

00262

6
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

RECIBO EN VENTA
CON SISEL

Efectos no-lineales con un pseudopotencial local
y teoría de respuesta lineal en metales simples

TESIS

que para obtener el grado académico de
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

presenta

Fís. Eduardo Javier Rodríguez Uribe

DIRECTOR: DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS

México, D.F.

Agosto de 1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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.

ÍNDICE

	Página
Índice de Figuras	i
Índice de Tablas	i
Resumen	1
Introducción	1
CAPITULO I : TEORIA DE PSEUDOPOTENCIALES	
1.1 Concepto del pseudopotencial	2
1.2 Aproximaciones en la teoría del pseudopotencial	3
1.3 Pseudoecuación de Schrödinger	3
1.4 Métodos y aproximaciones en el planteamiento del pseudopotencial	5
1.5 Teoría de perturbaciones para el pseudopotencial y el potencial interiónico	7
1.6 Formalismo HKS (Hohenberg-Kohn-Sham)	7
CAPITULO II : PROPUESTA DE LOS PSEUDOPOTENCIALES	
2.1 Teoría de respuesta lineal	9
2.2 Proposición de los potenciales locales $V(r)$	9
2.3 Cálculo de las transformadas de Fourier de $V(r)$	10
2.4 Cálculo de las curvas de dispersión fonónica. Aproximación Armónica	11
CAPITULO III : RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
3.1 Resultados	13
3.2 Conclusiones	13
BIBLIOGRAFIA	21
REFERENCIAS	21

Índice de Figuras

	Página
Figura 2.1. Representación esquemática de los valores propios del hamiltoniano y del pseudohamiltoniano.	6
Figura 3.1. Gráfica de $V_1(r)$ vs. r .	15
Figura 3.2. Gráfica de $V_2(r)$ vs. r .	15
Figura 3.3. Gráfica de $V_3(r)$ vs. r .	16
Figura 3.4. Gráfica de $V_4(r)$ vs. r .	16
Figura 3.5. Gráfica de $\frac{q^2 V_i(q)}{4\hbar^2}$ vs. q para los diferentes $V_i(q)$. $V_1(q)$ - - ; $V_2(q)$ - - ; $V_3(q)$.. y $V_4(q)$ -----.	17
Figura 3.6. Gráfica de los potenciales interiónicos para los diferentes $V_i(r)$ y NL. NL — ; $V_1(r)$ - - ; $V_2(r)$ - - ; $V_3(r)$.. y $V_4(r)$ -----.	17
Figura 3.7. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — y $V_1(r)$ - -.	18
Figura 3.8. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — y $V_2(r)$ - -.	18
Figura 3.9. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — y $V_3(r)$..	19
Figura 3.10. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — y $V_4(r)$ -----.	19
Figura 3.11. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — con los resultados experimentales, representados por las figuras geométricas. Nótese que las escalas para ω son diferentes, sin embargo, es la misma gráfica que en las figuras 3.7 a 3.10.	20

Índice de Tablas

Tabla I. Valores óptimos del parámetro α para los diferentes potenciales $V_i(r)$.	13
---	----

Efectos no-lineales con un pseudopotencial local y teoría de respuesta lineal en metales simples

Eduardo Javier Rodríguez Uribe

Resumen. En el presente trabajo se hace una revisión de la teoría de pseudopotenciales. Se proponen pseudopotenciales locales para metales simples en el espacio de configuración que tiene una expresión analítica sencilla y que reproducen en gran parte los potenciales obtenidos vía teoría de respuesta no lineal, que requieren de cálculos numéricos muy laboriosos. Como metal de prueba se selecciona aluminio. Se comparan los resultados obtenidos para los potenciales interiónicos con otros pseudopotenciales. Por último, las curvas de dispersión fonónica obtenidas a través de los potenciales propuestos son comparadas con las generadas con otros pseudopotenciales, resultando muy semejantes.

Introducción. Si se cuenta con un potencial interiónico o un pseudopotencial confiable para metales simples, se tiene una base lo suficientemente fuerte para estudiar sus propiedades electrónicas.

Para explicar el comportamiento observado en los metales, se ha recurrido a una gran variedad de modelos. El punto de partida es el modelo de gas de electrones libres, modelo que se ha ido perfeccionando para considerar las interacciones entre los diferentes componentes de la red cristalina. Drude propone el modelo de gas de electrones y Lorentz le aplica la estadística de Maxwell-Boltzmann. El modelo de Drude-Lorentz no puede predecir de manera correcta calores específicos, por no tomar en cuenta el principio de exclusión de Pauli. El principio de exclusión se introduce utilizando la estadística de Fermi-Dirac. Esto fue hecho por Sommerfeld. Los modelos anteriores desprecian la interacción entre los electrones de conducción. Hartree modifica el modelo una vez más, tomando en cuenta esta interacción como un promedio. El modelo de Hartree no toma en cuenta el principio de exclusión, Fock incluye los efectos debidos al spin, dando como resultado el modelo de Hartree-Fock. Finalmente, las teorías de apantallamiento de Thomas-Fermi y de Lindhard, en las cuales ya se nota la estructura que tiene la teoría pseudopotenciales.

En este trabajo se proponen pseudopotenciales locales descritos por funciones analíticas simples que en teoría de respuesta lineal reproduzcan lo mejor posible potenciales interiónicos y curvas de dispersión fonónica obtenidas a través de cálculos que incluyen utilización de teoría de respuesta no-lineal.

En el Capítulo I se hace una descripción del formalismo del pseudopotencial. En el Capítulo II se proponen los pseudopotenciales que son la base de este trabajo, así como la manera de obtener los potenciales interiónicos y las curvas de expresión fonónica que se obtienen de los potenciales propuestos. Por último, en el Capítulo III se analizan los resultados obtenidos.

