

④ 2 ejempl.

# TESIS DE FISICO

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**TITULO:** Cálculo de la Densidad Electrónica en Hidrógeno Metálico con el Formalismo H. K. S.

**AUTOR:** Juan Salvador Arellano Peraza.

**DIRECTOR:** Dr. Luis Fernando Magaña Solís.

México, D. F. Noviembre, 1981.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO I.- GAS DE ELECTRONES LIBRES	
I.1 Modelo de Drude-Lorentz para los metales	5
I.2 Modelo de Sommerfeld para los metales	8
CAPITULO II.- GAS DE ELECTRONES BAJO LA ACCION DE UN POTENCIAL ESTATICO EXTERNO	
II.1 Método autoconsistente de Hartree	14
II.2 Método autoconsistente de Hartree-Fock	20
II.3 Teoría de Thomas-Fermi del apantallamiento	28
II.4 Teoría de Lindhard del apantallamiento	33
II.5 Método H.K.S. o formalismo de la funcional de la densidad	34
II.6 Comparación de métodos	41
CAPITULO III.- LA DENSIDAD ELECTRONICA EN HIDROGENO METALICO	
III.1 Las ecuaciones de H.K.S. para un protón en un gas de electrones	43
III.2 Autoconsistencia aproximada	49
III.3 Autoconsistencia automática	52
III.4 Comparación de resultados	55
CAPITULO IV.- CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS	63

## R E S U M E N

Se aplica el formalismo de la funcional de la densidad, debido a Hohenberg, Kohn y Sham (HKS) <sup>(1, 2)</sup> para determinar la densidad electrónica alrededor de una impureza de carga igual a la del protón, al considerarla sumergida en un gas de electrones de densidad correspondiente a la del hidrógeno metálico ( $r_s = 1.0$ ) <sup>(3)</sup>. El formalismo H.K.S. lleva a ecuaciones autoconsistentes tipo Hartree-Fock, mismas que hay que resolver. Los resultados se obtuvieron usando dos métodos de cálculo diferentes, uno de autoconsistencia y convergencia aproximadas y otro de autoconsistencia y convergencia automáticas. En este último método se recurre a un artificio matemático <sup>(4)</sup> para lograr que la autoconsistencia y convergencia del potencial sea automática. Nuestros resultados, obtenidos con métodos numéricos diferentes son prácticamente iguales. Se concluye que los resultados obtenidos con el programa de autoconsistencia y convergencia aproximadas son igualmente útiles para cálculos posteriores.

Las unidades utilizadas en las expresiones teóricas son unidades atómicas,  $e = m = \hbar = 1.0$ . La unidad de energía se toma como dos Rydbergs = 1 Hartree = 27.2 ev.

## I N T R O D U C C I O N

En este trabajo consideraremos a un metal como un gas de electrones. Esto significa que se considera como antecedente la aproximación de M. Born y J. R. Oppenheimer. Esta hace uso del hecho de que la masa de los núcleos atómicos es mucho mayor que la de un electrón, lo que les permite hacer ver que la solución de la ecuación de onda para un sistema formado por átomos (molécula o sólido) se puede obtener resolviendo primero la ecuación de onda para los electrones, considerando a los núcleos en posiciones fijas y después resolviendo una ecuación de onda para los núcleos solos en la que un valor característico para la energía de la ecuación de onda electrónica, como función de la distancia internuclear, aparece como una función potencial. Así, en el trabajo desarrollado, hablamos de la función de onda electrónica exclusivamente.

Muchas de las propiedades que nos interesa conocer de los metales dependen del comportamiento de los electrones. Una de estas propiedades es el potencial interatómico. Esto puede verse de la siguiente manera. Si representamos al metal como un gas de electrones y iones (suposición de Sommerfeld), ante una impureza de carga positiva, por ejemplo, un ion, los electrones se acomodan a su alrededor originando una densidad electrónica no uniforme con centro en la impureza. Este reaco-

modo de carga electrónica origina el apantallamiento de la carga impureza, éste a su vez repercute directamente en la interacción de la carga impureza que hemos considerado, con el ion vecino más próximo y, por tanto, afecta la interacción entre pares de iones en el material y por consiguiente el potencial interiónico se ve afectado también. Es claro que el potencial interiónico es determinante en las propiedades del metal.

En el capítulo I de este trabajo hacemos una revisión de los modelos que se han elaborado para estudiar propiedades electrónicas de los metales. Presentamos en ese capítulo los métodos creados por Drude-Lorentz y Sommerfeld, así como los aciertos y desaciertos de cada uno de éstos al pretender explicar ciertas propiedades de los metales. Destacamos, también, al final de este capítulo expresiones generales para propiedades como la energía de Fermi, el potencial químico, la energía y el calor específico electrónico a volumen constante, que dependen de la dimensionalidad  $\lambda$  del gas de electrones libres .

En el segundo capítulo nos preocupamos por estudiar el comportamiento del gas de electrones ante la presencia de un potencial estático externo. Primeramente vemos el intento de Hartree para estudiar un sistema atómico y después su generalización al gas de electrones en un metal. Enseguida estudiamos el método autoconsistente de Hartree-Fock, en cuyas ecuaciones aparece un término de gran importancia que es la energía de in-

tercambio. Dentro de este mismo capítulo se mencionan dos teorías para el apantallamiento, una de Thomas-Fermi y la segunda de Lindhard. Vemos también como la primera es un caso límite de la segunda. Para finalizar este capítulo, estudiamos el método HKS o formalismo de la funcional de la densidad y hacemos una comparación de los métodos descritos.

En el tercer capítulo aplicamos las ecuaciones del formalismo HKS para un protón sumergido en un gas de electrones de densidad correspondiente a la del hidrógeno metálico <sup>(3)</sup> y obtenemos la distribución electrónica alrededor del protón, usando dos métodos de cálculo diferentes. Enseguida establecemos la comparación de los resultados obtenidos. Asimismo, se compara con los resultados de teoría de respuesta lineal, en la que se supone que la relación entre la densidad de carga inducida por el protón y el potencial total es lineal.

Finalmente, en el capítulo IV, se presentan las conclusiones sobre este trabajo.

## CAPITULO I

GAS DE ELECTRONES LIBRES

Comenzaremos haciendo una breve descripción de los modelos de Drude y de Sommerfeld para explicar algunas de las propiedades electrónicas de los metales.

## I.1.- MODELO DE DRUDE-LORENTZ PARA LOS METALES (5, 6).

P. Drude construyó, hacia el año 1900, una teoría de la conducción eléctrica en metales, aplicando la teoría cinética de los gases a un metal, considerando éste como un gas de electrones libres. Sugirió que además de los electrones (cuyo descubrimiento se realizó en 1897), en un metal debería haber otras partículas, de carga opuesta a la del electrón, para que el metal fuera eléctricamente neutro. Así, Drude propuso en su modelo que los metales deberían estar compuestos también por iones de carga positiva y que los electrones de valencia tenían libertad de moverse. Supuso, además, que los iones eran mucho más masivos que los electrones y, por ello, los consideró inmóviles, suposición que a la postre resultó aproximadamente válida.

Aunque la densidad de electrones en un metal, que es del orden de  $10^{22}$  electrones de conducción en un centímetro cúbico y que es aproximadamente mil veces mayor que la densidad de un gas clásico en condiciones normales de presión y tempera-

tura, Drude usó la teoría cinética de los gases bajo las siguientes suposiciones, que caracterizan al gas ideal:

a.- Mientras no choque un electrón con otro o con un ion se desprecian las interacciones entre las partículas.

b.- Los choques entre partículas son instantáneos y originan también cambios instantáneos en las velocidades de las partículas que chocan.

c.- La probabilidad por unidad de tiempo con que un electrón puede chocar es  $\tau^{-1}$ , donde  $\tau$  es el tiempo de relajación, tiempo promedio que transcurre entre dos colisiones de un electrón con otro o con un ion.

d.- Los electrones sólo pueden alcanzar el equilibrio térmico con sus alrededores por medio de las colisiones ya que la interacción entre partículas es despreciable a menos que ocurran colisiones (suposición a). Se supone entonces que las colisiones mantienen el equilibrio termodinámico local.

En 1909 H.A. Lorentz contribuyó al modelo de Drude aplicando la estadística de Maxwell-Boltzmann al gas de electrones y aunque despreció la repulsión entre las cargas negativas de los electrones, el modelo creado por Drude-Lorentz pudo explicar cuantitativamente en forma satisfactoria muchas de las propiedades de los metales. Predijo correctamente la magnitud de la resistividad eléctrica de la mayoría de los metales a temperatura ambiente, pero su predicción de la dependencia de la resistividad con la temperatura  $T^{\frac{1}{2}}$ , fue incorrecta, ya que di-

cha dependencia, en la realidad, es lineal. El modelo proporcionó, además, magnitudes incorrectas para el calor específico electrónico y para la susceptibilidad paramagnética de los metales. El modelo pudo explicar la ley empírica de Wiedemann y Franz que establece que la razón de la conductividad térmica a la conductividad eléctrica de un gran número de metales es directamente proporcional a la temperatura, con una constante de proporcionalidad que con gran aproximación es la misma para todos los metales.

Respecto al modelo propuesto por Drude, hay que destacar que considera al metal como un gas de electrones libres, sin tener en cuenta nunca a los iones positivos. Consecuentemente,

i) Se ignora el efecto de los iones sobre la dinámica de cualquier electrón entre dos colisiones consecutivas cualesquiera que sufra dicho electrón.

ii) Se ignora la posibilidad de que algunas propiedades físicas dependan de la dinámica de los iones, como la contribución de la malla al calor específico.

iii) Tampoco se especifica el papel de los iones como fuente directa de colisiones. Posteriormente, al admitir cierta movilidad de los iones, se ha podido comprender mejor su participación en este contexto.

iv) La estadística usada por Lorentz dentro del modelo propuesto por Drude no es la correcta.

v) No considera explícitamente la interacción ion-electrón.

## I.2 MODELO DE SOMMERFELD PARA LOS METALES (5.6)

En el año 1928 Sommerfeld modificó el modelo creado por Drude-Lorentz usando la estadística cuántica de Fermi-Dirac, en vez de la estadística de Maxwell-Boltzmann. Así, al introducir la función de distribución para la velocidad electrónica, se pudieron explicar mejor las propiedades de los metales que dependen precisamente de la distribución de velocidades de los electrones de conducción. Al tomarse en cuenta el principio de exclusión de Pauli en la estadística de Fermi-Dirac, el modelo de Sommerfeld logró explicar algunos de los fracasos del modelo de Drude-Lorentz.

La modificación de Sommerfeld al modelo de Drude-Lorentz constituye la primera aplicación de la mecánica cuántica al estudio del comportamiento de los electrones en un metal. Sommerfeld simplificó el problema al considerar constante la energía potencial dentro del metal independientemente de la posición. Para cálculos en los que sólo importa la distribución de los niveles de energía respecto al nivel de energía del estado base, el modelo permite considerar entonces el potencial dentro del metal como cero y aproximar el potencial fuera de él por una constante positiva y suficientemente grande para evitar efecto túnel. Enseguida obtendremos la expresión para la energía de Fermi de los electrones en el metal.

Por simplicidad conviene considerar entonces un pozo cúbico de potencial de longitud  $L$ , dentro del cual la ener-

gía potencial es cero y de paredes infinitas, con ello usamos el resultado de la mecánica cuántica para las funciones de onda de los estados estacionarios que se obtienen al estudiar dicho sistema. Las funciones de onda ya normalizadas son, despreciando el espín electrónico:

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \begin{cases} \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{3}{2}} \operatorname{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right) & \text{en el interior del metal} \\ 0 & \text{fuera del metal} \end{cases} \quad \text{I.2.1}$$

donde  $n_x, n_y, n_z$  son enteros positivos.

El metal, hemos supuesto, está colocado en el primer octante del sistema de coordenadas rectangulares con uno de los vértices en el origen, como se muestra en la figura I.1.

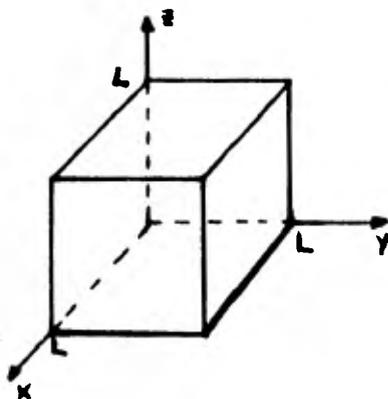


FIGURA I.1  
El potencial es nulo dentro del metal y se considera infinito en su exterior.

Los niveles de energía correspondientes a las funciones de onda dadas arriba son

$$\epsilon_{k_x, k_y, k_z} = \frac{1}{2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad \text{I.2.2}$$

donde las  $k_i = \frac{n_i \pi}{L}$ , con  $i = x, y, z$  I.2.3

son las componentes del vector de onda asociado al estado

$\psi_{n_x, n_y, n_z}$  en consideración.

