observa comportamiento cualitativamente análogo a los resultados experimentales, hasta temperaturas bajas. Incluso los valores límites para  $T \rightarrow 0$  K de  $\gamma_{\perp}$  y  $\gamma_{//}$  obtenidos con el modelo (1.32 y 1.20) comparables con los valores experimentales (1.4 y 1.1). Se observa también un cruce



Figura 5.17  
Magnesio -datos experimentales-

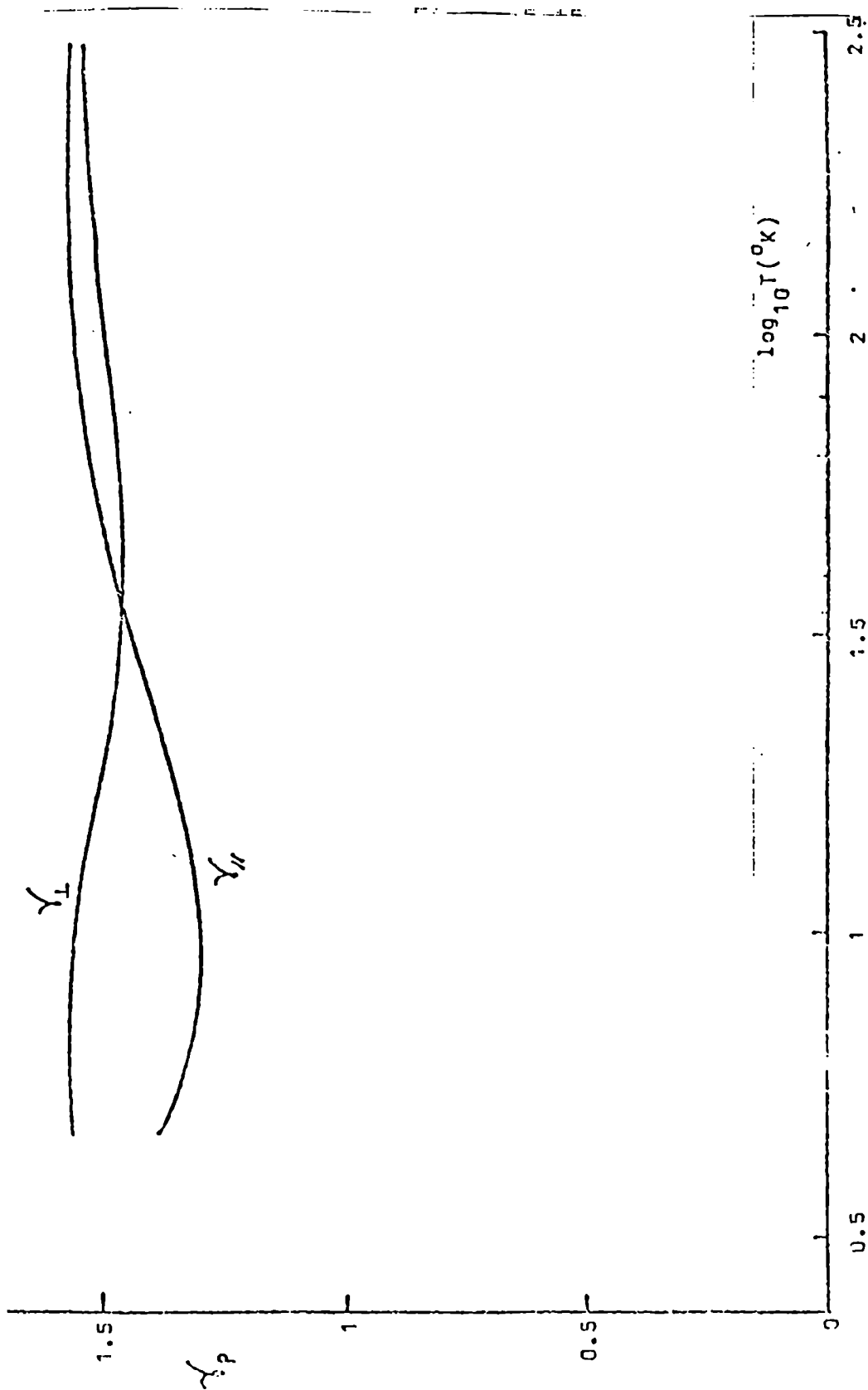
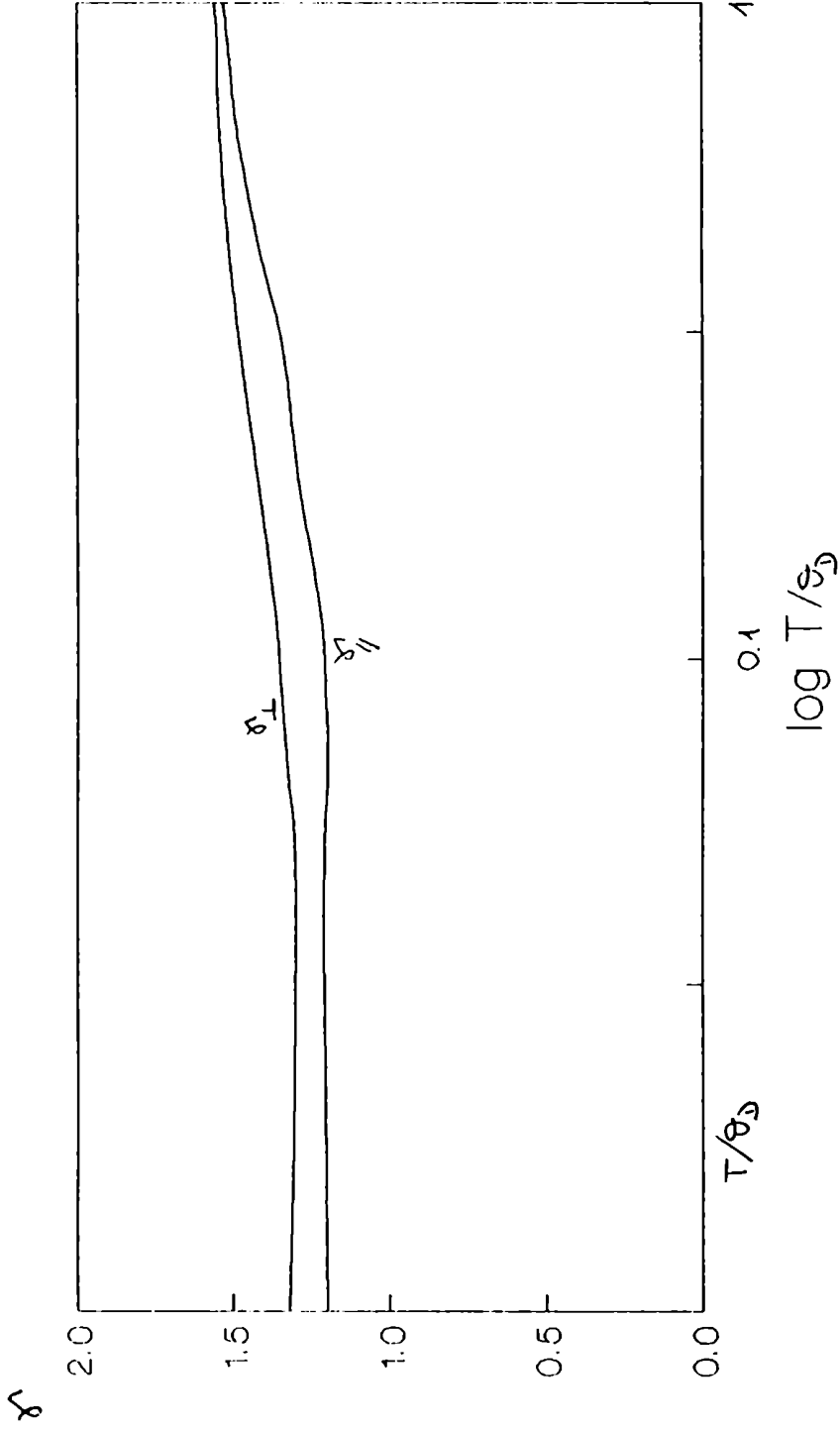


