

00362

2ej^a

2

RECEBIDA EN LA SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA
MEXICO D.F. 1980

TESIS DE MAESTRIA EN CIENCIAS
(FISICA)

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

TITULO: Un cálculo de la energía superficial y la
función de trabajo de metales.

AUTOR: Miguel Angel Ocampo Mortera

DIRECTOR: Dr. Fernando Magaña Solís

México, D.F., octubre de 1980.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está 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

| | |
|--|----|
| Agradecimientos | 1 |
| RESUMEN | 2 |
| INTRODUCCION | 3 |
| Capítulo I.- EL GAS DE ELECTRONES | 5 |
| 1.1 El modelo de Sommerfeld | 5 |
| 1.2 La aproximación de Hartree-Fock | 12 |
| 1.3 El formalismo de H.K.S. | 16 |
| Capítulo II.- ENERGÍA SUPERFICIAL Y FUNCION DE TRABAJO | 22 |
| II.A ENERGIA SUPERFICIAL | |
| 11.1 El modelo de H.B. Huntington | 22 |
| 11.2 El modelo de N.D. Lang y W. Kohn | 29 |
| 11.3 La aplicación del Teorema de Hellmann-Feynman al cálculo de la energía de superficie de me- tales | 33 |
| II.B FUNCION DE TRABAJO | |
| 11.4 La teoría de Bardeen | 39 |
| 11.5 La teoría de Lang y Kohn | 42 |
| Capítulo III.- RESULTADOS Y DISCUSION | 45 |
| III.1 Energía superficial | 45 |
| III.2 Función de trabajo de Hidrógeno metálico | 55 |
| Apéndice A | 58 |
| Apéndice B | 60 |
| Apéndice C | 64 |
| Referencias | 77 |

RESUMEN

Se presenta un estudio somero de los esquemas de Sommerfeld, -- Hartree-Fock y Hohenberg, Kohn y Sham para el tratamiento del gas de electrones de un metal.

Se reproducen los modelos propuestos por H.B. Huntington y por N.D. Lang y W. Kohn para el cálculo de la energía de superficie de metales y se propone además un nuevo método para el cálculo de esta energía superficial. Dicho método se basa en la utilización del Teorema de Hellmann-Feynman. Los cálculos realizados con este nuevo esquema arrojan resultados que presentan una buena concordancia con los datos experimentales para metales de baja densidad electrónica y muestran un comportamiento cualitativo correcto a densidades altas.

Se presentan las teorías de J. Bardeen y de N.D. Lang y W. Kohn para la función de trabajo. Se plantean las ecuaciones autoconsistentes correspondientes y se desarrolla una metodología para la solución de las ecuaciones que resultan de la teoría de Lang y Kohn. Se calcula con esto la estructura electrónica en la vecindad de una superficie y la función de trabajo. Se reproducen los cálculos de Lang y Kohn para valores de $r_s=2,4,6$ y se extienden éstos para considerar el caso de hidrógeno metálico ($r_s=1$). El valor obtenido para la función de trabajo de hidrógeno metálico es de

INTRODUCCION

La física de superficies ha sido tradicionalmente uno de los campos que han recibido relativamente poca atención, no porque el estudio de las superficies no tenga ningún interés sino porque el desarrollo de la tecnología necesaria tanto para los estudios teóricos como para los experimentales se ha dado sólo en fechas relativamente recientes. Actualmente el desarrollo de la tecnología ha permitido realizar estudios cada vez más profundos sobre las diversas propiedades de las superficies. Se ha logrado de esta manera obtener un panorama que, aunque incipiente, abarca ya una diversidad de temas que cubren la mayoría de los problemas que plantea el estudio de las superficies.

El presente trabajo constituye un esfuerzo para estudiar algunas de las características superficiales de los metales. Nos proponemos como meta principal el cálculo de la energía de superficie y la función de trabajo para diferentes metales. En especial, reportamos el cálculo de la función de trabajo y la estructura electrónica superficial para el caso de Hidrógeno metálico.

El enfoque que proponemos para el cálculo de la energía superficial se basa en la aplicación de el Teorema de Hellmann-Feynman al cálculo del cambio de energía de un espécimen metálico en el proceso de ser fraccionado. El modelo empleado para representar el metal es el de Sommerfeld, en consecuencia no se consideran las contribuciones de correlación e intercambio ni las complicaciones que introduce

La obtención de la función de trabajo para Hidrógeno metálico constituye una extensión de los cálculos realizados por H. D. Lang y W. Kohn^[1,2] al considerar el caso $r_s=1$.

Hemos dividido este trabajo en tres capítulos. En el primer capítulo se presentan las descripciones de los esquemas de Sommerfeld,

Hartree-Fock y Hohenberg, Kohn y Sham para el cálculo de las propiedades de los electrones en un metal.

El segundo capítulo consiste en la exposición de los enfoques propuestos por H.B. Huntington^[3], y Lang-Kohn^[4] para el cálculo de la energía superficial de metales. Desarrollamos también un conjunto de expresiones que dan la energía de superficie de un metal mediante la aplicación del Teorema de Hellmann-Feynman. Exponemos -- asimismo, dos teorías sobre la función de trabajo; una desarrollada por Bardeen^[4] que considera el espectro de energías de los electrones en un metal basado en el esquema de Hartree-Fock. La otra, desarrollada por Lang y Kohn, considera la extensión del formalismo de Hohenberg, Kohn y Sham a sistemas con un número variable de partículas y se obtiene una expresión para la función de trabajo que considera todos los efectos de muchos cuerpos.

El capítulo final está dedicado a la exposición y discusión de nuestros resultados.

Como complemento al cuerpo principal de este trabajo se incluyen al final tres apéndices en los que se presentan algunos desarrollos necesarios.

Las unidades utilizadas en todos los desarrollos teóricos son unidades atómicas, ésto es, se toman la masa y la carga electrónicas, así como la constante de Planck, unitarias.

CAPITULO I. EL GAS DE ELECTRONES

Durante los últimos cien años las gentes dedicadas a estudiar las propiedades de los metales han intentado construir modelos sencillos que describan en forma adecuada las propiedades del estado metálico. En el curso de esta búsqueda se han obtenido varios éxitos parciales en lo que se refiere a la explicación tanto cualitativa como cuantitativa de las propiedades más importantes de los metales. Aún los modelos más "primitivos", a pesar de sus errores sobresalientes, resultan realmente útiles cuando se emplean apropiadamente. En este capítulo describiremos en forma resumida tres enfoques del problema de determinar la conducta del gas de electrones en un metal: El modelo de Sommerfeld^[3,6,7], la aproximación de Hartree-Fock^[4,7] y el formalismo de la funcional de la densidad desarrollado por Hohenberg, Kohn y Sham (H.K.S.)^[8,9].

1.1 EL MODELO DE SOMMERFELD

El modelo de Sommerfeld constituye la primera aplicación del formalismo de la mecánica cuántica al estudio de la dinámica de los electrones en un metal. Este modelo supone como una buena aproximación que el potencial neto producido por iones y electrones se puede tomar igual a cero en el interior del metal y constante fuera de él. Aunque tal suposición parece idealizar excesivamente la situación - real ha probado ser valiosa para describir en forma aceptable un buen número de propiedades de los metales.

Consideremos un espécimen metálico en forma de cubo y supongamos como infinito el potencial constante fuera del metal. Se obtiene entonces que las funciones de onda correspondientes a los estados esta

cionarios de las partículas del sistema, despreciando el spin, son:

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \begin{cases} (2/L)^{3/2} \text{Sen}(n_x \pi x/L) \text{Sen}(n_y \pi y/L) \text{Sen}(n_z \pi z/L) \\ \text{en el interior del metal} \\ 0 \\ \text{fuera del metal} \end{cases} \quad (1.1)$$

donde n_x, n_y, n_z son enteros positivos y L es la longitud de la arista del cubo.

Aquí hemos supuesto que el cubo se encuentra en el primer octante del sistema de coordenadas estando uno de sus vértices en el origen. Fig. 1.1

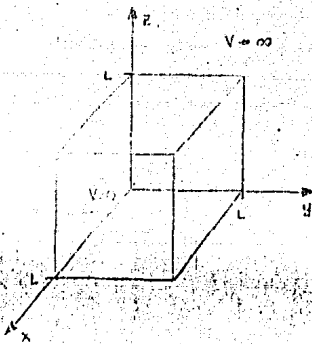


Fig. 1.1
En el modelo de Sommerfeld se considera como nulo el potencial visto por los electrones en el interior de un metal. En el exterior observan un potencial infinito.

Los niveles de energía correspondientes a las funciones de onda obtenidas son:

$$E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{1}{2} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1.2)$$

donde las k_i representan las componentes del vector de onda asociado con el estado en consideración y están dados por:

$$k_i = n\pi/L \quad ; \quad i = x, y, z \quad (1.3)$$

En el espacio de vectores de onda los estados electrónicos se pueden representar por los puntos de una red cúbica simple que quedan en el primer octante sin incluir su frontera. Considerando que el parámetro de esta red es π/L se obtiene una densidad promedio de puntos de $(L/\pi)^3$. Además como a cada uno de estos puntos corresponden dos estados, uno por cada orientación del spin, se tiene que la densidad promedio de estados en tal espacio es:

$$2V/\pi^3$$

con V igual al volumen del espécimen metálico.

A partir de esta expresión se puede obtener fácilmente la densidad de estados en la energía, $g(\epsilon)$, que se define como el número de estados por intervalo unitario de energía:

$$g(\epsilon) = \frac{2^{1/2} V}{\pi^2} \epsilon^{1/2} \quad (1.4)$$

Para calcular las cantidades físicas de interés del gas de electrones con base en el modelo de Sommerfeld se emplea, y esto es de importancia fundamental en el modelo, la estadística de Fermi-Dirac. Tenemos en esta forma que la probabilidad de encontrar a un electrón en un estado de energía ϵ está dada por:

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/kT} + 1} \quad (1.5)$$

donde $\mu = \mu(T)$ se denomina el potencial químico del sistema y está determinado por la condición de que el número de partículas, N , sea fijo a cada temperatura:

$$N = \int g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (1.6)$$

A. T. D. K. la distribución de Fermi-Dirac toma la forma:

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & ; \epsilon < \epsilon_F \\ 0 & ; \epsilon > \epsilon_F \end{cases} \quad (1.7)$$

donde $\epsilon_F \equiv \mu(T=0)$ se denomina energía de Fermi del gas de electrones.

Empleando (1.4), (1.6) y (1.7) se tiene que la energía de Fermi de un sistema de electrones de densidad $n = N/V$, está dada por:

$$\epsilon_F = \frac{1}{2} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.8)$$

ó, usando el parámetro r_s , que da el radio de la esfera que en promedio ocupa un electrón;

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (1.9)$$

se tiene:

$$\epsilon_F = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4} \pi \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^3} \quad (1.10)$$

Como un ejemplo de la aplicación del modelo de Sommerfeld al cálculo de las propiedades de un metal obtendremos la contribución del gas de electrones al calor específico de un metal a bajas temperaturas. Para ésto, consideremos primero el cálculo de integrales de la forma:

$$I = \int_0^{\infty} h(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (1.11)$$

donde h es una función tal que $h(0) = 0$ y $f(\epsilon)$ es la distribución de Fermi-Dirac.

La figura 1.2 muestra $f(\epsilon)$ y su derivada, $f'(\epsilon)$, como función de ϵ para $\mu/kT = 0.10$. Se observa que para estos valores de T , que corresponden a temperaturas para las cuales la mayoría de los metales se encuentran ya en estado líquido, $f'(\epsilon)$ es una función que va

le cero (aproximadamente) en casi todos los puntos excepto una pequeña región alrededor de $\epsilon = \mu$. Esto sugiere realizar una integración por partes para expresar (1.11) en términos de una integral de $f'(\epsilon)$:

$$I = - \int_0^{\infty} H(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon \quad (1.12)$$

con:

$$H(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} h(x) dx \quad (1.13)$$

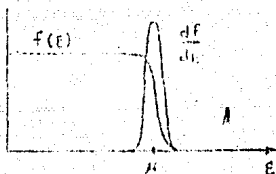


Fig. 2
La distribución de Fermi-Dirac, $f(\epsilon)$, y su derivada, $f'(\epsilon)$, para $\mu/kT = 0.10$.

Desarrollando $H(\epsilon)$ en serie de potencias alrededor $\epsilon = \mu$ y sustituyendo en (1.12) el resultado, se tiene:

$$I = H(\mu)L_0 + \left(\frac{dH}{d\epsilon}\right)_{\epsilon=\mu} L_1 + \left(\frac{d^2H}{d\epsilon^2}\right)_{\epsilon=\mu} L_2 + \dots \quad (1.14)$$

donde:

$$L_j = - \int_0^{\infty} (\epsilon - \mu)^j f'(\epsilon) d\epsilon \quad (1.15)$$

La primera de estas integrales, L_0 , es simplemente la unidad pues es igual a $f(0) - f(\infty)$. En el resto de ellas podemos sustituir el límite inferior por $-\infty$ sin incurrir en un error apreciable ya que

$f'(\epsilon)$ es casi nula entre $-\infty$ y 0. Obtenemos así, que:

$$L_j \approx \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu)^j f'(\epsilon) d\epsilon = (kT)^j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^j e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad (1.16)$$

La expresión (1.14) resulta ventajosa cuando, como es en la mayoría de los casos importantes, la función $H(\epsilon)$ se puede aproximar razonablemente por los primeros términos de su expansión en serie de potencias de $(\epsilon - \mu)$.

Para el problema que nos incumbe resulta de importancia el cálculo de la expresión (1.11) en dos casos; aquel en que I es el número de electrones del gas, N , que corresponde a tomar $h(\epsilon)$ como la densidad de estados del sistema, $g(\epsilon)$, y el caso en que I es la energía total del sistema, U , en el que $h(\epsilon) = \epsilon g(\epsilon)$.

En el primer caso $H(\epsilon) = \frac{2^{3/2} V}{3\pi^2} \epsilon^{3/2}$. Utilizando entonces que $L_2 = (\pi kT)^2/3$ se obtiene de (1.14) que:

$$N = \frac{2^{3/2} V}{3\pi^2} \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.17)$$

Empleando (1.8) esta expresión se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \epsilon_F &= \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right]^{2/3} \\ &= \mu \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.18)$$

La inversión de esta serie da el potencial químico en términos de ϵ_F y T :

$$\mu = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.19)$$

Para obtener la energía del sistema utilizamos $H(\epsilon) = \frac{2^{3/2} V}{5\pi^2} \epsilon^{5/2}$ en (1.14), ésto da:

$$U = \frac{2^{3/2} V}{5\pi^2} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.20)$$

Esta expresión se puede reescribir en términos de la energía del sistema a $T=0$ K, U_0 ;

$$U = U_0 \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.21)$$

donde, de (1.19) y (1.20);

$$U_0 \equiv U(T=0) = \frac{2^{3/2} V}{5\pi^2} E_F^{3/2} = \frac{3}{5} N E_F \quad (1.22)$$

La sustitución de (1.19) en (1.21) da finalmente la expresión para U como función de la temperatura:

$$U = U_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.23)$$

de ésta se sigue que la contribución del gas de electrones al calor específico de un metal está dada por:

$$c_v \equiv \frac{1}{N} \frac{dU}{dT} = \frac{\pi^2}{2} k \left(\frac{kT}{E_F} \right) \quad (1.24)$$

Con la definición de temperatura de Fermi:

$$T_F \equiv E_F / k \quad (1.25)$$

(1.24) se puede reescribir como:

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} k \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad (1.26)$$

Se puede ver que el comportamiento lineal del calor específico a bajas temperaturas es una característica distintiva del gas de electrones, válida independientemente de su dimensionalidad⁽⁵⁾, la predicción de esta linealidad constituyó un gran éxito de la teoría de Sommerfeld.

Los éxitos de la teoría se extendieron posteriormente cuando el

modelo se aplicó al cálculo de diversas propiedades de los metales. Para metales simples se lograron predecir, en forma razonable, las conductividades eléctrica y térmica, la contribución paramagnética a la susceptibilidad y las distribuciones espectrales en el dominio de los rayos x, entre otras propiedades.

Actualmente sabemos que el éxito del modelo de Sommerfeld se debe fundamentalmente al empleo de la estadística de Fermi-Dirac para calcular las diversas propiedades del gas de electrones. También se ha visto, a la luz de aproximaciones como las de Hartree y Hartree-Fock, que la suposición de que el potencial visto por los electrones dentro de un metal es constante queda justificada al considerar modelos que sustituyen la red de iones de un metal por una densidad uniforme de carga positiva y consideran la interacción promedio de los electrones con la nube electrónica^[6,7].

El modelo de Sommerfeld también enfrenta, como es natural, algunos problemas en la predicción de propiedades para las que resultan relevantes las interacciones electrón-electrón y electrón-red. La naturaleza misma de un metal sólo puede ser entendida cuando se considera la influencia que la estructura de la red de iones ejerce sobre la dinámica del gas de electrones.