Sabemos, de acuerdo con la estadística de Fermi-Dirac, que la probabilidad de encontrar a un electrón en un estado de energía  $\epsilon$  es

$$f(\epsilon) = \left[ e^{\left( \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \right)} + 1 \right]^{-1} \quad \text{I.2.4}$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y donde  $\mu = \mu(T)$ , el potencial químico del sistema, queda determinado por la condición de que el número de partículas,  $N$ , sea el mismo independientemente de la temperatura  $T$ . La expresión para  $N$  es

$$N = \int_0^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad \text{I.2.5}$$

donde  $g(\epsilon)$  es una densidad de estados definida como el número de estados por intervalo unitario de energía. En el espacio  $K$ , espacio de vectores de onda, los estados electrónicos están representados por los puntos de una red cúbica simple, que ocupa el primer octante de un sistema cartesiano. La expresión I.2.3 nos hace ver que la mínima "distancia" entre dos puntos del espacio  $K$  es  $\frac{\pi}{L}$ . O sea que un punto del espacio  $K$  ocupa, en promedio, un "volumen"  $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$ . Teniendo en cuenta que a cada punto del espacio  $K$  le pueden corresponder dos estados electrónicos diferentes, por la diferente orientación de espín electrónico, la densidad promedio de puntos en el espacio  $K$  es

$\frac{2V}{\pi^3}$  donde  $V = L^3$  es el volumen del metal. A partir de esta

densidad de puntos se determina que la densidad de estados  $g(\epsilon)$

$$\text{es } g(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2} (\epsilon/2)^{1/2} \quad \text{I.2.6}$$

A la temperatura absoluta  $0^\circ\text{K}$ , la distribución de Fermi-Dirac es

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon < \epsilon_f \\ 0 & \text{si } \epsilon > \epsilon_f \end{cases} \quad \text{I.2.7}$$

donde  $\epsilon_f$ , la energía de Fermi del gas de electrones se define como el valor del potencial químico a  $0^\circ\text{K}$ , o sea que

$$\epsilon_f \equiv \mu(T = 0^\circ\text{K}) .$$

Usando las tres últimas ecuaciones se tiene que

$$\epsilon_f = \frac{1}{2} (3n\pi^2)^{2/3} , \quad \text{donde } n = \frac{N}{V} \quad \text{I.2.8}$$

y en términos del parámetro  $r_s$ , radio de la esfera cuyo volumen es igual al volumen que en promedio ocupa un solo electrón de conducción, definido por

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad \text{I.2.9}$$

se tiene que

$$\epsilon_f = \frac{1}{2} \left( \frac{9}{4} \pi \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} \quad \text{I.2.10}$$

Como se puede apreciar, hemos tenido que usar la expresión para la densidad de estados  $g(\epsilon)$ , para llegar a la expresión final para la energía de Fermi, en función del parámetro de densidad  $r_s$ .

Es importante darse cuenta que podemos considerar un gas de electrones libres en  $l$  dimensiones y obtener expresiones generales independientemente de la dimensionalidad (7). Algunos de los resultados importantes de la referencia (7) son los si-

$$\text{guientes: } \epsilon_f = 2\pi \left[ \ell N \Gamma(\ell/2) / \sqrt{\text{vol}} \right]^{2/\ell}, \quad \epsilon = \frac{k^2}{2} \quad \text{I.2.11}$$

$$k_f = 2\pi^{1/2} \left[ \ell N \Gamma(\ell/2) / \sqrt{\text{vol}} \right]^{1/\ell} \quad \text{I.2.12}$$

donde  $\text{vol} = \prod_{j=1}^{\ell} L_j$  y las  $L_j$  son las dimensiones de la "caja" que contiene al gas de electrones.  $\Gamma(\alpha)$  denota la función gamma de argumento  $\alpha$ . Además, es fácil ver que la expresión I.2.8 corresponde al valor  $\ell = 3$  en la ecuación más general I.2.11.

Otra expresión general es la correspondiente a la densidad de estados expresada en función de la energía  $\epsilon$  como

$$g_{\ell}(\epsilon) = A_{\ell} \epsilon^{\frac{\ell}{2}-1} \quad \text{donde} \quad A_{\ell} = \frac{\text{vol}}{(2\pi^{1/2})^{\ell}} \frac{2^{\frac{\ell}{2}}}{\Gamma(\ell/2)} \quad \text{I.2.13,14}$$

Para  $\ell = 3$  la expresión general I.2.13 se reduce a la I.2.6. Se obtienen además las siguientes expresiones generales:

$$\mu(T) \simeq \epsilon_f \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} (\ell-2) \left( \frac{k_B T}{\epsilon_f} \right)^2 \right] \quad \text{I.2.15}$$

que da la dependencia del potencial químico a bajas temperaturas y que satisface la condición  $\mu(T=0) = \epsilon_f$ . Para la energía térmica se obtiene la expresión

$$U(T) \simeq \left[ \sqrt{\ell+2} \right] A_{\ell} \mu^{\frac{\ell}{2}+1} + \frac{\pi^2}{6} \ell A_{\ell} \mu^{\frac{\ell}{2}-1} (k_B T)^2 \quad \text{I.2.16}$$

que para la  $\ell = 3$  se reduce a

$$U(T) = \frac{2^{3/2}}{5\pi^2} V \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right] \quad \text{I.2.17}$$

La expresión I.2.16 es válida a bajas temperaturas.

La dependencia del calor específico electrónico a volumen constante y a bajas temperaturas es

$$C_V \approx \frac{2}{3} \pi^2 g_d(\epsilon_f) K_B^2 T$$

I.2.18

que refleja la linealidad del calor específico con la temperatura, independientemente de la dimensionalidad,  $d$  .

## CAPITULO I I

GAS DE ELECTRONES BAJO LA ACCION DE UN POTENCIAL ESTATICO EXTERNO

Los métodos que a continuación se describen son consecuencia directa del modelo de campo central que se desarrolló entre los años 1920 y 1930 por Bohr y su proposición para explicar la tabla periódica de los elementos en 1922; por Uhlenbeck y Goudsmit con el descubrimiento del espín electrónico y con el principio de exclusión de Pauli, ambos en 1925, y, finalmente, con los métodos de Hartree (1928) y de Hartree-Fock (1930). Estos dos métodos, aunque se plantearon primeramente para sistemas atómicos exclusivamente, se han podido también aplicar a sistemas más grandes, como moléculas y electrones en un metal, como veremos más adelante.

II.1.- METODO AUTOCONSISTENTE DE HARTREE <sup>(8)</sup>

En el método de Hartree el sistema en estudio es el gas de  $N_e$  electrones y  $N_n$  núcleos, donde  $N_e$ ,  $N_n$  pueden variar según se tengan átomos o moléculas.

Plantearémos primero el método de Hartree para un sistema atómico y, posteriormente, lo haremos para el gas de electrones en un metal.

i) Método de Hartree para un sistema atómico. El gas de electrones es un sistema de muchas partículas. Un modelo útil

para estudiar el problema de muchos cuerpos es el modelo de partícula independiente, éste consiste fundamentalmente en promediar las interacciones entre las partículas que constituyen el sistema, de tal forma que cada partícula puede tratarse como si estuviera bajo la acción de un potencial común, producto del promedio de la interacción de dicha partícula con el resto. Este modelo indica que para un sistema atómico la ecuación de Schrödinger a resolver para cada uno de los electrones del sistema es del tipo

$$\text{po } \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + W_j(\bar{r}) \right] \psi_j(\bar{r}) = \epsilon_j \psi_j(\bar{r}) \quad \text{II.1.1}$$

que es la ecuación particular para el  $j$ -ésimo electrón y donde  $W_j(\bar{r})$  es la energía potencial total de dicho electrón.

Consideraremos la "aproximación de un electrón", que consiste en asignar a cada electrón de un átomo de varios electrones una función de onda y suponer que la función de onda  $\Psi$  del sistema atómico es separable como el producto de funciones de onda de cada uno de los  $N$  electrones

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \psi_1(\bar{r}_1) \psi_2(\bar{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\bar{r}_N) \quad \text{II.1.2}$$

Cada una de las funciones  $\psi_i(\bar{r}_i)$  se calcula como si el problema fuera el de un sólo electrón moviéndose en el campo central del núcleo y de los demás electrones. Así, se tiene el conjunto de  $N$  ecuaciones de Schrödinger a resolver

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_i} + u_i(\bar{r}_i) \right] \psi_i(\bar{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}_i) \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \text{II.1.3}$$

donde  $\psi_i$ ,  $-\frac{Z}{r_i}$ ,  $v_i$  y  $u_i$  son respectivamente la fun-

ción de onda del  $i$ -ésimo electrón, la energía de atracción entre el núcleo de carga  $Z$  y dicho electrón, la distancia de tal electrón al núcleo y la energía potencial promedio de interacción del electrón en cuestión con los restantes  $N-1$  electrones.

Como se puede apreciar, de acuerdo con las ecuaciones II.1.1 y II.1.3, la energía potencial total del  $i$ -ésimo electrón es

$$W_i(\bar{r}_i) = -\frac{Z}{r_i} + U_i(\bar{r}_i) \quad \text{II.1.4}$$

Hartree propuso para  $U_i(\bar{r}_i)$  la expresión

$$U_i(\bar{r}_i) = U_i(r_i) = \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\bar{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\bar{r}_j \quad \text{II.1.5}$$

sobre la que hacemos los siguientes comentarios:

a) Ha considerado que  $U_i$  es esféricamente simétrica, o sea, que no depende de  $\bar{r}_i$  sino de  $r_i = |\bar{r}_i|$ . Aún en el caso atómico esto representa una aproximación que, en efecto, simplifica la solución del sistema de ecuaciones II.1.3.

b) Para  $j \neq i$  el término  $\frac{|\psi_j(\bar{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\bar{r}_j$  representa la energía potencial del electrón  $i$  debido al elemento de volumen cargado  $d\bar{r}_j$ .

c) La función de Hartree,  $U$ , para el potencial en caso de que el sistema fuese un metal sí dependería del vector de posición  $\bar{r}$  ya que debido a los muchos centros de fuerza en un metal, no habría simetría esférica para  $U$ .

De acuerdo con II.1.5, el sistema II.1.3 queda como,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\bar{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\bar{r}_j \right] \psi_i(\bar{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}_i)$$

$$\text{donde } i = 1, 2, \dots, N \quad \text{II.1.6}$$

que forma un sistema de ecuaciones integrodiferenciales simultáneas llamadas ecuaciones de Hartree. La solución de este sistema ha de ser autoconsistente: Se parte de  $N$  potenciales correspondientes a cada una de las  $N$  ecuaciones del sistema II.1.6, se resuelve este sistema numéricamente, determinando las  $N$  funciones de onda electrónicas. Con estas funciones de onda se construyen  $N$  nuevos potenciales que, por lo general, son diferentes de los potenciales propuestos inicialmente. Si son diferentes se procede a encontrar nuevas soluciones del sistema II.1.6 y otros  $N$  nuevos potenciales por medio de la expresión II.1.5. Este proceso debe llevarse a cabo tantas veces como sea necesario hasta obtener para los  $N$  potenciales las mismas expresiones que se hayan obtenido en el ciclo anterior de autoconsistencia. Las soluciones del sistema II.1.6 deben normalizarse a la unidad cada vez que se resuelva dicho sistema.

Si  $\psi_1(\bar{r}_1), \psi_2(\bar{r}_2), \dots, \psi_N(\bar{r}_N)$  son las soluciones a las ecuaciones de Hartree, de acuerdo con la "aproximación de un electrón", ecuación II.1.2, la función de onda del sistema atómico sería

$$\Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = \psi_1(\bar{r}_1) \psi_2(\bar{r}_2) \dots \psi_N(\bar{r}_N) \quad \text{II.1.7}$$

La aproximación del método de Hartree a la energía del sistema es, entonces  $E = \int \Psi^* H \Psi d\tau = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$

$$- \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \iint \frac{|\psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad \text{II.1.8}$$

donde el segundo término del miembro derecho representa la energía promedio de interacción de los electrones.

ii) Método de Hartree para el gas de electrones en un metal. Pensaremos ahora en el gas de electrones en un metal <sup>(6)</sup>. Nuestro sistema en estudio ya no es un átomo, sino un sistema de átomos. La energía potencial de un electrón  $W(\vec{r})$  debe tener un término  $U^{\text{IONES}}(\vec{r})$ , que incluya la presencia de los iones de carga  $Z$  en la red; dicho término es

$$U^{\text{IONES}}(\vec{r}) = -Z \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad \text{II.1.9}$$

que es la energía potencial de un electrón en la posición  $\vec{r}$  debida a los iones de carga  $Z$  en las posiciones  $\vec{R}$ . El otro término  $U^{\text{EL}}(\vec{r})$ , que completa la energía potencial  $W(\vec{r})$ , y que toma en cuenta la presencia de todos los electrones considerando que la energía potencial de un electrón en la posición  $\vec{r}$ , debida a la distribución de carga  $\rho(\vec{r}')$ , debida a los restantes electrones con vectores de posición  $\vec{r}'$ , es

$$U^{\text{EL}}(\vec{r}) = - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{II.1.10}$$

Así, la energía potencial de un electrón con vector de posición

$$\bar{r} \text{ es } W(\bar{r}) = U^{\text{IONRES}}(\bar{r}) + U^{\text{EL}}(\bar{r}) = -Z \sum_{\bar{R}} \frac{1}{|\bar{r}-\bar{R}|} - \int \frac{\rho(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' \quad \text{II.1.11}$$

La expresión para  $U^{\text{EL}}(\bar{r})$  se simplifica si consideramos válida la aproximación de electrones independientes ya que en ese caso la densidad  $\rho(\bar{r}')$  sería

$$\rho(\bar{r}') = - \sum_{j=1}^N |\psi_j(\bar{r}')|^2 \quad \text{II.1.12}$$

donde las  $\psi_j$  son las funciones de onda electrónicas correspondientes a los estados electrónicos de cada uno de los electrones.

Con esta última expresión se tiene que,  $U^{\text{EL}}(\bar{r})$ , el llamado término directo, es

$$U^{\text{EL}}(\bar{r}) = \sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' \quad \text{II.1.13}$$

Así, la ecuación de Schrodinger para el  $i$ -ésimo electrón

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\bar{r}) + W_i(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}) \quad \text{II.1.14}$$

la podemos reescribir haciendo uso de II.1.11, II.1.12 y II.1.13,

$$\text{como } -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\bar{r}) - Z \sum_{\bar{R}} \frac{\psi_i(\bar{r})}{|\bar{r}-\bar{R}|} + \left[ \sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' \right] \psi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}), \quad i=1,2,\dots,N \quad \text{II.1.15}$$

El conjunto formado por las  $N$  ecuaciones II.1.15 son las ecuaciones de Hartree para un metal, que muestran se está tomando en cuenta a los núcleos de la red cristalina del

metal.

Respecto al método de Hartree, es importante destacar que sólo considera la interacción de un electrón con los restantes en una forma promedio; sin embargo, nos ha permitido transformar el problema de  $N$  partículas acopladas en  $N$  problemas de una partícula. La falla más importante del método es que no toma en cuenta el principio de exclusión de Pauli.

