

20350



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**POTENCIAL INTERIONICO DEL SODIO, POTASIO,
RUBIDIO Y CESIO A PARTIR DE PRIMEROS
PRINCIPIOS**

**TESIS PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :
GREGORIO RUIZ CHAVARRIA**

México, D. F.

Febrero 1989

**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.

RESUMEN

En este trabajo se calculan los potenciales interiónicos del sodio, potasio, rubidio y cesio a partir de primeros principios, utilizando un pseudopotencial local. Para la realización del cálculo se determinan primero las densidades electrónicas en los metales en cuestión a través de la utilización del formalismo HKS. A continuación se eliminan las oscilaciones de las densidades cerca del origen para asegurar un pseudopotencial débil y se toma una transformada de Fourier de esta densidad. Con esta transformada y utilizando teoría de perturbaciones y teoría de respuesta lineal se determinan los potenciales interiónicos de los materiales mencionados.

INDICE

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS.

INTRODUCCIÓN.

CAPITULO 1. EL POTENCIAL INTERIÓNICICO	1
1.1 El gas de electrones libres.....	1
1.1.1 Modelo de Drude-Lorentz.....	1
1.1.2 Modelo de Sommerfeld.....	2
1.2 El gas de electrones bajo la acción de un potencial electrostático.....	4
1.2.1 Modelo de Hartree.....	4
1.2.2 Modelo de Hartree-Fock.....	6
1.2.3 Teoría del apantallamiento de Thomas-Fermi.....	8
1.2.4 Teoría de Lindhard del apantallamiento.....	14
1.3 Formulación pseudopotencial.....	15
1.3.1 Electrones ligados y electrones de conducción.....	15
1.3.2 Pseudopotencial de un sistema de iones. Factor de forma y factor de estructura.....	19
1.3.3 Energía de estructura de banda. Interacción directa e interacción indirecta.....	21
1.4 Sumario de la teoría del pseudopotencial.....	27
CAPITULO 2. METODO DE CALCULO.....	29
2.1 Densidad electrónica.....	31
2.1.1 Modelo de un ion en una vacancia de gelatina.....	31
2.1.2 Formalismo HKS.....	32

2.2 El potencial interiónico.....	37
CAPITULO 3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	56
APENDICE.....	63
BIBLIOGRAFIA.....	71

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS.

FIGURAS

- | | | |
|-----------|--|-----------|
| Figura 1. | Gráfica de la pseudodensidad electrónica del sodio. | Página 38 |
| Figura 2. | Gráfica de la pseudodensidad electrónica del potasio. | Página 39 |
| Figura 3. | Gráfica de la pseudodensidad electrónica del rubidio. | Página 40 |
| Figura 4. | Gráfica de la pseudodensidad electrónica del cesio. | Página 41 |
| Figura 5. | Gráfica de pseudodensidad electrónica del sodio, a la que se le han eliminado las oscilaciones cerca del origen. | Página 45 |
| Figura 6. | Gráfica de pseudodensidad electrónica del potasio, a la que se le han eliminado las oscilaciones cerca del origen. | Página 46 |
| Figura 7. | Gráfica de pseudodensidad electrónica del rubidio, a la que se le han eliminado las oscilaciones cerca del origen. | Página 47 |
| Figura 8. | Gráfica de pseudodensidad electrónica del cesio, a la que se le han eliminado las oscilaciones cerca del origen. | Página 48 |
| Figura 9. | Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudodensidad electrónica suavizada del sodio. | Página 51 |

Figura 10. Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudodensidad electrónica suavizada del potasio.	Página 52
Figura 11. Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudodensidad electrónica suavizada del rubidio.	Página 53
Figura 12. Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudodensidad electrónica suavizada del cesio.	Página 54
Figura 13. Gráfica del potencial interiónico del sodio.	Página 57
Figura 14. Gráfica del potencial interiónico del potasio.	Página 58
Figura 15. Gráfica del potencial interiónico del rubidio.	Página 59
Figura 16. Gráfica del potencial interiónico del cesio.	Página 60

TABLAS

Tabla 1. Tabla de parámetros para el modelaje de la densidad electrónica en una región cercana al origen.	Página 44
---	-----------

INTRODUCCION

Un punto de partida para poder estimar toda una serie de propiedades en los metales lo representa el conocimiento del potencial interiónico. Conociendo éste podemos predecir espectros fonónicos, calores específicos, resistividades, etc.

Para explicar el comportamiento observado en los metales se ha recurrido a toda una serie de modelos, de los cuales el más sencillo y que a su vez es capaz de explicar algunas propiedades de éstos, está representado por el modelo del gas de electrones libres, el cual considera que los electrones de conducción de un metal se comportan como un gas clásico. Posteriormente este modelo fue paulatinamente perfeccionado para considerar las diferentes contribuciones de interacción de los constituyentes del sistema, especialmente de los iones.

En este trabajo se realizó un cálculo a partir de primeros principios de los potenciales interiónicos del sodio, potasio, rubidio y cesio. En el CAPÍTULO I del presente escrito daremos un rápido repaso del modelo de gas de electrones libres, así como de las posteriores modificaciones a éste para pasar a exponer de manera más o menos detallada el formalismo de la teoría del pseudopotencial, formalismo mediante el cual calculamos el potencial interiónico. En esta parte planteamos una serie de expresiones a utilizar en la evaluación del potencial.

El CAPÍTULO II está dedicado a exponer el método utilizado para calcular el potencial interiónico. Comenzamos describiendo el formalismo de Hohenberg, Khon y Sham⁽¹⁾ para obtener la densidad electrónica inducida alrededor de un ión. En virtud de que esta densidad presenta oscilaciones en las cercanías del origen y que estas no están en concordancia con la teoría del pseudopotencial, estas son eliminadas sustituyendo esta densidad por otra que es idéntica a la calculada originalmente salvo en la región del origen. Posteriormente se obtiene la transformada de Fourier de la densidad a la cual se le han eliminado las oscilaciones cerca del origen, para que a través de la utilización de una expresión que relaciona a esta transformada con el factor de forma y con la función dieléctrica correspondiente, pueda ser sustituida en la expresión para el potencial interiónico presentada en el CAPÍTULO I. Asimismo se muestran las gráficas de las densidades electrónicas obtenidas según el formalismo HKS, las gráficas modificadas eliminando las oscilaciones cerca del origen y las gráficas de las transformadas de Fourier de las densidades modificadas. Como complemento a este capítulo se incluye un apéndice en donde se detalla como estuvo dividido el cálculo de las mencionadas densidades.

Finalmente, en el CAPÍTULO III presentamos los potenciales interiónicos obtenidos y comparamos éstos con los reportes existentes acerca de estos potenciales, haciendo algunos comentarios referentes a lo adecuado de los cálculos realizados.

CAPITULO I

EL POTENCIAL INTERIÓNIC

La determinación de las características de la interacción entre los iones que participan en la conformación de un material, específicamente de un metal, es de vital importancia para poder comprender todo un conjunto de propiedades.

La elaboración de un modelo que intente explicar algunas de las propiedades del metal conduce a especificar qué propiedades queremos estudiar, con el fin de tratar de establecer el camino a seguir en la resolución de nuestro problema.

1.1 EL GAS DE ELECTRONES LIBRES.

1.1.1 EL MODELO DE DRUDE-LORENTZ.

Un primer modelo para los electrones de conducción de un metal consiste en considerar a estos como un conjunto de partículas que puedan moverse libremente en el volumen ocupado por el metal.

A pesar de que existe una gran diferencia entre un gas de electrones así considerado y un gas clásico, Drude^(1,2) supuso que deberían de cumplirse para éste las aproximaciones hechas para un gas ideal.

Con posterioridad, en 1909, Lorentz^(1,2) contribuyó al modelo de Drude del gas de electrones aplicando a éste la estadística de Maxwell-Boltzman, sin tomar en cuenta la repulsión entre los electrones. Con la utilización de este modelo se pudieron explicar bastante bien algunas propiedades de los metales, quedando otras sin una explicación satisfactoria. El modelo predijo correctamente la magnitud de la resistividad eléctrica en la mayoría de los metales a la temperatura ambiente, pero la predicción de la dependencia de ésta con la temperatura fue incorrecta ya que estableció que ésta iba como $T^{1/2}$ en lugar de la dependencia lineal con T. El modelo pudo también explicar la ley de Wiedemann-Franz, en tanto que proporcionó magnitudes incorrectas para el calor específico electrónico y para la susceptibilidad magnética de algunos metales estudiados.

1.1.2 MODELO DE SCHMERFELD

Las carencias principales del modelo de Drude-Lorentz radican en que se ignoró el papel que juegan los iones en el comportamiento global del sistema y que por otro lado, la

estadística utilizada para los electrones no es la correcta.

Sommerfeld^(1,2) en 1928 realizó una modificación al modelo de Drude-Lorentz introduciendo la estadística de Fermi-Dirac para los electrones. Al tomar en cuenta que éstos obedecen al principio de exclusión de Pauli se pudieron explicar algunas propiedades que el modelo de Drude-Lorentz no pudo, en particular aquellas que dependen directamente de la distribución de velocidades de los electrones de conducción.

Sommerfeld consideró que en el interior del metal el potencial que sienten los electrones de conducción es independiente de la posición. Si sólo interesa la distribución relativa de los niveles de energía del sistema respecto al estado base, puede considerarse el potencial como cero en el interior del metal e infinito fuera de éste. Con esta elección, suponiendo que el metal ocupa el volumen de un cubo cuya arista es L , se resuelve la ecuación de Schrödinger correspondiente sin considerar el espín de los electrones de manera explícita¹.

De las soluciones obtenidas de la ecuación de Schrödinger se encuentra que se predice que la contribución de los electrones al calor específico a la temperatura ambiente es despreciable, y por otro lado tiene una dependencia lineal con la temperatura. Hace también una estimación correcta de la conductividad térmica de un conjunto de metales.

¹ Hay que hacer notar que si bien esta dependencia no se explicita, está incluida de una u otra manera en la estadística utilizada.

1.2 GAS DE ELECTRONES BAJO LA ACCION DE UN POTENCIAL ESTATICO.

1.2.2 MODELO DE HARTREE

Tanto en el modelo de Drude-Lorentz, como en el de Sommerfeld se desprecia la interacción entre los electrones de conducción. Un modelo que intentó salvar esta deficiencia fue el propuesto por Hartree^(2,3), el cual para el caso de un átomo, se plantea tomar en cuenta a los demás electrones a través del promedio de la interacción de los demás electrones con la partícula en cuestión, de tal manera que cada electrón en el átomo puede ser tratado como si estuviera moviéndose bajo la acción de un cierto potencial, que es el promedio del campo producido por todos los otros electrones del átomo.

En la aproximación de "un electrón" se supone que la función de onda de un sistema electrónico con N partículas,

$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ puede ser escrita como

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad 1.1$$

donde $\psi_i(r_i)$ es obtenida resolviendo la ecuación de Schrödinger

de una partícula para cada electrón dada por:

$$\left\{ -\nabla^2 - \frac{Z}{r_l} + u_l(r_l) \right\} \psi_l(r_l) = \epsilon_l \psi_l(r_l) \quad 1.2$$

donde ψ_l es la función de onda del l -ésimo electrón, Z es la carga del núcleo, r_l el vector de posición del l -ésimo electrón y u_l es la energía potencial promedio producida entre el l -ésimo electrón y los restantes electrones.

Hartree propuso para $u_l(r_l)$ la expresión

$$u_l(r_l) = u_l(r_l) = \sum_{j \neq l} \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{r_{lj}} d r_j \quad 1.3$$

El resultado es el siguiente sistema de ecuaciones

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_l} + \sum_{j \neq l} \int \frac{|\psi_j(r_j)|^2}{r_{lj}} d r_j \right\} \psi_l(r_l) = \epsilon_l \psi_l(r_l) \quad 1.4$$

$l = 1, \dots, N$

sistema que debe ser resuelto de manera autoconsistente.

En este mismo esquema, cuando se tiene un metal, hay que considerar que, además de los electrones y el núcleo de un átomo particular, existen electrones y núcleos de los demás átomos que conforman el sistema. Siguiendo un camino análogo al planteado con anterioridad se encuentra un sistema de ecuaciones a resolver, que

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(r) - Z \sum_{\alpha} \frac{\psi_i(r)}{|r-R_{\alpha}|} + \left[\sum_{j=1}^N \int \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} dr' \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad 1.5$$

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

donde R se refiere a las posiciones de los núcleos.

El principal defecto de esta formulación radica en el hecho de que no se considera que los electrones responden al principio de exclusión de Pauli.

1.2.2 MODELO DE HARTREE-FOCK

Fock, en 1930,^{12, 13} realizó una corrección a estas ecuaciones. Consideró que ψ depende no sólo de las coordenadas de las partículas sino también del espín que poseen éstas. Se intentó

como en el caso anterior buscar una solución del tipo

$$\Psi(r_1, s_1; r_2, s_2; \dots; r_N, s_N) = \Psi_1(r_1, s_1) \Psi_2(r_2, s_2) \dots \Psi_N(r_N, s_N)$$

donde las $\Psi_i(r_i, s_i)$ son funciones de onda unielectrónicas.

