

35  
2e



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**INFLUENCIA DE LA FUNCIÓN DIELECTRICA  
EN EL POTENCIAL INTERIÓNIC**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :**

**F I S I C O**

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

**ODILON PEÑA CLIMACO**



MEXICO, D. F.

OCTUBRE 1994

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.

CIUDAD UNIVERSITARIA



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
División de Estudios  
Profesionales  
Exp. Núm. 55

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE  
Jefe de la División de Estudios Profesionales  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
P r e s e n t e .

Por medio de la presente, nos permitimos informar a Usted, que habiendo  
revisado el trabajo de tesis que realizó el pasante \_\_\_\_\_

ODILON PEÑA CLIMACO

con número de cuenta 7945469-8 con el título: \_\_\_\_\_

"INFLUENCIA DE LA FUNCION DIELECTRICA EN EL POTENCIAL INTERIONICO"

Consideramos que reúne n los méritos necesarios para que pueda conti-  
nuar el trámite de su Examen Profesional para obtener el título de -  
FISICO.

GRADO NOMBRE Y APELLIDOS COMPLETOS

FIRMA

DR. GERARDO JORGE VAZQUEZ PONSECA

Director de Tesis

DR. LUIS FERNANDO MAGANA SOLIS

DR. EDUARDO MUÑOZ PICONE

DR. HECTOR MURRIETA SANCHEZ

Suplente

M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL

Suplente

Ciudad Universitaria, D.F., a 19de SEPTIEMBRE de 1994

**A MIS PADRES**

**PEDRO PEÑA GALINDO**

**GUADALUPE CLIMACO DE PEÑA**

**A MIS HERMANOS**

**MARTHA**

**JUVENTINO**

**CATALINA**

**JERONIMO**

**MARIA DEL CARMEN**

**ALEJANDRA**

**A MIS AMIGOS Y AMIGAS**

**A MI NOVIA**  
**NORMA ISELA**

**QUE SIEMPRE ME HAN**  
**BRINDADO SU APOYO Y DE**  
**ELLOS CONSERVO UN RECUERDO**

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A MIS SINODALES**

**Dr. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS**  
**Dr. EDUARDO MUÑOZ PICONE**  
**Dr. HECTOR MURRIETA SANCHEZ**  
**M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL**

**Agradezco las observaciones y comentarios hechos al presente trabajo.**

**Asimismo quiero presentar mi agradecimiento, admiración y respeto al:**

**Dr. GERARDO JORGE VAZQUEZ FONSECA**

**Por la dirección y apoyo a lo largo del trabajo, así como mi reconocimiento por brindarme su amistad.**

**A la Facultad de Ciencias de la UNAM, donde realicé mis estudios.**

**Al Instituto de Física de la UNAM, donde realicé esta tesis.**

**A todos aquellos que de alguna manera coadyuvaron e hicieron posible el buen término de mis estudios y elaboración de tesis.**

# INDICE

Página

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES EN EL ESTUDIO DE METALES

1.1 Modelo de Drude-Lorentz para los metales.	1
1.2 Modelo de Sommerfeld para los metales.	2
1.3 Modelo de Hartree-Fock.	3
1.4 Teoría de apantallamiento de Tomas-Fermi.	4
1.5 Teoría de apantallamiento de Lindhard.	7

## CAPITULO II

### TEORIA DE PSEUDOPOTENCIALES

2.1 Formulación del pseudopotencial.	9
2.2 Pseudopotencial de un sistema de iones, factor de forma y factor de estructura.	12
2.3 Energía de estructura de banda, interacción directa e interacción indirecta.	14
2.4 Métodos y aproximaciones en el planteamiento del pseudopotencial.	20

## CAPITULO III

### LA FUNCION DIELECTRICA

3.1 Formulación de la función dieléctrica.	25
3.2 Aproximación de la función dieléctrica dada por Taylor.	31
3.3 Aproximación de la función dieléctrica dada por Gunnarson et al.	35
3.4 Aproximación de la función dieléctrica dada por Hedin.	36

## **C A P I T U L O   I V**

### **RESULTADOS Y CONCLUSIONES**

<b>4.1 Resultados</b>	<b>38</b>
<b>4.2 Conclusiones</b>	<b>49</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>51</b>

## RESUMEN

En el presente trabajo, se estudia la influencia en el potencial interiónico de la selección del apantallamiento del gas de electrones. Se trabajan con los metales alcalinos (litio, sodio, potasio, rubidio y cesio). Se hace una revisión breve de algunas teorías que llevan a comprender el comportamiento de los metales, en particular la teoría del pseudopotencial; también se reviza la formulación de la función dieléctrica. Se trabaja con dos pseudopotenciales: uno analítico, propuesto en nuestro grupo de trabajo, y el otro, fenomenológico (el de Ashcroft), para cada uno de los pseudopotenciales, junto con cuatro funciones dieléctricas (de Taylor, de Hedin, de Gunnarson y de Lindhard) se calcula el potencial interiónico. Por último se calculan las constantes de fuerza para cada uno de estos potenciales y se comparan con datos experimentales.



## INTRODUCCION

En el presente trabajo se estudia la influencia de la función dieléctrica en el potencial interiónico para los metales alcalinos, (litio, sodio, potasio, rubidio y cesio). Estos metales, en su última órbita tienen un electrón por átomo, llamado electrón de conducción, sus demás electrones están ligados al núcleo, llamados electrones ligados. Con ésta y otras consideraciones se puede aplicar la teoría de pseudopotenciales para calcular el potencial interiónico. Conociendo el potencial interiónico se pueden conocer las propiedades de los metales que se estudian, por ello, cuando se cuenta con un buen potencial interiónico, se tendrán buenos resultados.

El potencial interiónico depende esencialmente del factor de forma y de la función dieléctrica, estos temas se discuten en los capítulos II y III. El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del potencial interiónico a la selección de la función dieléctrica, se seleccionan cuatro funciones dieléctricas, se estudia el comportamiento de cada una, al calcular el potencial interiónico.

En el capítulo I se hace un breve repaso de los diferentes modelos que han contribuido al entendimiento del comportamiento de los metales, iniciando con el modelo de Drude, seguido por el de Drude-Lorentz, hasta llegar a la teoría de Lindhard de apantallamiento; cada modelo explica algunas propiedades de los metales, aunque otras no pueden predecirse, pero sin duda todas y cada una de ellas han contribuido a mejorar y simplificar el entendimiento del comportamiento de los metales. El modelo de Lindhard de apantallamiento, da la pauta a la teoría de pseudopotenciales; en el capítulo II se da la formulación, de

dicha teoría, la cual se centra en estudiar las propiedades electrónicas de los metales alcalinos, es decir, aquellos en los cuales los electrones de valencia no están fuertemente ligados al núcleo. Con la teoría de pseudopotenciales se calcula el potencial interiónico de par. Este depende esencialmente del factor de forma y de la función dieléctrica. El factor de forma es la transformada de Fourier de pseudopotencial (ó de otro modo, el pseudopotencial está en el espacio de fourier); el pseudopotencial es una simulación de la interacción entre los iones y electrones, su interacción intensa se cambia por una interacción débil. Esto permite el uso de la teoría de perturbaciones para calcular el potencial interiónico.

La manifestación de apantallamiento del gas de electrones es lo que recibe el nombre de función dieléctrica, su formulación se describe en el capítulo III. las funciones dieléctricas que se consideran son la de Lindhard, Taylor, Hedín y Gunnarson.

En el capítulo IV se trabaja con dos pseudopotenciales uno analítico, propuesto en nuestro grupo de trabajo y otro fenomenológico, el de Ashcroft. Para cada pseudopotencial se varían cuatro funciones dieléctricas, ésto se hace para cada metal (litio, sodio, potasio, rubidio y cesio). En este capítulo se comparan los resultados obtenidos para los 40 potenciales calculados, se ordenan de tal manera que para cada metal se pueda observar la influencia de la función dieléctrica en el potencial interiónico. Finalmente se calcula la constante de fuerza para cada potencial en sus primeros vecinos, ésto se realiza para tener un criterio para comparar qué tanto influye la función dieléctrica en el potencial interiónico.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES DE LOS POTENCIALES INTERIONICOS

Para explicar las propiedades 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 las diferentes componentes del metal.

#### 1.1 MODELO DE DRUDE-LORENTZ PARA LOS METALES

P. Drude<sup>(12,16)</sup> construyó, hacia el año 1900, una teoría de la conducción eléctrica en metales, aplicando la teoría cinética de los gases a un metal. Consideró éste, como un gas de electrones libres, en el cual los electrones de valencia tienen libertad de moverse, y a los iones de carga positiva los consideró inmóviles, suposición que a la postre resulto aproximadamente válida.

En 1909 H. A. Lorentz<sup>(12,17,18)</sup> contribuyó al modelo de Drude aplicando la estadística de Maxwell-Boltzman al gas de electrones, y aunque también despreció la repulsión Coulombiana entre los electrones, el modelo creado por Drude-Lorentz, pudo explicar cuantitativamente en forma satisfactoria muchas de las propiedades de los metales, como predecir correctamente la magnitud de la resistividad eléctrica de la mayoría de los metales a temperatura ambiente, también explica la ley empírica de Wiedemann y Franz. Aunque no pudo explicar otras propiedades (la dependencia de la resistividad con la temperatura, las magnitudes incorrectas para el calor específico electrónico y para la susceptibilidad paramagnética de los metales), por no tomar en cuenta el principio de exclusión de Pauli.

## 1.2 MODELO DE SOMMERFELD PARA LOS METALES

Sommerfeld<sup>(4, 12, 15, 18)</sup> modificó el modelo creado por Drude-Lorentz usando la estadística cuántica de Fermi-Dirac, en vez de la estadística de Maxwell-Boltzmann, aunque también despreció la repulsión coulombiana, al tomar en cuenta que los electrones obedecen al principio de exclusión de Pauli, el modelo de Sommerfeld logró explicar algunos de los fracasos del modelo de Drude-Lorentz, en particular aquellos en que dependen directamente de la distribución de velocidades de los electrones de conducción.

La modificación de Sommerfeld al modelo de Drude-Lorentz constituye la primera aplicación de la mecánica cuántica al estudio del comportamiento de los electrones en un metal. 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 llega a resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente, sin considerar el spin de los electrones de manera explícita, éste se incluye de manera implícita en la estadística utilizada.

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

### 1.3 MODELO DE HARTREE-FOCK

Los modelos anteriores desprecian la interacción coulombiana entre los electrones de conducción. Hartree<sup>(4,12,18)</sup> modificó el modelo una vez más, para el caso de un átomo, propuso que cada electrón en el átomo se tratara 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. Cuando se estudia al metal, el procedimiento es semejante, sólo hay que considerar a los electrones y núcleos de los demás átomos que conforman el sistema.

Las ecuaciones generadas por este modelo se resuelven de manera autoconsistente (son las llamadas ecuaciones autoconsistentes de Hartree). El principal defecto de este modelo es que no toma en cuenta el principio de exclusión de Pauli.

