

29. No. 42

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS



CÁLCULO DEL CAMBIO DE KNIGHT ("KNIGHT SHIFT")  
MEDIANTE EL FORMALISMO HKS

TESIS PROFESIONAL  
MIGUEL ANGEL SOLÍS ATALA

México, D.F.

ENERO DE 1982



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.

## I N D I C E

	Pág.
RESUMEN	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO I. GAS DE ELECTRONES LIBRES	5
I.1 Modelo de Drude-Lorentz para los metales	5
I.2 Modelo de Sommerfeld para los metales	11
CAPITULO II. GAS DE ELECTRONES INTERACTUANDO CON UN POTENCIAL EXTERNO	23
II.1 Teoría de Hartree y Hartree-Fock	24
II.2 Teoría de Thomas-Fermi	29
II.3 Formalismo de la Funcional de la Densidad	33
CAPITULO III. EL CAMBIO DE KNIGHT	40
III.1 Resonancia Paramagnética Nuclear	40
III.2 El Cambio de Knight	42
III.3 Expresión teórica para el Cambio de Knight	43
CAPITULO IV. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	47
APENDICE	50
REFERENCIAS	52

## R E S U M E N

En este trabajo se generan funciones de onda para los electrones de un gas electrónico en cuyo seno hay un ion positivo, mediante el Formalismo de la Funcional de la Densidad, o de HKS. Aunque las funciones de onda reproducen la densidad electrónica exacta del sistema, su significado físico, dentro del formalismo, no es claro. Sin embargo, estas funciones de onda son utilizadas para calcular el Cambio de Knight ("Knight Shift") de los metales Li, Be, Al, Na y K, de quienes conocemos su susceptibilidad paramagnética  $\chi_p$ . La buena concordancia de los valores calculados con los datos experimentales nos permiten concluir que estas funciones de onda corresponden, muy cercanamente, a las funciones de onda electrónicas reales, por lo menos para este fenómeno físico.

Con la conclusión anterior en mente, se predice el Cambio de Knight para Hidrógeno metálico.

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

Quizá podamos decir que cuando el físico se dispone a trabajar, a dar modelos matemáticos del comportamiento de la naturaleza, se halla a ésta en forma de radiación o materia. Si decide estudiar la materia se encuentra que, a ésta, es posible observarla como gas, líquido, sólido o plasma. Sin embargo el tratar de comprender algunas de las propiedades de cada uno de estos estados de la materia, ha sido y es suficiente para ocupar el tiempo de muchos hombres.

En el caso del estado sólido, muchos estudios se habían dado ya antes de 1900, año en que Drude propuso el primer modelo de un metal. Se le pusieron muchos parches a la teoría de Drude sin que hubiese cambio importante alguno sino hasta que Sommerfeld(1928) introdujo la Mecánica y Estadística Cuántica en ella. Desde entonces a la fecha varias teorías se han desarrollado y, comparándolas con el experimento, la mayoría de las veces, las últimas mejorando a las anteriores. Una de estas últimas teorías es el Formalismo de la Funcional de la Densidad. (1,2)

En este trabajo se intenta encontrar un interpretación física a las "funciones de onda" que genera el Formalismo de la Funcional de la Densidad o HKS. Para ello se le supone con la interpretación física deseada y las consecuencias teóricas se comparan con el experimento. Si las predicciones y experimento no concuerdan podemos decir que la inter-

pretación física dada fué errónea. Si sucede lo contrario, decimos simplemente que la interpretación física dada es buena para el fenómeno considerado en el experimento. El experimento considerado aquí fué las medidas del Cambio de Knight ("Knight Shift").

El trabajo se desarrolla en cuatro capítulos, tres de teoría y uno de resultados y conclusiones.

En el primer capítulo se revisan brevemente las teorías de Drude-Lorentz y Sommerfeld dando algunos resultados representativos de las teorías que muestran, al compararlos con los resultados experimentales, la validez de las teorías y la necesidad de mejorarlas. En el capítulo II se exponen las teorías de Hartree, Hartree-Fock y Thomas-Fermi a manera de génesis del Formalismo de la Funcional de la Densidad. Este Formalismo es descrito con mas detalles, haciendose notar el hecho de que las funciones de ondas generadas no tienen una interpretación física dentro del Formalismo. Se plantean las ecuaciones a resolver autoconsistentemente. En el capítulo III se describe el fenómeno de Resonancia Paramagnética Nuclear y se da la expresión teórica para el Cambio de Knight. A manera de comparación se presentan los cálculos de Styles y Tranfield del Cambio de Knight para Li, Be, Na, Al y K. El último capítulo es usado para reportar nuestros resultados y compararlos con los datos experimentales. La buena concordancia nos hace pensar que las funciones de onda del Formalismo HKS se pueden considerar, por lo menos en este tipo de fenómeno,

como las funciones de onda de los electrones en el metal.

Se reporta, también, el cálculo del Cambio de Knight para Hidrógeno metálico.

Por último, se da un apéndice con la forma explícita de las ecuaciones de HKS para el caso particular de tener una impureza de carga  $Z$  en el seno de un gas de electrones.

## CAPITULO I

### EL GAS DE ELECTRONES LIBRES

#### I.1 MODELO DE DRUDE

El primer modelo para explicar y predecir las propiedades térmicas, eléctricas y ópticas de un metal fue realizado por Drude<sup>(3)</sup> hacia 1900, tres años después de que J.J. Thomson descubriese el electrón.

Drude concibió al metal como una mezcla de partículas cargadas, positiva o negativamente; las primeras, los iones, pesadas e inmóviles en un arreglo periódico; las segundas, los electrones de valencia, ligeras y completamente libres de moverse entre las pesadas.

El suponer los electrones completamente libres le valió para considerarlos como un "Gas de Electrones" cuyo comportamiento podía ser descrito por la Teoría Cinética de Gases. Para tal efecto supuso, además, los siguientes puntos.

- a) Entre colisiones, la interacción de un electrón dado con los otros electrones y con los iones, es despreciada.
- b) Las colisiones son eventos instantáneos que abruptamente cambian la velocidad del electrón.
- c) Un electrón experimenta una colisión con una probabilidad por unidad de tiempo  $1/\tau$ , significando esto que la probabilidad de que un electrón sufra una colisión en el intervalo de tiempo  $\Delta t$  es  $\Delta t/\tau$ .  $\tau$  es conocido como tiempo de relaja--

ción, de colisión o tiempo libre medio y es tomado independientemente de la posición y velocidad del electrón.

- d) Los electrones conservan el equilibrio térmico con el medio ambiente solamente mediante colisiones.

En su primer artículo<sup>(3)</sup>, Drude, discutió la conductividad eléctrica y térmica, propiedades termoeléctricas y algunos tópicos relacionados. Posteriormente consideró las propiedades ópticas.

Se resumen a continuación algunos de los resultados representativos de la teoría. Estos resultados, a la luz de nuestra experiencia actual, nos permiten concluir que tan capaz ha sido, la teoría, para reproducir y predecir los fenómenos físicos en el metal.

Cuando un campo eléctrico de magnitud  $\mathcal{E}$  es aplicado a un metal, la teoría predice una densidad de corriente eléctrica  $j_e$ , dada por:

$$j_e = \frac{n e^2 \tau \mathcal{E}}{m} \quad \text{I.1.1}$$

donde  $n$  es el número de electrones,  $e$  es la carga elemental y  $m$  la masa de los electrones.

La Ley de Ohm es una simple consecuencia

$$j_e = \sigma_e \mathcal{E} \quad \text{I.1.2}$$

donde

$$\sigma_e = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad \text{I.1.3}$$

es la conductividad eléctrica.

Por otro lado, como

$$\tau = \frac{\Lambda}{\bar{v}} \quad \text{I.1.4}$$

con  $\Lambda$  la trayectoria libre media y  $\bar{v}$  la velocidad promedio de los electrones y como

$$\bar{v} = \left( \frac{3 k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad \text{I.1.5}$$

entonces

$$\tau = \Lambda \left( \frac{3 k_B T}{m} \right)^{-1/2} \quad \text{I.1.6}$$

y de aquí

$$\tau \propto T^{-1/2} \quad \text{I.1.7}$$

con  $T$  la temperatura del sistema y  $k_B$  la constante de Boltzman.

Si ahora, después de que el sistema ha alcanzado un estado estacionario, se suprime repentinamente el campo  $\vec{E}$ , en un tiempo  $t=0$ , la velocidad de arrastre  $v_D(0)$  de los electrones decaerá a

$$v_D(t) = v_D(0) e^{-t/\tau} \quad \text{I.1.8}$$

en un tiempo  $t$  posterior.  $\tau$  es el tiempo al cual  $v_D$  ha decaído a  $(1/e)$  de su valor inicial,  $v_D(0)$ . A este tipo de decaimiento le llamamos relajación, de aquí el nombre de tiempo de relajación para  $\tau$ .

Por otro lado, cuando se aplica una diferencia de temperatura entre los extremos de un conductor (que por simplicidad se toma una barra) una corriente térmica se genera con una densidad térmica  $j_t$ .

$$j_t = -\frac{2}{3} n \tau \bar{v}^2 \frac{dE}{dT} \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{I.1.9}$$

donde  $E$  es la energía de un electrón y  $T$  su temperatura. El signo (-) indica que la corriente va en sentido opuesto al que crece la temperatura de la barra.

