

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



**CALCULO DE VARIACIONES CON LA PRESION**

**DEL POTENCIAL INTERIONICO DEL LITIO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**F I S I C O**

**P R E S E N T A:**

**Gerardo Jorge Vázquez Fonseca**

**MEXICO, D. F.**

**ENERO DE 1982**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## RESUMEN

En este trabajo se presentan brevemente, los esquemas de Drude<sup>(1,2,17)</sup> y Sommerfeld<sup>(1,2,18)</sup> que representan al metal como un gas de electrones independientes. Se mencionan sus aciertos y errores. Posteriormente, tomando un modelo más real, un gas de electrones interactuantes, se trata de resolver el problema de "eigen-valores" de este sistema usando las aproximaciones de Hartree-Fock<sup>(1)</sup>, Thomas-Fermi<sup>(1,2,11,12)</sup>, Lindhard<sup>(19,20)</sup> y Hohnberg, Kohn y Sham<sup>(6,7)</sup>, en presencia de un potencial externo.

Se considera que los electrones se mueven en el campo producido por los núcleos iónicos fijos a la separación internuclear de equilibrio, esta es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer.

De primeros principios, por medio del teorema de Hellmann-Feymann<sup>(4)</sup>, se calcula el potencial interiónico del Litio, considerando dos impurezas positivas (3 protones cada una) y la densidad electrónica inducida por estas impurezas. Esta densidad es calculada usando el formalismo de Hoehenberg, Kohn y Sham (H.K.S.).

El cálculo del potencial es repetido introduciendo variaciones en la presión a través del parámetro de densidad electrónica,  $r_s$ . Los resultados para las variaciones del potencial interiónico con la presión son los esperados físicamente.

Se presentan gráficas de las densidades calculadas, de los potenciales interiónicos y se compara el potencial de Li obtenido con resultados de otros autores obtenido con otros métodos.

## LISTA DE TABLAS

	Página:	
Tabla 1	Valores de la amplitud y fase para la expresión asintótica de la densidad electrónica para diferentes presiones.	47
Tabla 2	Valores de la segunda derivada en el primer mínimo del potencial.	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página:	
II.1	Representación esquemática del modelo de Drude.	5
II.2	Distribuciones de Maxwell-Boltzman y Fermi-Dirac para metales a temperatura ambiente.	8
II.3	El octante positivo del espacio de vectores de onda.	10
III.1	Gráfica del potencial coulombiano común y el potencial coulombiano apantallado.	21
IV.1	Gráfica de la densidad electrónica del potencial con $r_s$ .	50

Figura		Página:
IV.2	Gráfica de la densidad electrónica del potencial con $rs_1$ .	51
IV.3	Gráfica de la densidad electrónica del potencial con $rs_1$ .	52
IV.4	Gráfica de la densidad electrónica con $rs_3$ .	53
IV.5	Gráfica de la densidad electrónica con $rs_4$ .	54
IV.6	Gráfica de la densidad electrónica con $rs_5$ .	55
IV.7	Comparación de las densidades correspondientes a $rs_0$ y $rs_3$ .	56
IV.8	Potencial interiónico correspondiente a $rs_0$ .	57
IV.9	Potencial interiónico correspondiente a $rs_1$ .	58
IV. 10	Potencial interiónico correspondiente a $rs_2$ .	59
IV. 11	Potencial interiónico correspondiente a $rs_3$ .	60
IV. 12	Potencial interiónico correspondiente a $rs_4$ .	61

Figura		Página:
IV. 13	Potencial interiónico correspondiente a $rs_5$ .	62
IV. 14	Comparación de los potenciales correspondientes a $rs_0$ y $rs_5$ .	63
IV. 15	Potenciales interiónicos de Litio reportados por Syru-Gaspari, Torrens y por el presente trabajo.	64

## INDICE

	Página:
CAPITULO I. <u>INTRODUCCION</u>	1
CAPITULO II. <u>EL GAS DE ELECTRONES</u>	4
II.1 EL MODELO DE DRUDE	4
II.2 EL MODELO DE SOMMERFELD	7
CAPITULO III. <u>EL GAS DE ELECTRONES EN PRE-</u> <u>SENCIA DE UN POTENCIAL EXTE-</u> <u>RNO.</u>	13
III.1 EL METODO DE HARTREE- FOCK	14
III.2 EL METODO DE THOMAS- FERMI	16
III.3 APANTALLAMIENTO DE LINDHARD	19
III.4 EL METODO DE H.K.S.	23
CAPITULO IV. <u>EL POTENCIAL INTERIONICO</u>	33
IV.1 EL POTENCIAL INTERIO- NICO EN RESPUESTA LINEAL	34
IV.2 MODELO UTILIZADO	
IV.3 CAMBIOS CON LA PRESION	40
CAPITULO V. <u>CONCLUSIONES</u>	65
CAPITULO VI. <u>APENDICE</u>	66
REFERENCIAS	68

## I. INTRODUCCION

Han existido muchos intentos por tratar de explicar y cuantificar las propiedades de los metales. Se han tenido expresiones analíticas y numéricas, para estas propiedades.

Con el mejoramiento de las computadoras, se ha facilitado el estudio de las propiedades de los metales y en general de los materiales.

El objetivo de este trabajo es calcular el potencial interiónico en un metal, Litio. Aunque no es el único trabajo en este tema, tiene el mérito de ser desarrollado por completo de primeros principios, haciendo una extensión de una nueva metodología<sup>(10)</sup>.

La importancia de tener el potencial interiónico radica en que de él se pueden obtener muchas propiedades de los metales, por ejemplo derivar el espectro fonónico y de allí poder hacer termodinámica del metal.

El método usado para calcular el potencial utiliza el formalismo de H.K.S. y el teorema de Hellmann-Feynmann<sup>(4)</sup>.

El capítulo II corresponde al metal visto como un gas de electrones independientes, es decir se considera que los electrones se mueven como si no hubiera otra interacción entre ellos más que colisiones y sólo están obligados a permanecer dentro de una caja que tiene como límite las dimensiones del metal, como consecuencia de la aproximación de Born-Oppenheimer. Se exponen en este capítulo los tratamientos de este gas de electrones, debidos a Drude (1900) y Sommerfeld (1928).

La diferencia fundamental entre los dos modelos es el uso de la distribución estadística de velocidades de los electrones, Drude usa la estadística de Maxwell-Boltzmann y Sommerfeld la de Fermi-Dirac. Esta diferencia trae consecuencias grandes y los resultados de Sommerfeld resultan ser mejores.

En el capítulo III el movimiento de cada electrón está determinado ahora por el resto de los electrones, a través de un potencial efectivo.

La aproximación de Hartree-Fock<sup>(5)</sup> (1930) supone como solución un determinante de Slater que contiene funciones de onda de un solo electrón, este determinante incluye propiedades de antisimetría para la solución, tomando en cuenta, así, el principio de exclusión de Pauli.

Los electrones en esta aproximación se mueven en un potencial que es el promedio de las interacciones del sistema.

La aproximación de Thomas-Fermi<sup>(6,7)</sup> (1927-28) es una aproximación semiclassical. En ella se introduce un potencial externo a través de una impureza, que produce una redistribución de carga a su alrededor, apantallando el potencial de la carga externa. El problema que se resuelve es, entonces, el de un gas de electrones independientes que se mueven en un potencial que es una fracción del potencial externo. El inverso de esta fracción es llamada función dieléctrica de Thomas-Fermi.

El apantallamiento de Lindhard<sup>(8,9,10)</sup> (1954) es una extensión del método de Thomas-Fermi, este último es válido para las componentes de Fourier,  $q$ , cercanas a cero. La función dieléctrica que resulta en el apantallamiento de Lindhard es diferente a la de Thomas-Fermi.

El último método tratado en el capítulo III es el formalismo H.K.S.<sup>(6,7)</sup> (1964-1965). Este método también supone u-

na redistribución de carga negativa alrededor de un potencial externo, pero a diferencia de los tratamientos anteriores, incluye un término de correlación. El formalismo está basado en la densidad electrónica, esto es, la densidad electrónica juega un papel central.

El potencial interiónico es tratado en el capítulo IV, por medio de la teoría de respuesta lineal, en la cual incluimos la teoría de pseudopotenciales; esta es expuesta brevemente y se pone en manifiesto la desventaja de esta teoría que depende muchas veces, de parámetros ajustados por medio de resultados experimentales, que no arrojan, en algunas ocasiones, congruencia en los valores de los parámetros determinados. El modelo utilizado para calcular los potenciales, variando la presión, se desarrolla de primeros principios utilizando un metal con dos impurezas que producen redistribución de carga alrededor de ellas. Se calcula esta redistribución utilizando el formalismo H.K.S. y se resuelve el problema del potencial utilizando el teorema de Hellmann-Feynmann.

Los resultados obtenidos se comportan bien físicamente.

Existe un apéndice en el cual se desarrolla el teorema de Hellmann-Feynmann que nos da la diferencia de energía entre el sistema alterado y el sistema no perturbado.

## II. EL GAS DE ELECTRONES

Los metales ocupan un lugar especial en el estudio de los sólidos, pues son excelentes conductores de calor y electricidad, dúctiles y maleables. Debido a ello se ha tratado de dar modelos del estado metálico que expliquen en forma sencilla sus propiedades.

Drude<sup>(1,2,11)</sup>, a comienzos de siglo, (1900), dió la pauta para la elaboración de otros modelos que aunque con enfoques erróneos, dieron lugar a resultados aceptables.

Este capítulo contiene dos de los primeros modelos de gas de electrones:

El modelo de Drude y el modelo empleado por Sommerfeld.<sup>(1,2,12)</sup>

### II.1. EL MODELO DE DRUDE

Drude elaboró su teoría de conducción eléctrica y térmica aplicando la teoría cinética de los gases a un metal, considerándolo como un gas de electrones.

La teoría cinética de los gases trata a las moléculas de un gas como esferas sólidas, las cuales se mueven en línea recta hasta chocar con otra molécula.

Drude removió el problema que surgía en cuanto a la neutralidad de carga del metal considerando a este como un conjunto de átomos que al ser unidos para formar un metal contribuían con parte de sus electrones para formar un gas de ellos, los cuales vagaban libremente a través del metal mientras que los iones permanecían inmóviles, (ver figura II.1). Los electrones pertenecientes

a. gas eran los electrones de valencia los cuales estaban débilmente ligados al átomo. El resto del ion permanecía con su estructura de átomo libre.

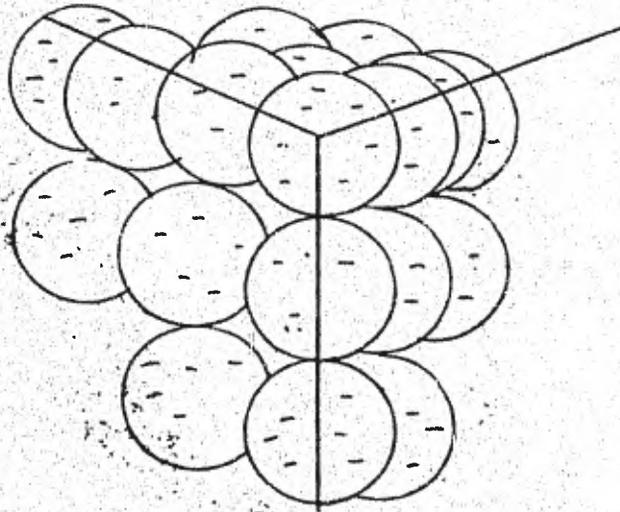


FIGURA II.1 Representación esquemática del modelo de Drude. Los iones están embebidos en un gas de electrones.

La densidad del gas de electrones clásico está dada por :

$$\rho = \frac{N}{V} \quad \left( \begin{array}{l} \text{Número de electrones} \\ \text{por unidad cúbica} \end{array} \right) \quad (\text{II.1.1})$$

Usando el número de Avogadro ( $6.03 \times 10^{23}$ ) y el número de moles por  $\text{cm}^3$ ,  $\rho_m/A$ , con  $\rho_m$  igual a la densidad de masa en gramos por centímetro cúbico; A es la masa atómica del elemento y ya que cada átomo contribuye con Z electrones, n es igual a :

$$\rho = 6.03 \times 10^{23} \sum \frac{\rho_m}{A} \quad (\text{II.1.2})$$

Entre las suposiciones básicas del modelo de Drude están:

a) Se desprecian las colisiones de los electrones en-

cre sí y con los iones.

- b) Las colisiones son instantáneas como en teoría cinética de los gases, la velocidad de los electrones cambia abruptamente.
- c) Los electrones llegan al equilibrio térmico con sus alrededores a través de colisiones.
- d) Se supone una probabilidad por unidad de tiempo,  $1/\tau$ , para que el electrón experimente una colisión.  $\tau$  es llamado tiempo de relajación.

Drude asignó a los electrones la distribución de velocidades correspondiente a un gas clásico de densidad  $\rho = N/V$ , dada, para una temperatura de equilibrio, por la distribución de Maxwell-Boltzmann, (1868-71). Siendo:

$$f_0(\vec{v}) d\vec{v} = \rho \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m v^2 / 2k_B T} d\vec{v} \quad (\text{II.1.3})$$

el número de electrones por unidad de volumen con velocidades entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$ .

La razón por la cual Drude utilizó la distribución de M.B. y no una distribución cuántica fué que no existía, aún, la mecánica cuántica. Cabe hacer notar que para el año de 1901 el físico Max Planck, estableció que la radiación era emitida en cuantos de energía, es decir

$$E = nh\nu$$

con  $\nu$  la frecuencia de la radiación y  $h$  una constante universal igual a  $6.63 \times 10^{-34}$  j-sec.. Este resultado fué básico en el desarrollo de la mecánica cuántica.

El modelo de Drude da resultados satisfactorios de muchas propiedades de los metales. Por ejemplo, predice correctamente la magnitud de la resistividad eléctrica de casi todos los metales a temperatura ambiente y también permite explicar la completa opacidad de los metales. Por otro lado existen fallas notables en el modelo. Así, para la dependencia de la resistividad con la temperatura predice  $T^{1/2}$  en vez de la dependencia lineal observada experimentalmente. También da magnitudes incorrectas para el calor específico electrónico.

Estos resultados incorrectos son debidos al uso de la distribución de Maxwell-Boltzman.

## II.2. EL MODELO DE SOMMERFELD <sup>(1,2,18)</sup>

Con el advenimiento de la teoría cuántica y el reconocimiento de que los electrones obedecen el principio de exclusión de Pauli, Sommerfeld (1928) sustituyó la estadística de Maxwell-Boltzman (1868-71) por la de Fermi Dirac (1925-26).

El equivalente en esta nueva estadística de la ec. II.1.3 es:

$$f(v) = \frac{1}{\exp[(1/2)mv^2 - k_B T_0]/k_B T + 1} \quad (\text{II.2.1})$$

Para temperaturas menores que  $10^3$  °K las estadísticas difieren en gran forma, como se muestra en la figura II.2.

El modelo de Sommerfeld supone que el potencial neto producido por los iones y electrones se puede tomar igual a cero dentro de el metal y constante fuera de él, esta aproximación ha dado muy buenos resultados a pesar de ser tan burda.

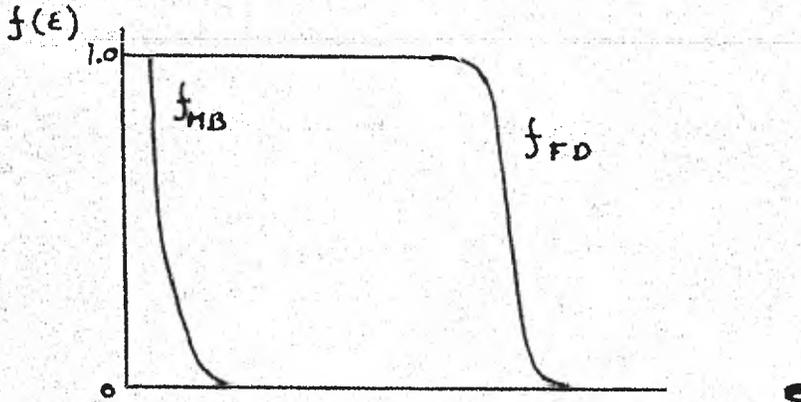


FIGURA II.2 Distribuciones de Maxwell-Boltzmann y Fermi-Dirac para metales a temperatura ambiente.

Otra forma de escribir la ecuación II.2.1 es:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad (\text{II.2.2})$$

que es la probabilidad de que un orbital con energía  $\epsilon$  sea ocupado.  $\mu$  en la ec. II.2.2 es función de la temperatura y para  $T=0$  es llamada energía de Fermi ( $\mu(T=0) = \epsilon_F$ )  $\mu$  es llamado el potencial químico (en presencia de un campo externo,  $\mu$  cambia y es llamado potencial electroquímico).

Para calcular cantidades físicas del metal (Energía interna, calor específico electrónico, etc.) una vez que se tiene la distribución II.2.2 es necesario tener los estados electrónicos,  $\epsilon$ .