1.2 LA APROXIMACION DE HARTREE-FOCK

La teoría de Hartree-Fock constituye uno de los primeros intentos para resolver el problema de las interacciones electrón-electrón y electrón-red en un gas de electrones inhomogéneo. Se parte en ésta del Hamiltoniano exacto para un metal y se obtiene mediante la aplicación del principio variacional de la mecánica cuántica un conjunto de ecuaciones cuya solución da la estructura dinámica del gas de electrones.

Como sabemos, el Hamiltoniano para el conjunto de electrones de

un sólido cristalino con núcleos fijos tiene la forma:

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.27)$$

donde $v(\vec{r})$ es el potencial producido por la red de iones en el punto \vec{r} . La comilla en la doble suma indica que se excluyen términos con $i=j$.

En la aproximación de Hartree-Fock el problema de eigenvalores para el Hamiltoniano (1.27) se resuelve aproximando sus eigenfunciones por un producto antisimetrizado de funciones de onda de una partícula:

$$\Psi = \mathcal{A} \left[\varphi_1(\vec{r}_1, s_1) \varphi_2(\vec{r}_2, s_2) \cdots \varphi_N(\vec{r}_N, s_N) \right] \quad (1.28)$$

Aquí s es la variable de spin del estado en consideración.

La forma para las funciones de onda $\varphi_i(\vec{r}, s)$ se obtiene minimizando el valor de $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$ imponiendo las condiciones de ortonormalidad:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.29)$$

La expresión matemática de este problema toma la siguiente forma:

$$\delta \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle + \sum_{i,j} \lambda_{ij} \delta \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = 0 \quad (1.30)$$

donde las λ_{ij} son los N^2 multiplicadores de Lagrange asociados con las condiciones (1.29) y δ implica un proceso de variación en el que $\delta \varphi_i$ y $\delta \varphi_i^*$ se toman como independientes.

La ecuación (1.30) es equivalente a las llamadas ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\vec{r}) + \sum_j \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \varphi_i(\vec{r}) +$$

$$\tau \sum_j \varphi_j(\vec{r}) \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \delta_{s_i, s_j} = E_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.31)$$

En estas ecuaciones los parámetros E_i están implícitamente relacionados con los multiplicadores de Lagrange λ_{ij} y las funciones de onda $\varphi_i(\vec{r}, s)$ se reducen a su parte orbital, $\varphi_i(\vec{r})$.

Una vez resueltas las ecuaciones (1.31) para un conjunto de N funciones $\varphi_i(\vec{r})$ se obtiene la energía del sistema mediante la expresión:

$$E = \sum_i \int d\vec{r} \varphi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \frac{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \delta_{s_i, s_j} \quad (1.32)$$

Entre las características sobresalientes de las ecuaciones (1.31) se encuentra el hecho de que sus soluciones no son independientes unas de otras; vemos que el planteamiento mismo de las ecuaciones requiere del conocimiento de sus soluciones. Esta situación se puede reconocer, en términos físicos, como el resultado de la interacción entre electrones.

Se observa que el tercer término de la ecuación (1.31) representa la interacción electrostática que en promedio tiene cada electrón con la nube electrónica. Por otro lado, se puede ver que el último término representa el efecto que ejerce sobre la dinámica del sistema el fenómeno de exclusión^[6,7]. Frecuentemente se representa dicho efecto en términos de un potencial de correlación en consideración a que su comportamiento refleja la influencia que tiene la antisimetría de las funciones de onda sobre las propiedades del sistema. (Véase la sección 11.4)

La derivación de las ecuaciones (1.31) no provee de significado físico directo a los parámetros E_i que, como dijimos, están implícitamente relacionados con los multiplicadores de Lagrange λ_{ij} . Sin embargo, considerando los valores esperados del Hamiltoniano en un es-

tado de n partículas y en el estado en que se ha removido un electrón del estado de una partícula ϕ_i , Koopmans⁽¹⁰⁾ demostró que dentro del formalismo de Hartree-Fock el parámetro ϵ_i se puede considerar como el negativo de la energía de ionización para el estado correspondiente siempre que la extracción de dicho electrón no cambie la función de onda del resto de los electrones (lo cual es una aproximación válida para el caso de electrones libres en un cristal).

La aplicación de la teoría presentada a un gas de electrones homogéneo resulta en un espectro de energías⁽⁶⁾ dado por:

$$\epsilon_{\vec{k}} = \frac{k^2}{2} - \frac{2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \quad (1.33)$$

donde:

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \quad (1.34)$$

Esto da una energía total del sistema:

$$E = N \left[\frac{3}{5} \epsilon_F - \frac{3}{4\pi} k_F \right] \quad (1.35)$$

Se observa de esta última expresión que la energía de intercambio, que es el último término en (1.32) y (1.35), es comparable a la energía total del sistema. En consecuencia, podría que modelos que se basan en un esquema de partículas independientes resultarían comparativamente inexactos. Lo que se ha encontrado, sin embargo, es que la comparación de las predicciones teóricas con los resultados experimentales no favorecen, en un buen número de casos, a la teoría de Hartree-Fock sobre otros modelos que, como el de Sommerfeld, hacen caso omiso de la interacción entre electrones. Esto se debe, según se ha visto a la luz de teorías más completas, a que las funciones de onda del tipo (1.23) no pueden considerar la correlación que como consecuencia de su mutua repulsión coulombiana se da entre electrones. Dicha correlación compensa en cierta medida el efecto introduci

do por intercambio, aún más, se ha visto que su consideración lleva a mejoras notables en la potencia predictiva del esquema.

La teoría de Hartree-Fock ha sido fundamental en la comprensión de los fenómenos que rigen la dinámica de sistemas de partículas que interaccionan entre sí. En la práctica ha resultado útil en el cálculo y la comprensión de la energía cohesiva de diversos sistemas moleculares.

1.3 EL FORMALISMO DE H.K.S.

El formalismo de H.K.S., desarrollado por Hohenberg, Kohn y Sham, surge como una herramienta poderosa para el estudio de un gas de electrones inhomogéneo dentro de la corriente que considera a la densidad electrónica como pieza central en el problema de obtener las propiedades de un sistema de muchos electrones. Partiendo de la justificación formal de dicha consideración se desarrollan un conjunto de ecuaciones que permiten, en principio, obtener la energía total exacta y la densidad promedio de un gas de electrones en su estado base bajo la influencia de un campo externo.

Las proposiciones fundamentales de la teoría son dos:

I. Que la energía del estado base de un gas de electrones sujeto a la acción de un potencial externo, $\mathcal{U}(\vec{r})$, se puede expresar como:

$$E = \int \mathcal{U}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (1.36)$$

donde $F[n(\vec{r})]$ es una funcional universal de la densidad electrónica, $n(\vec{r})$; y

II: Que la energía del sistema, tomada como la funcional de la densidad (1.36), toma su valor mínimo para la densidad correspondiente al estado base siempre que el número total de partículas se mantenga constante.

Consideremos un conjunto de electrones encerrados en una caja - suficientemente grande bajo la influencia de un potencial externo, $v(\vec{r})$, y sujetos a su interacción electrostática mutua. El Hamiltoniano de este sistema tiene la forma:

$$\mathcal{H} = T + V + U \quad (1.37)$$

donde, introduciendo el operador de campo $\Psi(\vec{r})$, se tiene:

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\vec{r}) \nabla \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.38)$$

$$V \equiv \int v(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.39)$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi^*(\vec{r}) \Psi^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}) \Psi(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.40)$$

Aquí T , V y U representan los operadores de energía cinética, de interacción de los electrones con el campo externo y de interacción electrostática entre los electrones, respectivamente.

La prueba de la proposición 1 es por reducción al absurdo:

Sean Ψ y Ψ' las funciones de onda asociadas con el estado base de los Hamiltonianos \mathcal{H} y \mathcal{H}' caracterizados, respectivamente, por los potenciales $v(\vec{r})$ y $v'(\vec{r})$. Si se supone que tanto Ψ como Ψ' dan lugar a la misma densidad electrónica, $n(\vec{r})$, se tendría:

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H} + v' - v | \Psi \rangle \quad (1.41)$$

de donde:

$$E' - E < \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.42)$$

Por otro lado, se obtendría, en forma completamente análoga:

$$E - E^0 < \int [V(\vec{r}) - V^0(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.43)$$

Las expresiones (1.42) y (1.43) son contradictorias. De aquí se sigue que existe una correspondencia biunívoca entre la densidad de un sistema de electrones en su estado base y el potencial externo, $-U(\vec{r})$, que lo define.

Por lo anterior, se puede considerar a $U(\vec{r})$ como una funcional única de $n(\vec{r})$ y, por extensión, tanto el Hamiltoniano como la función de onda del estado base de un sistema resultan ser también funcionales únicas de la densidad. Una consecuencia de esto es que la energía del estado base del sistema se puede expresar como:

$$E = E[n(\vec{r})] \equiv \int U(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (1.44)$$

donde:

$$F[n(\vec{r})] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (1.45)$$

resulta ser una funcional universal de la densidad, independiente del número de partículas y del potencial externo.

La proposición II es una consecuencia directa de que la función de onda para el estado base de un sistema es una funcional de la densidad y de que, para un número fijo de partículas, la energía del sistema, considerada como funcional, toma su valor mínimo para la función de onda correspondiente al estado base.

Los resultados obtenidos constituyen en sí un esquema que permite obtener, en principio, tanto la energía como la densidad electrónica de un gas de electrones en su estado base. A continuación desarrollaremos este esquema para llevarlo a una forma de mayor utilidad práctica; consideremos para ello la definición:

$$F[n(\vec{r})] \equiv G[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.46)$$

que permite tratar en forma separada la interacción coulombiana promedio entre los electrones en la expresión (1.45) para $F[n]$. La funcional $G[n]$ hereda el carácter de universal de $F[n]$ y puede ser tratada en la misma forma que ésta para especificar la contribución de la energía cinética a la energía del sistema;

$$G[n(\vec{r})] \equiv \int T[n(\vec{r})] d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (1.47)$$

Aquí el primer término corresponde a la energía cinética del sistema y la funcional $E_{xc}[n]$ incluye lo que se ha dado en llamar energías de intercambio y correlación.

En el artículo de Hohenberg y Kohn^[2] se muestra que, para una densidad con gradientes pequeños, la energía de intercambio y correlación se puede aproximar por la expresión:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \approx \int E_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.48)$$

donde $E_{xc}(n)$ es la energía de intercambio y correlación por partícula en un gas de electrones de densidad uniforme n . El error en la aproximación (1.48) es proporcional al cuadrado del gradiente de la densidad.

Debe notarse que el desarrollo presentado hasta ahora sólo se introducen aproximaciones a través de la expresión (1.48). En todo lo que sigue ésta será la única fuente de inexactitud.

Empleando las expresiones (1.44)-(1.48) se puede escribir la energía en la siguiente forma:

$$E[n] = \int \varphi(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int T[n(\vec{r})] d\vec{r} + \int E_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.49)$$

donde:

$$\varphi(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.50)$$

es el potencial electrostático promedio del sistema.

De (1.49) se sigue que la expresión matemática de la proposición II se puede escribir como:

$$\int \left[\varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right] \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (1.51a)$$

$$\int \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (1.51b)$$

con:

$$\mu_{xc}(n(\vec{r})) \equiv \frac{\delta(\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (1.52)$$

Las ecuaciones (1.51) son las mismas que se obtendrían para un sistema de electrones independientes en un potencial:

$$V_{ef}(n(\vec{r})) \equiv \varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \quad (1.53)$$

En consecuencia, se puede obtener la solución al problema definido -- por (1.51) resolviendo en forma autoconsistente las siguientes ecuaciones:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(n(\vec{r})) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (1.54)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.55)$$

donde, en (1.55), se toman las N primeras soluciones de la ecuación (1.54) en orden creciente del eigenvalor ϵ_i correspondiente.

La energía cinética del sistema se puede expresar como:

$$T[n] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int V_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.56)$$

Como en el caso de las ecuaciones de Hartree-Fock, los parámetros ξ_i de la ecuación (1.54) resultan estar directamente relacionados con multiplicadores de Lagrange involucrados en la solución del problema (1.51). Sin embargo, en este caso, no existe aún un análogo del Teorema de Koopmans que indique una significación física de dichas cantidades. Inclusive, las funciones $\Psi_i(\mathbf{F})$ que resultan de resolver (1.54) no se pueden interpretar físicamente de una manera clara.

CÁPITULO II. ENERGIA SUPERFICIAL Y FUNCION DE TRABAJO

II.A ENERGIA SUPERFICIAL

En las siguientes tres secciones exhibimos las aproximaciones - seguidas por H.B. Huntington^[3], y por H.D. Lang y W. Kohn^[4] para el cálculo de la energía superficial de metales. Además, proponemos un nuevo enfoque para el cálculo de dicho parámetro, que se base en el empleo del Teorema de Hellmann-Feynman.

En los tres casos tratados se emplean modelos que no consideran la estructura iónica del metal.

II.1 EL MODELO DE H.B. HUNTINGTON

Los cálculos de la energía superficial de metales realizados -- por H.B. Huntington (1951)^[3] representan adecuadamente los intentos hechos para obtener este parámetro utilizando el modelo de electrones libres. Huntington obtiene dos expresiones para la energía de su superficie; una utilizando el esquema de Sommerfeld y la otra, realizando un cálculo autoconsistente de las funciones de onda electrónicas mediante el formalismo de Hartree-Fock para un modelo en que los iones de un metal son sustituidos por una densidad uniforme de carga positiva ("modelo de gelatina").

En esta sección presentamos los resultados de Huntington pero -- realizamos el cálculo autoconsistente utilizando el formalismo de -- H.K.S. en sustitución del de Hartree-Fock. Esto no cambia fundamen-

talmente la deducción original y nos permite utilizar este resultado en la siguiente sección.

En el primer modelo se supone, bajo la aproximación de Sommerfeld, que la superficie de un metal con un plano geométrico en $x=0$ se puede representar por una barrera de altura $P^2/2$ en x/a .

Si el espécimen considerado es un paralelepípedo rectangular y los valores negativos de x corresponden al interior del metal, la parte orbital de las funciones de onda toma la forma de ondas estacionarias:

$$\psi = \frac{2}{(L_y L_z)^{1/2}} \text{Sen}(k_y y) \text{Sen}(k_z z) \varphi(x) \quad (11.1)$$

donde:

$$\varphi(x) = \begin{cases} (2/a)^{1/2} \text{Sen}(k\xi - \gamma) & ; x \leq a \\ -(2/a)^{1/2} \text{Sen} \gamma \exp[-(P^2 - k^2)^{1/2} \xi] & ; x > a \end{cases} \quad (11.2)$$

aquí L_x, L_y, L_z son las dimensiones del espécimen metálico en las direcciones x, y, z , respectivamente, $\xi = x - a$ y $\text{Sen} \gamma = k/P$.

Los valores permitidos para las componentes k_y y k_z del momento son múltiplos positivos de π/L_y y π/L_z , respectivamente. En tanto, por virtud de los corrimientos de fase de la función de onda en la superficie, γ , los valores para la componente x del momento están dados por:

$$k = (n\pi - \gamma)/(L + a) \quad (11.3)$$

con n entero positivo.

En el presente modelo, los parámetros a y P se consideran relacionados por la condición de neutralidad de carga:

$$\int_{-L}^{\infty} n(x) dx = \bar{n} L \quad (11.4)$$

aquí $n(x)$ es la densidad electrónica en x y \bar{n} la densidad en el in-

terior del metal. Esta expresión conduce a la siguiente relación -- entre α y P :

$$\frac{2}{3} k_F^3 \alpha = \frac{\pi}{4} k_F^2 + \left(\frac{1}{2} P^2 - k_F^2\right) \operatorname{Sen}^{-1}(k_F/P) - \frac{1}{2} k_F (P^2 - k_F^2)^{1/2} \quad (11.5)$$

en la que k_F es el momento de Fermi.

La energía de superficie del metal se obtiene de la diferencia entre el doble de la energía total de los electrones en el espécimen considerado;

$$E_s = 2 \sum_{\text{spin}} \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{n_x \pi - \gamma}{L + \alpha} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \quad (11.6)$$

y la energía total de los electrones en una caja de dimensiones $2L$, L_y, L_z :

$$E_t = \sum_{\text{spin}} \sum_{n_x, n_y, n_z} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{n_x \pi}{2L} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \quad (11.7)$$

Ambas sumas, (11.6) y (11.7), se realizan sobre los valores positivos de las n 's para las cuales el sumando no excede la energía de Fermi, $k_F^2/2$.