Si definimos la conductividad térmica  $\sigma_t$  como

$$\sigma_t = - \frac{j_t}{\partial T / \partial x} \quad \text{I.1.10}$$

entonces

$$\sigma_t = \frac{2}{3} n t \bar{v}^2 \frac{dE}{dT} \quad \text{I.1.11}$$

De la Teoría Cinética de Gases sabemos que

$$E = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad \text{I.1.12}$$

o

$$E = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{I.1.13}$$

de aquí que

$$\sigma_t = \frac{3 k_B^2 n t}{m} T \quad \text{I.1.14}$$

y el calor específico a volumen constante debido a los electrones es

$$C_{ve} = n \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} n k_B \quad \text{I.1.15}$$

El calor específico total,  $C_v$ , del metal consta de una parte debida a los electrones  $C_{ve}$  y otra a la red  $C_{vr}$ . Esta última está dada por

$$C_{vr} = 3Nk_B \quad \text{I.1.16}$$

donde  $N$  es el número de iones por unidad de volumen que forman al metal. Entonces, el calor específico total está dado por

$$C_v = \frac{3}{2} n k_B + 3Nk_B \quad \text{I.1.17}$$

y si  $Z$  es el número de electrones libres por átomo, el calor específico por unidad de volumen está dado por

$$C_v = 3Nk_B \left( \frac{Z}{2} + 1 \right) \quad \text{I.1.18}$$

o por:

$$C_v = 3R \left( 1 + \frac{Z}{2} \right) \quad \text{I.1.19}$$

si es por mole. En el caso de un aislante  $Z=0$  y

$$C_v = 3R \quad \text{I.1.20}$$

por mole.

Si de los resultados anteriores, hacemos el cociente entre la conductividad térmica  $\bar{\sigma}_t$  y la conductividad eléctrica  $\bar{\sigma}_e$  obtenemos

$$\frac{\bar{\sigma}_t}{\bar{\sigma}_e} = \frac{3k_B^2}{e^2} T \quad \text{I.1.21}$$

resultado que Wiedemann & Franz habían notado experimentalmente hacia 1853. A temperatura ambiente la razón de las conductividades es aproximadamente la misma. El valor de la constante de proporcionalidad

$$\frac{3k_B^2}{e^2} = 2.23 \times 10^{-8} \text{ (volt/kelvin)}^2 \quad \text{I.1.22}$$

concuera bastante bien con los resultados espermentales.

Como sabemos hoy en día, el modelo fue capaz de reproducir lagunos resultados experimentales y otros no. Aunque predice correctamente la ley de Ohm y la magnitud de la conductividad eléctrica ( $\bar{\sigma}_e$ ) de la mayoría de los metales a temperatura ambiente, la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura fue proporcional a  $T^{-1/2}$  lo cual no concuerda con lo observado experimentalmente

$$\bar{\sigma}_e \propto T^{-1} \quad \text{I.1.23}$$

El elevado valor del calor específico a volumen constante en el metal, ecuación I.1.19, contrasta marcadamente con la teoría dada por Dulong y Petit. Estos señalaron que para la mayoría de los sólidos monoatómicos tienen calores específicos a altas temperaturas, cercanos a  $3R$  por mole, no habiendo diferencia grande entre aislantes y metales. Esto hace suponer que el calor específico debido a los electrones es mucho más pequeño que el calculado por Drude. Medidas más exactas mostraron que hay un pequeño término de calor específico en los metales que no aparece en los aislantes y que es alrededor de 100 veces más pequeño que el de un gas clásico además de que depende linealmente con la temperatura.

Reproducir la ley de Wiedemann-Franz (ecuación I.1.21) fue el resultado más importante de la teoría de Drude. Resultado que era de esperarse dado que como la teoría no depende de la estructura cristalina, para una temperatura  $T$ , las conductividades térmica y eléctrica serán, cada una, la misma para cada metal lo cual nos conduce a que la razón de ambas sea una constante para todos los metales.

Aunque la teoría reproduzca la ley de Wiedemann-Franz, genere la ley de Ohm y prediga longitudes de onda de la radiación, a la cual se vuelven transparentes los metales, muy cercanos a los experimentales, no puede evitar un calor específico electrónico demasiado grande y una dependencia de la conductividad con la temperatura ( $T$ ) alejada de la real. Esto es suficiente para pensar mejoras en la teoría.

Lorentz hizo cambios en la herramienta matemática. En

lugar de la teoría cinética hace uso de la estadística de Maxwell-Boltzman para describir a los electrones y usa el método de Boltzman para describir los procesos de colisión. Lorentz no fue más allá, en los resultados, que Drude.

No hubo mejoras en la teoría sino hasta 1928 en que Sommerfeld introdujo la Mecánica Cuántica al cálculo de las propiedades del metal.

## 1.2 MODELO DE SOMMERFELD

Dado un metal, el potencial experimentado por un electrón en éste, está compuesto de dos partes; una debida a los iones cargados positivamente y otra debido a los restantes electrones libres. Sommerfeld supuso que el efecto de los electrones es allanar el potencial periódico de los iones tal que el potencial resultante dentro del cristal es constante y que, para efectos de cálculo podemos tomar como cero.

Puesto que no se observa emisión de electrones de los metales a temperatura ambiente, es evidente que la energía potencial de un electrón en su estado base dentro del metal debe de ser más baja que la del estado base de un electrón fuera del metal. Sommerfeld supuso que el potencial externo es infinito. Por lo tanto el potencial que actúa sobre el gas de electrones es el de una "caja de potencial tridimensional". Nótese que las interacciones específicas electrón-electrón son excluidas por lo que el Modelo de Sommerfeld es un modelo de un electrón. O sea obtiene los niveles de energía para un só

lo electrón dentro de la "caja de potencial" y supone que son los mismos para todos los electrones.

Supongamos que tenemos un metal cúbico de lado  $L$  con uno de sus vértices en el origen del sistema coordenado ortogonal  $X Y Z$ . (Véase figura No. 1). Entonces la "caja de potencial" tridimensional es

$$V = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 < x, y, z < L \\ \infty & \text{si } x, y, z \geq L \text{ o } x, y, z \leq 0 \end{cases}$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger para este potencial  $V$ , completamente, es necesario agregar las condiciones a la frontera. Introduciendo las condiciones periódicas (o de Born-Von Karman) a la frontera las funciones de onda  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  soluciones del problema son del tipo ondas planas

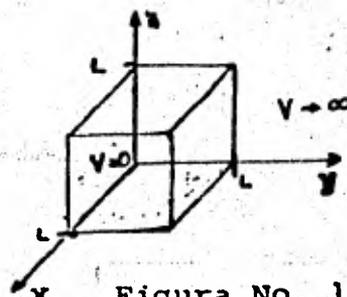


Figura No. 1

Metal cúbico de Lado  $L$  cuyo uno de sus vertices contiene el origen del sistema coordenado ortogonal  $X Y Z$ .

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad \text{I.2.2}$$

donde las componentes del vector de onda  $\vec{k}$  satisfacen

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad \text{I.2.3}$$

o sea

$$k_x, k_y, k_z = \frac{2\pi}{L} n \quad \text{con } n \in \mathbb{Z}$$

cada una por separado.

Substituyendo I.2.2 en la ecuación de Schrodinger se obtiene la energía  $E_{\vec{k}}$  del orbital con vector de onda  $\vec{k}$

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad \text{I.2.4}$$

Obsérvese que la energía del estado base ( $k_x = \frac{2\pi}{L}$ ,  $k_y = k_z = 0$ ) de los niveles electrónicos es alrededor de  $10^{-15}$  eV para un metal de un centímetro cúbico. Esta constante es de gran importancia en cálculos tales como energía de cohesión y función de trabajo. En los cálculos en los que solamente la distribución de niveles de energía con respecto al más bajo es importante, y no su posición relativo a algún cero externo podemos tomar esta constante como cero. Esto último es lo que se hace aquí.

Como a temperatura  $T = 0$  el metal se encuentra en su estado base y los electrones cumplen el principio de exclusión de Pauli, éstos se irán acomodando de dos en dos en los niveles electrónicos, de energía más bajos.

Dado que el máximo espaciamiento entre niveles para una muestra macroscópica es de alrededor de  $10^{-6}$  eV, la distribución de energía puede considerarse como un continuo. Esto nos permite definir una densidad de estados de energía  $N_0(\epsilon)$ , tal que el número de estados orbitales con energías que se encuentran entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$  es  $N_0(\epsilon)d\epsilon$  de donde  $d\epsilon$  es muy pequeño pero suficientemente grande para contener muchos estados. Entonces el número  $\nu(\epsilon)$  de estados orbitales con energías menores que  $\epsilon$  es

$$\nu(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} N_0(\epsilon) d\epsilon \quad \text{I.2.5}$$

de donde se deduce

$$N_0(\epsilon) = \frac{d}{d\epsilon} \nu(\epsilon) \quad \text{I.2.6}$$

Para obtener el número  $\nu(\epsilon)$  de estados orbitales con

energías menores que  $\epsilon_k$  basta observar que

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

Entonces  $\nu(\epsilon)$  será igual al número de ternas  $(k_x, k_y, k_z)$  posibles que satisfacen la desigualdad

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \leq \epsilon_k \quad \text{I.2.7}$$

6

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \leq \frac{2m}{\hbar^2} \epsilon_k \quad \text{I.2.8}$$

Para ésto tomemos un sistema de ejes coordenados  $k_x, k_y, k_z$ . Podrá observarse que cada terna  $(k_x, k_y, k_z)$  quedará representada por un punto dentro de una esfera de radio  $(\frac{2m}{\hbar^2} \epsilon_k)^{1/2}$ . De I.2.3 se puede ver que el volumen asociado a cada punto, en el espacio  $k$  es  $(\frac{2\pi}{L})^3$ . De aquí que el número de puntos o ternas, que a la vez están asociados a un estado orbital, que satisfacen la desigualdad I.2.8 es:

$$\nu(\epsilon_k) = \frac{\frac{4}{3} \pi \left( \frac{2m \epsilon_k}{\hbar^2} \right)^{3/2}}{(2\pi/L)^3} \quad \text{I.2.9}$$

$$\nu(\epsilon_k) = \frac{L^3}{6\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_k^{3/2} \quad \text{I.2.10}$$

Recuérdese que  $\nu(\epsilon_k)$  es el número de estados orbitales sin considerar el Spin. Para considerarlo basta multiplicar a  $\nu(\epsilon_k)$  por 2.