Para el caso de una muestra cúbica del metal se pueden obtener las funciones de onda para cada estado esta

cionario y a su vez los niveles de energía correspondientes, resolviendo las ecuaciones de Schrodinger del sistema. Para ello se utilizan condiciones de frontera rígidas y se supone que el cubo tiene un volumen  $L^3$  con sus caras paralelas a los planos cartesianos y con uno de los vértices en el origen. Se toma, además, el potencial fuera del cubo como infinito y dentro de él igual a cero. Cabe señalar que en lo que sigue utilizamos unidades atómicas, es decir:  $e = \hbar = m = 1$ , donde:

$e$  es la carga del electrón,  $\hbar$  la constante de Planck dividida por  $2\pi$  y  $m$  es la masa del electrón. Para la energía usamos dobles Rydbergs (1 Rydberg = 13.6 eV).

Teniendo en mente las proposiciones anteriores, las soluciones a la ecuación de Schrodinger resultan ser de la forma:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \text{sen}\left(n_x \frac{\pi x}{L}\right) \text{sen}\left(n_y \frac{\pi y}{L}\right) \text{sen}\left(n_z \frac{\pi z}{L}\right) \quad (\text{II.2.3})$$

La ecuación II.2.3 es la solución dentro del metal;  $n_x, n_y, n_z$  son enteros positivos. Fuera del metal la solución es cero.

Los niveles de energía correspondientes a II.2.3 son:

$$\epsilon_{k_x, k_y, k_z} = \frac{1}{2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (\text{II.2.4})$$

Donde las  $k$ 'es representan las componentes del vector de onda asociadas con el estado es decir:

$$k_i = n_i \frac{\pi}{L} \quad ; \quad i = x, y, z \quad (\text{II.2.5})$$

El número de estados orbitales con energías entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$  es  $\mathcal{N}(\epsilon) d\epsilon$ . Aquí se ha supuesto  $d\epsilon$  lo su-

ficientemente grande para que contenga muchos estados (de II.2.4 se pueda ver que  $\epsilon$  no es continua aunque los estados pueden ser muy cercanos).

Así, el número total de estados orbitales,  $\mathcal{Y}(\epsilon)$ , con energías menores que  $\epsilon$  es:

$$\mathcal{Y}(\epsilon) = \int_0^\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{II.2.6(a)})$$

así

$$\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{d\mathcal{Y}}{d\epsilon} \quad (\text{II.2.6(b)})$$

Usando las ecuaciones II.2.4 y II.2.5 obtenemos:

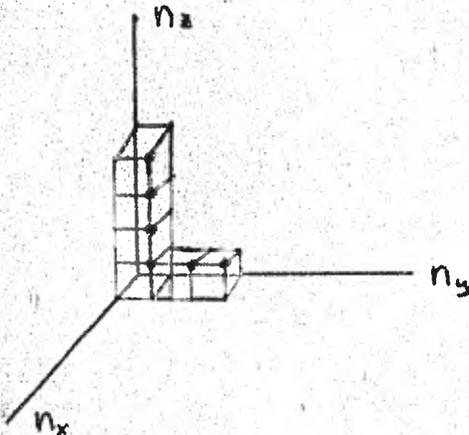
$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{2L^2}{\pi^2} \epsilon \quad (\text{II.2.7})$$

que es la ecuación de una esfera en el espacio  $n$ .

De esta manera el número,  $\mathcal{Y}(\epsilon)$ , de estados con energías menores que  $\epsilon$  es justamente el número de puntos representativos que están en el octante positivo de la esfera, fig. II.3. Ya que existe un punto por unidad de volumen tendremos:

$$\mathcal{Y}(\epsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2L^2}{\pi^2} \epsilon \right)^{3/2} = \frac{\pi}{6} \left( 2\epsilon \right)^{3/2} \quad (\text{II.2.8})$$

con  $v=L^3$ .



Los puntos representan estados.

FIGURA II.3 El octante positivo del espacio  $n$ .

Derivando  $\mathcal{V}(\epsilon)$  con respecto a  $\epsilon$  obtendremos la densidad de estados,  $\mathcal{N}(\epsilon)$ :

$$\mathcal{N}(\epsilon) = \frac{v}{4\pi^2} (2)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (\text{II.2.8})$$

Para la temperatura de cero absoluto, todos los estados con energías por debajo de un máximo,  $\epsilon_F$ , estarán ocupados por dos electrones de espín opuesto. Si  $N$  es el número total de electrones, debemos tener:

$$N = 2 \int_0^{\epsilon_F} \mathcal{N}(\epsilon) d\epsilon = \frac{v}{2\pi^2} \frac{2}{3} (2\epsilon_F)^{3/2}$$

La densidad de electrones,  $\rho = N/v$ , está dada por:

$$\epsilon_F = \frac{1}{2} (3\pi^2 \rho)^{2/3} \quad (\text{II.2.9})$$

o usando  $r_s$  que es el radio de la esfera que ocupa en promedio un electrón

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}$$

tenemos

$$\epsilon_F = \frac{1}{2} \left( \frac{9}{4} \pi \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2}$$

Errores cuantitativos que hubo en las predicciones hechas por Drude fueron removidas al hacer el cambio de estadística. Pero aún esta teoría cuántica del gas de electrones falla al explicar inconcordancias con el coeficiente Hall, magnitud de campo magnético y tiempo de relajación. Dentro de las predicciones del modelo de Sommerfeld está el término lineal  $T$  en el calor específico

electrónico en metales alcalinos, pero no así para metales nobles ni mucho menos para los de transición. No explica tampoco qué causa determina el número de electrones de conducción, ni por qué algunos materiales son metales. Esto es porque el método de Sommerfeld principia con una idea preconcebida del aspecto de un metal.

En sí, las aproximaciones fuertes del modelo de electrón libre (ver incisos a-d cap. I) son la mayor fuente de dificultades del modelo de Sommerfeld. En estas aproximaciones se ignora el efecto de los iones en la dinámica de un electrón. Por otro lado no se toma en cuenta a los iones como entidades dinámicas.

### III. EL GAS DE ELECTRONES EN PRESENCIA DE UN POTENCIAL EXTERNO.

Los modelos tratados en el capítulo II aunque son útiles no son reales, no toman en cuenta las interacciones electrón-electrón.

En realidad, al tratar con metales se habla de un electrón moviéndose en presencia de un potencial dado. Debido a que en un metal existen muchos electrones presentes que interactúan entre sí, el cálculo de "eigen estados" en este sistema, aunque es un problema bien definido, no tiene solución analítica. El Hamiltoniano del sistema contiene las energías cinéticas individuales,  $-(1/2)\sum_i \nabla_i^2$ . Además, contiene la interacción de cada uno de los electrones con el potencial externo. Finalmente, contiene la energía de interacción coulombiana entre pares de electrones, por lo que la función de onda del sistema será función de las coordenadas de los N electrones. La ecuación a resolver tendrá la forma:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) = E \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) \quad \text{III.1}$$

Donde E es la energía total del sistema.

Debido a la interacción electrón-electrón la ecuación III.1 no puede ser separada para obtener ecuaciones independientes para las coordenadas de los electrones individuales, así, se hace necesaria una aproximación.

En este capítulo trataremos algunos de los métodos seguidos en el tratamiento de este problema, tales como el método de Hartree-Fock<sup>(1,2)</sup>, el de Thomas-Fermi<sup>(1,2)</sup>, apantallamiento de Lindhard<sup>(1,3,19,20)</sup> y el método de H.K.S.<sup>(6,7)</sup>.

### III.1 EL METODO DE HARTREE-FOCK (1930)

De entre los primeros esfuerzos para resolver la ecuación III.1, que contiene las interacciones electrón-electrón, electrón-red en un gas de electrones inhomogéneo, está la teoría de Hartree-Fock. Si usamos aquí el Hamiltoniano completo, con la ayuda del principio variacional de la mecánica cuántica se obtiene un conjunto de ecuaciones autoconsistentes que nos da la solución del problema.

La forma variacional de la ecuación III.1 está dada por cualquier estado que hace estacionaria la cantidad:

$$\langle H \rangle_{\Psi} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{III.1.1})$$

donde:

$$\langle \Psi | \phi \rangle = \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} \int d\bar{r}_1 \cdots d\bar{r}_N \Psi^*(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_N s_N) \phi(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_N s_N)$$

En particular, la función de onda del estado base minimiza III.1.1.

Las ecuaciones de Hartree se obtienen al minimizar III.1.1 con:

$$\Psi(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_N s_N) = \chi_1(\bar{r}_1 s_1) \chi_2(\bar{r}_2 s_2) \cdots \chi_N(\bar{r}_N s_N) \quad (\text{III.1.2})$$

El producto III.1.2 significa físicamente que la partícula puede tratarse como si estuviera bajo la acción de un potencial común resultado del promedio de las interacciones entre las partículas del sistema.

Hay que señalar que existen efectos importantes que

no pueden ser tratados con el método anterior.

La generalización de la aproximación de Hartree es incorporar la antisimetría de la función de onda para el sistema electrónico así se propone lo siguiente:

$$\Psi(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_i s_i, \dots, \bar{r}_j s_j, \dots, \bar{r}_N s_N) = -\Psi(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_j s_j, \dots, \bar{r}_i s_i, \dots, \bar{r}_N s_N) \quad \text{III.1.3}$$

tal forma antisimétrica la da un determinante de Slater<sup>(8)</sup> (1951) de funciones de onda de un electrón, el cual se escribe como la matriz de  $N \times N$ :

$$\Psi(\bar{r}_1 s_1, \dots, \bar{r}_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{r}_1 s_1) & \psi_1(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \psi_1(\bar{r}_N s_N) \\ \psi_2(\bar{r}_1 s_1) & \psi_2(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \psi_2(\bar{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\bar{r}_1 s_1) & \psi_N(\bar{r}_2 s_2) & \dots & \psi_N(\bar{r}_N s_N) \end{vmatrix}$$

Usando III.1.4 se minimiza III.1.1 con respecto a  $\psi_i$ .  
Esto nos lleva a las ecuaciones de Hartree-Fock<sup>(1,5)</sup>

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\bar{r}) + U^{ion}(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}) + U^{el}(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}) \\ & - \sum_j \int d\bar{r}' \frac{1}{|\bar{r}-\bar{r}'|} \psi_j^*(\bar{r}') \psi_i(\bar{r}') \psi_j(\bar{r}) \psi_i(\bar{r}) dS_i dS_j \\ & = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}) \end{aligned} \quad \text{(III.1.5)}$$

donde

$$U^{el} = - \int d\bar{r}' \rho(\bar{r}') \frac{1}{|\bar{r}-\bar{r}'|}$$

y

$$U^{ion} = -Z \sum_R \frac{1}{|\bar{r}-\bar{R}|}$$

y  $\bar{R}$  se refiere a las posiciones de los iones en la red del sólido.

Estas ecuaciones difieren de las de Hartree en el último término de lado izquierdo que es conocido como término de intercambio. Su aparición es el producto de exclusión de Pauli, incorporado por la antisimetría de las funciones de onda, las correcciones al resultado de Hartree-Fock son convencionalmente referidas a la energía de correlación. Esta energía no tiene significado físico es solo el error en el que se incurre al hacer la aproximación.

### III.2. EL METODO DE THOMAS-FERMI (1927-28)

El fenómeno de apantallamiento es una de las más simples e importantes manifestaciones de las interacciones electrón-electrón, tal fenómeno es de importancia en el desarrollo para obtener mayor precisión en la teoría de las interacciones mencionadas para problemas de respuesta de los metales a iones u otras impurezas.

La aproximación de Thomas-Fermi<sup>(1,2,22)</sup>, que es semiclásica, aplica las ideas de electrón libre a sistemas de muchos electrones con energía potencial no constante.

Si suponemos que una carga positiva es colocada dentro de un gas de electrones y mantenidamente, su efecto será el de producir una redistribución del gas de electrones al rededor de la carga (se produce el mismo fe-

nómeno para una carga negativa con una redistribución apropiada). Entonces se atraerán electrones creando una acumulación de carga negativa a su alrededor, lo cual reducirá (o apantallará) su campo. Para tratar con este apantallamiento introduciremos dos potenciales electrostáticos. El primero será  $\phi^{ext}$  el cual es producido por la partícula cargada positivamente, este potencial satisface la ecuación de Poisson en la forma

$$-\nabla^2 \phi^{ext}(\vec{r}) = 4\pi \rho^{ext}(\vec{r}) \quad (\text{III.2.1})$$

con  $\rho^{ext}$  como la densidad de carga de la partícula. El segundo potencial introducido es  $\phi$  que es el potencial total, es decir el potencial producido por la carga positiva y la nube de electrones que la apantallan. Este satisface

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r}) \quad (\text{III.2.2})$$

donde  $\rho$  es la densidad de carga total dada por

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{ext}(\vec{r}) + \rho^{ind}(\vec{r}) \quad (\text{III.2.3})$$

con  $\rho^{ind}$  como la densidad de carga inducida en el gas de electrones por la presencia de la partícula externa.

Si al igual que los campos  $\vec{D}$  y  $\vec{E}$  en la teoría de los medios dieléctricos,  $\phi$  y  $\phi^{ext}$  son relacionadas linealmente de la forma:

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}') \quad (\text{III.2.4})$$

con  $\epsilon(r, r') = \epsilon(r - r')$ , es decir dependiente de la separación entre los puntos, entonces III.2.4 se escribe

$$\phi^{ext}(\bar{r}) = \int d\bar{r}' \epsilon(\bar{r} - \bar{r}') \phi(\bar{r}') \quad (\text{III.2.5})$$

cuya transformada de Fourier satisface

$$\phi^{ext}(\bar{q}) = \epsilon(\bar{q}) \phi(\bar{q}) \quad (\text{III.2.6})$$

La cantidad  $\epsilon(q)$  es llamada constante dieléctrica de el metal (dependiente del vector de onda).

Debe notarse que  $\epsilon(q)$  es el factor en el cual es reducido el potencial externo.

Aunque no se ha mencionado explícitamente, el método de Thomas-Fermi sirve para cuando el potencial  $\phi^{ext}(r)$  varía lentamente con  $r$ , así  $\phi(r)$  también variaría lentamente. Esto se puede traducir en una relación entre la energía y el vector de onda como la siguiente:

$$\epsilon(\bar{k}) = \frac{k^2}{2} - \phi(\bar{r}) \quad (\text{III.2.7})$$

Así los niveles de energía para electrón libre, ec. II.2.4, se ve modificada por el potencial total local.

Si calculamos la densidad de carga producida por estos electrones usando la expresión:

$$n = \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} f(\epsilon(k)) \quad (\text{III.2.8})$$

con  $f$  la distribución de F.-D., II.2.2 obtenemos

$$n(\bar{r}) = \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta(\frac{k^2}{2} - \phi(\bar{r}) - \mu)] + 1} \quad (\text{III.2.9})$$

con  $\beta = 1/kT$

Ya que la densidad de carga inducida es  $-n(\bar{r}) + n_0$ , con  $n_0$  la densidad uniforme de carga positiva que compensa la carga de la nube electrónica para hacer neutro el metal. Así  $n_0$  es igual a la densidad III.2.9

cuando  $\phi_{ext}$ , y así  $\phi$ , desaparece, es decir

$$n_0(\mu) = \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta(\mu - \frac{1}{2}k^2)] + 1} \quad (\text{III.2.10})$$

Así la densidad de carga inducida será:

$$\rho_{ind}(\bar{r}) = - [n_0(\mu + \phi(\bar{r})) - n_0(\mu)] \quad (\text{III.2.11})$$

Como  $\phi$  se supone suficientemente pequeño la ecuación III.2.11 puede ser expandida para obtener a primer orden en  $\phi$

$$\rho_{ind}(\bar{r}) = - \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \phi(\bar{r}) \quad (\text{III.2.12})$$

cuando  $\rho_{ind}$  y  $\phi$  satisfacen una relación lineal su transformada de Fourier cumple con:

$$\rho_{ind}(\bar{q}) \equiv \chi(\bar{q}) \phi(\bar{q}) \quad (\text{III.2.13})$$

La función dieléctrica  $\epsilon$ , ec. III.2.6 puede ser relacionada con  $\chi$  de la forma:

$$\epsilon(\bar{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\bar{q}) \quad (\text{III.2.14})$$

Utilizando las ecuaciones III.2.12-III.2.14 obtendremos la constante dieléctrica de Thomas-Fermi

$$\epsilon(\bar{q}) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \mathcal{N}(\mu) \quad (\text{III.2.15})$$

con  $\mathcal{N}(\mu) = \frac{\partial n_0}{\partial \mu}$ , para  $T=0$ ,  $\mu = \epsilon_F$ .

Para una carga puntual de magnitud  $Z$ , el potencial  $\phi$  que está dado por III.2.6, tiene una transformada de Fou

er dada por  $4\pi Z/(q^2 + \chi^2)$  donde  $\chi^2$  es el parámetro de apantallamiento,  $\chi = \sqrt{4\pi e^2 N^0(\epsilon^*)}$ , transformando al espacio real el potencial apantallado llega a ser simplemente  $z/r(\exp(-\chi r))$ .

El efecto de apantallamiento en este caso es simplemente introducir un amortiguamiento en el potencial coulombiano de largo alcance como lo muestra la figura III.1

La fórmula III.2.15 es únicamente una aproximación, en realidad  $\epsilon(q)$  tiene una forma más compleja.