Figura 5.18  
 Magnesio -modelo de fuerzas centrales-



limite de  $\gamma_L$  a altas temperaturas: 1.54

limite de  $\gamma_{II}$  a altas temperaturas: 1.55

**$kb/ki=1,1; m+n=9$**

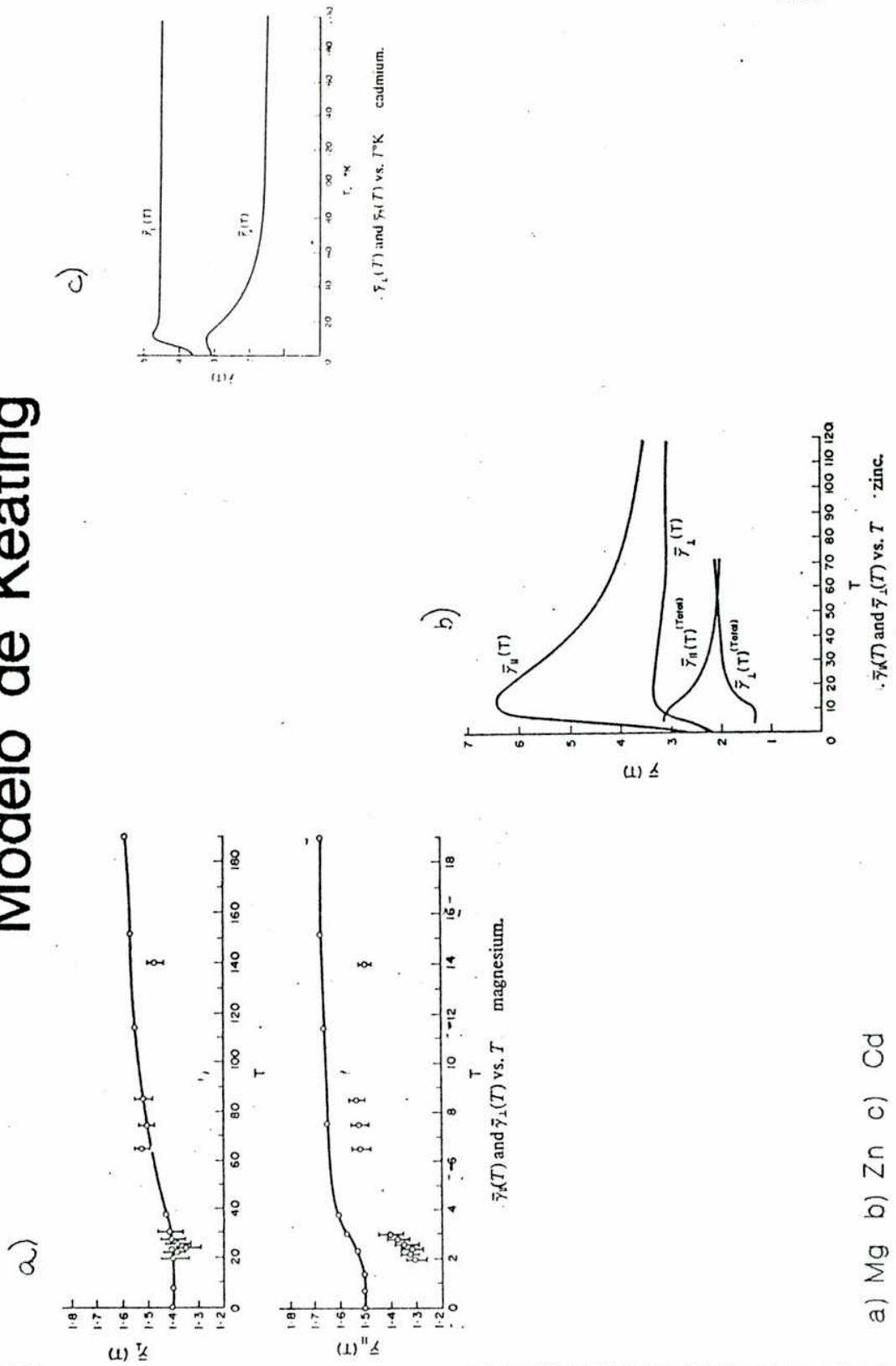
a altas temperaturas, y en el límite  $\gamma'_{||, T \rightarrow \infty}$   $\gamma'_{\perp, T \rightarrow \infty}$

En la figura 19 a) se muestran las curvas de  $\gamma'_{||}$   $\gamma'_{\perp}$  obtenidas con el modelo de Keating [51]. Estos autores fijaron los parámetros de segundo orden del modelo con las curvas de dispersión, y los de tercer orden con las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión, pero los resultados para estas propiedades anarmónicas no son satisfactorios, prediciendo el mismo que  $\gamma'_{||}$   $\gamma'_{\perp}$  en todo el rango de temperaturas, hecho que no se verifica a muy bajas temperaturas.

En la sección 3.2.9 hemos aclarado que hicimos un cálculo independiente del valor límite de  $\gamma$  para  $T \rightarrow 0K$ . Recordamos que ese valor límite se obtiene utilizando los datos de constantes elásticas de segundo y tercer orden. Para el Magnesio se tienen los valores de las constantes  $C_{ij}$  de segundo orden a  $T \rightarrow 0K$  y también su temperatura ambiente. En cambio, para las constantes de tercer orden solamente se tienen los valores a temperatura ambiente. Haciendo el cálculo independiente de  $\gamma'_{\perp}(\alpha)$  y  $\gamma'_{||}(\alpha)$  con  $C_{ij}(T \rightarrow 0K)$  y  $C_{ijkl}(T = T_{amb})$ , los valores de  $\gamma'_{\perp, 0K}$  y  $\gamma'_{||, 0K}$  obtenidos son respectivamente 1,44 y 1,12. Si se realiza el mismo cálculo con  $C_{ij}(T = T_{ambiente})$  y  $C_{ijkl}(T = T_{ambiente})$  los valores obtenidos son, respectivamente 1,67 y 1,35. Se observa que los valores obtenidos difieren en 15%, según sea la temperatura a la cual se tienen los datos. En nuestro modelo, como ya hemos dicho antes se obtienen

# Figura 5.19

## Modelo de Keating



a) Mg b) Zn c) Cd

1,32 y 1,20. Con el modelo de Keating se obtienen 1,44 y 1,54. Se puede observar que con este modelo se obtiene

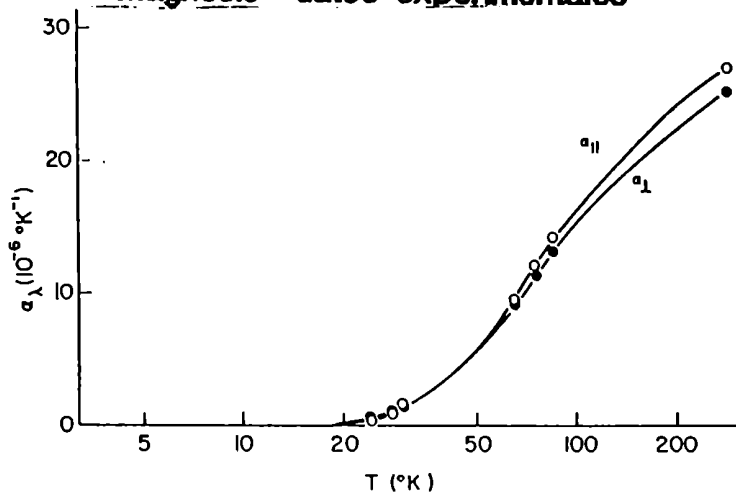
$\delta_{II}(\alpha_k) > \delta_{\perp}(\alpha_k)$ , que es lo contrario de lo observado experimentalmente, porque, si bien los valores son calculados con  $C_{ijkl}$  a  $T$  ambiente, no pareciera evidenciarse que se inviertan los valores absolutos relativos de  $\delta_{\perp}(\alpha_k)$  y  $\delta_{II}(\alpha_k)$ .

En las figuras 5.20 y 5.21 se observan las curvas de  $\alpha$  experimentales [42] y la obtenida con nuestro modelo respectivamente. Los valores absolutos de  $\alpha_{\perp}$  y  $\alpha_{II}$  experimentales no difieren mucho entre sí, lo que no se puede corroborar con el modelo.