Sustituyendo I.2.10 en I.2.6 se obtiene

$$N_0(\epsilon_k) = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_k^{3/2} \quad \text{I.2.11}$$

Si  $N$  es el número total de electrones entonces, a temperatura  $T = 0$ ,

$$N = 2 \int_0^{\epsilon_{k_F}} N_0(\epsilon_k) d\epsilon_k = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{5} \epsilon_{k_F}^{5/2} \quad \text{I.2.12}$$

donde el 2 aparece porque en cada estado orbital hay dos electrones y  $\mathcal{E}_{k_F}$ , la energía de Fermi, es la energía del último estado ocupado.

Entonces

$$\mathcal{E}_{k_F} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad \text{I.2.13}$$

y la energía total electrónica  $E_{ce.}$  es

$$E_{ce.} = 2 \int_0^{\mathcal{E}_{k_F}} \mathcal{E}_k N_0(\mathcal{E}_k) d\mathcal{E}_k = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{5} \mathcal{E}_{k_F}^{5/2} \quad \text{I.2.14}$$

$$E_{ce.} = \frac{3}{5} N \mathcal{E}_{k_F} \quad \text{I.2.15}$$

de aquí que la energía cinética promedio por electrón es

$$\mathcal{E}_{ce.} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_{k_F} \quad \text{I.2.16}$$

como el radio atómico  $r_a$  es tal que

$$\frac{1}{3} \pi r_a^3 = \frac{V}{N/z} \quad \text{I.2.17}$$

con  $z$  la valencia, entonces

$$r_a = \left( \frac{3Vz}{N4\pi} \right)^{1/3} \quad \text{I.2.18}$$

y

$$\mathcal{E}_{k_F} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{9\pi^2 z}{4} \frac{1}{r_a^2} \quad \text{I.2.19}$$

Para los metales monovalentes  $z = 1$  y entonces

$$\mathcal{E}_{k_F} = \frac{9\pi}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r_a^2} = \frac{9\pi}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r_s^2} \quad \text{I.2.20}$$

donde  $r_s$  es el radio de una esfera cuyo volumen, en promedio ocupa un electrón. Para metales  $r_s \approx 1 \text{ \AA}$  y la  $\mathcal{E}_{k_F}$  de algunos eV. El sodio metálico tiene una energía de Fermi  $\mathcal{E}_{k_F} = 3.2 \text{ eV}$ .

Observamos que implícitamente, para  $T=0$ , hemos considerado que la probabilidad de que un estado orbital con energía menor o igual que  $\mathcal{E}_{k_F}$  sea ocupado es 1 y que para estados con energías mayor que  $\mathcal{E}_{k_F}$  es cero.

Para temperaturas  $T \neq 0$ , la probabilidad de que un estado esté ocupado, cambia. Sommerfeld supuso que la probabilidad, para toda  $T$ , de que un estado esté ocupado está dada por la función de Fermi-Dirac

$$F(\mathcal{E}_k) = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{\mathcal{E}_k}{k_B T}} + 1} \quad \text{I.2.21}$$

donde  $\alpha$  es un parámetro que, por conveniencia, reemplazamos por  $\mathcal{E}_{k_F}/k_B T$ . Por conveniencia, también, de aquí en adelante, reemplazamos  $\mathcal{E}_k$  por  $\mathcal{E}$  simplemente. Entonces

$$F(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T} + 1} \quad \text{I.2.22}$$

y el número de estados ocupados  $\mathcal{N}(\mathcal{E})d\mathcal{E}$  entre  $\mathcal{E}$  y  $\mathcal{E}+d\mathcal{E}$  es

$$\mathcal{N}(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \mathcal{N}_0(\mathcal{E})F(\mathcal{E})d\mathcal{E}$$

$$\mathcal{N}(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{V \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E}}{4\pi^2 \left[ e^{(\mathcal{E} - \mathcal{E}_F)/k_B T} + 1 \right]} \quad \text{I.2.23}$$

El nuevo parámetro  $\mathcal{E}_F$ , la energía de Fermi a cualquier temperatura, y la energía cinética por electrón  $\mathcal{E}_{ce}$ , son determinados por las integrales

$$N = 2 \int_0^{\infty} \mathcal{N}(\mathcal{E})d\mathcal{E} \quad \text{I.2.24}$$

$$\mathcal{E}_{ce} = \frac{2}{N} \int_0^{\infty} \mathcal{N}(\mathcal{E})\mathcal{E}d\mathcal{E} \quad \text{I.2.25}$$

Ahora, regresando a la Función de Fermi-Dirac veamos que para  $T=0$

$$F(\epsilon) = \begin{cases} 0 & \text{si } \epsilon_F < \epsilon \\ 1 & \text{si } \epsilon < \epsilon_F \end{cases} \quad \text{I.2.26}$$

lo cual ya se había señalado y usado para calcular  $\epsilon_F$  y  $\epsilon_{ce}$ .

Para temperaturas diferentes de cero,  $T \neq 0$ , el intervalo que nos interesa es aquél en que  $k_B T \ll \epsilon_F$ , dado que las temperaturas abajo del punto de Fusión de los metales satisfacen esta desigualdad, amén de que nos facilita el cálculo de  $\epsilon_F$  y  $\epsilon_{ce}$ . Para esto último reescribimos I.2.24 y I.2.25 como

$$N = C \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T} + 1} \quad \text{I.2.27}$$

con  $C = 2V \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$  y  $N$  el número total de partículas.

$$\epsilon_{ce} = \frac{C}{N} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/k_B T} + 1} \quad \text{I.2.28}$$

El cálculo se realiza con el método desarrollado, para este tipo de integrales, por Sommerfeld y Bethe<sup>(4)</sup>. Con aproximación de hasta segundo orden en  $T$ , se obtiene

$$N = C \left( \frac{2}{3} \epsilon_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F^{1/2}} \right) \quad \text{I.2.29}$$

$$\epsilon_{ce} = \frac{C}{N} \left( \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} \epsilon_F^{3/2} (k_B T)^2 \right) \quad \text{I.2.30}$$

como estamos considerando que  $N$ , el número de partículas, es constante, de la ecuación I.2.13, obtenemos que

$$N = \left( \frac{2m}{\hbar^2} \mathcal{E}_{F_0} \right)^{3/2} \frac{V}{3\pi^2} \quad \text{I.2.31}$$

sustituyéndolo en el primer miembro de la ecuación I.2.27 y haciendo la aproximación de poner  $\mathcal{E}_{F_0}$  en lugar de  $\mathcal{E}_F$ , en el segundo sumando del segundo miembro de la misma ecuación, se obtiene

$$\mathcal{E}_F \cong \mathcal{E}_{F_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_{F_0}} \right)^2 \right]^{2/3}$$

$$\mathcal{E}_F \cong \mathcal{E}_{F_0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_{F_0}} \right)^2 \right] \quad \text{I.2.32}$$

entonces con esta aproximación

$$\mathcal{E}_{ce} = \frac{3}{5} \mathcal{E}_{F_0} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_{F_0}} \right)^2 \right]$$

$$\mathcal{E}_{ce} = \mathcal{E}_{ce_0} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{\mathcal{E}_{F_0}} \right)^2 \right] \quad \text{I.2.33}$$

Calculada la energía promedio por electrón  $\mathcal{E}_{ce}$ , basta derivarla con respecto a la temperatura para obtener el calor específico a volumen constante por electrón  $C_{ve}$ .

$$C_{ve} = \frac{d}{dT} \mathcal{E}_{ce} = \mathcal{E}_{ce_0} \frac{5\pi^2}{6} \frac{k_B T}{\mathcal{E}_{F_0}}$$

$$C_{ve} = k_B \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B T}{\mathcal{E}_{F_0}} \quad \text{I.2.34}$$

pueden observarse dos cosas:

Que el valor calculado por Sommerfeld, a temperaturas ordinarias, es mucho menor que el valor clásico. Basta tomar

$\mathcal{E}_{F_0} \approx 5 \text{ eV}$  y  $T = 300^\circ \text{K}$  para saber que la razón entre ambos

es de aproximadamente  $1/60$ . O sea, se ha removido la dificultad encontrada en la teoría clásica. Por otro lado la dependencia lineal de  $C_{ve}$  concuerda cualitativamente con los resultados experimentales. Observación que se da a bajas temperaturas donde la contribución electrónica predomina sobre la contribución de la red de iones. La no concordancia cuantitativa aparece como una dificultad en la teoría de Sommerfeld, la cual es una consecuencia de la sobresimplificación del modelo.

