

11  
2 ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

UN PSEUDOPOTENCIAL DE PRIMEROS  
PRINCIPIOS EN EL ESPACIO DE CONFIGURACION

TESIS PROFESIONAL

PRESENTA: MA. DEL CARMEN ESPINDOLA GOMEZ

DIRECTOR: DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS

MEXICO, D.F., AGOSTO DE 1992.

Fisico

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.

## INDICE

	Página
Lista de figuras y tablas.....	1
Resumen.....	4
<b>CAPITULO I</b>	
TEORIA DEL PSEUDOPOTENCIAL.....	5
<b>CAPITULO II</b>	
DEFINICION Y CONSTANTES DEL PSEUDOPOTENCIAL.....	14
<b>CAPITULO III</b>	
RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....	28
REFERENCIAS.....	45

## LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

- 1.- Fig. 2.1 (pág.15)  
Gráfica correspondiente a  $r \cdot V(r)$  para los cinco metales alcalinos estudiados.
- 2.- Fig. 2.2 (pág. 19)  
Curvas construídas para la aproximación analítica de los factores forma, estas curvas presentaron un comportamiento cualitativamente similar a  $r \cdot V(r)$  para los cinco casos estudiados.
- 3.- Fig. 2.3 (pág.22)  
Gráfica de  $r \cdot V(r)$  para litio. (cte. de la red: 6.572259678 u.a.)  
Deducido de ref. 13: Parametrización obtenida:  $\square$
- 4.- Fig. 2.4 (pág.23)  
Gráfica de  $r \cdot V(r)$  para sodio (cte. de la red: 7.9817611599 u.a.)  
Deducido de ref. 13: Parametrización obtenida:  $\square$
- 5.- Fig. 2.5 (pág.24)  
Gráfica de  $r \cdot V(r)$  para potasio (cte. de la red: 9.870575412 u.a.)  
Deducido de ref. 13: Parametrización obtenida:  $\square$
- 6.- fig. 2.6 (pág.25)  
Gráfica de  $r \cdot V(r)$  para rubidio (cte. de la red: 10.56110949 u.a.)  
Deducido de ref. 13: Parametrización obtenida:  $\square$
- 7.- fig. 2.7 (pág.26)  
Gráfica de  $r \cdot V(r)$  para cesio (cte. de la red: 11.41412218 u.a.)  
Deducido de ref. 13: Parametrización obtenida:  $\square$

8.- Fig 3.1 (pág.31).

Gráficas de  $q^2V(q)/4\pi Z$  para litio. De la ref(14): +

De este trabajo: □

9.- Fig. 3.2 (pág.32)

Gráficas de  $q^2V(q)/4\pi Z$  para sodio. De la ref(14): +

De este trabajo: □

10.- Fig 3.3 (pág.33)

Gráficas de  $q^2V(q)/4\pi Z$  para potasio. De la ref(14): +

De este trabajo: □

11.- Fig. 3.4 (pág.34 )

Gráficas de  $q^2V(q)/4\pi Z$  para rubidio. De la ref(14): +

De este trabajo: □

12.- Fig 3.5 (pág.35)

Gráficas de  $q^2V(q)/4\pi Z$  para cesio. De la ref(14): +

De este trabajo: □

13.- Fig 3.6 (pág.39)

Gráfica comparativa del potencial interiónico de litio

ref(14): □

Resultado de parametrización del pseudopotencial: —

14.- fig. 3.7 (pág.40)

Gráfica comparativa del potencial interiónico de sodio

ref(14): □

Resultado de parametrización del pseudopotencial: —

15.- fig. 3.8 (pág.41 )

Gráfica comparativa del potencial interiónico de potasio

ref(14): □

Resultado de parametrización del pseudopotencial: —

16.- fig. 3.9 (pág.42)

Gráfica comparativa del potencial interiónico de rubidio

ref(14): □

Resultado de parametrización del pseudopotencial:—

17.- fig. 3.10 (pág.43)

Gráfica comparativa del potencial interiónico de cesio

ref(14): □

Resultado de parametrización del pseudopotencial:—

18.- TABLA 1 (pág.15)

PARAMETROS PARA LOS FACTORES DE FORMA EN EL ESPACIO DE CONFIGURACION PARA LOS CINCO METALES ALCALINOS ESTUDIADOS.

19.- TABLA 2 (pág. 27)

PARAMETROS CALCULADOS PARA LA VARIABLE ALFA Y VALORES DE  $R_s$  PARA CADA ELEMENTO.

## RESUMEN

En este trabajo, se propone una función analítica para un pseudopotencial de primeros principios en el espacio de configuración, que englobe las características generales de pseudopotenciales ya calculados para los metales alcalinos y que se conocen únicamente por tablas numéricas para cada material(13,15,15,20). Se reportan los parámetros que consideramos óptimos para la representación analítica, así como la obtención de la transformada de Fourier de la función propuesta, que lleva a una expresión analítica en el espacio de Fourier. Se hace una comparación con los pseudopotenciales previamente calculados en las refs.(13,14,15,20). Finalmente, a partir del pseudopotencial analítico propuesto, se calculan los potenciales interiónicos para Li, Na, K, Rb y Cs, comparando con los obtenidos originalmente en las refs.(13,14,15,19,20).

## CAPITULO 1 TEORIA DEL PSEUDOPOTENCIAL

El entendimiento de las características de los metales, comienza en 1900, cuando Drude sugiere que las aproximaciones hechas para un gas clásico, pueden extenderse a un gas de electrones y aplicar la estadística de Maxwell-Boltzman a este conjunto de partículas. Este modelo es modificado en 1928 por Sommerfeld(1) cuando la estadística cuántica es aplicada a los electrones considerando que obedecen al principio de exclusión de Pauli. Bardeen(2) en 1937, introduce el apantallamiento autoconsistente en conexión con la interacción electrón-fonón, pero no fué antes del trabajo de Bohm y Pines(3) que se comprende el papel de las interacciones entre electrones en el apantallamiento del campo producido por los iones, estos trabajos fueron seguidos por la solución exacta para la energía de un gas de electrones dada por Gell-Mann y Brueckner(4).

Un punto de vista completamente diferente de estos estudios sobre la naturaleza de un gas de electrones libres, lo constituyen estudios concernientes a las propiedades y características de metales, estos trabajos, siguieron dos rutas diferentes: por un lado, los cálculos referentes a la energía de estructura de banda y por otro lado, la interpretación de los resultados experimentales basados en modelos sobre la estructura atómica.



A mediados de 1950 Pippard(5), reconoció que la superficie de Fermi de los estados ocupados y no ocupados de los electrones en el espacio de Fourier, puede ser directamente medida, esto en contraste con el ajuste de parámetros en el modelo analítico de la energía de estructura de banda. La determinación de la superficie de Fermi, trajo la necesidad de un contacto entre los cálculos para la energía de banda y los resultados experimentales obtenidos hasta ese momento. Al mismo tiempo y sobre una línea de trabajo completamente distinta, Phillips y Kleinman(6), desarrollaron técnicas simplificadas para los cálculos de la energía de banda en semiconductores, su método, estuvo basado en el método de ortogonalización de ondas planas dado por Herring(7) en el cual, la ortogonalización de cada onda de los estados del carozo, conduce a una expansión convergente de los eigenestados del electrón. Phillips y Kleinman observaron que esta ortogonalización, tiene el efecto de un potencial repulsivo que es agregado al potencial real cristalino, sus cálculos estuvieron basados en este potencial efectivo denominado pseudopotencial. Fué en este esenario en el que se desarrolló la teoría para metales.

La naturaleza del electrón libre en metales polivalentes, sugiere que los estados del electrón pueden ser obtenidos por medio de teoría de perturbaciones y el formalismo del

pseudopotencial constituye la base natural para este tratamiento; más aún, el cálculo de los elementos de matriz para distintos momentos angulares, constituye un excelente tratamiento para el cálculo de propiedades en metales.

Hay tres aproximaciones físicas que se consideran dentro del modelo; la primera aproximación, es la del campo autoconsistente, esto significa que la interacción entre los electrones es reemplazada por un potencial que representa el promedio de la interacción entre éstos, este potencial, depende de los estados ocupados por los electrones y como éstos dependen a su vez del potencial, el cálculo debe hacerse de manera autoconsistente.

La segunda aproximación consiste en separar los niveles energéticos de los electrones en electrones de valencia y electrones ligados a un ión. Esta aproximación se hace con el objeto de ignorar traslapos entre los estados del carozo de los iones adyacentes.

La tercera aproximación, la constituye el uso de teoría de perturbaciones en el cálculo para los estados de la banda de conducción, esta herramienta, nos capacita para obtener de manera directa la energía de banda y poder explorar muchas de las propiedades de los metales.

Si  $V(r)$  es el potencial autoconsistente visto por cada electrón, la función de onda asociada al electrón, satisface la ecuación:

$$H\phi_1 = (T+V(r))\phi_1 = E_1\phi_1 \quad (1.1)$$

en donde  $T$  es la energía cinética y  $E_1$  es la energía del iésimo estado. Se distinguen los estados en la banda de conducción y los estados del carozo con los índices  $a$  y  $k$  respectivamente. Se conocen los estados del carozo y el problema lo representa encontrar los estados en la banda de conducción, este problema, se puede tratar desde varios puntos de vista; este tema es incidental para nosotros y no lo desarrollaremos aquí.

Un punto de vista que simplifica notablemente los cálculos, lo constituye el método propuesto por Herring(7). En este método, se obtienen los estados en la banda de conducción a partir de las funciones de onda del carozo, dado que existe una relación de ortogonalidad entre ambas, la expresión para una onda plana ortogonalizada(OPW) es la siguiente:

$$OPW_k = e^{ik \cdot r} - \sum_a \psi_a(r) \int \psi_a^*(r') e^{ik \cdot r'} d\tau'$$

Estas ondas planas, son normalizadas en el volumen que ocupa el metal. Introduciendo la notación en términos de bra y kets y del operador de proyección utilizado por Pick y Sarma(8), una onda plana ortogonalizada toma la forma:

$$OPW_k = (1-P) |k\rangle \quad (1.2)$$

Expandiendo los estados de conducción en términos de una combinación lineal de OPW's:

$$\psi_k = \sum_q a_q(k) (1-P) |k+q\rangle \quad (1.3)$$

Esta forma se sustituye en la ec 1.1 para obtener:

$$\varphi_k = \sum_q a_q(k) H(1-P) |k+q\rangle = E_k \sum_q a_q(k) (1-P) |k+q\rangle \quad (1.4)$$

Phillips y Kleinman(6), observaron que mediante un reacomodo de términos, la ecuación 1.4 toma la forma:

$$T\varphi_k + W\varphi_k = E_k \varphi_k \quad (1.5)$$

En donde W es llamado el pseudopotencial, definido por:

$$W = V(r) + \sum_a (E_k - E_a) |a\rangle \langle a| = V(r) + (E_k - H)P \quad (1.6)$$

Y la pseudofunción de onda definida como:

$$\varphi_k = \sum_q a_q(k) |k+q\rangle \quad (1.7)$$

Se observa que la función de onda real, está relacionada con la pseudofunción de la siguiente manera:

$$\psi_k = (1-P)\varphi_k \quad (1.8)$$

Cabe señalar que lo que se ha hecho aquí, no es más que un reacomodo de términos y no constituye una aproximación. El efecto de la ortogonalización que aparece aquí como un operador, aparece como una contribución al pseudopotencial. Phillips y Kleinman observaron que el efecto de este término ortogonalizado es repulsivo y tiende a cancelar el potencial  $V(r)$ , entonces, aproximan el término  $(E_k - H)P$  por un potencial simple llamado pseudopotencial local que es función de la posición solamente. Además de la naturaleza no local del pseudopotencial  $W$ , este tiene la particularidad de que los eigenvalores para la energía aparecen explícitamente en el pseudopotencial, entonces el pseudopotencial en sí mismo depende de la solución del problema de eigenvalores y debe ser obtenido autoconsistentemente.