Una función de onda de la forma anterior no satisface el principio de exclusión de Pauli y dado que la función de onda debe tener una forma parecida, Fock utilizó los determinantes de Slater, con lo cual resulta que éstas funciones de onda son antisimétricas con respecto de las coordenadas de los electrones. Utilizó además el principio variacional para encontrar las soluciones minimizando $\langle H \rangle$ y obtuvo el siguiente sistema de ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - Z \sum_R \frac{1}{|r-R|} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r-r'|} d r' \right] \Psi_i(r) - \sum_j \left[\int \delta_{s_i s_j} \frac{\Psi_j^*(r') \Psi_i(r')}{|r-r'|} d r' \right] \Psi_j(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad 1.7$$

Con respecto a las ecuaciones de Hartree originales, las obtenidas por Fock se diferencian por el hecho de que en éstas últimas aparece el término

$$\sum_j \left[\int \delta_{s_i s_j} \frac{\psi_j^*(r') \psi_j(r')}{|r - r'|} d r' \right] \psi_i(r) = e_i \psi_i(r) \quad 1.8$$

que recibe el nombre de término de intercambio.

En esta formulación (Hartree-Fock), tanto como en la de Hartree no se considera la energía de correlación de Coulomb.

1.2.3 TEORÍA DEL APANTALLAMIENTO DE THOMAS-FERMI.

En esta teoría se supone que el potencial total varía muy lentamente con la posición. Para encontrar la densidad de carga $\rho(r)$ en presencia de un potencial $\phi(r)$, como primer paso se resuelve la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) - \phi(r) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad 1.9$$

Una vez hecho ésto se tiene que la densidad es calculada por medio de la expresi3n

$$\rho(r) = -\sum_l |\phi_l(r)|^2 \quad 1.10$$

El potencial total est1 dado por dos t3rminos; el primero originado por una impureza que se considera sumergida en un gas de electrones, ϕ^{ext} ; el segundo es originado por la densidad de carga inducida como resultado de la inmersi3n de la impureza, ϕ^{ind} .

Bajo la suposici3n de que el potencial total varía muy lentamente, lo cual significa que se pueda especificar la posici3n de muchos electrones en una regi3n de extensi3n pequeña comparada con la distancia a lo largo de la cual apenas el potencial total varía, se plantea una relaci3n entre la energía y el vector de onda k del electr3n en la posici3n r

$$\epsilon(k) = (\hbar^2 k^2 / 2m) - \phi(r) \quad 1.11$$

Para la determinaci3n de la densidad de carga $n(r)$ que producen los electrones caracterizados por la expresi3n anterior,

se utiliza que

$$n(r) = \int \frac{f(\epsilon(k))}{4\pi^3} dq \quad 1.12$$

donde $f(\epsilon(k))$ está dada por

$$f(\epsilon(k)) = \left[e^{\left(\frac{\epsilon(k) - \mu}{k_B T} \right)} + 1 \right]^{-1} \quad 1.13$$

La densidad de carga inducida es

$$\rho^{ind} = -n(r) + n_0 \quad 1.14$$

en donde n_0 es la densidad de carga de la nube positiva uniforme (que viene de los iones de la red cristalina). Después de algún manejo algebraico la expresión anterior puede escribirse como

$$\rho^{\text{ind}}(r) = - [n_0(\mu + \phi(r)) - n_0(\mu)] \quad 1.15$$

de donde considerando a ϕ pequeña tenemos que

$$\rho^{\text{ind}}(r) = - \left[\frac{\partial n_0}{\partial \mu} \right] \phi(r) \quad 1.16$$

Las transformadas de Fourier satisfacen por tanto una relación de la forma

$$\rho^{\text{ind}}(q) = \chi(q) \phi(q) \quad 1.17$$

de lo cual se tiene que

$$\chi(q) = - \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad 1.18$$

Por la definición de la función dieléctrica se obtiene para ésta la forma

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad 1.19$$

Dado que el vector de onda de Thomas-Fermi, k_0 , está definido por

$$k_0^2 = 4\pi \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad 1.20$$

obtenemos para la función dieléctrica

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} \quad 1.21$$

Por otro lado, el potencial debido a la carga impureza, ϕ^{ext} , tiene la forma, en las unidades adecuadas

$$\phi^{ext} = \frac{Q}{r} \quad 1.22$$

donde Q es la carga de la impureza.

Dado que la función dieléctrica cumple con la relación

$$\epsilon(q) = \frac{\phi^{ext}(q)}{\phi(q)} \quad 1.23$$

se tiene que

$$\phi(q) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} \quad 1.24$$

de donde finalmente obtenemos

$$\phi(r) = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r} \quad 1.25$$

1.2.4 TEORIA DE LINDHARD DEL APANTALLAMIENTO.

En el enfoque propuesto por esta teoría se requiere que exista linealidad de ρ^{ind} con ϕ . La ecuación 1.9 es resuelta de manera autoconsistente, en tanto que para el cálculo de la densidad electrónica se utiliza la expresión 1.10. Para χ utilizamos la expresión⁽²⁾

$$\chi(q) = - \int \frac{dk}{4\pi^3} \frac{f_{k-\frac{1}{2}q} - f_{k+\frac{1}{2}q}}{k - q} \quad 1.26$$

en donde

$$f_k = \left[\exp \left(\beta(k^2/2 - \mu) \right) + 1 \right]^{-1} \quad 1.27$$

Si la energía de los electrones es mucho menor que la energía de Fermi, $\frac{q}{k_0} \ll 1$, y se hace un desarrollo alrededor de $q = 0$,

se recupera el resultado de Thomas-Fermi (ecuación 1.18).

Si $q \approx k_F$ y $T=0$ obtenemos para $\chi(q)$ la expresión

$$\chi(q) = -\frac{k_F}{\pi^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x = \frac{q}{2k_F} \quad 1.28$$

A partir de éste resultado podemos calcular la función dieléctrica y el potencial $\phi(r)$. Al ser calculado $\phi(r)$ se encuentra que para r grande el comportamiento de ϕ es oscilatorio de acuerdo con la expresión

$$\phi(r) \approx \frac{1}{r} \cos(2k_F r) \quad 1.29$$

Estas oscilaciones son conocidas como oscilaciones de Friedel y tienen su origen en una singularidad de χ para $q = 2k_F$.

1.3 FORMALISMO DEL PSEUDOPOTENCIAL

1.3.1 ELECTRONES LIGADOS Y ELECTRONES DE CONDUCCION.

Los electrones de conducción de un metal presentan una

propiedad que los electrones ligados no poseen y es que pueden moverse más o menos libremente por todo el metal, salvo en la región ocupada por los iones de éste. Se tiene así que las funciones de onda de los electrones libres son ortogonales a las funciones de onda de los estados ligados.

Supongamos que $|k\rangle$ representa a la función de onda de electrón "libre" confinado al volumen Ω , $|k\rangle = \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ y que $|\alpha\rangle = \Phi_\alpha(\mathbf{r})$ representa a la función de onda de un estado ligado. Con esta notación podemos definir a las funciones de onda χ_k

$$\chi_k = |k\rangle - \sum_\alpha \langle \alpha | k \rangle |\alpha\rangle \quad 1.30$$

que son ortogonales por construcción a cualquier estado ligado $|\alpha\rangle$.

Una vez definidos estos vectores podemos desarrollar a las funciones de onda de los estados de conducción Φ_k como una combinación lineal de estos

$$\begin{aligned} \Phi_k &= \sum_q a_q \chi_{k+q} \\ &= \sum_q a_q |k+q\rangle - \sum_{q,\alpha} a_q \langle \alpha | k+q \rangle |\alpha\rangle \end{aligned} \quad 1.31$$

expresión que puede ser escrita como

$$\psi_k = \sum_q a_q (1 - P)|k + q\rangle = (1 - P)\phi_k \quad 1.32$$

donde P y ϕ_k están dados por

$$P = \sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| \quad 1.33a$$

$$\phi_k = \sum_q a_q |k + q\rangle \quad 1.33b$$

Sustituyendo las expresiones 1.33 en la ecuación de Schrödinger correspondiente, obtenemos una ecuación para ϕ_k que tiene la forma :

$$\{ H + (E_k - H)P \} \phi_k = E_k \phi_k \quad 1.34$$

o bien de manera más explícita:

$$\left\{ T + (V(r) + (E_k - HDP)) \right\} \phi_k = E_k \phi_k \quad 1.35$$

que puede ser vista como una ecuación de Schrödinger en donde ahora tenemos un potencial W dado por

$$W = V(r) + (E_k - HDP) \quad 1.36$$

A W se le conoce con el nombre de pseudopotencial y a ϕ_k como la pseudofunción.

Dado que en la conformación de W entran H y P , éste es en general un operador, el cual para muchos casos puede ser adecuadamente aproximado por un término de tipo no operador, es decir, definiendo a W de la siguiente manera:

$$W = V(r) = V(r) + V_p \quad 1.37$$

donde V_p depende solo de la posición. Cuando se hace ésta

aproximación se dice que tenemos un pseudopotencial local, el cual evidentemente al depender V_p de la posición, dependerá solamente de la posición.

1.3.2 PSEUDOPOTENCIAL DE UN SISTEMA DE IONES. FACTOR DE FORMA Y FACTOR DE ESTRUCTURA.

Consideremos ahora un sistema de N iones y tomemos la expresión 1.35. En éste caso $V(r)$ puede ser escrito como la suma de las contribuciones individuales de cada ion. Si el término $CE_L - \hbar D$ depende solamente de los valores propios de la energía y del momento angular y si además los estados ligados dependen de la posición del ion (\mathbf{R}_i, σ_i) , será posible escribir el pseudopotencial total como la suma de los pseudopotenciales de cada ion, de la forma:

$$W(r) = \sum_i W_i(r - r_i) \quad 1.38$$

Utilizando la aproximación local, tomando la transformada de Fourier de $W(r)$ tenemos que

$$\mathcal{W}(q) = \frac{1}{\Omega} \int \mathcal{W}(r) e^{-iq \cdot r} dr \quad 1.39$$

donde Ω es el volumen del sistema.

Multiplicando dentro de la integral por $e^{-iq \cdot r_i} e^{iq \cdot r_i}$ y haciendo una agrupación adecuada, la ecuación 1.39 puede escribirse como:

$$\mathcal{W}(q) = \frac{1}{\Omega} \sum_i e^{-iq \cdot r_i} \int \mathcal{W}(r - r_i) e^{-iq \cdot (r - r_i)} dr \quad 1.40$$

que finalmente lleva a

$$\mathcal{W}(q) = S(q) w(q) \quad 1.41$$

en donde

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_i e^{-iq \cdot r_i} \quad 1.42$$

y

$$\langle Kq \rangle = \frac{N}{\Omega} \int \langle K(r) \rangle e^{-iq \cdot r} d\tau = \frac{1}{\Omega_0} \int \langle K(r) \rangle e^{-iq \cdot r} d\tau \quad 1.43$$

con $\Omega_0 = \Omega/N$.

A $S(q)$ se le conoce como el factor de estructura del sistema y como puede observarse depende de las posiciones que ocupan los iones en el metal. El otro término, $\langle Kq \rangle$ es llamado factor de forma, es independiente de las posiciones de los iones y es la transformada de Fourier del pseudopotencial producido por un solo ion.

De la formulación anterior y suponiendo que el pseudopotencial es débil, se puede utilizar teoría de perturbaciones para determinar el potencial que sienten los iones del sistema.

1.3.3 ENERGIA DE ESTRUCTURA DE BANDA, INTERACCION DIRECTA E INTERACCION INDIRECTA.

Si despreciamos la interacción electrón-electrón, tenemos que la energía del sistema está conformada por dos términos. El primero está representado por la interacción entre los iones del metal y nos referiremos a él como la interacción

directa y será denotado por V_d , en tanto que el segundo está representado por la energía de los electrones en el campo de los iones y será denotado por E_{el} y cuya expresión es:

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{k \in \mathcal{F}} E(k) = \frac{Z_0}{(2\pi)^3} \int E(k) dk \quad 1.44$$

en donde $E(k)$ es

$$\begin{aligned} E(k) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k | w | k \rangle + \\ &+ \sum_q \frac{S^M(q) S(q) \langle k | w | k+q \rangle \langle k+q | w | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - |k+q|^2)} \\ &= \frac{3}{8} \frac{Z \hbar^2 k_F^2}{2m} + Z \langle k | w | k \rangle + \sum_q S^M(q) S(q) F(q) \end{aligned} \quad 1.45$$

donde

$$F(q) = \frac{Z_0}{(2\pi)^3} \int \frac{\langle k | w | k+q \rangle \langle k+q | w | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - |k+q|^2)} dk \quad 1.46$$

Al último término de la ecuación (1.45) se le conoce como energía de estructura de banda⁶⁰

Consideremos ahora a los iones y preguntémosnos por el tipo de interacción que entre ellos se da. Por un lado tenemos la repulsión de Coulomb y que corresponde a lo que hemos llamado interacción directa. Por otro lado tenemos a la nube de electrones en que están sumergidos los iones y que tienen el efecto de apantallar el campo generado por los iones. La distribución de los electrones de valencia de este sistema está determinada por un lado, por la fuerte atracción de Coulomb de los iones y por otro por la repulsión entre los electrones de valencia y entre éstos y los electrones de las capas cerradas, debido al principio de exclusión de Pauli. Así, para la determinación de la interacción entre los iones juega un papel importante conocer el efecto de apantallamiento que producen los electrones de valencia sobre los iones del arreglo. Por ésta razón el término que involucra a los electrones que nos interesa es la energía de banda, puesto que los otros dos términos de la energía electrónica tienen que ver más bien con la interacción entre electrones.