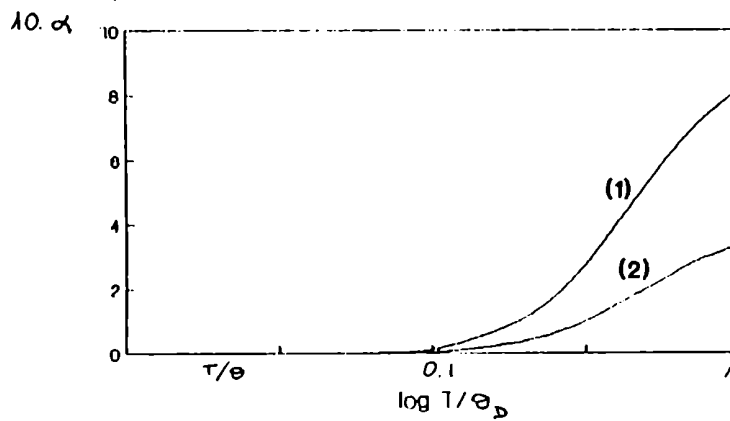
En lo que respecta a las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión, y el parámetro de Anderson-Grüneisen, los resultados son los siguientes:

	$dC_{11}/dp$	$dC_{12}/dp$	$dC_{13}/dp$	$dC_{33}/dp$	$dC_{44}/dp$	$dC_{66}/dp$	$\xi$
(1)	6.11	3.39	2.56		1.58	1.36	3.03
(2)	6.59	2.96	2.62		1.54	1.82	3.06
(3)	7.34			8.47	1.78	1.70	4.14
(4)	7.25	4.31	3.6	8.49	1.36	1.47	4.00

**Figura 5.20**  
Magnesio -datos experimentales-



**Figura 5.21**  
Magnesio -modelo de fuerzas centrales-



los de tercer orden las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión; (4) valores obtenidos con nuestro modelo  $k_b/k_1 = 1,1$  y  $p=9$ .

De la tabla anterior se puede apreciar que los resultados de la fila (2) coincide con un bajo porcentaje de error con los de la fila (1), si bien, en muchos casos, los valores de las constantes elásticas han sido obtenidos con un alto error porcentual. Los valores obtenidos con nuestro modelo se aproximan a los valores experimentales con bajos errores porcentuales, considerando la simplicidad del modelo. Los resultados obtenidos para el Magnesio con este modelo son mejores que los obtenidos con el modelo de Keating (recordemos que los autores ajustaron los parámetros de segundo orden del modelo para obtener las curvas de dispersión experimentales), bien este último modelo se mejoran los resultados obtenidos por Srinivasan y Rao [52] con un modelo de fuerzas centrales con  $k_1=k_b$  y  $c/a = c/a_{ideal}$ .

### 5.3.2 Zinc

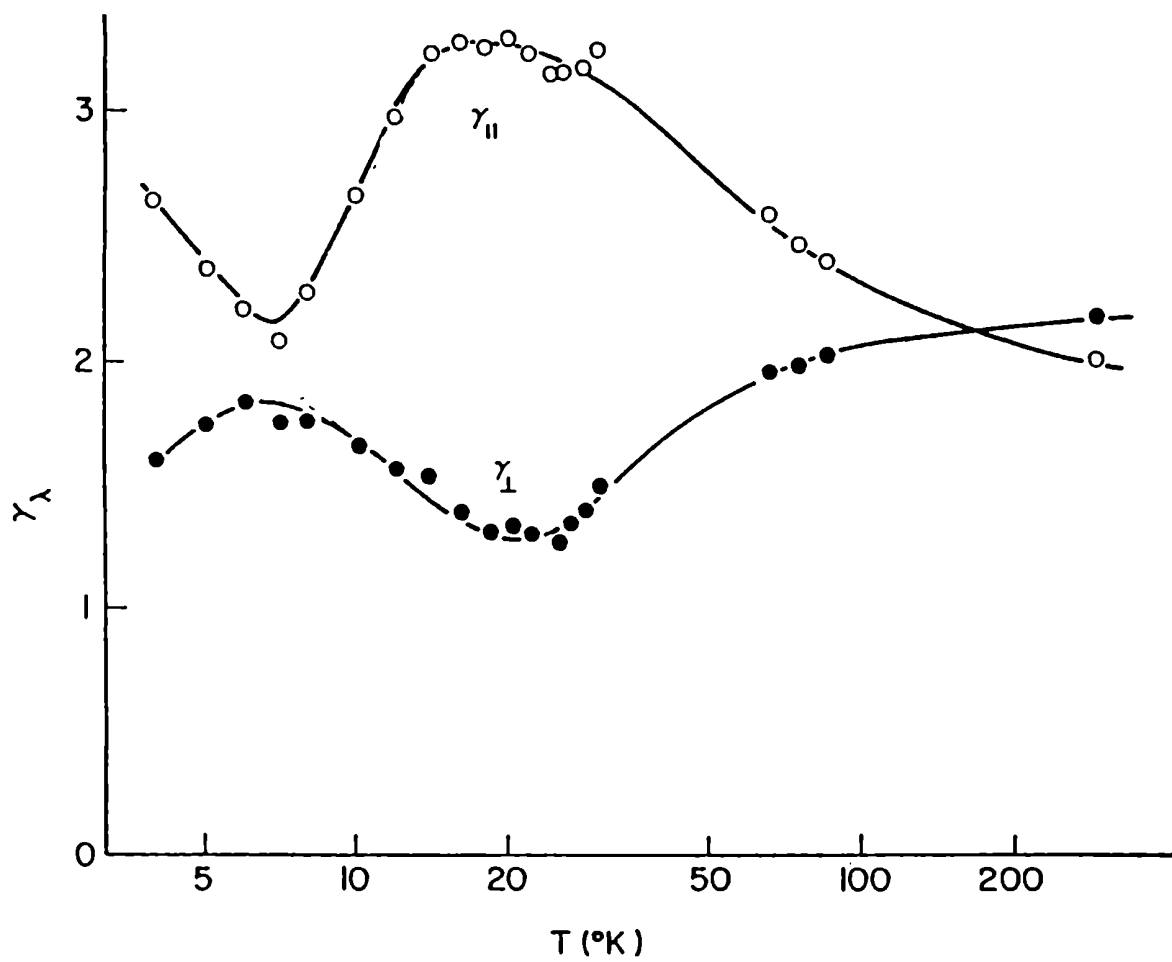
Tiene una relación axial  $c/a=1,86$  mayor que el empaquetamiento ideal, por lo que las fuerzas entre átomos dentro del mismo plano perpendicular al eje de simetría son más fuertes que aquéllas entre átomos en diferente plano (0001).

temperatura y las curvas de las contribuciones vibracionales obtenidas del análisis de datos experimentales con una aproximación semiempírica de la contribución electrónica la misma[18]. En la figura 5.22 se muestran las curvas de  $\gamma_{\perp}$  y  $\gamma_{\parallel}$  con el modelo en estudio, con las relaciones  $k_{\perp}/k_{\parallel}=0,4$  y  $m+n=12$ . Hasta temperatura de aproximadamente  $0,06\Theta_D$  las curvas de  $\gamma_{\perp}$  son similares a las obtenidas por Barron y Munn[18]. Por debajo de esa temperatura, el modelo no puede reproducir el comportamiento vibracional desarrollado por estos autores partir de las curvas experimentales, que encuentran un cruce de curvas a 25 K, siendo en el límite bajas temperaturas  $\gamma_{\parallel} > \gamma_{\perp}$ . En cambio, los límites a bajas temperaturas obtenidos por nosotros ( $\gamma_{\perp}(0K) = 0,94$  y  $\gamma_{\parallel}(0K) = 2,76$ ) tienen igual valor absolutos relativos que los experimentales, es decir,  $\gamma_{\perp}(0K) < \gamma_{\parallel}(0K)$ .

En la figura 5.19. b) se muestran las curvas de  $\gamma(T)$  obtenidas con el modelo de Keating[51], habiendo los autores fiteado los parámetros de segundo orden para reproducir las curvas de dispersión, y los de tercer orden para fitear las constantes elásticas de tercer orden. Con este modelo no se logran reproducir la forma de las curvas de  $\gamma(T)$  aun en rangos más altos de temperaturas, donde un modelo sencillo, como el estudiado por nosotros puede reproducir el comportamiento de dichas funciones.