Una particularidad adicional del pseudopotencial fué observada por Cohen y Heine(9) y por Bassani y Celli(10): Si

cualquier combinación lineal de las funciones de onda del carozo es agregada a la pseudofunción, esta sigue siendo una solución de la ecuación 1.1 con los mismos eigenvalores y conduce a la misma eigenfunción dada en 1.8; en consecuencia, las soluciones de 1.1 no son únicas.

Austin, Heine y Sham (11) hicieron un fecundo estudio sobre esta cuestión observando que  $W$  puede ser reemplazado por una combinación lineal de la forma:

$$W_\varphi = V(r)\varphi(r) + \sum_a \phi_a(r) (f(r,a), \varphi(r)) \quad (1.9)$$

en la cual,  $f(r,a)$  es función arbitraria de la posición y sigue siendo una solución para 1.1 con los mismos eigenvalores para la energía.

Los estados en la banda de conducción y los estados del carozo, forman un conjunto completo y en consecuencia, se puede definir una función que sea combinación lineal de ambos estados:

$$\chi_k = \psi_k + \sum_a b_a(k) \psi_a \quad (1.10)$$

Los valores de los coeficientes, se obtienen mediante un producto interior de los estados del carozo con la ecuación:

$$H_\lambda + \sum_a \psi_a (f(r,a), \chi) = E' \chi \quad (1.11)$$

Tomando una expansión de Fourier de  $f(r, a)$  y de  $\chi_k$  en términos de ondas planas:

$$f(r, a) = \sum_k f^*(k, a) \langle k | a \rangle | k \rangle \quad (1.12)$$

$$\chi_k = \sum_\nu a_\nu(k) | \nu \rangle \quad (1.13)$$

Las ecuaciones 1.12 y 1.13 se sustituyen en 1.11 para obtener:

$$b_\beta(k) (E - E_k) = \sum a(k, \beta) \langle k | \beta \rangle \quad (1.14)$$

Si  $f(k, \beta)$  fuera independiente de  $k$ , el lado derecho de 1.14 se convierte simplemente en  $f(\beta) b_\beta(k)$ . Se obtiene una solución para  $f(\beta) = E_k - E_\beta$  y la función se convierte en arbitraria. Si  $f(\beta, k)$  depende de  $k$ , el lado derecho de 1.14 se convierte en inhomogéneo para  $b_\beta(k)$  y entonces, la forma general para el pseudopotencial 1.9 conduce a soluciones únicas para la ecuación 1.1. Se define el operador pseudopotencial, utilizando los resultados de ortogonalización de ondas planas y las ecuaciones 1.9 y 1.12

$$W | k \rangle = V | k \rangle + \sum_a f(k, a) \quad (1.15)$$

Esta ecuación, representa el pseudopotencial lineal general dado por Austin, Heine y Sham(11).

Se observa que todas las ecuaciones 1.6, satisfacen la ecuación 1.1, el hecho es que 1.6, no especifica unívocamente la forma del operador de pseudopotencial, solamente nos habla del resultado de operar exactamente la pseudofunción con el pseudopotencial, pero no se obtiene a partir de la operación de una función general de la posición con el pseudopotencial. La ecuación 1.15, proporciona una definición del pseudopotencial si se especifica la función  $f(k,a)$ , pero no es única.



## CAPITULO 2 DEFINICION Y CONSTANTES DEL PSEUDOPOTENCIAL

El conocimiento del potencial interiónico, representa un punto de partida para poder calcular muchas propiedades en los metales. Para metales simples, el potencial interiónico puede ser formalmente construido a partir de primeros principios utilizando teoría de pseudopotenciales y la teoría de la funcional de la densidad(12).

Los potenciales interiónicos determinados a partir de primeros principios, han sido probados con éxito en el cálculo de espectros fonónicos para metales simples, así como también, energías de formación de vacancias, calores específicos y resistividades eléctricas(13,14,15,16,17,18,19).

En el presente trabajo se propone, dentro del marco de teoría de respuesta lineal, un pseudopotencial analítico que pretende englobar los pseudopotenciales calculados a partir de primeros principios para los metales alcalinos, la propuesta es en el espacio de configuración.

Se consideran los metales: litio, sodio, potasio, rubidio y cesio cuyos factores de forma  $V(q)$  han sido obtenidos anteriormente en los trabajos desarrollados en las Refs(13,14,15,20) y que se muestran en las figs 3.1-3.5, las gráficas corresponden a  $q^2V(q)/4\pi Z$ .

TABLA 1

PARAMETROS PARA LOS FACTORES DE FORMA EN EL ESPACIO DE CONFIGURACION PARA LOS CINCO METALES ALCALINOS ESTUDIADOS				
ELEMENTO	Rs	MIN. DE PSEU (u. a)	DISTANCIA (u. a)	No. ATOMICO
LITIO	3.236	-0.3890	2.30	3
SODIO	3.93	-0.3390	2.71	11
POTASIO	4.86	-0.2499	3.45	19
RUBIDIO	5.62	-0.2164	3.80	19
CESIO	5.93	-0.1727	4.45	55

Nuestro objetivo, consistió en englobar los comportamientos analizados y proponer una función analítica universal para un pseudopotencial para los metales alcalinos, que sirva para predecir sus propiedades. A partir de la propuesta de un pseudopotencial  $V(r)$  para los metales alcalinos, se calculan los potenciales interiónicos comparando los resultados con los obtenidos originalmente para cada metal alcalino en las Refs (13, 14, 15, 19, 20).

La representación equivalente en el espacio de configuración de los pseudopotenciales ya calculados en el espacio de Fourier, se obtuvo aplicando una transformada inversa tridimensional:

$$V(r) = (1/2\pi)^3 \int_v V(q) e^{-iq \cdot r} dV \quad (2.1)$$

Utilizando coordenadas esféricas y la expresión para los factores de forma:

$$V(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{4\pi \delta_n(q) \epsilon(q)}{q^2 (1-\epsilon(q))} q^2 \sin\theta \, d\theta \, d\psi \, dq \quad (2.2)$$

Se encuentra el correspondiente pseudopotencial en el espacio de configuración en términos de un operador integral:

$$V(r) = 2/\pi^2 \int_0^{\infty} \left( \frac{q}{r} \right) V(q) \sin(qr) dq \quad (2.3)$$

La forma más usada para el pseudopotencial ha sido reportada por Ashcroft(21), en este caso, el pseudopotencial se define:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \leq R_c \\ 1 & r > R_c \end{cases} \quad (2.4)$$

ESPACIO DE CONFIGURACION

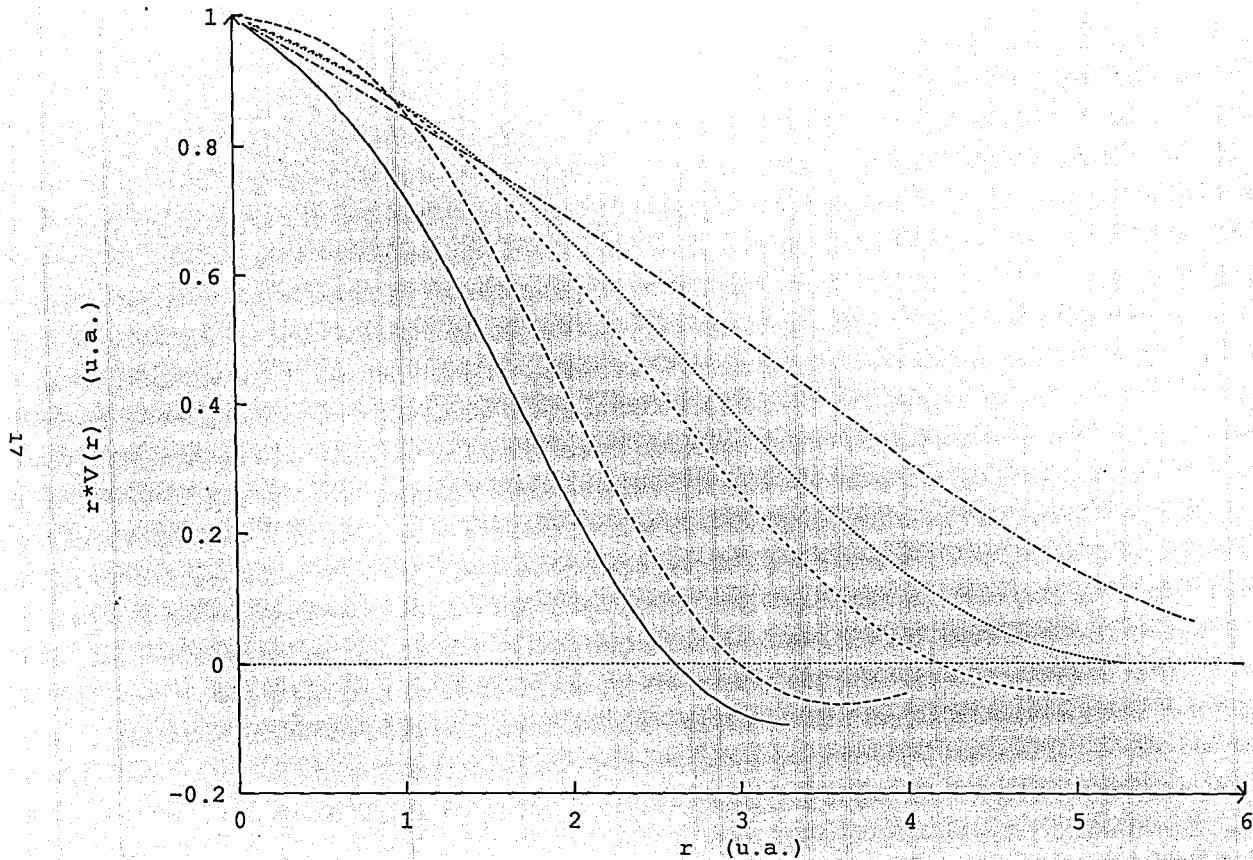


Fig. 2.1 Grafica correspondiente a  $r \cdot V(r)$  para los cinco metales alcalinos estudiados

Para estudiar el comportamiento del pseudopotencial en el espacio de configuración a partir de los factores de forma ya reportados en el espacio de Fourier(14) construimos curvas de  $r^*V(r)$  vs  $r$ , mostradas en las figs. 2.3-2.7 para litio, sodio, potasio, rubidio y cesio respectivamente.