Realizando la suma sobre los valores del spín e integrando sobre k_y y k_z , se obtiene el incremento de energía por unidad de superficie formada que involucra la partición del metal en dos fragmentos iguales, i.e., la energía de superficie:

$$\begin{aligned} E_s &\equiv \frac{E_s - E_t}{2L_y L_z} = \frac{1}{8\pi^2} \left(2 \sum_{n_x=1}^{k_F L/\pi} \left(\frac{n_x \pi - \gamma}{L + \alpha} \right)^2 \left(k_F^2 - \left(\frac{n_x \pi}{L} \right)^2 \right) - \sum_{n_x=1}^{2k_F L/\pi} \left(\frac{n_x \pi}{2L} \right)^2 \left(k_F^2 - \left(\frac{n_x \pi}{2L} \right)^2 \right) \right) \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{k_F} \frac{k}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \gamma - 2k\alpha \right) (k_F^2 - k^2) dk \\ &= \frac{3\bar{n}}{4} \left[\frac{\pi k_F}{2} - \frac{4}{15} k_F^3 \alpha - \frac{k_F^2}{2} \left(1 - \left(\frac{P}{k_F} \right)^2 + \frac{3}{2} \left(\frac{P}{k_F} \right)^4 \right) \operatorname{Sen}^{-1}(k_F/P) \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{8} k_F (P^2 - k_F^2)^{1/2} \left(\frac{1}{k_F} - \frac{P^2}{2k_F^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (11.8)$$

Sustituyendo, de (11.5), el valor de α en esta expresión se obtie-

ne finalmente:

$$\begin{aligned} \epsilon_s = & \frac{3\bar{n}}{4} \left[\frac{\pi k_F}{40} - \frac{k_F}{16} \left(1 - 3 \left(\frac{P}{k_F} \right)^2 + \frac{15}{8} \left(\frac{P}{k_F} \right)^4 \right) \operatorname{Sen}^{-1} \left(k_F / P \right) \right. \\ & \left. - \frac{k_F}{4} (P^2 - k_F^2)^{1/2} \left(\frac{7}{k_F} - \frac{P^2}{2 k_F^3} \right) \right] \end{aligned} \quad (11.9)$$

La expresión (11.9) para la energía de superficie muestra una dependencia en la posición de la barrera, α , a través de P . Sin embargo, Huntington encontró que la variación de esta cantidad era de aproximadamente el 10 por ciento para el intervalo completo de valores de α y P dados por (11.5)

El segundo modelo de Huntington parte de considerar un cristal macroscópico que consiste de N electrones inmersos en un paralelepípedo rectangular de lados $2L, L_y, L_z$ con una densidad uniforme de carga positiva $n=N/2LL_yL_z$. Este cristal se representa en la fig.(11.1a).

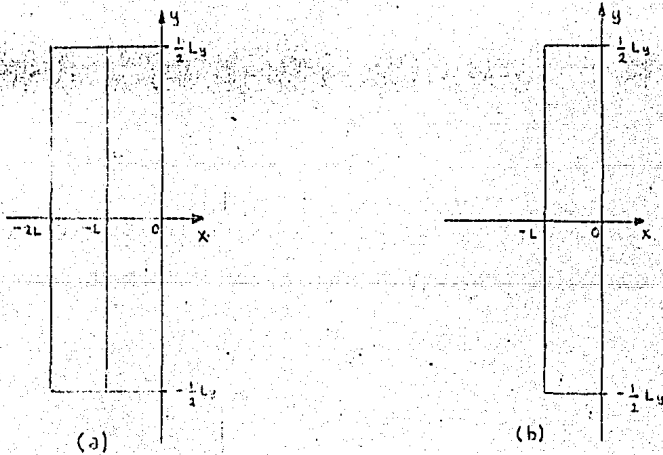


Fig. 11.1 Configuraciones de carga positiva en la derivación de una expresión general para la energía de superficie ϵ_s en el modelo de "gelatina". - (a) Espécimen metálico considerado. (b) Fragmento del cristal después de la partición.

Supondremos aquí que $L_y, L_z \gg L$, y, por conveniencia, impondremos condiciones periódicas en la frontera para las funciones de onda sobre las caras del cristal normales a los ejes y, z . Las condiciones en la frontera para las caras normales al eje x son que las funciones de onda Ψ_i y sus derivadas normales se anulen lejos de dichas caras.

Para estudiar la energía de superficie de este cristal, cuya densidad electrónica denotaremos por $n'(x)$, fragmentaremos éste en dos porciones iguales, Fig.(11.7b). Las condiciones en la frontera sobre las funciones de onda electrónicas asociadas con los nuevos fragmentos se consideran como en el caso del cristal aún no fraccionado, su densidad electrónica la denotaremos como $n(x)$.

El cambio de energía cinética de los electrones, por unidad de área formada al fragmentar el cristal estará dado por:

$$\epsilon_s = \frac{1}{2L_y L_z} (2T_s[n'] - T_s[n]) \quad (11.10)$$

donde, de (1.56):

$$T_s[n'] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - 2L_y L_z \int_{-L}^{\infty} V_{ef}[n'; x] n'(x) dx \quad (11.11)$$

En esta expresión se ha empleado la simetría de V_{ef} y de n' respecto del plano $x=-L$.

Las eigenfunciones de la ecuación (1.54) se parecen, cerca del plano de simetría del cristal, a las funciones de onda asociadas con partículas libres:

$$\Psi_R \propto \begin{cases} \sin k(x+L) e^{ik_y y} e^{ik_z z} \\ \cos k(x+L) e^{ik_y y} e^{ik_z z} \end{cases} \quad (11.12)$$

donde:

$$k = \frac{n\pi}{2L} - \frac{\gamma_n}{L} \quad (11.13)$$

Aquí n es un entero positivo (par para senos e impar para cosenos) y γ_n es el corrimiento de fase de la función de onda. Los números de onda k_y y k_z tienen las formas $2\pi n_y/L_y$ y $2\pi n_z/L_z$ respectivamente, -- con n_y y n_z enteros.

El potencial efectivo de la ecuación (1.54) tiende al valor constante $U_{\text{eff}}[n'; -L]$ dentro del metal, en consecuencia, la sustitución de (11.12) en (1.54) da:

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_i = 2 \sum_{k_y, k_z} \left\{ \frac{1}{2} (k_y^2 + k_z^2) + U_{\text{eff}}[n'; -L] \right\} \quad (11.14)$$

donde el factor 2 frente a la suma, que se realiza sobre estados ocupados, se debe a la degeneración de espín.

De (11.14) se tiene que la expresión (11.11) se puede escribir como:

$$T_S[n] = \sum_{k_y, k_z} (k_y^2 + k_z^2) - 2L_y L_z \int_{-L}^{\infty} (U_{\text{eff}}[n'; x] - U_{\text{eff}}[n'; -L]) n'(x) dx \quad (11.15)$$

En el espacio de vectores de onda los estados se encuentran concentrados en planos normales al eje k con una densidad superficial de $L_y L_z / 4\pi^2$. Los estados ocupados se encuentran, adicionalmente, dentro de un hemisferio de radio k_n , en el semiespacio $k > 0$, que corta al eje k entre el M -ésimo y el $(M+1)$ -ésimo planos:

$$k_n \leq k \leq k_{M+1} \quad (11.16)$$

En consecuencia, los estados ocupados con $k=k_n$ cubren en el n -ésimo plano una región circular, R_n , de radio $(k_n^2 - (\frac{nM}{2L} - \frac{\gamma_n}{L})^2)^{1/2}$ centrada sobre el eje k .

Se tiene así que podemos escribir:

$$\sum_{k_y, k_z} (k_y^2 + k_z^2) = \frac{L_y L_z}{4\pi^2} \sum_{n=1}^M \int_{R_n} dk_y dk_z \left[\left(\frac{nM}{2L} - \frac{\gamma_n}{L} \right)^2 + k_y^2 + k_z^2 \right] \quad (11.17)$$

y empleando la fórmula para suma de Euler-Maclaurin⁽¹¹⁾, obtenemos:

$$\sum_{k_x, k_y, k_z} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = LL_y L_z \left\{ \frac{k_v^3}{5\pi^2} - \frac{1}{\pi^2 L} \int_0^{k_v} dk k^3 \left(\frac{\pi}{4} - \gamma'(k) \right) \right\} \quad (11.18)$$

donde hemos despreciado los términos de orden L^{-1} .

En la misma forma se obtiene que:

$$N = 2 \sum_{k_x, k_y, k_z} 1 = \frac{L_y L_z}{2\pi^2} \sum_{n=1}^M \int_{R_n} J_{k_y} dk_z$$

$$= LL_y L_z \left\{ \frac{2k_v^3}{3\pi^2} - \frac{2}{\pi^2 L} \int_0^{k_v} dk \left(\frac{\pi}{4} - \gamma'(k) \right) k \right\} \quad (11.19)$$

De aquí y de la relación $\bar{n} = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3$ se obtiene:

$$k_v = k_F + (k_F^2 L)^{-1} \int_0^{k_F} dk \left(\frac{\pi}{4} - \gamma'(k) \right) k \quad (11.20)$$

lo que da el valor de k_v en términos de k_F .

Combinando las ecuaciones (11.15), (11.18) y (11.20) se obtiene finalmente:

$$T_5[n] = \frac{3}{10} N k_F^2 + 2L_y L_z S_L \quad (11.21)$$

donde:

$$S_L = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk \left(\frac{\pi}{4} - \gamma'(k) \right) (k_F^2 - k^2) k - \int_{-L}^{\infty} dx \left\{ U_{eff}[n; x] - U_{eff}[n; -L] \right\} n(x) \quad (11.22)$$

En la misma forma se obtiene que:

$$T_2[n] = \frac{3}{20} N k_F^2 + 2L_y L_z S_{L/2} \quad (11.23)$$

Sustituyendo (11.21), (11.22) y (11.23) en (11.10) se llega, en el límite en que $L \rightarrow \infty$, a la expresión:

$$E_s = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} dk \left(\frac{\pi}{4} - \gamma'(k) \right) (k_F^2 - k^2) k - \int_{-\infty}^{\infty} dx \left\{ U_{eff}[n; x] - U_{eff}[n; -\infty] \right\} n(x) \quad (11.24)$$

Huntington utilizó la expresión (11.9) para obtener las tensio

nes superficiales del Cobre y del Sodio obteniendo valores de aproximadamente el 46 por ciento de los valores experimentales medidos. El valor obtenido mediante su cálculo autoconsistente daba para el Sodio un valor de la tensión superficial aún menor; aproximadamente la mitad del obtenido con el primer modelo.

11.2 EL MODELO DE N.D. LANG Y W. KOHN

El objetivo de Lang y Kohn^[1] es el de aplicar el formalismo H.K.S. al problema de obtener la estructura electrónica de la superficie de un metal mediante el modelo de "gelatina" mencionado en la sección anterior. Una vez dilucidada la estructura electrónica superficial se puede obtener la diferencia de energías de un metal antes y después de fraccionado.

A continuación se presenta la forma que toman las ecuaciones H.K.S. en el modelo considerado. Para ello desarrollaremos primero algunas expresiones que serán de utilidad.

Consideremos un gas de electrones inmerso en una región semi-infinita de carga positiva $n_+(x)$:

$$n_+(x) = \begin{cases} \bar{n} & ; x \leq 0 \\ 0 & ; x > 0 \end{cases} \quad (11.25)$$

Si la densidad electrónica asociada con este sistema es $n(x)$ tendremos que la diferencia de energía potencial electrostática entre $x \rightarrow +\infty$ y $x \rightarrow -\infty$ (la barrera dipolar electrostática) estará dada (véase apéndice A) por :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= \varphi(+\infty) - \varphi(-\infty) \\ &= 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_x^{\infty} dx' [n(x') - n_+(x')] \end{aligned} \quad (11.26a)$$

Imponiendo la condición de neutralidad de carga:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx [n(x) - n_+(x)] = 0 \quad (11.27)$$

se obtiene, integrando por partes la ecuación (11.26a), que:

$$\Delta\psi = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dx x [n(x) - n_+(x)] \quad (11.26b)$$

El potencial químico del sistema de electrones, definido como la diferencia de energía de los sistemas con $N+1$ y N electrones --- (manteniendo invariantes la carga positiva) está dado por:

$$\mu = \varphi(-\infty) + \bar{\mu} \quad (11.28)$$

donde:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{2} k_F^2 + \left(\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right)_{n=\bar{n}} \equiv \frac{1}{2} k_F^2 + \mu_{xc}(\bar{n}) \quad (11.29)$$

es el potencial químico intrínseco del sistema infinito. Aquí $\mu_{xc}(n)$ es la contribución al potencial químico de un gas de electrones uniforme de densidad n . (Obsérvese que el potencial químico mantiene una dependencia respecto del valor de referencia del potencial electrostático).

La función de trabajo del metal, definida como la energía mínima necesaria para sacar un electrón de éste, es:

$$\Phi = \varphi(+\infty) - \mu = \Delta\psi - \bar{\mu} \quad (11.30)$$

En la quinta sección de este capítulo demostramos que esta definición de la función de trabajo considera todos los efectos de muchos cuerpos.

Consideremos, ahora, la forma que tomarán las ecuaciones auto-consistentes de H.K.S.. Sabemos que en el interior del metal el po-

tencial efectivo, $V_{ef}(x)$, visto por los electrones tendrá un valor constante dado, según (1.53), por:

$$V_{ef}(-\infty) = \varphi(-\infty) + \mu_{xc}(\bar{n}) \quad (11.31)$$

Se sigue de aquí que las eigenfunciones de (1.54) toman la forma de ondas estacionarias:

$$\Psi_{n, k_y, k_z} = \Psi_k(x) \exp[i(k_y y + k_z z)] \quad (11.32)$$

donde, para $x \rightarrow -\infty$:

$$\Psi_k(x) \rightarrow \text{Sen}(kx - \gamma(k)) \quad (11.33)$$

Aquí los corrimientos de fase, $\gamma(k)$, están unívocamente determinados por las condiciones $\gamma(0) = 0$ y $\gamma(k)$ continua.

Los eigenvalores de (1.54) toman consecuentemente la forma:

$$E_{n, k_y, k_z} = \varphi(-\infty) + \mu_{xc}(\bar{n}) + \frac{1}{2}(k_y^2 + k_z^2) \quad (11.34)$$

ó, escogiendo $\mu = 0$, i. e. $\varphi(-\infty) + \mu_{xc}(\bar{n}) = -k_F^2/2$;

$$E_{n, k_y, k_z} = \frac{1}{2}(k_y^2 + k_z^2 - k_F^2) \quad (11.35)$$

Utilizando las expresiones desarrolladas se puede reescribir el problema de autoconsistencia como se indica a continuación:

De (11.31), (11.32), (11.35) y (1.54) se obtiene la siguiente ecuación para Ψ_k :

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V_{ef}(n; x)\right) \Psi_k(x) = \frac{1}{2}(k^2 - k_F^2) \Psi_k(x) \quad (11.36)$$

Considerando la condición $\mu = 0$ para establecer el valor de referencia del potencial electrostático se tiene, de (1.53) que el po-

tencial efectivo está dado por:

$$V_{\text{eff}}[n; x] = \Phi - 4\pi \int_{\lambda}^{\infty} dx' \int_{x'}^{\infty} dx'' [n(x'') - n_{+}(x'')] + \mu_{xc}(n(x)) \quad (11.37)$$

con Φ definido por (11.30).

La expresión (1.55) para la densidad electrónica toma en este caso la forma particular:

$$n(x) = \frac{1}{\pi^2} \int dk (k_F^2 - k^2) |\Psi_k(x)|^2 \quad (11.38)$$

en la que se debe considerar la forma asintótica (11.33) de Ψ_k .

Las ecuaciones (11.36)-(11.38) nos dan un esquema para el cálculo de la estructura electrónica de una superficie metálica con el modelo considerado. Si empleamos ahora la expresión (1.49) para la energía total del sistema podemos obtener la energía de superficie de un metal.

Escribiendo la energía total del gas electrónico como la suma de tres términos:

$$E = E_{\text{es}}[n] + E_{xc}[n] + T[n] \quad (11.39)$$

donde los términos del segundo miembro dan, respectivamente, la energía electrostática del sistema, las energías de correlación e intercambio y la energía cinética. Tenemos que la energía de superficie se puede escribir como:

$$E_s = E_{\text{es}} + E_{xc} + E_T \quad (11.40)$$

Los primeros dos términos son, en el presente modelo:

$$E_{\text{es}} = \frac{1}{2} \int \varphi[n; x] (n(x) - n_{+}(x)) dx \quad (11.41)$$

y

$$\epsilon_{xc} = \int_{-\infty}^{\infty} [\epsilon_{xc}(n(x)) - \epsilon_{xc}(\bar{n})] n(x) dx \quad (11.42)$$

donde $\epsilon_{xc}(n)$ es la energía de correlación e intercambio por partícula para un gas de electrones de densidad n .

La expresión para ϵ_T está dada por (11.24).

Los valores obtenidos por Lang y Kohn con este modelo se comparan bien con los resultados experimentales solo a bajas densidades, sin embargo, para densidades altas obtienen valores negativos de la energía de superficie (Fig. 111.2).

11.3 LA APLICACION DEL TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN AL CALCULO DE LA ENERGIA DE SUPERFICIE DE METALES.

La idea que a continuación presentamos la hemos formulado con la intención de proveer un método independiente de los comentados anteriormente para el cálculo de la energía de superficie.