CAPITULO I

1 TEORIA DE PSEUDOPOTENCIALES

Una buena manera de comenzar el estudio de las propiedades electrónicas de los metales simples, *i.e.*, aquellos en los cuales los electrones del caroso iónico están fuertemente ligados, *e.g.*, Al, Na, etc., es el contar con un potencial interiónico o un pseudopotencial confiable.

En este capítulo se hace una descripción del formalismo del pseudopotencial.

1.1 Concepto del pseudopotencial

De la física del estado sólido, así como de la física molecular y atómica, se sabe que los enlaces químicos están determinados por los electrones de valencia, *i.e.*, los electrones más externos. En una primera aproximación se puede pensar que los electrones de las capas llenas, *i.e.*, los electrones del caroso iónico (o ión, simplemente), como químicamente inactivos y que además no contribuyen en los enlaces químicos, lo cual no quiere decir que no sean importantes en la física del estado sólido. Los electrones iónicos son los que determinan los estados y energías de los electrones de valencia, por lo que en una descripción cuántica de la estructura electrónica del átomo se deben de incluir en el hamiltoniano. Si consideramos el hamiltoniano (sin campos externos, ni efectos relativistas o acoplamiento spin-órbita) de un átomo de carga Z (todo lo que se haga en el resto del trabajo será en unidades atómicas), con M electrones, entonces el hamiltoniano contiene:

- La suma de M términos cinéticos,
- La suma de M términos atractivos entre el núcleo y los electrones, y
- La suma de $M(M-1)/2$ términos coulombianos (repulsivos) entre electrones.

$$H = \sum_{j=1}^M \frac{p_j^2}{2m} - Z \sum_{j=1}^M \frac{1}{r_j} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{i \neq j}^M \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.1)$$

La ecuación correspondiente de Schrödinger se puede resolver para un electrón en el campo coulombiano del núcleo (H). Para dos electrones (He), se puede calcular variacionalmente la energía del estado base, utilizando como función de prueba el producto de dos funciones hidrogenoides en la aproximación de Hartree. Para tres electrones (Li), el método analítico ya no se puede aplicar, por lo que se utilizan técnicas numéricas para resolver la ecuación de Schrödinger para tres o más electrones. Aun estos cálculos se vuelven pesados para más de treinta electrones.

Dada la relativa estabilidad de los electrones iónicos, se puede hacer uso de la técnica o método del pseudopotencial, la cual es una de las técnicas empleadas para evitar el cálculo de los estados de los electrones iónicos. Esta técnica del pseudopotencial se ha aplicado en los últimos años a una gran variedad de problemas en química y estado sólido entre ellos, el estudio de las estructuras electrónicas de átomos, moléculas y sólidos, enlaces químicos superficiales, etc.

1.2 Aproximaciones en la teoría del pseudopotencial

La primera aproximación que se hace es la de un solo electrón, en la cual la interacción electrón-electrón, sobre un electrón cuya posición es r_i , se reemplaza por una interacción promedio debida a todos los otros electrones, dando como resultado un potencial $V(r_i)$. Entonces la ecuación de Schrödinger para cada electrón es:

$$H|\Psi_n\rangle = (T + V)|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (1.2)$$

$$T = \frac{-\nabla^2}{2} \quad (1.3)$$

donde T es el operador de energía cinética; V el potencial efectivo que actúa sobre el electrón, el cual contiene la interacción coulombiana con los núcleos de todos los átomos y todos los otros electrones. Se requiere el potencial para calcular las funciones de onda y la densidad electrónica. La densidad a su vez determina el potencial efectivo. Esto da como resultado que la ecuación de Schrödinger tenga que resolverse de manera autoconsistente. En la solución de la ecuación de Schrödinger se debe tomar en cuenta el principio de exclusión de Pauli.

El índice n denota los electrones de valencia y c a los iónicos. La ecuación de Schrödinger para estos últimos es:

$$H|\Psi_c\rangle = (T + V)|\Psi_c\rangle = E_c|\Psi_c\rangle \quad (1.4)$$

Nótese que en general el potencial será diferente al que se tiene para un ión libre. Los estados n y c deben satisfacer las siguientes relaciones de ortogonalización:

$$\langle\Psi_c|\Psi_n\rangle = 0; \langle\Psi_c|\Psi_{c'}\rangle = \delta_{c,c'}; \langle\Psi_n|\Psi_{n'}\rangle = \delta_{n,n'} \quad (1.5)$$

La segunda aproximación importante es la llamada de caroso pequeño, en la cual se supone que los electrones iónicos están fuertemente ligados al núcleo, de tal manera que sus funciones de onda no sientan la presencia de los átomos vecinos. Una manera de asegurarse de que esta aproximación es adecuada, es limitando los cálculos a átomos sin electrones en las capas d o f (e.g. Al, Na, K, etc.). Si se trabaja con una molécula o red cristalina se supondrá que los estados iónicos son iguales a los de los átomos libres. Si el átomo tiene capas cerradas en d o f la aproximación ya no es válida y se tiene que tratar a los electrones iónicos de las capas d o f al mismo nivel que los electrones de valencia.

1.3 Pseudoecuación de Schrödinger

Dados los estados iónicos $|\Psi_c\rangle$, pareciera que las condiciones de ortogonalización para los electrones de valencia representan un problema. No es así. Es cierto que estas condiciones limitan fuertemente a las funciones de los electrones de valencia dentro de la región iónica, lo cual no es un problema si se recuerda que ya se mencionó que para el estudio del enlace químico, la región de interés queda fuera de la región del caroso.