La determinación de la curva óptima que mejor aproximara al pseudopotencial, comenzó con un análisis del comportamiento cualitativo, seguido de la determinación de los parámetros óptimos por medio de ajustes de mínimos cuadrados y sistemas de ecuaciones lineales simultáneas. Posteriormente, la obtención de los coeficientes de correlación y de los errores porcentuales. El análisis implicó el manejo de cientos de puntos para los cinco elementos mencionados, estos ajustes se hicieron utilizando métodos de computación y desarrollo de programas en varios lenguajes. Las seis funciones analizadas y que se muestran en la fig. 2.2, fueron las siguientes:

- 1.-  $\text{sech}(ax+b)$
- 2.-  $b/b+ax$
- 3.-  $\text{sen}(ax)/ax$
- 4.-  $n*\exp(ax^2)\cos(bx)$
- 5.-  $n*\exp(-ax^2)$
- 6.- Un ajuste polinomial

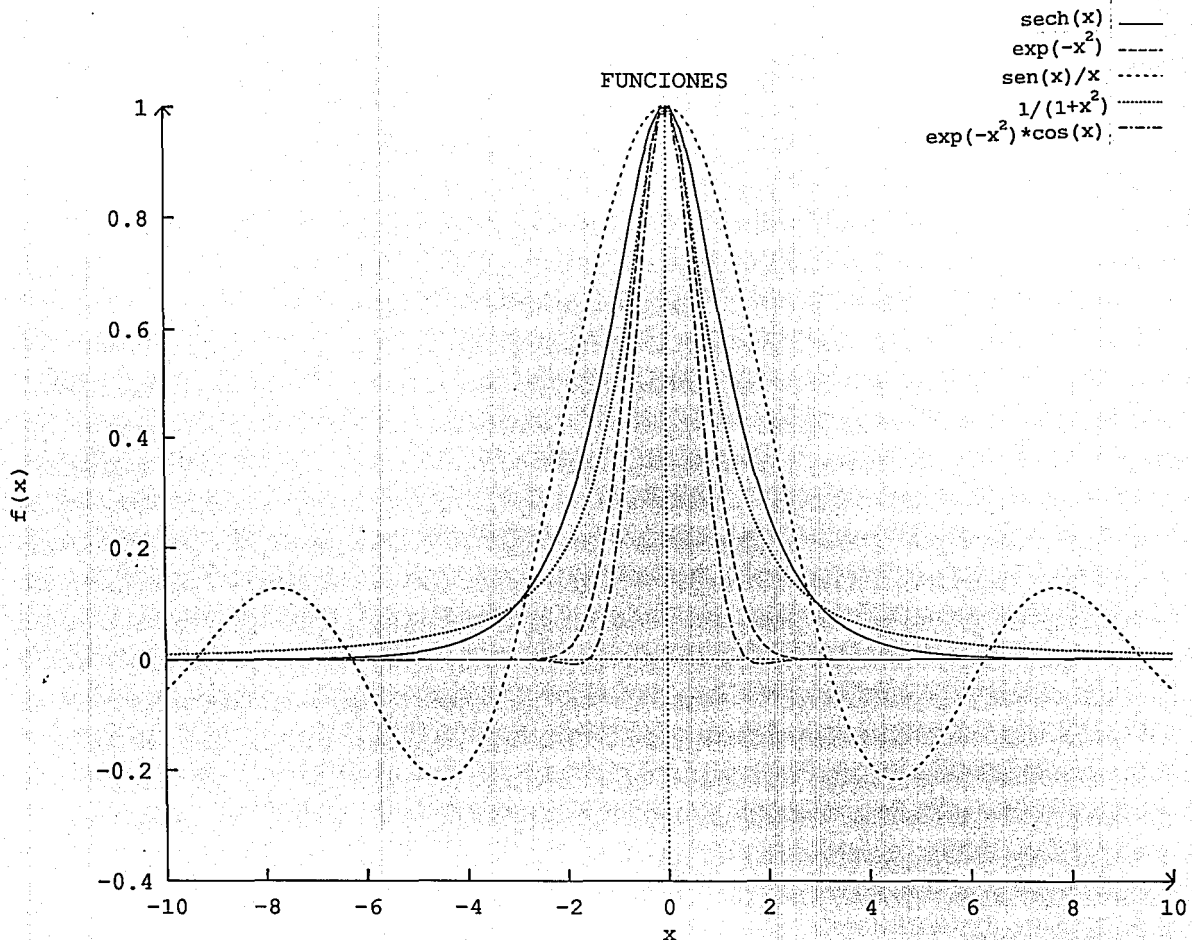


fig. 2.2 Curvas construidas para la aproximacion analitica de los factores de forma. Estas curvas presentaron un comportamiento cualitativamente similar a  $r^*V(r)$  para los cinco casos estudiados.

Para que la aproximación resultara aceptable, se requirió que la función propuesta  $f(r)$  y su derivada, fueran finitas, monovalentes y continuas, a fin de asegurar el cumplimiento de las condiciones establecidas por el teorema de la integral de Fourier y encontrar una función matemáticamente bien comportada.

El ajuste polinomial, reprodujo con mucha precisión mediante polinomios de cuarto y quinto grado los valores calculados para el pseudopotencial en todos los casos, sin embargo, una representación analítica universal, exige las mismas condiciones de convergencia que la función  $r*V(r)$  y la representación polinomial diverge en infinito. El problema de la convergencia fué particularmente importante por una segunda razón, el empleo de un pseudopotencial analítico en el espacio de configuración debía elegirse de tal manera que permitiera su representación en el espacio de Fourier a fin de poder compararlo con los factores de forma calculados por medio de la densidad electrónica (13,14,15,17), esto hacía necesario la evaluación de una transformada de Fourier sobre un intervalo infinito, dado que los ajustes polinomiales estuvieron necesariamente limitados a regiones finitas, fueron descartados.

Con base en el examen de los coeficientes de correlación correspondientes a cada función para todos los metales, encontramos que la expresión 5, reproduce el comportamiento

característico del pseudopotencial calculado en el espacio de configuración según el método descrito, con coeficientes de correlación: (Li) 0.98, (Na) 0.99, (K) 0.99, (Rb) 0.99, (Cs) 0.99. Las gráficas correspondientes a  $r \cdot V(r)$  así como la aproximación analítica construida a partir de la función gaussiana, se muestran en las figs. 2.1-2.6.

Es particularmente interesante hacer notar que los valores calculados del parámetro alfa, dependen linealmente con  $r_s$ , que es el parámetro de densidad electrónica, definido por  $(4/3)(r_s)^3 = 1/n_0$ , donde  $n_0$ , es la densidad promedio del material en equilibrio.

Esta afirmación se apoya en el coeficiente de correlación obtenido para este caso que fué de 0.99. Este resultado, permitió generalizar la expresión 5 y proponer a la función:

$$V(r) = \frac{Z_{val}}{r} (e^{-\alpha r^2} - 1), \quad \text{con } \alpha = \alpha_0 + \alpha_1 r_s \quad (2.5)$$

$$\alpha_0 = -0.529768 \quad \alpha_1 = 0.0786238$$

como representativa de nuestros propósitos para un pseudopotencial de primeros principios en el espacio de configuración para los metales alcalinos. La tabla no. 2, muestra los parámetros obtenidos del análisis anterior para cada uno de los metales estudiados.



ESPACIO DE CONFIGURACION

22  
 $r \cdot V(r)$  u.a.

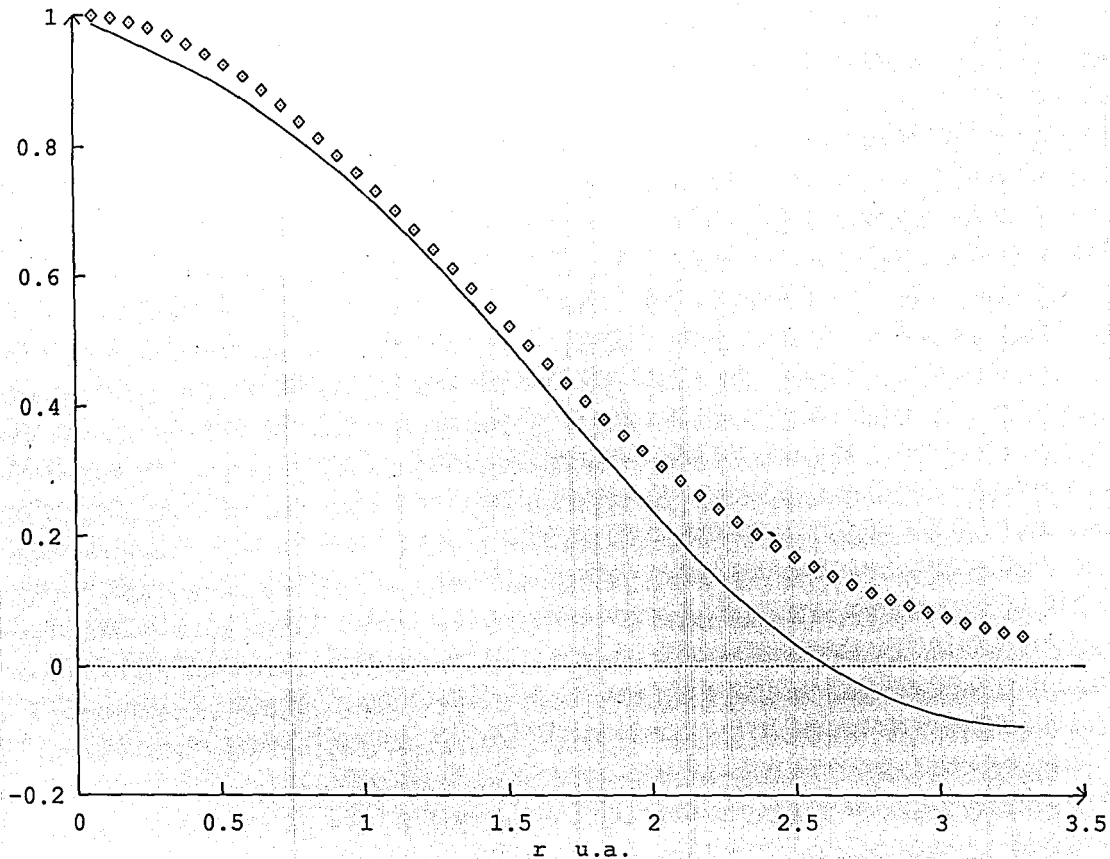


fig 2.3 Grafica de  $r \cdot V(r)$  para litio. (cte. de la red: 6.572259678 u.a.)  
 Deducido de ref.13:—Resultado de parametrizacion:◊

ESPACIO DE CONFIGURACION

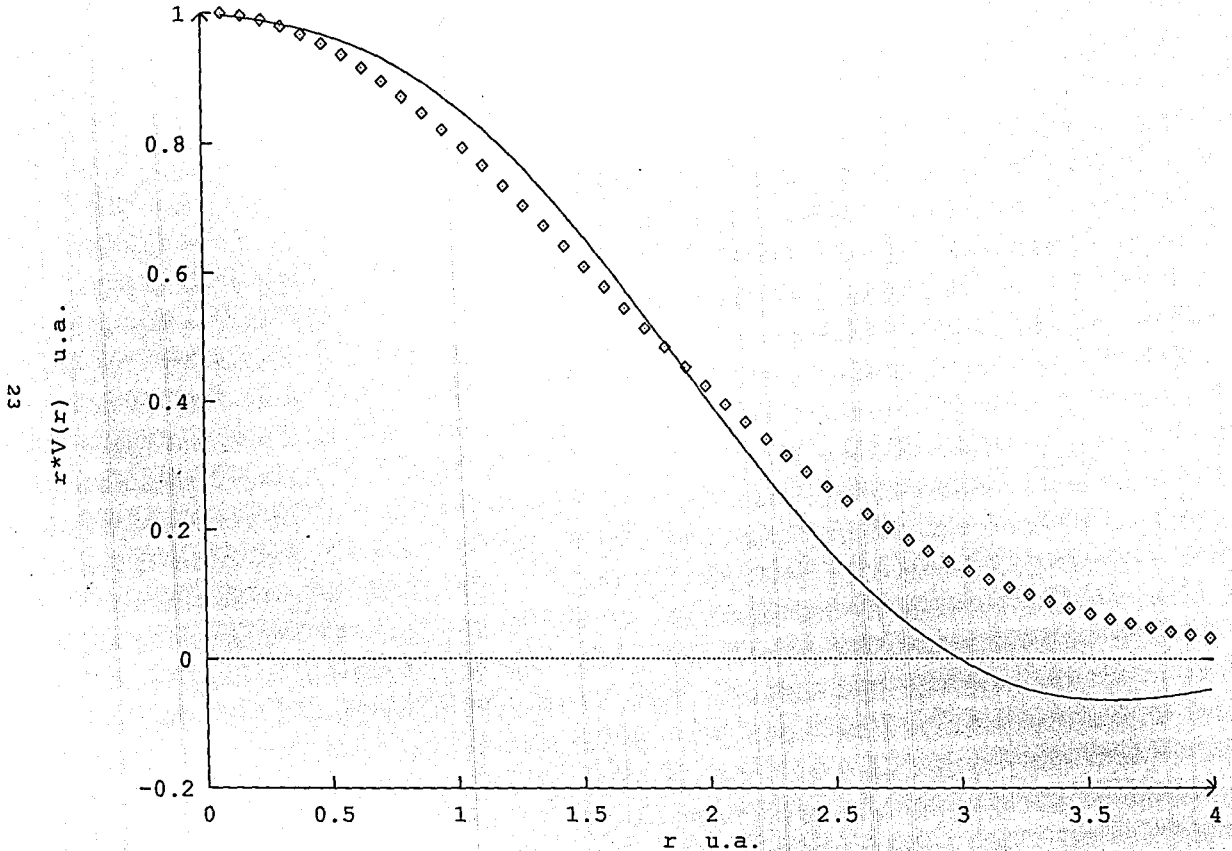


Fig.2.4 Grafica de  $r \cdot V(r)$  para sodio (cte. de la red: 7.9817611599 u.a.)  
 Deducido de ref. 13: — Parametrizacion obtenida:  $\diamond$