El modelo de Hartree-Fock<sup>(4,12,18)</sup> realizó una corrección a las ecuaciones de Hartree, consideró que las funciones de onda  $\psi$  dependen no sólo de las coordenadas de las partículas sino también del spin que poseen éstos. Fock utilizó los determinantes de Slater, con lo cual se satisface la condición de que la función  $\psi$  sea antisimétrica respecto a las coordenadas de los electrones, utilizó además el principio variacional para encontrar las soluciones minimizando  $\langle H \rangle_{\psi}$ , donde H es el operador hamiltoniano del sistema.

Cabe hacer notar que los métodos de Hartree y Hartree-Fock no toman en cuenta las correlaciones de Coulomb entre los electrones.

#### 1.4 TEORIA DEL APANTALLAMIENTO DE TOMAS -FERMI

En esta teoría se supone que el potencial total  $\Phi$  varía muy lentamente con la posición. Esto significa que se pueden estudiar a los electrones en una región de extensión pequeña comparada con la distancia a lo largo de la cual, el potencial total varía. Para encontrar la densidad de carga  $\rho(r)$  en presencia de un potencial total  $\Phi(r)$ , se tiene que resolver la ecuación de Schrödinger:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(r) - \Phi(r) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad 1.1$$

La densidad de carga, se calcula mediante la expresión:

$$\rho(r) = - \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad 1.2$$

El potencial total está formado por dos términos, el primero, es el potencial originado por una carga de impureza, que se considera sumergida en el gas de electrones; el segundo término es el producido por la densidad de carga inducida, debido a la presencia de la carga de impureza en el gas de electrones.

Con la suposición de que el potencial total varía muy lentamente, se plantea una relación entre la energía y el vector de onda  $k$  del electrón en la posición  $r$  :

$$\epsilon(k) = \left( \frac{k^2}{2} \right) - \Phi(r) \quad 1.3$$

Estas energías son las que caracterizan a las soluciones de la ecuación 1.1. Para calcular la densidad de carga  $n(r)$ , que

producen los electrones caracterizados por la ec. 1.3, se utiliza:

$$n(r) = \int \frac{f(\epsilon(k))}{4\pi^3} dk \quad 1.4$$

Donde  $f(\epsilon(k))$  es la función de Fermi en equilibrio, dada por:

$$f(\epsilon(k)) = \left[ \exp \left( \frac{\epsilon(k) - \mu}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} \quad 1.5$$

Así, se tiene que

$$n(r) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \left[ \exp \left( \beta \left( \frac{k^2}{2} - \phi(r) \right) - \mu \right) + 1 \right]^{-1} \quad 1.6$$

donde  $\beta = (k_B T)^{-1}$

La densidad de carga inducida está dada por:

$$\rho^{ind}(r) = -n(r) + n_0 \quad 1.7$$

Donde  $n_0$  es la densidad de carga de la nube positiva uniforme (iones de la red), que corresponde a la densidad de carga electrónica en equilibrio, podemos entonces escribir a  $n_0$  como:

$$n_0(\mu) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \left[ \exp \left( \beta \left( \frac{k^2}{2} - \mu \right) \right) + 1 \right]^{-1} \quad 1.8$$

y de acuerdo con 1.6 y 1.8 se tiene:

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = - [n_0(\mu + \xi(\mathbf{r})) - n_0(\mu)] \quad 1.9$$

Es la ecuación básica de la teoría del apantallamiento de Tomas-Fermi.

De la suposición de que  $\xi$  es suficientemente pequeño y de la ecuación 1.9, se deduce que:

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = - \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \xi(\mathbf{r}) \quad 1.10$$

La ecuación 1.10 establece una relación lineal entre  $\rho^{\text{ind}}$  y  $\xi$  por lo que la transformada de Fourier satisface una relación de la forma:

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \kappa(\mathbf{q})\xi(\mathbf{q}) \quad 1.11$$

por lo que se tiene:

$$\kappa(\mathbf{q}) = - \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad 1.12$$

Que no depende de  $\mathbf{q}$ .

Partiendo de la definición para la función dieléctrica:

$$\xi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \kappa(\mathbf{q}) \quad 1.13$$

Se tiene entonces que la expresión de Tomas-Fermi para la función dieléctrica es:

$$\xi(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad 1.14$$



Con esto se puede hallar la densidad de apantallamiento de Tomas-Fermi.

El formalismo de la función dieléctrica se seguirá desarrollando en el capítulo III de este trabajo<sup>(4,9,10,12,18)</sup>.

## 1.5 TEORIA DE LINDHARD DEL APANTALLAMIENTO

En la aproximación de Lindhard no se hace uso del requerimiento de una variación muy lenta en  $\phi$ , como en la teoría de apantallamiento de Tomas-Fermi, aunque se sigue requiriendo como principio, la linealidad de  $\rho^{ind}$  con el potencial total  $\phi$ , la ecuación de Schrödinger (ec 1.1) se resuelve mediante teoría de perturbaciones a primer orden en  $\phi$  y se resuelve de manera autoconsistente junto con la ecuación 1.2 (densidad electrónica). En este caso la susceptibilidad eléctrica  $\chi$  se generaliza y se obtienen resultados más refinados.

Uno de los resultados de esta teoría, es que el potencial apantallado a grandes distancias de  $r$ , decae en forma oscilatoria como:

$$\phi(r) \cong \frac{1}{r^3} \cos(2k_F r)$$

Estas oscilaciones son conocidas como oscilaciones de Friedel y tienen su origen en la singularidad de  $\chi(q)$ <sup>(4,9,10,12,18)</sup>.

La importancia de los métodos de Tomas-Fermi y Lindhard es que proporcionan una manera diferente de calcular la densidad electrónica, comparada con la forma en que se calcula en los métodos de Hartree y Hartree-Fock. Esta es una valiosa alternativa, ya que en estos dos últimos métodos, la manera de obtener la densidad electrónica y el potencial se hacen de manera autoconsistente. En las teorías de Tomas-Fermi y de Lindhard se nota ya la estructura que tiene la teoría de pseudopotenciales y el uso de la función dieléctrica, los cuales serán descritos en los siguientes capítulos<sup>(4,9,10,12,18)</sup>.

## TEORIA DE PSEUDOPOTENCIALES

Cuando se intenta determinar las propiedades de un sólido, se encuentra uno con el problema de muchos cuerpos, cuya solución exacta no es posible. Simplemente en el caso particular de un sistema de por lo menos tres cuerpos, no es posible desacoplar las ecuaciones asociadas al movimiento de estos cuerpos. Dado que el número de cuerpos que forman un sólido (en este caso son esencialmente núcleos y electrones) es del orden de  $10^{23}$ , es claro que intentar la solución exacta es imposible. Por ejemplo, si consideramos un átomo de carga  $Z$ , con  $M$  electrones (sin considerar campos externos, ni efectos relativistas o acoplamiento spin-órbita), se tendrá un Hamiltoniano que es

$$H = \sum_{j=1}^M \frac{p_j^2}{2m} - Ze^2 \sum_{j=1}^M \frac{1}{r_j} + \frac{e^2}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{i \neq j}^M \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad 2.1$$

Es imposible resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente y aún utilizando técnicas numéricas, estos cálculos se vuelven pesados para  $M$  mayor que 30.<sup>(19)</sup>

La teoría de pseudopotencial, se centra en estudiar las propiedades electrónicas de los metales simples, i.e., aquellos en los cuales los electrones de valencia no están fuertemente ligados al núcleo, e.g.: litio, sodio, potasio, rubidio, etc..

## 2.1 FORMALISMO DEL PSEUDOPOTENCIAL

Para la teoría del pseudopotencial, se parte haciendo una serie de simplificaciones en el sistema. Estas simplificaciones tienen una justificación física plausible. Así por ejemplo, se sabe que los enlaces químicos están determinados por los electrones de valencia, i.e., los electrones más externos. En una primera simplificación se puede pensar que los electrones de las capas llenas, i.e., los electrones del caroso iónico (o ion simplemente) se pueden considerar 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.

Para la teoría de pseudopotenciales se toman las siguientes consideraciones:

- Los electrones que forman parte del sistema se separan en electrones de conducción y electrones ligados. De esta manera podemos caracterizar al sistema como formado por un conjunto de iones y sus electrones ligados (electrones del caroso) y por los electrones de conducción. Los electrones ligados sienten una atracción intensa del ion, en tanto que los electrones de conducción sienten una interacción débil con los iones del sistema.
- Los electrones de conducción se pueden mover más o menos libremente por todo el metal, salvo en la región ocupada por los iones de éste.
- Se supone que los carosos adyacentes no se traslapan, excluyendo con esto la posibilidad de estudiar metales nobles y de transición.
- Otra aproximación fundamental es que como la interacción entre los iones del arreglo metálico y los electrones de valencia es débil, se justifica la utilización de la teoría de perturbaciones.

La base física en esta teoría, es la exclusión de los electrones de conducción del metal de la región ocupada por los iones del caroso. Este concepto puede ser representado usando la técnica de ondas planas ortogonalizadas (OPW)<sup>(11)</sup>, en el cual la función de onda de los electrones de conducción son ortogonales a los estados del caroso. Si usamos la notación normal, donde  $|K\rangle$  representa la función de onda del electrón libre con

$$|K\rangle = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} e^{i k \cdot r} \quad (\Omega \text{ es el volumen del sistema}) \quad \text{y} \quad |\alpha\rangle = \psi_{\alpha}(r)$$

representa a la función de onda de un estado ligado. Con esta notación podemos definir a las funciones de onda ortogonalizadas

$x_k$ .

$$x_k = |k\rangle - \sum_{\alpha} \langle \alpha | k \rangle |\alpha\rangle \quad 2.2$$

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

Ahora se pueden desarrollar las funciones de onda de los estados de conducción  $\psi_k$ , en función de una combinación lineal de ondas planas ortogonalizadas.

$$\psi_k = \sum_q a_q x_{k+q} \quad 2.3$$

Sustituyendo la ecuación 2.2 en la ec 2.3 .

$$\psi_k = \sum_q a_q |k+q\rangle - \sum_{q, \alpha} a_q \langle \alpha | k+q \rangle |\alpha\rangle$$

Simplificando e introduciendo el operador de proyección P, que es igual a:

$$P = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| \quad 2.4$$

entonces  $\psi_k$  puede escribirse como:

$$\psi_k = (1 - P)\phi_k \quad 2.5.a$$

donde

$$\phi_k = \sum_q a_q |k+q\rangle \quad 2.5.b$$

Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger correspondiente, se obtiene una ecuación para  $\phi_k$  que tiene la forma:

$$[H + (E_k - H)P]\phi_k = E_k \phi_k \quad 2.6$$

o de manera más explícita

$$[T + (V(r) + (E_k - H)P)]\phi_k = E_k \phi_k \quad 2.7$$

o bien

$$\{T + W\}\phi_k = E_k \phi_k \quad 2.8$$

donde

$$W = V(r) + (E_k - H)P \quad 2.9$$

El término  $W$  es conocido como el pseudopotencial,  $\phi_k$  como la pseudofunción y la ecuación 2.8 como la pseudoecuación de Schrödinger. Nótese que la ec 2.8 tiene los mismos valores propios de la energía que la ecuación original de Schrödinger. Conociendo la pseudofunción de onda, permite obtener la función de onda original si se conocen los estados iónicos. El segundo término de  $W$  es repulsivo y tiende a cancelar la fuerte atracción de  $V(r)$ , dejando sólo una débil atracción de campo.