La idea básica del método del pseudopotencial es aprovechar las ventajas que ofrecen las condiciones de ortogonalización. Sumando un conjunto de estados iónicos $|\Psi_c\rangle$ con

coeficientes arbitrarios $\langle \Psi_c | \phi_n \rangle$ a la función de onda se obtiene una nueva función $|\phi_n\rangle$, la cual se puede hacer más suave en la región iónica que la función original $|\Psi_n\rangle$:

$$|\phi_n\rangle = |\Psi_n\rangle + \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \phi_n \rangle = |\Psi_n\rangle + P|\phi_n\rangle \quad (1.6)$$

$$\Rightarrow |\Psi_n\rangle = |\phi_n\rangle - P|\phi_n\rangle \quad (1.7)$$

donde P se conoce como el operador de proyección de los estados iónicos o ligados, dado por:

$$P = \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| \quad (1.8)$$

Nótese que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | \Psi_c \rangle &= \langle \phi_n | \Psi_c \rangle - \langle \phi_n | P | \Psi_c \rangle = \langle \phi_n | \Psi_c \rangle - \sum_c \langle \phi_n | \Psi_c \rangle \langle \Psi_c | \Psi_c \rangle \\ &= \langle \phi_n | \Psi_c \rangle - \langle \phi_n | \Psi_c \rangle = 0 \end{aligned} \quad (1.9)$$

i.e., se cumple con la condición de ortogonalización $\langle \Psi_c | \Psi_n \rangle = 0$.

La ecuación de Schrödinger (para una partícula) para el estado $|\Psi_n\rangle$ es:

$$H|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \Rightarrow H|\Psi_n\rangle = H|\phi_n\rangle - HP|\phi_n\rangle \quad (1.10)$$

$$\begin{aligned} &= T|\phi_n\rangle + (V - HP)|\phi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle - E_nP|\phi_n\rangle \\ &\Rightarrow [T + (V - HP + E_nP)]|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \end{aligned} \quad (1.11)$$

o bien

$$(T + W_n)|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle \quad (1.12)$$

con $W_n = V - HP + E_nP = V - \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c| (E_c - E_n)$ donde $T + W_n$ se conoce como el pseudohamiltoniano, $|\phi_n\rangle$ como la pseudofunción de onda, W_n como pseudopotencial y la ecuación (1.12) se conoce como la pseudoecuación de Schrödinger. Nótese que los valores propios de la energía son los mismos que los de la ecuación original. Lo cual implica que el conocimiento de la pseudofunción de onda, permite derivar (u obtener) la función de onda original, si se conocen los estados iónicos.

La manera en que está definida W_n presenta un par de problemas:

i) es un operador integral, ya que

$$P|\phi_n\rangle = \sum_c |\Psi_c\rangle \int d^3r \Psi_c^*(r) \phi_n(r) \quad (1.13)$$

ii) contiene los valores propios de la energía E_n , los cuales se quieren calcular.

A primera vista parecería que no se ha ganado nada. Sin embargo, se ha generado una pseudofunción de onda lo suficientemente suave, la cual tiene un alto grado de arbitrariedad, ésta a su vez se transfiere al pseudopotencial, al cual corresponde una única pseudofunción de onda.

Considérese el pseudohamiltoniano actuando sobre un estado iónico:

$$(T + W_n)|\Psi_c\rangle = (T + V - HP + E_nP)|\Psi_c\rangle = (H - HP + E_nP)|\Psi_c\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= H|\Psi_c\rangle - H \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \Psi_c \rangle + E_n \sum_c |\Psi_c\rangle \langle \Psi_c | \Psi_c \rangle \\
&= H|\Psi_c\rangle - H|\Psi_c\rangle + E_n|\Psi_c\rangle = E_n|\Psi_c\rangle
\end{aligned} \tag{1.14}$$

Lo anterior significa que los estados iónicos $|\Psi_c\rangle$ son estados propios del pseudohamiltoniano, pero los valores propios de la energía son, no los de los electrones del ión, sino de los electrones de valencia E_n . Visto de otra manera: la adición de una combinación lineal de estados iónicos a la pseudofunción de onda no tiene ninguna influencia sobre los valores de la energía de los electrones de valencia. Esto es lo que finalmente da la arbitrariedad sobre la pseudofunción de onda, lo cual ya ha sido tratado por Harrison [1] para construir una pseudofunción lo bastante suave.

Uno de los resultados más importantes del método del pseudopotencial, es el hecho de que el espectro de energías del pseudohamiltoniano $T + W$, consiste únicamente de las energías de los electrones de valencia, mientras que el hamiltoniano original toma en cuenta las energías de los electrones del ión y los de valencia [2].

La ventaja de esto queda clara cuando se considera el principio variacional de la mecánica cuántica:

- Con el hamiltoniano original se obtiene, para una función arbitraria $\Psi(r)$:

$$\frac{\langle \Psi | T + V | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_{c1} \tag{1.15}$$

donde E_{c1} es el nivel mínimo de la energía del ión.

- Con el pseudohamiltoniano aplicado a una función arbitraria $\phi(r)$:

$$\frac{\langle \phi | T + W | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} \geq E_{v1} \tag{1.16}$$

donde E_{v1} es la energía mínima de valencia (figura 1.1).

Aquí vale la pena aclarar que el término de "energía de valencia" en un sólido está constituido por las bandas de conducción y/o las bandas de valencia más altas; en oposición a un átomo, donde dicha energía está asociada únicamente con los electrones de valencia.

La diferencia entre ambos espectros se explica por el hecho de que el pseudopotencial $W_n = V - (H - E_n)P$ contiene una interacción fuertemente repulsiva. Esta interacción se limita a la región del ión, ya que es el resultado de la acción del operador de proyección P sobre los estados iónicos, y fuera de dicha región el pseudopotencial es igual al potencial original.

1.4 Métodos y aproximaciones en el planteamiento del pseudopotencial

El hecho de que el pseudopotencial sea un operador integral que presenta dificultades para su manejo en la práctica, ha obligado a que se represente por pseudopotenciales

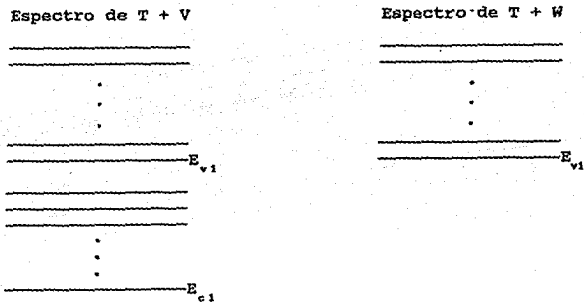


Figura 2.1. Representación esquemática de los valores propios del hamiltoniano y del pseudohamiltoniano.

locales, e.g. modelo de pseudopotencial puntual. En este trabajo se toma esta aproximación de pseudopotencial local.