Este modelo de Sommerfeld también fue capaz de explicar por que un conjunto grande de electrones libres con spin tienen una susceptibilidad magnética pequeña, en comparación a la que se esperaría clásicamente, e independiente de la temperatura. Cuando un metal u otra substancia es puesta dentro de un campo magnético  $\vec{H}$ , ésta se magnetiza de tal manera que el momento magnético por unidad de volumen  $\vec{M}$  está relacionado con  $\vec{H}$  por la identidad

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad 1.2.35$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética del metal. Si  $\chi$  es menor que cero el metal es diamagnético y si es mayor que cero el metal es paramagnético. El diamagnetismo es debido al movimiento orbital de los electrones. El paramagnetismo es debido al spin electrónico.

La contribución de los iones a la susceptibilidad es diamagnética, excepto en el caso de algunos metales de transición. De lo anterior se concluye que la susceptibilidad paramagnética es debida al spin de los electrones de conducción.

El paramagnetismo es producido por el alineamiento de los momentos magnéticos de spin de estos electrones. Cada electrón tiene un momento magnético de un magnetón de Bohr

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.3 \times 10^{-24} \text{ Joule-Tesla} \quad \text{I.2.36}$$

en una dirección opuesta a su momento angular de spin.

Desde el punto de vista clásico es de esperarse que en el momento en que el campo magnético es aplicado al metal, todos los electrones en el gas de electrones libres sean capaces de alinearse con el campo y producir una magnetización dependiente del campo  $\hat{H}$ .

Así, para un gas de electrones no degenerado se obtiene<sup>(5)</sup> que

$$\vec{M} = \chi \hat{H} = \frac{N}{V} \mu_B L(\mu_B \mu_0 \hat{H} / k_B T) \quad \text{I.2.37}$$

donde  $N$  es el número total de electrones y  $L$  la función de Langevin<sup>(5)</sup>. Para campos magnéticos mucho menores que el de saturación

$$L(\mu_B \mu_0 \hat{H} / k_B T) \cong \mu_B^2 \mu_0 \hat{H} / 3k_B T$$

entonces

$$\chi = \frac{N}{V} \mu_B^2 \mu_0 / 3k_B T \quad \text{I.2.38}$$

lo cual es conocido como la ley de Curie. Esto no es observado en ningún metal.

Desde el punto de vista de Sommerfeld, a temperatura  $T=0$  y en ausencia de campo magnético, todos los estados orbitales de energía más baja son ocupados por dos electrones cada

uno. Uno con spin  $1/2$  y el otro con spin  $-1/2$ .

Cuando un campo magnético  $\vec{H}$  es aplicado, los electrones cuyos momentos magnéticos son paralelos al campo disminuirán su energía por una cantidad  $\mu_B H$  y los electrones de momento magnético antiparalelo ganarán una cantidad de energía similar. De aquí que, en presencia de un campo magnético, las curvas de densidad de estados para los electrones con spins paralelos y antiparalelos al campo, estarán desplazados -- uno respecto al otro por una energía  $2\mu_B H$ .

Esto hace que electrones con spins antiparalelos al campo pasen a ocupar los niveles vacantes de electrones con -- spins paralelos al campo magnético aplicado, lográndose la -- distribución de mínima energía cuando ambas distribuciones son llevadas a la misma energía (Véase figura No. 2)

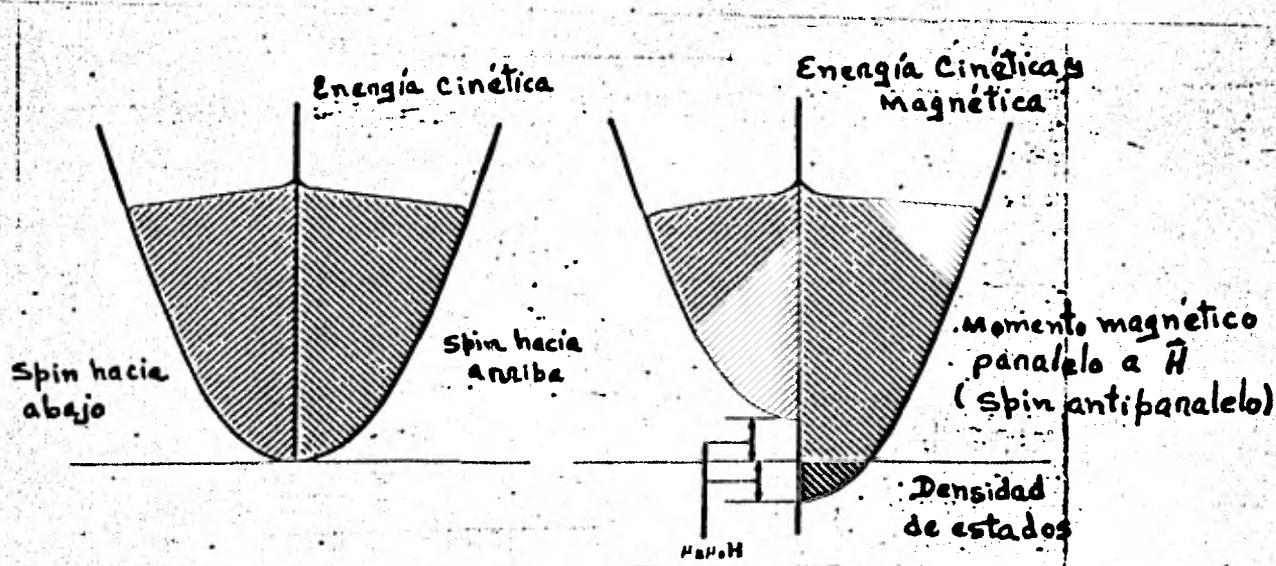


FIGURA 2. La densidad de estados graficada contra la energía electrónica, dividiendo la densidad de estados en dos componentes de direcciones de spin opuestos.

Ahora, como para campos aún de varios cientos de miles de gauss,  $\mu_B H$  es solamente del orden de  $10^{-3} eV$  y, como se había mencionado, la energía de Fermi,  $\mathcal{E}_F$ , es del orden de unos cuantos  $eV$ , se supone que en el intervalo de energía de ancho  $\mu_B H$ , en  $\mathcal{E}_F$ , la densidad de estados es constante e igual a  $\mathcal{N}_0(\mathcal{E}_F)$ . Entonces el número de electrones que orientan su momento magnético paralelamente al campo, es

$$\mu_B H \mathcal{N}_0(\mathcal{E}_F) \quad \text{I.2.39}$$

y la diferencia entre el número de electrones con momento magnético paralelo al campo y el número de electrones con momento magnético antiparalelo al campo, está dado por

$$2 \mu_B H \mathcal{N}_0(\mathcal{E}_F) \quad \text{I.2.40}$$

De aquí se concluye que el momento magnético total del metal es

$$2 \mu_B^2 H \mathcal{N}_0(\mathcal{E}_F) \quad \text{I.2.41}$$

que es paralelo al campo  $\vec{H}$ . Entonces la magnetización queda expresada por

$$\vec{M} = \frac{2 \mu_B^2}{V} \vec{H} \mathcal{N}_0(\mathcal{E}_F) \quad \text{I.2.42}$$

con  $V$  el volumen del metal. Si substituímos la ecuación I.2.42 en la ecuación I.2.35 se obtiene finalmente,

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{V} \mathcal{N}_0(\mathcal{E}_F) \quad \text{I.2.43}$$

como  $\mathcal{N}_0(\mathcal{E}_F) = \frac{\sqrt{m}}{2\pi^2 \hbar^2} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$  y  $n = \frac{N}{V}$ , la densidad, se llega a

$$\chi = \frac{\mu_B^2 m}{2\pi^2 \hbar^2} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad \text{I.2.44}$$

## CAPITULO II

### GAS DE ELECTRONES INTERACTUANDO CON UN POTENCIAL EXTERNO

Hasta aquí, en el cálculo de las propiedades metálicas, en ningún momento se han considerado las interacciones entre los electrones del gas de electrones. Mucho menos las correlaciones que, sus propiedades, suscitan entre ellos. En este sentido, puesto que las interacciones y correlaciones se dan -- entre los electrones, los anteriores modelos son necesariamente aproximados. Un cálculo más exacto requiere de la consideración de tales interacciones y correlaciones.

El considerar las interacciones de los electrones en el Hamiltoniano del sistema, el metal, nos conduce a una ecuación de Schrödinger no separable donde la función de onda depende de las coordenadas de todos los electrones y, además, como los electrones satisfacen el principio de exclusión de Pauli, esta función es antisimétrica ante el intercambio de coordenadas. Aunque el problema, que es un problema de muchas partículas, no es, desafortunadamente, soluble analíticamente.

La aproximación de campo autoconsistente consiste en considerar el efecto de la interacción de un electrón dado con todos los otros como un potencial el cual es tan sólo función de las coordenadas del electrón dado. El Hamiltoniano se convierte en una suma de términos, siendo cada uno dependiente de

las coordenadas de un electrón. La ecuación puede ser separada y resuelta para los electrones. El cálculo es autoconsistente puesto que los estados mismos deben de conocerse para calcular el potencial de interacción el cual a su vez, debe de ser conocido para calcular los estados.

Las siguientes teorías hacen uso de la aproximación de campo autoconsistente.