La energía de estructura de banda ⁽⁵⁾ puede ser escrita como:

$$E_{\text{banda}} = \sum_q S^{\text{H}}(q) S(q) F(q) = \sum_q \sum_{i,j} F(q) \exp(-iq \cdot (r_i - r_j)) \quad 1.47$$

Separando en la suma anterior los términos donde $i \neq j$, obtenemos

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2N} \sum_{\{i,j\}} \frac{2}{N} \sum_q F(q) e^{-iq \cdot (r_i - r_j)} + \frac{1}{N} F(q) \quad 1.48$$

El término $V_{\text{ind}} = \frac{2}{N} \sum_q F(q) e^{-iq \cdot (r_i - r_j)}$

de la expresión anterior contiene los efectos producidos por el apantallamiento electrónico en la interacción interiónica. La suma utilizada en V_{ind} puede ser transformada en una integral utilizando la relación:

$$\sum_k = \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int d^3k$$

De lo cual, V_{ind} queda

$$\begin{aligned} V_{\text{ind}} &= \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int F(q) e^{-iq^r \cos(\theta)} 2\pi q^2 dq \sin\theta d\theta = \\ &= \frac{2\pi}{\pi^2} \int_0^\infty F(q) \frac{\sin q^r}{q^r} q^2 dq \quad 1.49 \end{aligned}$$

Sumando la interacción directa con la interacción indirecta obtenemos la interacción efectiva entre los iones. De esta manera, si conocemos $F(q)$ que involucre la mayor cantidad de características del sistema, podremos calcular el potencial

interiónico.

Si no se considera la energía de intercambio, la forma de $F(q)$ es

$$F(q) = \frac{\langle k+q | w^0 | k \rangle}{2\epsilon(q)} \quad 1.50$$

en donde $\langle k+q | w^0 | k \rangle$ es el factor de forma del pseudopotencial no apantallado y $\epsilon(q)$ es

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{m e^2}{2\pi k_F \hbar^2 \eta^2} \left[\frac{1 - \eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right] \quad 1.51$$

donde $\eta = \frac{q}{2k_F}$

La función $\epsilon(q)$ aquí mostrada es conocida como la función dieléctrica de Hartree para electrones libres y que coincide con la función dieléctrica de Lindhard.

Se encuentra además que la relación entre el factor de forma del pseudopotencial no apantallado y el apantallado es²⁰

$$\langle k + q | w | k \rangle = \frac{\langle k + q | w^0 | k \rangle}{\epsilon(q)} \quad 1.52$$

Si ahora consideramos en nuestro tratamiento a las energías de correlación e intercambio para los electrones, se encuentra que $F(q)$ toma la forma

$$F(q) = -\frac{q_0 q^2}{8\pi^2} \langle k + q | w | k \rangle \approx \frac{\epsilon(q) - 1}{\epsilon(q)} \quad 1.53$$

en donde la función dieléctrica involucrada debe considerar también a las energías de intercambio y correlación. De esta manera, el potencial que siente un ion en presencia de otro dentro del gas de electrones resulta (en unidades atómicas):

$$\phi(r) = \frac{Z^2}{r} \left[1 + \frac{2}{\pi Z^2} \int_0^\infty \frac{\sin(qr) \epsilon(q) [\epsilon(q)]^2}{q(1 - \epsilon(q))} dq \right] \quad 1.54$$

1.4 SUMARIO DE LA TEORIA DEL PSEUDOPOTENCIAL.

A manera de sumario de las hipótesis de la teoría pseudopotencial, tenemos:¹

a).- Campo autoconsistente: Estamos sustituyendo la interacción electrónica instantánea por un potencial que incluye la interacción mencionada a través de un promedio. En virtud de que el potencial depende de los estados ocupados por los electrones y de que los estados que éstos ocupen depende a su vez del potencial, éste debe ser calculado de manera autoconsistente. Hay que aclarar que no trabajamos directamente con los electrones sino que a través de un cierto potencial que genera una cierta distribución de carga, la que a su vez altera el potencial.

b).- La segunda hipótesis fundamental consiste en poder separar a los electrones que forman parte del sistema en electrones de conducción y electrones ligados. De ésta manera podemos caracterizar al sistema como formado por un conjunto de iones y por los electrones de valencia o de conducción. En el interior del ion la atracción que sienten los electrones es intensa, en tanto que los electrones de conducción sienten una interacción débil con los iones del sistema.

¹Para obtener mayor información sobre este tema se pueden consultar las referencias 5 y 14.

c).-La tercera aproximación fundamental consiste en considerar que la interacción entre los iones del arreglo metálico y los electrones de valencia es débil, de tal manera que quede justificada la utilización de la teoría de perturbaciones.

CAPITULO 2

METODO DE CALCULO

Para calcular el potencial interiónico se pueden seguir varios caminos. Puede elegirse un potencial fenomenológico, tipo Morse o Lennard-Jones en el cual se ajustan algunos parámetros de manera que estos potenciales reproduzcan alguna o algunas propiedades que puedan ser verificadas en forma experimental, como el tamaño de la celda unidad, constantes elásticas, energías de formación de vacancias, etc.. Los potenciales así contruidos son de corto alcance y no contienen oscilaciones de Friedel.

Otra manera consiste en la utilización de pseudopotenciales empíricamente determinados como punto de partida para el cálculo del potencial interiónico. Entre éste tipo de pseudopotenciales tenemos el propuesto por Ashcroft⁽⁶⁾ o por Heine-Abarenkov.⁽⁶⁾ Los parámetros de los pseudopotenciales se ajustan de manera que reproduzcan lo mejor posible ciertas propiedades electrónicas, tales como la superficie de Fermi, la resistividad eléctrica del metal líquido o bien datos espectroscópicos. Una de las grandes deficiencias de este camino es que los parámetros determinados

utilizando una propiedad, en general no predicen correctamente otras propiedades.

Un tercer camino a seguir es la utilización de pseudopotenciales a partir de primeros principios.

Para metales simples el potencial interiónico puede ser construido formalmente a partir de primeros principios utilizando la teoría de los pseudopotenciales. En este trabajo calculamos el potencial interiónico siguiendo el formalismo de los pseudopotenciales a través de un método propuesto por Manninen et al.⁽⁷⁾, quienes siguieron a su vez, el trabajo de Rasolt y Taylor⁽⁸⁾

Dagens⁽⁹⁾ calculó la densidad electrónica desplazada alrededor de un ion inmerso en un gas de electrones a través de la utilización del formalismo HKS de apantallamiento no lineal y la teoría del potencial electrón-ion completa. Hecho lo anterior, Rasolt y Taylor⁽⁸⁾ seleccionaron un pseudopotencial no-local con el fin de que reprodujera lo más cercanamente posible la densidad electrónica calculada, excepto posiblemente en la vecindad del ion, donde la densidad obtenida con el pseudopotencial pudiera ser muy diferente de la calculada originalmente. De esta manera los efectos no lineales son parcialmente incluidos en el pseudopotencial.

En el método propuesto por Manninen et al.⁽⁷⁾ se toma la transformada de Fourier de la densidad electrónica; utilizando ésta y la relación obtenida (de teoría de respuesta lineal y

teoría de perturbaciones a primer orden) entre el factor de forma no apantallado y la densidad electrónica para un pseudopotencial local, es posible determinar el potencial interiónico.

En este trabajo seguimos este enfoque utilizado ya con bastante éxito para calcular las propiedades del Aluminio y Litio^{10,11,12}.

2.1 DENSIDAD ELECTRÓNICA.

Como ya se había mencionado anteriormente, el primer paso en el cálculo del potencial interiónico a través del formalismo del pseudopotencial es calcular la densidad electrónica alrededor de un ion en el metal.

2.1.1 MODELO DE UN ION EN UNA VACANCIA DE GELATINA.

Para calcular la densidad de carga utilizamos el modelo de vacancia de gelatina¹⁷. En este modelo se introduce un ion en un gas homogéneo de electrones con un fondo de carga positiva que toma en cuenta la presencia de los iones del arreglo cristalino. Cuando el ion es introducido en esta gelatina se produce un incremento local en la cantidad de carga positiva. Con el fin de mantener la cantidad correcta de carga, se remueve una cantidad de carga positiva de fondo: la contenida en una esfera de radio

igual al radio de Wigner-Seitz.

Con el fin de considerar en forma mas adecuada la distribución de carga en el sistema se calculó tambien la densidad que induciria la sola eliminación de un volumen de carga de fondo positiva igual al de una esfera cuyo radio es el de Wigner-Seitz, sin considerar la introducción de un ion.

Finalmente la densidad a utilizar se calculó restando a la densidad inducida por un ion en una vacancia la inducida por la sola vacancia⁽⁷⁾.

2.1.2 FORMALISMO HKS

El modelo de un ion en una vacancia de gelatina se utilizó conjuntamente con el formalismo de Hohenberg, Kohn y Sham^(8,10) para determinar la densidad de carga buscada.

El resultado central del formalismo HKS establece la existencia de un potencial local efectivo de un cuerpo, $V_{\text{eff}}(r)$ para los electrones, de tal manera que podemos establecer la siguiente ecuación de Schrödinger^(4,7)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad 2.1$$

El potencial efectivo está dado por la expresión

$$V_{\text{eff}}(r) = -\phi(r) + \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad 2.2$$

en donde $\phi(r)$ es el potencial electrostático total y $E_{xc}[n(r)]$ es la energía de intercambio-correlación de este sistema. En el cálculo para la contribución de intercambio-correlación, utilizaremos la expresión dada por Gunnarson y Lundsqvist⁽⁴⁰⁾, la cual en unidades atómicas tiene la forma

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = -0.6109 \left\{ \frac{1}{r_s} + 0.0343 \ln \left[1 + \frac{11.4}{r_s} \right] \right\} \quad 2.3$$

en donde $\frac{4\pi r_s^3}{3} = \frac{1}{n}$.

Con la finalidad de que V_{eff} se anule para r grande, la contribución de intercambio-correlación debe ser reescalada⁽⁴⁰⁾ a

$$V_{xc}(r) \longrightarrow V_{xc}[n(r)] - V_{xc}[n_0] \quad 2.4$$

donde n_0 es la densidad positiva de fondo mencionada anteriormente.

El potencial electrostático obedece a la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi = -4\pi D(r) \quad 2.5$$

en donde $D(r)$ es la densidad total de carga. Con la utilización del modelo de un ion en vacancia de gelatina, esta densidad tiene la forma

$$D(r) = Z \delta(r) + n_0 \theta(r - R_{ws}) - n(r) \quad 2.6$$

en donde θ es la función escalón y R_{ws} es el radio de Wigner-Seitz. La densidad inducida es calculada tomando la diferencia^m

$$\delta n(r) = n(r) - n_v(r) - 2\sum_b |\phi_b|^2 \quad 2.7$$

donde $n(r)$ está dada por la ecuación de Poisson correspondiente, (2.5), y n_v es la densidad electrónica alrededor de la vacancia y que corresponde a la densidad de carga positiva de fondo dada por la expresión

$$D^+(Cr) = n_0 \delta(r - R_{ws}) \quad 2.8$$

El subíndice b en la expresión (2.7) se refiere a estados electrónicos ligados.

En virtud de que el sistema es neutro se deberá satisfacer la siguiente ecuación

$$\int \delta n(r) dr = Z \quad 2.9$$

en donde Z es la valencia del ion metálico.

2.1.3 EL CÁLCULO DE LAS DENSIDADES

El cálculo de las densidades electrónicas se realizó numéricamente de manera autoconsistente utilizando la máquina Burroughs B7800 de la U. N. A. M..