Existen básicamente dos formas de abordar el problema:

a) con modelos empíricos y b) *ab-initio*:

a) **Empíricos.** Quizá el más conocido de todos los modelos empíricos sea el propuesto por Ashcroft [3,4], conocido como aproximación de ión vacío. En este modelo se propone que la parte del pseudopotencial dentro del volumen del ión con radio R_c sea cero y fuera de éste sea el potencial coulombiano. El parámetro R_c se ajusta de tal manera que reproduzca datos experimentales, e.g. el espectro fonónico, propiedades de transporte, etc. En general los pseudopotenciales empíricos constan de uno o más parámetros ajustables, de tal manera que reproduzcan datos experimentales que a uno le interesen. Otro pseudopotencial bastante conocido es el de Heine-Abarenkov [4,5]. La ventaja de trabajar con este tipo de pseudopotenciales radica en su precisión para reproducir datos experimentales. La desventaja está en que "esconden" los efectos físicos que toman parte.

b) ***ab-initio.*** Modelos teóricos basados en primeros principios. Hacen uso de la libertad que se tiene para proponer el pseudopotencial o la pseudofunción de onda, evitando la introducción de parámetros ajustables. De todos los modelos propuestos el más conocido es el de Harrison [1]; formalismo que describe la pseudofunción de onda en términos de ondas planas ortogonales, dando como resultado una función de onda tan suave como se quiera cerca del origen. En este enfoque se requiere información detallada de las energías y las funciones de onda de los electrones iónicos. También se utiliza, el construido a través de densidad electrónica calculada con Funcionales de Densidad [2,4,6-10].

1.5 Teoría de perturbaciones para el pseudopotencial y el potencial interiónico

Independientemente de la manera en que se haya elegido el pseudopotencial, el esquema general para un cálculo real procede de la siguiente manera:

1. calcular o suponer una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ razonable;
2. determinar el potencial correspondiente $V(\mathbf{r})$;
3. determinar el pseudopotencial W ;
4. resolver $(T + W)|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$;
5. evaluar $\Psi_n = (1 - P)|\phi_n\rangle$;
6. calcular la densidad correspondiente $n(\mathbf{r})$;
7. repetir de 2 a 7 hasta alcanzar la convergencia deseada.

El cálculo numérico de este esquema autoconsistente es bastante laborioso, pero, para los metales simples el pseudopotencial se puede considerar como una perturbación del operador de energía cinética. Para este caso se puede alcanzar la autoconsistencia analíticamente con teoría de perturbaciones a segundo orden.

1.6 Formalismo HKS (Hohenberg-Kohn-Sham)

Para calcular las densidades electrónicas se usa el modelo de vacancia de gelatina [4,9], en el cual se introduce un ión en un gas homogéneo de electrones con un fondo de carga positiva que toma en cuenta la presencia de los iones del arreglo cristalino.

El resultado central del formalismo HKS para una partícula establece: existe un potencial local efectivo $V_{eff}(\mathbf{r})$ que genera el conjunto de funciones de onda $\Psi_i(\mathbf{r}_i)$ vía ecuación de Schrödinger:

$$[T + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.17)$$

y por lo tanto, la densidad del estado base del sistema, con la expresión para la densidad de partículas independientes:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\epsilon_i < \epsilon_f} |\Psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \quad (1.18)$$

donde la suma se toma hasta el valor de la energía de Fermi correspondiente ϵ_f .

El potencial efectivo está dado por:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = -\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.19)$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático total del sistema, y $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio-correlación del sistema. Si se desprecian las correcciones debidas al gradiente, se tiene que:

$$\frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{d}{dn} [n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))] \quad (1.20)$$

donde $\epsilon_{xc}(n(r))$ es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas homogéneo de electrones de densidad $n(r)$.

En unidades atómicas la contribución al potencial efectivo debida al término de intercambio-correlación en la ecuación de Gunnarson y Lundquist [11], queda como:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = -0.6109 \times \left[\frac{1}{r_s} + 0.585 \ell n \left(1 + \frac{11.4}{r_s} \right) \right] \quad (1.21)$$

donde

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (1.22)$$

Como $V_{eff}(r)$ debe de tender a cero para valores grandes de r , se hace un reescalamiento de $V_{xc}(r)$:

$$V_{xc}(r) \longrightarrow V_{xc}[n(r)] - V_{xc}[n(0)] \quad (1.23)$$

Por otra parte, se tiene que el potencial electrostático $\phi(r)$ satisface la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi D(r) \quad (1.24)$$

donde, $D(r)$, la densidad de carga total, se puede expresar para el modelo de ión en vacancia de gelatina como:

$$D(r) = Z\delta(r) + n_0\theta(r - R_{ws}) - n(r) \quad (1.25)$$

donde θ es la función escalón, R_{ws} es el radio de Wigner-Seitz, Z es la carga del ión y $\delta(r)$ es la función Delta de Dirac.

CAPITULO II

2 PROPUESTA DE LOS PSEUDOPOTENCIALES

En este capítulo se hace una descripción de los pseudopotenciales a analizar, así como de las manipulaciones algebraicas que llevaron a la obtención de las curvas del potencial interiónico y de dispersión fonónica, las cuales se discutirán en el siguiente capítulo.