### III.3. APANTALLAMIENTO DE LINDHARD (1954)

Si expresamos la densidad de carga como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_k \psi_k(\vec{r})^2 = \rho^0(\vec{r}) + \rho^{\text{ind}}(\vec{r}) \quad (\text{III.3.1})$$

con  $\psi_k$  dada por:

$$\psi_k = \psi_k^0 + \sum \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} \langle \psi_{k'}^0 | V | \psi_k^0 \rangle \psi_{k'}$$

La transformada de Fourier de la carga inducida a primer orden en  $\phi$  será:

$$\rho^{\text{ind}}(\vec{q}) = - \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^2} \frac{\int_{\vec{k}-1/2\vec{q}} - \int_{\vec{k}+1/2\vec{q}}}{(\vec{k} \cdot \vec{q})} \phi(\vec{q}) \quad (\text{III.3.2})$$

Así  $\chi(q)$  de la definición III.2.13 es expresada como:

$$\chi(\bar{q}) = - \int \frac{d\bar{k}}{4\pi^3} \frac{f_{\bar{k}-1/2\bar{q}} - f_{\bar{k}+1/2\bar{q}}}{\bar{k} \cdot \bar{q}} \quad (\text{III.3.3})$$

La  $f_{\bar{k}}$  usada es la distribución de Fermi

$$f_{\bar{k}} = \left\{ \exp[\beta(k^2/2 - \mu)] + 1 \right\}^{-1}$$

Para valores pequeños de  $\bar{q}$  se puede desarrollar el numerador de la integral para obtener, en valores alrededor de  $\bar{q}=0$

$$f_{\bar{k} \mp \frac{1}{2}\bar{q}} = f_{\bar{k}} \pm \frac{\bar{k} \cdot \bar{q}}{2} \frac{\partial f_{\bar{k}}}{\partial \mu} + O(q^2)$$

tomando el término lineal en  $\bar{q}$  y sustituyéndolo en la integral III.3.3 para  $T=0$ , tenemos:

$$\chi(\bar{q}) = -\frac{k_F}{\pi^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left[ \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right] \right] \quad (\text{III.3.4})$$

Al sustituirla en III.2.14 resulta

$$\epsilon(\bar{q}) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \frac{k_F}{\pi^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left[ \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right] \right] \quad (\text{III.3.5})$$

La  $k_F$  empleada es el radio de la esfera de Fermi. La ecuación III.3.5 es la constante dieléctrica de Lindhard. Sin hacer las transformaciones de Fourier correspondientes para hallar el potencial, se puede ver que la singularidad en III.3.5 para  $q=2k_F$  da una contribución especial. En efecto el potencial resultante no es ya una

exponencial simplemente, sino que ahora contiene oscilaciones, que son llamadas oscilaciones de Friedel, que provienen de la singularidad de la función dieléctrica de Lindhard para  $q=2k_F$ .

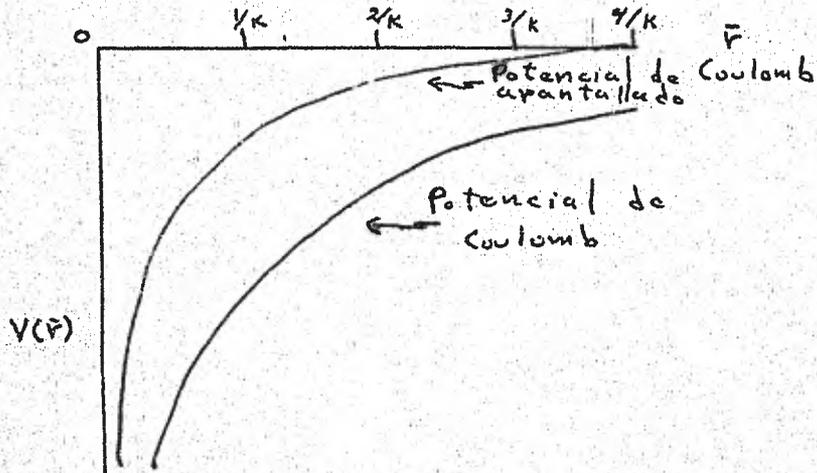


FIGURA III.1 Gráfica de el potencial coulombiano común y el potencial coulombiano apantallado.

El argumento de Friedel para obtener este efecto es suponer un potencial coulombiano esféricamente simétrico, la solución para la ecuación de Schrodinger con tal potencial es

$$\psi_{kl} \sim \frac{1}{r} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l) P_l(\cos\theta) \quad (\text{III.3.6})$$

para distancias largas, donde  $P_l(\cos\theta)$  es un armónico esférico de orden  $l$  y  $k$  el vector de onda.

La existencia de las soluciones anteriores fuera de fase por una cantidad  $\eta_l$  comparada con la solución correspondiente para potencial cero, constituye un resultado central del método de ondas parciales<sup>(3)</sup> al resolver el problema de dispersión de tal potencial.

Los defasamientos  $\eta_l$  deben cumplir con la regla de la suma de Friedel<sup>(4)</sup>:

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \eta_l(k_F) \quad (\text{III.3.7})$$

Donde  $Z$  es la diferencia de valencia entre la impureza y el metal que aloja a tal impureza esto es debido a que necesitamos justamente este número de electrones alrededor de la impureza para neutralizar su carga dentro de una distancia finita. Por tanto el vector de onda de Fermi es el mismo que el que se tiene para un cristal puro y perfecto para puntos muy lejanos de la impureza.

Para estos puntos lejanos se encuentra una densidad de carga extra dada por:

$$\begin{aligned} \Delta \rho &= \sum_{\ell} (2\ell+1) \int_0^{k_F} \left\{ |\Psi_{k\ell}(\eta_\ell)|^2 - |\Psi_{k\ell}(0)|^2 \right\} \frac{2R}{\pi} dk \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) \int_0^{k_F} \frac{dk}{r^2} \left\{ \text{sen}(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \eta_\ell) - \text{sen}^2(kr - \frac{\ell\pi}{2}) \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) \int_0^{k_F} \text{sen}(2kr - \ell\pi + \eta_\ell) \text{sen} \eta_\ell \frac{d(kr)}{r^3} \\ &\sim \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) (-1)^{\ell} \text{sen} \eta_\ell \frac{\cos(2k_F r + \eta_\ell)}{r^3} \quad (\text{III.3.8}) \end{aligned}$$

donde se ha utilizado el factor de normalización  $(2\pi R)^{-1/2}$  omitiendo los términos que van a cero muy rápido para valores grandes de  $r$ .

Las oscilaciones de la densidad de carga, III.3.8, están asociadas con la singularidad en  $q=2k_F$ .

#### III.4. EL METODO DE H.K.S. (1964-65)

El método de Thomas-Fermi fué de los primeros en usar a la densidad eléctrica  $\rho(\vec{r})$  como el centro de toda su teoría para describir metales. Ha habido variantes a este método, Hohenberg y Kohn<sup>(6)</sup> y Khon y Sham<sup>(7)</sup> desarrollaron una aproximación para tratar con el estado base de un gas de electrones inhomogéneo este método también trata a  $\rho(\vec{r})$  como pieza central.

Para describir el método comenzaremos con el desarrollo de un principio varicional exacto para la energía del estado base del gas inhomogéneo de electrones, donde la densidad  $\rho(\vec{r})$  es una variable funcional. En este principio existe una funcional universal  $F[\rho(\vec{r})]$ , la cual es independiente de cualquier potencial aplicado  $V(\vec{r})$  y tiene la propiedad de que la expresión<sup>(8)</sup>

$$E[\rho] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.4.1})$$

es un mínimo para cuando  $\rho(\vec{r})$  es el valor correcto de la densidad de distribución en el estado base, siempre que el número de partículas permanezca constante. Aquí  $E[\rho]$  es la energía del estado base de un gas de electrones sujeto a la acción de un potencial externo  $v(\vec{r})$ .

Consideramos un número  $N$  de electrones, encerrados en una caja suficientemente grande moviéndose bajo la influencia de un potencial externo  $v(\vec{r})$  y existiendo repulsión coulombiana entre ellos, el Hamiltoniano del sistema toma la forma

$$H = T + V + U$$

donde

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} \\
 V &= \int v(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \\
 U &= \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi^*(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}) \psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{III.4.2})
 \end{aligned}$$

con  $\psi(\vec{r})$  el operador de campo usado en segunda cuantización, con T, V y U los operadores de energía cinética, de interacción de los electrones con el campo externo y el de interacción electrostática entre electrones, respectivamente.

La demostración de que la energía se puede expresar como III.4.1 se hace por reducción al absurdo.

Si tenemos dos funciones de onda asociadas con el estado base,  $\psi$  y  $\psi'$ , para los hamiltonianos H y H' cuyos potenciales sean  $v(\vec{r})$  y  $v'(\vec{r})$  respectivamente y suponemos que  $\psi$  y  $\psi'$  dan origen a la misma densidad electrónica,  $\rho(\vec{r})$ , usando el hecho de energía mínima para el estado base tenemos:

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | H + v' - v | \psi \rangle \quad (\text{III.4.3})$$

tal que

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{III.4.4})$$

Donde se ha utilizado el hecho de que E y E' son las energías para el estado base de H y H' respectivamente.

Si en III.4.4 intercambiamos las cantidades primadas y no primadas encontraremos en la misma manera:

$$E < E' + \int [\psi(r) - \psi'(r)] \rho(r) dr \quad (\text{III.4.5})$$

Reacomodando y sumando las ecuaciones III.4.4 y III.4.5 llegamos a la inconsistencia.

$$E + E' < E + E' \quad (\text{III.4.6})$$

De lo anterior se deduce que existe una correspondencia biunívoca entre la densidad del sistema de electrones en su estado base y el potencial externo, así,  $\psi(r)$  es una funcional única de  $\rho(r)$  y por ende lo son el Hamiltoniano y la función de onda del estado base.

Debido a lo anterior la energía del estado base es expresable de la forma III.4.1 con

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (\text{III.4.7})$$

Claramente la expresión III.4.1 toma su valor mínimo para la densidad correcta.

El siguiente paso es reescribir la funcional  $F[\rho]$  como la suma de dos términos uno debido al término de interacción coulombiana y otro que da la contribución a la energía cinética del sistema, es decir:

$$F[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (\text{III.4.8})$$

con  $G[\rho]$  una funcional que tomará el carácter universal de  $F[\rho]$  y que da la parte cinética.  $G[\rho]$  puede ser especificada por:

$$G[\rho(\vec{r})] \equiv \int T[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III.4.9})$$

donde el primer término es la energía cinética del sistema y  $E_{xc}[\rho]$  es una funcional que incluye las energías de intercambio y correlación.

En el caso de tener una densidad con gradientes pequeños la energía de intercambio y correlación se puede aproximar<sup>(47)</sup> por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{III.4.10})$$

donde  $\epsilon_{xc}(\rho(r))$  es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas de electrones uniforme con densidad  $\rho$ .

El desarrollo hasta ahora hecho no tiene ninguna aproximación, a excepción de III.4.10, y será la única fuente de error. Tal error es proporcional al cuadrado del gradiente de la densidad.

La energía puede ser ahora escrita como:

$$E[n] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int T(\rho(\vec{r})) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{III.4.11})$$

es decir la suma, de las energías debidas al potencial externo, a la interacción coulombiana los términos ci-

néticos y los de intercambio y correlación.

Debido a que  $\int E=0$ , si lo aplicamos a III.4.11 tenemos:

$$\int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \frac{1}{2} \iint \frac{(\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\ + \int \frac{\delta T(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (\text{III.4.12})$$

con

$$\mu_{xc}(\rho(\vec{r})) = \frac{\delta (\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{III.4.13})$$

que es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico de un gas de electrones uniforme de densidad  $\rho_0$ .

Si se usa

$$\phi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{III.4.14})$$

es decir, considerar un potencial, al igual que como se hizo en la aproximación de Lindhard, es la suma del potencial externo y el inducido por este. Así, III.4.12 se puede reescribir de la manera siguiente:

$$\int \rho(\vec{r}) \left[ \phi(\vec{r}) + \frac{\delta T(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} + \mu_{xc}(\rho(\vec{r})) \right] d\vec{r} = 0 \quad (\text{III.4.15})$$

Debido a que el número total de partículas se debe conservar, la variación  $\delta \rho(\vec{r})$  debe cumplir con:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (\text{III.4.16})$$

Las ecuaciones III.4.15 y III.4.16 son las mismas que se obtendrían para un sistema de electrones independientes en potencial

$$v_{es}(P(\bar{r})) \equiv \phi(\bar{r}) + v_{xc}(P(\bar{r})) \quad (\text{III.4.17})$$

Es decir, la misma solución que se obtiene de III.4.15 y III.4.16 se obtendría resolviendo en forma autoconsistente las ecuaciones:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{es}(P(\bar{r})) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{III.4.18})$$

con

$$P(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\bar{r})|^2 \quad (\text{III.4.19})$$

Las primeras N funciones de onda soluciones de III.4.18 son tomadas para III.4.19

La energía cinética se puede escribir así:

$$T[P] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int v_{es}(P(\bar{r})) P(\bar{r}) d\bar{r} \quad (\text{III.4.20})$$

Las funciones de onda  $\psi_i$ , III.4.18, a diferencia de las funciones de onda de una partícula en la teoría de Hartree-Fock, no tiene un significado físico preciso, pero la energía total III.4.11 y la densidad total, III.4.19 están bien definidas en esta teoría a pesar de la dificultad de interpretar las funciones de onda.

La distribución del desplazamiento de la densidad de carga electrónica, que rodea a la impureza de carga

$Z=3$  se obtiene resolviendo en forma autoconsistente las ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\bar{r})\right] \psi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \psi_i(\bar{r}) \quad (\text{III.4.21})$$

$$\Delta n(\bar{r}) = n(\bar{r}) - n_0 = \sum_{i=1}^{\infty} |\psi_i(\bar{r})|^2 - n_0 \quad (\text{III.4.22})$$

$$V_{\text{ext}}(\bar{r}) = -\frac{3}{r} + \int \frac{\Delta n(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' + V_{\text{xc}}(\bar{r}) \quad (\text{III.4.23})$$

La contribución al potencial,  $V_{\text{ext}}$ , debida al término de intercambio y correlación, se puede aproximar por la parte de intercambio y correlación del potencial electroquímico  $\mu_{\text{xc}}(n(r))$ .

La expresión que se usó para la energía de intercambio y correlación fue la propuesta por Hedin y Lundquist<sup>(23)</sup>, que se fundamenta en un trabajo de Singwi<sup>(24)</sup>, ésta tiene la forma:

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

con  $\mu_x$  el potencial de intercambio debido a Kohn y Sham dado por:

$$\mu_x(\bar{r}) = -\frac{1}{\pi} (3\pi^2 n(\bar{r}))^{1/3} \quad (\text{III.4.24})$$

y  $\lambda = rs/A$

La expresión final de  $\mu_{\text{xc}}$  con los valores apropiados para las constantes A y B, es:

$$\mu_{\text{xc}}(r_s) = -0.02909 \left[ \frac{21}{r_s} + 0.7734 \ln\left(1 + \frac{21}{r_s}\right) \right] \quad (\text{III.4.25})$$

Es necesario que el potencial tienda a cero cuando  $r \rightarrow \infty$ , ésto se logra tomando la definición de  $V_{xc}(rs)$  como:

$$\begin{aligned} V_{xc} &= \mu_{xc}(n_0 + \Delta n(\bar{r})) - \mu_{xc}(n_0) \\ &= \mu_{xc}(n(\bar{r})) - \mu_{xc}(n_0) \end{aligned} \quad (\text{III.4.26})$$

Lo que sólo es una redefinición del origen de energías.

La ecuación III.4.23 se puede reescribir al integrar sobre coordenadas angulares como:

$$V_{ef}(\bar{r}) = V_{ef}(r) = -\frac{Z}{r} + \int_0^\infty 4\pi r'^2 \frac{\Delta n(r')}{|r-r'|} d\bar{r}' + V_{xc}(r) \quad (\text{III.4.27})$$

Utilizando los polinomios de Legendre con sus propiedades de ortogonalidad y notando que  $1/|r-r'|$  es la función generadora de esos polinomios, se obtiene.

$$V_{ef}(\bar{r}) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \int_0^r 4\pi r'^2 \Delta n(r') dr' + \int_r^\infty 4\pi r' \Delta n(r') dr' \quad (\text{III.4.28})$$

La ecuación de Schrodinger para una partícula se reduce a la ecuación radial:

$$\left[ \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{ef}(\bar{r}) + \frac{l(l+1)}{r^2} - \epsilon_k \right] r R_{lk}(\bar{r}) = 0 \quad (\text{III.4.29})$$

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

El desplazamiento de la densidad de carga usando la ecuación III.4.22 es:

$$\begin{aligned} n(\bar{r}) - n_0 &= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left[ |R_{lk}(\bar{r})|^2 - |J_l(kr)|^2 \right] \\ &+ \sum_l |\psi_l^b(r)|^2 \end{aligned} \quad (\text{III.4.30})$$

donde  $J_\ell$  es una función esférica de Bessel de primera especie y  $\Psi_i^b(r)$  es una función de onda para un estado ligado. Para llegar a III.4.30 se utilizó el hecho de que  $\epsilon_k = k^2/2$ .

La forma asintótica de la función radial para los estados de energía positiva es:

$$R_{\ell k}(r) \sim \cos \eta_\ell J_\ell(kr) - \text{Sen } \eta_\ell N_\ell(kr) \quad (\text{III.4.31})$$

que corresponden a estados de electrones libres, que es la solución del problema de dispersión por medio del método de ondas parciales.

$\eta_\ell(kr)$  es una función esférica de Bessel de segunda especie.