El operador  $W$  es de tipo integral, pues el operador de proyección es de la forma:

$$P|\phi_k\rangle = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \int d^3r \psi_{\alpha}^*(r) \phi_k(r) \quad 2.10$$

Además este operador contiene los valores propios de la energía, los que se quieren calcular.

Pareciera que estos dos problemas, que se han detectado en el operador  $W$ , fueran complicaciones, sin embargo, se ha generado una pseudofunción de onda lo suficientemente suave, la cual tiene un alto grado de arbitrariedad.

La ventaja en la formulación del concepto de pseudopotencial, radica en la arbitrariedad de la formulación de la pseudofunción de onda, la cual se transfiere al formular un pseudopotencial arbitrario.

Cuando el pseudopotencial depende sólo de la posición se dice que se tiene un pseudopotencial local.

## 2.2 PSEUDOPOTENCIAL DE UN SISTEMA DE IONES, FACTOR DE FORMA Y FACTOR DE ESTRUCTURA

Considerando un sistema de  $N$  iones y representando el pseudopotencial total del sistema por la ecuación 2.9, y ya que el potencial  $V(r)$  de los iones puede ser escrito como la suma de las contribuciones individuales de cada ion. Además, si el término  $(E_k - H)$  depende solamente de los valores propios de la energía y del momento angular, y si los estados del caroso  $\langle|\alpha\rangle\rangle$  dependen de la posición del ion, será posible escribir el pseudopotencial  $W$  como la suma de los pseudopotenciales de cada ion, quedando de la forma:

$$W(r) = \sum_i w_i(r - r_i) \quad 2.11$$

Utilizando la aproximación local y tomando la transformada de Fourier del potencial  $w(r)$

$$W(q) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} w(r) e^{-iq \cdot r} dr \quad 2.12$$

donde  $\Omega$  es el volumen del sólido

Se puede escribir  $W(q)$  como la suma de la contribución de cada ión

$$W(q) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \int_{\Omega} w(r - r_i) e^{-iq \cdot r} dr \quad 2.13$$

Haciendo un cambio de variable  $r' = r - r_i$ ;  $dr = dr'$

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

$$W(q) = \frac{1}{\Omega} \sum_i e^{-iq \cdot r_i} \int w(r') e^{-iq \cdot r'} dr' \quad 2.14$$

Como  $r'$  se integra en todo el espacio, de la misma forma que se hacía con  $r$ , entonces la integral se puede poner en términos de  $r$ , así:

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

si  $n_0 = \frac{\Omega}{N}$ , entonces:

$$W(q) = \frac{1}{N n_0} \sum_i e^{-iq \cdot r_i} \int w(r) e^{-iq \cdot r} dr \quad 2.15$$

o de la forma

$$W(q) = S(q)w(q)$$

con

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_i e^{-iq \cdot r_i} \quad 2.16$$

$$w(q) = \frac{1}{\Omega_0} \int w(r) e^{-iq \cdot r} d\tau \quad 2.17$$

$S(q)$  es conocido como el factor de estructura del sistema, sólo depende de la posición de los iones en el metal. El otro factor  $w(q)$  es conocido como el factor de forma, el cual es la transformada de Fourier del pseudopotencial producido por un sólo ion, es independiente de la posición del ion.

### 2.3 ENERGIA DE ESTRUCTURA DE BANDA, INTERACCION DIRECTA E INTERACCION INDIRECTA

Cuando se desprecia la interacción electrón-electrón, se tiene que la energía del sistema está conformada por dos términos. El primero está representado por la interacción entre los iones del metal (interacción ion-ion), se le llama interacción directa y será denotada por  $V_d$ , y está dada simplemente por :

$$V_d = E_{\text{ión}} = \frac{1}{2N} \sum_{(i \neq j)} \frac{Z^2 e^2}{r_{ij}} \quad 2.18$$

donde hay  $N$  iones en el sistema y  $E_{\text{ión}}$  es la energía por ion (asumiendo que los iones son idénticos). El segundo término está representado por la energía de los electrones en el campo de los



iones (interacción ion-electrón), es denotada por  $E_{el}$  y es:

$$E_{el} = \frac{1}{N} \sum_{k < k_f} E(k) \quad 2.19$$

Esta suma es convertida en una integral sobre el espacio del vector de onda por la expresión

$$\sum_k = 2\Omega / (2\pi)^3 \int d^3k \quad 2.20$$

por lo que la ecuación 2.19 queda como:

$$E_{el} = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int E(k) dk \quad 2.21$$

la integral es hasta  $k_f$  (vector de onda de fermi), y  $E(k)$  es igual<sup>(9,11)</sup>:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k | w(r) | k \rangle + \sum_q \frac{S^*(q)S(q) \langle k | w | k+q \rangle \langle k+q | w | k \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - |k+q|^2)} \quad 2.22$$

La contribución del primer término en  $E_{el}$ , es simplemente la valencia  $Z$  por el promedio de la energía de los electrones

$$Z \int_0^{k_f} 4\pi k^2 (\hbar^2 k^2 / 2m) dk / \int_0^{k_f} 4\pi k^2 dk = \frac{3}{5} Z \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \quad 2.23$$

La contribución del segundo término de la ec. 2.22 en la  $E_{el}$  es la valencia por el valor promedio de  $\langle k | w | k \rangle$ , el cual se escribe como  $Z \langle k | w | k \rangle$ .

Escribiendo la contribución del tercer término de la ec. 2.22 a  $E_{el}$  e intercambiando la suma sobre  $q$ , por la integral sobre  $k$  se obtiene

$$\sum_q S^*(q)S(q) \frac{2 \alpha_0}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\langle k | w | k + q \rangle \langle k + q | w | k \rangle}{(\hbar^2/2m)(k^2 - |k + q|^2)} \quad 2.24$$

Nótese que la expresión a la derecha de  $S^*(q)S(q)$  es función de número de onda  $q$ , pero esta función es determinada enteramente por potenciales  $w(r)$  y por el volumen del sistema a través del número de onda de Fermi  $K_F$ . A este tercer término se le conoce como energía de estructura de banda, se denota como:

$$E_{be} = \sum_q S^*(q)S(q)F(q) \quad 2.25$$

donde:

$$F(q) = \frac{2 \alpha_0}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\langle k | w | k + q \rangle \langle k + q | w | k \rangle}{(\hbar^2/2m)(k^2 - |k + q|^2)} \quad 2.26$$

La distribución de los electrones de valencia de este sistema está determinada: por una parte por la fuerte atracción de Coulomb de los iones, y por otra parte, por la repulsión entre los electrones de valencia, y los electrones de las capas cerradas, debido al principio de exclusión de Pauli. Para la determinación de la interacción entre los iones, juega un papel importante en el apantallamiento que producen los electrones de valencia sobre los iones del arreglo. Por esta razón, el término que involucra a los electrones que más nos interesa es la energía de banda. Puesto que los otros dos términos de la energía electrónica tiene que ver más bien con la interacción entre los electrones.

La energía de estructura de banda puede ser escrita (usando la notación de factor de estructura ec. 2.16) como:

$$E_{ba} = \sum S^*(q)S(q)F(q) = \sum_q \sum_{i,j} \frac{1}{N^2} F(q) e^{-iq \cdot (r_i - r_j)} \quad 2.27$$

Separando de la suma anterior los términos donde:  $i=j$ , obtenemos:

$$E_{ba} = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \frac{2}{N} \sum_q F(q) e^{-iq \cdot (r_i - r_j)} + \frac{1}{N^2} \sum_q F(q) \quad 2.28$$

o

$$E_{ba} = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} V_{ind} + \frac{1}{N^2} \sum_q F(q) \quad 2.29$$

En donde:

$$V_{ind}(r) = \frac{2}{N} \sum_q F(q) e^{-iq \cdot r} \quad 2.30$$

Cambiando la suma sobre  $q$  por una integral en  $q$  (ec. 2.20) se obtiene:

$$V_{ind}(r) = \frac{4\epsilon_0}{(2\pi)^3} \int F(q) e^{-iq \cdot r} d^3q \quad 2.31$$

El ángulo entre  $q$  y  $r$  se denota por  $\theta$ , por lo que  $q \cdot r = qr \cos \theta$  y cambiando a coordenadas esféricas  $d^3q = 2\pi q^2 dq \sin \theta d\theta$  de la ecuación 2.31 queda como:

$$V_{ind}(r) = \frac{2\epsilon_0}{(2\pi)^3} \int F(q) e^{-iqr \cos \theta} 2\pi q^2 dq \sin \theta d\theta$$

Integrando respecto a  $\theta$ ,  $V_{ind}$  es igual a:

$$V_{ind}(r) = \frac{\epsilon_0}{\pi^2} \int_0^\pi F(q) \frac{\sin qr}{qr} q^2 dq \quad 2.32$$

La interacción efectiva entre los iones es la suma de la interacción directa e indirecta. De esta manera, si conocemos  $F(q)$  que involucre la mayor cantidad de características del sistema podemos calcular el potencial interiónico.

Si no se considera la energía de intercambio, la forma  $F(q)$  es<sup>(11)</sup> :

$$F(q) = \frac{\langle k + q | w^0 | k \rangle}{2\epsilon(q)} \quad 2.33$$

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

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{m e^2}{2\pi k_f \hbar^2 \eta^2} \left[ \frac{1 - \eta^2}{2 \eta} \ln \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| + 1 \right] \quad 2.34$$

Donde:

$$\eta = \frac{q}{2k_f}$$

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

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

$$\langle k + q | w | k \rangle = \frac{\langle k + q | w^0 | k \rangle}{\epsilon(q)} \quad 2.35.a$$

o

$$w(q) = \frac{w^0(q)}{\epsilon(q)} \quad 2.35.b$$

Si en la ecuación 2.26 se reemplaza  $w(r)$  por un potencial analítico simple, los elementos de matriz serán independientes de  $k$ , por lo que los factores de forma pueden estar fuera de la integral, simplificando  $F(q)$ , queda como:

$$F(q) = -\frac{\Omega_0}{4\pi^3} w(q)w^0(q) \int d^3k / ((\hbar^2/2m)(k^2 - |k+q|^2)) \quad 2.36$$

Integrando la ec. 2.36,  $F(q)$  es igual a:

$$F(q) = -\frac{\Omega_0 m k_f}{4\pi^2 \hbar^2} w(q)w^0(q) \left[ 1 + \frac{4k_f^2 - q^2}{4k_f q} \ln \left| \frac{2k_f + q}{2k_f - q} \right| \right] \quad 2.37$$

Sustituyendo la ec 2.35b y 2.34 en la ec 2.37 resulta:

$$F(q) = -\frac{\Omega_0 q^2}{8\pi^2} |w^0(q)|^2 \frac{\epsilon(q) - 1}{\epsilon(q)} \quad 2.38$$

En donde  $w^0$  es el factor de forma del ion libre y  $\epsilon(q)$  es la función dieléctrica de Hartree. Una expresión más general para  $\epsilon(q)$  debe contener las energías intercambio y correlación.