2.1 Teoría de respuesta lineal

De la teoría de respuesta lineal se tiene [4,12]:

$$\delta n(q) = \left[\frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right] \frac{q^2 V(q)}{4\pi} \quad (2.1)$$

donde $\delta n(q)$ es la transformada de Fourier de la densidad de carga inducida $\delta n(r)$, $V(q)$ es el factor de forma del pseudopotencial no-apantallado y $\epsilon(q)$ es la función dieléctrica del gas de electrones. La expresión anterior da una relación lineal entre $\delta n(q)$ y $V(q)$. Si se supone que $V(q)$ es débil, entonces el potencial interiónico se puede obtener como [4,12]:

$$\phi(r) = \frac{Z^2}{r} \left[1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq \operatorname{sen}(qr)}{q} \times \left| \frac{q^2 V(q)}{4\pi Z} \right|^2 \left(\frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right) \right], \quad (2.2)$$

donde Z es la carga del ión, y $\delta n(q)$ es la densidad de carga inducida definida por la ecuación (2.1).

En este trabajo, proponemos algunos pseudopotenciales locales $V(r)$ de interacción ión-electrón descritos por funciones analíticas simples que en teoría de respuesta lineal, reproduzcan lo mejor posible los potenciales interiónicos y las curvas de dispersión fonónica obtenidas a través de cálculos más sofisticados, que incluyen el empleo de teoría de respuesta no-lineal, a través de la utilización de una pseudodensidad construida a partir de la solución de las ecuaciones HKS (sección 1.6) [6,7]. El propósito es ver si es posible abreviar el tiempo de proceso en la obtención de propiedades de metales simples.

2.2 Proposición de los potenciales locales $V(r)$

Proponemos cuatro potenciales locales con las siguientes características:

a) La región $0 < r < y$ se divide en dos partes:

$$0 < r \leq R_c$$

$$R_c < r < \infty$$

donde el parámetro R_c es el radio del caroso o ión.

b) En todos los casos el potencial en la región $R_c < r < \infty$ es el potencial coulombiano dado (en unidades atómicas, u.a.) por:

$$\frac{-Z}{r} \quad (2.3)$$

Para la región $0 < r \leq R_c$ se toman cuatro expresiones distintas, en las cuales α es un parámetro:

$$V_1(r) = \begin{cases} \frac{-Z\alpha}{r} r; & 0 < r \leq r_s \\ \frac{-Z}{r}; & r_s < r < \infty \end{cases} \quad (2.4)$$

$$V_2(r) = \begin{cases} \frac{-Z\alpha}{r} r^2; & 0 < r \leq r_s \\ \frac{-Z}{r}; & r_s < r < \infty \end{cases} \quad (2.5)$$

$$V_3(r) = \begin{cases} \frac{-Z}{(\alpha r_s)^2} r; & 0 < r \leq R_c \\ \frac{-Z}{r}; & R_c < r < \infty \end{cases} \quad (2.6)$$

$$V_4(r) = \begin{cases} \frac{-Z}{(\alpha r_s)^2} r; & 0 < r \leq R_c \\ \frac{-Z}{r}; & R_c < r < \infty \end{cases} \quad (2.7)$$

en $V_1(r)$ y $V_2(r)$ $R_c = r_s$, mientras que en $V_3(r)$ y $V_4(r)$ $R_c = \alpha r_s$.

El punto siguiente es encontrar las transformadas de Fourier para cada una de las expresiones anteriores, con el objeto de utilizar la ecuación 2.2 para obtener el potencial interiónico y de éste, las curvas de dispersión fonónicas.

2.3 Cálculo de las transformadas de Fourier de $V(r)$

Dada una función en el espacio de configuraciones r , se puede encontrar su representación en el espacio fase q , mediante la transformada de Fourier. En \mathbb{R}^3 , se tiene:

sea $f(r)$ definida solo en $r > 0$, entonces

$$f(q) = T[f(r)] = \int_0^\infty f(r) e^{-iq \cdot r} dv \quad (2.8)$$

donde $T[f(r)]$ es la Transformada de Fourier de $f(r)$;

$$dv = r^2 \sin\theta dr d\theta d\psi; \quad (2.9)$$

y

$$q \cdot r = qr \cos\theta \quad (2.10)$$

$$\Rightarrow f(q) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty f(r) e^{-iqr \cos\theta} r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \quad (2.11)$$

que después de hacer las integrales correspondientes queda:

$$f(q) = \int_0^\infty r f(r) \text{sen}(qr) dr \quad (2.12)$$

Sacando las transformadas de Fourier a cada una de las expresiones anteriores (2.4 - 2.7), con la ecuación 2.12 da:

$$V_1(q) = \frac{4\Pi z}{q^2} \left[(\alpha - 1) \cos qr_s + \frac{2\alpha}{(qr_s)^2} (1 - \cos qr_s) - \frac{2\alpha \text{sen} qr_s}{qr_s} \right] \quad (2.13)$$

$$V_2(q) = \frac{4\Pi Z}{q^2} \left[\left(\frac{6\alpha}{(qr_s)^3} - \frac{3\alpha}{(qr_s)} \right) \text{sen} qr_s + (\alpha - 1) \cos qr_s - \frac{6\alpha \cos qr_s}{(qr_s)^2} \right] \quad (2.14)$$

$$V_3(q) = \frac{4\Pi Z}{q^2} \left[(1 - \cos q\alpha r_s) \frac{2}{(q\alpha r_s)^2} - \frac{2 \text{sen} q\alpha r_s}{q\alpha r_s} \right] \quad (2.15)$$

$$V_4(q) = \frac{4\Pi Z}{q^2} \left[\left(\frac{6}{(q\alpha r_s)^3} - \frac{3\alpha}{(q\alpha r_s)} \right) \text{sen} q\alpha r_s - \frac{6 \cos q\alpha r_s}{(q\alpha r_s)^2} \right] \quad (2.16)$$

Los diferentes $V_i(q)$ son los factores de forma del pseudopotencial ión-electrón no-apañallado definido en la ecuación 2.1, que utilizaremos en la ecuación 2.2 para obtener los potenciales interiónicos.