ESPACIO DE CONFIGURACION

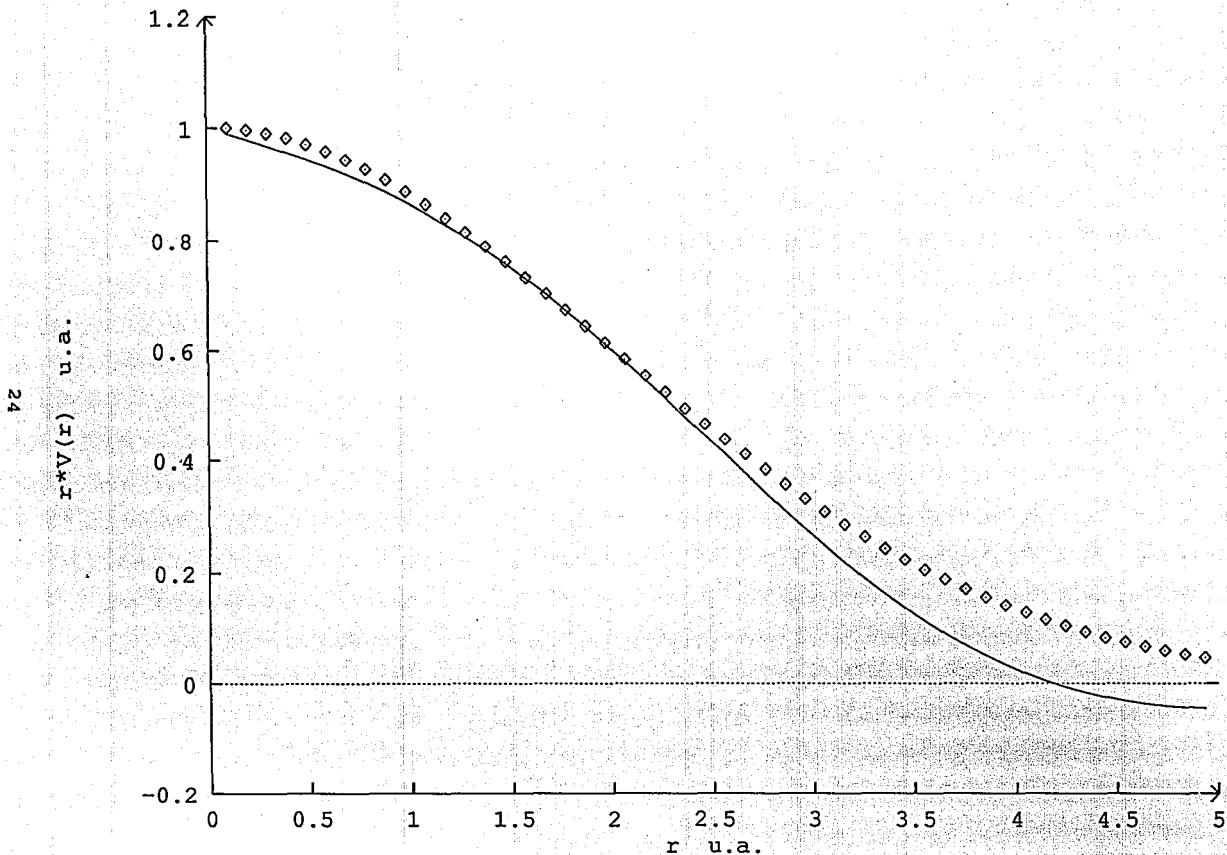


Fig. 2.5 Grafica de  $r \cdot V(r)$  para potasio (cte de la red: 9.870575412 u.a.)  
 Deducido de ref. 13 — Parametrización obtenida:  $\diamond$

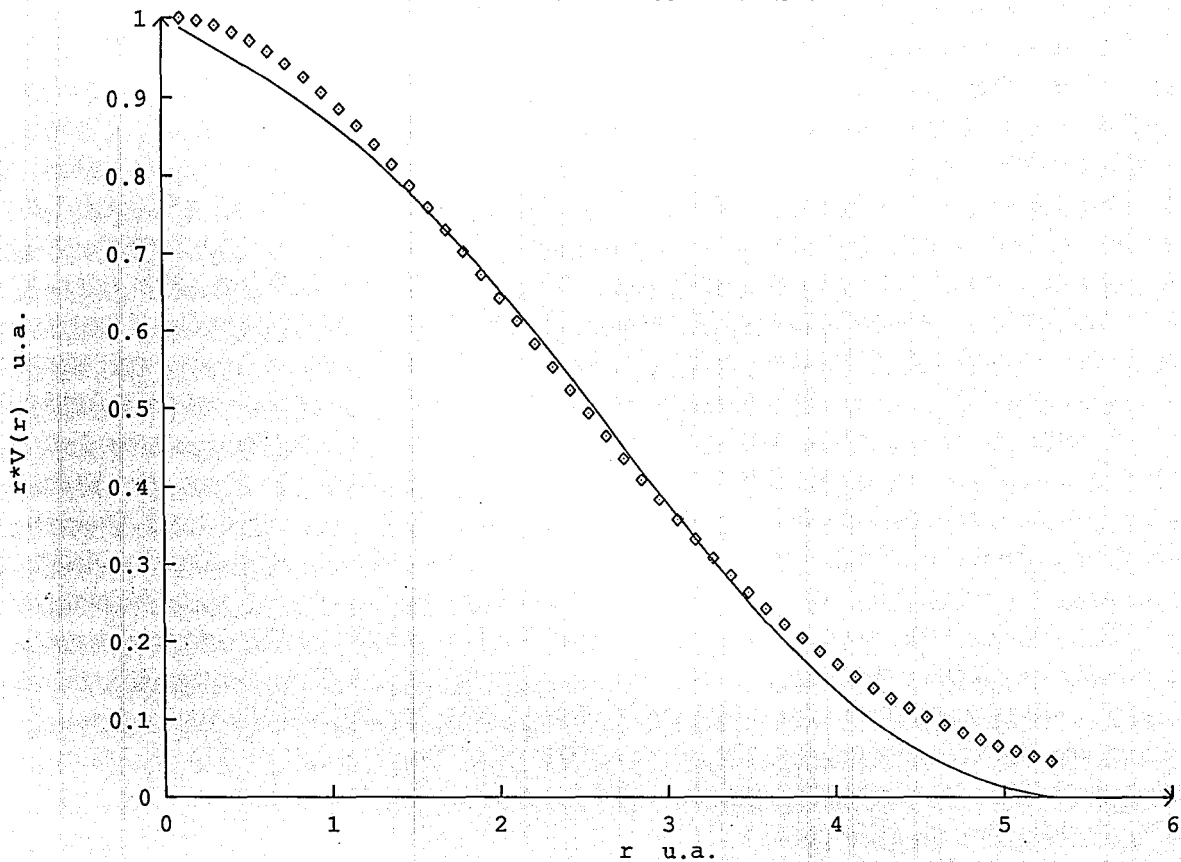


Fig. 2.6 Grafica de  $r \cdot V(r)$  para rubidio (cte de la red: 10.5611094 u.a)

Deducido de ref. 13: — Parametrización obtenida:  $\diamond$

ESPACIO DE CONFIGURACION

26

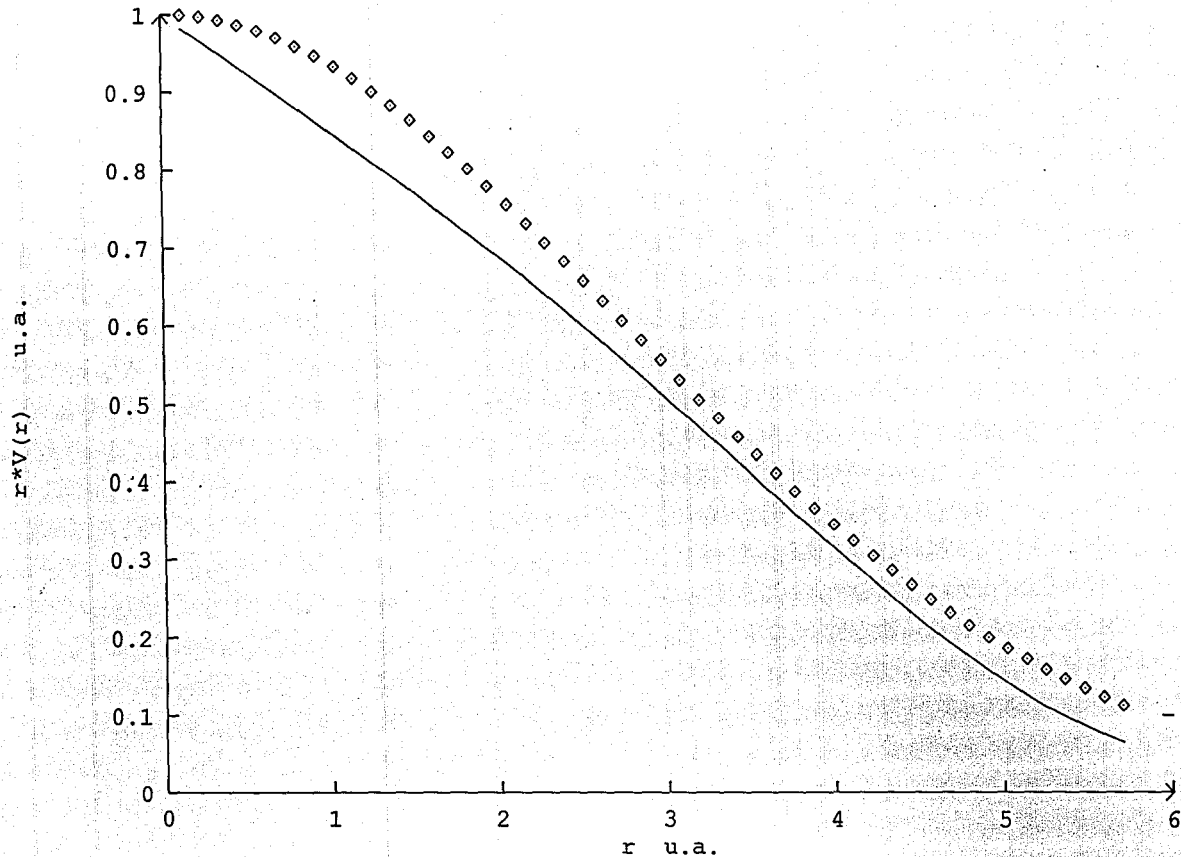


Fig. 2.7 Grafica de  $r \cdot V(r)$  para cesio (cte de la red: 11.41412218 u.a)