Como se sabe, el Teorema de Hellmann-Feynman proporciona la manera de obtener el cambio de energía del estado base de un sistema bajo la acción de una perturbación dada. En su forma más general el teorema afirma que el cambio de energía del estado base de un sistema está dado por:

$$\Delta E = \int_0^1 d\lambda \langle \psi_\lambda | \frac{dH}{d\lambda} | \psi_\lambda \rangle \quad (11.43)$$

donde $H=H(\lambda)$ es el Hamiltoniano del sistema parametrizado de tal forma que para $\lambda=0$ coincide con el Hamiltoniano inicial y para $\lambda=1$ toma la forma del Hamiltoniano final. ψ_λ es aquí eigenfunción normalizada de $H(\lambda)$, esto es:

$$\mathcal{H}(\lambda)\Psi_\lambda = E_\lambda\Psi_\lambda \quad ; \quad \langle \Psi_\lambda | \Psi_\lambda \rangle = 1 \quad (11.44)$$

En la práctica es común la parametrización:

$$\mathcal{H}(\lambda) = \mathcal{H}(0) + \lambda[\mathcal{H}(1) - \mathcal{H}(0)] \quad (11.45)$$

de aquí se tiene que (11.43) se puede reescribir como:

$$\Delta E = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \Psi_\lambda | \lambda \mathcal{H}' | \Psi_\lambda \rangle \quad (11.46)$$

con \mathcal{H}' igual al Hamiltoniano de perturbación: $\mathcal{H}(1) - \mathcal{H}(0)$.

Para obtener la energía de superficie de un metal a partir de la expresión (11.46) se puede pensar en la situación física obtenida cuando tenemos dos fragmentos metálicos uno frente al otro, y la situación que se tiene cuando dichos fragmentos aún constituyen un todo homogéneo. En el primer caso, Fig. (11.2b), tenemos un gas de electrones en el que una barrera de potencial establecida entre las superficies de cada fragmento metálico evita el paso de los electrones a través de ella. En la situación inicial el potencial es constante, Fig. (11.2a).

Empleando el modelo de Sommerfeld para metales las situaciones físicas consideradas se pueden representar por los siguientes Hamiltonianos:

$$\mathcal{H}(\lambda=0) = \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\vec{r}) \nabla \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11.47)$$

$$\mathcal{H}(\lambda=1) = \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(\vec{r}) \nabla \Psi(\vec{r}) d\vec{r} + \int \Psi^*(\vec{r}) \mathcal{V}(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11.48)$$

donde ∇^2 es un operador de campo y $\mathcal{V}(\vec{r})$ representa la barrera de potencial establecida al formarse las superficies metálicas. La expresión para $\mathcal{V}(\vec{r})$ es tal que su valor dentro del metal es nulo.

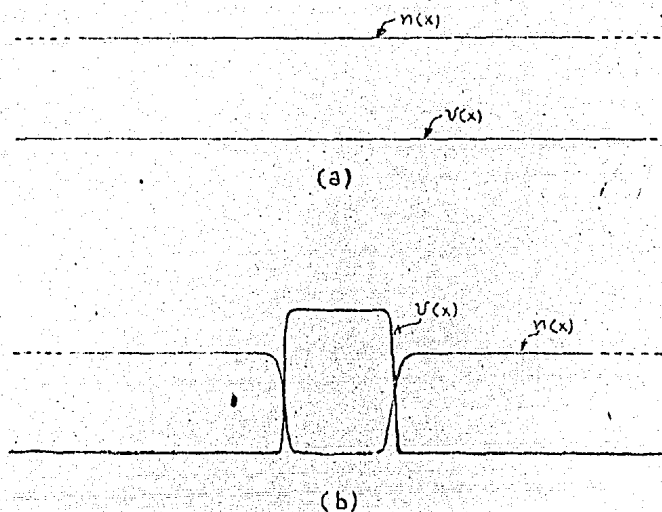


Fig. 11.2 Esquema de la formación de dos superficies metálicas. (a) inicialmente los electrones están bajo el efecto de un potencial constante dentro del metal. (b) Al partirse el metal y separarse los fragmentos formados se establece una barrera de potencial entre las nuevas superficies que evita el paso de los electrones.

De (11.47) y (11.48) se tiene que el Hamiltoniano de perturbación para lograr la partición de un metal tiene la forma:

$$H' = \int \Psi^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11.49)$$

La sustitución de esta expresión en (11.46) da:

$$\Delta E = \int d\lambda \langle \Psi_\lambda | \int \Psi^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d\vec{r} | \Psi_\lambda \rangle \quad (11.50)$$

ó, en términos de la densidad electrónica del sistema; $n_\lambda(\vec{r}) = \langle \Psi_\lambda | \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) | \Psi_\lambda \rangle$:

$$\Delta E = \int_0^1 d\lambda \int U(\vec{r}) n_\lambda(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11.51)$$

Para el caso de una barrera cuadrada de espesor $2a$ y de altura V_0 esta expresión toma la forma:

$$\Delta E = \int_0^1 d\lambda \int_{-a}^a V_0 n_\lambda(x) A dx \quad (11.52)$$

donde A es el área de la sección transversal del espécimen considerado.

El teorema de Hellmann-Feynman, ec. (11.43), puede ser utilizado para calcular la energía involucrada en el establecimiento de una barrera de potencial en el seno de un gas de electrones considerando diferentes procesos. Por ejemplo, la parametrización $V_\lambda(x) = V_0 u(\lambda a - |x|)$ de la barrera cuadrada considerada anteriormente da la siguiente expresión para el cambio de energía en el proceso:

$$\Delta E = 2V_0 a A \int_0^1 d\lambda n_\lambda'(\lambda a) \quad (11.53)$$

Aquí hemos empleado n_λ' en vez de n_λ para establecer, explícitamente, que la parametrización del Hamiltoniano de perturbación empleada en la deducción de esta ecuación es diferente de la empleada en la obtención de la expresión (11.52).

En vista de que las expresiones (11.52) y (11.53) representan el mismo cambio del sistema los resultados que se obtienen con cada una de éstas deben ser los mismos. En el caso considerado la igualdad de dichas expresiones se ha verificado numéricamente obteniéndose una diferencia de una parte en 10^7 al menos.

Es necesario notar que las ecuaciones (11.52) y (11.53) involucran, adicionalmente a la energía que necesitamos para fragmentar el metal, un trabajo que se emplea para concentrar a los electrones en un volumen más pequeño que el inicialmente ocupado. Estamos así calculando una energía mayor a la que se necesita para formar la super-

ficie. Para obtener la energía de superficie debemos restar esta energía extra a la dada por las ecuaciones (11.52) y (11.53).

Consideremos el cambio de energía de un gas de electrones de densidad N/LL_1L_2 al ser comprimido desde un volumen inicial LL_1L_2 hasta un volumen final $(L-\alpha)L_1L_2$. Si E_i representa la energía del gas con su volumen inicial y E_f representa la energía del mismo al ser comprimido entonces el cambio de energía buscado estará dado, según (1.8) y (1.22), por:

$$\begin{aligned} E_f - E_i &= \frac{2}{5} N E_F^i \left(1 - \frac{E_F^i}{E_F^f} \right) \\ &= \frac{2}{5} N E_F^i \left(1 - \left[\frac{1}{1-\alpha/L} \right]^{2/3} \right) \end{aligned} \quad (11.54)$$

ó, considerando sólo el término lineal en α/L en una expansión en serie de potencias;

$$E_f - E_i = \frac{2}{5} N E_F^i \frac{\alpha}{L} \quad (11.55)$$

Esta expresión da la corrección a las expresiones (11.52) y (11.53) para obtener el cambio de energía de un metal al ser fraccionado.

La energía de superficie de un metal se obtiene, alternativamente, mediante cualquiera de las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} E_s &= \lim_{a \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{2A} \left[V_0 A \int_0^a d\lambda \int_0^a n_\lambda(x) dx - 2 \frac{2}{5} N E_F \frac{a}{L} \right] \right\} \\ &= \lim_{a \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{2} V_0 \int_0^1 d\lambda \int_0^a n_\lambda(x) dx - \frac{2}{5} \bar{n} E_F a \right\} \end{aligned} \quad (11.56)$$

$$E_s = \lim_{a \rightarrow \infty} \left\{ V_0 a \int_0^1 d\lambda n_\lambda(\lambda a) - \frac{2}{5} \bar{n} E_F a \right\} \quad (11.57)$$

donde $\bar{n} = N/LL_1L_2$ es la densidad electrónica en el interior del metal.

A continuación se considera el desarrollo de la expresión (11.56) para la energía de superficie. Únicamente estamos interesados en el desarrollo del primer término de esta expresión, pues el segundo término tiene una forma cerrada.

Escribiendo $n_\lambda(x)$ como la superposición de la densidad electrónica de cada uno de los estados ocupados del sistema;

$$n_\lambda(x) = \sum_{\text{spín}} \sum_{k_1, k_2} n_{k_i, \lambda}(x) \quad (11.58)$$

se puede reescribir la expresión (11.52) como:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &\equiv \frac{\Delta E}{2A} = V_0 \int_0^1 d\lambda \sum_{k_1, k_2} \int_{-a}^a n_{k_i, \lambda}(x) dx \\ &= V_0 \int_0^1 d\lambda \int_0^{k_F} f(k, \lambda) dk \end{aligned} \quad (11.59)$$

donde:

$$f(k; \lambda) \equiv \pi \Omega (k_F^2 - k^2) \int_{-a}^a n_{k_i, \lambda}(x) dx \quad (11.60)$$

Aquí Ω es la densidad de estados del gas de electrones en el espacio de vectores de onda. Además, hemos exhibido explícitamente que la densidad electrónica (11.58) no depende ni del spín ni de las componentes k_1, k_2 del vector de onda.

Observamos que la función $f(k; \lambda)$ definida en (11.60) da, para $\lambda=1$, la carga electrónica dentro de la barrera (i.e. fuera de la superficie de un metal) debida a todos los estados ocupados que tienen una componente k del vector de onda en la dirección normal a la superficie; x . El valor de esta función tiende a un límite fijo cuando a tiende a infinito. Creemos que dicho valor puede ser indicativo de la posible influencia que pueden tener los estados que tienen una componente dada del vector de onda en la determinación de algunas propiedades superficiales.

Para el caso considerado de la barrera de potencial entre dos superficies metálicas se puede ver (Apéndice B) que la expresión (11.59) toma la forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} = \frac{V_0}{4\pi^2} \int_0^1 d\lambda \left\{ \int_0^{k_F} dk (k_F^2 - k^2) \left[\frac{1}{\kappa} \cos^2(ka - \gamma_1) T_{gh}(\kappa a) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\kappa} \cos^2(ka - \gamma_2) C_{lgh}(\kappa a) + a \frac{\cos^2(ka - \gamma_1)}{\cos^2(\kappa a)} - a \frac{\cos^2(ka - \gamma_2)}{\text{Senh}^2(\kappa a)} \right] \right\} \quad (11.61) \end{aligned}$$

donde:

$$\chi = (\lambda p^2 - k^2)^{1/2} \quad ; \quad P = (2\chi_0)^{1/2}$$

$$\gamma_{\mu} = \text{Tg}^{-1} \left\{ \frac{\chi_0}{k} \text{Tgh}(\chi_0 a) \right\} + k a \quad ; \quad \gamma_{\mu}^{\prime} = \text{Tg}^{-1} \left\{ \frac{\chi_0}{k} \text{Ctgh}(\chi_0 a) \right\} + \gamma_{\mu} a$$

II. B FUNCIÓN DE TRABAJO

En las siguientes dos secciones se presenta una revisión resumida de dos artículos, uno publicado por Bardeen^[4] en el que se hace un cálculo de la densidad electrónica superficial y la función de trabajo utilizando el esquema de Hartree-Fock, y el otro, publicado por Lang y Kohn^[5], en el que se formaliza la expresión (II.30) para la función de trabajo considerando la extensión de la teoría de Hohenberg, Kohn y Sham al caso de sistemas con un número variable de partículas.

II.4 LA TEORÍA DE BARDEEN

El objetivo principal de la teoría de Bardeen es la realización del cálculo de la estructura electrónica de un metal ideal con una superficie para obtener, con base en el esquema de Hartree-Fock, la función de trabajo como la mínima energía de ionización del metal.

Como hemos visto, las ecuaciones de Hartree-Fock para un gas de N electrones que ocupan $N/2$ estados doblemente degenerados están dadas por:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r}) + A_j\right)\Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\Psi_j(\vec{r}) \quad (11.62)$$

donde $U(\vec{r})$ es el potencial de Coulomb del sistema y

$$A_j\Psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\sum_i \Psi_i^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (11.63)$$

Aquí la suma es sobre las partes orbitales de las funciones de onda, $\Psi_i(\vec{r})$, y en consecuencia el factor de 1/2 en la expresión (11.63) aparece porque el operador de intercambio es efectivo únicamente para electrones de spins paralelos.

En vez de utilizar la definición (11.63) del operador de intercambio en las ecuaciones (11.62) se utiliza un potencial de intercambio definido por:

$$A_j(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}')\Psi_i(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (11.64)$$

Con esto, las ecuaciones a resolver toman la forma:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\vec{r}) - A_j(\vec{r})\right)\Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\Psi_j(\vec{r}) \quad (11.65)$$

donde se observa que el potencial a que está sujeta cada partícula depende del estado en que se encuentra.

Considerando a continuación la forma asintótica de las funciones de onda Ψ_j dentro del metal, dada por (11.31), se obtiene que el espectro de energías de los electrones del gas está dado por:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2} + v_0 - A_n^0 \quad (11.66)$$

donde v_0 y A_n^0 son, respectivamente, el potencial electrostático y el potencial de intercambio en el interior del metal.

El valor mínimo de los negativos de las energías (11.66) da entonces la función de trabajo:

$$\varphi = -\frac{k_F^2}{2} - \nu^0 + A_{k_F}^0 \quad (11.67)$$

El problema práctico fundamental en la teoría expuesta es el cálculo del potencial de intercambio (11.64) ya que las ecuaciones (11.65) se deben resolver autoconsistentemente y por lo tanto involucran cierto número de interacciones. Este problema es resuelto por Bardeen manteniendo la forma de dicho potencial invariante a lo largo de todo el proceso iterativo, en el que sólo varía el potencial electrostático. Como el potencial de intercambio obtenido con las últimas funciones de onda resulta similar al propuesto, su procedimiento se justifica.

Adicionalmente a los cálculos involucrados en la teoría desarrollada, Bardeen intenta considerar el efecto que la no inclusión de la correlación electrónica introduce en sus cálculos. Para ello resuelve las ecuaciones (11.65) sustituyendo $A_{k_F}(x)$ por un potencial $B_{k_F}(x)$ dado por $(1+c)A_{k_F}(x)$ dentro del metal y en las inmediaciones de la superficie, y por el potencial imagen, $1/4x$, lejos de la superficie. El valor de c empleado se toma como la razón de la energía de correlación a la de intercambio en un gas homogéneo de electrones libres. Esta cruda aproximación del potencial de correlación le produce buenos resultados ya que el valor calculado de la función de trabajo utilizando el potencial $B_{k_F}(x)$ es más cercano al valor experimental que aquel obtenido al emplear $A_{k_F}(x)$.

A continuación se reproducen los resultados obtenidos por Bardeen en forma de tabla.

Tabla 1. Comparación del cálculo teórico de Bardeen para la función de trabajo de Sodio con los valores experimentales.

| | fuerzas de correlación omitidas. | fuerzas de correlación incluidas. | experimento. |
|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| función de trabajo | 2.0 | 2.35 | 2.46 2.25 |

11.5 LA TEORÍA DE LANG Y KOHN

En la presente sección se reproduce la expresión para la función de trabajo dada por Lang y Kohn en su artículo de 1971. Dicha expresión se basa en una extensión de la teoría de Hohenberg y Kohn [8] que introduce la posibilidad de considerar un número variable de electrones. La teoría así desarrollada se emplea entonces para verificar la validez de la ecuación (11.30).

Como vimos en la Sección 1.3, la energía de un gas de N electrones sujeto a un potencial externo, $V(\vec{r})$, está dada por:

$$E_V[n] = \int \phi(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + G[n] \quad (11.68)$$

donde $G[n]$ es la funcional de la densidad (11.46) y ϕ es el potencial electrostático neto del sistema.

Consideremos ahora un conjunto de sistemas electrónicos macroscópicos a temperatura de cero absoluto y definidos por potenciales externos, $V(\vec{r})$, y potenciales químicos μ , y supongamos que la restricción:

$$\delta N = \int \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (11.69)$$

sobre las posibles densidades del sistema se deja de imponer.

Definamos:

$$\Omega_{V,\mu}[n] \equiv E_V[n] - \mu \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11.70)$$

Entonces, para una variación δn , de la densidad, que satisface (11.69), se tiene:

$$\delta_1 \Omega_{v,\mu}[n] = \delta_1 E_v[n] = 0. \quad (11.71)$$

Supongamos ahora que $n_{v,\mu}(\vec{r})$ y $n_{v,\mu+\delta\mu}(\vec{r})$ representan las densidades electrónicas correspondientes al potencial $v(\vec{r})$ con potenciales químicos μ y $\mu+\delta\mu$ respectivamente. Los dos potenciales químicos describen dos sistemas que difieren en el número total de partículas -- por δN :

$$\delta N = \int (n_{v,\mu+\delta\mu}(\vec{r}) - n_{v,\mu}(\vec{r})) d\vec{r} \equiv \int \delta_2 n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11.72)$$

Se tiene que el cambio de $\Omega_{v,\mu}$ bajo la variación δ_2 está dado, a primer orden, por:

$$\delta_2 \Omega_{v,\mu}[n] = E_v[n_{v,\mu+\delta\mu}] - E_v[n_{v,\mu}] - \mu \delta N = 0 \quad (11.73)$$

donde la igualdad con cero se sigue de la definición termodinámica de potencial químico a $T=0$ K.