2.4 Cálculo de las curvas de dispersión fonónica. Aproximación Armónica

El hamiltoniano de un sistema cristalino está dado por la expresión:

$$H = \sum \frac{P_i^2}{2m} + U \quad (2.17)$$

donde P es la cantidad de movimiento del i -ésimo átomo del arreglo cristalino, m la masa de éste y U la energía potencial del sistema.

Para un sólido que contenga un átomo por celda unitaria con una base dada por los vectores a , b y c las posiciones de equilibrio que ocupan los átomos están dadas por la relación:

$$\mathbf{R}_i = A_i \mathbf{a} + B_i \mathbf{b} + C_i \mathbf{c} \quad (2.18)$$

donde A_i, B_i, C_i son enteros.

Sea \mathbf{u}_i el desplazamiento respecto a la posición de equilibrio que ha sufrido el i -ésimo átomo, entonces la posición de éste puede ser escrita como:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i \quad (2.19)$$

La energía potencial del sistema cristalino debe considerar todas las contribuciones de las diferentes parejas de átomos, o sea que se tendrá una expresión del tipo:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(\mathbf{R}_i + \mathbf{u}_i - \mathbf{R}_j - \mathbf{u}_j) \quad (2.20)$$

Este potencial puede ser desarrollado en series respecto a las posiciones de equilibrio del sistema en potencias de los desplazamientos \mathbf{u}_i , desarrollo que da como resultado:

$$U = \frac{N}{2} \sum_i \phi(\mathbf{R}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \nabla \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \quad (2.21)$$

$$+ \sum_{ij} \left[(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \nabla \right]^2 \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \text{términos de orden superior}$$

El primer término de la expresión anterior representa la energía potencial de equilibrio, en tanto que el segundo término es igual a cero puesto que cada sumando involucra a la fuerza que siente el i -ésimo átomo cuando se encuentra en la posición de equilibrio, la cual es cero. Si el desarrollo se toma hasta el tercer término, i.e., despreciando los términos de orden superior, se tiene lo que se conoce como la aproximación armónica, con la cual el hamiltoniano del sistema queda como:

$$H = \sum_i \frac{P_i^2(\mathbf{R}_i)}{2m} + U_0 + \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta \quad (2.22)$$

donde U_0 es el potencial de equilibrio definido anteriormente, y está dado por:

$$U_0 = \frac{N}{2} \sum_i \phi(\mathbf{R}_i) \quad (2.23)$$

mientras que $D_{\alpha\beta}$ lo está por:

$$D_{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial^2 \phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \right]_0 \quad (2.24)$$

$D_{\alpha\beta}$ es una matriz simétrica, que además satisface:

$$m \ddot{\mathbf{u}}^\alpha = - \sum_j \sum_\beta D_{\alpha\beta} \mathbf{u}_j^\beta \quad (2.25)$$

Definiendo las coordenadas $Q_{k\alpha}$, de tal manera que satisfagan

$$\mathbf{u}_i^\alpha = \frac{1}{(Nm)^k} \sum_{k,\lambda} \epsilon_{k\lambda}^\alpha Q_{k\lambda} \exp(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i) \quad (2.26)$$

donde el conjunto de ϵ_k son los vectores de polarización, la ecuación de polarizabilidad puede ser escrita como:

$$\ddot{Q}_{k\alpha} \epsilon_{k\lambda}^\alpha = Q_{k\alpha} D_{\alpha\beta}(k) \epsilon_{k\lambda}^\beta \quad (2.27)$$

$D_{\alpha\beta}(k)$ es la matriz dinámica cuyos elementos son:

$$D_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{m} \sum_i D_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_i) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}) \quad (2.28)$$

Las frecuencias asociadas a las ondas que describen $Q_{k,\lambda}$ se obtienen de la ecuación de valores propios para los vectores de polarización:

$$\sum_\beta D_{\alpha\beta}(k) \epsilon_{k\lambda}^\beta = \omega_\lambda^2 \epsilon_{k\lambda}^\alpha \quad (2.29)$$

CAPITULO III

3 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

3.1 Resultados

Una vez que se han calculado analíticamente los factores de forma del pseudopotencial no-apantallado, definido por la ecuación 2.1, se calculan numéricamente los potenciales interiónicos por medio de la ecuación 2.2. Las curvas de dispersión fonónica se generan con la aproximación armónica descrita anteriormente, resolviendo la ecuación 2.29. Se varía el parámetro α en las expresiones para los diferentes $V_i(r)$ con el fin de reproducir lo mejor posible, el potencial interiónico y las curvas de dispersión fonónica que se obtienen mediante cálculos de teoría de respuesta no-lineal que hace uso del formalismo de funcionales de la densidad o de HKS. En las figuras 3.1 a 3.4, se grafican los diferentes $V_i(r)$ como función de r . Los valores óptimos del parámetro α para los diferentes potenciales fueron:

Tabla I

potencial	valor de α
$V_1(r)$	1.320
$V_2(r)$	1.600
$V_3(r)$	0.320
$V_4(r)$	0.741

En la figura 3.5 se grafican los valores de

$$\frac{q^2 V(q)}{4\pi Z}$$

como función de q , para los diferentes $V_i(q)$. En la figura 3.6 se compara los potenciales interiónicos calculados en este trabajo con los obtenidos vía teoría de respuesta no-lineal [9], el cual requiere de un cálculo mucho más laborioso y consumidor de tiempo de proceso, que por simplicidad se le llamara NL a todo lo relacionado con este potencial. En las figuras 3.7 a 3.10 se hace una comparación similar a la de la figura 3.6 para las diferentes curvas de dispersión fonónica. Por último, la figura 3.11 compara las curvas de dispersión fonónica de NL con resultados experimentales[9].