Los parámetros proporcionados para la realización del cálculo⁽¹⁾ fueron: r_s , NPTS, NBLKS, DR1, Z, donde r_s es el radio de una esfera que contiene un electrón de valencia (radio de Wigner-Seitz), NPTS es el número de puntos en la red de cálculo numérico, NBLKS es el número de bloques utilizados para el cálculo, DR1 es la separación entre los puntos donde se calcula la densidad y Z es la carga del ion del metal. RMAX es un parámetro que se obtiene a partir de las anteriores cantidades y representa la distancia máxima hasta donde se calculan las densidades. Dado que se requerirá esta densidad hasta el infinito, después de RMAX será tomada la forma asintótica

$$\delta n(r > RMAX) = A \frac{\cos(2k_r r + \theta)}{r^3} \quad 2.10$$

Los parámetros r_s son 3.93, 4.86, 5.20 y 5.62 en unidades atómicas (1 u.a. = 0.529 Å) para el sodio, potasio, rubidio y

cesio respectivamente. Para todos ellos se utilizo $NPTS = 1500$ y $NBLKS=1$. DRI fue igual a 0.01 para el sodio y el potasio, en tanto que para el rubidio y el cesio fue de 0.015 . $RMAX$ para el sodio y el potasio fue igual a 15 u.a., en tanto que para el rubidio y cesio fue de 22.5 u.a.. La valencia Z evidentemente fue igual a 1 para todos los casos. A las densidades anteriormente calculadas nos referiremos como las pseudodensidades.

Las pseudodensidades correspondientes aparecen graficadas en las figuras 1-4. La convergencia obtenida entre dos iteraciones sucesivas fue tal que la diferencia entre las densidades correspondientes fue de 1×10^{-9} u.a..

2.2 EL POTENCIAL INTERIÓNIC

Las pseudodensidades electrónicas inducidas del sodio , potasio, rubidio y cesio que fueron calculadas mediante el formalismo HKS presentan oscilaciones cerca del origen. En virtud de que las oscilaciones de este tipo están asociadas a estados ligados y de que éstos no deben aparecer en la densidad electrónica si queremos tener un pseudopotencial débil , debemos eliminarlas. En esta eliminación seguimos el método propuesto por Manninen *et al.*⁽⁷⁾, sin la introducción de parámetros experimentables ajustables en el proceso de ésta eliminación. Con el fin de lograr esto se utiliza para la densidad electrónica

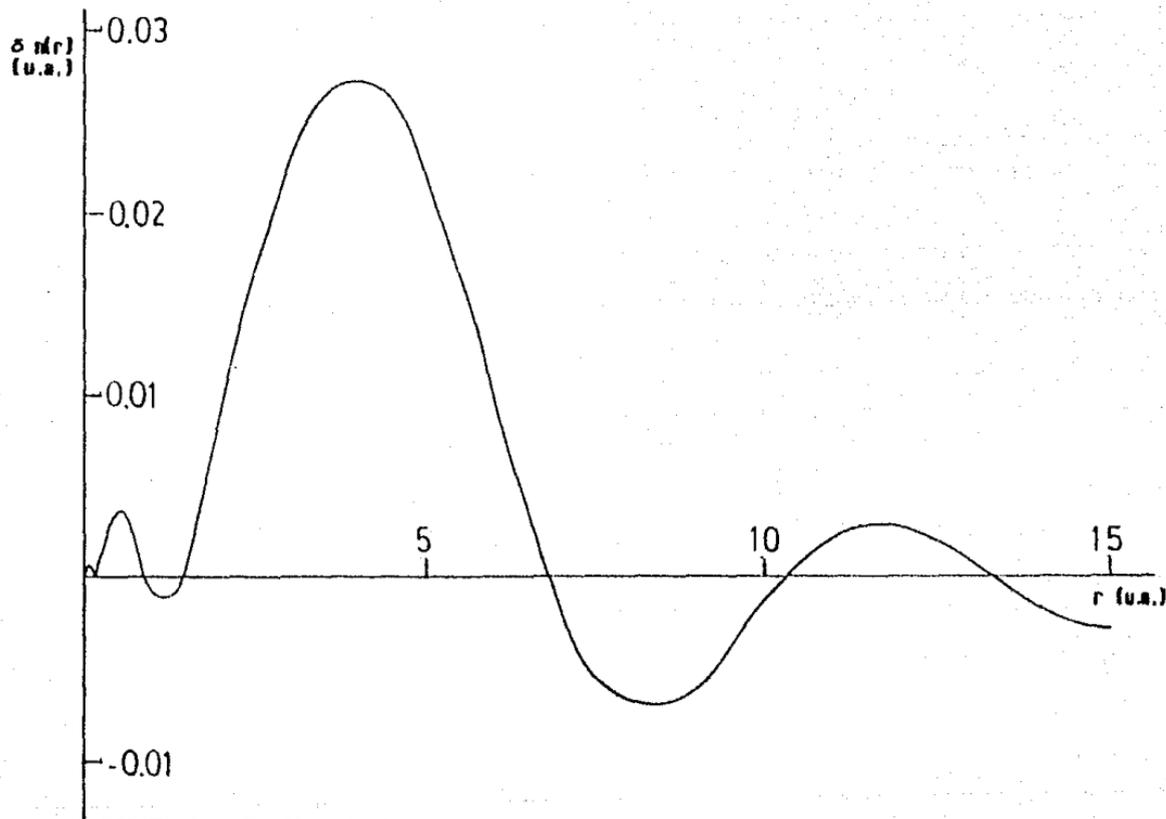


FIGURA 1 - Gráfica de la pseudodensidad del sodio utilizada en el presente trabajo; fue calculada con el formalismo HKS.

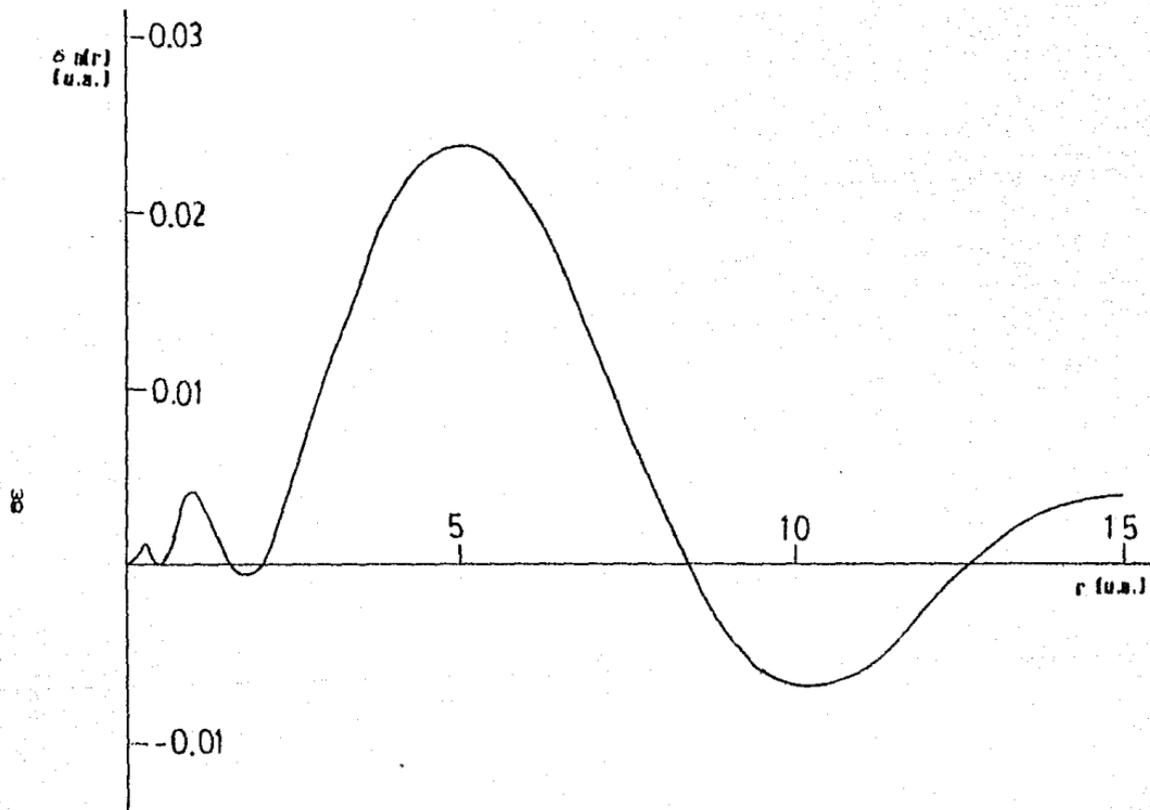


FIGURA 2 - Gráfica de la pseudodensidad del potasio utilizada en el presente trabajo; fue calculada con el formalismo HKS.

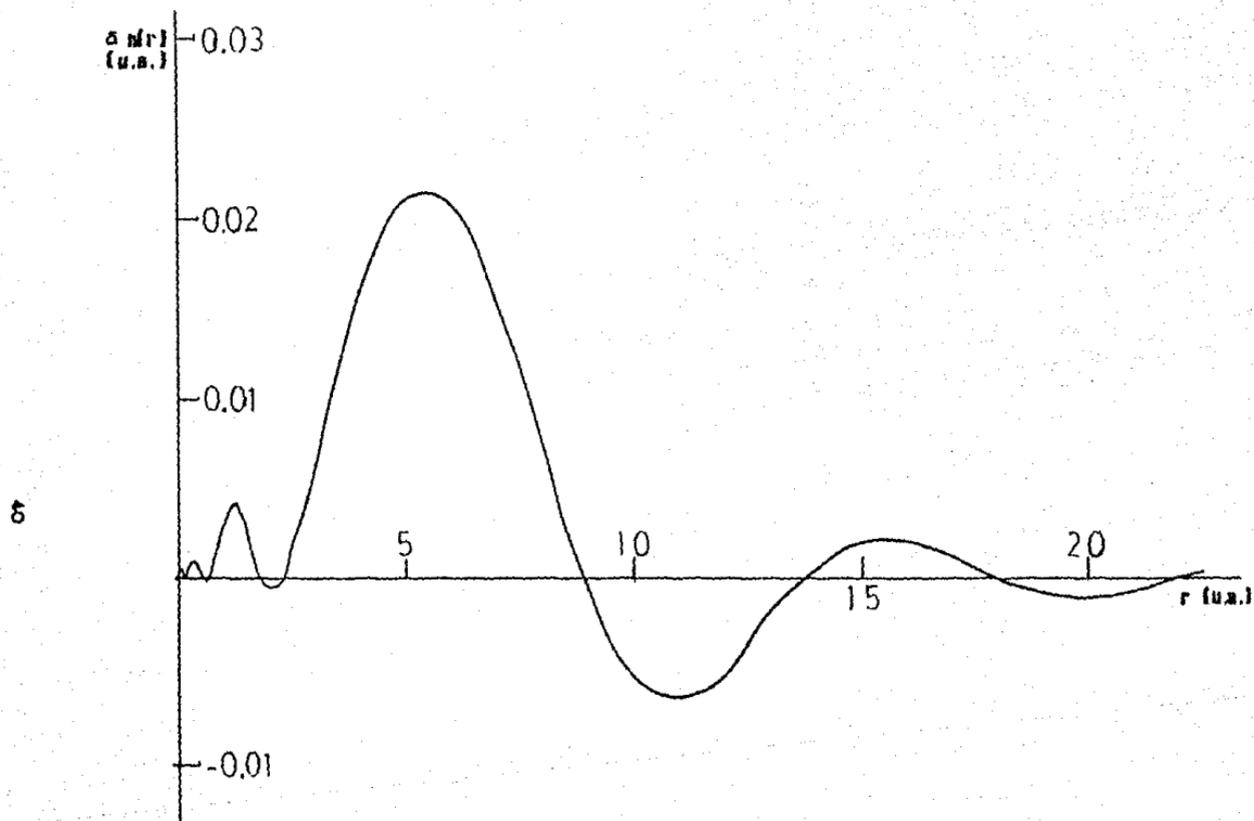


FIGURA 3 - Gráfica de la pseudodensidad del rubido utilizada en el presente trabajo; fue calculada con el formalismo HKS.