Deducido de ref.13:— Parametrizacion obtenida:◻

TABLA 2		
PARAMETROS CALCULADOS PARA LA VARIABLE ALFA Y VALORES DE $r_s$ PARA CADA ELEMENTO		
ELEMENTO	$\alpha$	$r_s$
LITIO	-0.28572462	3.236
SODIO	-0.21663134	3.930
POTASIO	-0.12564873	4.860
RUBIDIO	-0.10036982	5.620
CESIO	-0.06683000	5.930

CAPITULO 3  
RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Con el propósito de poner claramente de manifiesto la consistencia de los resultados obtenidos para un pseudopotencial de primeros principios en el espacio de configuración, construimos una expresión analítica para los factores de forma en el espacio de Fourier a fin de poderlos comparar con los que se calcularon a través del formalismo de la funcional de la densidad. Para lograr este objetivo, aplicamos a esta función una transformada directa de Fourier:

$$V(q) = \int_{\mathbf{v}} V(r) e^{iq \cdot r} d^3r \quad (3.1)$$

De acuerdo a la expresión:

$$V(r) = \frac{Zva1}{r} (ne^{-\alpha r^2} - 1) \quad (3.2)$$

Utilizando la relación entre alfa y rs:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_0 * rs$$

Por tanto:

$$V(q) = \int_{\mathbf{v}} \left( \frac{Z}{r} \right) e^{-(\alpha_1 + \alpha_0 * rs) * r^2} e^{iq \cdot r} d^3r - \int_{\mathbf{v}} \left( \frac{e^{iq \cdot r}}{r} \right) d^3r \quad (3.3)$$

La transformada del primer término del miembro derecho, no se puede expresar en términos de funciones elementales y corresponde a una función hipergeométrica degenerada:

$$I_1 = \frac{q}{2\alpha} {}_1F_1\left(1; \frac{3}{2}; \frac{-q^2}{4\alpha}\right) = \frac{q}{2\alpha} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k-1)!!} \left(-\frac{q^2}{2\alpha}\right)^{k-1} \quad (3.4)$$

La segunda integral corresponde a una hipérbola cuadrática:

$$I_2 = 1/q^2 \quad (3.5)$$

Utilizando la identidad matemática que permite escribir dobles factoriales en términos de factoriales simples y simplificando:

$$V(q) = \left(\frac{1}{2\alpha}\right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2^n n!}{(2n)!} \left(-\frac{q^2}{2\alpha}\right)^{k-1} - \left(\frac{1}{q^2}\right) \quad (3.6)$$

Esta expresión representa la función analítica buscada.

Es evidente que la ecuación 3.6 indica una suma de términos infinita, sin embargo, se verificó que tomando la suma de 50 términos para cada componente de Fourier, el resultado correspondiente, tenía variaciones de tan solo una diezmillonésima con respecto al resultado obtenido en la anterior iteración, razón por la cual, este número de términos se consideró suficiente para la evaluación de los factores de forma.

La comparación de los resultados obtenidos a través del formalismo de la funcional de la densidad para los factores de



forma en el espacio de Fourier y los obtenidos a través de una función analítica, se muestran en las figs. 3.1-3.5, para los casos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio respectivamente, tomando como base del análisis el término  $q^2V(q)/4\pi Z$  que aparece en el integrando de la expresión 3.7, para la determinación del potencial interiónico(12):

$$\phi(r) = \frac{Z^2}{r} \left( 1 + \left( \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq \left( \frac{\text{sen}(qr)}{q} \right) \left( \frac{q^2 V(q)}{4\pi Z} \right)^2 \left( \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right) \right) \right) \quad (3.7)$$

La descripción se hizo en un sistema coordenado cuyo eje horizontal corresponde a las componentes de Fourier  $q$  expresadas en unidades atómicas en términos del radio de Fermi, el análisis se hizo para las mismas componentes en las que se calcularon los factores de forma utilizando los resultados para la densidad electrónica alrededor de un protón en un gas de electrones(16). A partir de las gráficas 3.1-3.5, Se observó un amplio margen de coincidencia en el intervalo de 0 a  $2*kf$  para todos los casos, Este intervalo, resulta particularmente importante para el cálculo de propiedades termodinámicas y de transporte. Los resultados anteriores muestran que con la parametrización para el pseudopotencial de primeros principios, podemos estudiar con ventaja el potencial interiónico apantallado por la nube de electrones.