Dado que una variación pequeña y arbitraria de la densidad, δ , es una suma única de variaciones de los tipos δ_1 y δ_2 se sigue que en general:

$$\delta \Omega_{v,\mu}[n] = 0 \quad (11.74)$$

Consideremos una placa metálica neutra de dimensiones macroscópicas. Si $n(\vec{r})$ es la densidad electrónica correspondiente al potencial de los núcleos, al potencial químico μ y al número total de electrones de la placa, se tiene, de (11.68), (11.70) y (11.74) que para una variación pequeña de la densidad, $\delta n(\vec{r})$:

$$\int \left(v(\vec{r}) + \frac{\delta \phi(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \right) \delta n(\vec{r}) d\vec{r} - \mu \delta N = 0 \quad (11.75)$$

de donde se sigue, considerando variaciones arbitrarias que conser--

ven el número de partículas, que:

$$\varphi(\bar{r}) + \frac{\delta G(n)}{\delta n(\bar{r})} = \mu' \quad (11.76)$$

con μ' constante.

Por otro lado, considerando en (11.75) una variación arbitraria del tipo δ_1 , se obtiene:

$$\mu = \mu' = \varphi(\bar{r}) + \frac{\delta G(n)}{\delta n(\bar{r})} \quad (11.77)$$

La función de trabajo es, por definición:

$$\Phi = [\varphi(\infty) + E_{N-1}] - E_N \quad (11.78)$$

donde $\varphi(\infty)$ es el potencial electrostático lejos de la placa considerada y E_N es la energía del estado base de la placa con N electrones y con N unidades de carga positiva. De (11.77) y de la definición de potencial químico se sigue que (11.78) se puede escribir como:

$$\Phi = \varphi(\infty) - \mu = [\varphi(\infty) - \bar{\varphi}] - \bar{\mu} \quad (11.79)$$

donde:

$$\bar{\varphi} = \langle \varphi(\bar{r}) \rangle$$

$$\bar{\mu} \equiv \mu - \bar{\varphi} = \langle \delta G(n) / \delta n(\bar{r}) \rangle \quad (11.80)$$

Aquí $\langle \rangle$ denota el promedio de la cantidad encerrada en el interior del metal.

La ecuación (11.79) es equivalente a la (11.30). Haciendo, pues, referencia a la deducción, se observa que la definición (11.30) considera todos los efectos de muchos cuerpos.

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSION

III.1 ENERGIA SUPERFICIAL

Tomando el valor de V_0 como la suma de la energía de Fermi y la función de trabajo se ha calculado para algunos metales el valor de la expresión (11.56) tomando la diferencia entre las expresiones (11.52) y (11.55). Los resultados así obtenidos se han comparado con los que se obtienen al calcular la diferencia de las expresiones (11.53) y (11.55), observándose que ambos resultados son iguales para el mismo espesor de la barrera. Las gráficas de los valores obtenidos para Aluminio y Potasio se muestran en la Fig. III.1.

Como era de esperarse, se observó que después de un cierto espesor de la barrera ya no era necesario seguir invirtiendo energía para separar más las superficies metálicas. Esto proporcionó un criterio para establecer en que circunstancias se puede considerar que se han formado dos superficies independientes.

En la tabla II reportamos los resultados obtenidos para la energía de superficie de cada uno de los metales considerados. En todos los casos el valor reportado es aquel obtenido mediante (11.56) y (11.57) para un espesor de la barrera de potencial de una longitud de onda de Fermi. También reportamos en la tabla II los cambios por unidad de superficie formada de las energías potencial y cinética del gas de electrones del metal.

En la Fig. III.2 damos una gráfica de la energía de superficie contra el parámetro r_s del gas de electrones para una función de trabajo fija de 3 eV. En la misma figura mostramos los resultados reportados por Lang y Kohn, y los valores obtenidos experimentalmente.

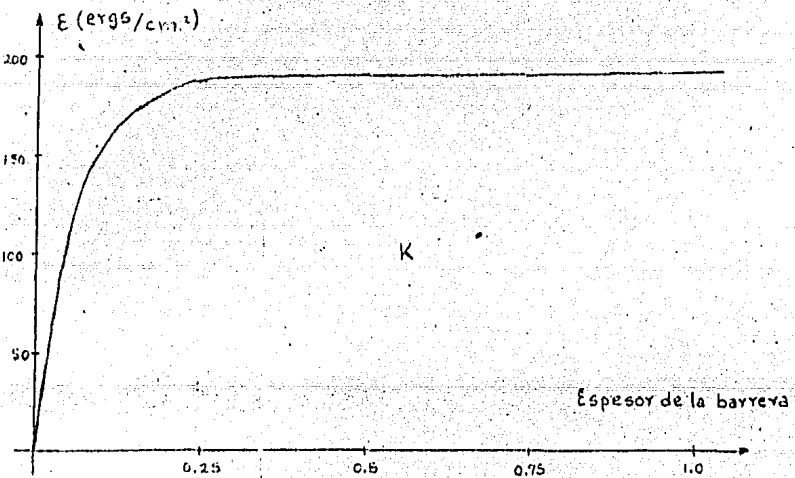
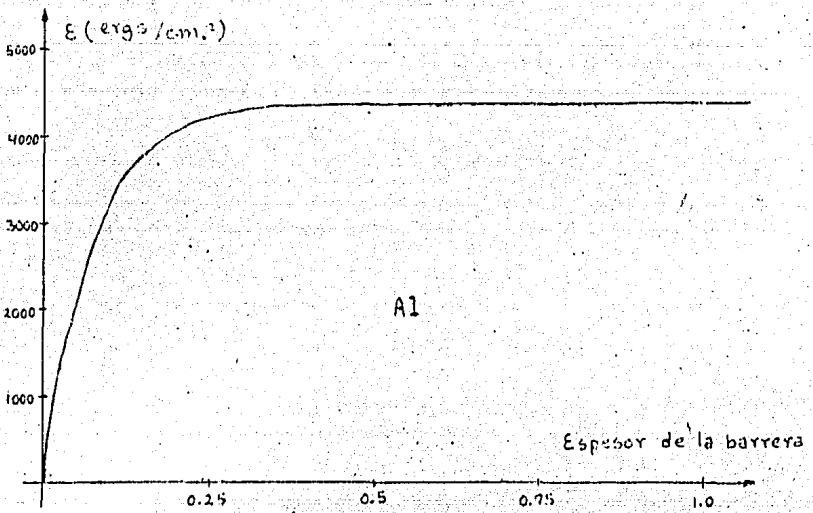


Fig. III.1 Energía necesaria para establecer una barrera de potencial de espesor $2a$ entre dos superficies metálicas. La altura de la barrera se toma en ambos casos como la suma de la energía de Fermi y la función de trabajo. El eje horizontal está graduado en longitudes de onda de Fermi. (a) Aluminio; (b) Potasio.

Tabla II

Resultados obtenidos para la energía de superficie de algunos metales. La notación empleada es como sigue: EF-energía de Fermi (en eV); FT-función de trabajo (en eV); RS-parámetro r_s (en radios de Bohr); ES-energía de superficie (en ergs/cm²); EP-cambio en la energía potencial del sistema (en ergs/cm²); EC-contribución cinética a ES (en ergs/cm²).

| ELEMENTO | EF | FT | RS | ES | EP | EC | EC/ES |
|----------|-------|------|------|------|------|------|--------|
| Li | 4.74 | 2.38 | 3.25 | 736 | 628 | 108 | 0.147 |
| Be | 14.3 | 3.92 | 1.87 | 5699 | 6535 | -836 | -0.147 |
| Na | 3.24 | 2.35 | 3.93 | 384 | 265 | 119 | 0.310 |
| Mg | 7.08 | 3.64 | 2.66 | 1655 | 1393 | 261 | 0.158 |
| Al | 11.7 | 4.25 | 2.07 | 4097 | 4132 | -35 | -0.009 |
| K | 2.12 | 2.22 | 4.86 | 185 | 101 | 83 | 0.452 |
| Ca | 4.69 | 2.80 | 3.27 | 759 | 588 | 172 | 0.226 |
| Mn | 10.9 | 3.83 | 2.14 | 3525 | 3612 | -87 | -0.025 |
| Fe | 11.1 | 4.31 | 2.12 | 3755 | 3664 | 90 | 0.024 |
| Cu | 7.00 | 4.40 | 2.68 | 1718 | 1291 | 428 | 0.249 |
| Zn | 9.47 | 4.24 | 2.30 | 2844 | 2580 | 263 | 0.093 |
| Ga | 10.4 | 3.96 | 2.20 | 3276 | 3232 | 45 | 0.014 |
| Rb | 1.85 | 2.16 | 5.20 | 145 | 74 | 71 | 0.488 |
| Sr | 3.93 | 2.35 | 3.57 | 533 | 413 | 120 | 0.227 |
| Nb | 5.32 | 3.99 | 3.07 | 1048 | 708 | 340 | 0.324 |
| Ag | 5.49 | 4.30 | 3.02 | 1131 | 744 | 387 | 0.342 |
| Cd | 7.47 | 4.10 | 2.59 | 1877 | 1525 | 352 | 0.188 |
| In | 8.63 | 3.80 | 2.41 | 2349 | 2151 | 197 | 0.084 |
| Sb | 10.9 | 4.08 | 2.14 | 2585 | 3563 | 22 | 0.006 |
| Ce | 1.59 | 1.81 | 5.61 | 106 | 55 | 51 | 0.481 |
| Ba | 3.64 | 2.49 | 3.71 | 477 | 541 | 136 | 0.286 |
| Au | 5.53 | 4.30 | 3.01 | 1145 | 757 | 388 | 0.339 |
| Ta | 8.15 | 3.70 | 2.48 | 2114 | 1905 | 210 | 0.099 |
| RS2 | 12.53 | 3.00 | 2.00 | 4245 | 5140 | -895 | -0.311 |
| RS3 | 5.57 | 3.00 | 3.00 | 1038 | 852 | 186 | 0.180 |
| RS4 | 3.13 | 3.00 | 4.00 | 392 | 227 | 164 | 0.420 |
| RS5 | 2.00 | 3.00 | 5.00 | 183 | 80 | 104 | 0.564 |
| RS6 | 1.39 | 3.00 | 6.00 | 98 | 33 | 64 | 0.657 |
| FT1 | 7.00 | 1.00 | 2.68 | 1202 | 1732 | -530 | -0.441 |
| FT2 | 7.00 | 2.00 | 2.68 | 1380 | 1554 | -174 | -0.126 |
| FT3 | 7.00 | 3.00 | 2.68 | 1535 | 1425 | 110 | 0.072 |
| FT4 | 7.00 | 4.00 | 2.68 | 1696 | 1325 | 372 | 0.219 |
| FT5 | 7.00 | 5.00 | 2.68 | 1787 | 1244 | 543 | 0.304 |

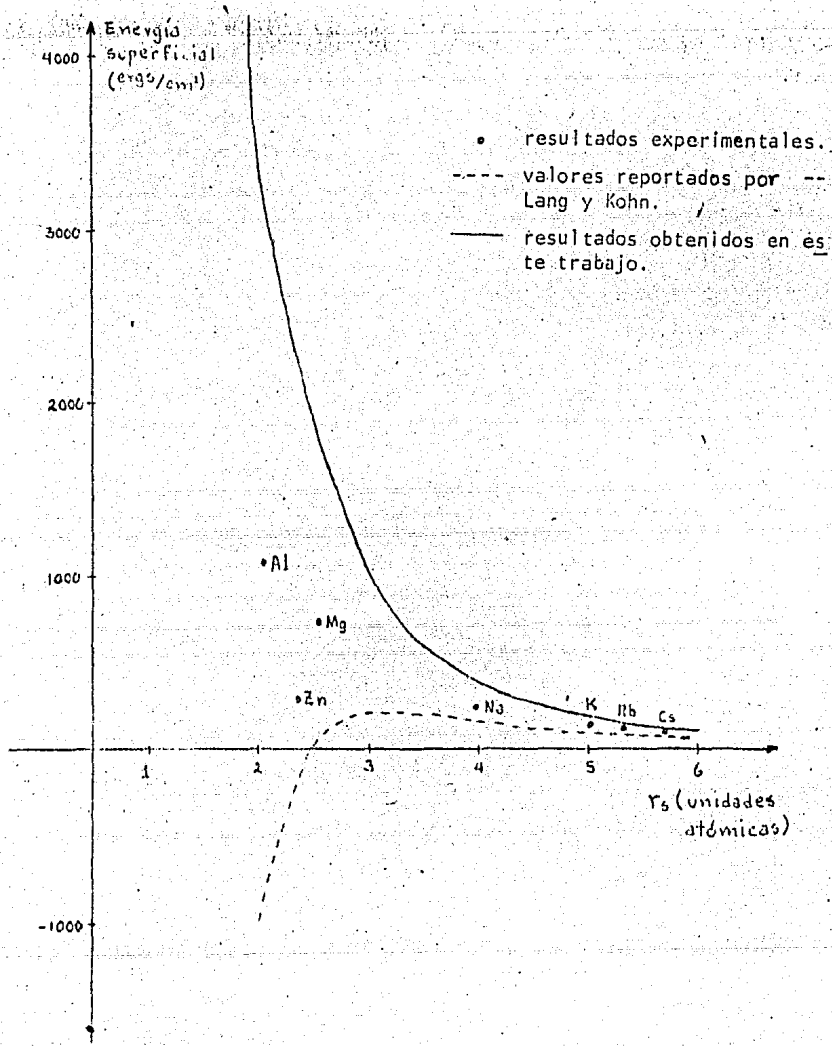


Fig. III.2 Comparación de los resultados teóricos para la energía de superficie obtenidos en este trabajo con los valores obtenidos por Lang y Kohn y los valores experimentales. La función de trabajo utilizada en nuestros cálculos fué de 3 eV.

de mediciones de la tensión superficial de los metales fundidos en equilibrio con su fase sólida.

Se observa que tanto nuestros resultados como los de Lang y Kohn predicen razonablemente bien los valores experimentales en la región de bajas densidades. Para densidades intermedias y altas nuestros resultados se comparan cualitativamente bien con el experimento mientras que los de Lang y Kohn muestran un comportamiento que se aleja de lo esperado.

Para obtener una idea de la influencia que ejerce la función de trabajo sobre el valor de la energía superficial hemos realizado el cálculo de este último parámetro como función del primero para una densidad electrónica fija ($\epsilon_F = 7$ eV). Los resultados, mostrados en la Fig. III.3 indican que las variaciones en la función de trabajo ejercen una influencia comparativamente menor sobre la energía de superficie que la ejercida por variaciones en el parámetro r .

Los comportamientos generales de la energía de superficie mostrados en las figuras (III.2) y (III.3) se reflejan en los valores de dicho parámetro reportados en la tabla II. Así, mientras los cambios importantes de la energía de superficie se deben fundamentalmente a variaciones del parámetro r , hay casos, v.gr. Magnesio y Cobre, en los que una variación comparativamente elevada de la función de trabajo explica porqué un material con un valor de r ligeramente menor que el de otro material tiene una energía de superficie mayor.

Un análisis más completo de la tabla II indica otros aspectos sobre la naturaleza de la energía de superficie. Se observa que la contribución cinética a la energía de superficie es relativamente importante para metales de baja densidad electrónica. Al aumentar la densidad la contribución cinética pierde importancia y para metales muy densos alcanza incluso valores negativos. Se observa también que el efecto de incrementar la función de trabajo para metales de densidad fija es el de aumentar el peso de la contribución de la energía cinética a la energía de superficie. Este hecho se relaciona con el mayor confinamiento electrónico en los bloques metálicos.