Para estados ligados (de energía negativa) la forma asintótica está dada por  $rR_\ell(r) \sim e^{-kr}$  con  $k = (-2\epsilon_\ell)^{1/2}$  donde  $\epsilon_\ell$  es la energía del estado ligado.

Para que el potencial solución tenga significado físico, debe desplazar un número de electrones igual a la carga  $Z$  del núcleo o sea debe satisfacer la regla de la suma de Friedel, dada por la ecuación III.3.8.

Para identificar los estados ligados correspondientes al potencial se utiliza el teorema de Levinson<sup>(25)</sup>. Este teorema establece la relación siguiente:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \eta_\ell(k) = n_0(\ell) \pi \quad (\text{III.4.32})$$

donde  $n_0(\ell)$  es el número de estados ligados con momento angular  $\ell$  y  $\eta_\ell(k)$  es el corrimiento de fase ("Phase Shift") correspondiente al momento angular  $\ell$  y al estado  $k$ .

El método utilizado para resolver las ecuaciones de

H.K.S. autoconsistentemente esta basado en el de Manninen<sup>(26)</sup>, et al .

Cabe señalar que el conjunto de ecuaciones de H.K.S. a resolver autoconsistentemente es tal que no se tiene una convergencia automática. Esto es, si se propone un potencial solución y se resuelven las ecuaciones, para obtener las funciones de onda, en iteraciones sucesivas, el nuevo potencial no mostrará convergencia en general.

Sin embargo por medio de un artificio<sup>(26)</sup> es posible obtener una convergencia automática. Dicho artificio consiste en lo siguiente:

Se plantea la ecuación de Poisson en la forma:

$$(\nabla^2 - k^2) \phi(r) = -4\pi f(r) - k^2 \phi(r) \quad (\text{III.4.33})$$

donde  $\phi(r)$  es el potencial debido a la distribución de carga  $f(r)$  y  $k$  una constante.

De la ecuación III.4.33 obtenemos una relación de recurrencia para el potencial

$$\phi^{(i)}(r) = \int d\bar{r}' \frac{e^{-k|\bar{r}-\bar{r}'|}}{4\pi|\bar{r}-\bar{r}'|} \left[ 4\pi f(\bar{r}') + k^2 \phi^{(i-1)}(\bar{r}') \right] \quad (\text{III.4.34})$$

Si escribimos la densidad  $f(r')$  como:

$$f(r') = (Z - QE) \delta(r') - n_v(r')$$

con  $Z$  la carga de la impureza,  $QE$  el número de electrones que no son de valencia y  $n_v$  la densidad de electrones de valencia, el potencial puede expresarse como

$$\phi^{(i)}(r) = \int d\bar{r}' \frac{e^{-k|\bar{r}-\bar{r}'|}}{4\pi|\bar{r}-\bar{r}'|} \left[ -4\pi n_v(\bar{r}') + k^2 \phi^{(i-1)}(\bar{r}') \right] + \frac{Z-QE}{r} e^{-kr} \quad (\text{III.4.35})$$

Expresión que nos permite obtener autoconsistencia automática en iteraciones sucesivas.

#### IV. EL POTENCIAL INTERIÓNIC

Las propiedades físicas de los metales (y todos los materiales) son fuertemente influenciadas por las interacciones atómicas, de ahí la importancia de tener información acerca del potencial interiónico.

Debido a que las fuerzas interatómicas no son simples, pues el átomo mismo no es una partícula, ya que está compuesto de un núcleo y electrones, cualquier teoría de los potenciales interatómicos debe ser una teoría de muchos cuerpos.

El potencial entre un par de átomos tiene varias contribuciones estas son:

- a) el potencial que surge debido a los electrones de valencia (o conducción) del átomo del metal.
- b) El potencial coulombiano que surge del carozo.
- c) El potencial debido a la interacción de intercambio entre los electrones de valencia y los del carozo.
- d) El potencial de apantallamiento debido al desplazamiento de electrones por un potencial externo (polarización).

Existen aproximaciones y procedimientos que dan expresiones analíticas o numéricas para potenciales interiónicos<sup>(12)</sup>.

Entre los procedimientos a seguir, está el proponer un potencial "empírico", es decir, con base a datos experimentales, casi siempre son expresiones analíticas sim

plés que pueden, o no, estar justificadas teóricamente y en las cuales existen uno o más parámetros que se ajustan a una situación experimental.

Existen aproximaciones de primer orden como la de Hartree<sup>(12)</sup>, Thomas-Fermi<sup>(1,3)</sup>, existe además un tratamiento muy utilizado que es el de pseudopotenciales<sup>(11)</sup>. Los métodos anteriores son tratados brevemente en la siguiente sección.

El método que utilizamos para calcular el potencial interiónico del litio es expuesto en la sección IV.2. Este es un método no lineal<sup>(10)</sup> que utiliza el apantallamiento H.K.S. y el teorema de Hellmann-Feynman<sup>(9)</sup>.

#### IV.1. EL POTENCIAL INTERIONICO EN RESPUESTA LINEAL

Si pensamos en dos átomos inmersos en un gas de electrones y el potencial de interacción entre ellos se supone puede ser escrito en términos de la interacción coulombiana iónica y la energía electrónica, es decir:

$$V(\vec{r}) = \frac{Z_1 Z_2}{r} + E_{el}(\vec{r}) - \Delta E_{el}(\vec{r}) \quad (\text{IV.1.1})$$

el primer término es el debido a los núcleos con  $Z_1$  y  $Z_2$  la carga de los núcleos,  $E_{el}(\vec{r})$  la energía electrónica y  $\Delta E_{el}$  el cambio en la energía electrónica cuando los núcleos se encuentran a una distancia  $\vec{r}$ .

$\Delta E_{el}$  no tiene, en general una forma simple y es necesario, entonces, tomar una aproximación. Se supone, así, el cambio en la energía electrónica hasta primer orden en el potencial, usando teoría de perturbaciones.

$\Delta E_{el}$  en esta aproximación es equivalente a la que existiría, en primer orden, para el caso de un átomo con carga nuclear  $(Z_1 + Z_2)$  cuando una carga  $Z_2$  es colocada a una distancia  $r$  del núcleo y otra carga  $-Z_2$  es colocada en el centro del átomo. En este caso la diferencia de energía promedio de los electrones entre cero y  $r$  es:

$$\Delta E_{el} = Z_2 [\phi_1(0) - \phi_1(r)] \quad (\text{IV.1.2})$$

Con  $\phi_1(r)$  el potencial verdadero que siente los electrones menos el potencial coulombiano debido a los núcleos, es decir:

$$\phi_1(r) = \left\{ (Z_1 + Z_2) / r \right\} [\chi(r/a)] \quad (\text{IV.1.3})$$

donde  $a$  es el radio de apantallamiento.

El primer término en la ecuación es el potencial verdadero, que es el mismo potencial coulombiano debido a  $(Z_1 + Z_2)$  multiplicado por el factor de apantallamiento  $\chi(r/a)$ .

La aproximación anterior fue hecha por Firsov<sup>(12)</sup>, quién dió una expresión para la energía total electrónica como:

$$E_{el}(r) \approx -1.8(4\pi^2 m e^4 / h^2) \left\{ (Z_1 + Z_2)^{2/3} - Z_1^{2/3} - Z_2^{2/3} \right\}$$

(Aquí no se usó,  $m=e=\hbar=1$ , para dar la expresión de Firsov como él la dió), utilizando la función de apantallamiento de Thomas-Fermi.

Otro método para encontrar el potencial de interacción entre los iones en el metal es el de pseudopotenciales.

En esta teoría de pseudopotenciales se reemplaza el potencial del carozo por un potencial efectivo dentro del cuál se mueven los electrones de valencia.

Los estados electrónicos son divididos en estados "ligados" (electrones pertenecientes al ión) y de conducción y se hace la suposición de que los primeros son los mismos que para el átomo libre.

Una condición que se le pide al potencial del carozo es que sea débil.

La ecuación de Schrodinger con el pseudopotencial es:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi + W\psi = E\psi \quad (\text{IV.1.5})$$

donde  $W$  y  $\psi$  son el pseudopotencial y la pseudofunción de onda respectivamente.

La ecuación IV.1.5 es formalmente la misma que la ecuación de Schrodinger para un gas de electrones libres con un potencial perturbativo  $W$ .

Para llegar así a una ecuación de la forma IV.1.5, se debe asumir que los iones adyacentes no se traslapan así no hay interacción directa entre los iones, excepto su interacción coulombiana.

Nosotros ahora obtendremos la ecuación IV.1.5 a

partir de la ecuación de Schrodinger

$$H \psi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (\text{IV.1.6})$$

usando la aproximación de expresar la función de ondas,  $\psi_i$ , como un conjunto de ondas planas. Herring<sup>(11)</sup> propuso usar una expansión en ondas planas las cuales habian sido ortogonalizadas con respecto a los estados "ligados". Esta representación es llamada OPW, ondas planas ortogonalizadas.

Una OPW de número de onda  $k$  puede ser escrita como:

$$\text{OPW}_k = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) \int \psi_{\alpha}^*(\vec{r}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} d\tau' \quad (\text{IV.1.7})$$

con  $\psi_{\alpha}$  los estados ligados, la suma es sobre estos estados.

Normalizando las ondas planas con respecto al volumen del metal,  $\Omega$ , y usando

$$|\vec{k}\rangle \equiv \Omega^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$|\alpha\rangle \equiv \psi_{\alpha}(\vec{r})$$

obtenemos

$$\text{OPW}_k = |\vec{k}\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle\alpha|\vec{k}\rangle \quad (\text{IV.1.8})$$

con

$$\langle\alpha|\vec{k}\rangle = \Omega^{-1/2} \int \psi_{\alpha}^*(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\tau$$

Usando el operador de proyección

$$P = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|$$

la ecuación IV.1.8 se reescribe así

$$O P W_k = (1-P) |k\rangle$$

así la función de onda de los estados de conducción se escribe

$$\psi_k = \sum_q a_q(k) (1-P) |k+q\rangle \quad (\text{IV.1.9})$$

con  $a_q(k)$  los factores de la expansión para la función de onda con número de onda  $\bar{k}$ . Al sustituir la igualdad IV.1.9 en la ecuación de Schrodinger, IV.1.6 obtenemos

$$\sum_q a_q(k) H(1-P) |k+q\rangle = E_k \sum_q a_q(k) (1-P) |k+q\rangle \quad (\text{IV.1.10})$$

Phillips y Kleinman<sup>(15)</sup> reescribieron la ecuación IV.1.10 como:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_k + W \psi_k = E_k \psi_k$$

que es la ecuación IV.1.5 con

$$W = V(\bar{r}) + (E_k - H)P$$

y

$$\psi_k = \sum_q a_q(\bar{k}) |\bar{k}+q\rangle$$

Esta  $\psi_k$  está relacionada con la verdadera función de onda por:

$$\psi_k = (1 - P) \varphi_k$$

Normalmente el pseudopotencial,  $W$ , es no-local pero con frecuencia se puede aproximar por algún potencial local.

Dagens, Rasolt y Taylor<sup>(14)</sup>, calcularon el potencial interiónico usando respuesta lineal para el pseudopotencial de la forma:

$$W = \sum_k \left\{ A_k \Theta(R_k - r) - \frac{ze^2}{r} \Theta(r - R_k) \right\} \hat{P}_k \quad (\text{IV.1.11})$$

Donde  $\Theta(x)$  es la función escalón,  $\hat{P}_k$  es el operador de proyección de momento angular,  $R_k$  las posiciones de los iones y  $A_k$  parámetros del modelo a ajustar.

Aunque aquí se dió la expresión IV.1.11, este no es único, (Austin<sup>(15)</sup> demostró que existe un conjunto infinito de pseudopotenciales que nos dan el mismo resultado para una propiedad dada) sin embargo la convergencia no es la misma para todos. Para que el potencial tenga convergencia rápida se toman los parámetros que ajusten mejor alguna propiedad experimental.

Casi siempre, hasta ahora, el potencial resultante tiene que ser ajustado de nuevo para calcular alguna propiedad diferente.

En el caso de la aproximación usada por Firsov la selección de función de apantallamiento es importante.

pues el potencial interiónico para regiones cercanas al origen es muy sensible a ella, por tanto el haber seleccionado la función de apantallamiento  $\chi(r/a)$  acarreará problemas pues tal teoría no toma en cuenta el término de intercambio.

#### IV.2. MODELO UTILIZADO

Para el cálculo de propiedades metálicas, hemos visto en sección anterior un gas de electrones libres en el que se utilizan "pseudo-cantidades", una nueva proposición es hecha aquí. El modelo utilizado en el presente trabajo es una extensión de uno utilizado con éxito en hidrógeno metálico<sup>(10)</sup>, que describimos a continuación.

Si tenemos un gas de electrones interactuantes el cual es neutralizado por un fondo de carga positiva su Hamiltoniano puede darse en función de  $r_s$  es decir:

$$H = H(n) = H(r_s) \quad (\text{IV.2.1})$$

con

$$\frac{1}{r_s} = \left( \frac{4}{3} \pi n \right)^{1/3} \quad (\text{IV.2.2})$$

Donde  $r_s$  es el radio de una esfera que en promedio,

contiene a un electrón y  $n$  es la densidad electrónica promedio.

Si a este sistema se le agregan dos cargas positivas  $Z$  junto con  $2Z$  electrones, con una de las cargas positivas en el origen y otra a una distancia  $R$  de ella, entonces el Hamiltoniano se ve modificado de tal manera que será la suma de  $H$  y  $H'$  con:

$$H' = \int d^3\vec{r} \psi^\dagger(\vec{r}) \left[ -\frac{Z}{|\vec{r}|} - \frac{Z}{|\vec{r}-\vec{R}|} \right] \psi(\vec{r}) \quad (\text{IV.2.3})$$

con  $\psi^\dagger$  y  $\psi$  los operadores de campo (los espines se suponen ya incluidos).

Como resultado del nuevo término del Hamiltoniano hay un cambio en la energía del estado base, para calcular esta diferencia el Hamiltoniano total es escrito como

$$H_T = H_0 + \lambda H' \quad (\text{IV.2.4})$$

donde  $\lambda$  es un parámetro de acoplamiento que va de cero a uno, cuando  $\lambda$  vale cero el Hamiltoniano es el del sistema sin impureza, cuando  $\lambda$  vale uno, tenemos el problema inicial, una vez escrito el Hamiltoniano como IV.2.4 se puede aplicar el teorema de Hellmann-Feynmann<sup>(4)</sup> (ver apéndice) para obtener el cambio de energía electrónica del estado base del gas de electrones. La función de onda del sistema de muchos cuerpos, será formalmente una función de  $\lambda$ .

El cambio de energía electrónica del estado base se puede así escribir como:

$$\Delta E_{e1} = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \psi(\lambda) | \lambda H' | \psi(\lambda) \rangle \quad (\text{IV.2.5})$$

Donde  $\psi(\lambda)$  es el vector de estado para el estado base para un Hamiltoniano

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda H'$$

es decir:

$$H(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E_{e1}(0, \lambda) |\psi(\lambda)\rangle \quad (\text{IV.2.6})$$

Este Hamiltoniano nos da el mismo sistema que  $H = H + H'$  sólo que la carga externa será ahora  $\lambda z$ .

Usando la expresión de  $H'$  en la ecuación IV.2.4, el cambio en energía electrónica estará dado por:

$$\Delta E_{e1} = -z \int_0^1 d\lambda \int d^3\vec{r} \rho_2(\vec{r}) \left[ \frac{1}{|\vec{r}|} + \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \right] d^3\vec{r} \quad (\text{IV.2.7})$$

Con  $\rho_2(r)$  la densidad de carga electrónica para el estado  $|\psi(\lambda)\rangle$  dada por la expresión:

$$\rho_2(\vec{r}) = \langle \psi(\lambda) | \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) | \psi(\lambda) \rangle \quad (\text{IV.2.8})$$

Si se incluye la interacción directa entre las cargas externas, el cambio total de energía es:

$$\Delta E_T = \frac{z^2}{R} - z \int_0^1 d\lambda \int d^3\vec{r} \rho_2(\vec{r}) \left[ \frac{1}{|\vec{r}|} + \frac{1}{|\vec{r}-\vec{R}|} \right] \quad (\text{IV.2.9})$$

La parte que depende de la estructura, esto es, de la separación entre los iones nos da un potencial  $V(\vec{R})$ <sup>(10)</sup> que es el de interés en nuestro trabajo.

El siguiente paso es calcular la densidad electrónica  $\rho_2(r)$  para cada valor de  $\lambda$ . Este problema no posee

simetría esférica, lo cual complica las cosas. Por tanto tomaremos la aproximación de que  $f_{\lambda}(r)$  pueda ser expresada como la superposición de dos distribuciones de carga esféricas e independientes,  $\Delta n_{\lambda}(r)$ , cada una centrada en cada ión, esto es, una centrada en el origen y la otra en  $\bar{R}$ , tomando en cuenta la densidad uniforme de los electrones,  $n = N_v/V$ , con  $N_v$  el total de electrones de valencia, es decir:

$$\rho_{\lambda}(\bar{r}) \approx \Delta n_{\lambda}(\bar{r}) + \Delta n_{\lambda}(\bar{r} - \bar{R}) + n_0 \quad (\text{IV.2.10})$$

$\Delta n_{\lambda}(r)$  se calcula para un gas de electrones con una carga  $\lambda Z$  en el origen.