## II. 2. METODO AUTOCONSISTENTE DE HARTREE-FOCK. (6,8,9)

El método del campo autoconsistente, que veremos en esta sección es el propuesto en 1928 por D.R. Hartree y que derivó V.A. Fock en 1930, en forma independiente, usando el método variacional.

La corrección a las ecuaciones de Hartree debida a Fock y basada en el principio variacional, toma en cuenta que las soluciones de la ecuación de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$  deben ser tales que el promedio del hamiltoniano  $H$ , dado por

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad \text{II.2.1}$$

sea estacionario.

Ahora  $\Psi$  ya no sólo dependerá de las coordenadas de los electrones, sino también del espín  $s$  de cada uno de ellos, o sea, que la función de onda para los  $N$  electrones es

$$\Psi = \Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N) \quad \text{II.2.2}$$

En la expresión II.2.1, se usa la notación

$$(\Psi, \Phi) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \cdots \sum_{s_N} \int d\bar{r}_1 \cdots d\bar{r}_N \Psi^*(\bar{r}_1, s_1, \dots, \bar{r}_N, s_N) \Phi(\bar{r}_1, s_1, \dots, \bar{r}_N, s_N) \quad \text{II.2.3}$$

donde  $\sum_{s_j}$  indica sumar sobre los dos valores posibles del espín del  $j$ -ésimo electrón.

Podemos determinar la función de onda del estado base sabiendo que el valor esperado del hamiltoniano para dicha función debe ser mínimo en comparación con el que se obtendría usando otras funciones de onda diferentes a la del estado base. En el proceso de minimización del valor esperado de  $H$  debemos hacer uso de las  $N^2$  condiciones  $\int \Psi_i^*(\bar{r}) \Psi_j(\bar{r}) d\bar{r} = \delta_{ij}$  y de un número igual de multiplicadores de Lagrange. Procediendo en esta forma podemos determinar las ecuaciones de Hartree-Fock.

Las ecuaciones de Hartree II.1.15, se pueden deducir de acuerdo con el principio variacional minimizando el valor esperado de  $H$ , expresión II.2.1 sobre todas las funciones  $\Psi$  de la forma

$$\Psi(\bar{r}_1, s_1, \dots, \bar{r}_N, s_N) = \Psi_1(\bar{r}_1, s_1) \Psi_2(\bar{r}_2, s_2) \cdots \Psi_N(\bar{r}_N, s_N) \quad \text{II.2.4}$$

donde las  $\Psi_i(\bar{r}_i, s_i)$  forman un conjunto de  $N$  funciones de onda unielectrónicas y ortonormales entre sí. Así, para el estado base, las ecuaciones de Hartree dan la mejor aproximación a la función de onda de  $N$  electrones que pueda representarse como el producto dado por II.2.4.

Fock hizo notar que la función dada arriba no obedece

el principio de Pauli. Para tener ésto en cuenta usó los determinantes de Slater para las funciones de onda del sistema que son expresiones tipo

$$\Psi(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\bar{r}_1 s_1) & \Psi_1(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_1(\bar{r}_N s_N) \\ \Psi_2(\bar{r}_1 s_1) & \Psi_2(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_2(\bar{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\bar{r}_1 s_1) & \Psi_N(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \Psi_N(\bar{r}_N s_N) \end{vmatrix}$$

II.2.5

con lo cual se satisface la condición de que la función  $\Psi$  sea antisimétrica respecto a las coordenadas de los electrones, representada por

$$\Psi(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_i s_i, \dots, \bar{r}_j s_j, \dots, \bar{r}_N s_N) = -\Psi(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_j s_j, \dots, \bar{r}_i s_i, \dots, \bar{r}_N s_N) \quad \text{II.2.6}$$

ya que el intercambio de coordenadas de cualesquiera dos electrones en el determinante dado por la expresión II.2.5 no es sino intercambiar la posición de dos columnas en el determinante, lo cual sabemos conduce a un cambio de signo en la función  $\Psi(\bar{r}_1 s_1, \bar{r}_2 s_2, \dots, \bar{r}_N s_N)$ . Si hay dos columnas o renglones iguales el determinante se anula o sea que  $\Psi \equiv 0$ .

Si la energía se calcula en un estado dado por el determinante de Slater, cuyas funciones de onda  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$  son ortonormales entre sí, se tiene que

$$\begin{aligned}
\langle H \lambda_\Psi = & \sum_i \int d\bar{r} \Psi_i^*(\bar{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + U^{\text{IONES}}(\bar{r}) \right] \Psi_i(\bar{r}) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{|\Psi_i(\bar{r})|^2 |\Psi_j(\bar{r})|^2}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \delta_{s_i s_j} \frac{\Psi_i^*(\bar{r}) \Psi_i(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} \Psi_j^*(\bar{r}') \Psi_j(\bar{r}) d\bar{r} d\bar{r}'
\end{aligned} \quad \text{II.2.7}$$

donde  $H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - Z \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\bar{r}_i - \mathbf{R}|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|}$

es el hamiltoniano en la ecuación de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$  para  $N$  electrones.

Minimizando la expresión para la energía, ecuación II.2.7, respecto a las funciones  $\Psi_i^*$  que en ella aparecen, se obtiene el conjunto de  $N$  ecuaciones

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(\bar{r}) + U^{\text{IONES}}(\bar{r}) \Psi_i(\bar{r}) + U^{\text{EL}}(\bar{r}) \Psi_i(\bar{r}) \\
- \sum_j \int \delta_{s_i s_j} \frac{\Psi_j^*(\bar{r}') \Psi_i(\bar{r}') \Psi_j(\bar{r})}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' = \epsilon_i \Psi_i(\bar{r})
\end{aligned} \quad \text{II.2.8}$$

$i = 1, 2, \dots, N$

donde  $U^{\text{EL}}$  y  $U^{\text{IONES}}$  están dadas por las expresiones II.1.13 y II.1.9, respectivamente. El sistema de ecuaciones II.2.8 es una generalización de las de Hartree y se llaman ecuaciones de Hartree-Fock. Escribiendo explícitamente estas ecuaciones, se tiene

$$\begin{aligned}
\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - Z \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\bar{r}-\mathbf{R}|} + \sum_{j=1}^N \int \frac{|\Psi_j(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' \right] \Psi_i(\bar{r}) \\
- \sum_j \left[ \int \delta_{s_i s_j} \frac{\Psi_j^*(\bar{r}') \Psi_i(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' \right] \Psi_j(\bar{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\bar{r})
\end{aligned} \quad \text{II.2.9}$$

$i = 1, 2, \dots, N$

Comparando los sistemas de Hartree y de Hartree-Fock, vemos que la única diferencia es que en las ecuaciones de este último aparece el término

$$\sum_j \left[ \int \delta_{s_i s_j} \frac{\psi_j^*(\bar{r}') \psi_i(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' \right] \psi_j(\bar{r}) \quad \text{II.2.10}$$

llamado término de intercambio, o energía de intercambio.

Para poder interpretar físicamente a la energía de intercambio multiplicamos y dividimos por  $\psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r})$  cada uno de los términos de la suma II.2.10. Así, obtenemos que la energía de intercambio

$$\sum_j \left[ \int \delta_{s_i s_j} \frac{\psi_i^*(\bar{r}) \psi_j^*(\bar{r}') \psi_j(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'| \psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r})} d\bar{r}' \right] \psi_i(\bar{r}) \quad \text{II.2.11}$$

es la energía potencial en la posición  $\bar{r}$  debida a una distribución ficticia de carga de intercambio cuya densidad en el punto  $\bar{r}$  es

$$\sum_j \delta_{s_i s_j} \int \frac{\psi_i^*(\bar{r}) \psi_j^*(\bar{r}') \psi_j(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}')}{\psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r})} d\bar{r}' \quad \text{II.2.12}$$

llamada densidad de carga de intercambio. Al integrar sobre  $\bar{r}'$  esta densidad se tiene que

$$\sum_j \int \delta_{s_i s_j} \int \frac{\psi_i^*(\bar{r}) \psi_j^*(\bar{r}') \psi_j(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}')}{\psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r})} d\bar{r}' = 1.0$$

ya que las funciones de onda son ortonormales. Luego, la carga de intercambio es uno.

Con estas observaciones es posible escribir las ecuaciones de Hartree-Fock como

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - Z \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\bar{r}-\mathbf{R}|} + \sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(\bar{r}')|^2}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' \right] \psi_i(\bar{r})$$

II.2.13

$$- \sum_j \left[ \int \int_{s_i s_j} \frac{\psi_i^*(\bar{r}) \psi_j^*(\bar{r}) \psi_j(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'| \psi_i^*(\bar{r}) \psi_i(\bar{r})} d\bar{r}' \right] \psi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r})$$

Cabe hacer notar que los métodos de Hartree y de Hartree-Fock no toman en cuenta las correlaciones de Coulomb entre los electrones, aunque el segundo método considera las correlaciones entre las posiciones de los electrones con espines paralelos, debidas al principio de Pauli.

T. Koopmans <sup>(10)</sup> en 1933 hizo notar que al considerar el valor esperado del hamiltoniano para un estado del sistema de  $N$  partículas y para el mismo sistema con una partícula removida del estado  $j$  y suponiendo que el remover un electrón no cambia las funciones de onda de los demás electrones, entonces el parámetro  $\epsilon_j$  puede pensarse como menos la energía de ionización para el estado correspondiente. El teorema de Koopmans no es válido para sistemas con capa abierta.

Casi al mismo tiempo que Sommerfeld modificó el modelo de Drude-Lorentz para los metales, omitiendo aún el estudio de la interacción del gas de electrones con los núcleos atómicos, basado sobre la idea de un gas de electrones en presencia de una carga positiva distribuida uniformemente, L.H. Thomas <sup>(11)</sup> y E. Fermi <sup>(12)</sup>, en 1927 y 1928, respectivamente,

aplicaron la estadística de Fermi-Dirac a los electrones en un potencial variable, requiriendo autoconsistencia pero usando mecánica clásica y las ideas del gas de electrones libres en vez de resolver la ecuación de Schrödinger.

Posteriormente, Dirac <sup>(13)</sup> y Bloch <sup>(14)</sup> estudiaron el problema de intercambio para el caso del gas de electrones libres, pero con diferentes enfoques. Dirac discutió el intercambio desde el punto de vista del método de Thomas-Fermi y Bloch consideró un gas de electrones libres en el espacio libre, pero estaba interesado en el comportamiento magnético del gas y, por lo cual, requería una discusión del intercambio. Ambos se plantearon determinar la corrección de intercambio a la energía total. Aunque por caminos diferentes, los dos obtienen el mismo resultado final para el promedio de la energía de intercambio. A Dirac le interesaba calcular el término de intercambio en las ecuaciones de Hartree-Fock (ecuaciones II.2.9), que es el último término del miembro izquierdo en dicha ecuación. En el caso del gas de electrones libres, se tiene que la energía potencial de intercambio es igual a menos una constante positiva multiplicada por la función

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|, \quad x = \frac{k}{k_f} \quad \text{II.2.14}$$

O sea que el término de intercambio es una función del vector de onda del electrón que se esté considerando. Hay que señalar que las ecuaciones de Hartree-Fock sólo tienen solución exacta en es-

te caso, el gas de electrones libres, al suponer que el potencial periódico es cero o constante y considerar funciones de onda plana ortonormales. La expresión para la energía total es, entonces

$$E(\bar{K}) = \frac{\bar{K}^2}{2} - \frac{2}{\pi} k_f F\left(\frac{\bar{K}}{k_f}\right) \quad \text{II.2.15}$$

donde  $F$  es la función dada en II.2.14.

Para el caso de alta densidad electrónica, cuando  $r_s/a_0$  es pequeño, el efecto del segundo término del miembro derecho de II.2.15 (término de interacción electrón-electrón), es tal que la energía total del sistema de  $N$  electrones la podemos escribir en función de  $r_s$  y del radio de Bohr  $a_0$ , como (15)

$$\frac{E}{N} = \left[ \frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} + 0.0622 \ln\left(\frac{r_s}{a_0}\right) - 0.096 + \theta(r_s/a_0) \right] Ry. \quad \text{II.2.16}$$

donde los primeros dos términos son los señalados por Hartree-Fock para la energía total de dicho sistema. Los restantes términos en dicha expresión forman la energía de correlación.

El segundo término de II.2.16 es el cambio promedio en la energía de un electrón respecto a la energía  $\frac{\bar{K}^2}{2}$  debido a intercambio, o sea que

$$\langle \epsilon^{\text{intercambio}} \rangle = - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} Ry. \quad \text{II.2.17}$$

### II.3. TEORÍA DE THOMAS-FERMI DEL APANTALLAMIENTO.

Esta teoría es un límite semiclásico de la teoría de Hartree. Tiene la desventaja de ser confiable sólo para casos en que el potencial total varíe muy lentamente con la posición. Esto significa que se pueda especificar la posición de muchos electrones en una región de extensión pequeña comparada con la distancia a lo largo de la cual apenas el potencial total varía. Puesto que a temperatura ambiente la trayectoria libre media es del orden de  $100 \text{ \AA}$  en metales, la suposición en esta teoría es poder localizar a los electrones en una región menor.

En la teoría de Thomas-Fermi, para encontrar la densidad de carga  $\rho(\vec{r})$  en presencia del potencial total  $\phi(\vec{r})$  se tiene que resolver la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i(\vec{r}) - \phi(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.3.1}$$

para determinar la densidad de carga a través de la expresión

$$\rho(\vec{r}) = -\sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.3.2}$$

El potencial total en cuestión está formado por dos términos, uno es el potencial originado por una carga impureza que se considera ahora sumergida en el gas de electrones y que lo

notaremos con el símbolo  $\phi^{ext}$  y el segundo término, el potencial originado por la densidad de carga inducida debido a la presencia de la carga impureza en el gas de electrones, cuyo símbolo es  $\phi^{ind}$ .