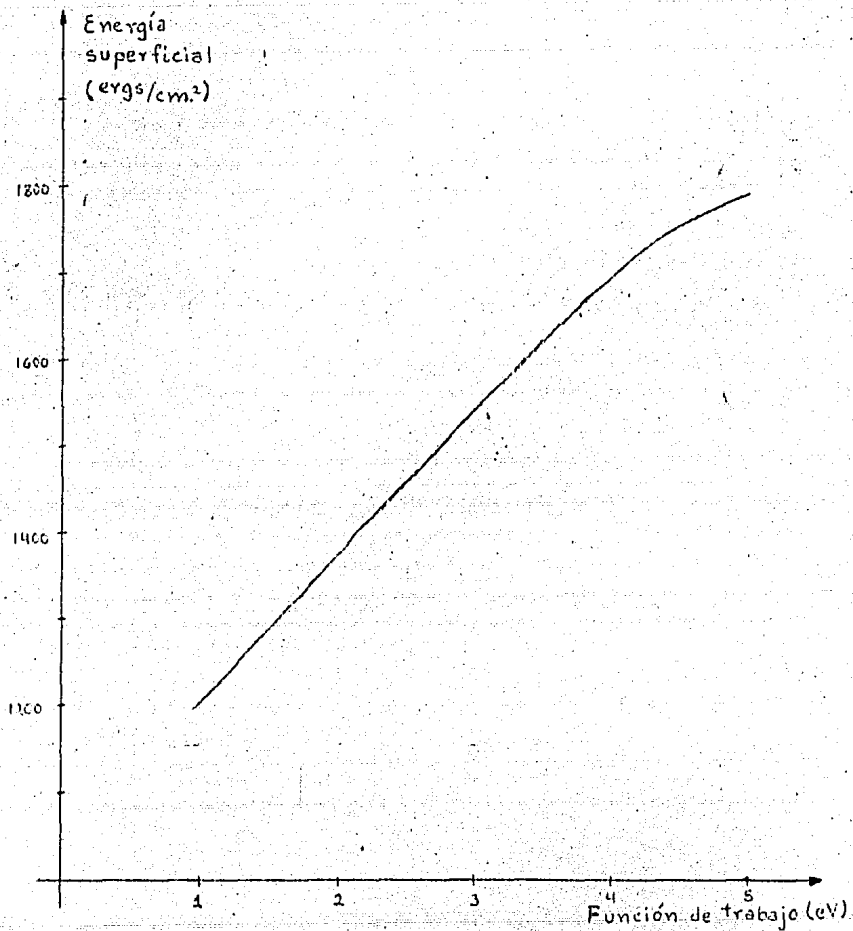


Fig. III.3 Variación de la energía de superficie con la función de trabajo para una serie de metales ficticios-caracterizados por una energía de Fermi de 7 eV.

formados conforme aumenta la altura de la barrera de potencial.

La densidad electrónica como función del espesor de la barrera de potencial se ha calculado para algunos materiales desarrollando la expresión (11.58). En la Fig. 11.4 se muestra la evolución de la densidad electrónica en la vecindad de la barrera de potencial -- conforme ésta se ensancha. Se observa que dicha densidad presenta variaciones apreciables sólo para espesores de la barrera de 0.4λ Longitudes de onda de Fermi o menores. Para barreras más anchas se puede considerar que se han formado dos superficies metálicas independientes pues el perfil de densidad asociado con cada una de ellas ya no varía apreciablemente.

A pesar de la aproximación relativamente simple empleada para obtener las funciones de onda y la densidad electrónica hemos obtenido resultados que difieren por un factor pequeño de los resultados experimentales (este factor varía entre 1 y 4 en todos los casos considerados). Creemos que esto se debe esencialmente a que una barrera de potencial cuadrada y su densidad electrónica asociada no presentarán formas fundamentalmente diferentes a las involucradas en modelos más completos y, como se indica por la expresión (11.51), son estas cantidades fundamentales para el cálculo de la energía de superficie.

Creemos que la discrepancia entre los resultados teóricos obtenidos y los valores experimentales se vería disminuída si se considerara la contribución de la red a la energía de superficie y se utilizaran modelos más realistas de la estructura de una superficie. Consideremos, por ejemplo, lo que podría ser la contribución a la energía de superficie del relajamiento de los átomos superficiales de un metal.

Se sabe que los átomos superficiales en un metal no guardan -- entre sí el mismo espaciamiento que los átomos del interior. Dicho espaciamiento es menor en la superficie como consecuencia del desbalance de fuerzas que sufren los átomos de la superficie al formarse ésta. En nuestro modelo podemos considerar esta situación introduciendo pozos de potencial en la región superficial que representen --

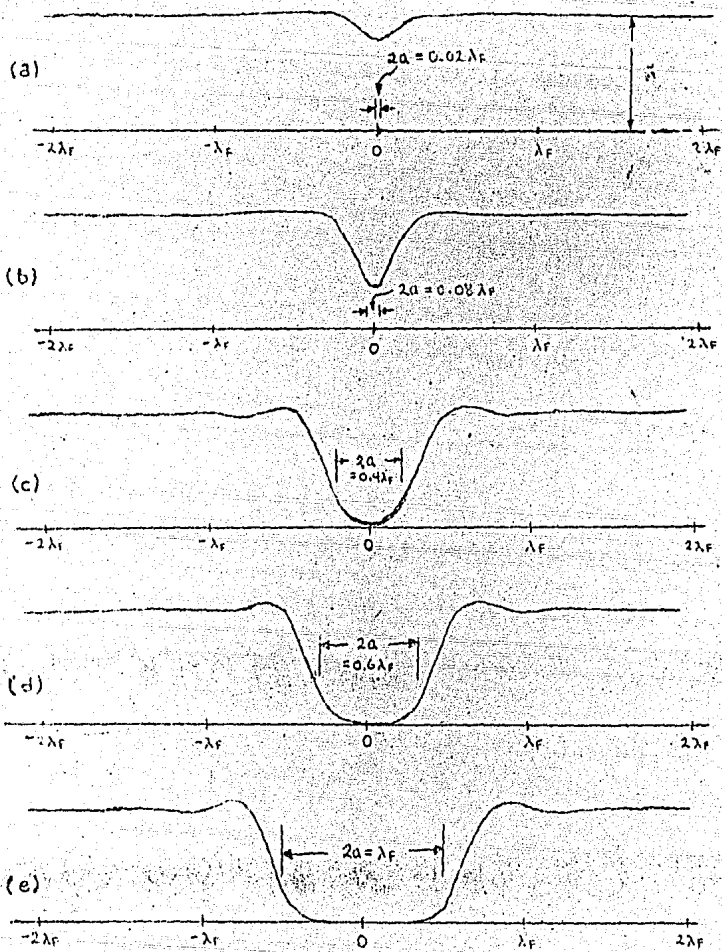


Fig. 111.4 Evolución de la densidad electrónica cerca de la superficie de un metal al aumentar el espesor, $2a$, de la barrera de potencial. Se presenta el caso $r_s=4.0$, con una función de trabajo de 3 eV . Los casos esquematizados son: (a) $2a=0.02\lambda_F$; (b) $2a=0.08\lambda_F$; (c) $2a=0.4\lambda_F$; (d) $2a=0.6\lambda_F$; (e) $2a=\lambda_F$.

la mayor atracción que sienten los electrones por los iones más concentrados en la superficie. Fig. III.5

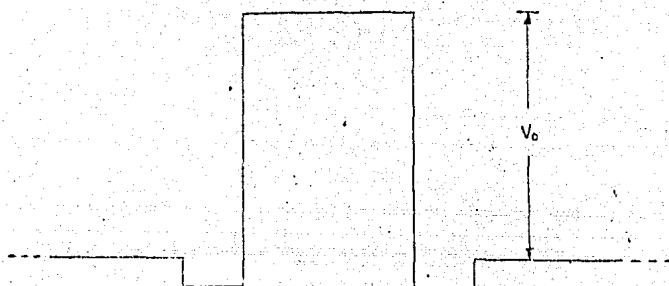


Fig. III.5 En un metal real la mayor densidad de iones en la superficie tenderá a formar pozos de potencial para los electrones en las regiones de mayor densidad.

El hecho mismo de la relajación de los átomos superficiales --- habla ya de una disminución de la energía de superficie, sin embargo, se puede ver en forma sencilla que la forma del potencial dada en la Fig. III.5 llevará a una caída de la energía superficial si observamos que los pozos de potencial introducidos a los lados de la barrera harán bajar el valor de la expresión (II.51). Considerando adicionalmente que la forma de los pozos introducidos puede depender del plano cristalino que constituya la superficie se puede intuir una dependencia de la energía superficial con la orientación de la superficie.

La contribución a la energía de superficie debida a la interacción de los iones entre sí y con la nube electrónica no se puede visualizar con base a las expresiones desarrolladas. Lang y Kohn han obtenido esta contribución a la energía superficial y han mejorado -

notablemente sus resultados. Se observa en sus cálculos que la forma de la densidad electrónica es importante y en consecuencia sus correcciones no son fácilmente aplicables a nuestros resultados.

Para concluir esta sección se presenta la gráfica de la función $f(k; \lambda)$ para $\lambda=1$, ec. (11.60). Como habíamos comentado, dicha función daba el peso del total de estados con una componente, k , dada del vector de onda a la carga neta fuera de la superficie. Acompañamos la gráfica de $f(k; \lambda=1)$ con la de la contribución a la corriente de tunelaje de los estados con una componente k del vector de onda ^[12], Fig. III.6.

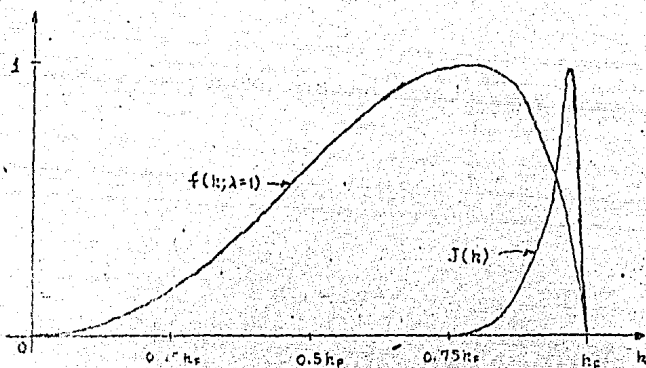


Fig. III.6 Gráfica de $f(k; \lambda=1)$ y gráfica de la contribución a la corriente de tunelaje por los estados con una componente k del vector de onda normal a la junta ($J(k)$).

La similitud cualitativa de las curvas de la Fig. III.6 hace pensar en la utilidad que puede tener la forma de $f(k; \lambda)$ para obtener ideas acerca de la importancia que tienen los diversos estados electrónicos de un metal en la interacción de diversos sistemas con una superficie. Por ejemplo, en el caso ilustrado se puede observar

que el Hamiltoniano de perturbación sobre los electrones en la barra actúa de tal forma que aumenta la probabilidad de tunelaje de los electrones con valores grandes de k . Este hecho no resulta, sin embargo, suficiente para que haya una contribución diferente de cero de los electrones con $k=k_F$.

III.2 FUNCION DE TRABAJO DE HIDROGENO METALICO

En la presente sección se reportan los resultados para Hidrógeno metálico de la solución de las ecuaciones (11.36)-(11.38) del modelo de Lang y Kohn. Los valores obtenidos para la densidad electrónica, el potencial efectivo y el potencial electrostático se dan en la tabla III. El grado de autoconsistencia logrado para el potencial efectivo fué menor del 1% en el interior del metal y fuera de él. En la región de mayor variación del potencial la autoconsistencia fué menor, sobre todo en las regiones en que el potencial era pequeño. Aún así, la autoconsistencia en dichas regiones se puede considerar menor que el 5% en promedio.

La función de trabajo obtenida fué de 4.77 eV.

TABLA III

Valores del potencial electrostático, $\varphi(x)$, del potencial efectivo, $U_{\text{ef}}(x)$, y de la densidad electrónica, $n(x)$, para el caso de hidrógeno metálico. Los potenciales se miden en energías de Fermi ($\epsilon_F=50.1\text{eV}$) y las densidades se dan en términos de \bar{n} . La posición, x , se mide en longitudes de onda de Fermi; $\lambda_F=1.67\text{\AA}$.

| x | $n(x)$ | $U_{\text{ef}}(x)$ | $\varphi(x)$ |
|-------|--------|--------------------|--------------|
| -1.20 | 1.0005 | -0.9975 | 0.7306 |
| -1.15 | 1.0004 | -0.9971 | 0.7289 |
| -1.10 | 0.9995 | -0.9971 | 0.7271 |
| -1.05 | 0.9980 | -0.9963 | 0.7250 |
| -1.00 | 0.9962 | -0.9958 | 0.7225 |
| -0.95 | 0.9944 | -0.9953 | 0.7194 |
| -0.90 | 0.9931 | -0.9947 | 0.7159 |
| -0.85 | 0.9926 | -0.9941 | 0.7117 |
| -0.80 | 0.9927 | -0.9934 | 0.7071 |
| -0.75 | 0.9930 | -0.9912 | 0.7018 |
| -0.70 | 0.9930 | -0.9883 | 0.6958 |
| -0.65 | 0.9921 | -0.9847 | 0.6892 |
| -0.60 | 0.9901 | -0.9803 | 0.6821 |
| -0.55 | 0.9864 | -0.9749 | 0.6743 |
| -0.50 | 0.9807 | -0.9653 | 0.6655 |
| -0.45 | 0.9805 | -0.9552 | 0.6556 |
| -0.40 | 0.9715 | -0.9339 | 0.6441 |
| -0.35 | 0.9577 | -0.9090 | 0.6306 |
| -0.30 | 0.9357 | -0.8733 | 0.6141 |
| -0.25 | 0.9046 | -0.8454 | 0.5930 |
| -0.20 | 0.8977 | -0.8079 | 0.5657 |
| -0.15 | 0.7415 | -0.7601 | 0.5298 |
| -0.10 | 0.6638 | -0.7021 | 0.4825 |
| -0.05 | 0.5746 | -0.6272 | 0.4206 |
| 0.00 | 0.4924 | -0.5316 | 0.3398 |
| 0.05 | 0.4065 | -0.4339 | 0.2586 |
| 0.10 | 0.3274 | -0.3534 | 0.1976 |
| 0.15 | 0.2591 | -0.2872 | 0.1470 |
| 0.20 | 0.2026 | -0.2330 | 0.1098 |
| 0.25 | 0.1570 | -0.1883 | 0.0814 |
| 0.30 | 0.1207 | -0.1215 | 0.0599 |
| 0.35 | 0.0924 | -0.0948 | 0.0436 |
| 0.40 | 0.0705 | -0.0733 | 0.0315 |
| 0.45 | 0.0535 | -0.0549 | 0.0225 |
| 0.50 | 0.0405 | -0.0390 | 0.0158 |
| 0.55 | 0.0306 | -0.0253 | 0.0109 |
| 0.60 | 0.0230 | -0.0133 | 0.0072 |
| 0.65 | 0.0172 | -0.0029 | 0.0047 |

| x | $n(x)$ | $\chi_{\text{eff}}(x)$ | $\varphi(x)$ |
|------|--------|------------------------|--------------|
| 0.70 | 0.0128 | 0.0063 | 0.0030 |
| 0.75 | 0.0095 | 0.0147 | 0.0017 |
| 0.80 | 0.0051 | 0.0221 | 0.0008 |
| 0.90 | 0.0038 | 0.0349 | 0.0005 |
| 1.00 | 0.0020 | 0.0408 | 0.0000 |

APENDICE A

En el presente apéndice consideramos la deducción de una expresión para el potencial electrostático producido por una distribución de carga que sólo presenta variaciones en la dirección del eje x .

Representaremos la densidad de carga considerada como la superposición debida a una distribución de carga positiva, $n_+(x)$, y una distribución de carga negativa de magnitud $n(x)$. La densidad total de carga queda dada así por $n_+(x) - n(x)$. Supondremos adicionalmente que la distribución de carga en consideración satisface la condición de neutralidad:

$$\int_{-\infty}^{\infty} [n_+(x) - n(x)] dx = 0 \quad (A1)$$

El campo eléctrico producido en un punto dado, x , por un plano de carga de espesor dx' en la posición x' a la derecha de x está dado, véase Fig. A1, por:

$$dE^{der}(x) = -2\pi [n_+(x') - n(x')] dx' \quad (A2)$$

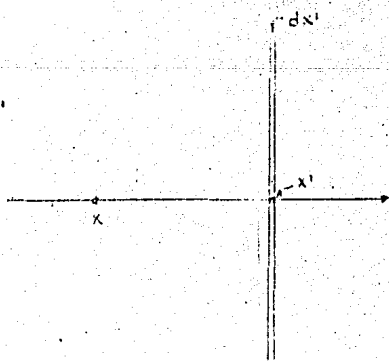


Fig. A1
El campo eléctrico producido en el punto x por un plano de carga de espesor dx' en x' está dado por: $2\pi(n_+(x') - n(x')) dx'$.

Integrando la expresión de $E^{der}(x)$ entre x e infinito se obtiene el campo eléctrico en x debido a la distribución total de carga a la derecha de x ;

$$E^{der}(x) = 2\pi \int_x^{\infty} [n(x') - n_i(x')] dx' \quad (A3)$$

En la misma forma se obtiene el campo producido por la carga neta a la izquierda de x ;

$$E^{izq}(x) = 2\pi \int_{-\infty}^x [n_i(x') - n(x')] dx' \quad (A4)$$

Utilizando la condición de neutralidad (A1) se observa que --- $E^{der}(x) = E^{izq}(x)$. Esto da el campo total en el punto x como:

$$E(x) = 4\pi \int_x^{\infty} [n(x') - n_i(x')] dx' \quad (A5)$$

La integral de $E(x)$ da inmediatamente el potencial electrostático de la distribución de carga:

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \varphi(\infty) - \int_{\infty}^x E(x') dx' \\ &= \varphi(\infty) + 4\pi \int_x^{\infty} dx' \int_{x'}^{\infty} [n(x'') - n_i(x'')] dx'' \quad (A6) \end{aligned}$$

Se puede ver que la sustitución de esta expresión en (1.53) da, utilizando las definiciones (11.26a)-(11.30), la ecuación (11.37) bajo la condición de que $\mu=0$.