Sustituyendo IV.2.9 en IV.2.8 y tomando solo la parte que depende de la estructura, es decir, de  $R$ , dándonos cuenta que  $1/|\bar{r} - \bar{r}'|$  es la función generadora de los polinomios de Legendre, usando además el hecho que  $1 = P_0(0)$  y las propiedades de ortogonalidad de los polinomios de Legendre el potencial  $V(\bar{R})$  resulta:

$$V(\bar{R}) = \frac{Z^2}{R} - 2Z \int_0^1 d\lambda \left[ \frac{1}{R} \int_0^R 4\pi r^2 \Delta n_{\lambda}(r) dr + \int_R^{\infty} 4\pi r \Delta n_{\lambda}(r) dr \right] \quad (\text{IV.2.11})$$

La densidad para cada  $\lambda$ ,  $\Delta n_{\lambda}$ , de la expresión IV.2.10 es calculada usando el formalismo de la densidad funcional de H.K.S. (sec. III.4).

La densidad  $\Delta n_{\lambda}$  puede ser escrita en términos de la soluciones autoconsistentes  $\psi_{\lambda}^i(r)$ , para cada  $\lambda$ , dadas por la ecuación III.4.17 sec. III.4, es decir:

$$\Delta n_{\lambda}(\bar{r}) = \sum_{\epsilon_i < \epsilon_F} |\psi_{\lambda}^i(\bar{r})|^2 - n_0$$

el potencial efectivo  $V_{ef}$  para la ecuación III.4.17 queda dado para cada  $\lambda$ , por:

$$V_{ef}(\bar{r}) = -\frac{\lambda z}{r} + \int \frac{\Delta n_{\lambda}(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d^3\bar{r}' + V_{xc}(\bar{r})$$

con  $V_{xc}(r)$  la contribución de intercambio y correlación.

#### IV.3. CAMBIOS CON LA PRESION

El potencial interiónico influye en gran forma en las propiedades físicas de los metales, así que es de esperar cambios en estas propiedades si hay cambios en el potencial.

En algunos metales se presenta una temperatura de transición superconductor,  $T_c$ , sólo cuando tal material es sometido a presión. El tener un modelo que prediga el comportamiento de los metales al variar la presión sería útil en este caso.

El método expuesto en la sección III.4 ha sido desarrollado a partir de primeros principios, no se han utilizado resultados de ningún experimento para ajustar los potenciales.

El siguiente paso es introducir los cambios en la presión sobre la muestra. La manera de introducir estos cambios es a través de la densidad electrónica, más bien, a través de  $r_s$ , el radio que definimos en la sección IV.2 como:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$$

con

$$n = N/V$$

Así, si  $r_s$  disminuye la densidad  $n$  es mayor, es decir, si el radio de la esfera que en promedio contiene un electrón de conducción es reducido al aplicarle cierta presión, habrá mayor cantidad de electrones por unidad de volumen.

En el presente trabajo la variación de  $r_s$  que se hizo fué:

$$r_s = r_s(1 - N \times 0.05)$$

con

$$N = 0, 1, 2, 3, 4, 5.$$

El valor de  $r_s$  que corresponde al Litio a presión atmosférica es  $r_s = 3.236$  u.a.

De esta manera, utilizando como Hamiltoniano total

$$H_T = H(r_s, \omega) + \lambda H'$$

en lugar de  $H_r$  de la ecuación IV.2.4 obtuvimos los resultados que se muestran en las figuras IV.8 a IV.13.

#### RESULTADOS

Los resultados obtenidos van muy de acuerdo con el sentir físico, así la densidad para  $\lambda = 1$  con  $Z=3$ , va aumentando en amplitud al incrementar la presión, como lo vemos en las figuras IV.1 a IV.6 (Aquí solo hemos graficado las densidades para  $\lambda = 1$  para todos los valores de la presión, en realidad obtuvimos la densidad para valores de  $\lambda$  desde 0 a 1 con incrementos de 0.25 para todas las presiones, pero el valor de  $\lambda = 1$  es representativo de lo que sucede para todos los demás valores de  $\lambda$ ).

La amplitud y la fase de la expresión asintótica para la densidad, ec. III.2.23 (oscilaciones de Friedel), se muestran a continuación para diferentes valores, del parámetro  $rs$ .

$r_s$	Amplitud	fase ( $l=1$ )
$r_{s_0}$	0.786252	0.779824
$r_{s_1}$	0.839781	0.682157
$r_{s_2}$	0.8692	0.684254
$r_{s_3}$	0.87627	0.629883
$r_{s_4}$	0.910761	0.583058
$r_{s_5}$	0.93536	0.543195

TABLA 1 Valores de la amplitud y fase para la expresión asintótica de la densidad electrónica para diferentes presiones.

El aumento en esta amplitud puede entenderse fácilmente ya que estamos metiendo más electrones en un mismo volumen y las interacciones entre ellos se ven aumentadas.

Se ha graficado  $4\pi r^2 \Delta n(r)$  contra  $r$  en lugar de  $\Delta n(r)$  contra  $r$ , para apreciar más los detalles del comportamiento de la densidad.

La figura IV.7 nos muestra una comparación entre la densidad para  $r_{s_0}$ , es decir sin aumento en la densidad y la densidad para  $r_{s_5}$ , que corresponde a la máxima densidad que consideramos, en esta gráfica se observa claramente el defasamiento entre ellas, más pronunciado a medida que  $r$  crece y la diferencia de amplitud, es mayor para  $r_{s_5}$ .

Los potenciales interiónicos obtenidos (figuras IV.9 a IV.14) muestran un cambio con la presión, se ven apre-

ciablemente más "agudos" en el primer mínimo mientras mayor es la presión, físicamente es lo que se puede esperar, ya que si tenemos un ión restringido a moverse dentro del pozo de potencial, lo podemos considerar como una partícula confinada en una caja y sujeta con resortes, al reducir de tamaño la caja, es decir, al aplicar la presión, la frecuencia con la cual oscilara el ión debe ser mayor y de la relación  $\omega = \sqrt{k/m}$ , donde  $\omega$  es la frecuencia con que vibra el ión,  $k$  la constante del resorte y  $m$  su masa, la constante de fuerza del resorte es proporcional a la segunda derivada del potencial, esta derivada debe ser más grande al aumentar la presión y por eso resulta una forma más aguda para el potencial.

La tabla 2 muestra los valores de las segundas derivadas en el primer mínimo, que como se observa aumentan con el incremento de presión.

$r_s$	Valor de la segunda derivada en el primer mínimo de potencial. $\frac{d^2V}{dx^2}$ (u.a.)
$r_{s_0}$	0.011
$r_{s_1}$	0.012
$r_{s_2}$	0.017
$r_{s_3}$	0.019
$r_{s_4}$	0.026
$r_{s_5}$	0.028

TABLA 2 Valores de la segunda derivada para el primer mínimo del potencial interiónico del Litio a diferentes presiones.

La figura IV.15 tiene una comparación de los poten  
ciales correspondientes a  $rs_0$  y a  $rs_1$ , la figura IV.16  
compara el potencial sin aumento en la presión,  $rs_0$ ,  
con dos potenciales interiónicos de Litio tomados de la  
literatura, debidos a Syru-Gaspari<sup>(16)</sup> (1967) y Torrens<sup>(12)</sup> (1972).  
Nuestro potencial resulta diferente en todas las oscila  
ciones.

$4\pi r^2 \Delta n$  (u.a.)

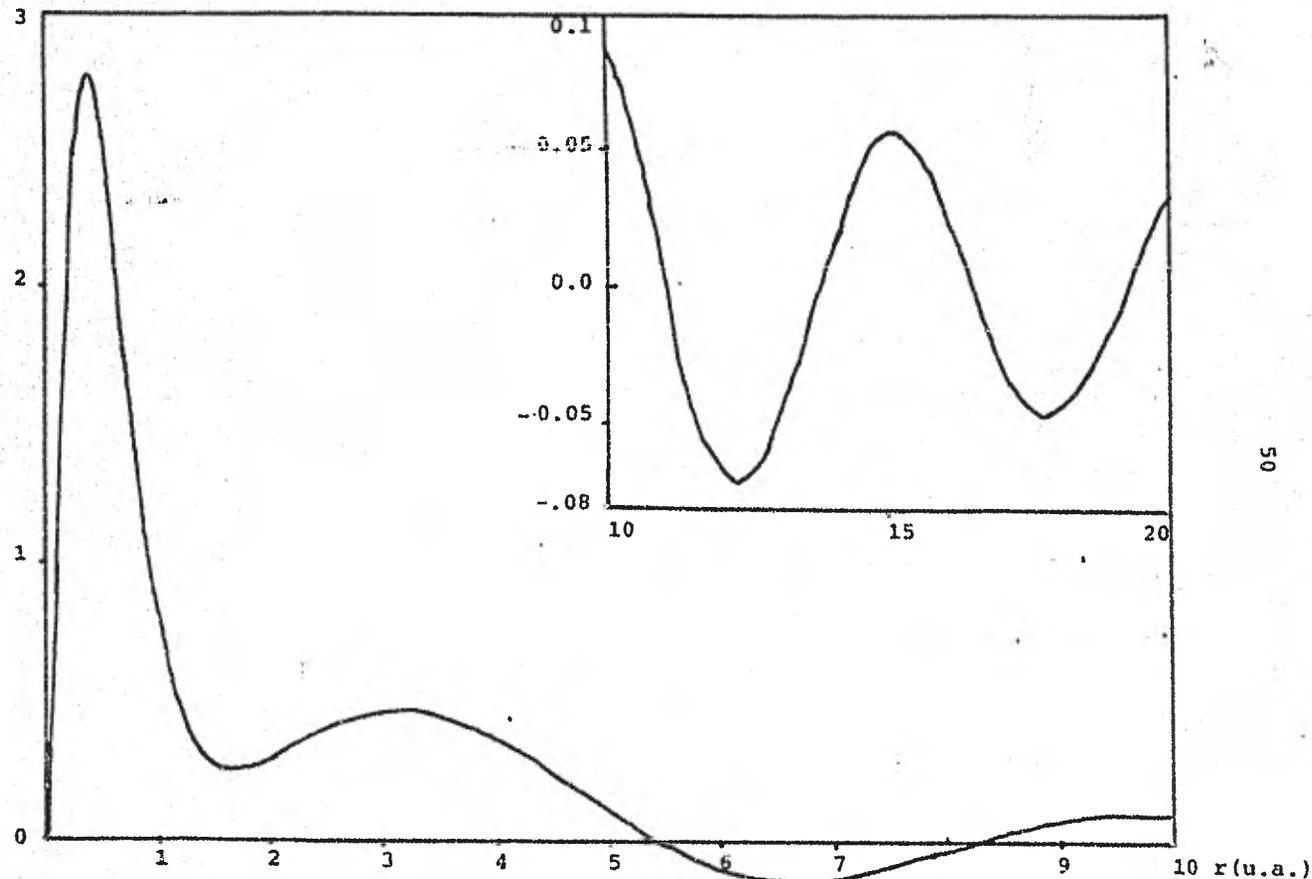


FIGURA IV.1  $4\pi r^2$  por la densidad electrónica para  $r_{s_0} = 3.236$  con  $\lambda = 1$ , para Li

$4\pi r^2 \Delta n$  (u.a.)

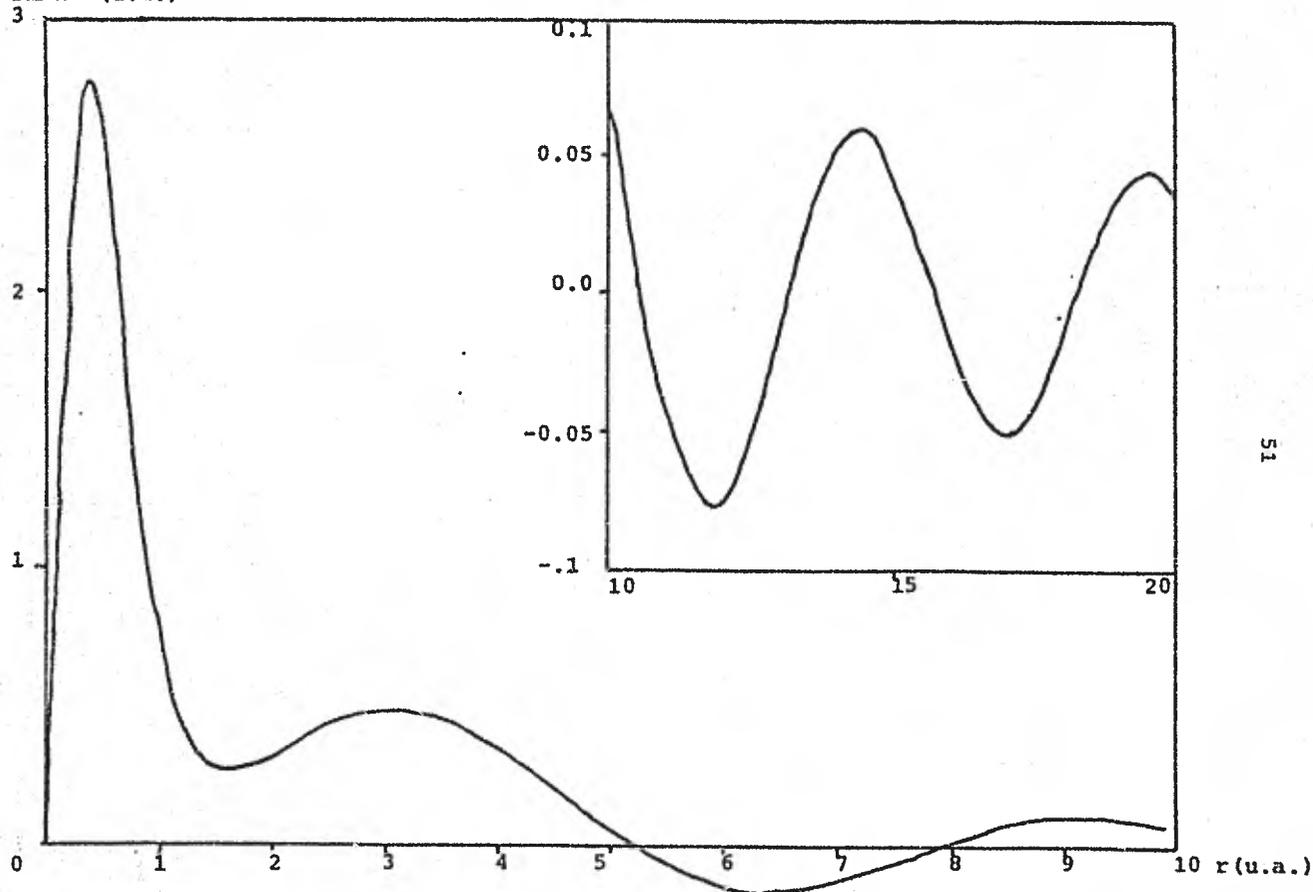


FIGURA IV.2  $4\pi r^2$  por la densidad electrónica para  $r_s = 3.0742$  con  $\lambda = 1$ , para Li

$4\pi r^2 \Delta n$  (u.a.)

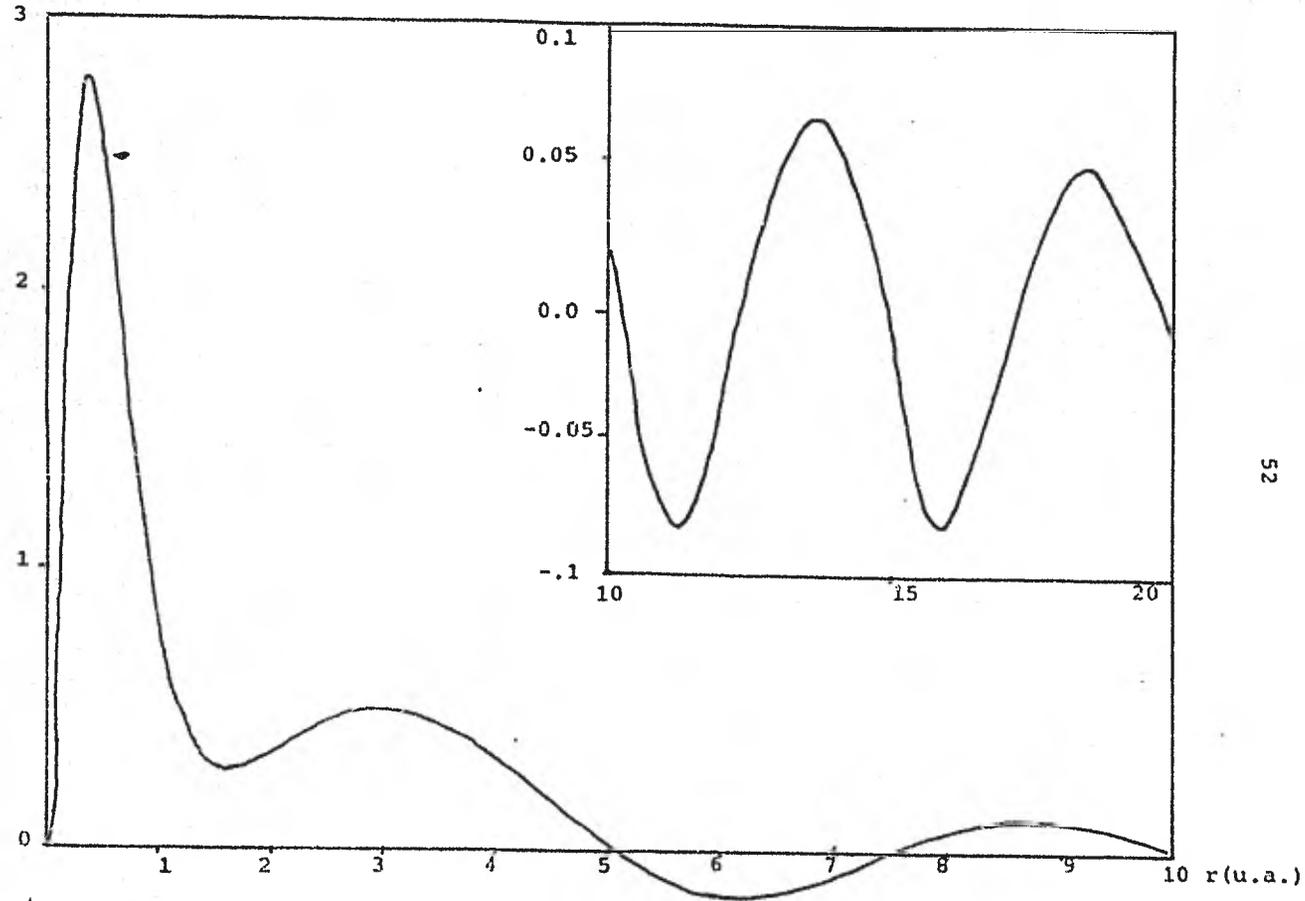


FIGURA IV.3  $4\pi r^2$  por la densidad electrónica para  $r_{B\lambda} = 2.9124$  con  $\lambda = 1$ , para Li

$4\pi r^2 \Delta n$  (u.a.)