Figura 5.22  
Zinc -datos experimentales-



**Figura 5.23**  
**Zinc -contribucion vibracional a partir**  
**de datos experimentales**

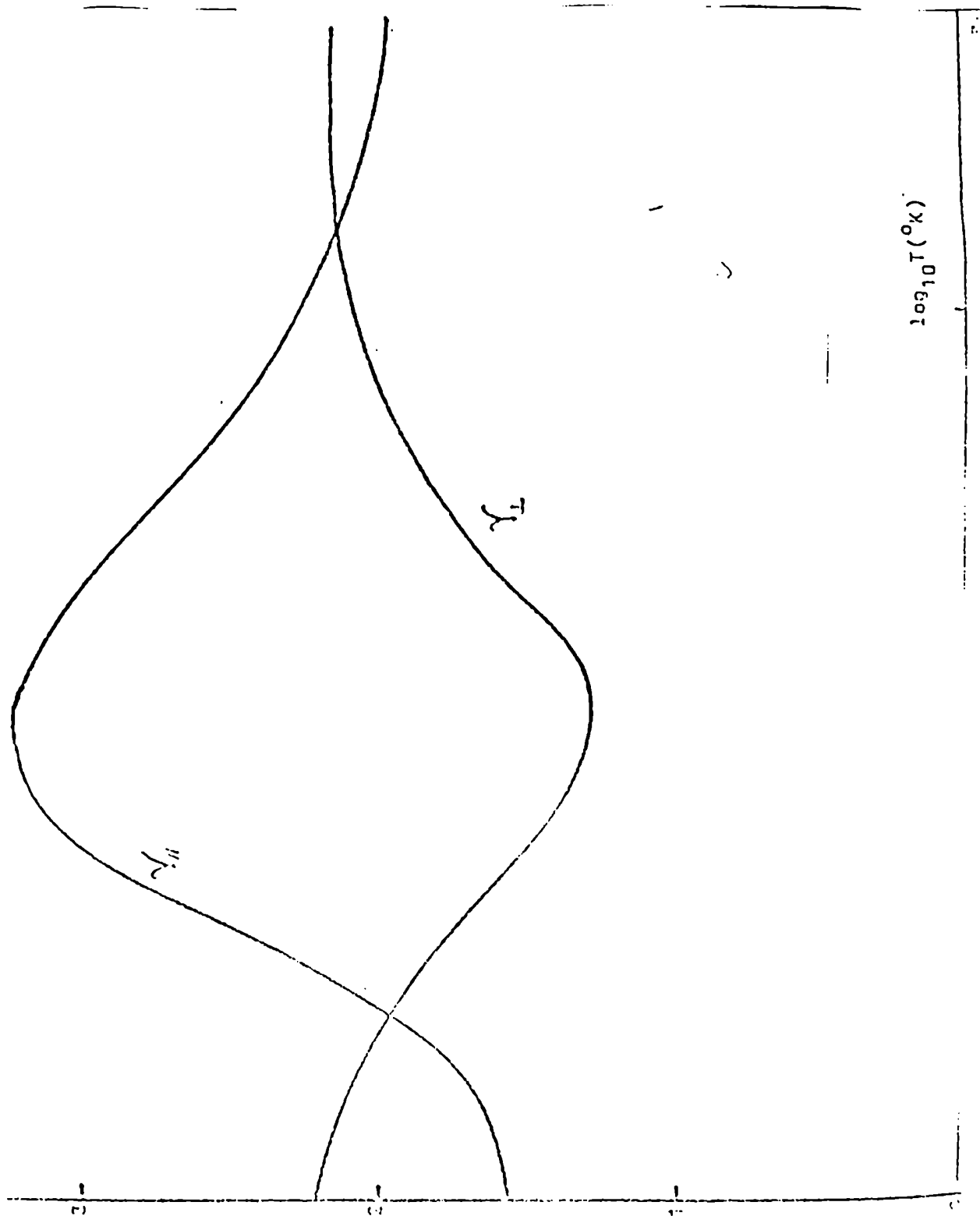
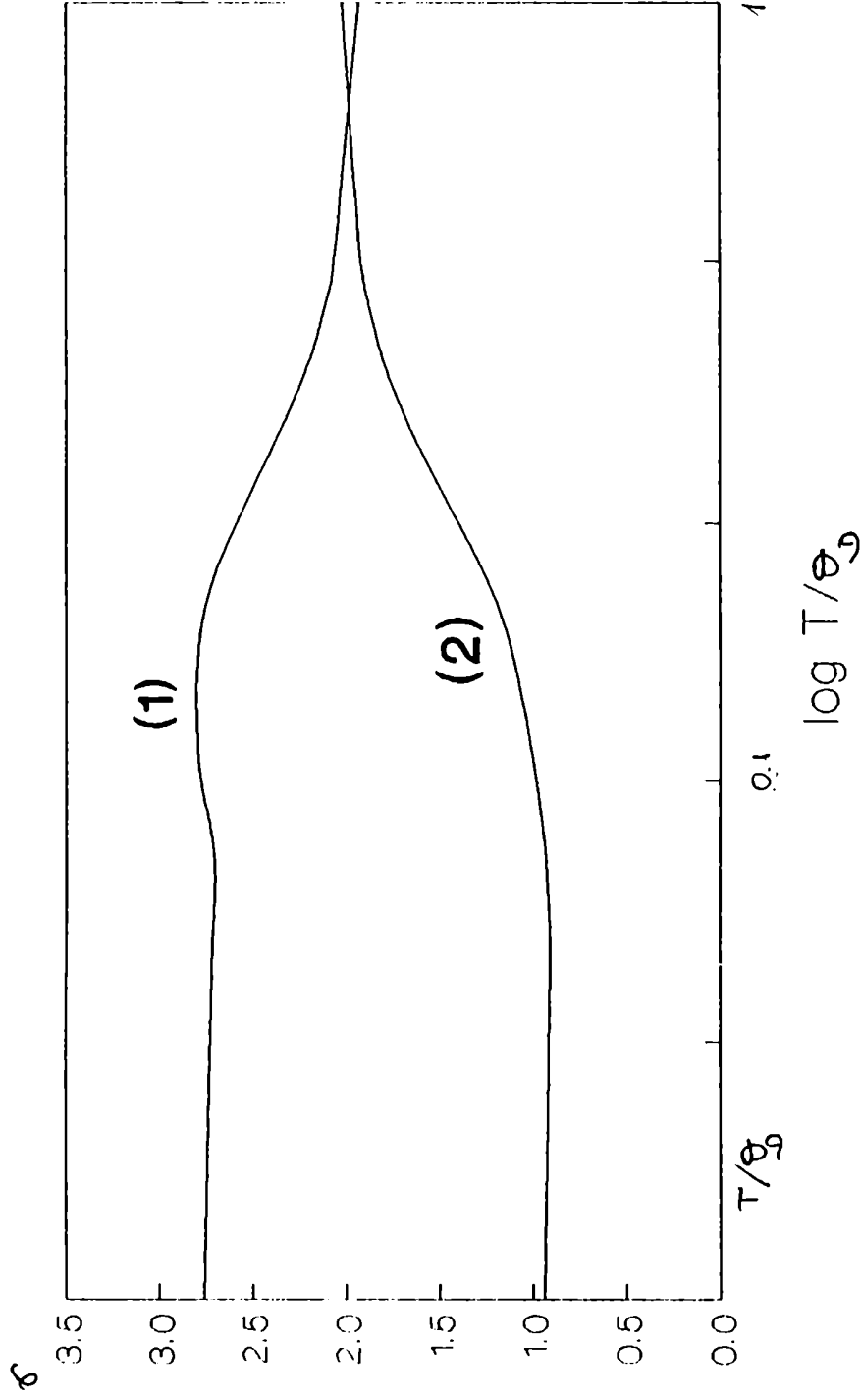