APENDICE B

En el presente apéndice consideramos el desarrollo de la expresión (II.60) para la función $f(k; \lambda)$.

Como habíamos visto, la expresión para $f(k; \lambda)$ está dada por:

$$f(k; \lambda) = \pi \Omega (k_F^2 - k^2) \int_{-a}^a \rho_{k, \lambda}(x) dx \quad (B1)$$

donde Ω es la densidad de estados en el espacio de vectores de onda.

El problema a resolver es en esencia el de obtener las N primeras funciones de onda, en el límite en que $L \rightarrow \infty$, de un conjunto de partículas cuyo Hamiltoniano está dado por:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \lambda V_0 u(a - |x|) + \frac{1}{u(L+x)} + \frac{1}{u(L-x)} - 2 \quad (B2)$$

El potencial V_0 que están sujetas las partículas representa la barrera que se establece entre dos superficies metálicas y su papel es el de mantener a los electrones confinados en los fragmentos metálicos. Su forma se esquematiza en la Fig. B1.

En la solución del problema planteado se deben considerar en forma separada las soluciones de simetría par e impar.

Tomemos $V_0 = \mathbb{P}^2/2$ y consideremos las soluciones de energía $k^2/2$ (se emplean unidades atómicas). Las funciones de onda para las partículas, tomando condiciones periódicas en la frontera en las direcciones y, z , son:

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} A \cos(kx + \gamma_n) e^{i(k_y y + k_z z)} & ; \text{ en I} \\ B \sinh(\gamma_n x) e^{i(k_y y + k_z z)} & ; \text{ en II} \\ A' \cos(kx - \gamma_n) e^{i(k_y y + k_z z)} & ; \text{ en III} \end{cases} \quad (B3a)$$

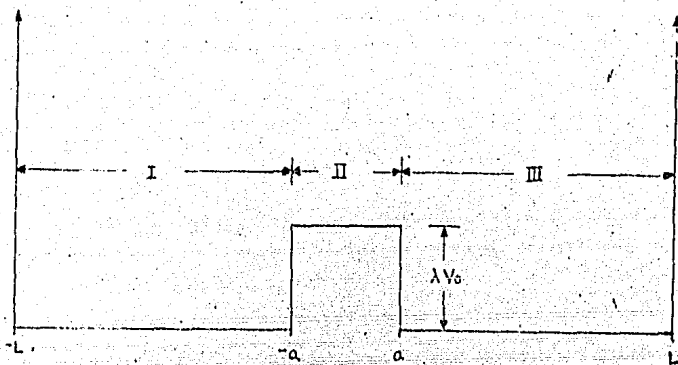


Fig. B1. Potencial asociado con el Hamiltoniano (B2).

$$\psi_I(x) = \begin{cases} -A \cos(kx) e^{i(ky + kz)} \\ B \sinh(\gamma x) e^{i(hy + kz)} \\ A \cos(kx) e^{i(ky + kz)} \end{cases} \quad (B3b)$$

donde $\gamma^2 = \lambda P^2 - k^2$.

Los parámetros λ , B y γ se obtienen de las condiciones de continuidad de las funciones de onda y de su normalización. La continuidad de la derivada logarítmica de la función de onda en $x = \pm a$ da las relaciones:

$$-k \operatorname{Tg}(ka - \gamma a) = \gamma \operatorname{Tg}h(\gamma a) \quad \text{soluciones pares} \quad (B4a)$$

$$-k \operatorname{Tg}(ka - \gamma a) = \gamma \operatorname{ctg}h(\gamma a) \quad \text{soluciones impares} \quad (B4b)$$

Por otro lado, la condición de normalización de la función de onda se puede escribir, para $L \gg a$, como:

$$A = (1/LL_yL_z)^{1/2} \quad (B5)$$

donde L_y , L_z son las dimensiones de la caja que contiene a las partículas en las direcciones y, z respectivamente. En la deducción de esta expresión se han despreciado términos del orden de a/L . Esto se justificará rigurosamente al tomar el límite $L \rightarrow \infty$.

Considerando que la densidad de estados en el espacio de vectores de onda está dada en este caso como:

$$\begin{aligned} \Omega &= 2(L/\pi)(L_y/2\pi)(L_z/2\pi) \\ &= LL_yL_z/2\pi^3 \end{aligned} \quad (B6)$$

se puede reescribir (B5) como:

$$A = (1/2\pi^3\Omega)^{1/2} \quad (B7)$$

El valor de B se obtiene imponiendo la continuidad de la función de onda en $x=±a$:

$$B = \frac{\cos(ka - \gamma_p)}{\cosh(\lambda a)} A \quad \text{soluciones pares} \quad (B8a)$$

$$B = \frac{\cos(ka - \gamma_i)}{\sinh(\lambda a)} A \quad \text{soluciones impares} \quad (B8b)$$

Empleando las expresiones (B1), (B3) y (B5)-(B8) se obtiene, tomando el límite $L \rightarrow \infty$, que la contribución a $f(k; \lambda)$ por los estados pares está dada por:

$$\begin{aligned} f_p(k; \lambda) &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2\pi^2} (k_f^2 - k^2) \frac{\cos^2(ka - \gamma_p)}{\cosh^2(\lambda a)} \int_0^a \cosh^2(\lambda x) dx \right\} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} (k_f^2 - k^2) \cos^2(ka - \gamma_p) \left[\frac{1}{\lambda} \operatorname{Tgh}(\lambda a) + a \operatorname{Sech}(\lambda a) \right] \end{aligned} \quad (B9a)$$

Aquí el factor de 1/2 en la expresión con corchetes se introduce -- porque la densidad de estados pares es sólo la mitad de la densidad total de estados.

La contribución a $f(k; \lambda)$ debida a estados impares se obtiene en forma análoga a la expresión (B9a);

$$f_2(k; \lambda) = \frac{1}{4\pi^2} (k_F^2 - k^2) \cos^2(ka - \gamma_2) \left[\frac{1}{16} \operatorname{Ctgh}(\gamma_2 a) - a \operatorname{Csch}(\gamma_2 a) \right] \quad (\text{B9b})$$

La suma de las expresiones (B9) da finalmente el valor de ----
 $f(k; \lambda)$;

$$f(k; \lambda) = \frac{1}{4\pi^2} (k_F^2 - k^2) \left[\frac{1}{16} \cos^2(ka - \gamma_1) \operatorname{Tgh}(\gamma_1 a) \right. \\ \left. + \frac{1}{16} \cos^2(ka - \gamma_2) \operatorname{Ctgh}(\gamma_2 a) + a \frac{\cos^2(ka - \gamma_1)}{\operatorname{Cosh}^2(\gamma_1 a)} \right. \\ \left. - a \frac{\cos^2(ka - \gamma_2)}{\operatorname{Senh}^2(\gamma_2 a)} \right] \quad (\text{B10})$$

La sustitución de esta expresión en (11.59) da directamente la expresión (11.61).

APENDICE C

En este apéndice se presenta el programa (escrito en FORTRAN IV) desarrollado para resolver las ecuaciones (11.36)-(11.38) en forma -- autoconsistente. Sólo se presenta el programa principal. El resto del programa consiste de la subrutina de integración AINOS(A,B,YY,Q,EPSA, EPSR,KEY,MAX,KOUNT,EST,IER,RC,RS), cuyo algoritmo ha sido publicado - en:

M. Braders, J. COMP. APPL. MATH. 1,153(1975)

Los parámetros relevantes de AINOS son:

- A - límite inferior de integración.
- B - límite superior de integración.
- YY - función que se desea integrar.
- RC - integral de $YY \cdot \cos(Q \cdot X)$, si KEY=0.
- RS - integral de $YY \cdot \sin(Q \cdot X)$, si KEY=1.
- EPSA - exactitud absoluta requerida.
- EPSR - exactitud relativa requerida.
- MAX - número máximo de evaluaciones de YY que hace la subrutina al realizar la integración. Estas evaluaciones son realizadas mediante una subrutina de interpolación.
- KOUNT - parámetro de salida que da el número de evaluaciones de YY realizados durante la integración.
- EST - estimación de la exactitud absoluta del resultado.
- IER - parámetro que indica si el resultado está dentro de la exactitud requerida (IER=0) ó, la posible causa de inexactitud del resultado en caso contrario (IER=1,2).

El método empleado en la integración numérica de la ecuación diferencial (11.36) es el de Numerov⁽¹³⁾. Dicho método fué probado comparando las soluciones numérica y analítica de la ecuación de Schrödinger para una partícula en un escalón de potencial. La exactitud obtenida fué al menos de una parte en 10^7 .

```

100 *RESET FREE
200 FILE 5=VEFF1,UNIT=DISK,RECORD=14,BLOCKING=21
300 FILE 6=FILE6,UNIT=PRINTER
400 FILE 7=VEFF1,UNIT=DISK,RECORD=14,BLOCKING=21,SAVE=30,AREA=21*1
500 DIMENSION VEFF(650)
600 COMMON/UNO/Q,EPSA,EPSR,KEY,MAX,IP,SKUA, SX
700 COMMON/DOS/RX(650),RXI(650),XMIN,XMAX,INX
800 COMMON/TPS/RK(50),INR,FRUA
900 COMMON/CIATRO/R2,FRUP,DETA(50),GAB(50),VEF(650)
1000 COMMON/CINCO/KNS1(50,300)
1100 COMMON/SEIS/PI2,PI4,FKUA,PI2*PI,DENS(650),DSR(650),DENSI(650)
1200 COMMON/ONCE/FF1(650)
1300 COMMON/NUEVE/NCERO,E(650),EI(650)
1400 COMMON/DIEZ/FOTEL(650)
1500 DIMENSION PXC(650),DCJ(650),FF(650),DN(650),DV(650),VEFU(650)
1600 DIMENSION DNI(650),VEFFN(650),VEFN(650)
1700 EXTERNAL YY
1800 PI=2.0*ASIN(1.0) * PI2=PI*PI * PI4=4.0*PI
1900 C* DATOS DE ENTRADA
2000 C* PARAMETROS DE AJUSTE (SUBROUTINA DE INTEGRACION)
2100 0=0.0 * EPSA=1.0E-5 * EPSR=1.0E-6 * KEY=0 * MAX=1000
2200 C* PARAMETRO QUE DEFINE LA APROXIMACION USADA PARA CALCULAR LA
2300 C* CONTRIBUCION A VEF POR CORRELACION E INTERCAMBIO
2400 3U=0
2500 C* ENERGIA DE FERMI (EN ELECTRON-VOLTS)
2600 EF=50.11254
2700 WRIT(6,100)
2800 WRITE(6,200) EF
2900 C* TRADUCCION A UNIDADES ATOMICAS
3000 EFUA=EF/27.19530 * FRUA=(2.0*EFUA)**0.5
3100 FK2UA=FKUA*FRUA * FULUA=2.0*PI/FRUA
3200 RSUA=(9.0*PI/4.0)**(1.0/3.0)/FRUA
3300 WRITE(6,300)
3400 WRITE(6,200) EFUA,FULUA,RSUA
3500 C* DENSIDAD DE CARGA EN EL BULTO

```

```

3600 DENSF=1.0/((PIF4/3.0)*RSUA**3.0)
3700 WRITE(6,400)
3800 WRITE(6,200) DENSF
3900 C* DENSIDAD DE ENERGIA DE INTERCAMBIO Y CORRELACION EN EL 'BULTO'
4000 IF(RU,EQ,1) GO TO 1
4100 RMUP1=-(0.458/RSUA+0.44/(RSUA+7.8))
4200 RMUP2=-(0.458/RSUA**2+0.44/(RSUA+7.8)**2)/(PIF4*(RSUA*DENSF)**3)
4300 RMUP=RMUP1/DENSF+RMUP2
4400 GO TO 2
4500 1 RMUP1=-0.02909*(21.0/RSUA+0.7734*ALOG(1.0+21.0/RSUA))
4600 2 CONTINUE
4700 WRITE(6,500)
4800 WRITE(6,200) RMUP
4900 C* POTENCIAL QUIMICO INTRINSECO
5000 PQI=EFUA+RMUP
5100 WRITE(6,550)
5200 WRITE(6,200) PQI
5300 C* DEFINICION DE VALORES PARA X
5400 C* ESCOGER XMIN,XMAX,SX DE TAL FORMA QUE INX SEA DE LA FORMA
5500 C* ENTERO*ISAVE+1
5600 XMIN=-3.0*FWLUA ; XMAX=1.0*FWLUA ; SX=0.025
5700 SX=SX*FWLUA ; H2=SX*SX ; NCERO=XMAX/SX+1.000001
5800 INX=(XMAX-XMIN)/SX+1.000001
5900 DO 10 IX=1,INX
6000 RX(IX)=XMAX-(IX-1)*SX
6100 RX(IX)=RX(IX)
6200 10 CONTINUE
6300 C* LECTURA DEL POTENCIAL PROPUESTO
6400 READ(5,99) (VEF(IX),IX=1,INX)
6500 WRITE(6,98)
6600 WRITE(6,99) (VEF(IX),IX=1,INX)
6700 C* DENSIDAD DE CARGA POSITIVA ('GELATINA' SEMI-INFINITA)
6800 DO 11 IX=1,INX
6900 IF(IX.LT.NCERO) GO TO 12
7000 DCJ(IX)=DENSF

```

```

7100      GO TO 13
7200 12    DCJ(IX)=0.0
7300 13    CONTINUE
7400 11    CONTINUE
7500 C#    DEFINICION DE VALORES PARA K
7600      INK=41 ; GRUA=FRUA/(INK-1)
7700      DO 14 IN=1,INK
7800      RK(IX)=(IN-1)*GRUA
7900 14    CONTINUE
8000 C#    CALCULO DE LA SOLUCION A LA ECUACION DE SCHRODINGER
8100      TOL=0.000001 ; IKMIN=2 ; IKMAX=INK
8200      CALL SCHROD(TOL,IKMIN,IKMAX)
8300      DO 16 IX=1,IMX
8400      RKSI(1,IX)=0.0
8500 16    CONTINUE
8600      GAM(1)=0.0
8700      DO 777 IK=1,IMK
8800 777   CONTINUE
8900      WRITE(6,825)
9000      WRITE(6,700) (IK,RK(IX),GAM(IX), IK=1,IKMAX)
9100 C#    CALCULO DE LA DENSIDAD ELECTRONICA
9200      ISAVE=1
9300      CALL DEN(ISAVE)
9400      WRITE(6,900)
9500      WRITE(6,700) (IX,RX(IX),DSN(IX), IX=1,IMX)
9600 C#    CALCULO DE LA DIFERENCIA DE POTENCIAL ENTRE +INF Y -INF
9700 C#    DENSIDAD NETA DE CARGA NEGATIVA
9800      DO 55 IX=1,IMX
9900      DN(IX)=DENS(IX)-DCJ(IX)
10000     DNI(IMX-IX+1)=DN(IX)
10100     FF(IX)=RX(IX)+DN(IX)
10200     FFI(IMX-IX+1)=FF(IX)
10300 55    CONTINUE
10400     A=XMIN ; B=XMAX ; IP=2
10500     CALL AINUS(A,B,YI,D,EP,TEP,RE,KEY,MAX,ICOUNT,EST,IER,RC,RS)

```

```

10600      DELTA=PI*4*RC
10700      WRITE(6,1000)
10800      WRITE(6,200) DELTA
10900 C#    CALCULO DE LA FUNCION DE TRABAJO
11000      FT=DELTA-POI
11100      WRITE(6,1100)
11200      WRITE(6,200) FT
11300      FTEV=FT*27.12339
11400      WRITE(6,1150)
11500      WRITE(6,200) FTEV
11600 C#    CALCULO DE LA CONTRIBUCION DE CORRELACION E INTERCAMBIO A VEF
11700      IF(MU.EQ.1) GO TO 50
11800      DO 51 IX=1,IMX
11900 C#    RS LOCAL
12000      RSLUA=(3.0/(PI*4*DENS(IX)))**(.10/3.0)
12100 C#    POTENCIAL DE CORRELACION E INTERCAMBIO
12200      FXC1=(-0.458/RSLUA*10.44/(RSLUA*7.8))
12300      FXC21=-0.458/RSLUA*4.4/(RSLUA*7.8)**2
12400      FXC22=PI*4*(RSLUA*DENS(IX))**2
12500      FXC2=FXC21/FXC22
12600      PXC(IX)=FXC1+DENS(IX)*FXC2
12700 51    CONTINUE
12800      GO TO 52
12900 50    DO 53 IX=1,IMX
13000      RSLUA=(3.0/(PI*4*DENS(IX)))**(.10/3.0)
13100      PXC(IX)=-0.02402*(21.0/RSLUA*0.7734*ALOG(1.0+21.0/RSLUA))
13200 53    CONTINUE
13300      CONTINUE
13400 C#    CALCULO DEL CAMPO ELECTRICO
13500      ISI=1
13600      CALL CAMPO(ISI,ISAVE)
13700      WRITE(6,1200)
13800      WRITE(6,700) (TX,RX(IX),E(IX), IX=1,IMX)
13900 C#    CALCULO DEL POTENCIAL ELECTROSTATICO
14000      CALL POT(ISI,ISAVE)