La interacción entre dos iones puede ahora ser dividida en una interacción Coulombiana directa ec. 2.18 (ion-ion) y la interacción indirecta ec. 2.32 (ion-electrón), en esta interacción la mayoría de las características de los metales, se encuentran representadas en la energía de estructura de banda, la cual esencialmente está dada por  $F(q)$  ec 2.38, llamada característica del número de onda de la energía.

Por lo que finalmente el potencial total, es la suma de la interacción directa y la indirecta, quedando el potencial como: (en unidades atómicas)

$$\phi(r) = \frac{Z^2}{r} \left[ 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{\text{Sen}(qr)}{q} \left| \frac{w(q)q^2}{4\pi^2} \right|^2 \left[ \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right] \right] \quad 2.39$$

## 2.4 METODOS Y APROXIMACIONES EN EL PLANTEAMIENTO DEL PSEUDOPOTENCIAL.

El conocimiento del potencial interiónico representa un punto de partida para calcular propiedades en los metales. (calor específico, resistividad eléctrica etc.). En la sección 2.3 de este capítulo se describió cómo es posible calcular el potencial interatómico de par, dado por la ec. 2.39. Nótese que  $Z$  es la carga efectiva del número de iones, además esta ecuación establece que en el cálculo del potencial interatómico gira en la determinación de la llamada característica del número de onda de la energía  $(F(q))$ , que está dada esencialmente por el factor de forma del ion libre el cual es la transformada de Fourier de un pseudopotencial y además de la contribución del apantallamiento electrónico, entre los iones y la nube de electrones, dada por la función dieléctrica.

La integral de  $\phi(q)$  se realiza numéricamente. Generalmente converge cuando se incrementa  $q$ , cuando se tiene un pseudopotencial simple (pseudopotencial local), esta integral no presenta grandes dificultades para su integración.

Para metales simples, el potencial interiónico puede ser determinado empleando el factor de forma, es decir, por el pseudopotencial. Para el pseudopotencial de la ec. 2.39 podemos emplear modelos empíricos o los modelos teóricos basados en primeros principios

1.- Modelos empíricos: Los potenciales interatómicos empíricos están, en muchos casos, basados en simples expresiones analíticas, éstas pueden contener uno o más parámetros ajustables, estos parámetros se utilizan para reproducir datos experimentales que a uno le interesan. La ventaja de trabajar estos pseudopotenciales radica en que en su mayoría son expresiones sencillas. Su desventaja es que sólo pueden reproducir bien un resultado experimental. Recientemente la aplicación de nuevas técnicas de computación en estos problemas permiten usar potenciales empíricos más complicados que contienen más datos experimentales.

Algunos de los potenciales interatómicos empíricos son: el pseudopotencial de Heine-Abarenkov<sup>(p)</sup>, el pseudopotencial de Ho<sup>(p)</sup>, el modelo de ion puntual<sup>(p)</sup>, el de Ashcroft<sup>(p)</sup>, etc.. El pseudopotencial de Ashcroft es uno de los más conocidos y es conocido como aproximación del ion vacío. En este modelo el pseudopotencial se divide en dos partes: la parte dentro del volumen del ion con radio  $R_c$  vale cero, y fuera de éste, el potencial es el Coulombiano, es decir;

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \leq R_c \\ \frac{Z}{r} & \text{si } r > R_c \end{cases} \quad 2.40$$

El parámetro  $R_c$  se ajusta de tal manera que reproduzca, como por ejemplo la resistividad eléctrica,  $R_c$  depende de qué material se este usando.

Al aplicar su transformada de Fourier a  $V(r)$  queda:

$$w(q) = - \frac{4\pi Z}{q^2} \cos(qR_c) \quad 2.41$$

la ec. 2.41 es el llamado factor de forma (de Ashcroft) que se utiliza en la ec. 2.39 para calcular el potencial interiónico de par.

2.- Modelos 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. Uno de los más conocidos es el modelo de Harrison<sup>(p)</sup>; modelo que describe la pseudofunción de onda en términos de ondas planas ortogonales, dando como resultado una pseudofunción de onda

tan suave como se quiera cerca del origen. Para este tipo de modelos se requiere información detallada de las energías, las funciones de onda de los electrones iónicos, o de la densidad electrónica.

La construcción del pseudopotencial local de primeros principios dado en este trabajo, está basado en un pseudopotencial usado con éxito para la obtención de propiedades de metales simples de las referencias 20, 21 y 22.

En este modelo la densidad electrónica desplazada alrededor de un ion en un gas de electrones es calculada, usando teoría de apantallamiento no lineal y teoría del potencial electrón-ion completa<sup>(21)</sup>. Después se selecciona un pseudopotencial no-local con el fin de reproducir lo más cercanamente posible, la densidad electrónica desplazada no lineal por teoría de respuesta lineal, excepto posiblemente en la vecindad del ion.

Dentro del modelo, se toma la transformada de Fourier de la densidad electrónica desplazada alrededor de un ion incrustado en una vacancia de gelatina, y el pseudopotencial local es definido de tal manera que reproduzca lo más exactamente posible en teoría de respuesta lineal, la densidad electrónica desplazada, por lo que el factor de forma del pseudopotencial no apantallado estará dado en términos de la transformada de Fourier de la pseudodensidad  $s_n(q)$  y la función dieléctrica  $\epsilon(q)$ . Con esta definición de pseudopotenciales, algunos efectos de apantallamiento no lineal son incluidos en el potencial par, obtenidos del pseudopotencial.

El factor de forma del pseudopotencial no apantallado  $w(q)$ , está relacionado con  $s_n(q)$  por:<sup>(20,21)</sup>

$$w(q) = \frac{4\pi s_n(q)\epsilon(q)}{q^2(1 - \epsilon(q))} \quad 2.42$$

La ecuación 2.42 es usada en la obtención del pseudopotencial local efectivo.



En el presente trabajo se propone un pseudopotencial analítico que reproduzca los resultados obtenidos mediante el pseudopotencial de primeros principios para metales alcalinos correspondientes a 2.42.

En trabajos anteriores (13,14) se ha modelado el pseudopotencial (referencias 20, 21, 22) obtenido a partir de la ecuación 2.42 llegando para éste a la forma:

$$V(r) = \frac{Z}{r} \left( \exp\left(\frac{-\alpha r^2}{r_0^2}\right) - 1 \right) \quad 2.43$$

Si la exponencial se desarrolla como:

$$= 1 - \frac{\alpha r^2}{r_0^2} + \frac{\alpha^2 r^4}{2r_0^4} - \frac{\alpha^3 r^6}{6r_0^6} + \frac{\alpha^4 r^8}{24r_0^8} - \dots + \frac{(\alpha r^2)^n}{n! r_0^{2n}} \quad 2.44$$

Y se toma hasta el tercer orden del desarrollo de la exponencial. El pseudopotencial toma la forma:

$$V(r) = \frac{-Z}{r_0^2} \left( \alpha r - \frac{\alpha^2 r^3}{2r_0^2} \right)$$

Como para  $r$  grandes se tiene que  $V(r)$  va como  $\frac{1}{r}$  se propone el pseudopotencial analítico siguiente:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{-Z}{r_0^2} \left( \alpha r - \frac{\alpha^2 r^3}{2r_0^2} \right) & \text{para } r \leq \beta r_0 \\ -\frac{Z}{r} & \text{para } r > \beta r_0 \end{cases}$$

Cuya transformada de Fourier, tiene la forma:

$$\begin{aligned}
 w(q) = & \frac{4\pi Z}{q^2} \left[ \left[ \left( \alpha\beta^2 - \frac{\alpha^2\beta^4}{2} - 1 \right) \cos(\beta q r_0) \right] + \left[ \frac{2\alpha\beta(\alpha\beta^2 - 1) \operatorname{sen}(\beta q r_0)}{q r_0} \right] + \right. \\
 & + \left[ \frac{2\alpha}{(q r_0)^2} - \frac{2\alpha(1 - 3\alpha\beta^2) \cos(\beta q r_0)}{(q r_0)^2} \right] - \left[ \frac{12\alpha^2\beta \operatorname{sen}(\beta q r_0)}{(q r_0)^3} \right] + \\
 & \left. + \left[ \frac{12\alpha^2}{(q r_0)^4} - \frac{12\alpha^2 \cos(\beta q r_0)}{(q r_0)^4} \right] \right] \quad 2.45
 \end{aligned}$$

$r_0$  es el radio promedio, obtenido por  $\frac{4\pi r_0^3}{3} = \frac{1}{n}$

Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  que se utilizan en la ecuación 2.45, se ajustaron, como se dijo antes, para reproducir los resultados de las referencias (20, 21, 22).

## CAPITULO III

# LA FUNCION DIELECTRICA

Quando se calcula el potencial de par entre los iones del elemento metálico correspondiente, el apantallamiento producido por el gas de electrones, es introducido a través de la función dieléctrica<sup>(1,2)</sup>, la cual es sustituida en la ecuación 2.39<sup>(2,19)</sup>. Como se vió en la sección 2.3 del capítulo II de este trabajo, el potencial interiónico fue obtenido de la teoría de pseudopotencial y de la teoría de perturbación a segundo orden. Este potencial es sensible a la función dieléctrica, especialmente cerca del primer mínimo.

La función dieléctrica tiene un papel central en el cálculo de las propiedades de los metales, basados en técnicas de teoría de perturbaciones, una exacta representación de esta función es un importante requerimiento para los cálculos de las propiedades fundamentales de los metales.

### 3.1 FORMULACION DE LA FUNCION DIELECTRICA

El fenómeno de apantallamiento es uno de los más simples e importantes manifestaciones entre la interacción electrón-electrón. Al colocar una partícula cargada dentro de un metal, éste será apantallado por el gas de electrones. El potencial asociado a este sistema está formado por dos términos el primero es el potencial originado por la partícula cargada que se considera sumergida en el gas de electrones y se denota por:  $\phi^{ext}$ ; el segundo término es producido por la densidad de carga inducida, debido a la presencia de la carga de impureza en el gas de electrones, denotada por  $\phi^{ind}$ .