Haciendo la suposición de que el potencial total varía muy lentamente, se plantea que la relación entre la energía y el vector de onda  $\bar{k}$  de un electrón con posición  $\bar{r}$  es

$$\epsilon(\bar{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \phi(\bar{r}) \quad \text{II.3.3}$$

y que estas energías son las que caracterizan a las soluciones de la ecuación II.3.1, que difiere de la energía para electrones libres por la presencia del potencial total  $\phi$ . Para calcular la densidad de carga  $n(\bar{r})$  producida por electrones caracterizados por la expresión II.3.3, para sus energías, hacemos uso de dicha expresión y de la expresión para  $n(\bar{r})$  dada por

$$n(\bar{r}) = \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} f(\epsilon(\bar{k})) \quad \text{II.3.4}$$

donde  $f(\epsilon(\bar{k}))$  es la función de Fermi en equilibrio, dada por

$$f(\epsilon(\bar{k})) = \left[ e^{\frac{\epsilon(\bar{k}) - \mu}{k_B T}} + 1 \right]^{-1} \quad \text{II.3.5}$$

en la que  $T$  es la temperatura absoluta,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\mu$  es el potencial químico. Así, se tiene que

$$n(\bar{r}) = \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \left[ \exp \left[ \beta \left( \frac{k^2}{2} - \phi(\bar{r}) - \mu \right) \right] + 1 \right]^{-1} \quad \text{II.3.6}$$

donde  $\beta = (k_B T)^{-1}$ .

Como la densidad de carga inducida está dada por la expresión

$$\rho^{ind}(\bar{r}) = -n(\bar{r}) + n_0 \quad \text{II.3.7}$$

donde  $n_0$  es la densidad de carga de la nube positiva uniforme (núcleos o iones de la red), que corresponde a la densidad de carga electrónica en equilibrio, podemos entonces escribir a

$$n_0 \text{ como } n_0(\mu) = \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \left[ \exp \left[ \beta \left( \frac{k^2}{2} - \mu \right) \right] + 1 \right]^{-1} \quad \text{II.3.8}$$

y de acuerdo con II.3.6 y II.3.8, se tiene que

$$\rho^{ind}(\bar{r}) = - \left[ n_0(\mu + \phi(\bar{r})) - n_0(\mu) \right] \quad \text{II.3.9}$$

que es la ecuación básica de la teoría del apantallamiento de Thomas-Fermi.

Suponiendo ahora que  $\phi$  sea suficientemente pequeño, a partir de II.3.9, se deduce que  $\rho^{ind}(\bar{r}) = - \left( \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \right) \phi(\bar{r})$  II.3.10 que establece una relación lineal entre  $\rho^{ind}$  y  $\phi$ . Ahora, cumpliéndose esta relación lineal, sus transformadas de Fourier satisfacen una relación de la forma

$$\rho^{ind}(\bar{q}) = \chi(\bar{q}) \phi(\bar{q}) \quad \text{II.3.11}$$

con lo cual se concluye que  $\chi$  está dada por la ecuación

$$\chi(\bar{q}) = - \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad \text{II.3.12}$$

que no depende de  $\bar{q}$ .

La expresión II.3.11 establece que la componente  $\bar{q}$  de la densidad de carga inducida es el producto de las componentes  $\bar{q}$  de Fourier de la susceptibilidad eléctrica  $\chi$  y del potencial total  $\phi$ .

Partiendo de la definición para la función dieléctrica

$$\epsilon(\bar{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\bar{q}) \quad \text{II.3.13}$$

se tiene entonces que la expresión de Thomas-Fermi para  $\epsilon$  es

$$\epsilon(\bar{q}) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad \text{II.3.14}$$

Con esto se puede hallar la densidad de apantallamiento de Thomas-Fermi. Definiendo el vector de onda de Thomas-Fermi como  $k_0$  y dando por

$$k_0^2 = 4\pi \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad \text{II.3.15}$$

se tiene que

$$\epsilon(\bar{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} \quad \text{II.3.16}$$

Cuando consideramos una impureza de carga  $Q$  dentro de la nube electrónica, se tiene que el potencial debido a esta carga es

$$\phi^{\text{ext}}(\bar{r}) = \frac{Q}{r} \quad \text{II.3.17}$$

cuya transformada de Fourier es

$$\phi^{\text{ext}}(\bar{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2} \quad \text{II.3.17 a}$$

El potencial total en el metal de acuerdo con la expresión para la constante dieléctrica dada por

$$\epsilon(\bar{q}) = \frac{\phi^{ext}(\bar{q})}{\phi(\bar{q})} \quad \text{II.3.18}$$

es entonces

$$\phi(\bar{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} \quad \text{II.3.19}$$

Invirtiendo esta transformada de Fourier se tiene la expresión para el potencial en el espacio real como

$$\phi(r) = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r} \quad \text{II.3.20}$$

que nos hace ver que para distancias mayores que  $k_0^{-1}$  el potencial se ve fuertemente reducido por el factor exponencial y, en consecuencia, los electrones apantallan fuertemente el campo de la carga impureza. Sabiendo que la temperatura y energía de Fermi ( $T_f$  y  $\epsilon_f$ , respectivamente), están relacionadas a través de la expresión

$$\epsilon_f = \frac{k_f^2}{2} = K_B T_f, \quad T_f \sim 10^4 \text{ ó } 10^5 \text{ }^\circ\text{K} \quad \text{II.3.21}$$

donde  $k_f = \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s}$  y  $K_B$  es la constante de Boltzmann, se tiene que para  $T \ll T_f$ , la derivada en la expresión II.3.14 no es sino la densidad de niveles para una energía igual a la energía de Fermi. Así,

$$k_0 = \frac{2.95}{(r_s/a_0)^{1/2}} (\text{Å})^{-1} = 0.815 k_f \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{1/2} \quad \text{II.3.22}$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr. Como para metales  $r_s/a_0$  varía,

comúnmente entre 2 y 6, concluimos que  $K_0$  es del orden de

$$K_f .$$

#### II.4.- TEORÍA DE LINDHARD DEL APANTALLAMIENTO (16, 17).

Esta teoría requiere, como principio, la linealidad de  $\rho^{ind}$  con  $\phi$ . La ecuación de Schrödinger II.3.1, se ha de resolver mediante teoría de perturbaciones estacionaria a primer orden en  $\phi$ . Se calcula la densidad de carga con las soluciones de II.3.1, usando la ecuación II.3.2. En lugar de la expresión II.3.12, ahora se obtiene que

$$\chi(\bar{q}) = - \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \frac{f_{\bar{k}-\frac{1}{2}\bar{q}} - f_{\bar{k}+\frac{1}{2}\bar{q}}}{\bar{k}-\bar{q}} \quad \text{II.4.1}$$

donde

$$f_{\bar{k}} = \left[ \exp \left[ \beta \left( \frac{\bar{k}^2}{2} - \mu \right) \right] + 1 \right]^{-1} \quad \text{II.4.2}$$

es la función de Fermi en equilibrio para un electrón libre con energía  $\frac{\bar{k}^2}{2}$ .

Si  $(q/k_f) \ll 1$ , que representa tomar en cuenta la contribución de aquellos electrones cuya energía sea mucho menor que la energía de Fermi, se puede hacer un desarrollo alrededor de  $\bar{q} = 0$  en el numerador del integrando de II.4.1; el término lineal en  $\bar{q}$  de ese desarrollo reproduce el resultado de Thomas-Fermi para  $\chi(\bar{q})$ , ecuación II.3.12. Así, vemos, la teoría de Lindhard se reduce a la de Thomas-Fermi, en este ca-

so, lo cual es de esperarse.

Si  $q \simeq K_f$  y  $T = 0$  el resultado de la integral en la expresión II.4.1 nos da para  $\chi(\bar{q})$  la expresión

$$\chi(\bar{q}) = -\frac{K_f}{\pi^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x = \frac{q}{2K_f} \quad \text{II.4.3}$$

La expresión dentro del paréntesis rectangular que no es sino la función  $F'(x)$  dada en II.2.14 con  $x = \frac{q}{2K_f}$  es la corrección de Lindhard al resultado de Thomas-Fermi. La constante dieléctrica se obtiene a partir de II.4.3, usando la expresión II.3.13.

A grandes distancias y a  $T = 0^\circ$  Kelvin, el potencial apantallado decae en forma oscilatoria como

$$\phi(\bar{r}) \simeq \frac{1}{r^3} \cos(2K_f r) \quad \text{II.4.4}$$

estas oscilaciones en el potencial total, conocidas en estado sólido como oscilaciones de Friedel, tienen su origen en la singularidad de  $\chi$ .

Estas dos teorías, la de Thomas-Fermi y la de Lindhard, coinciden en sus resultados para valores pequeños de  $q$ .

Cuando  $q$  deja de ser pequeño, el resultado de Thomas-Fermi es menos preciso que el de Lindhard.

## II.5.- METODO H.K.S. O FORMALISMO DE LA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.

A continuación presentamos los aspectos más importantes

del formalismo debido a P. Hohenberg, W. Kohn y L. J. Sham. Empezaremos con la contribución a este formalismo hecha por los primeros dos de ellos <sup>(1)</sup>.

El sistema que consideran es un gas inhomogéneo de electrones interactuantes sujetos a un potencial externo  $\mathcal{U}(\bar{r})$ .

Prueban que existe una funcional universal  $F[n(\bar{r})]$  de la densidad electrónica  $n(\bar{r})$  que es independiente de  $\mathcal{U}(\bar{r})$  tal que

$$E \equiv \int \mathcal{U}(\bar{r}) n(\bar{r}) d\bar{r} + F[n(\bar{r})]$$

tiene como valor mínimo la energía del estado base correcta asociada al potencial  $\mathcal{U}(\bar{r})$ .

Desarrollan un principio variacional formal exacto para la energía del estado base, en el que la densidad electrónica  $n(\bar{r})$  es la función variable. En este principio entra la funcional  $F$  que se aplica a todos los sistemas electrónicos en estado base, independientemente de cuál sea el potencial externo.

Consideran un número arbitrario de electrones encerrados en una caja grande e interactuando entre sí y moviéndose bajo la influencia de un potencial externo  $\mathcal{U}(\bar{r})$  y la repulsión coulombiana mutua. El hamiltoniano lo escriben como

$$H = T + V + U \quad \text{II.5.1}$$

donde  $T$  es el operador de energía cinética,  $U$  es la interacción electrón-electrón y  $V$  representa la interacción de los

electrones con el potencial externo. Las expresiones para  $T$  y

$V$  son

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad V = \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.5.2}$$

Tanto  $\psi(\vec{r})$  como  $\psi^*(\vec{r})$  son operadores de campo.

Las expresiones que forman  $H$  se dan en unidades atómicas (hartrees).

El último término para  $H$  en II.5.1 es

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{\psi^*(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad \text{II.5.3}$$

La notación para la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  en el estado base es

$$n(\vec{r}) \equiv (\Psi, \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \Psi) = \langle \Psi | \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad \text{II.5.4}$$

que es una funcional de  $v(\vec{r})$ , o sea que  $n = n(v(\vec{r}))$ .

Demuestran que  $v(\vec{r})$  es (hasta una constante aditiva), una funcional única de  $n(\vec{r})$  y ya que  $H$  depende de  $v(\vec{r})$  a través de  $V$ , el estado base del sistema de muchas partículas es una funcional única de  $n(\vec{r})$ .

Para un potencial externo  $v(\vec{r})$  definen la funcional energía como

$$E_v[n] \equiv \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad \text{II.5.5}$$

donde  $F[n(\vec{r})]$  es una funcional universal independiente de  $v(\vec{r})$  y válida para cualquier número de partículas, dada

por

$$F[n(\bar{r})] \equiv (\Psi, (T+U)\Psi) \quad \text{II.5.6}$$

Demuestran también que la energía  $E_{\nu}[n]$  alcanza su mínimo valor para la densidad  $n(\bar{r})$  correcta, al imponer la condición  $N[n] = \int n(\bar{r}) d\bar{r} = N$  donde  $N$  es el número total de partículas. O sea, que la propiedad extremal de la funcional  $E_{\nu}[n]$  se establece respecto a todas las funciones de densidad  $n'(\bar{r})$  asociadas respectivamente con potenciales externos  $U'(\bar{r})$ , ver ecuación II.5.5.

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

$$\begin{aligned} F[n] &= (\Psi, (T+U)\Psi) = (\Psi, T\Psi) + (\Psi, U\Psi) \quad \text{II.5.7} \\ &= G[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\bar{r}) n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' \end{aligned}$$

donde  $n(\bar{r}) = \Psi^*(\bar{r}) \Psi(\bar{r})$  es el operador de densidad, y  $G[n]$  es una funcional universal como  $F[n]$  que representa efectos cinéticos, de intercambio y de correlación. El término a la derecha de  $G[n]$  en la expresión anterior representa la energía clásica de Coulomb.

En consecuencia, la funcional energía se puede escribir

como

$$E_{\nu}[n] = \int U(\bar{r}) n(\bar{r}) d\bar{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\bar{r}) n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' + G[n] \quad \text{II.5.8}$$

que no es sino la energía del estado base de un gas de electrones interactuantes inhomogéneo en presencia de un potencial estático externo  $\mathcal{V}(\vec{r})$ .

Kohn y Sham <sup>(2)</sup>, basados en las ideas anteriores dan métodos para estudiar un sistema inhomogéneo de electrones interactuantes. Para el estado base estos métodos conducen a las ecuaciones de una partícula

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + [\phi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r}))] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.5.9}$$

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

Para establecer estas ecuaciones se requiere conocer entonces el potencial químico de un gas homogéneo de electrones interactuantes como función de la densidad  $n$ .

Kohn y Sham proponen para la funcional  $G[n]$  de la ecuación II.5.8 la aproximación

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n] \quad \text{II.5.10}$$

donde  $T_s[n]$  es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes, cuya densidad  $n(\vec{r})$  como función de la posición es la misma que en el caso del sistema de electrones interactuantes y  $E_{xc}[n]$  es la energía de intercambio y correlación de un sistema interactuante de electrones de densidad

igual a la que caracteriza al término  $T_S$ . Si  $n(\bar{r})$  varía lentamente, la energía de intercambio y correlación se puede escribir aproximadamente como

$$E_{xc}[n] \simeq \int n(\bar{r}) \epsilon_{xc}(n(\bar{r})) d\bar{r} \quad \text{II.5.11}$$

donde  $\epsilon_{xc}(n)$ , la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas uniforme de electrones de densidad  $n$  se supone conocida por medio de las teorías del gas de electrones homogéneo. En la expresión anterior, II.5.11,  $\epsilon_{xc}(n)$  depende de la densidad local  $n$  en el punto  $\bar{r}$ . Dicha expresión es exacta en el caso de que  $n(\bar{r})$  sea uniforme.