```

```

14100      WRITE(6,1300)
14200      WRITE(6,700) (IX,RX(IX),POTEL(IX), IX=1,IMX)
14300 Cx    CONSTRUCCION DE VEFF(IX)
14400      DO 15 IX=1,IMX
14500          VEFF(IX)=PT-POTEL(IX)+PXC(IX)
14600          VEFFN(IX)=VEFF(IX)/EFUA
14700          VEFN(IX)=VEF(IX)/EFUA
14800          DV(IX)=VEFFN(IX)-VEFN(IX)
14900          EFV(IX)=DV(IX)/VEFFN(IX)
15000 15    CONTINUE
15100      WRITE(6,1400)
15200      WRITE(6,750) (IX,RX(IX),VEF(IX),VEFF(IX),DV(IX),EFV(IX),
15300      *      IX=1,IMX)
15400      WRITE(7,99) (VEFF(IX), IX=1,IMX)
15500 98     FORMAT(// " VALORES DEL POTENCIAL PROPUESTO")
15600 99     FORMAT(" ",5E15,8)
15700 100    FORMAT(// " VALOR DE LA ENERGIA DE FERMI EN E.V.'S")
15800 200    FORMAT(5F14,6)
15900 300    FORMAT(// " ENERGIA DE FERMI, LONGITUD DE ONDA DE FERMI, RS (U.A.)")
16000 400    FORMAT(// " VALOR DE LA DENSIDAD EL. EN EL BULTO (U.A.)")
16100 500    FORMAT(// " DENS. DE ENERGIA DE INT. Y CORR. EN EL BULTO (U.A.)")
16200 550    FORMAT(// " POTENCIAL GUILDED INTRINSECO")
16300 700    FORMAT(1I5,2E16,6)
16400 750    FORMAT(15,5F8,4)
16500 825    FORMAT(//// " VALORES DE LOS CORR. DE FASE: IK,RK(1K),GAM(1K)")
16600 900    FORMAT(//// " VALOR DE LA DENS. DE CARGA RES. NORM., IX,X,D")
16700 1000   FORMAT(//// " DE, DE FBI, ENTER +TUF Y -TUF (U.A.)")
16800 1100   FORMAT(////// " FUNCION DE IRREGU (U.A.)")
16900 1150   FORMAT(//// " FUNCION DE TRABAJO EN E.V.")
17000 1200   FORMAT(////// " VALS. DEL CAMPO ELECTRICO (U.A.), IX,X,F")
17100 1300   FORMAT(//// " VALS. DEL POT.ELECTROSTATICO (U.A.), IX,X,POT")
17200 1400   FORMAT(//// " POT. EF.: IX,X,VEF1,VEFF,ERR.,ERR.FRACC. NORM.")
17300      LOCK 7
17400      STOP
17500      END

```

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

```

17600 SUBROUTINE SCHROD
17700 * (TOL, IKMIN, IKMAX)
17800 COMMON/DOS/RX(650), RXI(650), XMIN, XMAX, INX
17900 COMMON/TRES/RK(50), IMK, FK2UA
18000 COMMON/CUATRO/H2, RMUP, DZETA(50), GAM(50), VEF(650)
18100 COMMON/CINCO/RKSI(50,300)
18200 EXTERNAL YY
18300 DIMENSION F(650)
18400 C* OBTENCION DE LA SOLUCION EN LOS PRIMEROS DOS PUNTOS
18500 C* (ESTA DEBE SER DADA POR LAS CONDICIONES PARTICULARES DEL PROBLEMA)
18600 DO 20 IK=IKMIN, IKMAX
18700 RK2=RK(IK)*RK(IK) ; U=FK2UA-RK2
18800 DO 21 IX=1,2
18900 F(IX)=U+2.0*VEF(IX)
19000 RKSI(IK, IX)=EXP(-RX(IX))*F(IX)*0.5)
19100 21 CONTINUE
19200 20 CONTINUE
19300 C* SOLUCION POR NUMEROS PARA EL RESTO DE LOS PUNTOS
19400 DO 30 J=IKMIN, IKMAX
19500 IK=IKMAX-J+IKMIN
19600 RK2=RK(IK)*RK(IK) ; U=FK2UA-RK2
19700 DO 31 IX=3, IMX
19800 F(IX)=U+2.0*VEF(IX)
19900 31 CONTINUE
20000 DO 32 IX=3, IMX
20100 FC=10.0*(F(IX-1)+RKSI(IK, IX-1))*F(IX-2)+RKSI(IK, IX-2)
20200 CKSI=2.0*RKSI(IK, IX-1) - RKSI(IK, IX-2)
20300 CKSIO=CKSI+H2*FC/12.0
20400 RKSI0=CKSIO
20500 C* PROCESO DE ITERACION PARA LA SOLUCION
20600 34 RKSI1=CKSIO+H2*F(IX)*RKSI0/12.0
20700 DIF=ABS(RKSI1-RKSI0)
20800 IF(DIF.LT.TOL) GO TO 33
20900 RKSI0=RKSI1
21000 GO TO 34

```



```

21100 33      RRSI(IK,IX)=RRSI1
21200 32      CONTINUE
21300        A=0.0 ; B=0.0 ; S1=0.0 ; S2=0.0
21400        PIP4=B.0*ARSTN(1.0)
21500        RKK1=RR(IK)+RR(IMX) ; C=RHUP/(RKK1*PIP4**2)
21600        RK1=RRSI(IK,IMX-10) ; RK2=RRSI(IK,IMX)
21700        RX1=RX(IMX-10) ; RX2=RX(IMX)
21800        SEN1=SIN(RK1*(IK)*RX1) ; SEN2=SIN(RK2*(IK)*RX2)
21900        COS1=COS(RK1*(IK)*RX1) ; COS2=COS(RK2*(IK)*RX2)
22000 36      AT=A ; BT=B
22100        AA=(RRL1*S1)*SEN2-(RK2*S2)*SEN1
22200        AB=(RRL1*S1)*COS2-(RK2*S2)*COS1
22300        GAM(IK)=ATAN(AA/AB)
22400        AR1=RR(IK)+2.0*RR(IMX) ; C01=GAM(IK)+2.0*GAM(IMX)
22500        AR2=RR(IK)-2.0*RR(IMX) ; C02=GAM(IK)-2.0*GAM(IMX)
22600        ARG11=AR1*RX1-C01 ; ARG21=AR2*RX1-C02
22700        ARG12=AR1*RX2-C01 ; ARG22=AR2*RX2-C02
22800        S01=SIN(RK(IK)*RX1-GAM(IK)) ; S02=SIN(RK(IK)*RX2-GAM(IK))
22900        S1=C*(SIN(ARG11)-SIN(ARG21))/RX1**2
23000        S2=C*(SIN(ARG12)+SIN(ARG22))/RX2**2
23100        DET=RK1*S2-RK2*S1
23200        DETA=S01*S2-S02*S1 ; DETB=RK1*S02-RK2*S01
23300        A=DETA/DET ; B=DETB/DET
23400        EA=ABS(A-A1)/A
23500        IF(EA.GT.0.0001) GO TO 36
23600        DZETA(IK)=B
23700        DO 35 IX=1,IMX
23800        RRSI(IK,IX)=ARRSI(IK,IX)
23900 35      CONTINUE
24000 30      CONTINUE
24100        RETURN
24200        END
24300
24400        * (ISAVE)
24500        COMMON/UNO/D,EP5A,EP5R,KEY,MAX,IP,SKUA, SX
SUBROUTINE DEN

```

```

24400 COMMON/DOS/RX(650),RAI(650),XMIN,XMAX,IMX
24700 COMMON/TRES/RK(50),IMX,FK2UA
24800 COMMON/CINCO/RKSI(50,500)
24900 COMMON/SEIS/PI2,IP1,FKUA,DENSP,DENS(650),DSN(650),DENSI(650)
25000 COMMON/OCHO/CDEKX(50)
25100 EXTERNAL YY
25200 C* ISAVE=IMX/(PUNTOS EN QUE SE CALCULA LA DENSIDAD CON AINOS)
25300 C* CALCULO DE LA DENSIDAD ELECTRONICA
25400 A=0.0 ; B=FKUA ; IP=1
25500 IF (ISAVE.EQ.1) GO TO 45
25600 IIMX=IMX/ISAVE+1.000001
25700 GO TO 46
25800 45 IIMX=IIMX
25900 46 CONTINUE
26000 DO 40 IX=1,IIMX
26100 IX=(IX-1)*ISAVE+1
26200 DO 41 IK=1,IMX
26300 RK2=RK(IK)*RK(IK)
26400 CDEKX(IK)=(FK2UA-RK2)*RKSI(IK,IX)**2.0
26500 41 CONTINUE
26600 CALL AINOS(A,B,YY,Q,EPSA,EPSR,KEY,MAX,KOUNT,EST,IER,RC,RS)
26700 DENS(IX)=RC/PI2
26800 DENSI(IMX-IX+1)=DENS(IX)
26900 40 CONTINUE
27000 A=XMIN ; B=XMAX ; IF=3
27100 CALL AINOS(A,B,YY,Q,EPSA,EPSR,KEY,MAX,KOUNT,EST,IER,RC,RS)
27200 CARGAN=RC ; CARRAP=-XMIN*DENSP
27300 DO 47 IX=1,IMX
27400 DENS(IX)=DENS(IX)*CARGAN/CARRAN
27500 DENSI(IMX-IX+1)=DENS(IX) ; DSN(IX)=DENS(IX)/DENSP
27600 47 CONTINUE
27700 DO 42 IX=1,IMX
27800 42 CONTINUE
27900 RETURN
28000 END

```

```

28100                                SUBROUTINE CAMPO
28200                                * (ISI, ISAVE)
28300                                COMMON/UNO/Q, EPSA, EPSR, KEY, MAX, IP, SKUA, SX
28400                                COMMON/DOS/RX(650), RXI(650), XMIN, XMAX, IMX
28500                                COMMON/SEIS/PI2, PIP4, FKUA, DENSP, DENS(650), DSN(650), DENSI(650)
28600                                COMMON/NUEVE/NCERO, E(650), EI(650)
28700                                DIMENSION EN(650), EP(650)
28800                                EXTERNAL YY
28900                                C* -CALCULO DEL CAMPO ELECTRICO
29000                                IF (ISAVE.EQ.1) GO TO 65
29100                                IIMX=IMX/ISAVE+1.000001
29200                                GO TO 64
29300                                65    IIMX=IMX
29400                                66    CONTINUE
29500                                IIS=ISAVE*ISI+1
29600                                IF (IIS.LT.6) IIS=10
29700                                DO 60 IX=1, IIMX
29800                                IX=(IX-1)*ISAVE+1
29900                                IF (IX.LE.5) GO TO 61
30000                                IF (IX.LE.IIS) GO TO 62
30100                                A=RX(IX) ; B=RX(IX-IIS) ; IP=3
30200                                CALL AINOS(A, B, YY, Q, EPSA, EPSR, KEY, MAX, ROUNT, EST, IER, RC, RS)
30300                                EN(IX)=EN(IX-IIS)+RC*PIP4
30400                                GO TO 63
30500                                61    EN(IX)=0.0
30600                                GO TO 63
30700                                62    A=RX(IX) ; B=XMAX ; IP=3
30800                                CALL AINOS(A, B, YY, Q, EPSA, EPSR, KEY, MAX, ROUNT, EST, IER, RC, RS)
30900                                EN(IX)=RC*PIP4
31000                                CONTINUE
31100                                60    CONTINUE
31200                                C=PIP4*DENSP
31300                                DO 69 IX=1, IMX
31400                                IF (IX.LE.NCERO) GO TO 67
31500                                EP(IX)=-RX(IX)*C

```

```

31400      GO TO 58
31700      67      EF(IX)=0.0
31800      68      CONTINUE
31900      69      CONTINUE
32000          DO 70 IX=1,IMX
32100          E(IX)=EN(IX)-EF(IX)
32200          EI(IMX-IX+1)=E(IX)
32300      70      CONTINUE
32400          DO 64 IX=1,IMX
32500      64      CONTINUE
32600      RETURN
32700      END
          SUBROUTINE POT
32800
32900      * (ISI,ISAVE)
33000      COMMON/UNO/D,EP5A,EP5R,KEY,MAX,IP,SKUA, SX
33100      COMMON/DOS/RX(650),RXI(650),XMIN,XMAX,IMX
33200      COMMON/NUEVE/NCERO,E(650),ET(650)
33300      COMMON/DIEZ/POTEL(650)
33400      EXTERNAL YY
33500 C*      CALCULO DEL POTENCIAL ELECTROSTATICO
33600      IF(ISAVE.EQ.1) GO TO 75
33700      IIMX=IMX/ISAVE+1.000001
33800      GO TO 76
33900      75      IIMX=IMX
34000      76      CONTINUE
34100      IIS=ISAVE*ISI+1
34200      IF(IIS.LE.5) IIS=10
34300          DO 70 IX=1,IIMX
34400          IX=(IX-1)*ISAVE+1
34500          IF(IX.LE.5) GO TO 71
34600          IF(IX.LE.IIS) GO TO 72
34700          A=RX(IX) ; B=RX(IX-IIS) ; IP=4
34800          CALL ATNOS(A,B,YY,Q,EP5A,EP5R,KEY,MAX,KOUNT,EST,IER,RC,RS)
34900          POTEL(IX)=RC+POTEL(IX-IIS)
35000      GO TO 75

```

74

```

35100 71 POTEL(IX)=0.0
35200 GO TO 73
35300 72 A=RX(IX) ; B=XMAX ; IP=4
35400 CALL AINDS(A,B,YY,Q,EPSA,EPSR,KEY,MAX,KOUNT,EST,IER,RC,RS)
35500 POTEL(IX)=RC
35600 73 CONTINUE
35700 70 CONTINUE
35800 RETURN
35900 END
36000 FUNCTION YY(X)
36100 DIMENSION Z(1),M(100),RT(8),D2(8)
36200 COMMON/UNO/Q,EPSA,EPSR,KEY,MAX,IP,SKUA, SX
36300 COMMON/DOS/RX(650),RRI(650),XMIN,XMAX,INX
36400 COMMON/TRES/RR(50),INR,FK2UA
36500 COMMON/SEIS/PI2,PI4,FKUA,DENSP,DENS(650),DSN(650),DENS1(650)
36600 COMMON/OCHO/CDEX(50)
36700 COMMON/NUEVE/NCERO,E(650),EI(650)
36800 COMMON/DIEZ/POTEL(650)
36900 COMMON/ONCE/FFI(650)
37000 HQ=6 ; Z(1)=X
37100 XX=Z(1)
37200 IIP=IP-2
37300 IF(IIP.LT.0) GO TO 10
37400 H=SX
37500 HRM=INX-3
37600 GO TO 20
37700 10 H=SKUA
37800 HRM=IMN-3
37900 20 CONTINUE
38000 IF(IIP.LT.0) GO TO 30
38100 Q1=(X-XMIN)/H+1.000001
38200 GO TO 40
38300 30 Q1=X/H+1.000001
38400 40 CONTINUE
38500 M01=Q1 ; M03=M01-3

```

```

38500      IF(MQ1.LE.NRM) MQ3=NRM-2
38700      IF(MQ1.LE.3) MQ3=0
38800      IF(IIP) 50,60,70
39000      50      DO 55 I=1,MQ
39000          RT(I)=RK(MQ3+I)
39100          B2(I)=CBERX(MQ3+I)
39200      55      CONTINUE
39300      GO TO 80
39400      60      DO 65 I=1,MQ
39500          RT(I)=RXI(MQ3+I)
39600          B2(I)=PFI(MQ3+I)
39700      65      CONTINUE
39800      GO TO 80
39900      70      DO 75 I=1,MQ
40000          RT(I)=RXI(MQ3+I)
40100          IF(IIP.EQ.2) GO TO 71
40200          D2(I)=DENSI(MQ3+I)
40300          GO TO 75
40400      71      D2(I)=EI(MQ3+I)
40500      75      CONTINUE
40600      GO TO 80
40700      80      CONTINUE
40800      CALL ICS1VU(D2,RT,MQ,1,Z,W,IER)
40900      YY=Z(1)
41000      RETURN
41100      END

```

REFERENCIAS

- 1.- N.D. Lang y W. Kohn, Phys. Rev. B 1, 4555 (1970).
- 2.- N.D. Lang y W. Kohn, Phys. Rev. B 3, 1215 (1971).
- 3.- H.B. Huntington, Phys. Rev. 81, 1035 (1951).
- 4.- J. Bardeen, Phys. Rev. 49, 653 (1936).
- 5.- E. Celina, F. Magaña y A.A. Valladares, Am. J. of Phys. 45, 960 (1977).
- 6.- N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, Solid State Physics (Holt Rinehart and Winston, New York, 1976).
- 7.- S. Raimes, The Wave Mechanics of Electrons in Metals (North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1961).
- 8.- P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- 9.- W. Kohn y L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- 10.- T. Koopmans, Physica 1, 104 (1933).
- 11.- M. Abramowitz y A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions (Dover, New York, 1972).
- 12.- C.A. Mead, J. of Appl. Phys. 32, 646 (1961).
- 13.- F. Scheid, Numerical Methods (Mac Graw Hill Co., New York, 1968).