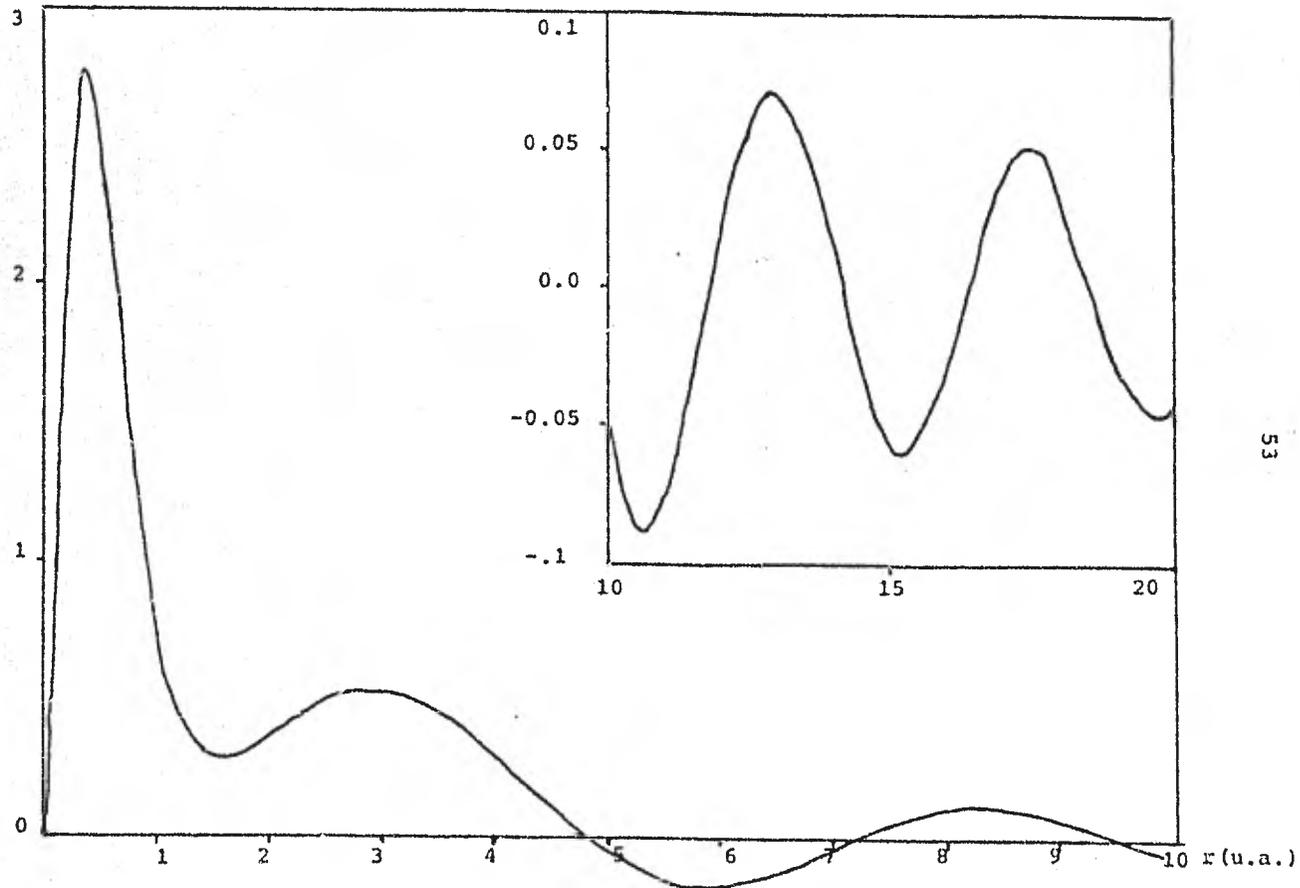


FIGURA IV.4  $4\pi r^2$  por la densidad electrónica para  $rs_2=2.7506$  con  $\lambda=1$ , para Li

$4\pi r^2 \Delta n$  (u.a.)

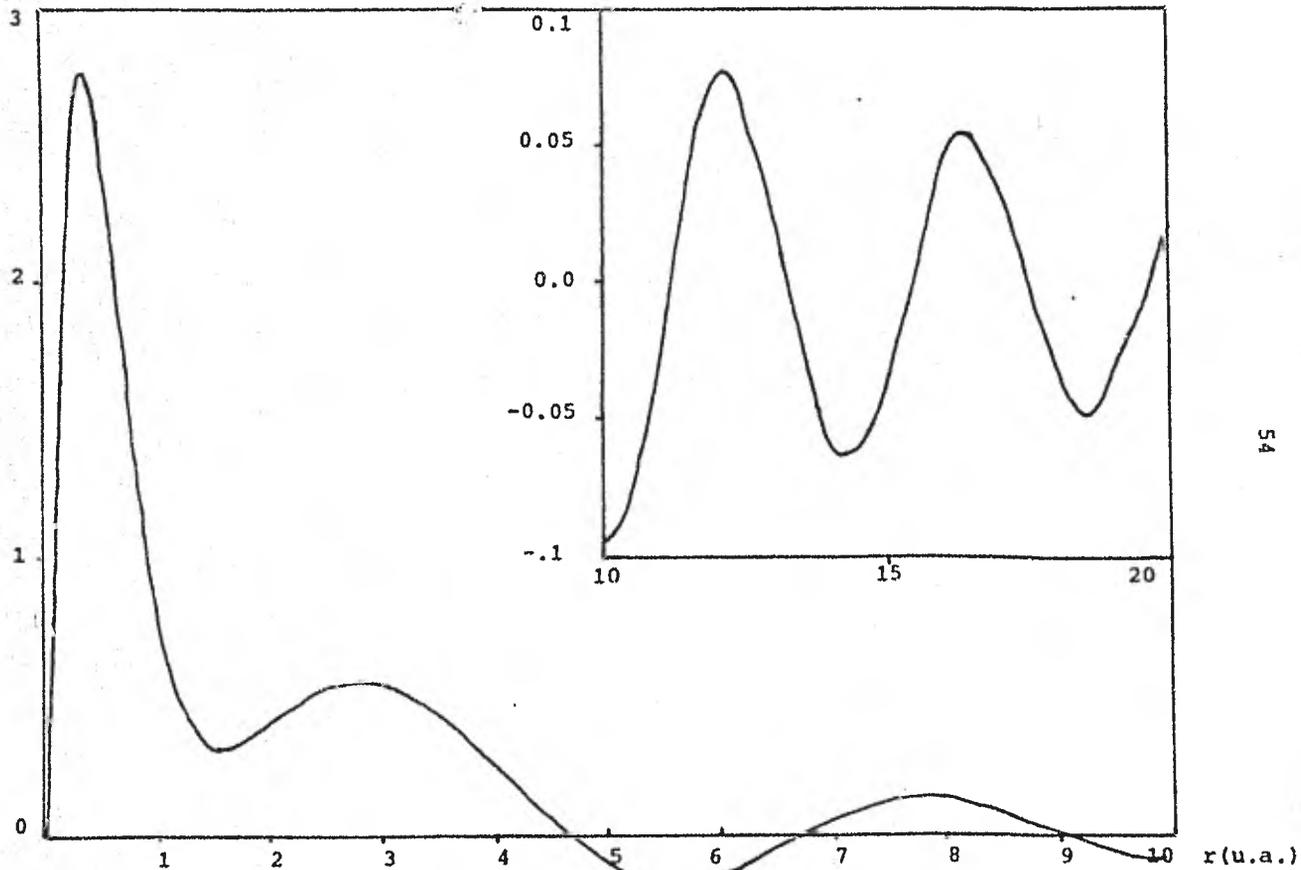


FIGURA IV.5  $4\pi r^2$  por la densidad electrónica para  $r_{s_0} = 2.5888$  con  $\lambda = 1$ , para Li

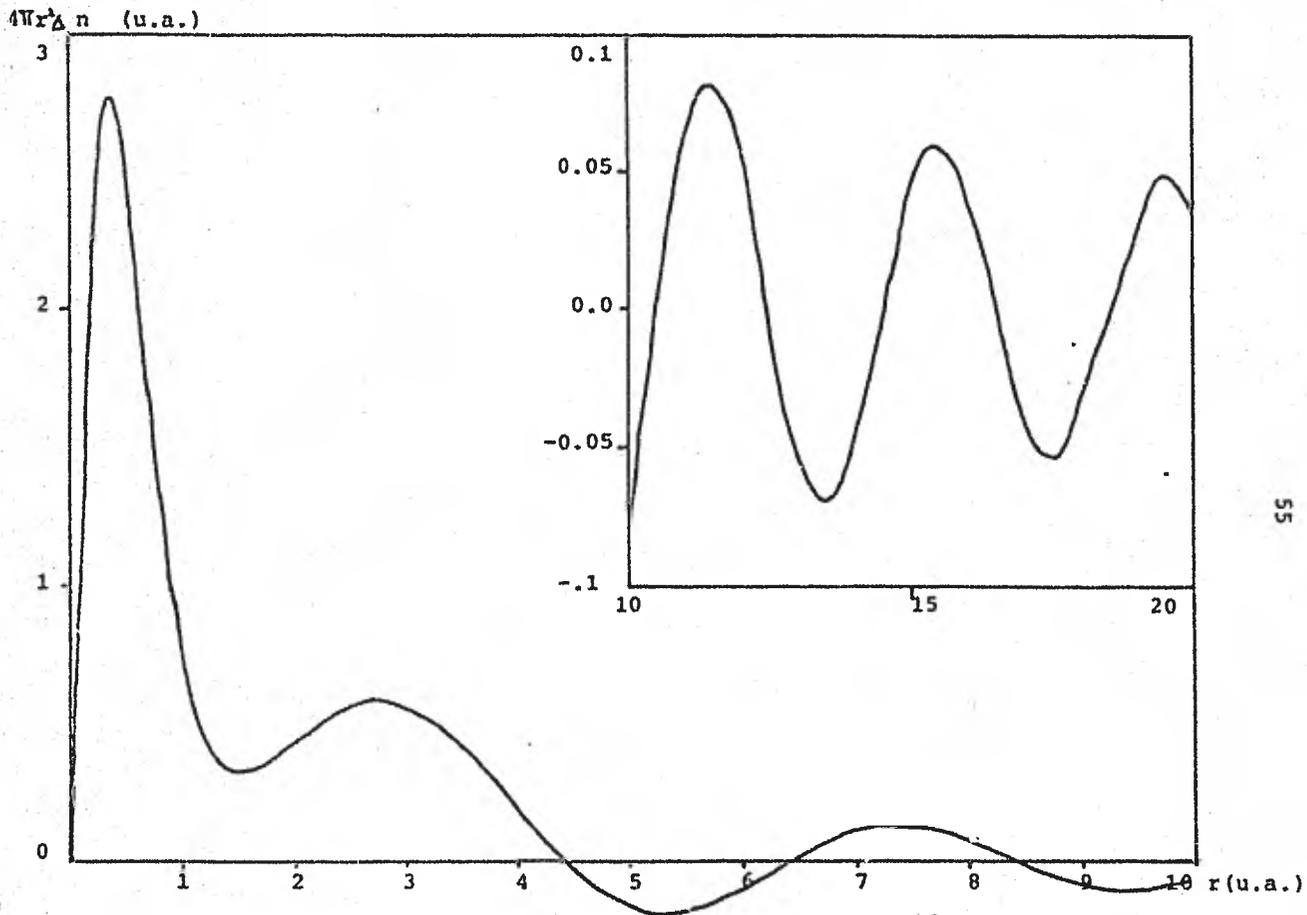


FIGURA IV.6  $4\pi r^2$  por la densidad electrónica para  $rs_5=2.427$  con  $l=1$ , para Li

$4\pi r^2 \Delta n$  (u.a.)

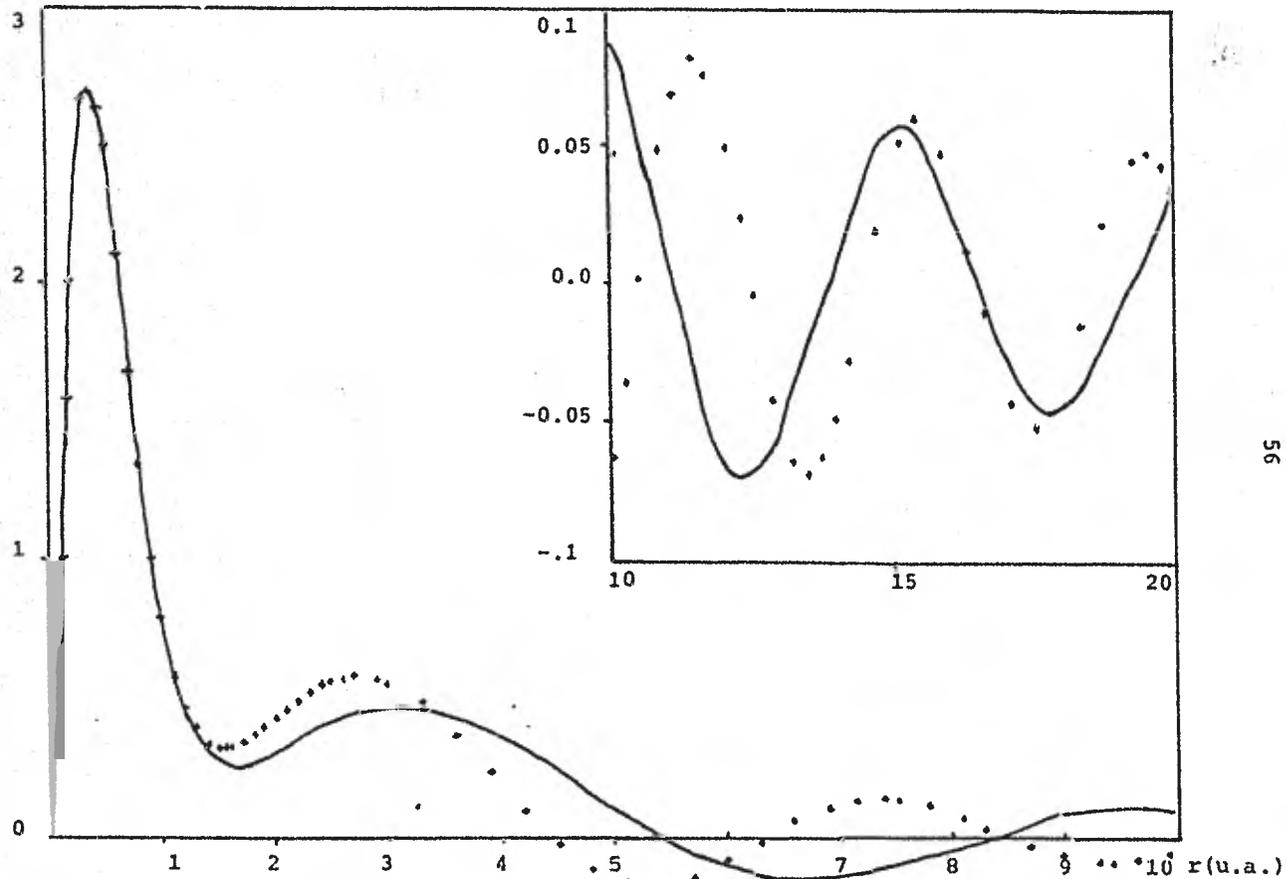


FIGURA IV.7  $4\pi r^2$  por la densidad electrónica para  $rs_0$  (—) y  $rs_3$  (•••) con  $\lambda=1$ , para Li