Al imponer la condición  $\int \delta n(\bar{r}) d\bar{r} = 0$  II.5.12 y recordando la propiedad extremal de  $E_v[n]$ , obtienen las ecuaciones

$$\int \delta n(\bar{r}) \left\{ \phi(\bar{r}) + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\bar{r})} + \mu_{xc}(n(\bar{r})) \right\} d\bar{r} = 0 \quad \text{II.5.13}$$

donde 
$$\phi(\bar{r}) = v(\bar{r}) + \int \frac{n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' \quad \text{II.5.14}$$

y 
$$\mu_{xc}(n(\bar{r})) = \frac{d(n(\bar{r}) \epsilon_{xc}(n(\bar{r})))}{dn(\bar{r})} \quad \text{II.5.15}$$

es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico de un gas uniforme de electrones de densidad  $n$ .

Las ecuaciones II.5.12 y II.5.13 también se obtienen al considerar un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en el potencial  $\phi(\bar{r}) + \mu_{xc}(n(\bar{r}))$  ya que dados  $\phi(\bar{r})$  y

$\mu_{xc}(n(\bar{r}))$  uno puede obtener la expresión para la  $n(\bar{r})$  que satisfaga estas ecuaciones resolviendo las siguientes ecuaciones locales para cada una de las partículas

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\phi(\bar{r}) + \mu_{xc}(n(\bar{r}))] \right\} \psi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}) \quad \text{II.5.16}$$

donde la expresión para la densidad es

$$n(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\bar{r})|^2 \quad \text{II.5.17}$$

y  $N$  representa el número de electrones.

Vemos que  $\mu_{xc}(n)$  entra en la ecuación de Schrödinger como parte del potencial efectivo. Las ecuaciones II.5.14 a II.5.17 se tienen que resolver autoconsistentemente. Se puede partir, para resolverlas, de un potencial propuesto, luego se determina  $\mu_{xc}$  por medio de II.5.15 y se encuentran las soluciones de II.5.16. Con II.5.17 se determina  $n(\bar{r})$  y con esta nueva expresión para la densidad, se determina un nuevo potencial, usando II.5.14. Este proceso debe continuarse hasta que se hayan obtenido dos potenciales consecutivos que sean iguales o, aproximadamente iguales.

Así, la energía del sistema resulta ser

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\bar{r})n(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}d\bar{r}' \quad \text{II.5.18}$$

$$+ \int n(\bar{r}) [\epsilon_{xc}(n(\bar{r})) - \mu_{xc}(n(\bar{r}))] d\bar{r}$$

Cabe señalar que las constantes  $\epsilon_i$  no tienen un significado físico directo a diferencia del que se les pudo asignar en el caso de las ecuaciones de Hartree-Fock.

## II.6.- COMPARACION DE METODOS.

A continuación hacemos una comparación de los enfoques dados en cada uno de los métodos esbozados en las secciones anteriores de este capítulo.

El método de Hartree no ignora por completo la interacción entre electrones, pero no introduce un término que manifieste el intercambio y la correlación. Solo se tiene en cuenta la interacción entre ellos al considerar a cada electrón moviéndose en un potencial promedio producido por los demás electrones y por el núcleo.

En el método de Hartree-Fock se desprecian las correlaciones de Coulomb, sin embargo, se toman en cuenta correlaciones de otro tipo. Estas son correlaciones entre las posiciones de los electrones que poseen espines paralelos, que son debidas al principio de Pauli. Este tipo de correlación se hace patente en el determinante de Slater II.2.5, que introdujo Fock para la función de onda del sistema ya que este determinante nos dice que la probabilidad de hallar dos electrones en la misma posición y mismo estado cuántico es nula.

La energía obtenida con el método de Hartree-Fock es menor que la que se obtiene con el método de Hartree, o sea,

que la energía de intercambio siempre es negativa.

Es importante señalar que no existe un teorema análogo al de Koopmans para el formalismo H.K.S., ya que las constantes  $\xi_i$  en la ecuación II.5.18 no tienen el significado físico que se establece en ese teorema.

La importancia de los métodos de Thomas-Fermi y Lindhard es que proporcionan una manera diferente de calcular la densidad electrónica, comparando con la forma en que se calcula en los métodos de Hartree y Hartree-Fock. Esta es una valiosa alternativa ya que en estos dos últimos métodos es importante obtener resultados autoconsistentes, tanto para las densidades electrónicas, como para los potenciales.

Comparando las expresiones de Thomas-Fermi (II.3.20) y de Lindhard (II.4.4), para el potencial total  $\phi$ , vemos que la primera no presenta oscilaciones de Friedel, pero la de Lindhard sí. Dichas oscilaciones resultan ser del tipo  $A \cos(2K_F r + \phi)$  donde  $\phi$  es la fase de la oscilación. En teoría de respuesta lineal y teoría de perturbaciones, la fase  $\phi$  que se predice es cero (27).

## CAPITULO III

LA DENSIDAD ELECTRONICA EN HIDROGENO METALICO

## III.1.- LAS ECUACIONES DE H.K.S. PARA UN PROTON EN UN GAS DE ELECTRONES (18, 19, 20)

Friedel <sup>(21)</sup> en 1952 fue el primero en estudiar la distribución electrónica alrededor de una impureza de carga  $Z$  sumergida en un gas de electrones. Una característica de esta distribución resultó ser el apantallamiento debido a que muchos de los electrones tienden a ocupar posiciones cercanas a la impureza. Sin embargo, la distribución electrónica alrededor de la impureza no decae uniformemente conforme aumenta la distancia de separación a partir de la impureza. Friedel encontró que el comportamiento de la densidad electrónica es oscilatorio. O sea que hay regiones en las que la desviación de la densidad de carga con respecto al valor promedio es positiva y no negativa.

Ahora particularizamos las ecuaciones de Hohenberg, Kohn y Sham para el caso del hidrógeno metálico. Así, consideraremos a un protón en un gas de electrones de densidad promedio  $n_0$  correspondiente a la del hidrógeno metálico. La distribución del desplazamiento de la densidad de carga electrónica  $\Delta n(\bar{r})$  alrededor del protón y el potencial efectivo para una sola partícula  $V_{ef}(\bar{r})$  se determinan resolviendo au-

toconsistentemente, las siguientes ecuaciones:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\bar{r}) \right] \Psi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\bar{r}) \quad \text{III.1.1}$$

$$\Delta n(\bar{r}) = n(\bar{r}) - n_0 = \sum_{\epsilon_i < \mu} |\Psi_i(\bar{r})|^2 - n_0 \quad \text{III.1.2}$$

$$V_{ef}(\bar{r}) = -\frac{1}{r} + \int \frac{\Delta n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' + V_{xc}(\bar{r}) \quad \text{III.1.3}$$

donde  $\mu$  es el potencial electroquímico y  $n(\bar{r})$  es la densidad electrónica exacta para el estado base del gas de electrones que contiene al protón.

El último término en la ecuación III.1.3 toma en cuenta la energía de intercambio y correlación. Esta se puede aproximar por  $\mu_{xc}(n(\bar{r}))$ , que es la parte de intercambio y correlación del potencial electroquímico para un gas uniforme interactuante de electrones de densidad  $n(\bar{r})$ . Esta aproximación, que es válida para densidades que varían lentamente, no será muy buena cerca del protón. Pero esto no es problema, ya que en esta región  $V_{ef}$  está dominado, principalmente, por el término  $-(1/r)$ .

La expresión usada para la energía de intercambio y correlación es la propuesta por Hedín y Lundqvist <sup>(22)</sup>, basada en el trabajo de Singwi y coautores <sup>(23)</sup>. Ellos escriben a

$$\mu_{xc} \quad \text{en función de } r_s \equiv (3/4\pi n)^{1/3}, \text{ como } (9)$$

$$\mu_{xc}(r_s) = \mu_x(r_s) + B\lambda \ln\left(1 + \frac{1}{\lambda}\right) \mu_x(r_s) = \mu_x(r_s) + \mu_c(r_s) \quad \text{III.1.4}$$

donde  $\mu_x$  es el potencial de intercambio de Kohn-Sham dado

por

$$\mu_x(\bar{r}) = -\frac{1}{\pi} (3\pi^2 n(\bar{r}))^{1/3} \quad \text{III.1.5}$$

$$\text{y } \lambda = r_s/A \quad \text{III.1.6}$$

Las constantes  $A$  y  $B$  se escogen para ajustar  $\mu_c(r_s)$  a los resultados de Singwi y coautores. Un ajuste esencialmente perfecto se obtiene con  $A \approx 21.0$  y  $B = 0.3867$  (u.a.). Así,  $\mu_{xc}$  queda como

$$\mu_{xc}(r_s) = -0.02909 \left[ \frac{21}{r_s} + 0.7739 \ln\left(1 + \frac{21}{r_s}\right) \right] \quad \text{III.1.7}$$

Para hacer que el potencial se anule cuando  $r \rightarrow \infty$  se define  $V_{xc}(r_s)$  como

$$\begin{aligned} V_{xc}(r_s) &= \mu_{xc}(n_0 + \Delta n(\bar{r})) - \mu_{xc}(n_0) \\ &= \mu_{xc}(n(\bar{r})) - \mu_{xc}(n_0) \end{aligned} \quad \text{III.1.8}$$

ya que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mu_{xc}(\bar{r}) = \lim_{r \rightarrow \infty} \ln\left(1 + \frac{21}{r}\right) = \ln(1) = 0 \quad \text{III.1.9}$$

Como se puede apreciar de III.1.3, también  $V_{ef}(\bar{r}) \rightarrow 0$  conforme  $r \rightarrow \infty$ .

Consideraremos como impureza un núcleo de carga  $Z=1$  dentro del gas de electrones de densidad promedio  $n_0$ . Por la simetría esférica se tiene que el potencial debido a la impureza, a una distancia  $r$  de la carga positiva es

$$V(r) = -\frac{1}{r} \quad \text{III.1.10}$$

La integral sobre las coordenadas angulares en el segundo término del miembro derecho de III.1.3, proporciona el factor

$$4\pi r'^2, \text{ así, el potencial efectivo es } V_{ef}(\bar{r}) = V_{ef}(r) \\ = -\frac{1}{r} + \int_0^\infty 4\pi r'^2 \frac{\Delta n(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' + V_{xc}(\bar{r})$$

donde la integral conviene dividirla en dos partes, por medio de

$$\text{los polinomios de Legendre, teniendo entonces que } V_{ef}(r) = \\ -\frac{1}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r 4\pi r'^2 \Delta n(r') dr' + \int_r^\infty 4\pi r' \Delta n(r') dr' \\ + V_{xc}(r) \quad \text{III.1.11}$$

La ecuación de Schrödinger para una partícula se reduce entonces a la ecuación radial

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{ef}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - \epsilon_k \right] r R_{lk}(r) = 0 \quad \text{III.1.12}$$

donde  $R_{lk}(r)$  es la parte radial de la función de onda electrónica,  $l$  denota el momento angular y  $k$  el estado electrónico.

$$\text{Como } n(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\bar{r})|^2 \text{ y } \epsilon_k = \frac{k^2}{2}$$

es la energía de los estados no localizados, el desplazamiento

de la densidad de carga, de acuerdo con III.1.2, es  $\Delta n(r) =$

$$n(r) - n_0 = \frac{1}{\pi^2} \int_0^k k^2 dk \sum_{l=0}^\infty (2l+1) \left[ |R_{lk}(r)|^2 - |j_l(kr)|^2 \right] \\ + \sum_i |\psi_i^b(r)|^2 \quad \text{III.1.13}$$

donde  $j_l$  es una función esférica de Bessel de la primera especie y  $\psi_i^{b_l}(r)$  es una función de onda para un estado ligado.

La parte angular de las funciones de onda están dadas por los armónicos esféricos. Al considerar su suma sobre el número magnético  $m$  se obtiene una constante, luego sólo se considera la parte radial de la expresión anterior. En el caso de hidrógeno, la función de onda del estado ligado es de carácter  $s$ , así, que es igual a la función radial  $R_b(r)$ .

Para  $r$  grande, cuando  $r V_{ef}(r) \rightarrow 0$ , que es la condición de apantallamiento completo del núcleo por parte del desplazamiento de la densidad de carga electrónica, la forma asintótica de la función radial para los estados de energía positiva es, de acuerdo con la solución mediante ondas parciales del problema de dispersión (24)

$$R_{lk}(r) \sim \cos \eta_l j_l(kr) - \text{sen } \eta_l n_l(kr) \quad \text{III.1.14}$$

donde  $n_l(kr)$  es una función esférica de Bessel de segunda especie y los cambios de fase  $\eta_l$  dependen de  $k$ . Para los estados ligados la solución asintótica debe ser de la forma

$$r R_b(r) \sim e^{-kr}, \quad k = [-2E_b]^{1/2} \quad \text{III.1.15}$$

donde  $E_b$  representa la energía del estado base, que ha de ser negativa.

Teóricamente se debe considerar que  $l$  llega a tomar

un valor infinito en III.1.13. Sin embargo, para  $\lambda$  grande, el término centrífugo  $\lambda(\lambda+1)/r^2$  domina al potencial efectivo  $V_{ef}(r)$  en III.1.12. Así, la función de onda perturbada  $R_{\lambda k}(r)$  no ha de ser muy diferente de la función no perturbada correspondiente  $j_{\lambda}(kr)$  cuando  $\lambda$  es grande y la suma se puede truncar hasta una  $\lambda_{max}$ .

Para que el potencial  $V_{ef}(r)$  sea físicamente realista, debe desplazar un número de electrones igual a la carga  $Z$  del núcleo. Para tener en cuenta esta condición, se usa la regla de la suma de Friedel <sup>(21)</sup>, que establece que la siguiente expresión para  $F$

$$F = \frac{Z}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \eta_l(k_f) \quad \text{III.1.16}$$

que es igual a la carga desplazada, debe ser igual a la carga  $Z$  del núcleo. En III.1.16,  $\eta_l(k_f)$  son los cambios de fase evaluados para un valor del momento igual al momento de Fermi.