## II.1 TEORIA DE HARTREE Y HARTREE-FOCK

El Hamiltoniano completo del sistema está dado por

$$\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N \sum_j^N \frac{-ze^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + I \quad \text{II.1.1}$$

donde el primer término es la energía cinética traslacional de los  $N$  electrones libres; el segundo término es la energía de interacción electrostática de los electrones libres, con coordenadas  $\vec{r}_i$ , con los iones los que, como una aproximación, se suponen fijos de tal manera que sus coordenadas  $\vec{R}_j$  intervienen como parámetros dentro del Hamiltoniano; el tercer término es la energía de interacción de cada electrón con los restantes electrones y, la prima sobre la suma indica  $i \neq j$ ; el último término es la contribución a la energía de la interacción electrostática de cada uno de los ion core con los restantes. Dado que supusimos a los iones fijos este término es una constante que redefine nuestro cero de energía. De esta manera la ecuación de Schrödinger del sistema es

$$H \Psi = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi - ze^2 \sum_j \frac{\Psi}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi \quad \text{II.1.2}$$

$$= E \Psi$$

con  $\Psi = \Psi(\vec{r}_1 S_1, \vec{r}_2 S_2, \dots, \vec{r}_N S_N)$  y donde  $S_i$  son las coordenadas de spin.  $E$  es la energía del sistema.

En principio, toda la información acerca de las propiedades del metal están contenidas dentro de esta ecuación. La obtención de esta información dependerá de la capacidad para resolverla. La inclusión del término de interacción electrón-electrón hace la ecuación no separable, limitando esta capacidad a dar soluciones aproximadas.

Hartree (1928), ante la imposibilidad de dar una solución exacta a la ecuación II.1.2, intuitivamente, supuso que la acción de todos los otros electrones sobre un electrón particular podía ser aproximado por la acción electrostática de su densidad de carga aproximada. O sea, supuso que cada electrón se movería aproximadamente como lo haría un simple electrón en el campo externo producido por los iones y la carga promediada  $\rho(\vec{r})$  de todos los electrones restantes. La energía potencial que actúa sobre cada uno de los electrones estaría dependiendo de las coordenadas del electrón considerado convirtiéndose la ecuación de Schrödinger II.1.2 en una ecuación separable

$$\sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - ze^2 \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \Psi + \sum_{i=1}^N U_i^{\text{elec}}(\vec{r}_i) \Psi = \left( \sum_{i=1}^N \epsilon_i \right) \Psi \quad \text{II.1.3}$$

y así la ecuación para cada electrón es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad \text{II.1.4}$$

donde  $U(\vec{r})$  contiene, claramente, la energía de interacción del electrón con los iones

$$U^{ion}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_j \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} \quad \text{II.1.5}$$

y la interacción con la densidad de carga promediada del resto de electrones

$$U^{elec}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{-e}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{II.1.6}$$

Aquí  $\psi(\vec{r})$  y  $\epsilon$  son respectivamente, función de onda y energía de una partícula de masa  $m_e$ , la cual está sujeta a un potencial externo  $U(\vec{r})$ . Esta partícula tiene un comportamiento dinámico similar al del electrón y coinciden cuando  $U(\vec{r})$  es el potencial exacto que siente el electrón dentro del metal.

Si suponemos que  $\psi_i(\vec{r})$  es la función de onda del electrón e insistimos en un esquema de electrón independiente, la contribución de un electrón en el estado  $\psi_i$  a la densidad de carga es

$$\rho_i(\vec{r}) = -e |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.1.7}$$

donde la suma es sobre todos los estados de un electrón ocupados en el metal. De esta manera la ecuación II.1.4 se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + \left[ e^2 \sum_i \int d\vec{r}' |\psi_i(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.1.9}$$

Este conjunto de ecuaciones (una para cada estado ocupado) es conocido como las ecuaciones de Hartree. Estas

son no lineales pues la función desconocida aparece elevada al cuadrado. Son resueltas autoconsistentemente por interacciones sucesivas. La obtención de las  $\psi_i$  no nos dice nada acerca de las funciones de onda  $\Psi$  del sistema completo. Cualquier combinación lineal de productos de  $\psi_i$  sería una solución de la ecuación II.1.3. Hartree propone como solución un producto del tipo

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{II.1.10}$$

Dicha solución, aunque puede ser obtenida por el método variacional, no incluye efectos de intercambio y correlación entre los electrones.

La aproximación trae como consecuencia que la energía de cohesión calculada sea muy diferente a la experimental<sup>(6)</sup>.

Hacia 1930 Fock<sup>(7)</sup> incorpora el principio de exclusión de Pauli, o sea, efectos de intercambio, proponiendo en lugar de la función de onda II.1.10 una función de onda antisimétrica. La función de onda antisimétrica y normalizada puede ser escrita como un determinante de Slater

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 s_1) & \psi_1(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N s_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1 s_1) & \psi_2(\vec{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1 s_1) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.1.11}$$

con  $\psi_1, \dots, \psi_N$  funciones de onda ortonormalizadas de un electrón. Fock utiliza el principio variacional de Schrödinger para encontrar las ecuaciones que satisfacen las  $\psi_i (i=1, \dots, N)$ .

El introducir  $\Psi$ , como es dada arriba, en la expresión para la energía

$$\langle H \rangle = (\Psi, H \Psi) \quad \text{II.1.12}$$

conduce a

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_i \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \delta_{s_i s_j} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \end{aligned}$$

... II.1.13

minimizando esta expresión con respecto a las  $\psi_i^*$  se encuentra que las ecuaciones que satisfacen las  $\psi_i$  son las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + U^{elec}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \\ & - \sum_j \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \delta_{s_i s_j} = E_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned}$$

... II.1.14

se encuentra que esta ecuación difiere de la ecuación de Hartree (II.1.9) por el último término del primer miembro, conocido como término de intercambio. Obsérvese que es una sim-

ple consecuencia del principio de exclusión de Pauli. Para el caso de electrones de spines antiparalelos este término de intercambio desaparece.

Por tanto, la energía calculada con el método de Hartree-Fock será siempre menor que el valor calculado con el método de Hartree.

Aunque para el caso de gas de electrones libres estas ecuaciones se resuelven exactamente<sup>(8)</sup> no se puede evitar que aparezca una inconveniencia en la teoría. La derivada de la energía  $\epsilon$ , con respecto al vector de onda  $k$ , se convierte logarítmicamente infinita en  $k = k_F$ . Esto conduce a que el calor específico electrónico para el gas de electrones se comporte, a bajas temperaturas, como  $T/\ln T$  en lugar de  $T$ . Considerando que esta divergencia es una consecuencia de la singularidad que presenta la transformación de Fourier  $\frac{4\pi e^2}{k^2}$  del potencial coulombico  $\frac{e^2}{r}$ , en  $k=0$ , puede ser evitada recurriendo al fenómeno físico conocido como apantallamiento, en que los electrones más cercanos al núcleo apantallan el potencial que han de sentir los más lejanos.

En el caso del metal, los electrones más lejanos son los electrones de conducción y que conforman el gas de electrones libre. Con este apantallamiento los electrones del gas no sentirán el potencial de coulomb evitándose, así, la divergencia y la desventaja en la teoría.

## II.2 TEORIA DE THOMAS-FERMI

Esta es una teoría en la que ya se empieza a hablar

de densidades más que de potenciales<sup>(9)</sup>. Los potenciales se toman en cuenta vía la ecuación de Poisson que los relaciona. La teoría se concentra en el cálculo de la densidad de carga inducida  $\rho^{ind}(\vec{r})$  en el sistema por un potencial total  $\phi(\vec{r})$ .

Para el caso del gas de electrones libres<sup>(8)</sup>, la transformada de Fourier de  $\rho^{ind}(\vec{r})$  y  $\phi(\vec{r})$  se relacionan de la siguiente manera

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho^{ind}(q)}{\phi(q)}, \quad \text{II.2.1}$$

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q) \quad \text{II.2.2}$$

con

$$\chi(q) = \frac{\rho^{ind}(q)}{\phi(q)} \quad \text{II.2.3}$$

donde  $\epsilon(q)$  es la función dieléctrica del sistema y además se supone una respuesta del sistema del tipo de respuesta lineal:

$$\phi(q) \chi(q) = \rho^{ind}(q) \quad \text{II.2.4}$$

Los potenciales asociados mediante la ecuación de Poisson a la carga externa y la carga total, satisfacen la ecuación

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}') \quad \text{II.2.5}$$

donde  $\phi^{ext}(\vec{r})$  es el potencial externo y  $\phi(\vec{r})$  es el potencial total. Las correspondientes transformadas de Fourier satisfacen

$$\phi(\varphi) = \frac{1}{\epsilon(\varphi)} \phi^{\text{ext}}(\varphi) \quad \text{II.2.6}$$

De la definición II.2.4 vemos que el cálculo de la densidad de carga inducida se puede transformar en un cálculo de  $\chi(\varphi)$ . Uno de los métodos para calcular  $\chi(\varphi)$  es el desarrollado por Thomas Fermi. Una desventaja es que sólo es aplicable cuando se tienen potenciales externos que varían muy lentamente, con esto quiero decir que el potencial externo debe variar muy poco en una longitud de onda de Fermi.

La densidad inducida  $\rho^{\text{ind}}(\vec{r})$  calculada por este método

$$\rho^{\text{ind}}(\vec{r}) = -e [\eta_0(\mu + e\phi(\vec{r})) - \eta_0(\mu)] \quad \text{II.2.7}$$

que es la ecuación básica de la teoría no lineal de Thomas Fermi, donde  $e\eta_0$  es la densidad de carga de fondo positiva y uniforme, con

$$\eta_0(\mu) = \int \frac{d^3k}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta(\hbar^2 k^2/2m) - \mu] + 1} \quad \text{II.2.8}$$

dada por la distribución de Fermi.  $\mu$  es el potencial químico.