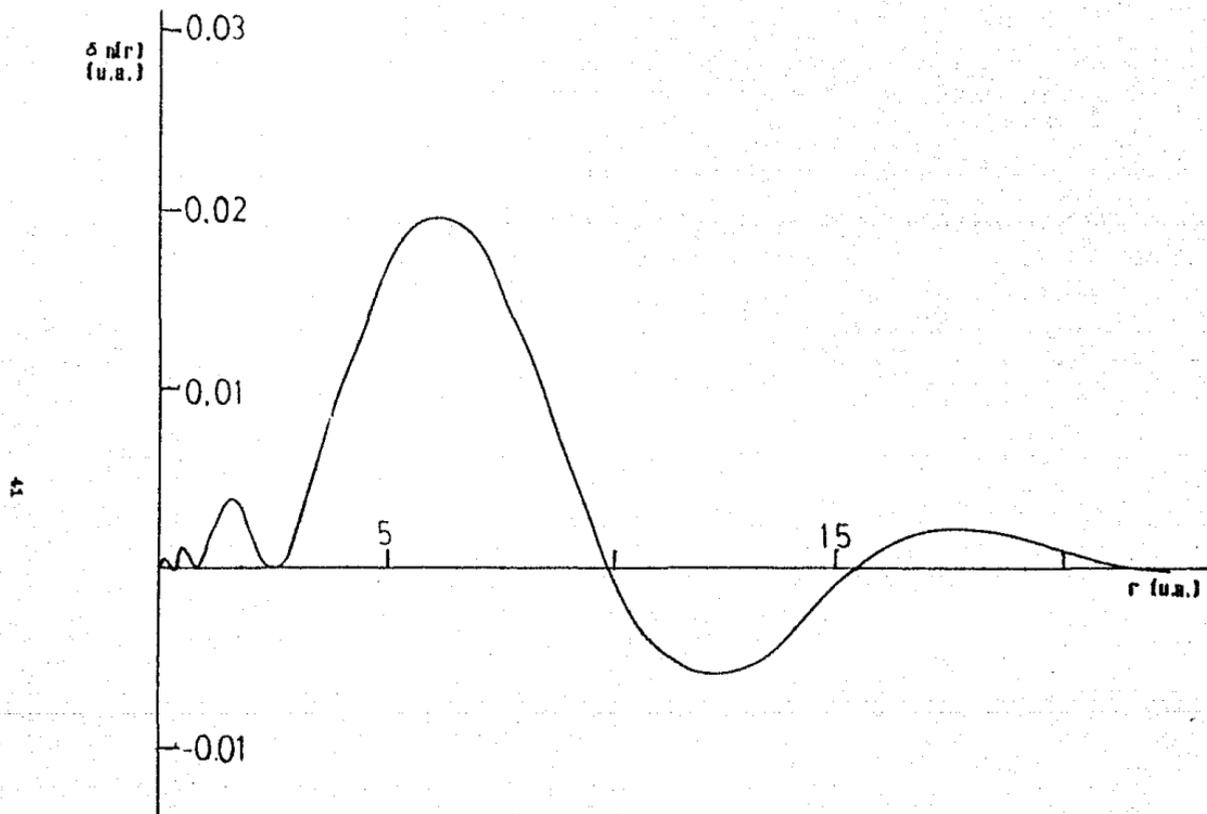


FIGURA 4 - Gráfica de la pseudodensidad del cesio utilizada en el presente trabajo; fue calculada con el formalismo HKS

cerca del origen una expresión polinomial del tipo:

$$\delta n(r) = A - B r^2 \quad r < R_0 \quad 2.11$$

Las constantes A, B y R_0 se determinan a partir de las condiciones de que $\delta n(r)$ y $\frac{d(\delta n(r))}{dr}$ son continuas en $r = R_0$ y que la carga electrónica se conserve. Las constantes A, B y R_0 para cada material aparecen en la tabla 1, en tanto que las pseudodensidades suavizadas están graficadas en las figuras 5-8.

El siguiente paso consistió en obtener la transformada de Fourier de la densidad suavizada. Como la integral debe ser tomada sobre todo el espacio, debemos utilizar la forma asintótica de la densidad para $r > R_{MAX}$ (expresión 2.10) para lo cual debemos especificar A y θ para cada material, las cuales se obtienen de las igualdades

$$\tan \theta = \frac{A_d \cos 2k_p r_2 - \cos 2k_p r_1}{A_d \operatorname{sen} 2k_p r_2 - \operatorname{sen} 2k_p r_1} \quad 2.12$$

$$\delta n(r_2) = A \frac{\cos(2k_p r_2 + \theta)}{r_2^2} \quad 2.13$$

$$A_d = \frac{r_1 \delta n(r_1)}{r_2 \delta n(r_2)}$$

2.14

en donde r_1 es la distancia del origen al punto donde se calcula el penúltimo valor de la densidad ;si RMAX es 15.0 u.a. , r_1 es igual a 14.99 u.a. y r_2 es igual a RMAX=15.0 u.a. (Na y K), en tanto que si RMAX es 22.5 u.a., r_1 es 22.485 u.a. y r_2 es RMAX=22.5 u.a..

Obtenida la transformada de Fourier de la pseudodensidad de carga, tenemos que en teoría de respuesta lineal y teoría de perturbaciones a primer orden, la relación que guarda dicha transformada de Fourier y la función dieléctrica esta dada por

$$\langle k+q | \psi^0 | k \rangle = \frac{4\pi \delta n(q) \epsilon(q)}{q^2 (1 - \epsilon(q))}$$

en donde $\langle k+q | \psi^0 | k \rangle$ es el conocido factor de forma no apantallado.

La función dieléctrica que se utilizó fue la de Gunnarson y Lundqvist^(7,10), y satisface, por construcción, el teorema de compresibilidad, que es importante con respecto al

TABLA 1

PARÁMETROS UTILIZADOS DURANTE EL MODELAJE DE LA PSEUDODENSIDAD ELECTRONICA EN LA VECINDAD DEL ORIGEN. PARA LOS DIFERENTES MATERIALES ESTUDIADOS. EXPRESADOS EN LAS UNIDADES ATOMICAS CORRESPONDIENTES.

	A	B	R_0
SODIO	4.2433404×10^{-5}	$-3.4025570 \times 10^{-5}$	2.020
POTASIO	2.7106691×10^{-5}	$-7.7274323 \times 10^{-6}$	2.930
RUBIDIO	2.2118299×10^{-5}	$-4.5555326 \times 10^{-6}$	3.315
CESEO	1.6549429×10^{-5}	$-1.8131440 \times 10^{-6}$	3.120

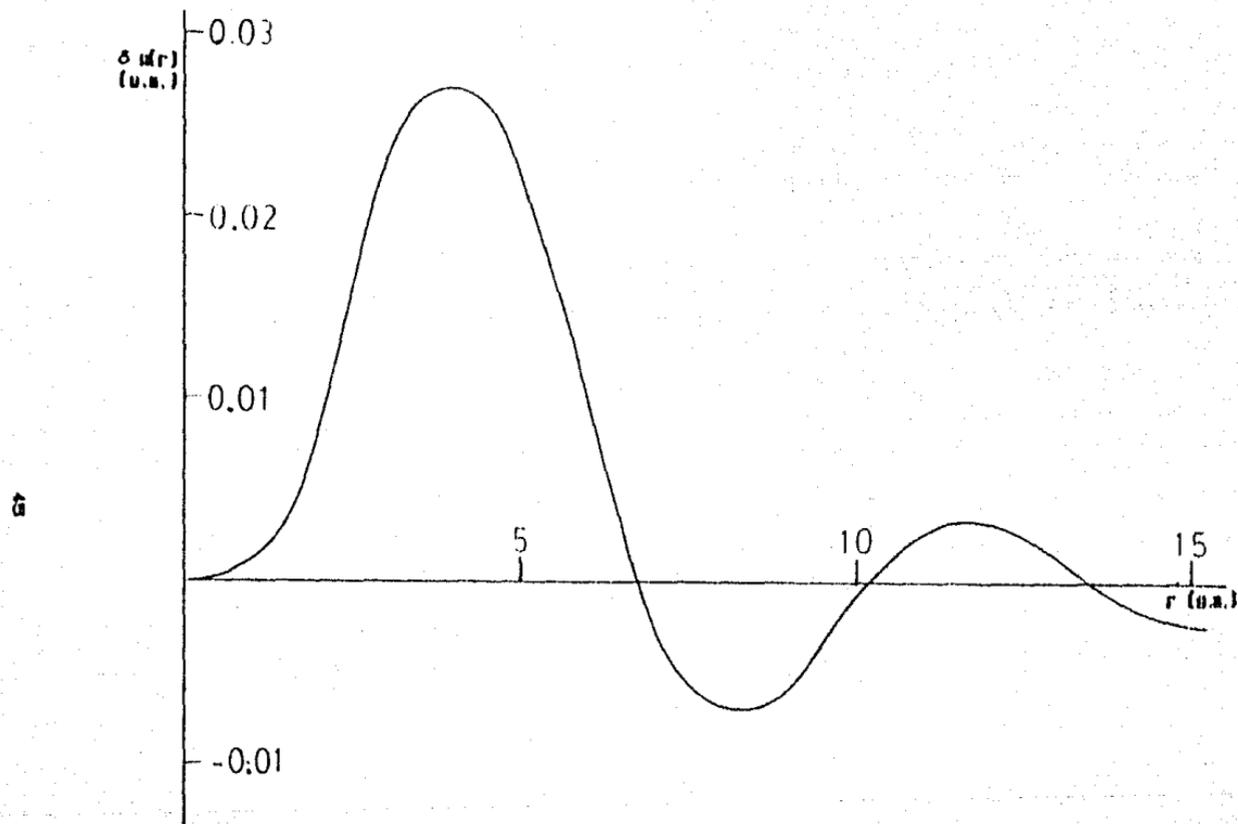


FIGURA 5 - Gráfica de la pseudodensidad electrónica del sodio en donde se han eliminado las oscilaciones que presentaba en la vecindad del origen.

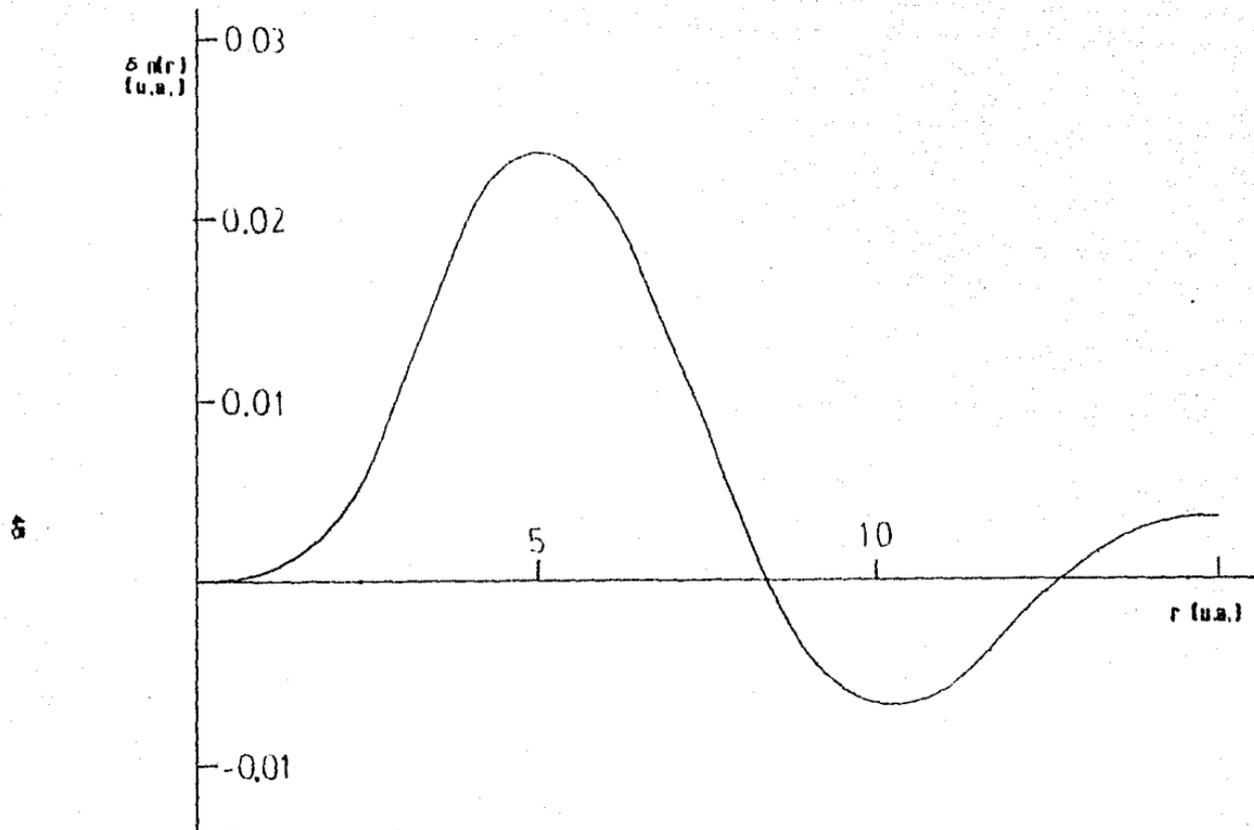


FIGURA 5 - Gráfica de la pseudodensidad electrónica del potasio en donde se han eliminado las oscilaciones que presentaba en la vecindad del origen.