ESPACIO DE FOURIER

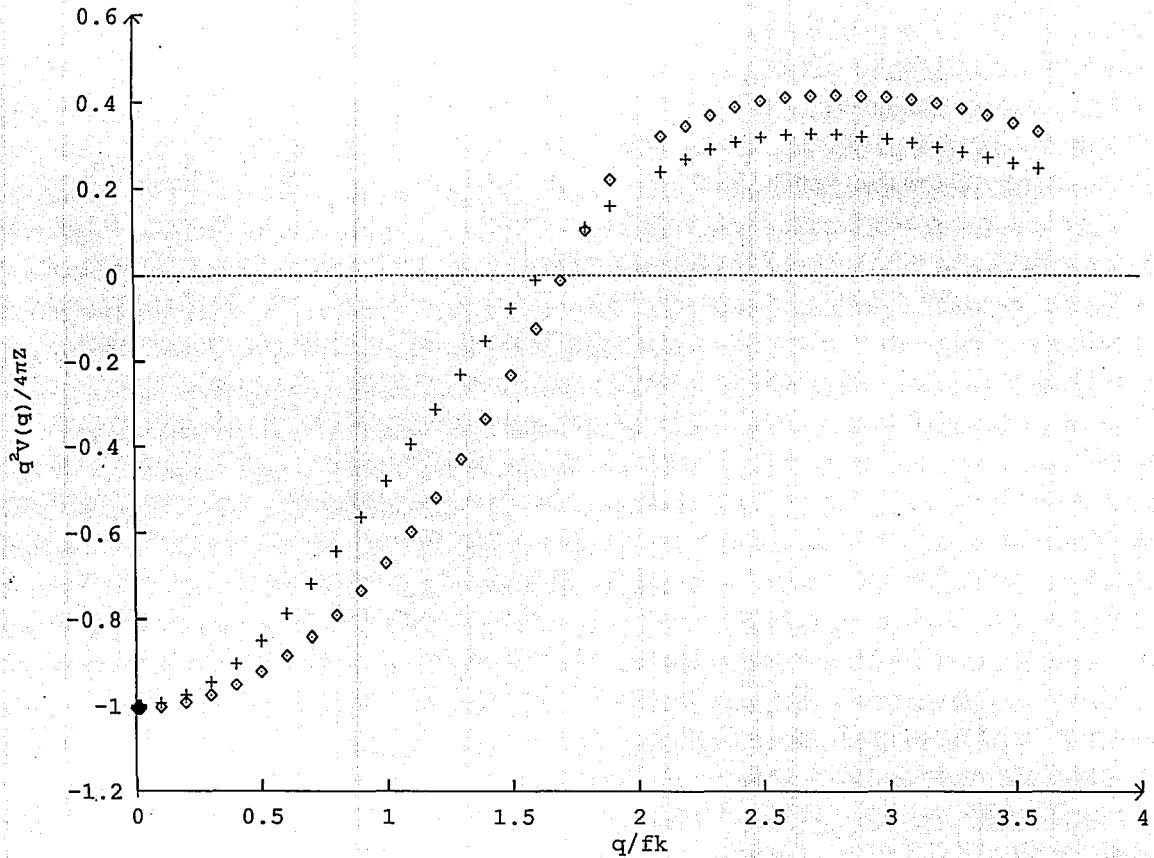


Fig 3.1 Gráficas de  $q^2V(q)/4\pi Z$  para litio. De la ref(14):+

De este trabajo:◇

ESPACIO DE FOURIER

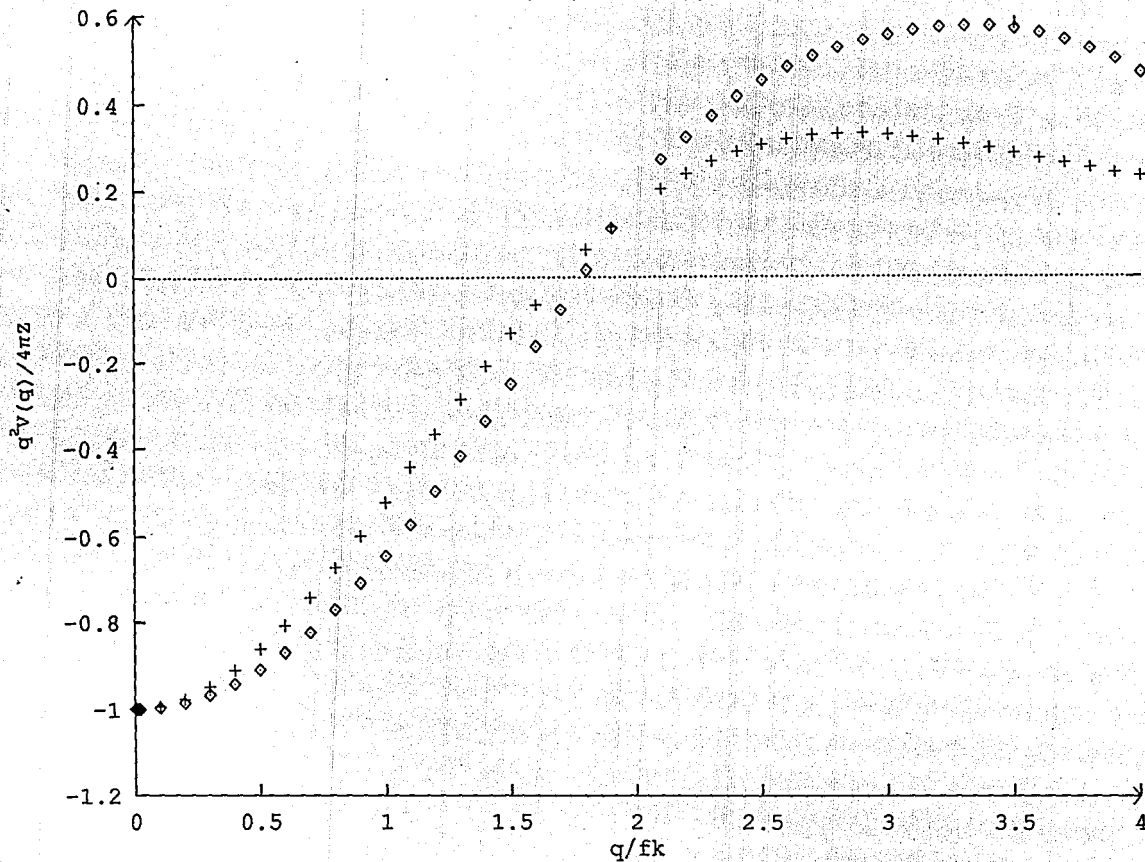


Fig. 3.2 Gráficas de  $q^2 V(q) / 4\pi Z$  para sodio. De la ref(14): +

De este trabajo: ◊

ESPACIO DE FOURIER

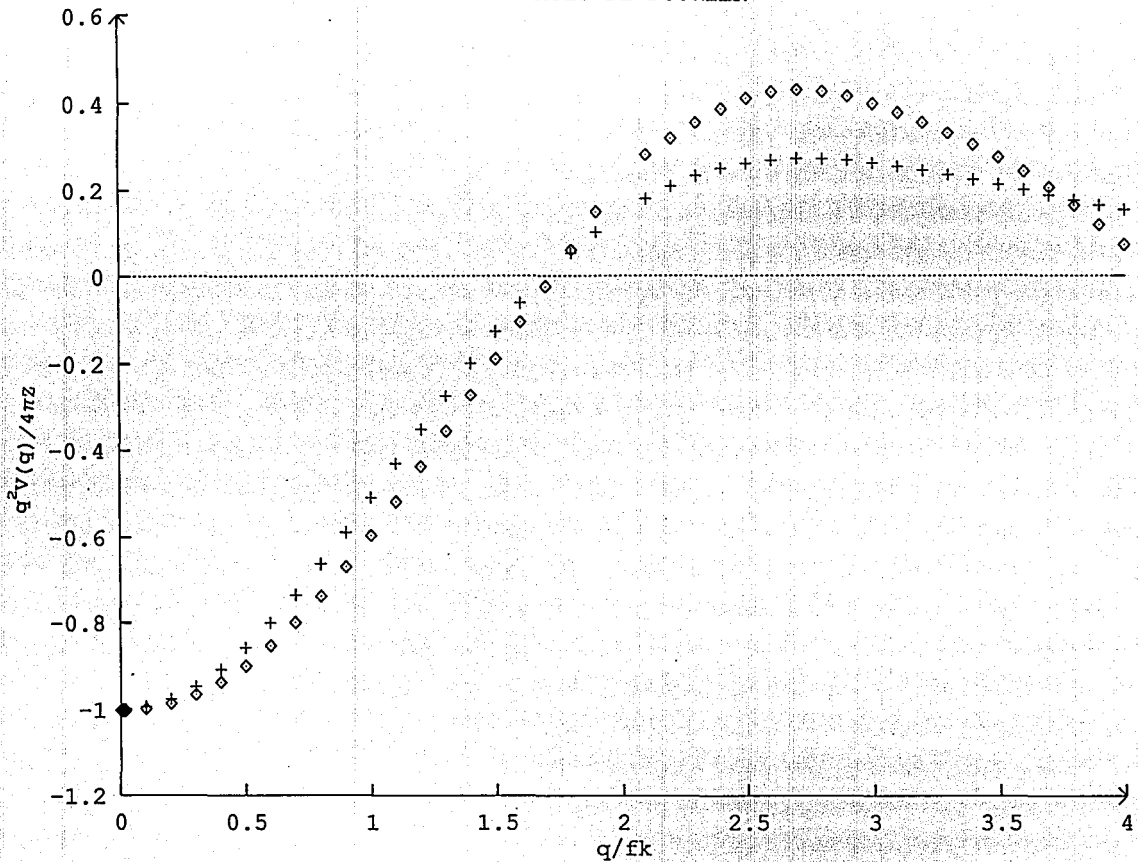


Fig 3.3 Gráficas de  $q^2 V(q) / 4\pi Z$  para potasio. De la ref(14):+

De este trabajo:◇

ESPACIO DE FOURIER

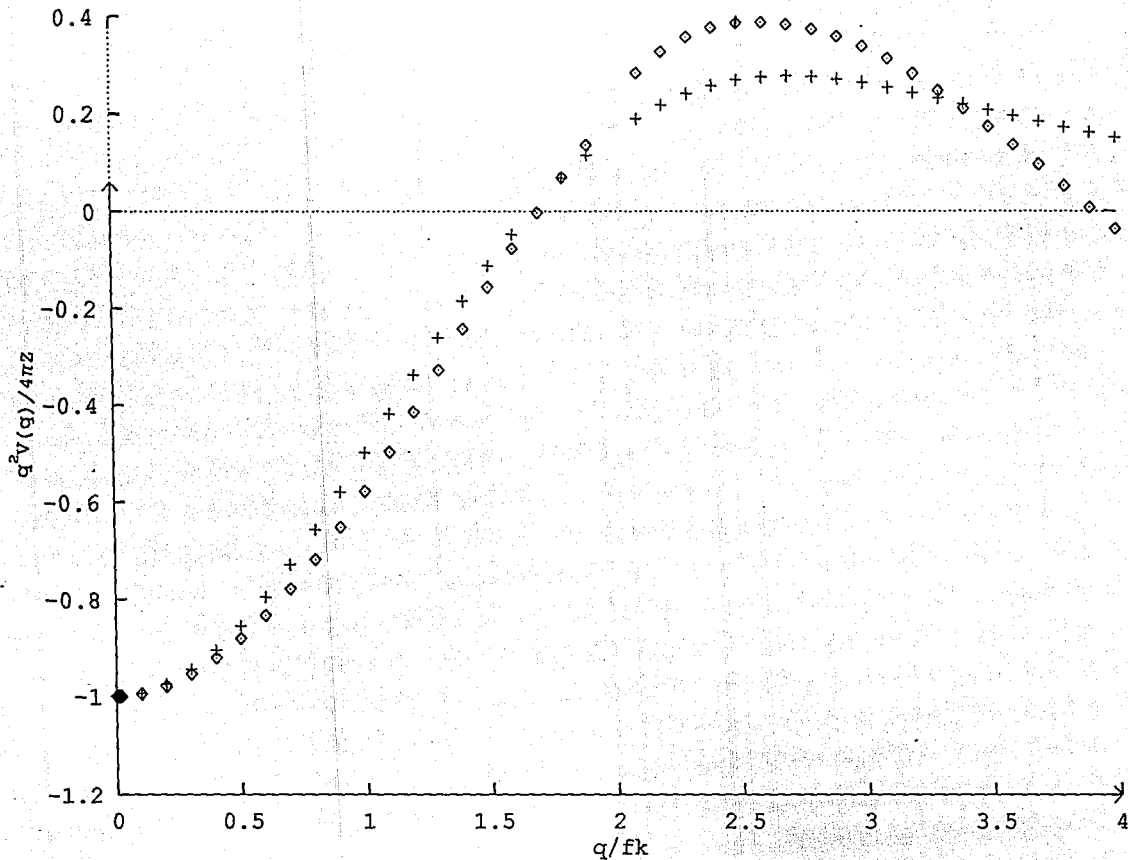


Fig. 3.4 Gráficas de  $q^2 V(q) / 4\pi Z$  para rubidio. De la ref(14): +

De este trabajo: ◇

ESPACIO DE FOURIER

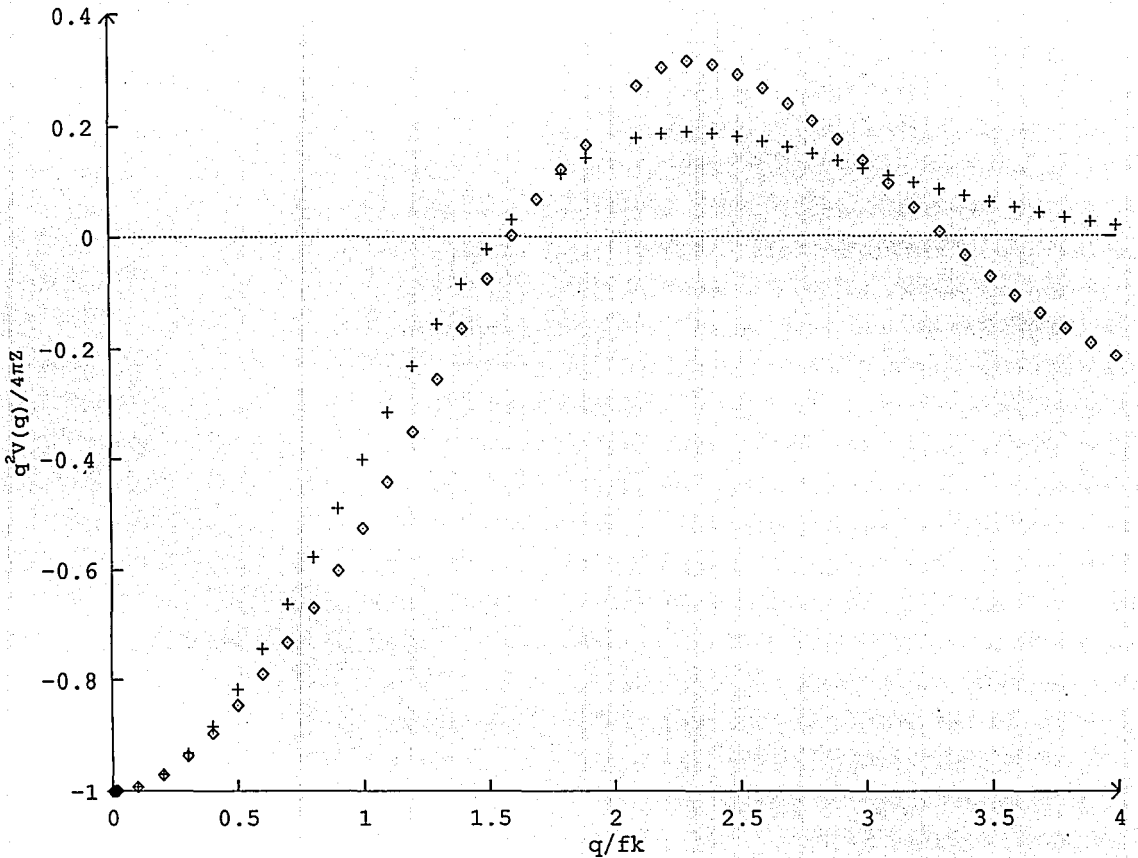


Fig 3.5 Gráficas de  $q^2V(q)/4\pi Z$  para cesio. De la ref(14):+

De este trabajo:◇

Nuestro objetivo inmediato, fué calcular el potencial interiónico a partir de la expresión 3.7, a fin de compararlo con los cálculos originales sin parametrización (13,14,15,20).

Para obtener los valores del potencial interiónico, se utilizan los resultados encontrados para los factores de forma a través de la evaluación de una función analítica en cada componente de Fourier, pasando al estudio detallado de los casos particulares para cada uno de los cinco metales alcalinos.

El sentido de este paralelismo, es demostrar que es posible construir una función representativa de los factores de forma tanto en el espacio de configuración como en el espacio de Fourier, esta última construcción, implica el manejo de pocos parámetros además de un ahorro en el tiempo de proceso de los programas y una simplificación en cuanto al manejo de datos para los metales alcalinos. Las gráficas de los potenciales interiónicos, aparecen en las figs. 3.6-3.10, en estas gráficas, se pueden apreciar las características de cada caso.

#### LITIO

El potencial interiónico de litio calculado en el presente trabajo, presentó un mínimo de potencial a una distancia  $r = 8.38$  u.a., con una profundidad del pozo correspondiente a  $-2.05 \times 10^{-3}$  u.a., en los resultados originales sin parametrización(13,14), el valor mínimo del potencial corresponde a  $-2.21 \times 10^{-3}$  u.a., a una distancia de  $r = 6.08$  u.a.

## SODIO

El valor mínimo del potencial calculado en el presente trabajo, se localizó en  $r=9.65$  u.a., después de este valor, el potencial interiónico converge a cero oscilatoriamente. La profundidad del pozo del potencial correspondió a  $-1.00e-3$  u.a. El valor reportado para esta profundidad en el potencial calculado por Pick(23), corresponde a  $-5.73e-3$  u.a. para  $r=6.34$  u.a.

En el potencial de Shyu y Gaspari(23),, el mínimo del potencial se localiza a una distancia de  $r=7.66$  u.a. con una profundidad de  $-1.27e-3$  u.a.