Suponiendo que  $\phi(\vec{r})$  es suficientemente pequeño para que al expandir II.2.7 el término principal sea

$$\rho^{\text{ind}}(\vec{r}) = -e^2 \frac{\partial \eta_0}{\partial \mu} \phi(\vec{r}) \quad \text{II.2.9}$$

se encuentra, al comparar II.2.9 con II.2.4

$$\chi(\varphi) = -e^2 \frac{\partial \eta_0}{\partial \mu} \quad \text{II.2.10}$$

la cual al sustituirla en II.2.1 nos da la función dieléctrica de Thomas-Fermi

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad \text{II.2.11}$$

si definimos  $k_0$ , el vector de onda de Thomas-Fermi, por

$$k_0 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}$$

entonces podemos reescribir  $\epsilon(q)$  en la siguiente forma

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} \quad \text{II.2.12}$$

al sustituir esta última expresión en II.2.6 obtenemos el potencial total transformado

$$\phi(q) = \frac{1}{\epsilon(q)} \phi^{\text{ext}}(q) = \frac{q^2 \phi^{\text{ext}}(q)}{q^2 + k_0^2} \quad \text{II.2.13}$$

Para el caso en que el potencial externo  $\phi^{\text{ext}}(\vec{r})$  es el de una carga puntual

$$\phi^{\text{ext}}(\vec{r}) = \frac{Q}{r} \quad \text{II.2.14}$$

entonces

$$\phi^{\text{ext}}(q) = \frac{4\pi Q}{q^2} \quad \text{II.2.15}$$

y la transformada de Fourier del potencial total queda expresado por

$$\phi(q) = \frac{1}{\epsilon(q)} \phi^{\text{ext}}(q) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} \quad \text{II.2.16}$$

de tal manera que el potencial total  $\phi(\vec{r})$  es

$$\phi(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r} \quad \text{II.2.17}$$

conocido como el potencial total de coulomb apantallado.

Un potencial de este tipo fue el que se usó, e indico en los resultados, como potencial de prueba en nuestros cálculos.

Aunque en esta teoría el papel jugado por la densidad de carga se vió opacado un tanto por la inclusión de funciones auxiliares, Hohenberg Kohn y Sham, sacan provecho de las propiedades de la densidad.

### II.3 FORMALISMO FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Esta nueva formulación de Hohenberg, Kohn y Sham (HKS) (1,2) utiliza los conocimientos acerca del gas de electrones homogéneo, como punto de partida para el entendimiento de las propiedades de un gas de electrones interactuando, inhomogeneo, el cual se aproxima más a la realidad. Para ésto desarrollan un principio variacional formal exacto para la energía del estado base de un gas de electrones inhomogéneo en el cual la densidad  $n(\vec{r})$  es la función variable. En el principio entra una funcional universal  $F[n(\vec{r})]$  la cual gobierna el estado base de todos los sistemas electrónicos sin importar el tipo de potencial externo  $V(\vec{r})$ , en el que los electrones se están moviendo. Conocida la funcional  $F[n(\vec{r})]$ ,

la energía y densidad electrónica del estado base, en presencia de un potencial externo, son determinados de una manera relativamente sencilla. En lo que sigue se presentan las partes importantes de la teoría y se comparan los resultados emanados de esta formulación con los resultados generados por otros métodos, además se hace resaltar la parte de la teoría que es relevante para este trabajo.

Consideremos un número  $N$  arbitrario de electrones, en su estado base, encerrados en una caja grande y moviéndose bajo la influencia de un potencial externo  $V(\vec{r})$  y la mutua repulsión de coulomb.

El operador hamiltoniano en segunda cuantización es

$$H = T + V + U \quad \text{II.3.1}$$

con

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \cdot \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.3.2}$$

$$V = \int V(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.3.3}$$

$$U = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad \text{II.3.4}$$

y donde los operadores  $T$ ,  $U$  y  $V$  corresponden, respectivamente, a la energía cinética electrónica, la energía de interacción coulombiana electrón-electrón y la interacción de un electrón y el potencial externo.  $\psi$  y  $\psi^*$  son operadores de campo.

El estado base, denotado por  $\Psi$ , es supuesto, por

simplicidad, no degenerado y corresponde a una función de onda de muchos cuerpos. La densidad electrónica del estado base  $\Psi$  se expresa por

$$\eta(\vec{r}) \equiv (\Psi, \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})\Psi) \quad \text{II.3.5}$$

la cual es una funcional de  $\psi(\vec{r})$  porque  $\psi$  y  $\psi^*$  lo son.

A la vez se demuestra<sup>(1)</sup>, por reducción al absurdo, que  $\psi(\vec{r})$  es una funcional única, aparte de una constante aditiva trivial, de  $\eta(\vec{r})$ . Como  $\psi(\vec{r})$  fija el hamiltoniano entonces el estado base del sistema completo es una funcional única de  $\eta(\vec{r})$ . Se deriva luego un principio variacional para la energía. Por otra parte, dado que  $\Psi$  es una funcional de  $\eta(\vec{r})$ , entonces la energía cinética y de interacción también lo son. Esto permite definir

$$F[\eta(\vec{r})] \equiv (\Psi, (T+U)\Psi) \quad \text{II.3.6}$$

la cual es una funcional válida para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo.

Se define, para un potencial dado  $v(\vec{r})$ , la funcional de energía,  $E_v[\eta(\vec{r})]$  como:

$$E_v[\eta(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\eta(\vec{r})d\vec{r} + F[\eta(\vec{r})] \quad \text{II.3.7}$$

la cual adquiere la energía del estado base  $E$ , para la densidad correcta,  $\eta(\vec{r})$ . Además, se puede mostrar que  $E$  es el valor mínimo de  $E_v[\eta(\vec{r})]$  con respecto a otras distribuciones de densidad que satisfacen

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{II.3.8}$$

Para demostrar ésto se hace uso del hecho que la funcional de energía de  $\Psi'$  tiene un mínimo para el estado base correcto .

Considérese una distribución de densidad de prueba  $n'(\vec{r}) \neq n(\vec{r})$  con el estado base  $\Psi' \neq \Psi$  asociado a un potencial externo diferente  $v'(\vec{r})$ . Entonces

$$E < (\Psi' | H | \Psi') = \int v(\vec{r}) n'(\vec{r}) + (\Psi' | T + V | \Psi') \quad \text{II.3.9}$$

$$(\Psi' | H | \Psi') = \int v(\vec{r}) n'(\vec{r}) + F[n'(\vec{r})] = E_V[n'(\vec{r})] \quad \text{II.3.10}$$

$$E = E_V[n(\vec{r})] \leq E_V[n'(\vec{r})] \quad \text{II.3.11}$$

se separa la interacción coulombiana, que es de largo alcance, que esta involucrada en  $F[n(\vec{r})]$ . Entonces

$$F[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[n(\vec{r})] \quad \text{II.3.12}$$

con  $G[n(\vec{r})]$  una funcional universal similar a  $F[n(\vec{r})]$ . Con ésto la energía,  $E_V[n(\vec{r})]$ , toma la siguiente forma

$$E_V[n(\vec{r})] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[n(\vec{r})] \quad \text{II.3.13}$$

El problema restante se reduce a determinar  $G[n(\vec{r})]$ .

Kohn y Sham usan el formalismo anteriormente desarrollado para obtener un conjunto de ecuaciones autoconsistentes que nos permiten trabajar sistemas electrónicos inhomogéneos

reales, los cuales no son ni aproximadamente constante ni varían lentamente.

Parten de la expresión estacionaria para la energía del estado base para un gas de electrones inhomogéneo, interactuando y dentro de un potencial  $\mathcal{V}(\vec{r})$

$$E = \int \mathcal{V}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint n(\vec{r})n(\vec{r}')d\vec{r}d\vec{r}' + G[n(\vec{r})] \quad \text{II.3.14}$$

con  $n(\vec{r})$  la densidad. Considerar a la funcional universal  $G[n(\vec{r})]$  separable y la escriben como

$$G[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad \text{II.3.15}$$

donde  $T_s[n(\vec{r})]$  es la energía cinética de un sistema de electrones no interactuando de densidad  $n(\vec{r})$  y  $E_{xc}[n]$  es la energía de intercambio y correlación del mismo sistema interactuante. Es esta energía  $E_{xc}$ , para un sistema arbitrario, la cual -- aproximan por una expresión simple

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad \text{II.3.16}$$

donde  $\epsilon_{xc}(n(\vec{r}))$  es la energía de intercambio y correlación por electrón de un gas de electrones uniforme de densidad  $n(\vec{r})$ .  $\epsilon_{xc}$  se considera conocida. Basan su aproximación en que, para el caso de una densidad que varía lentamente la expresión es exacta.

De la naturaleza estacionaria de  $E$ , sujeta a la condición

$$\int \delta n(\vec{r})d\vec{r} = 0 \quad \text{II.3.17}$$

se obtiene que

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T_S[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} d\vec{r} = 0 \quad \text{II.3.18}$$

donde

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{II.3.19}$$

y donde

$$\mu_{xc} = \frac{d(\epsilon_{xc}(n(\vec{r})))}{dn(\vec{r})} \quad \text{II.3.20}$$

es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico de un gas uniforme de densidad

La ecuación II.3.18 también se obtendría para un gas de partículas no interactuantes inmersos en un potencial externo dado por

$$v_{ef} = \varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \quad \text{II.3.21}$$

Con base en esto, el problema de resolver las ecuaciones II.3.18, II.3.19 y II.3.20 autoconsistentemente para  $n(\vec{r})$ , se transforma en resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de partículas no interactuantes inmersos en un potencial externo  $v_{ef}$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}[n(\vec{r})] \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad \text{II.3.22}$$

y donde la densidad  $n(\vec{r})$  estará dada por

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.3.23}$$

Resumiendo, las ecuaciones a resolver autoconsistentemente son

II.3.19, II.3.20, II.3.21, II.3.22 y II.3.23 .