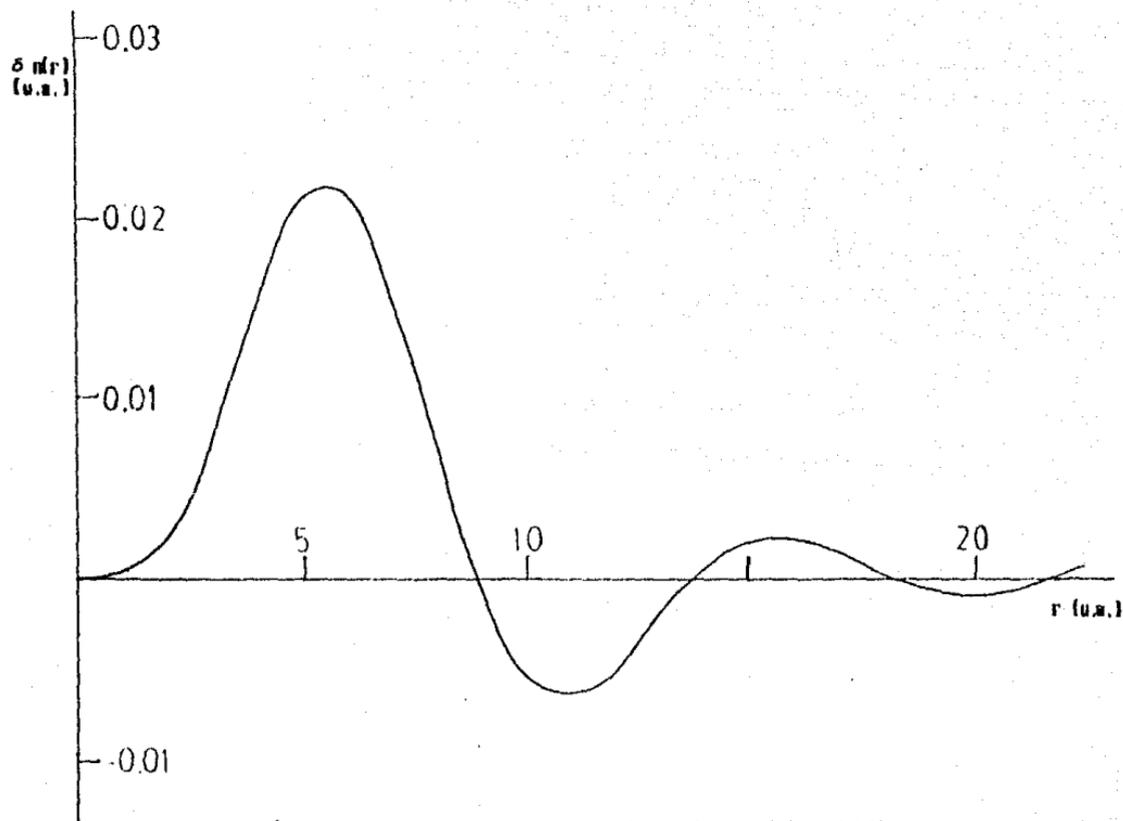


FIGURA 7 - Gráfica de la pseudodensidad electrónica del rubidio en donde se han eliminado las oscilaciones que presentaba en la vecindad del origen.

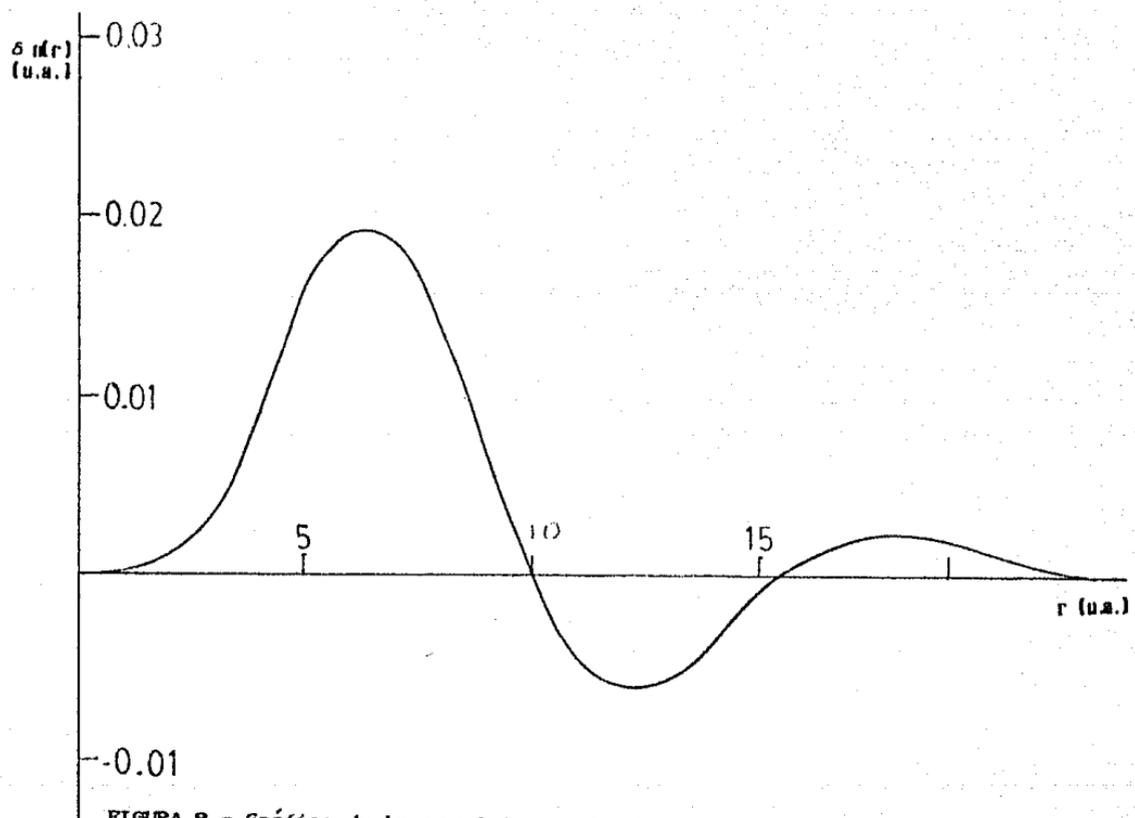


FIGURA B - Gráfica de la pseudodensidad electrónica del cesio en donde se han eliminado las oscilaciones que presentaba en la vecindad del origen.

potencial interiónico, y que está dada por

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} G(q) \quad 2.15$$

en donde

$$G(q) = \frac{G_0(q)}{1 - \left(\frac{4\pi}{k_F^3}\right) G_0(q)(1 - L)} \quad 2.16$$

siendo $G_0(q)$ la polarizabilidad usual de Lindhard; k_{TF} es la constante de apantallamiento de Thomas-Fermi y L esta dada por

$$L = \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial r_s}\right)}{\left(\frac{\partial \epsilon_F}{\partial r_s}\right)} \quad 2.17$$

donde μ es el potencial químico y ϵ_F es la energía de Fermi.

Tenemos que

$$\mu(r_B) = \epsilon_F(r_B) + \mu_{xc}(r_B) \quad 2.18$$

donde μ_{xc} es la contribución de intercambio-correlación al potencial químico.

Utilizando la expresión de Gunnarson-Lundqvist⁽¹⁰⁾ para la contribución de intercambio-correlación, se tiene para L una expresión del tipo

$$L = 1 - \left(\frac{1}{9\pi^4} \right)^{1/3} r_B \left[1 + \frac{0.6213 r_B}{r_B + 11.4} \right] \quad 2.19$$

Un hecho importante respecto a la transformada de Fourier de la pseudodensidad electrónica inducida es que ésta debe tender a cero conforme q crece con el fin de asegurar la convergencia de la aproximación hecha al potencial interiónico. Para todos los casos estudiados puede observarse que esto así sucede. Las gráficas de las transformadas de las pseudodensidades aparecen en las figuras 9-12.

Finalmente el potencial interiónico se obtuvo con la ecuación

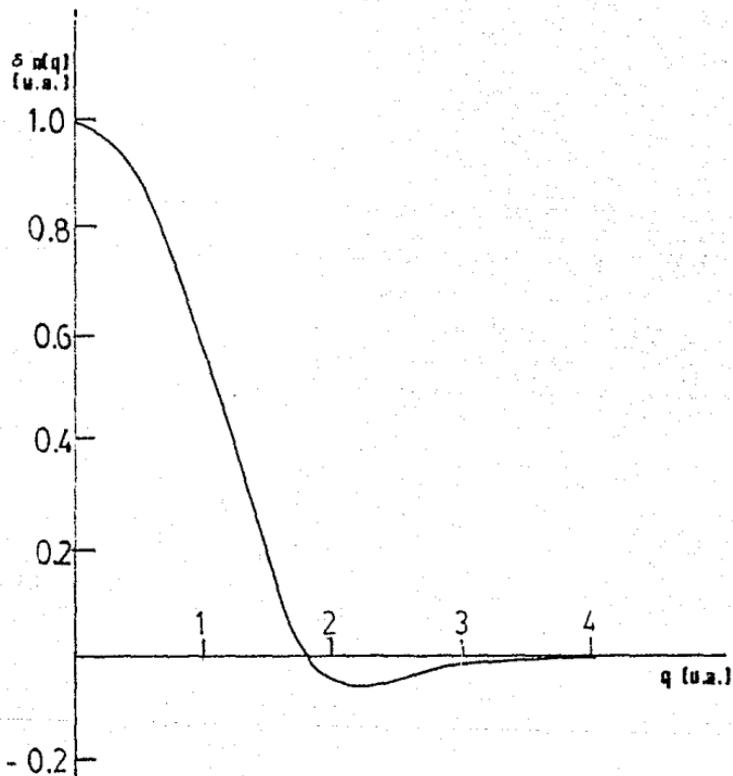


FIGURA 9 - Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudo densidad electrónica del sodio. Obsérvese que conforme q crece la transformada tiende a cero muy rápidamente.

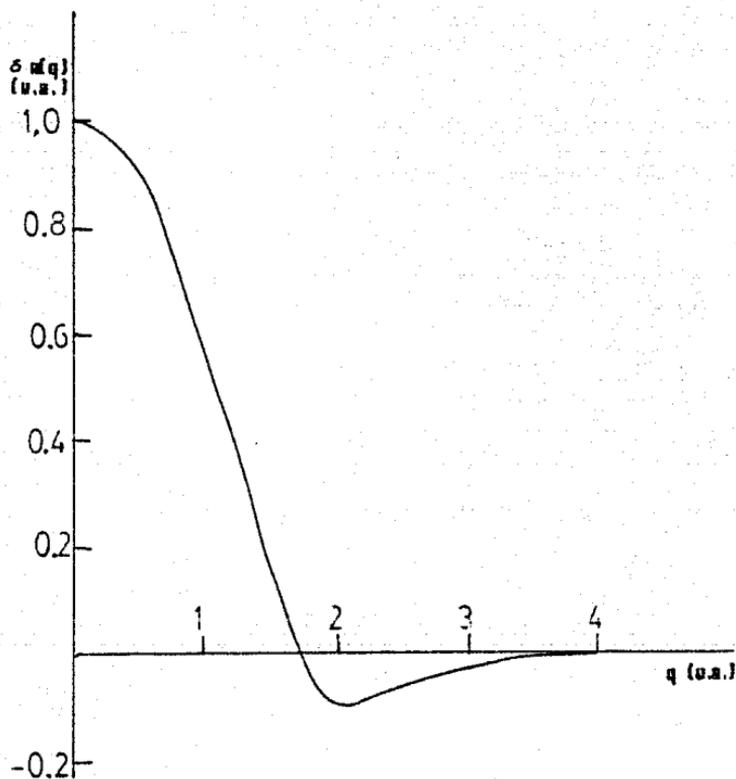


FIGURA 10 - Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudo densidad electrónica del potasio,

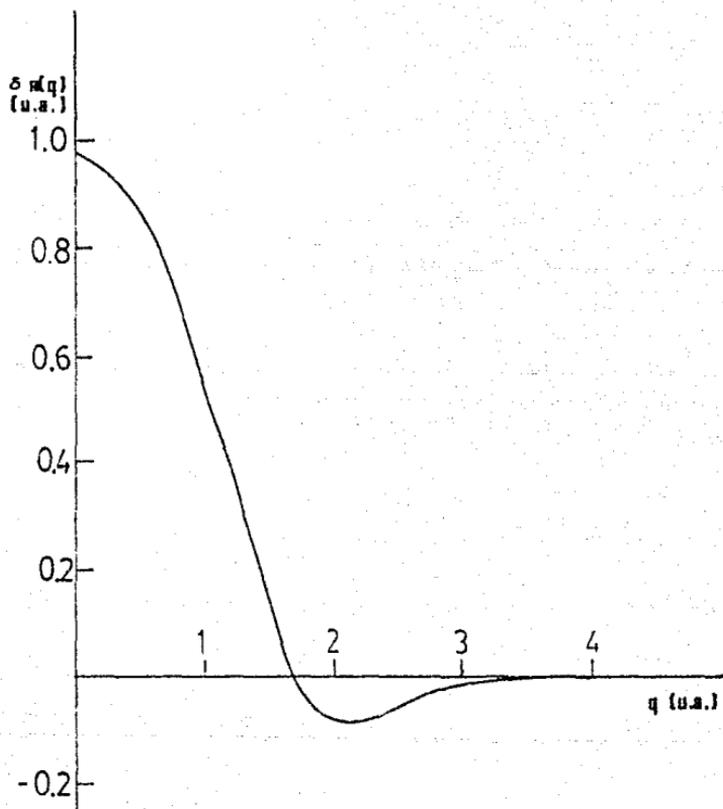


FIGURA 11 - Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudo densidad electrónica del rubidio.