3.2 Conclusiones

De las cuatro funciones propuestas para representar el potencial dentro del ión en el espacio de configuraciones, la que más se aproxima al objetivo de este trabajo es $V_1(r)$, lo cual no quiere decir que las otras curvas sean inservibles en una primera instancia, ya que todas las propuestas contienen el mismo comportamiento físico en la región del caroso ($r < R_c$), que es de repulsión. Se observa en la figura 3.6 un comportamiento muy semejante para todos los potenciales interiónicos para r mayor que 10 u.a.. Todas

las curvas de dispersión fonónica (figuras 3.7 a 3.10) muestran una variación menor al 10% con respecto a las obtenidas por teoría de respuesta no-lineal. Sin embargo los mejores resultados para los fonones son con $V_1(r)$. De este modo tenemos que, con un pseudopotencial local como $V_1(r)$ y teoría de respuesta lineal, hemos obtenido resultados prácticamente iguales para el potencial interiónico de Al y sus correspondientes curvas de dispersión fonónica, criterio que también se aplica a los resultados experimentales.

Sin duda alguna es esperanzador el hecho de que se pueda reducir el tiempo de proceso de una manera tan drástica, de decenas de horas a sólo unos cuantos minutos. Las posibilidades que se abren con este trabajo son amplias y muy alentadoras. Se puede ver ahora si el pseudopotencial propuesto es capaz de reproducir otras propiedades de los metales simples, *e.g.* calor específico, constantes elásticas, resistividad eléctrica, etc., lo que parece muy probable porque estas propiedades mencionadas dependen de la manera de vibrar de la red, esto es, de las curvas de dispersión fonónica que sí han podido ser reproducidas. Este estudio se puede ampliar a los metales alcalinos y esto es material de un trabajo posterior.

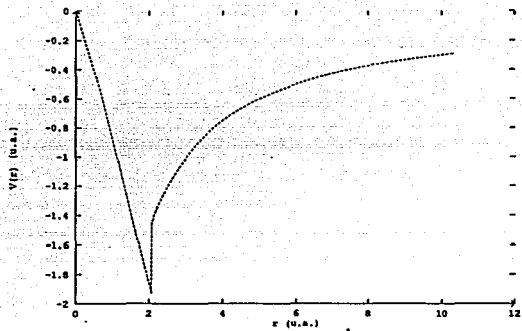


Figura 3.1. Gráfica de $V_1(r)$ vs. r .

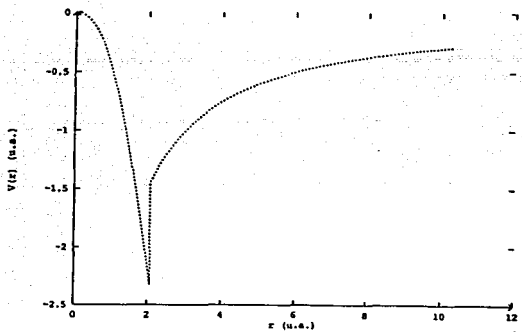


Figura 3.2. Gráfica de $V_2(r)$ vs. r .

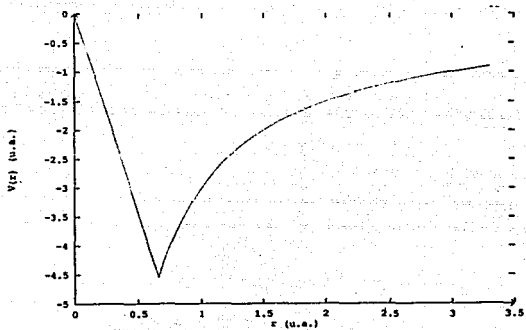


Figura 3.3. Gráfica de $V_3(r)$ vs. r .

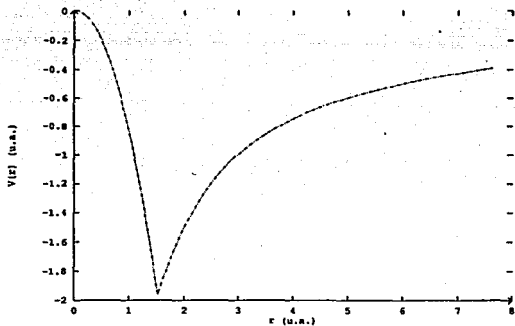


Figura 3.4. Gráfica de $V_4(r)$ vs. r .

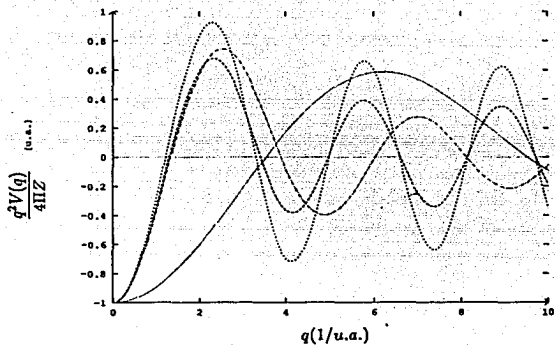


Figura 2.5. Gráfica de $\frac{q^2 V(q)}{4\pi Z}$ vs. q para los diferentes $V_i(q)$. $V_1(q)$ - - ; $V_2(q)$ - · - ; $V_3(q)$ · · y $V_4(q)$ - · - · - · -.

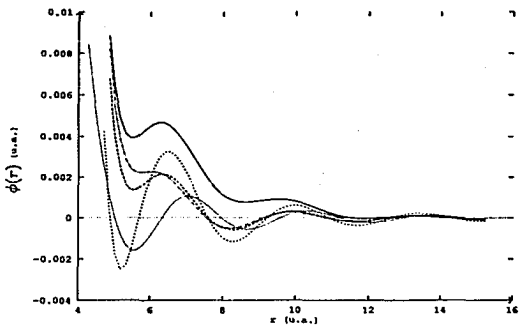


Figura 2.6. Gráfica de los potenciales interiónicos para los diferentes $V_i(r)$ y NL. NL — ; $V_1(r)$ - · - ; $V_2(r)$ · · ; $V_3(r)$ · · y $V_4(r)$ - · - · - · -.