Aunque la densidad  $\nu(\vec{r})$  es la correcta para el sistema de electrones interactuantes inmersos en un potencial externo  $\nu(\vec{r})$ , no se puede afirmar que las  $\psi_i$  sean las funciones de onda de los electrones de este sistema.

Tampoco hay un teorema similar al de Koopmans<sup>(10)</sup> en la teoría de Hartree-Fock, que relacione a  $\epsilon_i$  con algún parámetro físico, dentro de este formalismo.

## C A P I T U L O III

### EL CAMBIO DE KNIGHT

#### ("KNIGHT SHIFT")

#### III.1 RESONANCIA PARAMAGNETICA NUCLEAR

La resonancia magnética es un fenómeno encontrado en sistemas magnéticos que poseen tanto momento magnético como momento angular. El término resonancia significa que hay una coincidencia con una frecuencia natural del sistema magnético, en este caso corresponde a la frecuencia de precesión giroscópica del momento magnético nuclear en un campo magnético estático externo.

Consideremos el momento magnético  $\vec{\mu}$  de un núcleo aislado. Al aplicarle un campo magnético  $\vec{H}$  se produce una energía de interacción del núcleo,  $-\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ . De esta manera, el hamiltoniano de interacción es

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad \text{III.1.1}$$

si suponemos que  $\vec{H}$  esta en la dirección  $z$ ,

$$\vec{H} = H_0 \hat{k} \quad \text{III.1.2}$$

encontramos

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar H_0 I_z \quad \text{III.1.3}$$

con

$\vec{I} = (\hbar \gamma)^{-1} \vec{\mu}$  y  $\gamma$  la razón giromagnética. Los eigenvalores de este hamiltoniano son simples, siendo solamente multipletes  $(\gamma \hbar H_0)$  de los eigenvalores de  $I_z$ . Por lo tanto las energías permitidas son

$$E = -\gamma \hbar H_0 m$$

III.1.4

con  $m = I, I-1, \dots, -I$

Para el caso  $I = 3/2$ , como es el caso para el de sodio o cobre, se muestran los niveles de energía en la figura No. 3. Los niveles son igualmente espaciados y la distancia entre niveles adyacentes es  $\gamma \hbar H_0$

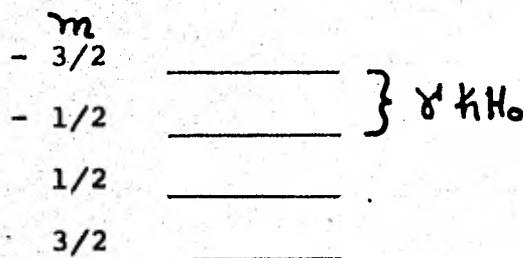


FIGURA No. 3 Niveles de energía de III.1.4 para  $I = 3/2$ .

Las transiciones permitidas son aquellas en las que  $\Delta m = \pm 1$ . Este tipo de transiciones generan radiación que está circularmente polarizada en el plano perpendicular al campo magnético estacionario  $\vec{H}$ . Por tanto, para producir resonancia magnética nuclear es necesario aplicar una radiación con el vector magnético circularmente polarizado en el plano perpendicular al campo magnético estacionario  $\vec{H}$ . La frecuencia,  $\omega$ , de la radiación se obtiene de la condición

$$\Delta E = \hbar \omega = \gamma \hbar H_0 \quad \text{III.1.5}$$

entonces

$$\omega = \gamma H_0 \quad \text{III.1.6}$$

Para campos  $H_0$  del orden de 5000 a 10 000 gauss,  $\omega$  se encuentra en el intervalo de radio frecuencias.

Los núcleos en un metal no están magnéticamente aislados por lo que no sienten tan sólo el campo magnético estático externo. Su principal interacción la tienen con los spines de los electrones de conducción<sup>(11)</sup> quienes contribuyen con un campo magnético local  $\Delta H_0$  en la posición del núcleo. La resonancia de un núcleo en estas condiciones es conocida como Resonancia Paramagnética Nuclear.

Este tipo de interacción es, también, la responsable del Cambio de Knight.

### III.2 EL CAMBIO DE KNIGHT

Cuando se observa la frecuencia de resonancia magnética nuclear de un elemento en su estado metálico se nota un cambio en comparación con la frecuencia medida, del mismo átomo, cuando se encuentra en un compuesto no metálico. El primer estudio cuidadoso de este cambio fue realizado por W.D.Knight<sup>(12)</sup> hacia 1949.

Knight realizó sus observaciones sobre muestras separadas de un metal y sus sales, inmensas en un campo magnético constante  $H_0$  cuya magnitud era del orden de 5 000 a 10 000 gauss. Las frecuencias de resonancia fueron más altas por decimas por ciento que las frecuencias observadas en sales de los correspondientes metales.

Su experiencia sobre estos cambios de frecuencia las resumió de la siguiente manera:

1. El cambio ocurre siempre hacia frecuencias más altas en un campo magnético externo fijo.

2. El cambio es directamente proporcional al campo aplicado.
3. El cambio es relativamente independiente de la temperatura.
4. También se observa que el cambio es progresivamente más -- grande para elementos más pesados.
5. Los cambios son relativamente pequeños para metales cuyos electrones de conducción son descritos predominantemente por funciones de onda diferentes a las del tipo S .

De lo anterior se infiere que una magnetización independiente de la temperatura y lineal con el campo debe de estar actuando para producir un campo magnético local  $\Delta H_0$  en la región del núcleo.

Townes et al <sup>(13)</sup> suponen que (como los cambios son demasiado grandes para considerarlos productos de una simple diferencia en susceptibilidad magnética de los materiales, o de diferencias en correcciones diamagnéticas entre los átomos metálicos y los no metálicos) tales cambios son debidos a la -- orientación por el campo magnético externo de los spines de - conducción cerca de la superficie de Fermi, y la interacción de estos electrones con el núcleo. Puesto que los electrones de conducción tienen usualmente una densidad de probabilidad grande cerca del núcleo, ésto se puede entender como una gran concentración de susceptibilidad magnética local del metal en la región del núcleo.

### III.3 EXPRESION PARA EL CAMBIO DE KNIGHT

El cambio  $\Delta H_0$  es justamente el incremento en el campo magnético promedio en la posición del núcleo causado por

los electrones de conducción. Suponiendo simetría cúbica, que es la que presenta los metales aquí estudiados,  $\Delta H_0$  está dado por  $8/3 \pi$  veces la densidad media de momento magnético electrónico en la región del núcleo.

Si  $\chi_p$  es la contribución de los electrones de conducción a la susceptibilidad magnética por unidad de volumen, la densidad media de momento magnético en la vecindad de un núcleo dado es

$$\Omega \chi_p H_0 \langle |\psi_F(0)|^2 \rangle_{av.} \quad \text{III.3.1}$$

donde  $\Omega$  es el volumen atómico y  $\langle |\psi_F(0)|^2 \rangle_{av.}$  es la densidad de probabilidad promedio en el núcleo para todos los estados electrónicos sobre la superficie de Fermi, expresada en términos de la función de onda de los electrones. Por tanto, aplicando el factor  $8/3 \pi$ , se encuentra

$$\Delta H_0 = \frac{8}{3} \pi \chi_p H_0 \Omega \langle |\psi_F(0)|^2 \rangle_{av.} \quad \text{III.3.2}$$

y

$$K \equiv \frac{\Delta H_0}{H_0} = \frac{8}{3} \pi \chi_p \Omega \langle |\psi_F(0)|^2 \rangle_{av.} \quad \text{III.3.3}$$

multiplicando y dividiendo por  $\rho$ , la densidad de masa del metal, el segundo miembro de III.3.3, se obtiene

$$K = \frac{8}{3} \pi \chi_p^M M \langle |\psi_F(0)|^2 \rangle_{av.} \quad \text{III.3.4}$$

con  $\chi_p^M$  la susceptibilidad paramagnética por unidad de masa y  $M$  la masa atómica, o

$$K = \frac{8}{3} \chi_p \rho \frac{\Omega}{\rho} \langle |\psi_F(0)|^2 \rangle_{av.} \quad \text{III.3.5}$$

y si definimos

$$\chi_p^s = \chi_p S \quad \text{III.3.6}$$

el Cambio de Knight queda dado por

$$K = \frac{8}{3} \pi \chi_p^s \frac{d}{d\rho} \langle |\psi_F(0)|^2 \rangle_{av.} \quad \text{III.3.7}$$

que es la expresión que usamos en nuestros cálculos. En la literatura, el producto  $\frac{d}{d\rho} \langle |\psi_F(0)|^2 \rangle_{av.}$  se define como la densidad de contacto electrónico en la posición del núcleo y

$$\langle |\psi_F(0)|^2 \rangle \quad \text{se abrevia con } P_F .$$

Para comparar los resultados experimentales con esta expresión teórica, es necesario evaluar  $\chi_p^s$  y  $\frac{d}{d\rho} P_F$ . La evaluación de estas dos cantidades ha sido llevada a cabo por diferentes métodos y diferentes autores. A manera de comparación se dan los resultados obtenidos por Styles y Tranfield mediante el método de pseudopotencial no local, para  $\frac{d}{d\rho} P_F$  y los respectivos cambios de Knight de los cinco metales Li, Na, Be, Al y K. La susceptibilidad magnética electrónica  $\chi_p^s$  que utilizan en sus cálculos son deducidas de medidas experimentales, y que concuerdan con las susceptibilidades calculadas por Barth y Hedín a partir del método HKS generalizado al caso en que se tienen spines polarizados. Ver Tabla No. 1

Metal	u. a. $\Omega$	$\times 10^{-6}$ cgs $\chi_p^p$	$\frac{\Omega P_F}{P}$	$K_{Teo}^{(8)}$	$K_{exp}^{(8)}$	$K_{Teo}/K_{exp}$
Li	153.9	1.18	28.51	0.028	0.026	1.08
Be	60	1.75	23.16	0.034	.0	
Na	277.5	1.06	141.6	0.125	0.116	1.08
Al	127.3	1.59	82.98	0.111	0.164	0.68
K	534.8	0.87	488.1	0.357	0.265	1.35

TABLA 1

Valores del Cambio de Knight calculados por Styles y Tranfield<sup>(14)</sup>. La cuarta columna contiene las densidades de contacto.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Como se había mencionado en la sección anterior el cálculo del cambio de Knight  $\frac{\Delta H_0}{H_0}$  para un elemento del cual conocemos su susceptibilidad paramagnética  $\chi_p^s$ , se redujo al cálculo de la densidad de contacto  $\frac{\Omega_p}{\rho}$ . Las susceptibilidades paramagnéticas  $\chi_p^s$  usadas en este trabajo son las dadas por Barth-Hedin<sup>(15)</sup>.