En el potencial de Ho(23), el primer mínimo de potencial corresponde a  $-1.21e-3$  u.a. a una distancia de  $7.72$  u.a.

En la ref(16), el valor mínimo del potencial interiónico, se reportó a una distancia  $r=7.2$  u.a., con una profundidad de  $-2.21e-3$  u.a.

## POTASIO

El potencial interiónico calculado para el caso del potasio, se aproximó con bastante exactitud a los cálculos realizados en la ref.(16). El valor mínimo registrado en el presente trabajo para el potencial interiónico, se localizó en  $r=9.080$  u.a., con una profundidad de  $-2.793e-3$  u.a. en tanto que en el segundo caso, se



reporta una profundidad para el pozo del potencial de  $-2.16e-3$  u.a. a una distancia  $r=9.1$  u.a. En la ref(23), se tiene para el valor mínimo del potencial una profundidad de  $-1.2e-3$  u.a. a una distancia de  $r=9.52$  u.a. En la ref(25) el valor mínimo del potencial corresponde a  $-1.1e-3$  u.a. localizado a una distancia de  $9.23$  u.a.

#### RUBIDIO

El valor mínimo del potencial interiónico para el caso del rubidio correspondió a  $-0.26e-3$  u.a. a una distancia de  $r=11.82$  u.a. Los cálculos realizados en la ref(16), reportan un valor mínimo correspondiente a  $-0.77e-3$  u.a. a una distancia  $r=10.13$  u.a. En la ref(23), el mínimo se localiza a una distancia de  $r=10.20$  u.a. con una profundidad de  $-1.04e-3$  u.a.

#### CESIO

En el caso del cesio, el valor mínimo del potencial encontrado en el presente trabajo, difiere un poco del valor reportado en la ref(16), no así la distancia a la cual se localiza este mínimo. En el primer caso, la profundidad del pozo correspondió a  $-0.75e-4$  u.a. a una distancia de  $r=14.610$  u.a., en el segundo caso, el valor mínimo se localiza a una distancia de  $r=12.10$  u.a., con una profundidad de  $0.12e-2$  u.a. Las diferencias existentes para este caso en ámbos métodos de cálculo, se deben a

LITIO

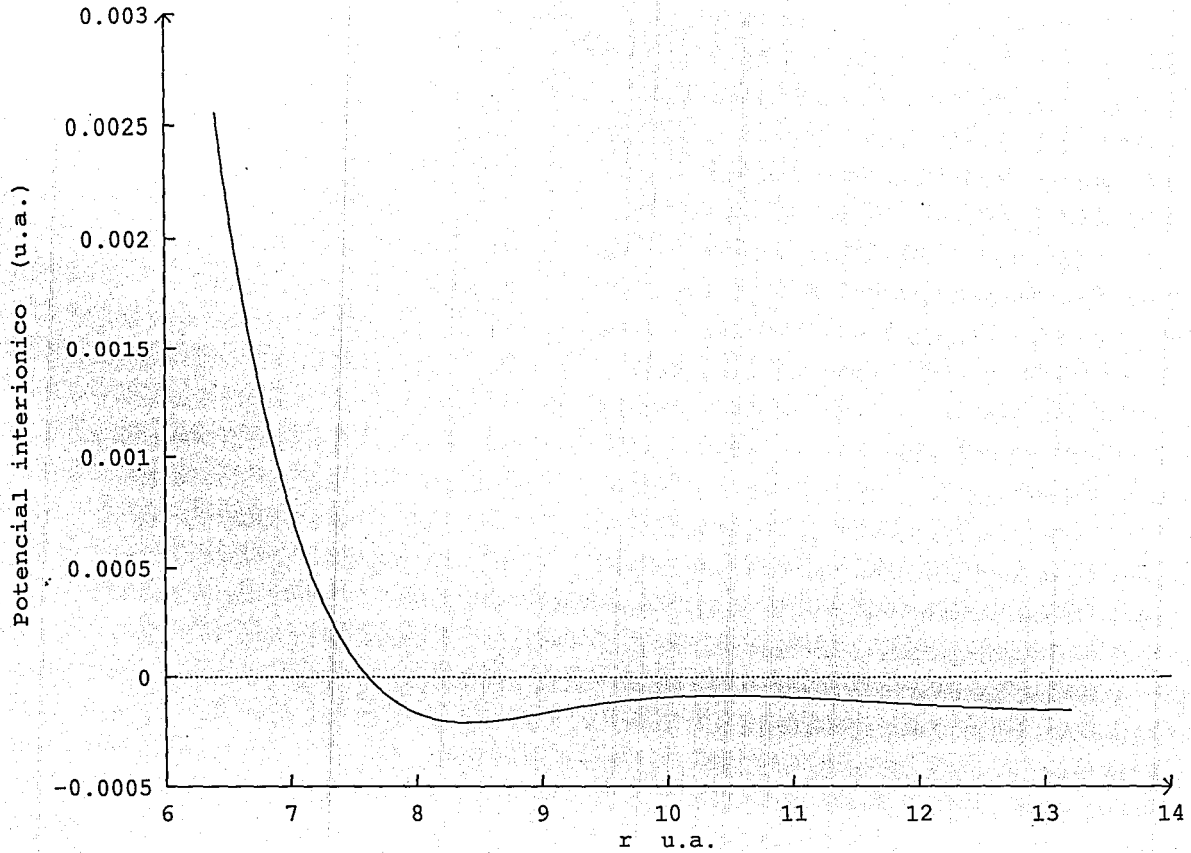


Fig 3.6 Gráfica del potencial interiónico de litio:  
'Resultado de parametrización del pseudopotencial

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

SODIO

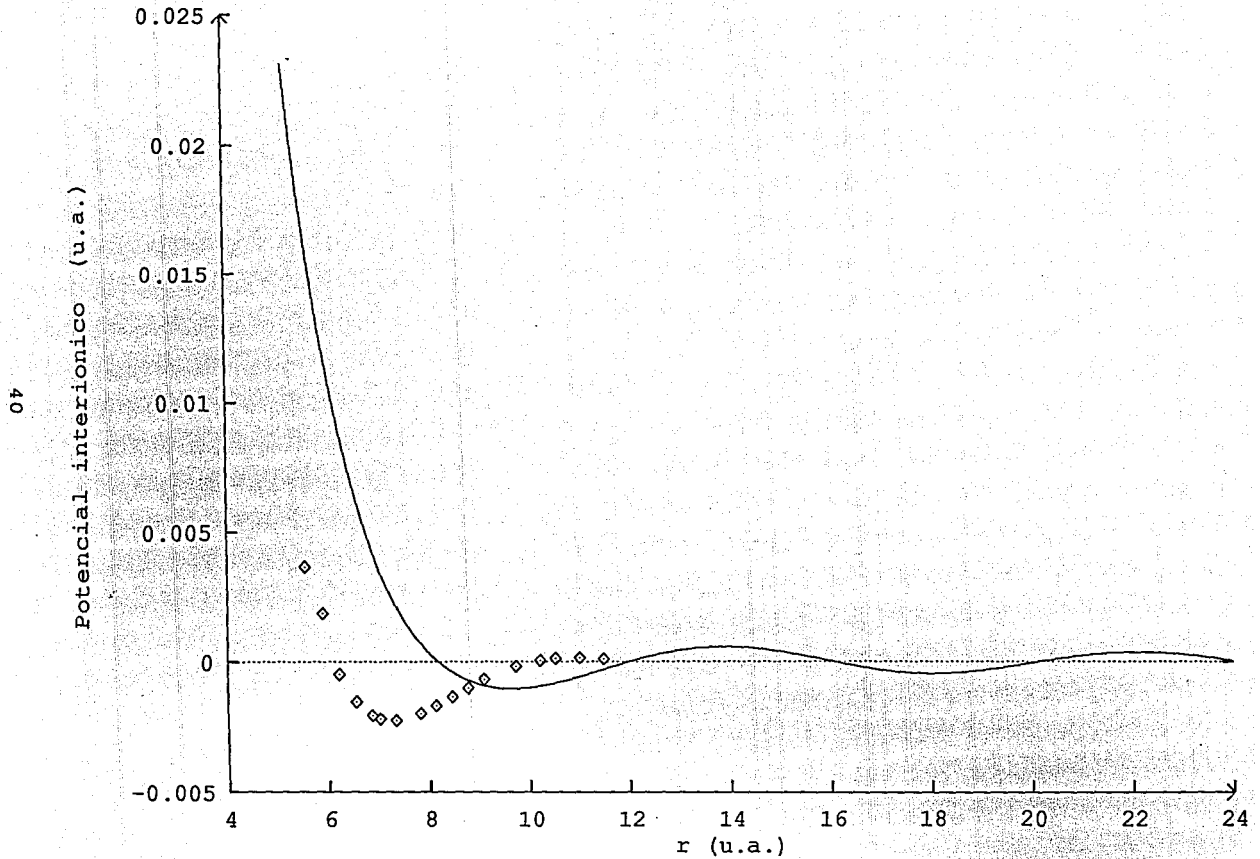


fig. 3.7 Gráfica comparativa del potencial interiorico de sodio, ref(14):  $\diamond$   
 Resultado de parametrización del pseudopotencial: —

POTASIO

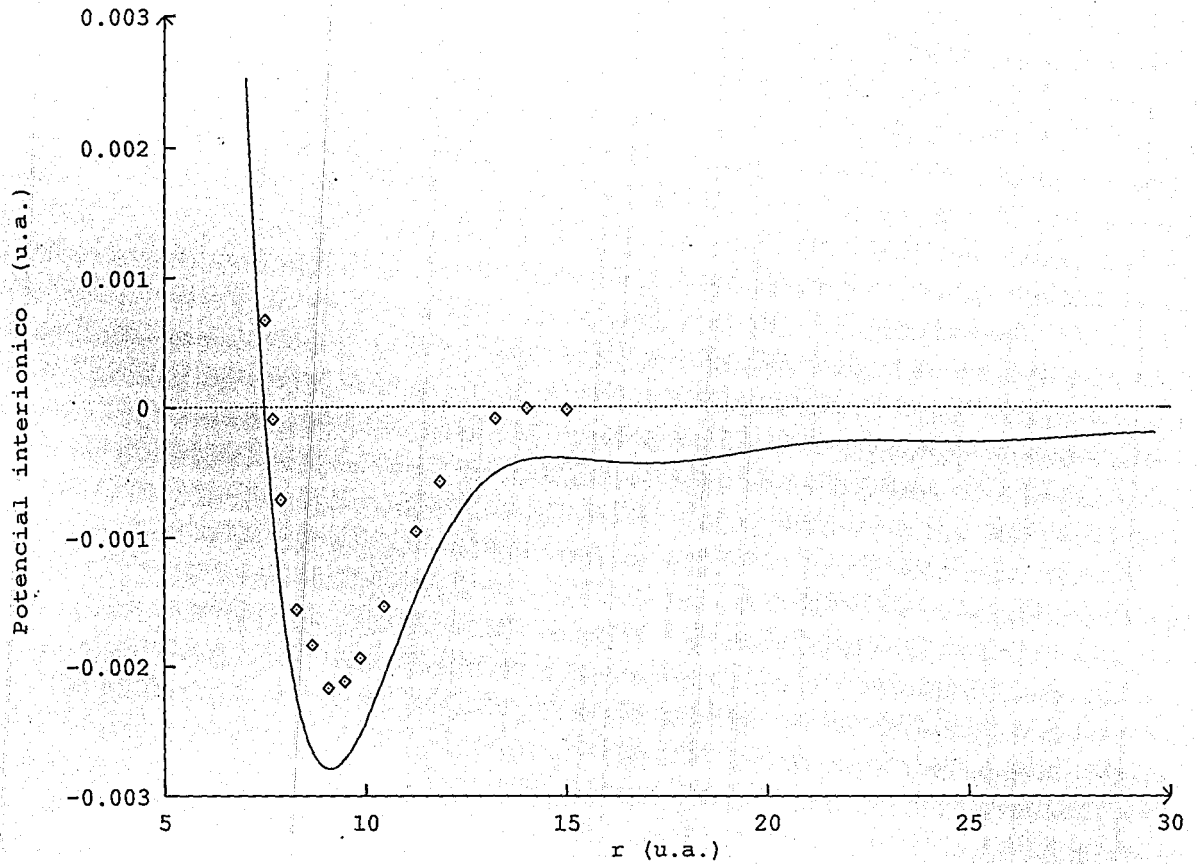


fig. 3.8 Gráfica comparativa del potencial interiónico de potasio ref(14):  $\diamond$