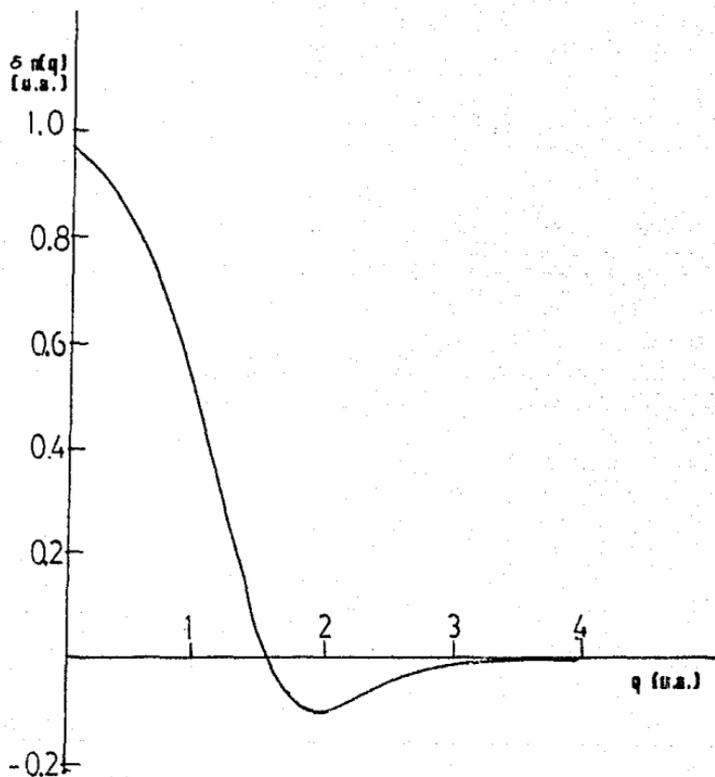


FIGURA 12 - Gráfica de la transformada de Fourier de la pseudo densidad electrónica del cesio.

$$\psi(r) = \frac{Z^2}{r} \left[1 + \frac{2}{Z^2} \int_0^\infty \frac{\sin(qr) e^{-q} [\delta n(q)]^2}{q [1 - e^{-q}]} dq \right]$$

la cual está expresada en unidades atómicas ($e = \hbar = m = 1$).

CAPITULO 3

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En el capítulo precedente ya se han calculado todas las componentes necesarias para poder determinar el potencial interiónico de los materiales investigados y estas componentes reúnen todas las características adecuadas para su utilización; así, a la pseudodensidad electrónica inducida calculada originalmente se le han eliminado las oscilaciones cerca del origen. También cuando q se hace grande, la transformada de Fourier la pseudodensidad, $\delta n(q)$ tiende a cero, hecho indispensable para la realización de los cálculos.

Sustituyendo ahora en la expresión para el potencial interiónico obtenida en el capítulo 1 todas las cantidades previamente calculadas obtenemos el potencial para cada uno de los materiales en cuestión. Las gráficas de estos aparecen en las figuras 13-16, en donde pueden apreciarse sus características. Veamos caso por caso:

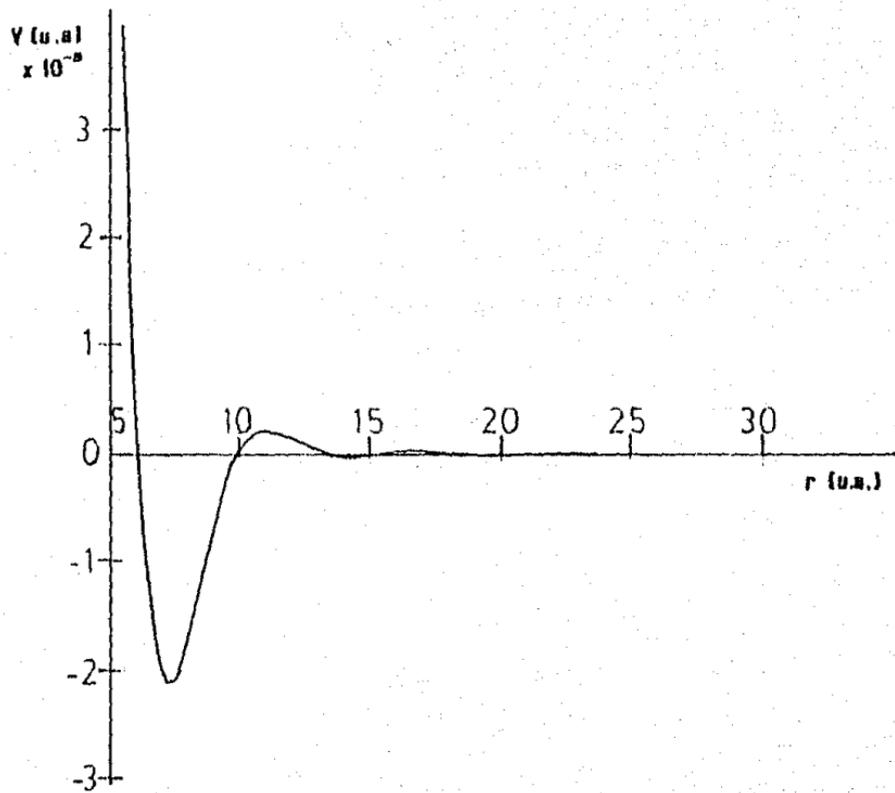


FIGURA 13 - Gráfica del potencial interiónico del sodio.

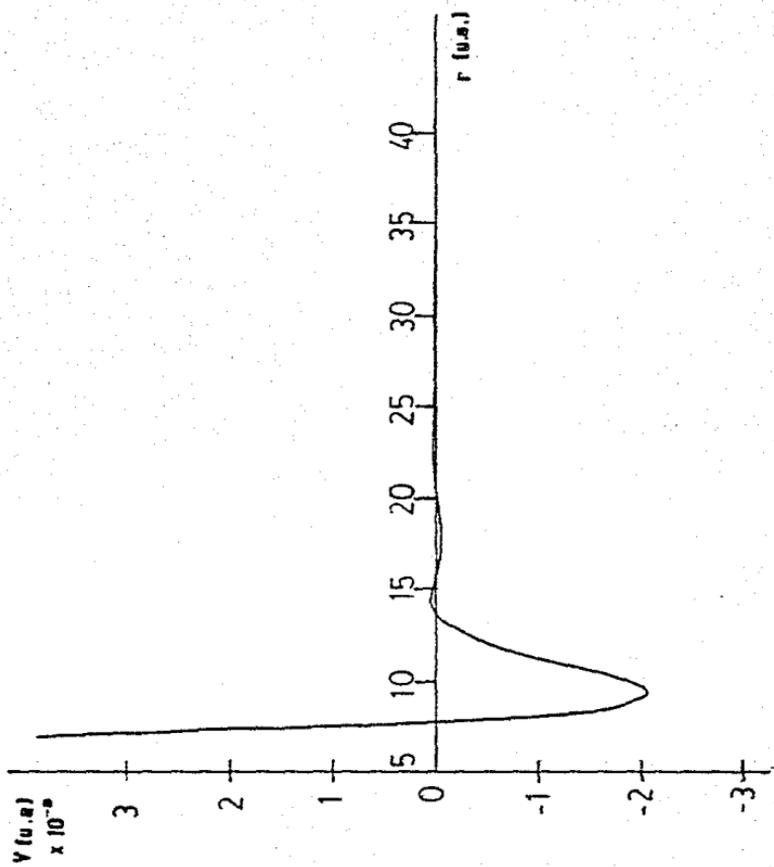


FIGURA 14 - Gráfica del potencial interdifusivo del potasio

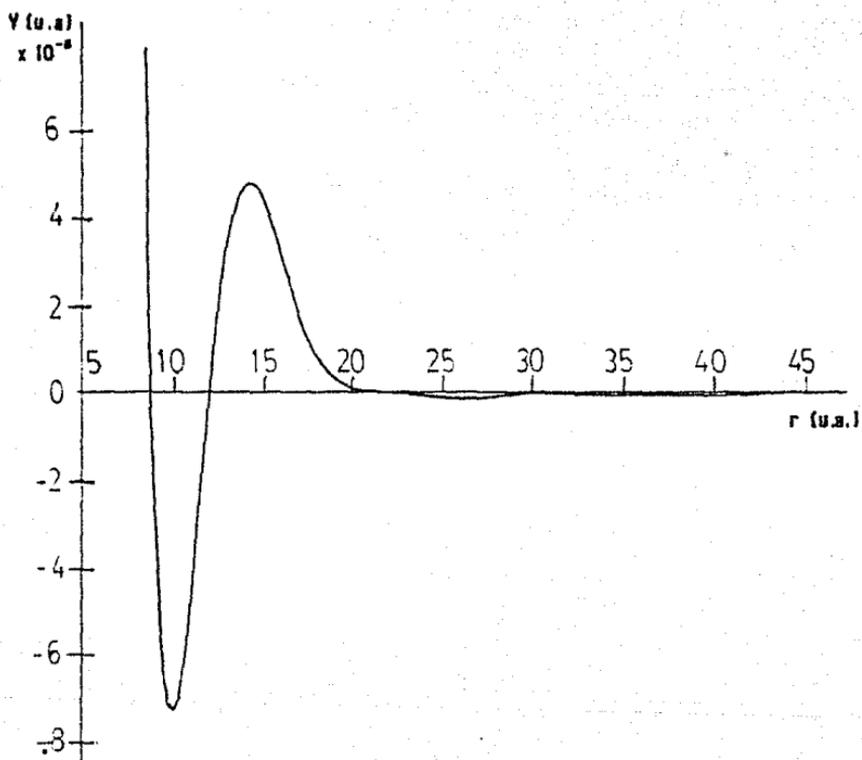


FIGURA 15 - Gráfica del potencial interiónico del rubidio

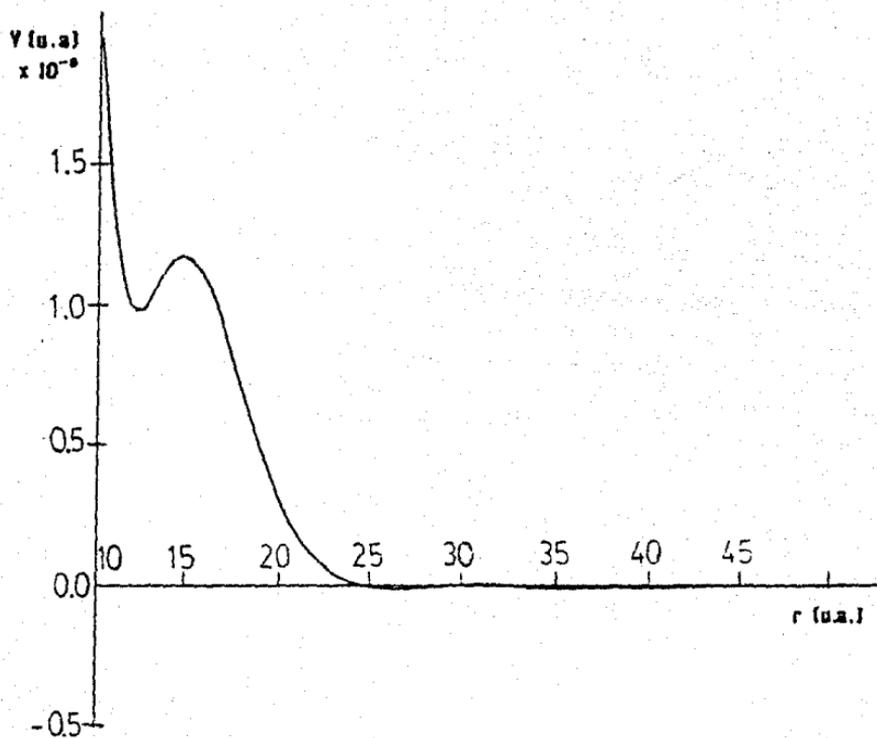


FIGURA 10 - Gráfica del potencial interiónico del cesio.

SODIO

El primer mínimo se encuentra en 7.2 u.a. en tanto que la profundidad es de 2.21×10^{-8} u.a.. Los reportes existente nos dan, en el caso del potencial calculado por Pick^(d) un mínimo en 3.36 A. valor que representa 5.34 u.a., con una profundidad de -0.156 eV lo cual es equivalente a -5.73×10^{-8} u.a..