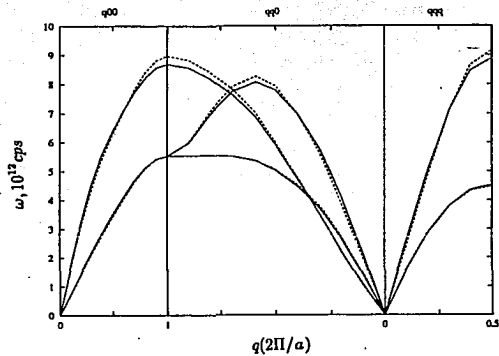


Figura 2.7. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — y $V_1(r)$ - -.

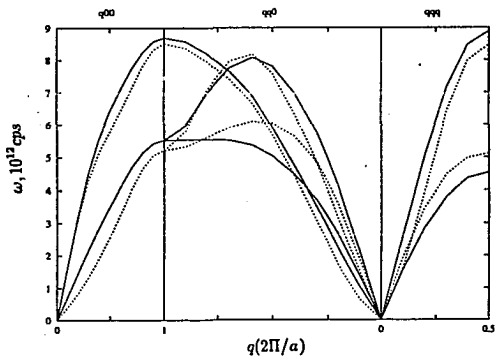


Figura 2.8. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — y $V_2(r)$ - -.

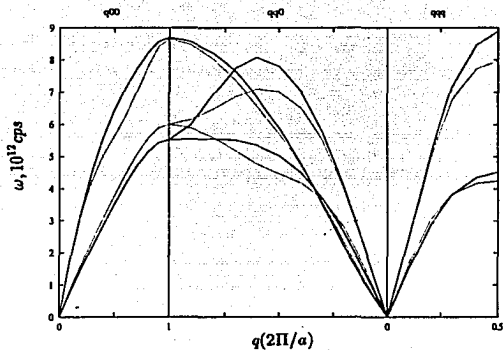


Figura 2.9. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — y $V_3(r)$ ----.

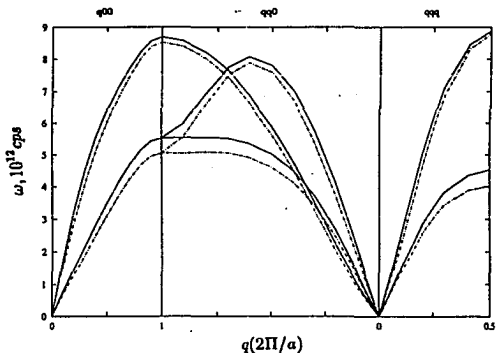


Figura 2.10. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — y $V_4(r)$ ----.

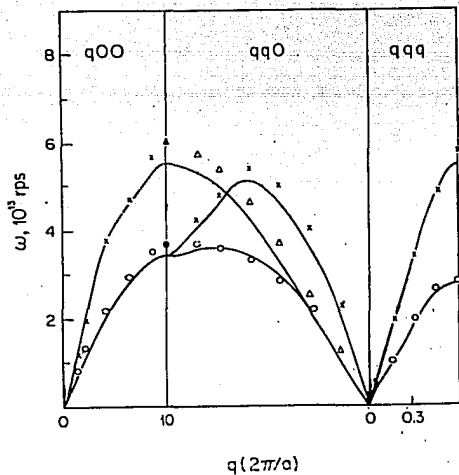


Figura 3.11. Comparación de las curvas de dispersión fonónica generadas a través de NL — con los resultados experimentales, representados por las figuras geométricas. Nótese que las escalas para ω son diferentes, sin embargo, es la misma gráfica que en las figuras 3.7 a 3.10.

BIBLIOGRAFIA

1. Harrison, W.A. Pseudopotentials in the theory of metals. W.A. Benjamin, Inc., Reading, Massachusetts, 1966.
2. Devreese, J.T. and Brosens, F. NATO ASI Series B: *Physics* Vol. 121, Plenum Press, New York and London.
3. Epifanov, G.I. Solid State Physics. Mir Publishers, Moscow, 1979.
4. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, Third Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1967.
5. Pávlov, P.V. y Jojlov, A.F. Física del Estado Sólido. Editorial Mir, Moscú, 1987.
6. Hsu, H.P. Análisis de Fourier. Fondo Educativo Interamericano, S.A., 1973.
7. Ashcroft, N.W. and Mermin, N.D. Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
8. Ruiz C., G. Cálculo de primeros principios de propiedades de Cesio. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM, 1990.

Referencias

- [1] Harrison, W.A. Pseudopotentials in the theory of metals. W.A. Benjamin, Inc., Reading, Massachusetts, 1966.
- [2] Devreese, J.T. and Brosens, F. NATO ASI Series B: *Physics* Vol. 121, Plenum Press, New York and London.
- [3] Ashcroft, N.W. *Phys. Lett.* 23, 48(1966).
- [4] Manninen, M.; Jena, P.; Nieminen, R.M. and Lee, J.K. *Phys. Rev. B* 24, 7057(1981).
- [5] Heine, V. and Abarenkov, I. *Philos. Mag.* 9, 451(1964).
- [6] Hohenberg, H. and Kohn, W. *Phys. Rev. B* 136, 864(1964).
- [7] Kohn, W. and Sham, L.J. *Phys. Rev. A* 140, 1133(1965).
- [8] Magaña, L.F. and Vázquez, G.J. *Phys. Rev. B* 36, 4700(1987).
- [9] Vázquez, G.J. and Magaña, L.F. *J. Physique* 49, 497(1988).
- [10] Magaña, L.F. and Vázquez, G.J. *J. Phys.: Condens. Matter* 2, 4807(1990).
- [11] Gunnarson, O. and Lundquist, B.I. *Phys. Rev. B* 13, 4274(1976).
- [12] Rasolt, M. and Taylor, R. *Phys. Rev. B* 11, 2717(1975).