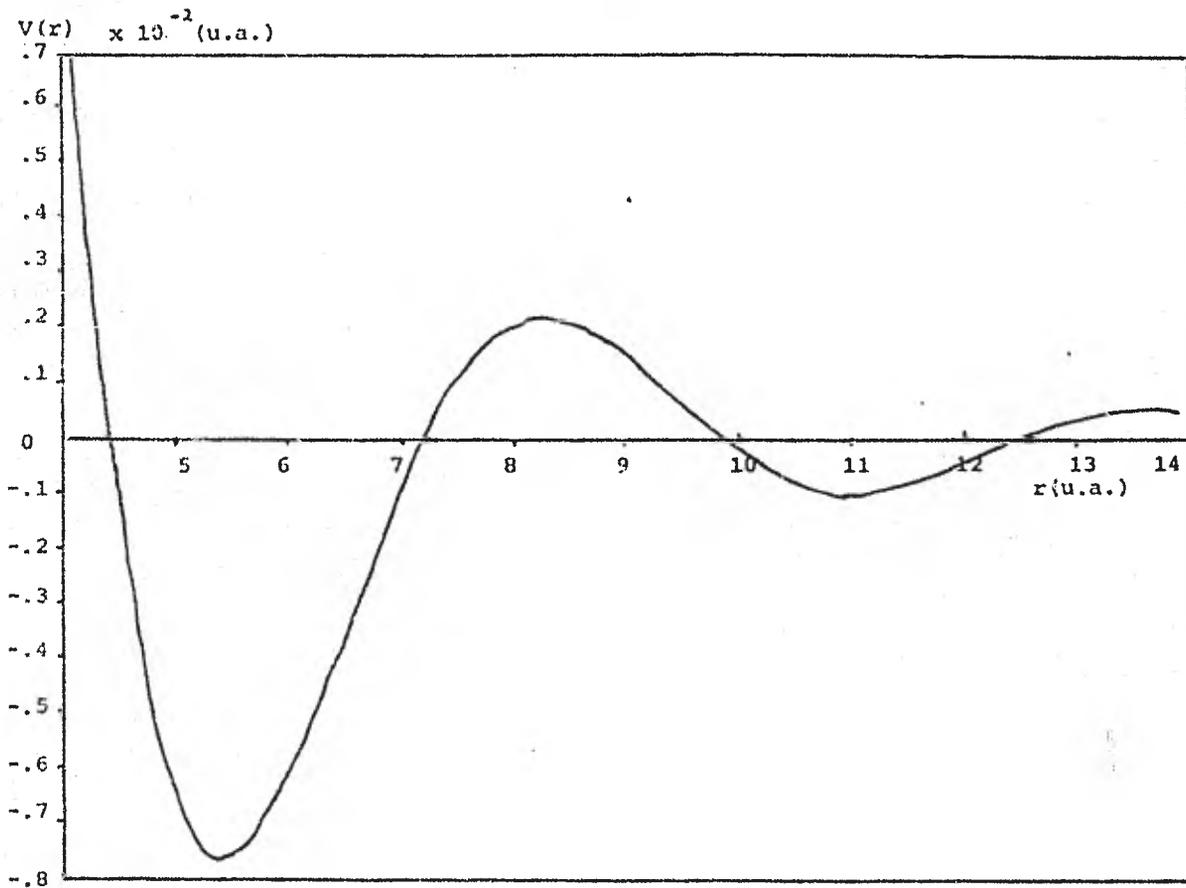


FIGURA IV.8 Potencial interiónico del Li para  $r_s = 3.236$

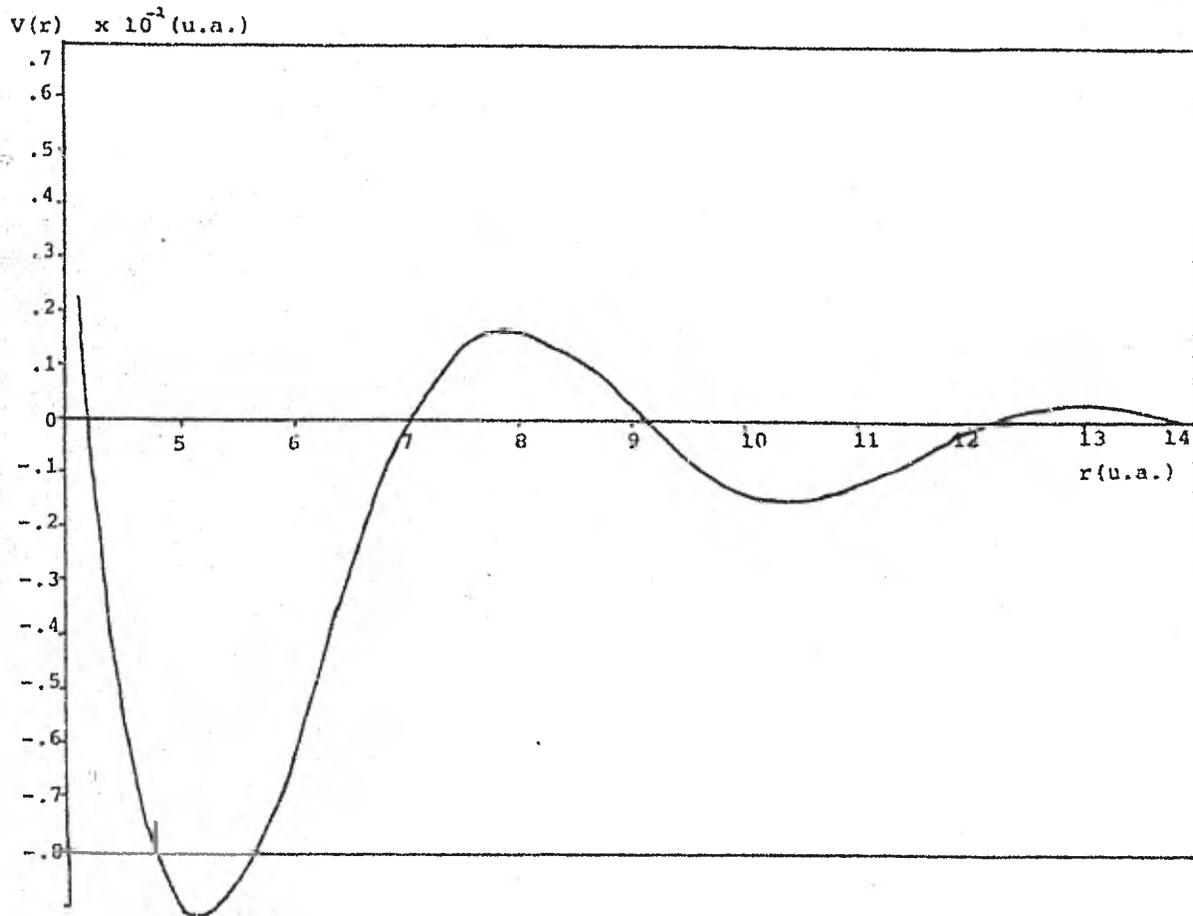


FIGURA IV.9 Potencial interiónico de Li para  $r_s = 3.0742$

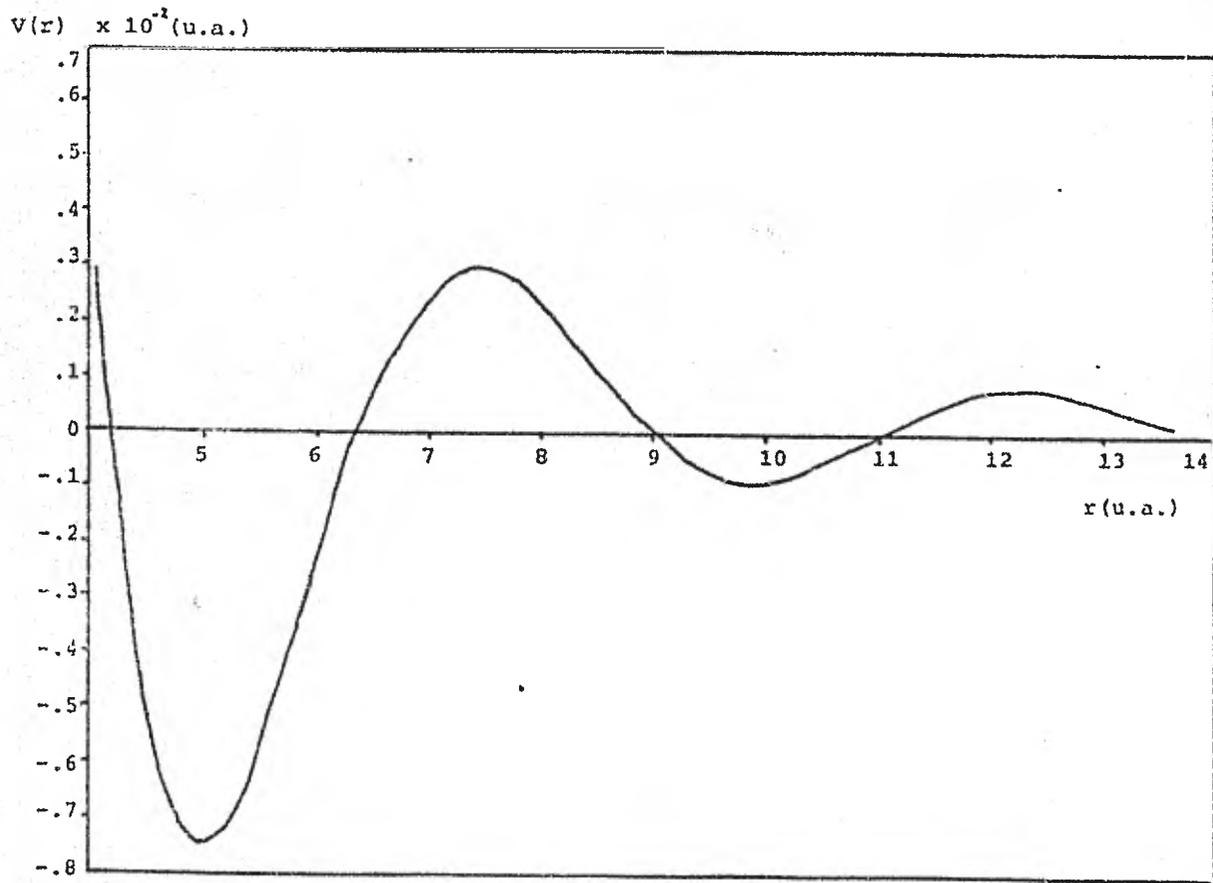


FIGURA IV.10 Potencial interiónico del Li para  $rs_a=2.9124$

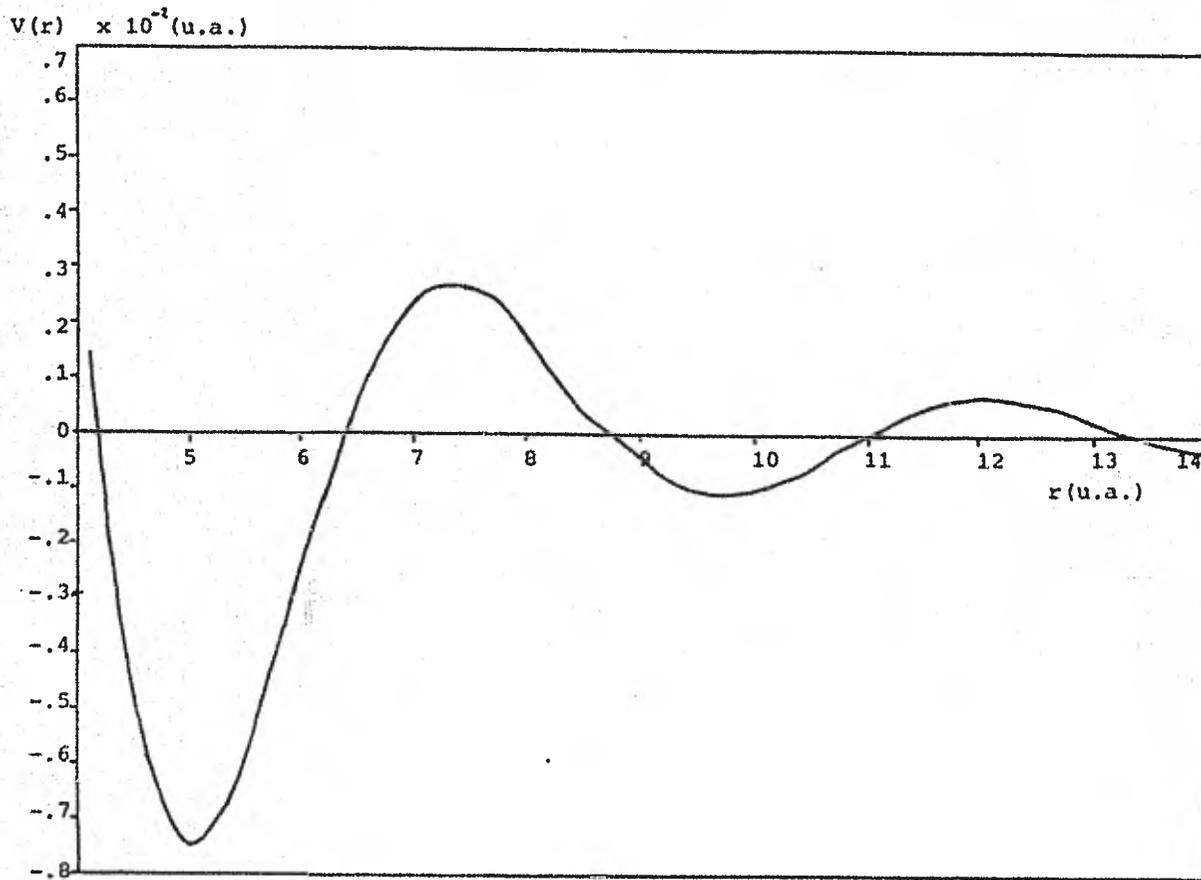


FIGURA IV. 11 Potencial interiónico de Li para  $rs_3=2.7506$

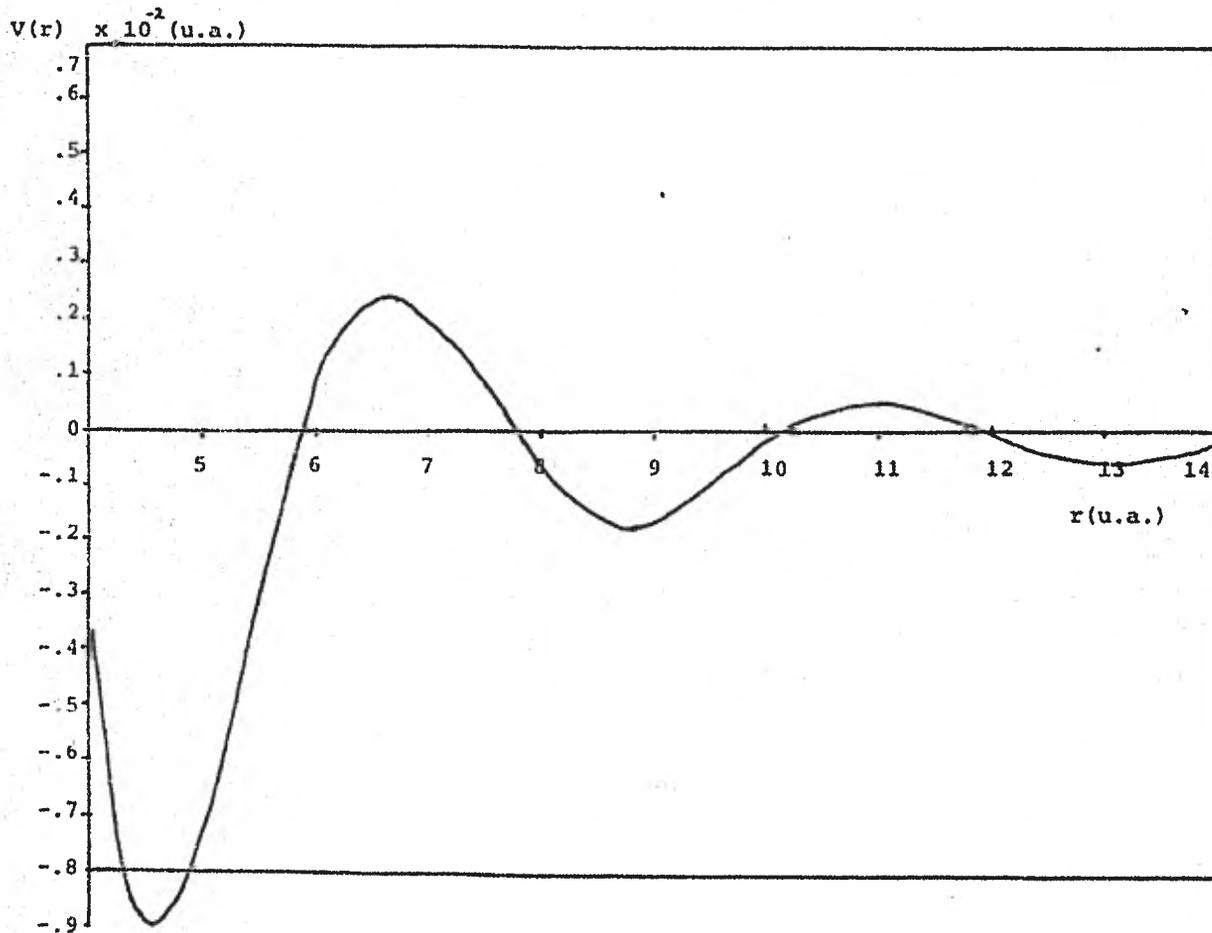


FIGURA IV.12 Potencial interi6nico de Li para  $rs_0=2.5888$

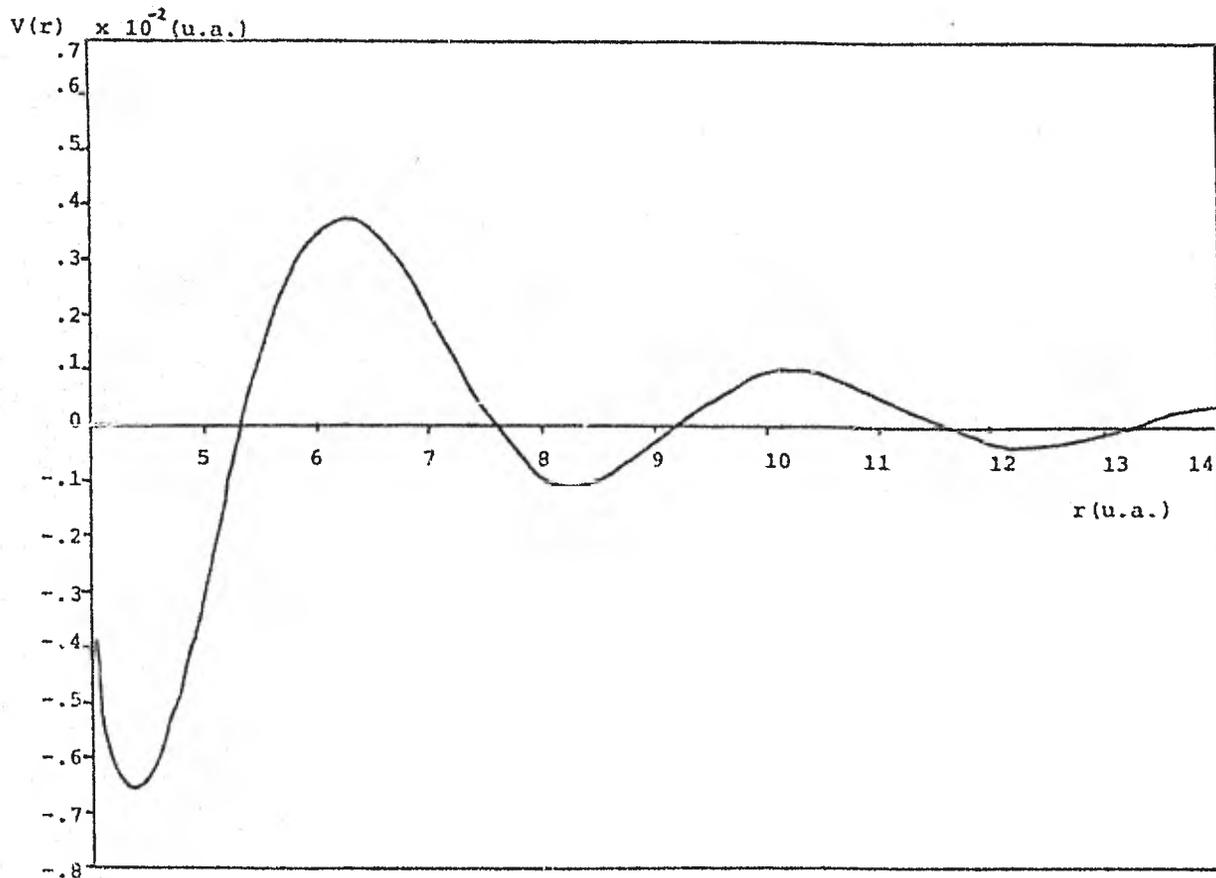


FIGURA IV.13 Potencial interiónico de Li para  $r_{s_s} = 2.427$

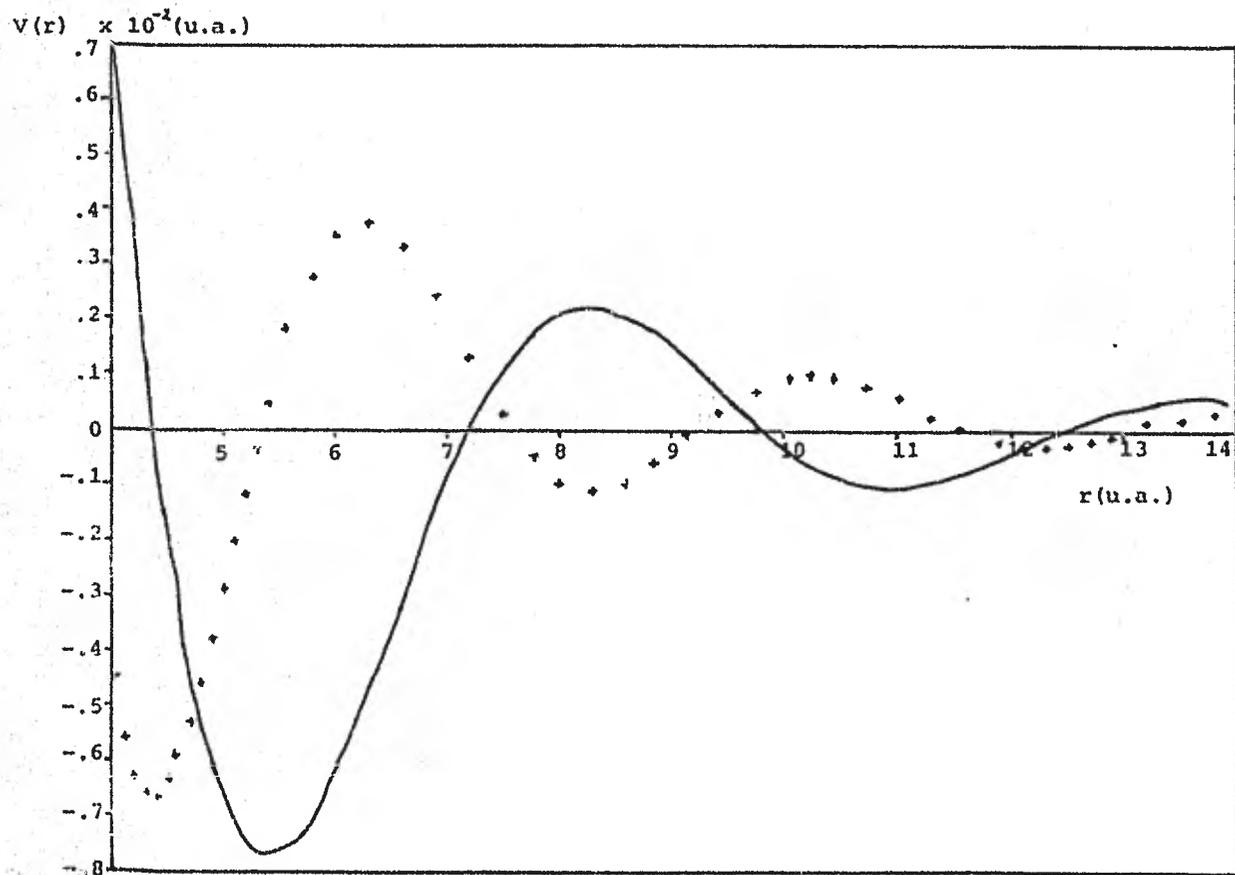


FIGURA IV. 14 Potencial Interiónico del Li para  $rs_0$  (—) y  $rs_+$  (+)

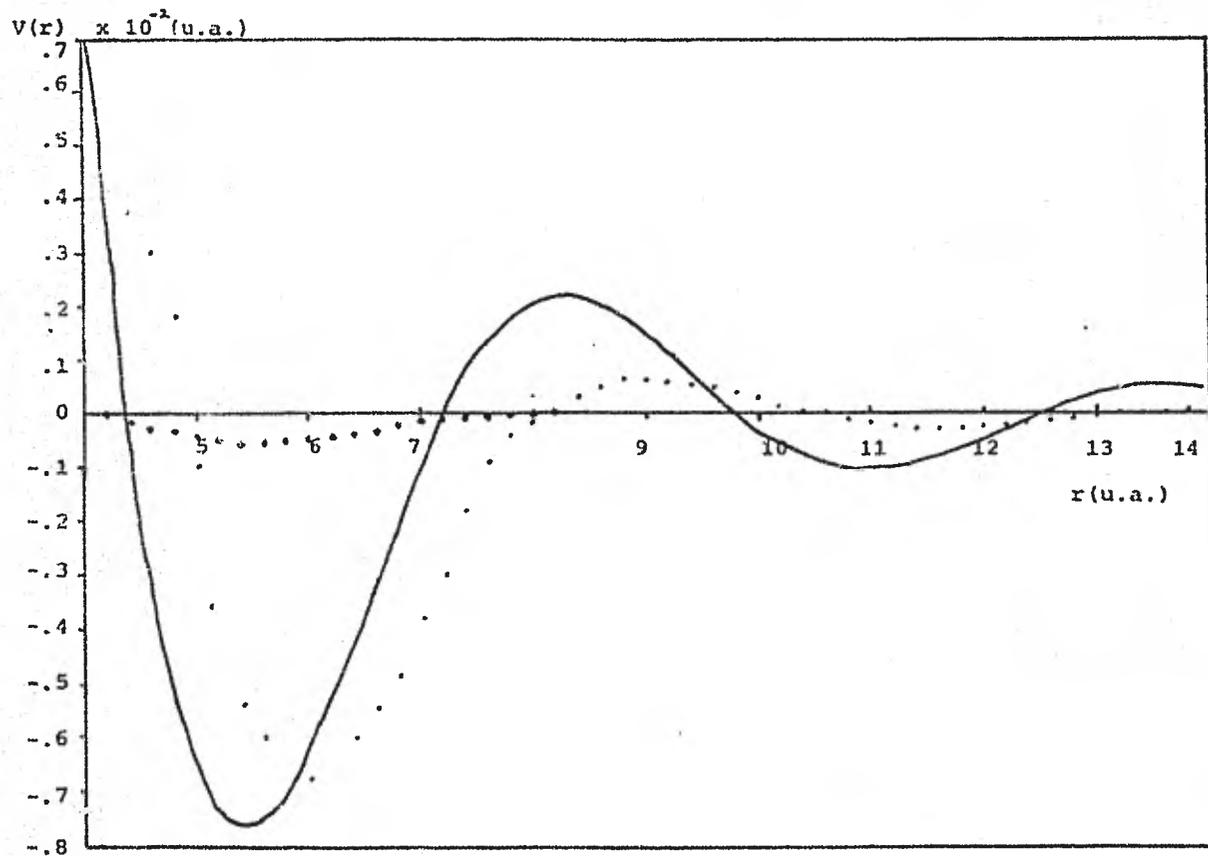


FIGURA IV.15 Potenciales interiónicos para el Li con  $r_s = 3.236$  debidos a Syru-Gaspari<sup>(14)</sup> (.....), Torrens<sup>(12)</sup> (++++), y el presente trabajo (—)

## V. CONCLUSIONES

La extensión del método usado por Magaña, Whitmore y Carbotte<sup>(10)</sup> aplicado al Litio ha sido satisfactoria, esto sugiere un paso más allá, como podría ser, el de calcular espectros fonónicos a partir de estos potenciales y también el de extender el método a metales más pesados, en los que podría haber problemas al considerar la redistribución de carga cuando se introducen dos impurezas en el metal para el cálculo del potencial.

En general la contribución de los términos de intercambio y correlación son importantes a la hora de calcular la densidad, y que aumenta su importancia al someter al metal a presión, esto se traduce en un aumento en la amplitud de las oscilaciones en la densidad.

Aunque no hacemos comparaciones con resultados experimentales resulta importante haber obtenido, de primeros principios, resultados físicamente aceptables.

El tener el potencial interiónico da luz verde para otros trabajos relacionados con este, existe el proyecto de obtener los espectros fonónicos del metal usando este potencial, todo el desarrollo pretende ser de primeros principios.

El cálculo de estos espectros fonónicos también pretende hacerse variando la presión.

## VI. APENDICE

## EL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMANN.

Si en un sistema, de Hamiltoniano  $H_0$ , es introducida una perturbación que lleva asociada un Hamiltoniano  $H_1$ , el Hamiltoniano del sistema perturbado es:

$$H_T = H_0 + H_1 \quad (\text{A.1})$$

Si escribimos este Hamiltoniano con una variable de acoplamiento  $\lambda$ , entonces, A.1 toma la forma:

$$H_T(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$$

donde  $0 \leq \lambda \leq 1$   
entonces

$$H_T(1) = H_T \quad \text{y} \quad H_T(0) = H_0$$

es decir, podemos reproducir el Hamiltoniano perturbado A.1 y el Hamiltoniano sin perturbar.

Ahora intentaremos resolver la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo para un valor arbitrario de  $\lambda$ :

$$H_T(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle \quad (\text{A.2})$$

donde  $\psi(\lambda)$  es la función de onda de muchos cuerpos que ya es formalmente dependiente de  $\lambda$  y  $E(\lambda)$  es el "eigenvalor" correspondiente de la energía, para cada valor de  $\lambda$  y el vector de estado se supone normalizado, es decir

$$\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = 1 \quad (\text{A.3})$$