El potencial  $\Phi^{ext}$  satisface la ecuación de Poisson:

$$-\nabla^2 \Phi^{ext}(r) = 4\pi\rho^{ext}(r) \quad 3.2$$

donde  $\rho^{ext}(r)$  es la densidad de carga de la impureza. También el potencial total debe satisfacer dicha ecuación, es decir:

$$-\nabla^2 \Phi(r) = 4\pi\rho(r) \quad 3.3$$

en donde  $\rho(r)$  es la densidad de carga total dada por:

$$\rho(r) = \rho^{ext}(r) + \rho^{ind}(r) \quad 3.4$$

Por analogía con la teoría de medios dieléctricos, y asumiendo que  $\Phi$  y  $\Phi^{ext}$  están linealmente relacionadas por la ecuación <sup>(10)</sup>

$$\Phi^{ext}(r) = \int dr' \mathcal{E}(r,r') \Phi(r') \quad 3.5$$

Para un gas de electrones uniforme,  $\mathcal{E}$  puede depender sólo de la separación entre los puntos  $r$  y  $r'$ , pero no de la posición absoluta, es decir:

$$\mathcal{E}(r,r') = \mathcal{E}(r-r') \quad 3.6$$

Por lo que la ecuación 3.5 se reescribe como:

$$\Phi^{ext}(r) = \int dr' \mathcal{E}(r-r') \Phi(r') \quad 3.7$$

Cuando se aplican las correspondientes transformadas de Fourier se satisface:

$$\Phi^{ext}(q) = \mathcal{E}(q) \Phi(q) \quad 3.8$$

Donde las transformadas de Fourier son definidas:

$$\mathcal{E}(q) = \int dr e^{-iqr} \mathcal{E}(r) \quad 3.9a$$

$$\mathcal{E}(r) = \int \frac{dq}{(2\pi)^3} e^{iq \cdot r} \mathcal{E}(q) \quad 3.9b$$

De manera similar se define para  $\mathcal{E}$  y  $\mathcal{E}^{ext}$ .

La cantidad  $\mathcal{E}(q)$  es llamada función dieléctrica del metal, depende del vector de onda. La ecuación 3.8 se puede escribir de la forma:

$$\mathcal{E}(q) = \frac{1}{\mathcal{E}(q)} \mathcal{E}^{ext}(q) \quad 3.10$$

De la ecuación 3.10 se puede decir que las componentes de Fourier, del potencial total presente en el gas de electrones son justamente las componentes de Fourier del potencial externo, reducido por un factor de  $1/\mathcal{E}(q)$ .

La cantidad que resulta más natural en el cálculo directo, no es entre el potencial total y el potencial externo, más bien, entre la densidad de carga inducida ( $\rho^{ind}$ ) y el potencial total. En la sección 1.4 del capítulo I, la ec. 1.11, establece una relación lineal, dicha relación es:

$$\rho^{ind}(q) = \chi(q) \mathcal{E}(q) \quad 3.11$$

Esta ecuación establece que las componentes  $q$  de la densidad de carga inducida es el producto de las componentes de Fourier de la susceptibilidad  $\chi$  y del potencial total  $\mathcal{E}$ . Recordando que la definición de la función dieléctrica es (ec. 1.13):

$$\mathcal{E}(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q) \quad 3.12$$

Sustituyendo  $\chi(q)$  (ec. 3.11) en la ec.3.12, la función dieléctrica queda de la forma:

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho^{Lnd}(q)}{\epsilon(q)} \quad 3.13$$

La susceptibilidad en el espacio de Fourier está definida como<sup>(23,24)</sup>:

$$\chi(q) = 1 - \frac{1}{\epsilon(q)} = \frac{4\pi e^2 \Pi(q)}{q^2 + 4\pi e^2 \Pi(q)} \quad 3.14$$

en donde  $\Pi(q)$  es la función de polarizabilidad, por lo que la función dieléctrica en términos de la polarizabilidad es de la forma:

$$\epsilon(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi(q) \quad 3.15$$

Cuando no se consideran los efectos de intercambio y correlación  $\Pi(q)$  toma la forma:

$$\Pi_0(q) = \frac{k_{TF}^2}{4\pi^2} f_0(q/k_F) \quad 3.16$$

donde:

$$f_0(t) = \frac{1}{2} + \frac{4-t^2}{8t} \ln \left| \frac{2+t}{2-t} \right| \quad 3.17$$

$k_F$  es el número de onda de Fermi y  $k_{TF}$  es el número de onda

apantallado de Tomas-Fermi:  $k_{TF}^2 = \frac{4k_F}{\pi a_0}$ , donde  $a_0$  es el radio de Bohr. Sustituyendo la ecuación 3.16 en la ecuación 3.15 queda:

$$\epsilon_{Lin}(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi^0(q) \quad 3.18$$

La ecuación 3.18 es conocida como la función dieléctrica de Lindhard. Es importante recordar que esta función no considera los efectos de intercambio y correlación.

Cuando se consideran los efectos de intercambio y correlación la función de polarizabilidad es igual a<sup>(2,5,8)</sup>:

$$\Pi(q) = \frac{\Pi^0(q)}{1 - 4\pi e^2 / k_F^2 (1-L) \Pi^0(q)} \quad 3.19$$

Donde  $(1-L)$  es una corrección de campo local. Para  $L$  diferentes se tendrán formas diferentes de la función dieléctrica.

Existe una relación exacta entre la propiedad de polarización y la compresibilidad  $\chi$ , la cual está dada por<sup>(2,5,7,8)</sup>:

$$\frac{\Pi(q=0)}{\Pi^0(q=0)} = \frac{\chi}{\chi_0} \quad 3.20$$

Donde  $\Pi^0(q)$  es la polarización y  $\chi_0$  es la compresibilidad del sistema de no interacción de electrones. Esta relación se debe a la identidad Ward<sup>(2,7)</sup> y es conocida como el teorema de compresibilidad. (Nótese que  $\chi$  es la compresibilidad de un gas de electrones solamente, no es la medida de la compresibilidad del

metal). También se tiene la relación<sup>(2,25,2d)</sup> :

$$L = \frac{\prod^0 \langle 0 \rangle}{\prod \langle 0 \rangle} = \frac{\frac{\partial \mu}{\partial r_s}}{\frac{\sum \partial \epsilon_F}{\partial r_s}} \quad 3.21$$

En la ecuación 3.21  $\mu$  es el potencial químico,  $\epsilon_F$  es la energía de Fermi, por otra parte, se cumple que<sup>(2,25,2d)</sup> :

$$\mu(r_s) = \epsilon_F + \mu_{xc}(r_s) \quad 3.22$$

Donde  $\mu_{xc}(r_s)$  es la contribución de intercambio y correlación al potencial químico. Derivando la ecuación 3.22 respecto a  $r_s$  y sustituyendo este resultado en la ecuación 3.21, L queda expresado como:

$$L = 1 + \frac{\frac{\partial \mu_{xc}}{\partial r_s}}{\frac{\partial \epsilon_F}{\partial r_s}} \quad 3.23$$

Como se puede observar  $\epsilon(q)$ , (ec. 3.19) depende esencialmente de L (ec. 3.23). Por lo que encontrando L se encuentra a la función dieléctrica. En este trabajo se deducirán tres aproximaciones para L, la primera dada por Taylor, la segunda por Gunnarson et al, y la última, parecida a la segunda, dada por Hedín.



### 3.2 APROXIMACION DE LA FUNCION DIELECTRICA DADA POR TAYLOR

En la aproximación de Taylor se utilizaron los siguientes parámetros e igualdades<sup>(25,26)</sup>:

$$1 \text{ u.a.} = \frac{\hbar^2}{m\alpha_0^2} \quad ; \quad \alpha = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{-1/3} \quad ; \quad k_F = \alpha^{-1} r_0^{-1}$$

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_0^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^{-2} \frac{1}{r_0^2} \quad 3.24a$$

$$\epsilon_F = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{2r_0^2} = \frac{1}{2\alpha^2 r_0^2} \text{ en u.a.} \quad 3.24b$$

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \quad \rightarrow \quad n = \frac{3}{4\pi r_0^3} \quad 3.24c$$

$$\text{y} \quad r_0 = \left( \frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad 3.24d$$

En este caso, la aproximación en la expresión de intercambio y correlación para  $\mu_{xc}(r_0)$  es<sup>(25,26)</sup>:

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial n} [n\epsilon_{xc}(n)] \quad 3.25$$

Donde:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad 3.26$$

$$\epsilon_c = (-.115 + .031 \ln r_0) / 2 \quad \text{u.a.} \quad 3.27$$

Y además:

$$\mu_x = \frac{\partial}{\partial n} (nc_x(n)) = \frac{-(3\pi^2 n)^{1/3}}{\pi} \text{ u.a.} = \frac{-\left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}\right)^{1/3}}{\pi} = -\frac{1}{\pi \alpha r_s} \quad 3.28$$

Sustituyendo la ecuación 3.26 en la ec.3.25 y derivada se tiene:

$$\mu_{xc} = \frac{\partial nc_c}{\partial n} + \frac{\partial nc_x}{\partial n} \quad 3.29$$

Utilizando la ecuación 3.28 y 3.24c se obtiene:

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{3}{4\pi} \frac{c_c}{r_s^3} \right) + \mu_x$$

$$\mu_{xc} = \frac{\partial}{\partial r_s} \left( \frac{3}{4\pi} \frac{c_c}{r_s^3} \right) \frac{\partial r_s}{\partial n} + \mu_x \quad 3.30$$

Derivando la ec. 3.24d y sustituyéndola se tiene:

$$\mu_{xc} = -\frac{\partial}{\partial r_s} \left[ \frac{3}{4\pi} \frac{c_c}{r_s^3} \right] \frac{1}{3} \left( \frac{3}{4\pi n^2} \right)^{1/3} + \mu_x \quad 3.31$$

Sustituyendo el valor de n y reordenando términos:

$$\mu_{xc} = -\frac{1}{3} \frac{4\pi}{3} r_s^4 \left[ \frac{\partial}{\partial r_s} \left( \frac{3}{4\pi} \frac{c_c}{r_s^3} \right) \right] + \mu_x \quad 3.32$$

Sustituyendo el valor de  $\epsilon_c$ , derivando respecto a  $r_s$  y simplificando se llega a :

$$\mu_{xc} = \epsilon_c - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \epsilon_c}{\partial r_s} + \mu_x \quad 3.33$$

Derivando:

$$\frac{\partial \mu_{xc}}{\partial r_s} = \frac{\partial \epsilon_c}{\partial r_s} - \frac{1}{3} \frac{\partial \epsilon_c}{\partial r_s} - \frac{r_s}{3} \frac{\partial^2 \epsilon_c}{\partial r_s^2} + \frac{\partial \mu_x}{\partial r_s}$$

$$\frac{\partial \mu_{xc}}{\partial r_s} = \frac{2}{3} \frac{\partial \epsilon_c}{\partial r_s} - \frac{r_s}{3} \frac{\partial^2 \epsilon_c}{\partial r_s^2} + \frac{\partial \mu_x}{\partial r_s} \quad 3.34$$

Por otra parte, derivando la ec. 3.24b, y 3.27 se tiene:

$$\frac{\partial \epsilon_f}{\partial r_s} = -\frac{1}{\alpha^2 r_s^2} \quad a \quad ; \quad \frac{\partial \mu_x}{\partial r_s} = \frac{1}{\alpha \alpha r_s^2} \quad c$$

3.35

$$\frac{\partial \epsilon_c}{\partial r_s} = \frac{0.031}{2r_s} \quad b \quad ; \quad \frac{\partial^2 \epsilon_c}{\partial r_s^2} = \frac{-0.031}{2r_s^2} \quad d$$