Figura 5.24  
Zinc- modelo de fuerzas centrales-



$k_b/k_i=0.4; m+n=12$  (1)  $\sigma_{//}$  (2)  $\sigma_{\perp}$

Para el Zinc, al igual que el Magnesio existen en la literatura los valores de  $C_{11}$  a  $T \rightarrow 0K$  [45], pero los valores de  $C_{11K}$  solamente existen a temperatura ambiente [69]. Los valores de los límites de  $\gamma$  a bajas temperaturas obtenidos con  $C_{11}(T \rightarrow 0K)$  y  $C_{11K}(T_{ambiente})$  son  $\gamma_{\perp(\alpha)} = 0.25$  y  $\gamma_{\parallel(\alpha)} = 1.91$ . Si se realiza el mismo cálculo con  $C_{11}$  y  $C_{11K}$  a temperatura ambiente se obtienen  $\gamma_{\perp(\alpha)} = 0.30$  y  $\gamma_{\parallel(\alpha)} = 2.37$ , con lo que se tiene una diferencia superior al 20% entre un valor y otro. Algunos valores de constantes de tercer orden poseen un error experimental elevado, tal el de  $C_{144} = (-1 \pm 1) 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>. Si calculamos el límite de  $\gamma$  con el valor máximo de  $C_{144}$  ( $C_{144} = 0$ ), se obtiene  $\gamma_{\perp(\alpha)} = 0.14$  y  $\gamma_{\parallel(\alpha)} = 1.91$ . Al calcular los valores con el valor mínimo de  $C_{144}$  ( $C_{144} = -2 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>) se obtiene 0.35 y 1.91 para  $\gamma_{\perp(\alpha)}$  y  $\gamma_{\parallel(\alpha)}$  respectivamente. El constante que posee error experimental importante es  $C_{155}$  ( $C_{155} = 25 \pm 5$ )  $10^{10}$  N/m<sup>2</sup>. Realizando los cálculos con  $C_{155} = 20 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup> se obtiene  $\gamma_{\perp(\alpha)} = 0.14$  y  $\gamma_{\parallel(\alpha)} = 1.91$ . Si, en cambio  $C_{155} = 20 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>,  $\gamma_{\perp(\alpha)} = 0.35$  y  $\gamma_{\parallel(\alpha)} = 1.91$ .

$\gamma_{\perp(\alpha)} = 0.14$  y  $\gamma_{\parallel(\alpha)} = 1.91$ . Si, en cambio  $C_{155} = 20 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>,  $\gamma_{\perp(\alpha)} = 0.35$  y  $\gamma_{\parallel(\alpha)} = 1.91$ .

cantidad de datos de  $C_{11}(T)$  no se observa que los valores de los mismos varíen en forma apreciable con el cambio de temperatura [70]. Si bien no es rigurosa la extensión de este razonamiento para cristales hexagonales es probable que los errores experimentales de las  $C_{11}(T)$  a temperatura ambiente en algunos casos del 100% sean superiores al cambio del valor de las mismas con la variación de temperatura.

Con nuestro modelo obtenemos los valores

$\gamma_{\perp(\alpha)} = 0,90$  y  $\sigma_{\parallel(\alpha)} = 2,76$ . Con el modelo de Keating se obtienen los valores 2,16 y 2,42. Una vez más se obtienen mejores valores con el modelo sencillo de fuerzas centrales. Evidentemente bien los valores límites obtenidos con el modelo de Keating tienen valor absoluto relativo igual al experimental, es decir  $\sigma_{\parallel(\alpha)} > \sigma_{\perp(\alpha)}$ , el orden de magnitud de los mismos difiere considerablemente del experimental.

Barron y R. E. Hann [18], a partir de su análisis semiempírico de la contribución electrónica

experimental obtienen para la contribución de la red

$$\sigma_{\perp(\text{red})}(\alpha) \approx 2.3 \text{ y } \sigma_{\parallel(\text{red})}(\alpha) \approx 1.4. \text{ Es de suponer en primera medida que } \sigma_{\gamma}^{\text{total}} = \left( C_{\gamma}^{\text{red}} \sigma_{\gamma}^{\text{red}} + C_{\gamma}^{\text{el}} \sigma^{\text{el}} \right) / C_{\gamma}^{\text{total}} \quad (5.2)$$

Para afirmar esta suposición, los autores parten de la aditividad de las contribuciones entrópicas, vale decir

y también de la aditividad de las contribuciones a la capacidad calorífica:

$$C_p^{\text{total}} = C_p^{\text{red}} + C_p^{\text{el}} \quad (5.4)$$

Algunos autores, como Buckingham y Shafroth [71] pusieron en duda la separación sugerida en la ecuación (5.4) debido a la interacción electrón-fonón. Hasta el presente no se ha medido cuantitativamente este efecto.

Con estas suposiciones llegan a la ecuación

$$\gamma_{\lambda}^{\text{red}} = \frac{\gamma_{\lambda}^{\text{total}} C_p^{\text{total}} - C_p^{\text{el}} \gamma_{\lambda}^{\text{el}}}{C_p - C_p^{\text{el}}} \quad (5.5)$$

En esta ecuación el único valor desconocido en el término de la derecha es  $\gamma_{\lambda}^{\text{el}}$ . Es en este punto donde los autores afirman que, para hacer la evaluación de  $\gamma_{\lambda}^{\text{red}}$  por método de prueba y error que  $\gamma_{\lambda}^{\text{el}}$  no depende de la temperatura. El hecho de no tener en cuenta la contribución red-electrón, la suposición de que  $\gamma_{\lambda}^{\text{el}}$  es constante con la temperatura y el método de suavizado utilizado, pudo haber llevado, nuestro entender, a T.H.K. Barron y R.H. Mun a valores distorsionados de  $\gamma_{\parallel}^{\text{red}}$  y  $\gamma_{\perp}^{\text{red}}$  en el límite a bajas temperaturas.

Los valores obtenidos para las derivadas de las constantes elásticas el parámetro de Anderson-Grüneisen son los siguientes:

	$dC_{11}/dp$	$dC_{12}/dp$	$dC_{13}/dp$	$dC_{33}/dp$	$dC_{44}/dp$	$dC_{66}/dp$	$\delta$
(1)	7.52	4.56		7.32	4.02	1.48	
(2)	7.53	4.51	5.66	7.26	3.98	1.51	5.74
(3)	8.66	4.48	5.66	7.37	3.88	2.09	5.81
(4)	10.18		3.27	10.25	1.35	2.47	5.15

donde (1)son los valores experimentales [69] ; (2) son los valores obtenidos con datos experimentales de  $C_{ij}$  y  $C_{ijk}$  ([68] ; [45]) ; (3) son los valores obtenidos con el modelo de Keating [50] ; (4)son los valores obtenidos con el modelo estudiado con  $k_0/b_1=0.4$  y  $m+n=12$  .

En la tabla anterior se observa una notable similitud en los valores experimentales con aquéllos obtenidos con los valores de  $C_{ij}$  y  $C_{ijk}$  experimentales, y los valores obtenidos el modelo de Keating son mejores que los obtenidos con nuestro modelo en estudio.

Aquí cabe acotar que el Zinc tiene un comportamiento mucho más anisotrópico que el Magnesio, siendo bastante diferentes, en todo el rango de temperaturas los valores absolutos de  $\gamma''$  y  $\gamma'_T$  ; además cabe recordar que la teoría cuasiarmónica tiene validez hasta un valor de temperaturas de  $0,3 \theta_D$ . Por lo antedicho es posible que para el Magnesio, el rango de validez de la teoría cuasiarmónica sea mayor que para el Zinc, de allí que los valores de  $dC_{ij}/dp$  para el Magnesio (medidos a temperatura ambiente) puedan reproducir con el modelo estudiado, no así los del Zinc.

Lamentablemente no existen en la literatura más datos experimentales de constantes elásticas de segundo y tercer orden para chequear la validez de las fórmulas de las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión en función de las constantes de segundo y tercer orden (sección 3.2.7) desarrolladas por nosotros. Los valores obtenidos para Zinc y Magnesio (ver fila (2) de las tablas de  $dC_{ij}/dP$  respectivas) afirman la validez de las fórmulas (3.2.38).

#### Cadmio

Tiene una relación axial  $c/a=1,887$ , mayor que la ideal similar a la de Zinc. Poseen ambos (Zn y Cd) funciones vibracionales de Grüneisen similares y nuevamente de las mismas a muy bajas temperaturas incompatible con el presente modelo. El mejor ajuste requiere una anarmonicidad ligeramente mayor que en Zinc ( $m+n=13$ ) e igual relación  $k_2/k_1$ . Se muestra en la figura la curva obtenida por Munn [21] de datos experimentales [42]. En ella se observa que, excepto a altas temperaturas, las curvas son similares a las de Zinc a pesar de que, el mínimo en  $\gamma$  tiene una forma algo diferente a la de Zn. La diferencia más importante es que los valores absolutos de  $\gamma_{\parallel}$  y  $\gamma_{\perp}$  para Cadmio son generalmente mayores que los de Zn.