Habiendo planteado las ecuaciones H.K.S. para el protón en el gas de electrones, veremos en las siguientes dos secciones de este capítulo los resultados que se obtuvieron para la densidad electrónica alrededor del protón mediante dos métodos de cálculo diferentes. Estos son el de autoconsistencia aproximada y el de autoconsistencia automática. Con el primero se resuelven las ecuaciones H.K.S. en una forma aproximada y con el segundo método el proceso de autoconsistencia para resolver el sistema de ecuaciones se repite gran número de veces hasta

lograr reproducir prácticamente los mismos resultados para las soluciones de las ecuaciones, en forma consecutiva y obtener como resultado para la suma de Friedel un valor muy cercano al valor de la carga de la impureza, que es uno para el protón.

### III.2.- AUTOCONSISTENCIA APROXIMADA.

Los cálculos realizados se iniciaron con un método de autoconsistencia aproximada (18, 19, 20). El calificativo de aproximada es en el sentido de que en principio no tenemos una manera automática para determinar el potencial efectivo  $V_{ef}(F)$ , que debe tenerse en cuenta para resolver la ecuación de Schrödinger III.1.1. La manera de llegar a mejorar cada vez dicho potencial en el proceso de autoconsistencia es ajustando valores a parámetros que modifican el potencial en forma tal que al resolver el sistema de ecuaciones autoconsistentes III.1.1 a III.1.3, las diferencias entre el potencial nuevo y el anteriormente usado sean cada vez menores y que la suma de Friedel tome un valor cada vez más cercano a la magnitud de la carga del protón, que es la carga apantallada. El cálculo se terminó al obtener el valor 0.999,9992 para la suma de Friedel, cuando el valor esperado era 1.0.

Para realizar el cálculo con el método de autoconsistencia aproximada se parte de un potencial inicial dado por (18)

$$r V_{in}(r) = - \exp(-\alpha r^\beta) \quad \text{III.2.1}$$

Se escoge un valor para  $\beta$  y luego  $\alpha$  se determina en forma tal que  $V_{in}(r)$  satisfaga la regla de la suma de Friedel. Considerando que el potencial efectivo  $V_{ef}(r)$  estuviera dado por  $V_{in}(r)$  se resuelve la ecuación radial de Schrodinger III.1.12 numéricamente <sup>(25)</sup> hasta  $R_0 = 10$  u.a., tomando intervalos de longitud de 0.05 u.a. Así, se tiene la función  $R_{\ell k}(r)$ . Teniendo en cuenta esta solución y la ecuación III.1.13, se encuentra  $\Delta n(r)$ , la distribución de la densidad de carga desplazada por el potencial  $V_{in}(r)$ . La distribución  $\Delta n(r)$  permite a través de III.1.11 determinar un nuevo potencial efectivo  $V_{ef}(r)$ . En general este nuevo potencial es diferente del potencial inicial  $V_{in}(r)$  y no cumple con la regla de la suma de Friedel. Luego se repite el proceso anterior pero para otro valor de  $\beta$  con la esperanza de que, ahora sí, el nuevo potencial efectivo que se obtenga  $V_{ef}(r)$ , al final del proceso sea muy similar al potencial inicial del que se partía en este último paso del proceso de autoconsistencia y con la esperanza, también, de que el nuevo potencial efectivo satisfaga la suma de Friedel. El procedimiento se repite para diferentes valores de  $\alpha$  y  $\beta$ , hasta que se encuentra un potencial inicial  $V_{in}(r)$ , que genera un potencial efectivo  $V_{ef}(r)$  autoconsistente con  $V_{in}(r)$ , es decir, que para cualquier valor de  $r$  hasta  $R_0 = 10$  u.a. los valores de  $V_{in}(r)$  y  $V_{ef}(r)$  sean prácticamente los mismos y que ambos potenciales satisfagan la regla de la suma de Friedel. El

proceso termina cuando ésto se ha logrado.

El potencial se considera cero para  $r > R_0$  y al unir la solución numérica para el potencial con la expresión analítica III.1.14, se determinan los cambios de fase  $\eta_l(k_f)$ , que se necesitan conocer para calcular la suma de Friedel.

Como se puede apreciar de III.1.13, para calcular la contribución a la densidad electrónica debida a todos los estados de energía positiva con  $0 \leq k \leq k_f$ , necesitamos conocer las funciones de onda radiales correspondientes  $R_{lk}(r)$ . La integración sobre  $k$  en dicha expresión se efectúa usando una fórmula de integración de Gauss de orden 48 y la suma sobre  $l$  se realiza hasta  $l_{\max} = 8$ , por ejemplo, para valores más grandes de  $l$ , la contribución a la suma de Friedel es del orden de  $10^{-4}$ .

Nos podemos dar cuenta de cuáles son los estados ligados correspondientes al potencial al calcular los cambios de fase para valores pequeños de  $k$ , usando el teorema de Levinson<sup>(26)</sup>

$$\lim_{k \rightarrow 0} \eta_l(k) = n_B(l) \pi \quad \text{III.2.2}$$

donde  $n_B(l)$  es el número de estados ligados con número de momento angular  $l$  que posee el potencial. La función de onda del estado base se encuentra integrando la ecuación de Schrödinger y determinando la energía  $E_n < 0$  tal que la solución para  $r$  grande sea de la forma dada por III.1.15.

Respecto a los métodos numéricos que se usaron en ambos programas de cómputo para resolver la ecuación de Schrödinger

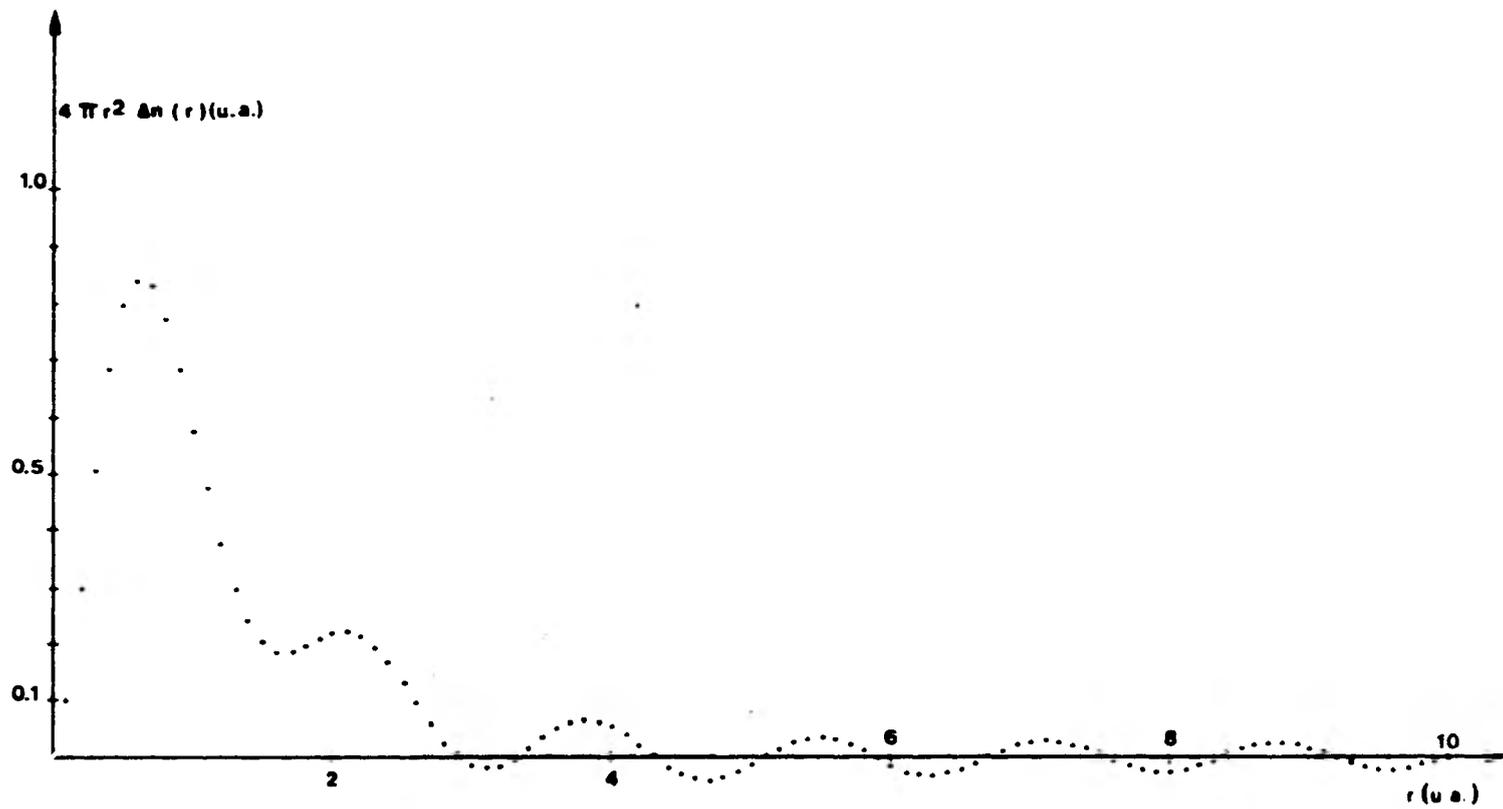
(III.1.1), se usó el método de series infinitas cerca del origen y luego el método de Numerov. Las condiciones de frontera que se consideraron fueron que el producto  $r \psi(\bar{r})$  fuera cero en el origen y que su forma asintótica estuviera dada por una función de Bessel, cuando  $r$  es muy grande.

A continuación mostramos la gráfica del desplazamiento de la densidad electrónica  $\Delta n(r)$  multiplicada por el factor  $4\pi r^2$ , en función de  $r$ , (gráfica No. 1), obtenida con el método de autoconsistencia aproximada, para el caso del protón. La distancia  $r$  se da en unidades atómicas. Estos resultados corresponden al valor  $r_s = 1.0$ . La gráfica No. 1 muestra que el valor de  $4\pi r^2 \Delta n(r)$  alcanza un máximo a una distancia menor que una unidad atómica. También la gráfica muestra las oscilaciones de Friedel para  $r$  grande, con una fase  $\varphi = 0.9664967415$  y una amplitud  $A = -0.2023941177$ .

En la siguiente sección describimos brevemente el método de autoconsistencia automática y mostramos también la gráfica de  $4\pi r^2 \Delta n(r)$  en función de  $r$  obtenida con este método.

### III.3.- AUTOCONSISTENCIA AUTOMÁTICA. (4)

La razón del nombre de este método, (de autoconsistencia automática) es que, a diferencia del de autoconsistencia aproximada, con éste contamos con una fórmula de recurrencia para construir el potencial de valencia, en función del poten-



**GRAFICA No. 1; AUTOCONSISTENCIA APROXIMADA.  
 DENSIDAD ELECTRONICA ALREDEDOR DEL  
 PROTON EN HIDROGENO METALICO ( $r_s = 1.0$ )**

cial que se haya obtenido anteriormente en el proceso de autoconsistencia. La manera de construir cada vez un nuevo potencial se debe a el artificio dado a continuación, planteado en la referencia arriba señalada.

Con este método, para obtener convergencia en el potencial de valencia, se plantea la ecuación de Poisson no en su forma tradicional  $\nabla^2 \phi(\bar{r}) = -4\pi \rho(\bar{r})$ , sino de la siguiente manera

$$(\nabla^2 - K^2) \phi(\bar{r}) = -4\pi \rho(\bar{r}) - K^2 \phi(\bar{r}) \quad \text{III.3.1}$$

en donde  $\phi(\bar{r})$  es el potencial producido por la distribución de carga  $\rho(\bar{r})$  y  $K$  es una constante arbitraria, cuyo valor numérico está dado convenientemente por la constante en la teoría de Thomas-Fermi  $(4 K_f / \pi)^{1/2}$ .

Esto es con el fin de lograr una ecuación de recurrencia para el potencial  $\phi$  ya que las soluciones que se obtienen para  $\phi$ , a partir de la ecuación de Poisson original, en el proceso de autoconsistencia conducen a divergencias en el proceso iterativo de solución. Partiendo entonces de la ecuación III.3.1 se obtiene la ecuación de recurrencia para el potencial

$$\phi^{(i)}(\bar{r}) = \int d\bar{r}' \frac{e^{-K|\bar{r}-\bar{r}'|}}{4\pi|\bar{r}-\bar{r}'|} [4\pi\rho(\bar{r}') + K^2 \phi^{(i-1)}(\bar{r}')] \quad \text{III.3.2}$$

que permite determinar el potencial  $\phi^{(i)}(\bar{r})$ , con base en el potencial anterior  $\phi^{(i-1)}$ . Podemos escribir la densidad

$$\rho(\bar{r}') \text{ como } \rho(\bar{r}') = (Z - Q_E) \delta(\bar{r}') - n_V(\bar{r}')$$

en la cual  $Z = 1$  para hidrógeno y  $QE$  el número de electrones que no son de valencia en un átomo (cero para el hidrógeno);  $n_V$  denota la densidad de los electrones de valencia. Con esto el potencial queda como

$$\phi^{(L)}(r) = \int d\bar{r}' \frac{e^{-k|\bar{r}-\bar{r}'|}}{4\pi|\bar{r}-\bar{r}'|} \left[ -4\pi n_V(\bar{r}') + k^2 \phi^{(L-1)}(\bar{r}') \right] + \frac{Z-QE}{r} e^{-kr}$$

III.3.3

Para evaluar la integral en la expresión anterior sólo se necesita considerar la componente  $l=0$  de  $\frac{e^{-k|\bar{r}-\bar{r}'|}}{4\pi|\bar{r}-\bar{r}'|}$  debido a la simetría esférica de la densidad  $n_V(\bar{r}')$ .