Sustituyendo las ecuaciones 3.35b, c, y d en la ecuacion 3.34 y simplificando:

$$\frac{\partial \mu_{xc}}{\partial r_s} = \frac{0.031}{2r_s} + \frac{1}{\alpha \alpha r_s^2} \quad 3.36$$

Por último, al sustituir la ecuación 3.36 y 3.35a en la ecuación 3.23 se obtiene:

$$L = 1 - \alpha r_s \left[ \frac{1}{n} + \frac{\alpha}{2} (0.031) r_s \right] \quad 3.37a$$

Si se toma  $\lambda = (nk_F)^{-1}$  y  $r_s = \alpha^{-1} k_F^{-1}$  entonces :

$$L = 1 - \alpha \alpha^{-1} k_F^{-1} \left[ \frac{1}{n} + \frac{\alpha}{2} (0.031) \alpha^{-1} k_F^{-1} \right]$$

$$L = 1 - k_F^{-1} \left[ 1/n + (0.031/2) k_F^{-1} \right]$$

$$L = 1 - \lambda \left[ 1 + n^2 (0.031/2) \lambda \right]$$

$$L = 1 - (\lambda + 0.153\lambda^2) \quad 3.37b$$

Sustituyendo la ecuación 3.37b en la ecuación 3.19, todo el resultado se sustituye en la ecuación 3.15, la función dieléctrica de Taylor queda como:

$$\epsilon_T(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\Pi_0(q)}{1 - 4\pi e^2 / k_F^2 (\lambda + 0.153\lambda^2) \Pi_0(q)} \quad 3.38$$

### 3.3 APROXIMACION DE LA FUNCION DIELECTRICA DADA POR GUNNARSON

Para la aproximación de Gunnarson et al, incluyendo intercambio y correlación, para  $\mu_{xc}(r_s)$  se usaron<sup>(25,26)</sup> :

$$\mu_{xc}(r_s) = \beta(r_s)\mu^x \quad 3.39$$

$$\text{Donde: } \beta(r_s) = 1 + 0.0545r_s \ln(1 + 11.4/r_s) \quad 3.40a$$

$$\text{y } \mu^x = -\frac{\alpha}{\pi r_s} \quad 3.26b \quad ; \quad \alpha = (9\pi/4)^{1/3}$$

Por lo que:

$$\mu_{xc}(r_s) = -\frac{\alpha}{\pi r_s} - 0.0545 \frac{\alpha}{\pi} \ln\left(1 + \frac{11.4}{r_s}\right) \quad 3.40b$$

Derivando respecto a  $r_s$  :

$$\frac{\partial \mu_{xc}(r_s)}{\partial r_s} = \frac{\alpha}{\pi r_s^2} + 0.0545 \frac{\alpha}{\pi} \frac{11.4}{r_s^2(1 + 11.4/r_s)} \quad 3.41$$

Por otra parte  $\alpha = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}$ , entonces:

$$c_F = \frac{\alpha^2}{2r_s^2} \quad + \quad \frac{\partial c_F}{\partial r_s} = -\frac{\alpha^2}{r_s^3} \quad 3.42$$

Sustituyendo la ecuación 3.41 y 3.27 en la ecuación 3.23 y reordenando términos:

$$L = 1 + \frac{r_s}{\pi\alpha} \left[ 1 + (0.0545) \frac{(11.4)r_s}{r_s + 11.4} \right] \quad 3.43$$

La función dieléctrica de Gunnarson se obtiene sustituyendo la ecuación 3.43 en la ecuación 3.19 y después en la ecuación 3.15 quedando como:

$$\epsilon_0(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\Pi_0(q)}{1 - 4\pi e^2 / k_F^2 \left[ r_s / \pi \alpha (1 + (0.6213 r_s) / (r_s + 11.4)) \right] \Pi_0(q)}$$

3.44

### 3.4 APROXIMACION DE LA FUNCION DIELECTRICA DADA POR HEDIN

La aproximación que utilizaron Hedin et al es<sup>(25,26)</sup>:

$$\mu_{xc} = \beta_H(r_s) \mu^x \quad 3.45$$

El valor de  $\beta_H$  es

$$\beta_H = 1 + \frac{0.773465}{21} r_s \ln(1 + 21/r_s) \quad 3.46$$

$$\mu^x = -\frac{\alpha}{\pi r_s} \quad ; \quad \alpha = (9\pi/4)^{1/3}$$

Por lo que

$$\mu_{xc} = -\frac{\alpha}{\pi r_s} - \frac{0.773465}{21} \frac{\alpha}{r_s} \ln\left(1 + \frac{21}{r_s}\right) \quad 3.47$$

El valor de  $\mu_{xc}$  para Hedin et al es similar al de Gunnarson, por lo que después de derivar a  $\mu_{xc}$ ,  $\epsilon_F$  y sustituir en la

ec. 3.23 además de simplificar se llega a la expresión:

$$L = 1 - \frac{r_s}{\pi\alpha} \left[ 1 + \frac{0.773465}{21} \frac{21 r_s}{r_s + 21} \right] \quad 3.48$$

Por lo que la función dieléctrica de Hedín es igual a:

$$\epsilon_H(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\Pi_0(q)}{1 - \frac{4\pi e^2}{k_F^2} \left( \frac{r_s}{\pi\alpha} \left[ 1 + \frac{0.773465 r_s}{r_s + 21} \right] \right) \Pi_0(q)} \quad 3.49$$

## CAPITULO IV

# RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### 4.1 RESULTADOS

Se ha mencionado que para obtener las propiedades de los metales, se debe contar con un potencial interiónico confiable. En este trabajo se calcula el potencial interiónico de par para litio sodio, potasio, rubidio y cesio, mediante la ecuación 2.39, esta ecuación esencialmente depende del factor de forma  $w(q)$  (ec. 2.14) y de la función dieléctrica  $\epsilon(q)$  (ec. 3.15).

Para el factor de forma, se trabaja con dos pseudopotenciales, uno enmarcado en el modelo de primeros principios (ver capítulo II sección 4), propuesto en este trabajo, ecuación 2.42, el otro enmarcado en modelos fenomenológicos, es el de Ashcroft, ecuación 2.40.

Ya que se tiene el factor de forma, sólo falta determinar la función dieléctrica. Se seleccionan cuatro funciones dieléctricas que son: la función dieléctrica de Taylor (ec.3.38), Gunnarson (ec.3.44), Hedin (ec. 3.49) y Lindhard (ec. 3.18) ver capítulo III. Cada una, se sustituye en la ec. 2.39, junto con el factor de forma para obtener el potencial interiónico.

Para todos los casos, se da una solución numérica utilizando un programa de computación, este programa ha sido utilizado con éxito, para calcular otros tipos de pseudopotenciales (referencias 13, 14). Se realizaron los cambios adecuados para el cálculo del potencial interiónico. Primero para el pseudopotencial propuesto (factor de forma ec. 4.42) y para cada función dieléctrica, los valores de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $r_s$  para cada material aparecen en la tabla I. Los resultados se expresan de la gráfica 1 a la gráfica 5, cada gráfica representa un material diferente, y en cada curva están las cuatro funciones dieléctricas. Las posiciones de los primeros cinco mínimos están representados en cada gráfica.



Segundo, se calcula el potencial interiónico, pero utilizando el pseudopotencial de Ashcroft, el cual es de tipo fenomenológico, su factor de forma es la ec. 2.41, depende de la constante  $R_c$ , el cual, es el radio de Ashcroft, depende del material que se este usando, en la tabla 1 se dan estos valores.

Con el pseudopotencial de Ashcroft y las cuatro funciones dieléctricas, se realizaron los cálculos numéricos al sustituirlos en la ecuación 2.39, dentro del programa de computación. Las curvas para cada material y cada función dieléctrica están representadas de la gráfica 6 a la gráfica 10.

T A B L A 1					
METAL	$\alpha$	$\beta$	$r_s$ (u.a.)	$R_c$ (u.a.)	masa atómica
LITIO	3.35	.55	3.251131	1.06	6.941
SODIO	3.5	.58	3.94573	1.66	22.9898
POTASIO	3.5	.624	4.86404	2.13	39.09
RUBIDIO	3.6	.63	5.2366	2.13	85.47
CESIO	3.8	.62	5.7502	2.16	132.91

El siguiente paso es calcular las constantes de fuerza. La constante de fuerza tangencial en el primer vecino está dada por

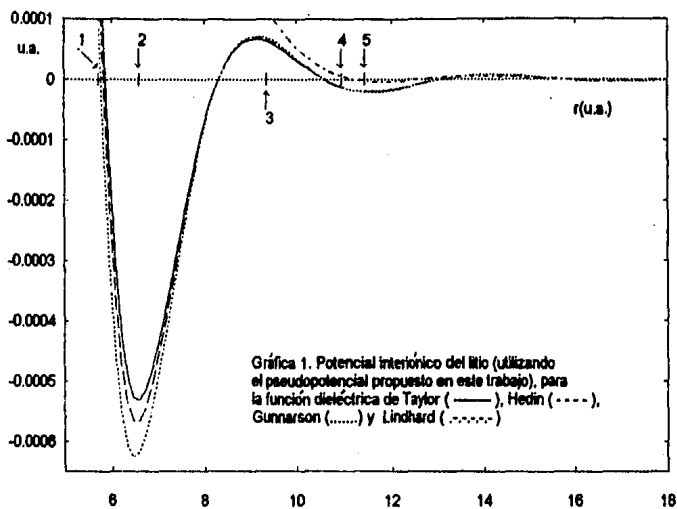
$$\alpha_B^1 = \frac{1}{r} \left( \frac{dv}{dr} \right)^{(1P)}, \quad \text{donde } v \text{ es el potencial interiónico.}$$

Cabe mencionar que sólo se calculan las constantes de fuerza para

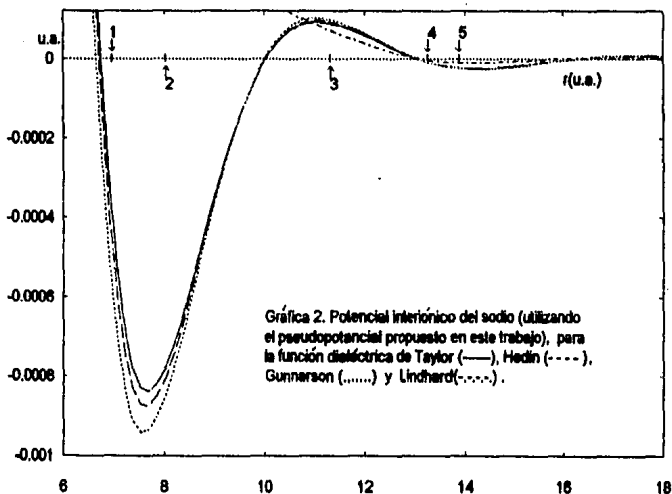
tener otro parámetro de comparación con los potenciales calculados (dentro de la aproximación armónica uno puede calcular los modos de vibración si se tiene un número adecuado de ctes. de fuerza).

Las constantes de fuerza para los dos potenciales (el propuesto en este trabajo y el de Ashcroft) y para cada función dieléctrica, están representadas en la tabla II, se comparan con las constantes de fuerza experimentales que aparecen también en la tabla II.