Esto es quizás lo que se esperaba probablemente debido a la diferente relación  $c/a$ . En la



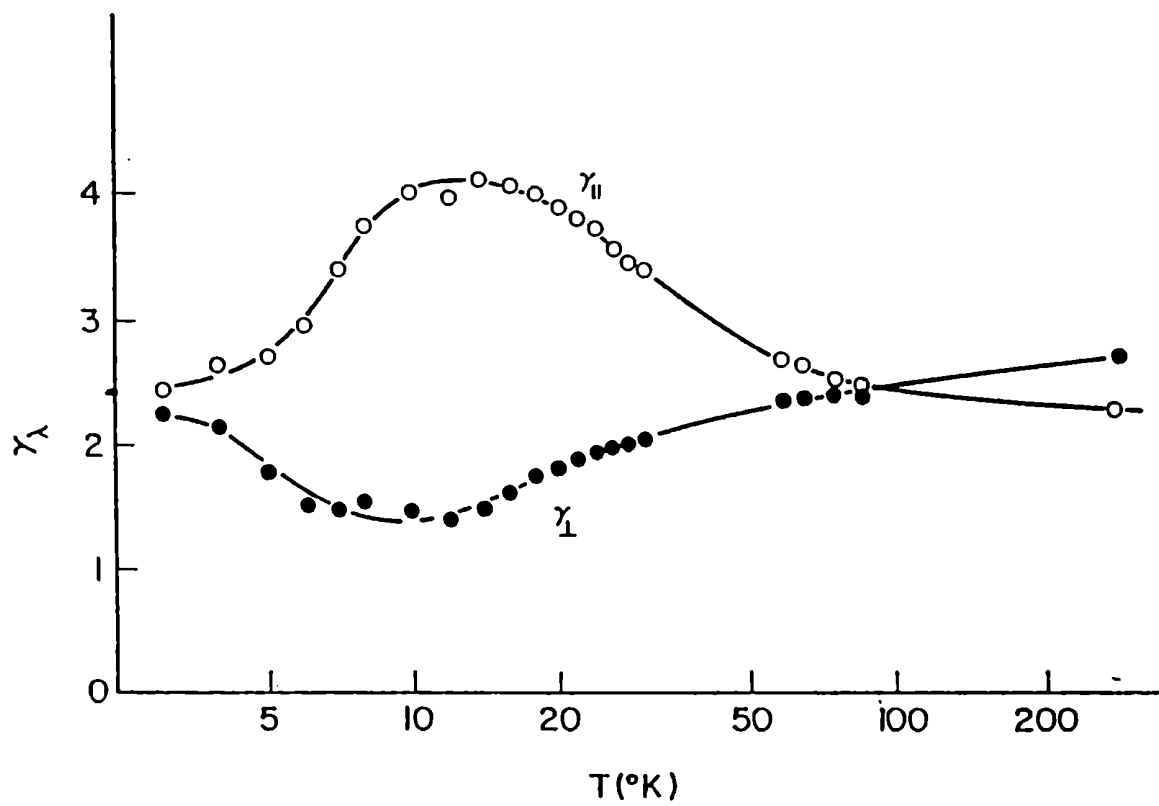
figura 5.26 muestra la curva obtenida con nuestro modelo. Con el reproduce la forma de la curva para  $T/\Theta_D$  entre 0,5 ( para el Cadmio  $\Theta_D$  es de 200K). Por encima de 0,5  $\Theta_D$  se observa que  $\delta'_{\parallel} < \delta'_{\perp}$ , hecho que con el modelo sólo se verifica en el límite a altas temperaturas.

En la figura 5.19 c) se muestra la curva obtenida con el modelo de Keating [8]. Estos autores fijaron los parámetros del modelo con los valores experimentales de las derivadas de las constantes elásticas con respecto a la presión. Como puede apreciarse partir de la comparación de los con el modelo de Keating no se pueden reproducir la forma de las curvas de ni la ubicación relativa de las : en todo el rango de temperaturas es  $\delta'_{\parallel} > \delta'_{\perp}$ , este comportamiento se verifica solo a temperaturas mayores que 100 K, siendo, por debajo de esa temperatura  $\delta'_{\parallel} < \delta'_{\perp}$ .

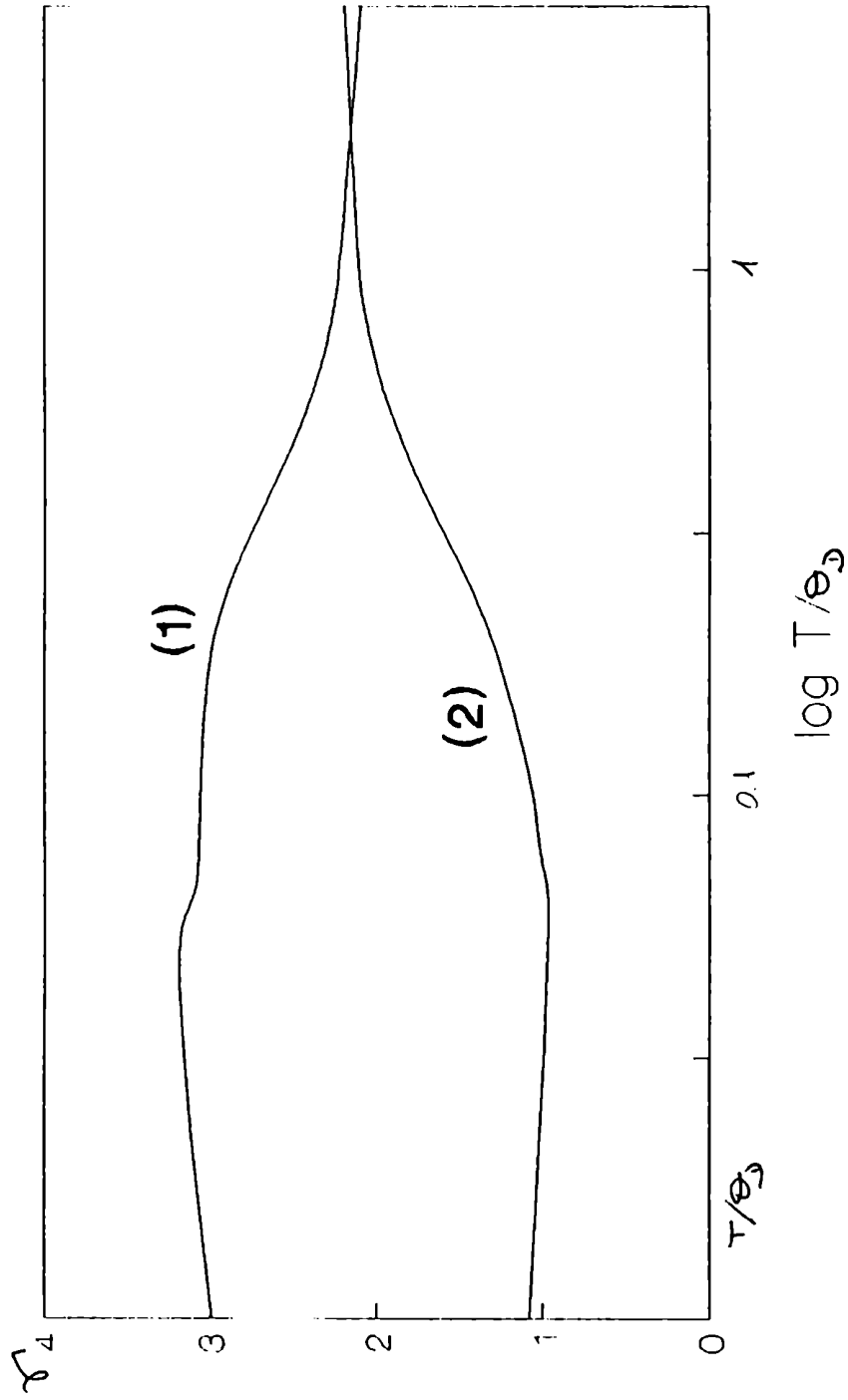
Experimentalmente se verifica  $\gamma_{\perp} \approx 2,2$  y  $\gamma_{\parallel} \approx 2,2$  (va aproximados partir de datos experimentales [4,21]). No en la literatura, hasta el presente datos experimentales de constantes elásticas de tercer modelo obtenemos, para los valores límites de  $\gamma_{\perp}(\alpha_1)$  y  $\gamma_{\parallel}(\alpha_1)$  1,08 y respectivamente. Con el modelo de Keating se obtienen 3,60 y 2,60.