Como describimos en la sección anterior, para ambos métodos es necesario dar una proposición inicial para el potencial para efectuar los cálculos. El potencial inicial que usamos para el programa de autoconsistencia automática es el potencial final obtenido con el otro programa. También puede empezarse el proceso con un potencial del tipo Thomas-Fermi, como se señala en la referencia (4).

Los puntos para los cuales se ha calculado la densidad electrónica con el método de autoconsistencia automática forman una malla expansiva que consta de cuatro bloques de sesenta puntos cada uno, siendo el intervalo entre puntos vecinos de un mismo bloque el doble de un intervalo en el bloque anterior y siendo 0.015 u.a. la longitud de un intervalo cualquiera del primer bloque. La finalidad de usar una malla expansiva de este tipo es obtener con mayor precisión los valores de la densidad electrónica para puntos cercanos a la carga de impureza, ahorrando

espacio así en la memoria de la computadora. Así, con este método obtuvimos valores de  $4\pi r^2 \Delta n(r)$  hasta  $\Upsilon = 13.5$  u.a.

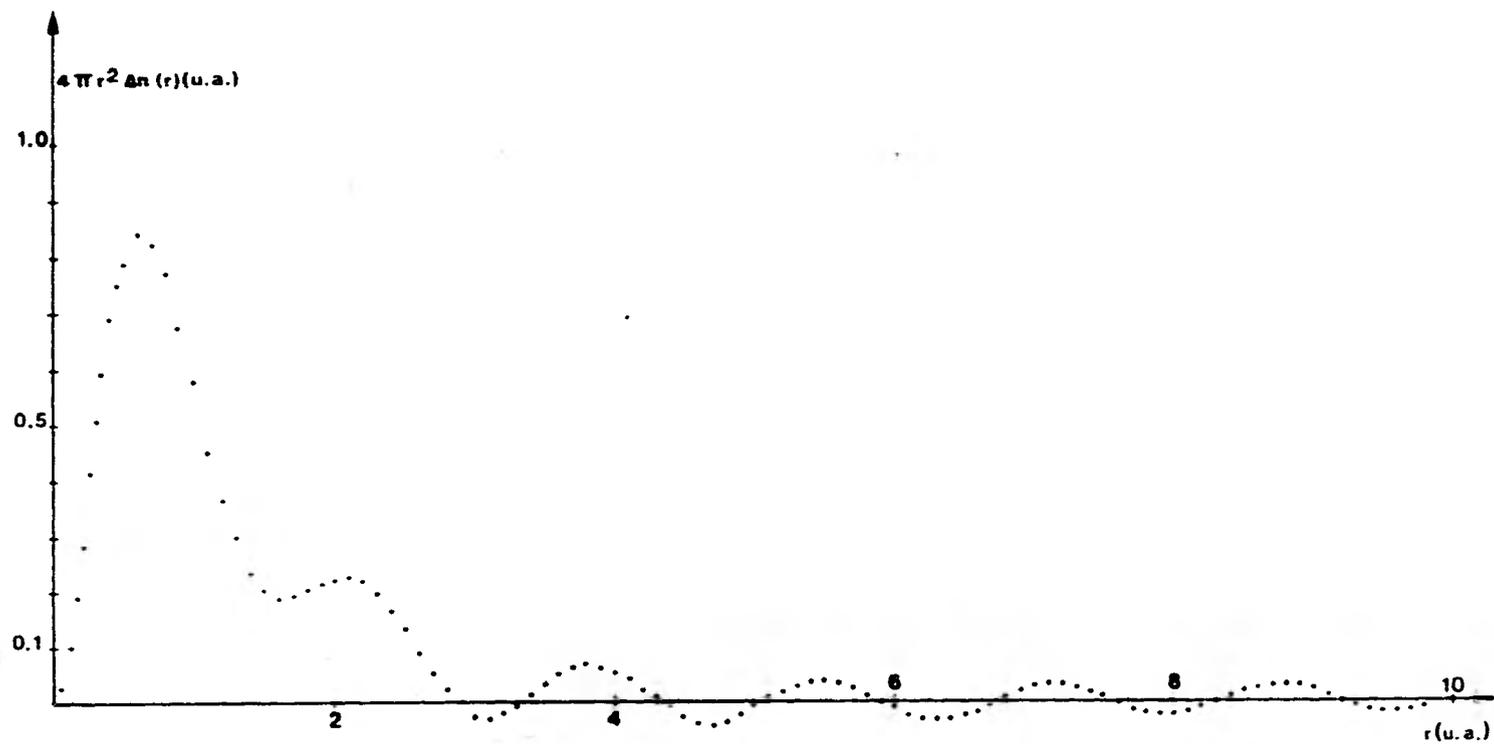
A continuación mostramos los resultados obtenidos para  $4\pi r^2 \Delta n(r)$  en función de  $\Upsilon$  obtenidos con el método de autoconsistencia automática. Estos resultados se muestran en la gráfica No. 2. Estos resultados son muy parecidos a los dados en la gráfica No. 1. También el cálculo se hizo, como en el caso anterior, considerando al protón como impureza. Se obtienen ahora oscilaciones de Friedel con una fase  $\varphi = 1.000822802$  y una amplitud  $A = -0.2268335253$ .

#### III.4.- COMPARACION DE RESULTADOS.

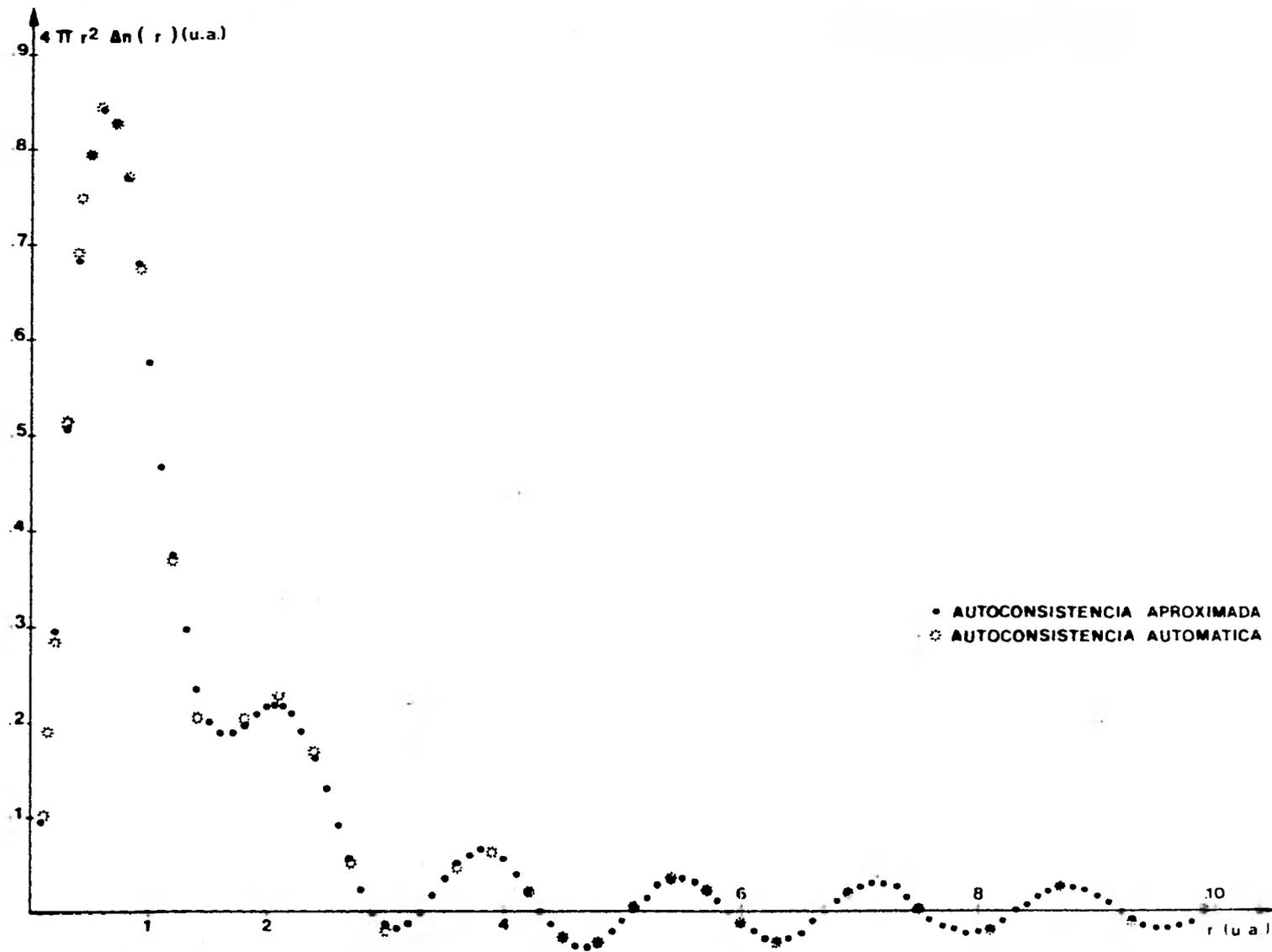
Los resultados obtenidos para  $4\pi r^2 \Delta n(r)$  con ambos métodos son prácticamente iguales. La gráfica No. 3 muestra ambos resultados con el fin de comparar directamente unos con otros.

La tabla No. 1 muestra la ubicación de máximos y mínimos y los valores de éstos, para el producto  $4\pi r^2 \Delta n(r)$  con ambos métodos. Considerando la posición de máximos y mínimos se determina que la longitud de onda de la oscilación de dicho producto en función de  $\Upsilon$  es aproximadamente 1.65 u.a., resultado que concuerda bastante bien con el obtenido a partir de la expresión  $\lambda = \frac{2\pi}{2K_f} = 1.636963$ .

La tabla No. 2 muestra las diferencias porcentuales



GRAFICA No.2: AUTOCONSISTENCIA AUTOMÁTICA.  
 DENSIDAD ELECTRÓNICA ALREDEDOR DEL  
 PROTÓN EN HIDRÓGENO METÁLICO ( $r_s = 1.0$ )



GRAFICA No 3; DENSIDAD ELECTRONICA ALREDEDOR DEL PROTON EN HIDROGENO METALICO ( $r_s = 1.0$ )

del producto  $4\pi r^2 \Delta n(r)$  entre los dos métodos usados, para iguales valores de  $r$  en ambos métodos.

Ahora hacemos la comparación con teoría de respuesta lineal. La gráfica No. 4 presenta los resultados obtenidos para el desplazamiento de la densidad electrónica  $\Delta n(r)$  dividida entre la densidad electrónica promedio  $n_0$ . El desplazamiento de la densidad electrónica se define como  $\Delta n(\bar{r}) = n(\bar{r}) - n_0$  donde  $n(\bar{r})$  es la densidad electrónica en el punto  $\bar{r}$ . Los resultados de dicha gráfica corresponden también al valor  $V_g = 1.0$  y se considera el protón como impureza. Estos resultados, correspondientes a respuesta lineal son obtenidos mediante la teoría de Lindhard del apantallamiento. En este caso las expresiones que nos permiten determinar  $\Delta n(\bar{r})$  son las siguientes:

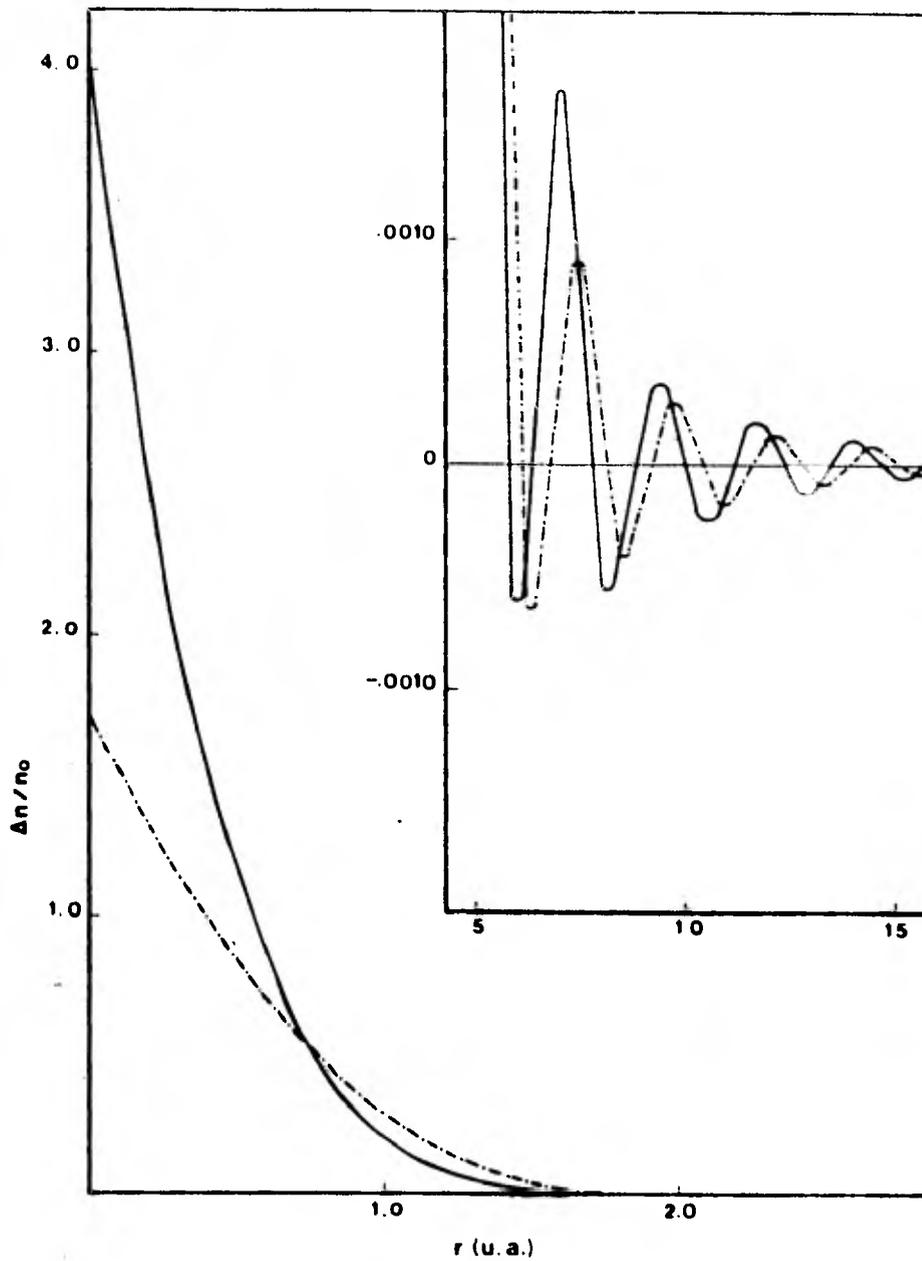
Se parte de la expresión de Lindhard para la susceptibilidad eléctrica  $\chi$  dada por

$$\chi(\bar{q}) = -\frac{K_f}{\pi^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x = \frac{q}{2K_f} \quad \text{III.4.1}$$

que contiene a la función logaritmo natural. Con esto, la función dieléctrica, dada por II.3.13 es

$$\epsilon(\bar{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\bar{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\Delta n(\bar{q})}{\phi(\bar{q})} \quad \text{III.4.2}$$

donde  $\Delta n(\bar{q})$  y  $\phi(\bar{q})$  son las componentes  $\bar{q}$  de Fourier del desplazamiento de la densidad electrónica y del potencial total, respectivamente. A su vez,  $\phi(\bar{q})$ , a partir de la expresión II.3.18, queda dada como



GRAFICA No. 4; DESPLAZAMIENTO DE LA DENSIDAD ELECTRONICA

- RESPUESTA LINEAL (LINDHARD)
- AUTOCONSISTENCIA APROXIMADA  
O AUTOMÁTICA.

$$\phi(\bar{q}) = \phi^{\text{ext}}(\bar{q}) / \epsilon(\bar{q}) \quad \text{III.4.3}$$

donde  $\phi^{\text{ext}}(\bar{q})$  es la transformada de Fourier de  $\bar{z}/r$  o sea

$$\phi^{\text{ext}}(\bar{q}) = 4\pi\bar{z}/q^2 \quad \text{III.4.4}$$

en la que  $\bar{z}$  es la magnitud de la carga impureza.