el producto escalar de A.2 con  $\langle \psi_0(\lambda) |$  nos lleva a

$$E(\lambda) = \langle \psi_0(\lambda) | H(\lambda) | \psi_0(\lambda) \rangle \quad (\text{A.4})$$

La derivada de la energía  $E(\lambda)$  con respecto al parámetro  $\lambda$  se reduce a:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} E(\lambda) &= \left\langle \frac{d\psi_0(\lambda)}{d\lambda} \middle| H(\lambda) \middle| \psi_0(\lambda) \right\rangle + \left\langle \psi_0(\lambda) \middle| H(\lambda) \middle| \frac{d\psi_0(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle \\ &+ \left\langle \psi_0(\lambda) \middle| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \middle| \psi_0(\lambda) \right\rangle \\ &= E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_0(\lambda) | \psi_0(\lambda) \rangle + \langle \psi_0(\lambda) | H_1 | \psi_0(\lambda) \rangle \end{aligned}$$

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle \psi_0(\lambda) | H_1 | \psi_0(\lambda) \rangle \quad (\text{A.5})$$

la condición de normalización a sido usada para obtener la última línea.

Integrando la ecuación A.5 con respecto a  $\lambda$ , de cero a uno, y usando el hecho de que  $E(0)=E_0$ , la energía del sistema sin perturbación y  $E(1)=E$ , la energía del sistema perturbado, tenemos:

$$E - E_0 = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \psi_0(\lambda) | \lambda H_1 | \psi_0(\lambda) \rangle \quad (\text{A.6})$$

La diferencia de energía A.6 es expresada sólo en términos de los elementos  $\lambda H_1$ .

REFERENCIAS

- (1) N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, 1976, Solid State Physics, (new York: Holt, Reinhart and Winston)
- (2) L.V. Azároff y J.J. Brophy, Electronic Processes in Materials, Mac-Graw Hill, 1963.
- (3) W.A. Harrison, Solid State Theory, Dover Publications, 1980
- (4) A.L. Fetter, J.D. Walecka, Mc Graw-Hill Book Company, 1971
- (5) S. Raimes, The Wave Mechanics of Electrons in Metals, NorthHolland Publishing Co., Amsterdam, 1961
- (6) P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- (7) W. Kohn y L.J. Sham, Phy. Rev. 140, A1133 (1965)
- (8) J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- (9) J. Friedel, Phil. Mag. 43, 153 (1952)
- (10) F. Magaña, M.D. Whitmore y J.P. Carbotte, Interatomic Potencial from Density Functional Theory whit Application to Metallic Hydrogen: por publicarse
- (11) W.A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, W.A. Benjamin, 1966
- (12) I.M. Torrens, Interatomic Potentials, Academic Press, 1972

- (13) J.C. Phillips y L. Kleinman, Phys.Rev. 116,287,880(1959)
- (14) L. Dagens, M. Rasolt y R. Taylor, Phys.Rev. 2717,(1975)
- (15) B.J Austin, V. Heine y L.J. Sham Phys.Rev. 127,276 (1962)
- (16) W.M. Shyu y G.D. Gaspari, Phys.Rev. 163,667 (1967)
- (17) P. Drude,Ann.Physik 1,566 (1900)
- (18) A. Sommerfeld, Z. Physik 47,1 (1928)
- (19) J. Lindhard, Kgl.Danske Videns-Kab. Sels-Kab. Mat-Fys Med 28,8 (1954)
- (20) J. Lindhard y A. Winter, Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selsk 34, 4 (1964)
- (21) L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil.Soc.,23 :542 (1927)
- (22) E. Fermi,Z.Physik, 48 :73 (1928)
- (23) L. Hedin y B.I. Lundqvist, J.Phys.C.Sol.St.Phy. 4,2064 (1971)
- (24) K.S. Singwi, A.Sjolander, M.P Tosi y R.H. Land, Phys.Rev. B1,1044 (1970)
- (25) Taylor J.R. 1972, Scattering Theory (New York: Wiley) p.227
- (26) M. Manninen, R. Nieminen, P. Hautajarvi,Phys.Rev. B, 12, 4012 (1975)