Los valores experimentales de derivadas de stantes elásticas respecto la presión y los obtenidos con el modelo, son los siguientes:

**Figura 5.25**  
**Cadmio -datos experimentales-**



**Figura 5.26**  
**Cadmio -modelo de fuerzas centrales-**



$k_b/k_i=0.4; m+n=13$  (1)  $g(r)$ , (2)  $g(r)$

	$dC_{11}/dp$	$dC_{12}/dp$	$dC_{13}/dp$	$dC_{33}/dp$	$dC_{44}/dp$	$dC_{66}/dp$
(1)	9.29	4.10		7.26	2.38	2.59
(2)	10.81	5.44		11.13	1.43	2.69

donde (1) son los valores experimentales [72] y (2) son los valores obtenidos con nuestro modelo ( $k_2/k_1=0,4; m+n=13$ ). No se pueden reproducir todos los valores de  $dC_{ij}/dp$  (medidos a temperatura ambiente) con bajos errores porcentuales. Pueden atribuirse iguales causas que para Zn. Hasta el presente no se han medido los valores experimentales de las constantes elásticas de tercer orden, por lo que no se pueden aplicar las fórmulas (3.2.38) para obtener las  $dC_{ij}/dp$ .

### 3.4 Otros metales

No se han realizado, hasta el presente, medidas de expansión térmica en un rango apreciable de temperaturas de otros metales hexagonales compactos. Hubiera sido interesante poseer medidas de algún metal con  $c/a$  menor que el ideal, por ejemplo el Berilio ( $c/a=1,59$ ), para poder comprobar si surgen los mismos problemas que para el Zinc y Cadmio.

### 5.4 Conclusiones

Barron y Domb [73] encontraron que, utilizando constantes de fuerza similares en modelos para redes hexagonales y cúbicas compactas, se obtenían similares propiedades termodinámicas.

Por otra parte, Gibbons [9] hizo un estudio de propiedades armónicas de las de la red trigonal. Como una extensión de este trabajo, estudió el Zn con ese modelo de red, que haciendo  $c/a=2,78$  en una red trigonal se obtiene una red hexagonal compacta ideal. Hemos visto (figuras 5.5 y 5.6) que valores de  $c/a$  diferentes del ideal no cambian demasiado la anisotropía del modelo, por lo que es posible estudiar de esta manera metales hexagonales, aunque en forma menos rigurosa que la nuestra. En el mencionado trabajo se encuentran con iguales problemas que los nuestros: se pueden reproducir las curvas de  $\gamma(T)$  correspondientes a las vibraciones de la red hasta  $T=0.1\theta_D$ , pero por debajo de esa temperatura no es posible hacerlo. Nuestros resultados, conjuntamente con los de T.G.Gibbons[9] corroboran lo demostrado por Barron y Domb[73]. Con nuestros resultados, como así tampoco con los de T.G. Gibbons, es posible reproducir las curvas producto del análisis de T.H.K. Barron y R.W. Munn antes mencionado[19].

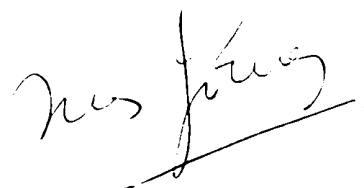
En la aplicación del modelo a diferentes metales se puede observar que un modelo simple de fuerzas centrales da resultados comparativamente mejores que el modelo de Keating para las curvas de  $\gamma(T)$ .

A bajas temperaturas fallan ambos modelos, lo que a la reproducción de las curvas experimentales de  $\gamma(T)$  refiere: fuerzas centrales y el de Keating, que incluye no-centrales y mayor número de

vecinos.

Para poder reproducir las funciones de Gr $\ddot{u}$ neisen a toda temperatura se requiere entonces un modelo de interacci3n m $\acute{a}$ s sofisticado, preferentemente que tenga en cuenta la estructura electr3nica- no solamente incluir contribuci3n electr3nica sino tambi3n una contribuci3n red- electr3n-, ya que se han estudiado propiedades arm3nicas (curvas de dispersi3n) con modelos que incluyen interacciones de hasta seis vecinos [74], no pudi3ndoselas reproducir en todo el rango.

En lo que se refiere a las derivadas de las constantes el $\acute{a}$ sticas con respecto a la presi3n se puede confirmar la validez de las f3rmulas generales desarrolladas.



Inés Gómez

### APENDICE I

La energía potencial en función de los parámetros de deformación se escribe como[56]

$$\rho(\phi-\phi^0) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,k,l \\ i,j,k,l}} C_{ij,kl} \gamma_{ij} \gamma_{kl} + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{i,j,k,l,m,n \\ i,j,k,l,m,n}} C_{ij,kl,mn} \gamma_{ij} \gamma_{kl} \gamma_{mn} + \dots$$

Debido a la simetría hexagonal(usando la notación de Voigt[13])([75],[76])

$$C_{22} = C_{11} ; \quad C_{33} = C_{44} \quad C_{13} = C_{23}$$

$$\text{para todo } i, j \quad C_{ij} = C_{ji}$$

$$\text{Además } C_{14} = C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{25} = C_{26} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0$$

Debido a estas igualdades, el término de segundo orden se vierte en:

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{i,j,k,l \\ i,j,k,l}} C_{ij,kl} \gamma_{ij} \gamma_{kl} &= C_{11} (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2) + 2C_{12} \gamma_{11} \gamma_{22} + \\ &+ 2C_{13} \gamma_{11} \gamma_{22} + C_{33} \gamma_{33} (\gamma_{11} + \gamma_{22}) + \\ &+ C_{33} \gamma_{33}^2 + C_{44} (\gamma_{23}^2 + \gamma_{32}^2 + \gamma_{13}^2 + \gamma_{31}^2) + \\ &+ C_{66} (\gamma_{12}^2 + \gamma_{21}^2) \end{aligned}$$

(1)

En lo que respecta a los términos de tercer orden, debido a la simetría hexagonal solamente se tendrán diez

términos independientes. Además se tienen las siguientes igualdades:

$$C_{ijk} = C_{ikj} = C_{jik} = C_{jki} = C_{kij} = C_{kji}$$

Se anulan los siguientes términos:

$$\begin{aligned} 0 = & C_{114} = C_{115} = C_{116} = C_{124} = C_{125} = C_{126} = C_{134} = C_{135} = C_{136} = \\ & = C_{145} = C_{146} = C_{156} = C_{224} = C_{225} = C_{226} = C_{234} = C_{235} = C_{236} = C_{245} = \\ & C_{246} = C_{256} = C_{334} = C_{335} = C_{336} = C_{444} = C_{445} = C_{446} = C_{455} = C_{555} = \\ & C_{556} = C_{345} = C_{346} = C_{356} = C_{466} = C_{666} \end{aligned}$$

Se tienen las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} C_{222} &= C_{111} - C_{222} + C_{112} \\ C_{166} &= 3C_{222} - C_{111} - C_{112} \\ C_{244} &= C_{155} \quad ; C_{255} = C_{144} \quad ; C_{223} = C_{113} \quad ; C_{233} = C_{133} \\ C_{266} &= C_{111} - C_{222} - C_{112} \\ C_{333} &= C_{344} \\ C_{366} &= (C_{113} - C_{123})/2 \\ & (C_{133} - C_{144})/2 \end{aligned}$$