La transformada de Fourier de  $\Delta n(\bar{q})$ , dada por

$$\Delta n(\bar{q}) = \chi(\bar{q}) \frac{\phi^{\text{ext}}(\bar{q})}{\epsilon(\bar{q})} \quad \text{III.4.5}$$

conduce finalmente a la expresión en cuestión

$$\Delta n(\bar{r}) = \frac{\bar{z}}{(2\pi)^2 r} \int_0^\infty q \Delta n(\bar{q}) \text{sen}(qr) dq \quad \text{III.4.6}$$

T A B L A No. 1

AUTOCONSISTENCIA AUTOMÁTICA			AUTOCONSISTENCIA APROXIMADA		
(unidades atómicas)			(unidades atómicas)		
1er M	0.63	0.8493966392	1er M	0.65	0.8410847540
1er m	1.62	0.1908591018	1er m	1.65	0.1868481478
2° M	2.07	0.2281788610	2° M	2.05	0.2184397509
2° m	3.06	-0.240967064 E-1	2° m	3.1	-0.1792077641 E-1
3er M	3.84	0.6409512459 E-1	3er M	3.8	0.6555016645 E-1
3er m	4.68	-0.3969739508 E-1	3er m	4.7	-0.3727685945 E-1
4° M	5.46	0.3779792602 E-1	4° M	5.5	0.3446234762 E-1
4° m	6.3	-0.3218222499 E-1	4° m	6.3	-0.3106635015 E-1
5° M	7.14	0.2870731494 E-1	5° M	7.1	0.2797526892 E-1
5° m	7.98	-0.2532145317 E-1	5° m	7.95	-0.2521530431 E-1
6° M	8.7	0.2337868417 E-1	6° M	8.75	0.2304854293 E-1
6° m	9.54	-0.2137816120 E-1	6° m	9.55	-0.2109942881 E-1

M: Máximo

m: Mínimo

T A B L A No. 2

DIFERENCIAS PORCENTUALES DEL PRODUCTO DOS METODOS USADOS			ENTRE LOS
(u.a.)	A. AUTOMATICA	A. APROXIMADA	8
0.15	.1916541639	.1891808600	1.29
0.30	.5118599099	.5065619907	1.035
0.45	.7501763296	.7449148488	0.701
0.60	.8429811118	.8403595981	0.31
0.75	.8028564267	.8040450482	-0.148
0.90	.6758502168	.6805008499	-0.688
1.05	.5155368536	.5221172547	-1.28
1.2	.3673427013	.3736829983	-1.726
1.35	.2601279953	.2640782212	-1.519
1.5	.2036831212	.2037440504	-0.03
1.65	.1910933019	.1868481478	2.22
1.8	.2045420450	.1967549031	3.807
1.95	.2226667054	.2130253132	4.33
2.1	.2274540196	.2180601732	4.13
2.25	.2090098786	.2017971126	3.45
2.4	.1672716698	.1635297515	2.237
2.55	.1106328634	.1107597260	-0.115
2.7	.5227043994 E-1	.5578807442 E-1	-6.73
3.0	-.2041739028 E-1	-.1373044350 E-1	-32.75
3.3	-.5781879110 E-2	-.6936731904 E-3	88.0
3.6	.4722918202 E-1	.4948706726 E-1	-4.78
3.9	.6181745734 E-1	.6326376556 E-1	-2.34
4.2	.1921517662 E-1	.2175711811 E-1	-13.23
4.5	-.3062534671 E-1	-.2756949675 E-1	9.98
4.8	-.3433395536 E-1	-.3303093476 E-1	3.79
5.1	.4694466369 E-2	.2897788184 E-2	38.27
5.4	.3639171923 E-1	.3310867763 E-1	9.02
5.7	.2487258838 E-1	.2264446365 E-1	8.96

6.0	-.1305012452 E-1	-.1313354582 E-1	-6.39
6.3	-.3218222499 E-1	-.3106635015 E-1	-0.111
6.9	.1983553951 E-1	.1937406916 E-1	2.32
7.5	.2986476017 E-2	.2590387275 E-2	13.26
8.1	-.204298321 E-1	-.1996246132 E-1	2.288
8.7	.2337868417 E-1	.2271079843 E-1	2.85
9.3	-.1107628448 E-1	-.1103035468 E-1	0.41
9.9	-.6105983116 E-2	-.6120510976 E-2	-0.238

---

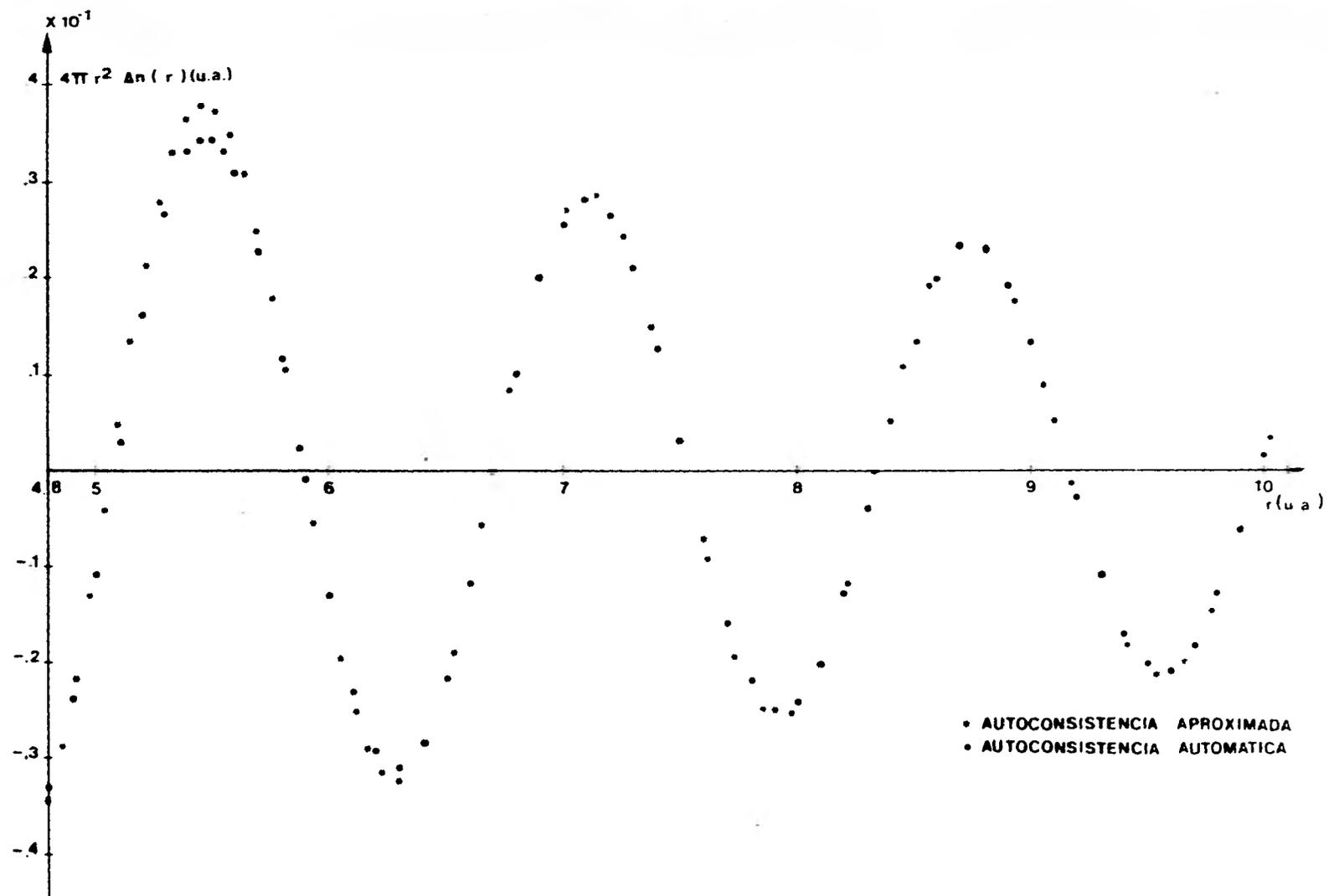
## CAPITULO IV

CONCLUSIONES

En el capítulo anterior es donde aparecen los resultados obtenidos con los dos métodos usados. Para establecer mejor una comparación entre dichos resultados, mostramos las oscilaciones de Friedel de ambos resultados en la gráfica No. 5. Esta última gráfica nos permite apreciar la gran similitud entre ambos resultados: las fases de las oscilaciones de Friedel son prácticamente iguales, las amplitudes también y los nodos aparecen en los mismos puntos con ambos métodos.

El trabajo de cómputo realizado con el programa de autoconsistencia y convergencia aproximada es menor que el realizado con el de autoconsistencia y convergencia automática, aunque es más seguro llegar al resultado correcto con el último método. Así, podemos concluir que ambos resultados son igualmente útiles y satisfactorios, los cuales nos pueden servir para efectuar otro tipo de cálculos que requieran de su conocimiento.

El hecho importante es que hemos podido encontrar la densidad electrónica alrededor del protón con el método de autoconsistencia y convergencia automáticas y verificar que estos resultados concuerdan con el método de autoconsistencia y convergencia aproximadas.



GRAFICA No 5; DENSIDAD ELECTRONICA ALREDEDOR DEL  
 PROTON EN HIDROGENO METALICO ( $r_s = 1.0$ )

REFERENCIAS

- 1 P. Hohenberg y W. Kohn, Phys.Rev. 136, B864 (1964).
- 2 W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 3 Al parecer el hidrógeno metálico sólo es estable a la densidad correspondiente a  $V_s = 1.0$ . Ver L.F. Magaña, Physics Letters 80A, 193 (1980).
- 4 M. Manninen, R. Nieminen, P. Hautojarvi, Phys. Rev. B., 12, 4012 (1975).
- 5 L.V. Azároff y J. J. Brophy, Electronic Processes in Materials, Mc-Graw Hill, 1963.
- 6 N. W. Ashcroft y N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- 7 E. Cetina, F. Magaña y A. A. Valladares, Am. Jour.of Phys., 45 No. 10, 960, octubre 1977.
- 8 S. Raimes, The Wave Mechanics of Electrons in Metals. North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1961.
- 9 M.D. Whitmore, Tesis de Maestría, Mc.Master University, 1975.
- 10 T. Koopmans, Physica, 1:104 (1933).
- 11 L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil.Soc., 23:542 (1927).
- 12 E. Fermi, Z. Physik, 48:73 (1928)
- 13 P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil.Soc., 26:376 (1930).
- 14 F. Bloch, Z. Physik, 57: 545 (1929).
- 15 M. Gell-Mann y K. Brueckner, Phys.Rev. 106, 364 (1957).

- 16 J. Lindhard, Kgl. Danske Videns-Kab. Sels-Kab. Mat.-Fys. Medd. 28, 8 (1954).
- 17 J. Lindhard y A. Winther, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34, No. 4 (1964).
- 18 Z. D. Popovic y M. J. Stott, Phys. Rev. Lett. 33, 1164 (1974).
- 19 M. D. Whitmore, Phys. Letters. 55A No. 1, 57, 1975.
- 20 Z. D. Popovic, M. J. Stott, J. P. Carbotte y G. R. Piercy, Phys. Rev. B, 13, 590 (1976).
- 21 J. Friedel, Phil. Mag. 43, 153 (1952).
- 22 L. Hedin y B. I. Lundqvist, J. Phys. C. Sol. St. Phy. 4, 2064 (1971).
- 23 K. S. Singwi, A. Sjölander, M. P. Tosi y R. H. Land, Phys. Rev. B 1, 1044 (1970).
- 24 Ver, por ejemplo, L. Schiff, Quantum Mechanics, 1965 Mc Graw-Hill-Novaro, Sección 19.
- 25 L. Fox y E. T. Goodwin, Proc. Camb. Philos. Soc. 45, 373 (1949).
- 26 Taylor J. R. 1972, Scattering Theory (New York: Wiley) p. 227.
- 27 Ver, por ejemplo, W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, W. A. Benjamin, 1966, Sección 2-8.