Utilizando el modelo de Shyu y Gaspari^(d), el mínimo se encuentra en 7.56 u.a. con una profundidad de -1.27×10^{-8} u.a..

Con el potencial calculado por Ho^(d) el mínimo se encuentra en 7.72 u.a., con una profundidad de 1.21×10^{-8} u.a..

Finalmente cabe mencionar que el sodio tiene un parámetro de la red igual a 7.98 u.a..

POTASIO

La localización del primer mínimo corresponde a una r igual a 9.1 u.a. y la profundidad de éste es igual a 2.16×10^{-8} u.a.. En el potencial de Shyu y Gaspari^(d) el primer mínimo se localiza en 9.35 u.a. con una profundidad igual a -0.83×10^{-8} u.a.. Utilizando el potencial de Ho^(d) encontramos el mínimo en 9.52 u.a. y su profundidad es igual a -1.2×10^{-8} u.a., en tanto que con el potencial calculado por Dagens, Rasolt y Taylor^(d) el mínimo se encuentra en 9.23 u.a. con una profundidad de -1.1×10^{-8} u.a.. El parámetro de la red para el potasio es igual a 9.86 u.a..

RUBIDIO

El primer mínimo lo localizamos en 10.13 u.a. y presenta una profundidad de -0.77×10^{-8} u.a.. En el potencial de Shyu y Gaspari⁽⁶⁾ el mínimo se encuentra en 10.00 u.a. y tiene una profundidad de -0.78×10^{-8} u.a.. Con el potencial de Ho⁽⁶⁾ localizamos el mínimo en 10.20 u.a. y su profundidad es igual a -1.04×10^{-8} u.a.. El parámetro de la red para éste material es igual a 10.54 u.a..

CESIO

En éste caso el primer mínimo ésta localizado en 12.10 u.a.; en éste potencial no podemos hablar de profundidad en el sentido que lo hicimos para los anteriores materiales, dada la forma que tiene éste, por lo cual no daremos ésta característica para éste material. Con el potencial de Shyu y Gaspari⁽⁶⁾ el primer mínimo se encuentra en 10.90 u.a., en tanto que con el potencial de Ho⁽⁶⁾ se localiza en 11.41 u.a..

Puede observarse claramente de lo expuesto anteriormente que los mínimos principales obtenidos en el presente trabajo concuerdan bastante bien con los resultados de otros métodos utilizados en la obtención del potencial interiónico.

Para poder hacer una evaluación más objetiva de qué tan correcto es el cálculo realizado habría que predecir algunas propiedades de los sistemas estudiados a partir de los potenciales obtenidos, trabajo que trasciende los alcances del presente cálculo. Estas propiedades son, por ejemplo: curvas de dispersión de fonones, calores específicos y propiedades de transporte.

APENDICE

APENDICE

El potencial total que sienten los electrones está dado por la expresión

$$V(r) = v_{ee}(\Delta n(r)) + v_{xc}(n(r)) - (ZZ/r) + v_{ext}(r)$$

donde $v_{ee}(\Delta n(r))$ es el potencial electrostático de los electrones, $v_{xc}(n(r))$ es el potencial de intercambio-correlación, $\Delta n(r)$ es la densidad de carga de apantallamiento, Z es la carga del núcleo y $v_{ext}(r)$ está dado por la expresión:

$$v_{ext}(r) = -2 \int \frac{n_{ext}(r')}{|r-r'|} d^3r'$$

y es el potencial debido a una distribución de carga positiva $n_{ext}(r)$.

La densidad de carga de apantallamiento está dividida en dos partes

$$\Delta n(r) = n_c(r) + n_v(r)$$

donde $n_c(r)$ es la densidad de estados ligados y $n_v(r)$ es la densidad de electrones de valencia.

En el programa utilizado para calcular el potencial V se divide a este en dos contribuciones: VV el potencial de valencia y $VCNEW$ el potencial de estados ligados, que están dados por:

$$VV = v_{ee}(n_v(r)) - 2 \frac{(Z - OE)}{r} + v_{ext}(r)$$

$$VCNEW = v_{ee}(n_c(r)) - 2 \frac{OE}{r} + v_{xc}(n(r))$$

en donde OE es el número de electrones ligados y $v_{ee}(n_v(r))$ y $v_{ee}(n_c(r))$ son los potenciales electrostáticos de los electrones de valencia y de los electrones ligados.

Cálculo de VCNEW.

$$VCNEW' = -2 \left[\frac{OE}{r} - Q(r) + f(r) \right]$$

Donde $Q(r)$ y $f(r)$ están dadas por las expresiones

$$Q(r) = \int_0^r 4\pi r'^2 n_c(r') dr'$$

$$f(r) = \int_0^r 4\pi n_c(r') dr'$$

Finalmente VCNEW es obtenido agregando a VCNEW' la energía de intercambio-correlación debida a los electrones ligados y de valencia.

Cálculo de V

El método para la convergencia de V fue sugerido por J. Arponen, M. Manninen, R. Nieminen y P. Hautofari (Phys. Rev. B12, 4012(1975)).

Escribimos la ecuación de Poisson en la forma

$$\nabla^2 \phi - Q^2 \phi = -4\pi\rho - Q^2 \phi$$

ecuación que tiene la solución recursiva:

$$\phi^{(l)}(r) = \int \frac{e^{-Q|r-r'|}}{4\pi|r-r'|} \left(-4\pi n_V(r') + Q^2 \phi^{(l-1)}(r') \right) dr' + \\ + \frac{Z - Q^2}{r} e^{-Qr}$$

En virtud de que la densidad $n_V(r)$ es esféricamente simétrica necesitamos considerar solamente la componente $l=0$ de

$$\frac{e^{-Q|r-r'|}}{4\pi|r-r'|}$$

para poder evaluar la integral.

Por otro lado

$$G(r, r') = \frac{e^{-Q|r-r'|}}{4\pi|r-r'|}$$

es una solución de la ecuación:

$$(\nabla^2 - Q^2) G(r, r') = -\delta(r - r')$$

$$\text{Escribiendo } G(r, r') = \sum_L G_L(r, r') Y_L^M(r') Y_L^M(r)$$

en donde

$$G_L(r, r') = -Q j_L(Qr) h_L^{(1)}(Qr')$$

y

$$j_0(Qr) = \sinh(Qr)/Qr$$

$$h_0^{(1)}(Qr) = -(e^{-Qr})/Qr$$

de lo cual obtenemos para $\phi^{(1)}$ la expresión:

$$\begin{aligned} \phi^{(1)}(r) = & \int_0^r r'^2 \frac{e^{-Qr'} (e^{Qr} - e^{-Qr'})}{2Qr'} \left[-4\pi n_V(r') + Q^2 \phi^{(1-0)}(r') \right] dr' + \\ & + \int_r^{\infty} r'^2 \frac{e^{-Qr'} (e^{Qr} - e^{-Qr'})}{2Qr'} \left[-4\pi n_V(r') + Q^2 \phi^{(1-0)}(r') \right] dr' + \\ & + \frac{Z - QE}{r} e^{-Qr} \end{aligned}$$

tomando en cuenta que $\nabla^2 = -2\phi(r)$, podemos escribir finalmente la expresión para ψ :

$$\begin{aligned}
V^{(0)} &= \frac{e^{-Qr}}{r} \int_0^r e^{-Qr'} \left[\frac{4\pi r'}{Q} n_v(r') + \frac{1}{2} Q r' V^{(1-0)}(r') \right] dr' + \\
&+ \frac{e^{-Qr}}{r} \int_r^\infty e^{-Qr'} \left[\frac{4\pi r'}{Q} n_v(r') + \frac{1}{2} Q r' V^{(1-0)}(r') \right] dr' - \\
&\frac{e^{-Qr}}{r} \int_0^\infty e^{-Qr'} \left[\frac{4\pi r'}{Q} n_v(r') + \frac{1}{2} Q r' V^{(1-0)}(r') \right] dr' - \\
&= \frac{2CZ - QD}{r} e^{-Qr}
\end{aligned}$$

POTENCIALES EXTERNOS

Un potencial externo debido a una distribución de carga continua puede ser incluido en el cálculo:

$$V_{\text{ext}}(r) = -2 \int \frac{n_{\text{ext}}(r')}{|r-r'|} dr'$$

Por ejemplo, una vacancia en el metal puede ser modelada por un agujero esférico en la densidad positiva de fondo. Lo anterior es equivalente a una densidad positiva de fondo con un potencial externo debido a una esfera uniforme de carga negativa. El potencial debido a una esfera de carga negativa está dado por:

$$\phi(r) = \begin{cases} -\frac{Z_0}{2r_{\text{VB}}} \left(3 - \frac{r^2}{r_{\text{VB}}^2} \right) & r < r_{\text{VB}} \\ -\frac{Z_0}{r} & r > r_{\text{VB}} \end{cases}$$

donde $Z_0 = (4/3)n_0\pi r_{ve}^3$ es la valencia del átomo, r_{ve} es el radio de la esfera y n_0 la densidad de fondo positiva. El potencial que sienten los electrones es entonces:

$$VEXT = -2\phi(r)$$

Dado que el potencial externo total está incluido en el potencial de valencia, el potencial externo apantallado VEXTQ debe apantallarse debe calcularse evaluando

$$\begin{aligned}
 VEXTQ = & \frac{e^{-Qr}}{Q} \int_0^r e^{-Qr'} \left[-4\pi r' n_{ext}(r') \right] dr' + \\
 & + \frac{e^{-Qr}}{Q} \int_r^\infty e^{-Qr'} \left[-4\pi r' n_{ext}(r') \right] dr' - \\
 & - \frac{e^{-Qr}}{Q} \int_0^\infty e^{-Qr'} \left[-4\pi r' n_{ext}(r') \right] dr' -
 \end{aligned}$$

Para el ejemplo anterior tenemos:

$$n_{ext}(r) = \begin{cases} -n_0 & r < r_{ve} \\ 0 & r > r_{ve} \end{cases}$$

que al ser utilizado para evaluar VEXTQ nos da por resultado:

para $r < r_{ve}$

$$V_{EXTQ} = \frac{1}{Q^2} \left[2 + \left[e^{-Qr} - e^{Qr} \right] \frac{e^{-Qr_{vs}}}{r} \left[r_{vs} + \frac{1}{Q} \right] \right] 4\pi n_0$$

у пара $r > r_{vs}$

$$V_{EXTQ} = \frac{e^{-Qr}}{Q^2 r} \left[e^{Qr_{vs}} \left[r_{vs} + \frac{1}{Q} \right] + e^{-Qr_{vs}} \left[r_{vs} + \frac{1}{Q} \right] \right] 4\pi n_0$$

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Arellano Peraza, Juan Salvador. Cálculo de la densidad electrónica en hidrogeno metálico con el formalismo H.K.S. Tesis profesional. Facultad de Ciencias, UNAM, 1981.
- 2 - Ashcroft, N.W. y Mermin, N.D., Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- 3 - Pilar, Frank L., Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1968.
- 4 - Madelung, Otfried. Solid-State Science 2. Introduction to Solid-State Theory, Springer-Verlag, New York, 1978.
- 5 - Harrison, Walter A., Pseudopotentials in theory of metals. W.A. Benjamin Inc. Publishers, 1980.
- 6 - Torrens, Ian M., Interatomic Potentials. Academic Press, 1972.
- 7 - Manninen, M.; Jens, P.; Nieminen R.M.; Lee J.K. *Ab initio* calculation of interatomic potential and electronic properties of a simple metal Al. PHYSICAL REVIEW B 24, 7057(1981).
- 8 - Rasolt, M. and Taylor, R. Physical Review B 11, 2717(1975).

- 9 - Dagens, L., Rasolt, M. and Taylor, R.. Physical Review B 11, 2728(1975)
- 10 - Magaña, L.F. and Vázquez, G.J.. *Ab initio* calculation of the specific heat of lithium. PHYSICAL REVIEW B 36, 4700, (1987).
- 11 - Magaña, L.F. and Vázquez, G.J.. *Ab initio* calculation of the phonon dispersion curve for lithium. JOURNAL DE PHYSIQUE, 48, 2197(1985).
- 12 - Vázquez, G.J. and Magaña, L.F.. *Ab initio* calculation of the pressure dependence of the phonons and elastic constants for Al and Li. JOURNAL DE PHYSIQUE, 49, 497 (1988).
- 13 - Vázquez Fonseca, Gerardo Jorge. Un cálculo de primeros principios del calor específico y de la temperatura de transición superconductor y su variación con la presión. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM, 1987.
- 14 - Arellano Peraza, Juan Salvador. Cálculo de propiedades del hidrogeno metálico por medio de un pseudopotencial de primeros principios. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, UNAM, 1987.
- 15 - Dagens, L., Rasolt, M. y Taylor, R. . Charge densities and interionic potentials in simple metals: non-linear effects-II. no publicado, Oxfordshire, 1974.