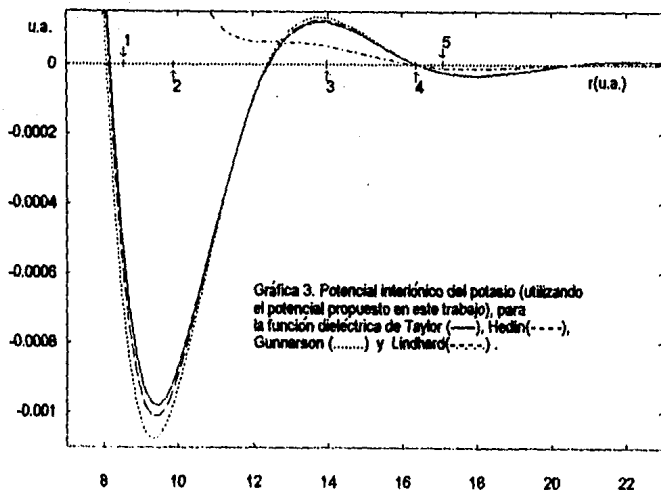
GRAFICA # 1



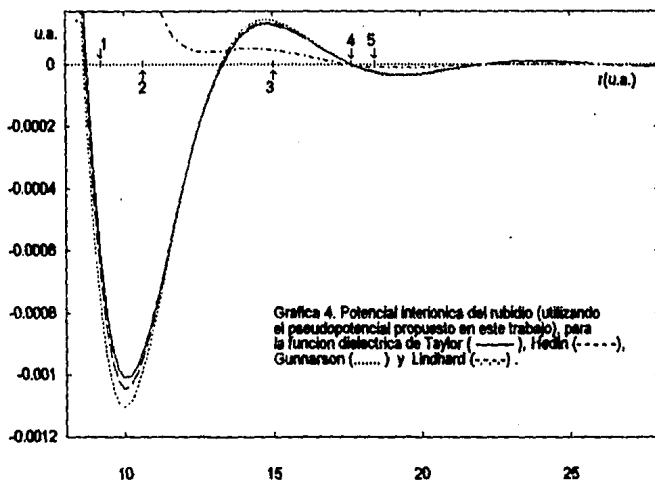
GRAFICA # 2



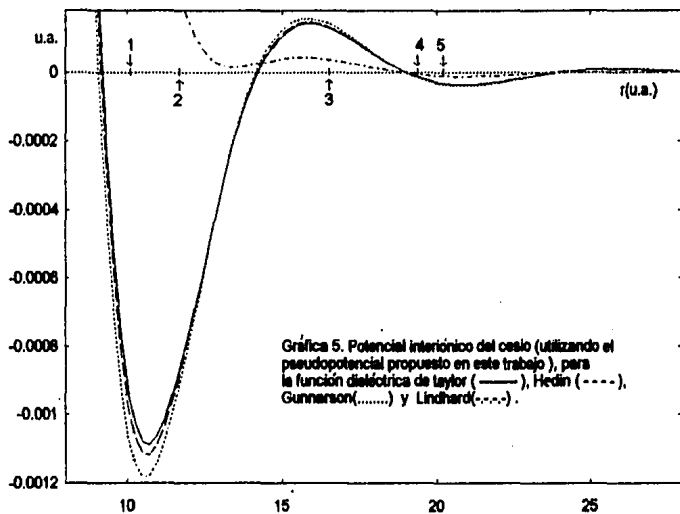
GRAFICA # 3



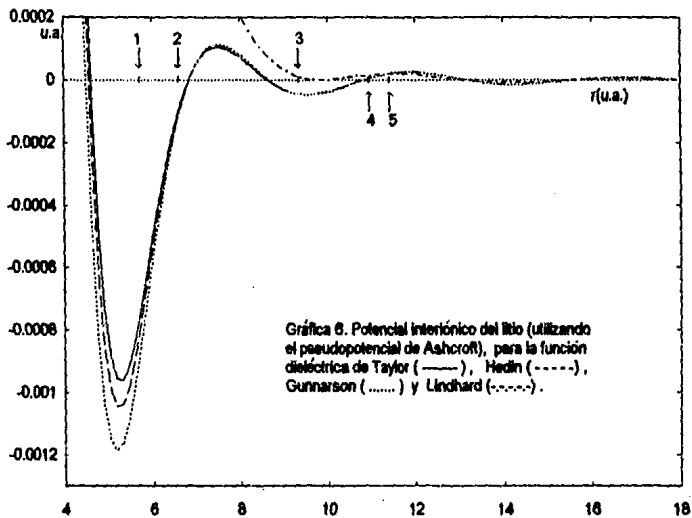
GRAFICA # 4



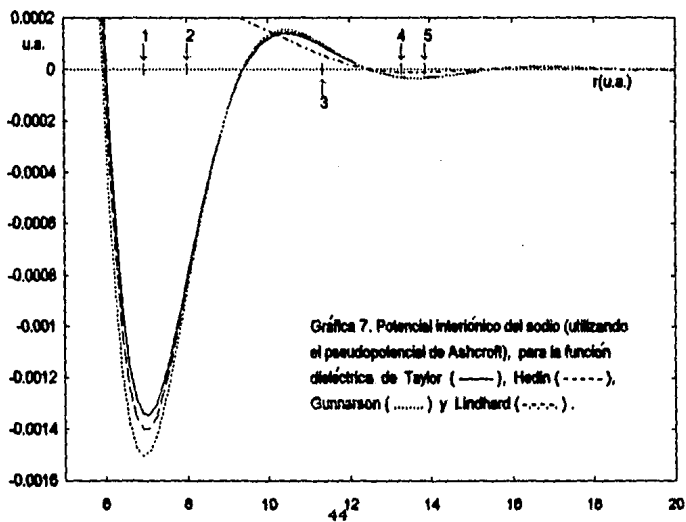
GRAFICA # 5



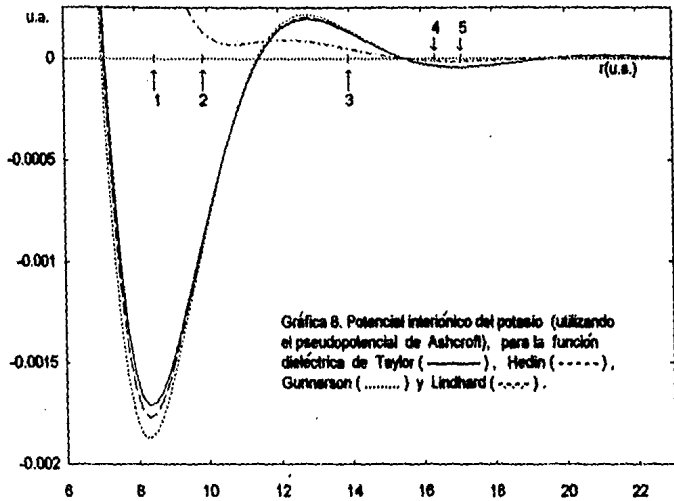
GRAFICA # 6



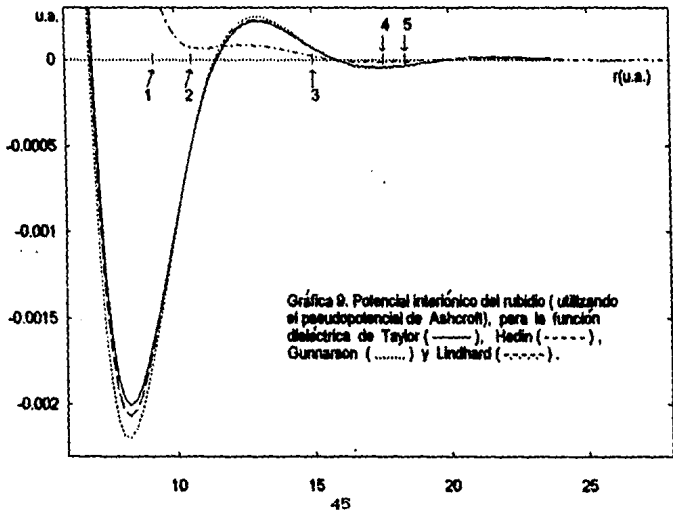
GRAFICA # 7



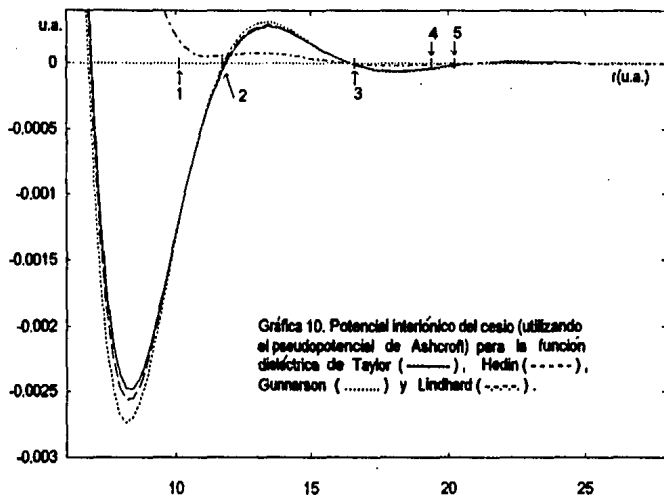
GRAFICA # 8



GRAFICA # 9

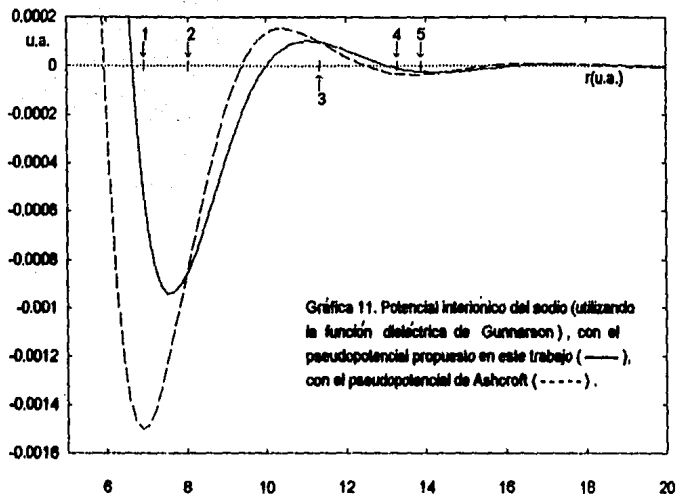


GRAFICA # 10

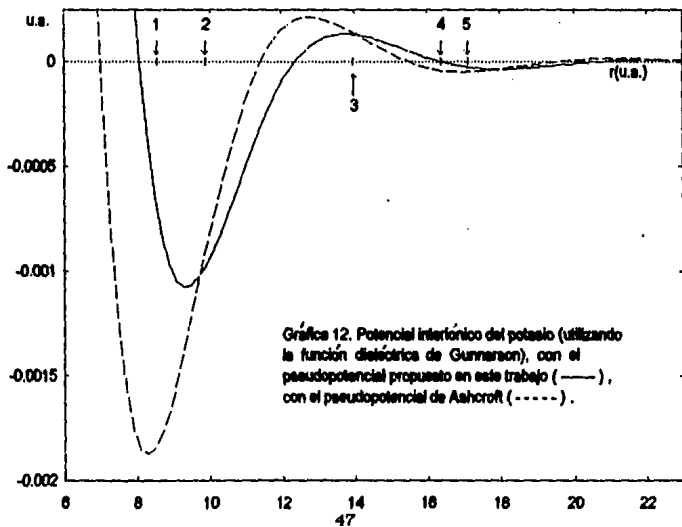




GRAFICA # 11



GRAFICA # 12



T A B L A I I

	TAYLOR	HEDIN	GUNMARSON	LINDHARD	TODO EN UNIDA DES DINAS/CM
CONSTANTE DE FUERZA EXPERIMEN TAL	$\alpha^1$ <sub>P</sub> -525	$\alpha^1$ <sub>P</sub> -509	$\alpha^1$ <sub>P</sub> -483	$\alpha^1$ <sub>P</sub> -1237	PSEUDOPOTEN- CIAL PROPUES- TO EN ESTE TRABAJO
LITIO $\alpha^1$ -134	$\alpha^1$ <sub>A</sub> 220	$\alpha^1$ <sub>A</sub> 235	$\alpha^1$ <sub>A</sub> 260	$\alpha^1$ <sub>A</sub> -496	PSEUDOPOTEN- CIAL DE ASHCROFT
CONSTANTE DE FUERZA EXPERIMEN TAL	$\alpha^2$ <sub>P</sub> -229	$\alpha^2$ <sub>P</sub> -219	$\alpha^2$ <sub>P</sub> -202	$\alpha^2$ <sub>P</sub> -662	PSEUDOPOTEN- CIAL PROPUES- TO EN ESTE TRABAJO
SODIO $\alpha^2$ -146	$\alpha^2$ <sub>A</sub> -44	$\alpha^2$ <sub>A</sub> 55	$\alpha^2$ <sub>A</sub> 73	$\alpha^2$ <sub>A</sub> -421	PSEUDOPOTEN- CIAL DE ASHCROFT
CONSTANTE DE FUERZA EXPERIMEN TAL	$\alpha^3$ <sub>P</sub> -146	$\alpha^3$ <sub>P</sub> -141	$\alpha^3$ <sub>P</sub> -130	$\alpha^3$ <sub>P</sub> -389	PSEUDOPOTEN- CIAL PROPUES- TO EN ESTE TRABAJO
POTASIO $\alpha^3$ -109	$\alpha^3$ <sub>A</sub> 77	$\alpha^3$ <sub>A</sub> 83	$\alpha^3$ <sub>A</sub> 95	$\alpha^3$ <sub>A</sub> -199	PSEUDOPOTEN- CIAL DE ASHCROFT
CONSTANTE DE FUERZA EXPERIMEN TAL	$\alpha^4$ <sub>P</sub> -107	$\alpha^4$ <sub>P</sub> -103	$\alpha^4$ <sub>P</sub> -94	$\alpha^4$ <sub>P</sub> -308	PSEUDOPOTEN- CIAL PROPUES- TO EN ESTE TRABAJO
RUBIDIO $\alpha^4$ -127	$\alpha^4$ <sub>A</sub> 135	$\alpha^4$ <sub>A</sub> 140	$\alpha^4$ <sub>A</sub> 150	$\alpha^4$ <sub>A</sub> -91	PSEUDOPOTEN- CIAL DE ASHCROFT
CONSTANTE DE FUERZA EXPERIMEN TAL	$\alpha^5$ <sub>P</sub> -40	$\alpha^5$ <sub>P</sub> -36	$\alpha^5$ <sub>P</sub> -29	$\alpha^5$ <sub>P</sub> -201	PSEUDOPOTEN- CIAL PROPUES- TO EN ESTE TRABAJO
CESIO $\alpha^5$ -138.4	$\alpha^5$ <sub>A</sub> 137	$\alpha^5$ <sub>A</sub> 140	$\alpha^5$ <sub>A</sub> 146	$\alpha^5$ <sub>A</sub> -28	PSEUDOPOTEN- CIAL DE ASHCROFT

#### 4.2 CONCLUSIONES

Las oscilaciones en un potencial interatómico metálico, incluyendo el primer mínimo, son manifestaciones de la presencia del gas de electrones del metal. Sin un apantallamiento de los electrones tendríamos un potencial puramente Coulombiano.

Vemos claramente, en las gráficas (de la 1 a la 10) que la principal diferencia entre los potenciales calculados es alrededor del primer mínimo, salvo los resultados para los potenciales en los cuales se usa la función dieléctrica de Lindhard, donde si existen diferencias significativas en todo el intervalo en  $r$  graficado. Esta diferencia se debe, a que la aproximación de Lindhard no toma en cuenta intercambio y correlación como los otros modelos considerados, que son más reales.

Como se ha mencionado usamos diferentes funciones dieléctricas, tanto para el pseudopotencial propuesto (gráficas 1 a 5), como para el pseudopotencial de Ashcroft (gráficas 6 a 10) este último tomado con el propósito de hacer una comparación. La pregunta que se haría uno, es, qué función dieléctrica es la más indicada en el cálculo del potencial interiónico de los metales simples.

Vemos de las gráficas (1 a 10) que el empleo de las funciones dieléctricas de Taylor, Hedin y Gunnarson no modifican en gran medida la posición de los mínimos al emplear el pseudopotencial propuesto o si se usa el pseudopotencial de Ashcroft, los "primeros" mínimos correspondientes al primer pseudopotencial, están corridos hacia la derecha, más alejados de la posición del primer vecino y la profundidad de este mínimo es de la mitad de los mínimos del pseudopotencial de Ashcroft, ver gráficas 11 y 12.