Resultado de parametrización del pseudopotencial: —

RUBIDIO

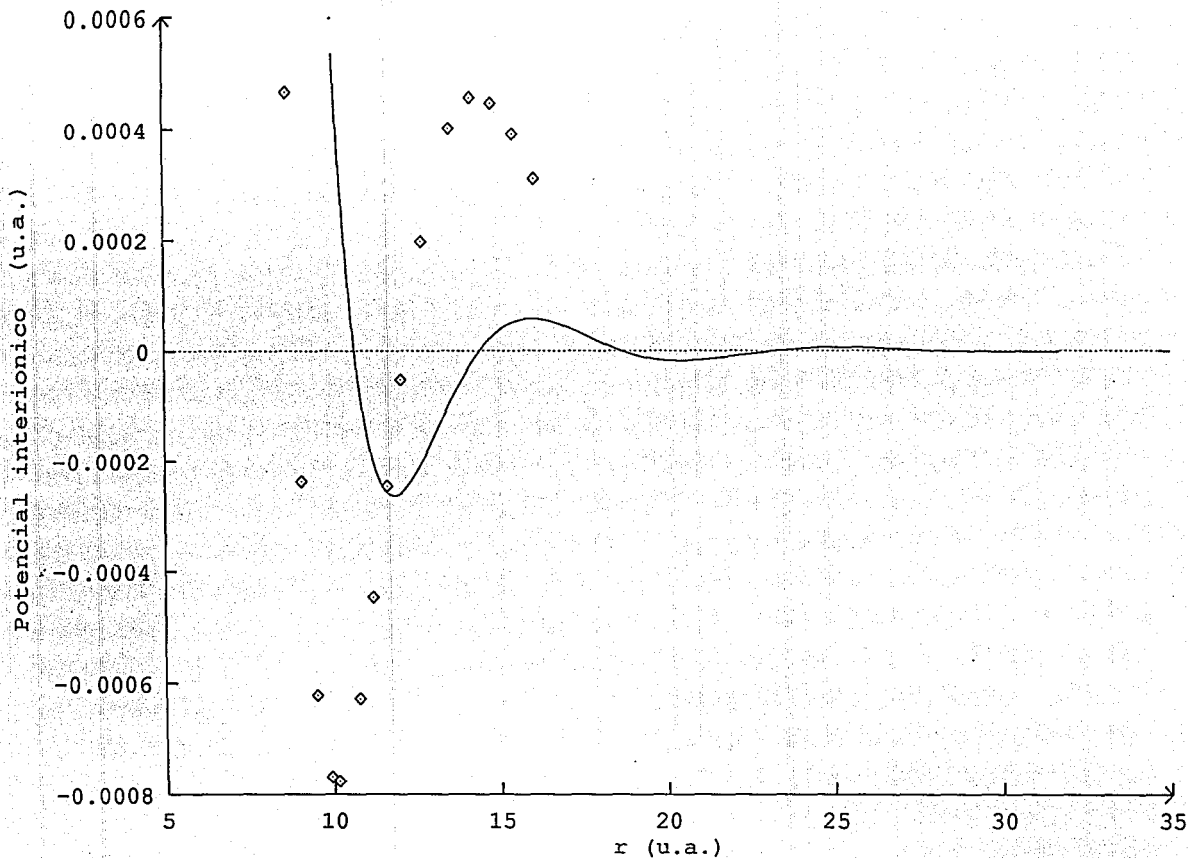


fig. 3.9 Gráfica comparativa del potencial interiónico de rubidio ref(14):  $\diamond$

Resultado de parametrización del pseudopotencial: —

CESIO

43

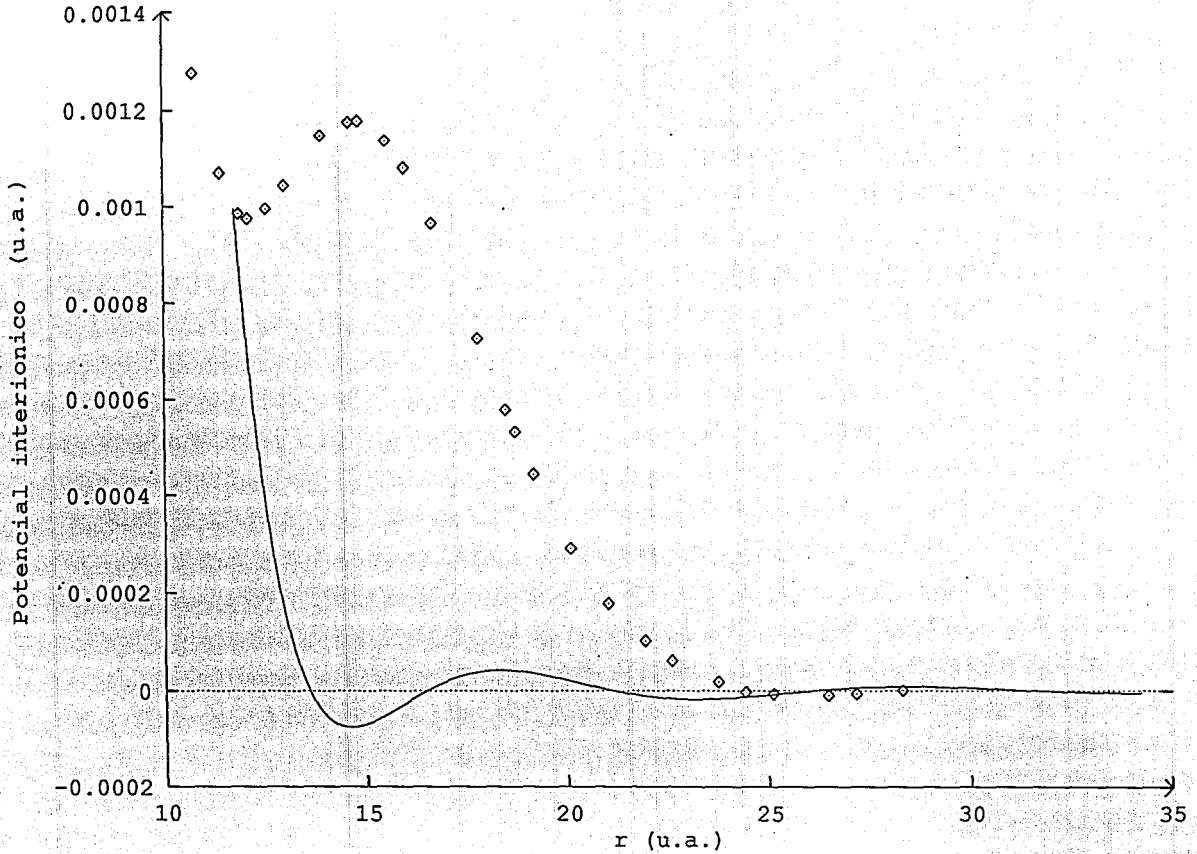


fig. 3.10 Gráfica comparativa del potencial interior de cesio ref(14): ◇  
 Resultado de parametrización del pseudopotencial: —

las diferencias entre el cálculo original y la parametrización global que hemos propuesto.

En la ref(23), el valor mínimo para el potencial se localiza a una distancia de  $r=10.90$  u.a en tanto que en la misma ref., en el potencial de  $H_0$ , el valor mínimo, se localiza a una distancia de  $11.41$  u.a.

Para el caso del potasio, se obtuvo una buena concordancia entre nuestro cálculo y el cálculo original, en los demás casos, estas discrepancias pueden explicarse por las diferencias entre la parametrización que hemos propuesto para  $V(r)$  y el cálculo original, sin embargo, es claro que los órdenes de magnitud manejados, concuerdan bastante bien con los valores reportados y que el modelo a pesar de las diferencias que presenta es capaz de una aproximación satisfactoria para los factores de forma en el espacio de Fourier, de una descripción cuantitativa y cualitativa del pseudopotencial en el espacio de configuración y marcar la pauta para la parametrización de pseudopotenciales de primeros principios.

El trabajo futuro, es calcular curvas de dispersión fonónicas a partir de los potenciales interiónicos que hemos calculado para conocer los alcances de esta parametrización en la predicción de propiedades de los metales alcalinos.

## REFERENCIAS

- 1.- A. Sommerfeld, Z. Physik 47, 1 (1928)
- 2.-J. Bardeen, Phys Rev. 52, 688 (1937)
- 3.- D Bohm and Pines, Phys Rev. 82, 625 (1951)
- 4.- M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, Phys. Rev. 106,364 (1957)
- 5.- A.B. Pippard, Phil. Trans. Roy. Soc. London A250, 325 (1957)
- 6.- J.C. Phillips and L. Kleinmann, Phys. Rev. 116, 287 (1959)
- 7.- C. Herring, Phys Rev. 135, A1363 (1964)
- 8.- R. Pick and G. Sarma, Phys. Rev. 135, A1363 (1964)
- 9.- M. H. Cohen and V. Heine, Phys. Rev. 122, 1821 (1961)
- 10.- F. Bassani and V. Celli, J. Phys. Chem. Solids 20, 64 (1961)
- 11.- B. J. Austin, V. Heine and L.J. Sham, Phys. Rev. 127, 276 (1962)
- 12.-Manninen, M. Jena, P. Nieminen R.M.; Lee J.K. Al Phys. Rev. 36, 4700 (1987)
- 13.- Magaña, L.F. and Vázquez, G.J., Phys. Rev. 36, 4700 (1987)
- 14.- Magaña. L. F. and Vázquez, G. J.,Journal de Physique 46, 2197 (1985)
- 15.- Vázquez Fonseca Gerardo Jorge. Tesis Doctoral Fac. de Ciencias, U. N. A. M.
- 16.- Vázquez, G. J. and Magaña, L. F. Journal de Phisique 49, 497 (1988)



- 17.- Magaña, L.F., Phys. Letters 80A 2,3,193 (1980)
- 18.- Magaña, L.F., Whitmore, M.D., Carbote, J.P. Can. J. Phys. 60,4
- 19.- Ruiz Chavarría Gregorio. Tesis profesional. Fac. de Ciencias, U.N.A.M. (1989).
- 20.- Arellano Peraza Juan Salvador. Tesis Doctoral, Fac. de Ciencias, U.N.A.M. (1987).
- 21.- Ashcroft, N.W. Solid State Physics Holt, Rinehart and Winston, N.Y. 1976.
- 22.- Arellano, J.S. and Magaña, L.F. Two aproaches for self consistency in the calculation of screening electron densities. Rev. Mex. de Física, No. 1, 1987.
- 23.- Torrens, Ian M. Interatomic Potentials. Academic Press, 1972.
- 24.- Harrison, W.A. Pseudopotential in the theory of metals. W.A. Benjamin 1966.
- 25.- Dagens, L., Rasolt, M., Taylor, R., Charge densities and interionic potential in simple metals: non linear effects-II. no publicado Oxfordshire 1974.