La expresión final para los términos de tercer orden se convierte en:

$$\sum_{\substack{i,j,k \\ m,n}} C_{ijk, mn} \gamma_{ij} \gamma_{kl} \gamma_{mn} = C_{111} \left[ \gamma_{11}^3 + 3 \gamma_{11}^2 \gamma_{22} + 3 (\gamma_{22} - \gamma_{11}) (\gamma_{12}^2 + \gamma_{21}^2) \right] + 3C_{112} \left[ \gamma_{11}^2 \gamma_{22} + 3 \gamma_{11} \gamma_{22}^2 + \right.$$



$$\begin{aligned}
& +3 (\gamma_{22} - \gamma_{11})(\gamma_{12}^2 + \gamma_{21}^2) + 3 C_{113} \gamma_{33} (\gamma_{11}^2 + \gamma_{22}^2 + \\
& \gamma_{12}^2 + \gamma_{21}^2) + C_{222} [\gamma_{22}^3 - 3 \gamma_{11} \gamma_{22}^2 + 3 (\gamma_{12}^2 + \\
& \gamma_{21}^2)(\gamma_{11} - \gamma_{22})] + 6C_{123} \gamma_{33} [\gamma_{11} \gamma_{22} - (\gamma_{12}^2 + \gamma_{21}^2)] + \\
& + 3C_{133} \gamma_{33}^2 (\gamma_{11} + \gamma_{22}) + 3C_{144} [\gamma_{11}(\gamma_{23}^2 + \gamma_{32}^2) + \gamma_{22}(\gamma_{13}^2 + \\
& \gamma_{31}^2) - 12(\gamma_{12} + \gamma_{21})(\gamma_{23} + \gamma_{32})(\gamma_{13} + \gamma_{31})] + \\
& + C_{155} [\gamma_{11}(\gamma_{13}^2 + \gamma_{31}^2) + \gamma_{22}(\gamma_{23}^2 + \gamma_{32}^2) + 12(\gamma_{12} + \\
& \gamma_{21})(\gamma_{31} + \gamma_{13})(\gamma_{23} + \gamma_{32})] + C_{333} \gamma_{33}^3 + \\
& + 3C_{344} \gamma_{33} (\gamma_{13}^2 + \gamma_{31}^2 + \gamma_{23}^2 + \gamma_{32}^2)
\end{aligned}
\tag{2}$$

La expresión final de la energía potencial en función de la deformación será la suma de las expresiones (1) y (2).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] T.H.K. Barron, Phil.Mag. **46**,720(1955)
- [2] M. Blackman,Proc.Phys.Soc. B **78**,827(1957)
- [3] T.H.K. Barron, Ann. Phys. **1**, 77(1957)
- [4] M. Blackman,Phil.Mag. **3**,831 (1958)
- [5] A. Bienenstock and G. Burley,J.Phys.Chem.Sol. **24**,  
1271(1963)
- [6] G. Childs,Rev.Mod. Phys. **25**,665 (1953)
- [7] R. Srinivasan and R. Ramji Rao,Inelastic Scattering of  
Neutrons Vol.1, International Atomic Energy Agency,  
Vienna,1965(p. 325)
- [8] C.S.Menon and R.Ramji Rao, J.Phys.Chem.Sol, **33**,  
2129(1972)
- [9] T.G. Gibbons, tesis doctoral, Universidad de Bristol,  
Inglaterra, 1971
- [10] K. Brugger,Phys.Rev. **133**, A1611(1964)
- [11] R.N. Thurston and K. Brugger, Phys.Rev. **133**,A1604(1964)
- [12] R.N.Thurston,J.Acoust.Soc.Amer., **37**,348 (1965)
- [13] W.Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Leipzig:Teubner,  
1928)
- [14] R.W. Munn, Phil.Mag., **27**,133 (1968)
- [15] G.Leibfried and W. Ludwig,Solid State Physics,  
**12**,275(1961)
- [16] M. Blackman,Proc. Roy.Soc. A **148**,365(1935)
- [17] L. Salter,Proc. Roy.Soc. **233**,418 (1956)
- [18] T.H.K. Barron y R.W.Munn,Phil.Mag. **15**,85 (1967)

- [19] A.H. Wilson, The Theory of Metals (Cambridge Univ. Press, 1953)
- [20] J.H.D. Varley, Proc. R.Soc. A **237**, 413 (1956)
- [21] R.W. Munn, Adv. Phys. **18**, 515 (1969)
- [22] A.A. Maradudin, E.W. Montroll and G.H. Weiss, Solid State Physics Suppl. 3 (New York: Academic Press Inc) (1963).
- [23] M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, (Oxford: Clarendon Press, 1954)
- [24] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (New York: John Wiley, 1968)
- [25] S. Bhagavantham, Crystal Symmetry and Physical Properties (New York: Academic Press, 1966)
- [26] A.A. Maradudin, Phys. Stat. Sol. **2**, 1493 (1962)
- [27] R. Ramji Rao and R. Srinivasan, Phys. Stat. Sol. **29**, 865 (1968)
- [28] R. Srinivasan, Phys. Rev., **144**, 620, 1966
- [29] W.A. Harrison, Phys. Rev **136**, 1107 (1963)
- [30] T. Toya, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. **6**, 161 (1958)
- [31] W. Cochran, Proc. Roy. Soc (London) A **276**, 308 (1963)
- [32] V. Heine and I. Abarenkov, Phil. Mag. **9**, 451 (1964)
- [33] A.O.E. Animalu, Phil. Mag. **11**, 379 (1965)
- [34] A.O.E. Animalu and V. Heine, Phil. Mag. **12**, 529 (1965)
- [35] M. Hasegawa, M.J. Stott and W.H. Young, J. Phys. F, **9**, 1 (1979)
- [36] I. Abarenkov and V. Heine, Phil. Mag., **12** 529 (1965)
- [37] R.W. Shaw, Phys. Rev **174**, 769 (1968)
- [38] G. Gilat, G. Rizzi and G. Dubiotti Phys. Rev.

- 185,971(1969)
- [38] T.H.K. Barron, J.G. Collins and G.K. White, *Adv. Phys.*  
29,609 (1980)
- [39] P.N. Keating ,*Phys.Rev.* 145,637(1966)
- [40] P.N. Keating ,*Phys.Rev.*,149,674(1966)
- [41] R. Srinivasan,*J.Phys.Chem.Sol.* 28,2385 (1967)
- [42] R.D. McCammon and G.K.White ,*Phil.Mag.* 11,1125(1965)
- [43] E. Schreiber, O.L. Anderson, N.Soga, *Elastic Constants  
and Their Measurements* (Mc Graw Hill, 1973)
- [44] L.W.Garland and R. Dalven, *Phys.Rev.*111,1232(1958)
- [45] G.Alers and J.R.Neighbours,*J.Phys.Chem.Sol.*7,58(1958)
- [46] T.H. K. Barron,*J. Appl. Phys.* 41, 816,5044(1970)
- [47] T.H.K. Barron and T.G.Gibbons,*J.Phys. C* 7,3260(1974)
- [48] T.H.K., Barron and T.G. Gibbons,*J.Phys.C* 7,3269 (1974)
- [49] T.H.K. Barron and T.G.Gibbons,*J.Phys. C* 7,3287(1974)
- [50] R.Srinivasan and R. Ramji Rao, *J.Phys.Chem.Sol.*  
32,1796 (1971)
- [51] R.Srinivasan and R. Ramji Rao, *J.Phys.Chem.Sol*  
33,491(1972)
- [52] R.Ramji Rao and R.Srinivasan, *Phys.Stat.Sol.* 31,  
139,(1969)
- [53] F.D. Murnaghan,*Finite Deformation of an Elastic Solid,*

- [58] O.L. Anderson, Phys.Rev. **144**,553(1966)
- [59] Y.A. Chang J.Phys.Chem.Sol. **28**,697 (1967)
- [60] N.M. Wolcott, J.Chem.Phys., **31**,536(1959)
- [61] A.E.H. Love,Mathematical theory of Elasticity (Dover Public., New York, 1944)
- [62] H. Blackman Handbuch der Physik (Springer Verlag, Berlin,1955),Vol VII, Part 1.
- [63] E.W.Montroll ,J.Chem. Phys. **10**,218 (1942)
- [64] E.W. Montroll,J.Chem.Phys. **11**,481(1943)
- [65] A. Batana, C.Finazzi Andrade, I. Gómez, Computers & Chemistry, en prence
- [66] J.R.E.Schmunk and C.S.Smith, J.Phys.Chem.Sol,**9**,100(1959)  
Slutsky and C.W. Garland, Phys.Rev. **107**,972(1957)
- [68] E. R. Naimon,Phys.Rev. **B4**,4291(1971)
- [69] K. Swartz and C. Elbaum, Phys.Rev.**B6**,426(1972)
- [70] G.R. Barsch and Z.P. Cheng,Phys.Stat.Sol. **19**,139(1967)
- [71] H.J.Buckingham and M.R.Shafrath,Proc.Phys.Soc.Lond. **667**,827 (1954)
- [72] J.A. Conll, Office of Naval Res.tech.Rep.**6**,(1962)
- [73]I.H.K. Barron and G.Domb,Proc. Roy.Soc. A**227**,447 (1955)
- [74] R.P.Gupta and B.Dayal,Phys.Stat.Sol **13**,519(1966)
- [75] E.G. Fermi Phys.Rev.,**83**,1274(1951)
- [76] E.G. Fermi Phys.Rev.,**86**, 561 (1952)