La densidad de contacto  $\frac{\Omega_p}{\rho}$  fue obtenida resolviendo las ecuaciones del formalismo HKS, II.3.19, II.3.20, II.3.21, II.3.22 y II.3.23 autoconsistentemente. El método de solución es descrito por M. Manninen et al<sup>(16)</sup>. La forma explícita que estas ecuaciones toman para el caso de una impureza de carga  $Z$  inmersa en un gas de electrones, se da en el Apéndice. Se utilizó un potencial externo  $V(\vec{r})$  inicial dado por

$$V(\vec{r}) = \frac{Q^{-k_0 r}}{r} \quad \text{IV.1.1}$$

donde  $k_0$  es el vector de onda de Thomas-Fermi definido como

$$\frac{k_0^2}{k_F^2} = \left( \frac{16}{3\pi^2} \right)^{2/3} \frac{\gamma_s}{a_0} \quad \text{IV.1.2}$$

donde  $k_F$  es el vector de onda de Fermi y  $\gamma_s$  es el radio de una esfera cuyo volumen, en promedio, es igual al volumen por electrón de conducción.  $a_0$  es el radio de Bohr. Se realizaron iteraciones para cada elemento hasta que el valor de  $\left( \frac{\Omega_p}{\rho} \right)^{1/2}$  ya no variaba en las primeras 6 cifras decimales. Esto equivale a haber realizado alrededor de 70 iteraciones y, en tiempo

de proceso de la máquina computadora, alrededor de 2:30 hrs. La máquina usada fue Burroughs-6700, del Centro de Servicios de Cómputo de la UNAM. Se presentan los resultados en la Tabla No. 2.

De la Tabla 2 se puede ver que los valores del cambio de Knight calculados concuerdan bastante bien con las medidas experimentales, lo que nos conduce a pensar que las funciones de onda generadas por el formalismo HKS se pueden considerar como funciones de onda de los electrones, por lo menos para los que se encuentran sobre la superficie de Fermi y, en especial para este fenómeno paramagnético. Una generalización sobre todos los fenómenos requeriría que, al introducir estas funciones de onda en el cálculo de otras propiedades, la concordancia se conservara..

Es importante hacer notar que los cálculos de la densidad de contacto electrónico en la posición del núcleo, son muy parecidas a las dadas por los cálculos de otros autores, aunque sentimos que en este trabajo se tuvo más precisión numérica dado el grado de convergencia logrado en la solución autoconsistente de las ecuaciones de HKS, que fue del orden de  $10^{-8}$ .

Cabe señalar que es la primera vez que se da un valor para el Cambio de Knight de Hidrógeno y que es notable que, por argumentos dados por el mismo Knight y mencionados en la sección III.2, puede uno darse cuenta que el valor obtenido concuerda con el valor que se esperaba.

Por último mencionaremos que la corrección al valor del Cambio de Knight dada por efectos diamagnéticos de los electrones ligados al ion es pequeña (17).

Metal	(u.a.) $r_s$	$\chi_p^p$ $\times 10^{-6}$ cgs	$\frac{\Omega_P}{S}$	Teórico (%) $K_T = \frac{\Delta H_0}{H_0}$	Experimental (%) $K_e = \frac{\Delta H_0}{H_0}$	$K_T / K_e$
Li	3.236	1.18	31.74	0.031	0.026	1.19
Be	1.87	1.74	25.08	0.036	0.0	
Na	3.93	1.04	148.83	0.129	0.116	1.11
Al	2.0641	1.62	89.88	0.122	0.164	0.74
K	4.86	0.95	330.43	0.263	0.265	0.99
H	1.0	1.15	3.31	0.003	?	?

T A B L A 2

Valores del Cambio de Knight  $K_T$  calculados en este trabajo. La cuarta columna contiene los valores calculados de la densidad de contacto. La tercera columna contiene las susceptibilidades paramagnéticas dadas por Bathe y Hedin (15).

## A P E N D I C E

### ECUACIONES EXPLICITAS DE HKS PARA UNA IMPUREZA DE CARGA Z EN EL SENO DE UN GAS DE ELECTRONES.

Consideremos una impureza de carga Z en el seno de un gas de electrones. Dada la geometría esférica del problema se proponen funciones de onda  $\psi_i$  del tipo

$$\psi_i = R_{kl}(\tau) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad \text{A.1}$$

las que al sustituirlas dentro del sistema de ecuaciones autoconsistente II.3.19, II.3.20, II.3.21, II.3.22 y II.3.23, generan este nuevo sistema de ecuaciones

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\tau^2} + V_{eff} + \frac{l(l+1)}{2\tau^2}\right) R_{kl} = [\mu_0 + \frac{1}{2}(k^2 - \frac{Z^2}{\tau^2})] R_{kl} \quad \text{A.2}$$

$$V_{eff}(\tilde{r}) = -\phi(\tilde{r}) + \frac{d}{d\eta} [n_{exc}(\eta)] \quad \text{A.3}$$

$$\nabla^2 \phi(\tilde{r}) = -4\pi [n_b(\tilde{r}) - n(\tilde{r})] \quad \text{A.4}$$

$$n(\tilde{r}) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left(\frac{R_{kl}}{\tau}\right)^2 \quad \text{A.5}$$

que son las que se resuelven autoconsistentemente para este problema particular. La  $\epsilon_{xc}$  usada aquí es la dada por Hedin-Lundqvist<sup>(18)</sup>.

En ausencia de la impureza  $R_{kl}$  es proporcional a las funciones de Bessel de primer tipo  $J_l(k\tilde{r})$  y en término de estas funciones la densidad de carga de apantallamiento es

$$\Delta n(\tilde{r}) = 2 \sum_{b=1}^3 |\psi_b(\tilde{r})|^2 + \frac{1}{\pi^2} \sum_l (2l+1) \int_0^{k_F} dk k^2 [R_{kl}^2(\tilde{r}) - J_l^2(k\tilde{r})] \quad \text{A.6}$$

$$\equiv \Delta n_b(\tilde{r}) + \Delta n_s(\tilde{r}) \quad \text{A.7}$$

El primer término  $\Delta n_b$  es la densidad debida a los estados a

cotados mientras que  $\Delta n_s$  es el cambio en densidad debido a los estados dispersores. La función  $R_{kl}$  es normalizada por la condición asintótica

$$R_{kl}(\tau) \sim \text{sen} [kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l(k)] / kr \quad \text{A.8}$$

Para obtener la ecuación A.6 se hizo uso de la regla de suma de Fridel así como del teorema de Levinson. En esta misma ecuación es observado que la suma sobre  $l$  debe ser llevada hasta  $l \rightarrow \infty$ , pero esto es innecesario dado que la diferencia

$$[R_{kl}^2(\tau) - j_l^2(kr)] \quad \text{A.9}$$

se hace aproximadamente cero para  $l$  relativamente grande, por lo que la suma se puede parar para una  $l$  máxima dada. La  $l$  máxima usada en este trabajo fue de nueve.

## R E F E R E N C I A S

1. P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
2. W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
3. P. Drude, Ann. Physik 1,566 y 3,369 (1900)
4. F. Seitz, The Modern Theory of Solids (Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1940) pág. 147.
5. J.S. Blakemore, Solid State Physics (W.B. Saunders Company, 1974) pág. 179-182.
6. S. Raimes, The wave mechanics of electrones in metals North Holland Publishing co. Amsterdam, 1961.
7. V. Fock, Z. Phys., 61:126 (1930).
8. N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
9. L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc., 26:376 (1930).
10. T. Koopmans, Physica, 1:104 (1933)
11. A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetismo (Oxford University Press 1961).
12. W.D. Knight, Phys. Rev. 76, 1259 (1949)
13. Townes, Herring y Knight, Phys. Rev. 77, 852 (1950).
14. G.A. Styles y G. Tranfield, J. Phys. F8, 2035(1978).
15. Barth y Hedin, J. Phys. C5, 1629 (1972).
16. Manninen, Nieminen, Hautajarvi, Phys. Rev. B, 12, 4012 (1975).
17. B. Y. Tong y M.M. Pant, Phys. Rev. B6, 1195 (1972).
18. L. Hedin y B. I. Lundqvist, J, Phys. C 4, 2064(1971)