Para decidir acerca de la función dieléctrica, debemos primero tener en cuenta que cualquier función dieléctrica debe al menos satisfacer el teorema de compresibilidad. Si esto se satisface, se puede emplear además otro criterio para elegir la función dieléctrica, aquí se ha calculado el valor de las constantes de fuerza para los primeros vecinos.

De la tabla II se puede concluir que al variar la función dieléctrica (sólo para Taylor, Hedin y Gunnarson) el valor de las constantes de fuerzas no varían significativamente (entre sí) en magnitud ni en signo.

Para el pseudopotencial propuesto, la función dieléctrica de Gunnarson es la que se aproxima más al valor experimental para los metales: litio, sodio y potasio, aproximándose más estos dos últimos. Para los metales de rubidio y cesio la función dieléctrica de Taylor es la que se obtiene una mejor aproximación.

Para el pseudopotencial de Ashcroft, la función dieléctrica de Taylor es la que más se ajustan a los valores experimentales para los metales: litio, rubidio y cesio. Para los metales sodio y potasio la función dieléctrica que mejor se ajusta es la de Gunnarson.

Las funciones dieléctricas que reproducen mejor los valores experimentales son la de Gunnarson y Taylor, aunque para hacer una evaluación más objetiva habría que predecir algunas propiedades de los metales a partir de los potenciales y de las constantes de fuerza obtenidos, trabajo que trasciende los alcances del presente trabajo. Estas propiedades son por ejemplo: curvas de dispersión de fonones, calor específico, resistividad eléctrica etc.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects, editado por Gehlen, P.C. (Plenum, New York 1972).
- 2.- M. MANNIENEN, P. JENA, R. M. NIENMINEN AND J. K. LEE, Physical Review B, Vol. 24, No 12, p. 7057 (1981).
- 3.- RUIZ CHAVARIA, GREGORIO. Cálculo de primeros principios de propiedades de cesio. Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias, UNAM 1990.
- 4.- RUIZ CHAVARIA, GREGORIO. Potencial interiónico del sodio, potasio, rubidio y cesio a partir de primeros principios. Tesis profesional, Facultad de Ciencias UNAM 1989.
- 5.- ROGER TAYLOR, J. Phys., F: Metal Phys., Vol. 8, No 8, p.1699 (1978).
- 6.- D. SEN, AND S.K. SARKAR, Phys. Rev. B, Vol. 22, No 4, p. 1856 (1980).
- 7.- CARL. A. KUKKONEN AND JOHN W. WILKINS, Phys. Rev. B, Vol. 19, No 12, p.6075 (1979).
- 8.- K. N. KHANNA AND D.P. KHANDELWAL, J. Phys. 111B, pp 291-296 (1980).
- 9.- IAN M. TORRENS, Interatomic Potentials. Academic Press. New York and London 1972.
- 10.- ASHCROFT, N. W. AND MERMIN, N.D., Solid State Physics. Holt-Saunders International Editions 1976.
- 11.- HARRISON W. A. Pseudopotentials in the Theory of Metals. W.A. Benjamin, Inc. Reading Massachusetts, 1966.
- 12.- ARELLANO PERAZA, JUAN SALVADOR, Cálculo de la densidad electrónica en hidrógeno metálico con el formalismo H.K.S. Tesis profesional, Facultad de Ciencias, UNAM 1981.

- 13.- RODRIGUEZ URIBE, EDUARDO JAVIER, Efectos no-lineales con un pseudopotencial local y teoría de respuesta lineal en metales simples, Tesis Maestría en Ciencias, Facultad de Ciencias UNAM 1992.
- 14.- ESPINDOLA GOMEZ, MA. DEL CARMEN, Un pseudopotencial de primeros principios en el espacio de configuración, Tesis Profesional, Facultad de Ciencias, UNAM 1992.
- 15.- FREDERICK C. BROWN, Física de los Sólidos. Editorial Revorte S.A. 1970.
- 16.- McKELVEY J.P., Física del Estado Sólido y de Semiconductores, Editorial Limusa, México 1976.
- 17.- HALL H.E., Física del Estado Sólido. Editorial Limusa México 1978.
- 18.- WALTER A. HARRISON, Solid State Theory. Dover Publications. Inc. New York 1980.
- 19.- J. T. DEVREESE AND F. BROSENS, Basic Concepts in Dielectric Response and Pseudopotentials. Department of physics, Universitaire Instellings Antwerpen Universiteitsplan 1.
- 20.- L. F. MAGANA AND G. J. VAZQUEZ, J. Phys.: Condens. Matter 2, pp 4807-4814 (1990).
- 21.- L. F. MAGANA AND G. J. VAZQUEZ, Phys. Rev. B, Vol. 36, No 9, p 4700 (1987)
- 22.- G. J. VAZQUEZ AND L. F. MAGANA, Phys. Stat. Sol. (b), 144, k119 (1987).
- 23.- G. JAGGICIT AND ROGER TAYLOR, J. Phys. F (GB), Vol. 11, No 4, p. 787 (1981).
- 24.- D. J. W. GELDART AND MARK ROSOLT AND ROGER TAYLOR, Solid State Communications, Vol. 10, pp 279-285 (1972).
- 25.- O. GUNNARSSON AND B. I. LUNDQVIST, Phys. Rev. B, Vol. 13, No 10, p 4274 (1976).
- 26.- L. HEDIN AND B. I. LUNDQVIST, J. Phys. C: Solid St. Phys., Vol. 4, p 2064 (1971).