

(136)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS



INSTITUTO DE FISICA

APROXIMACION VARIACIONAL PARA EL CAL-
CULO DE LA ENERGIA DE CRISTALES
CUANTICOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
PRESENTA EL FISICO

PEDRO PEREYRA PADILLA

MEXICO, D. F.

1975



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 esta 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.

A mis Padres y Hermanos

A Laura

Con respeto y admiración,

Al minero boliviano

AGRADECIMIENTOS:

A las siguientes personas e instituciones:

- Al Dr. Manuel de Llano que dirigió comprensiva y pacientemente la realización de ésta tesis.
- A los investigadores y estudiantes del Instituto de Física de la UNAM, con quienes tuve la oportunidad de compartir algunas inquietudes y problemas.
- A la Srta. Irma Orozco, a Don Rafael Puente, a Don Antonino.
- A las familias Monje-Barrios, Muñoz-Mata y Carvajal-Escalante, por su acogedora amistad.
- A la Organización de los Estados Americanos por la ayuda económica recibida, como becario en el Proyecto Multinacional de Física.



I N D I C E

INTRODUCCION	1
CAPITULO I. ALGUNAS CONSIDERACIONES TEORICAS SOBRE APROXIMACIONES VARIACIONALES EN EL PRO BLEMA DE MUCHOS CUERPOS	5
1) Aproximación de partícula simple.	7
2) Principio variacional de Rayleigh- Ritz.	9
3) Método de Hartree, aproximación del campo autoconsistente.	10
4) Ecuaciones de Hartree-Fock.	12
CAPITULO II. SOLUCIONES VARIACIONALES	20
1) Soluciones de Hartree-Fock.	20
2) Solución trivial.	20
3) Soluciones anómalas.	21
4) Interacción de esfera dura.	23
5) Cristales Cuánticos.	25
6) Cristales de Helio.	26
CAPITULO III. UN MODELO VARIACIONAL SIMPLE	31
1) Función de prueba.	31
2) Densidad de partícula y densidad del sistema.	33
3) Potencial puramente repulsivo de al- tura finita.	35

CAPITULO IV. VALOR ESPERADO DE LA ENERGIA	38
1) Introducción.	38
2) Valor esperado de la energía con funciones periódicas.	40
3) Valor esperado de la energía con ondas planas.	46
CAPITULO V. CALCULO VARIACIONAL DE LA ENERGIA	51
1) Energía Cinética, (función periódica).	51
2) Energía Potencial, (función periódica).	52
3) Localización de las partículas y estabilidad termodinámica.	55
4) Energía Potencial, (ondas planas).	57
CONCLUSIONES	61
APENDICE I	65
APENDICE II	67
BIBLIOGRAFIA	69
Relación de figuras.	75
Tablas.	78

I N T R O D U C C I O N

Se ha demostrado¹⁾ que si se tiene un sistema de muchas partículas en interacción, se pueden encontrar funciones de densidad periódica que describen estados de energía más baja que los descritos por las soluciones triviales de Hartree-Fock. En particular, se han estudiado²⁾ condiciones generales bajo las cuales una función de prueba que describe N fermiones constreñidos a moverse en el interior de cada una de N esferas de diámetro d , satisface esta posibilidad.

En el presente trabajo, se toma como función de prueba un determinante (permanente) de Slater que se construye con funciones de partícula simple, esféricamente simétricas en su argumento, periódicamente localizadas, sin traslape y escritas en términos de un parámetro d , que corresponde al diámetro de la esfera en el espacio de configuración en cuyo interior la función no se anula. Haciendo uso de esta función de prueba de densidad periódica, se sigue un procedimiento variacional para el cálculo de la energía del estado base de un sistema cuántico de muchas partículas ordenadas periódicamente en el espacio cuando la interacción entre pares tiene la característica de ser fuertemente repulsiva a corto alcance y débilmente atractiva a largo alcance. Para sistemas constituídos por átomos de He^3 y He^4 considerados

en arreglos configuracionales diferentes, y teniendo en cuenta interacciones "realistas", se han obtenido resultados para la energía de estos sistemas a distintas densidades, ajustando los valores del parámetro d , de tal forma que la energía calculada sea mínima.

Los valores encontrados para la energía coinciden aproximadamente con los obtenidos en otros trabajos teóricos, y si se comparan con los que se obtienen si se usan ondas planas, se ve que, bajo ciertas condiciones, la energía de los estados descritos con la función periódica es más baja y, además, estos estados son termodinámicamente estables.

En el primer capítulo de este trabajo se presentan algunos aspectos generales de los principios variacionales utilizados, en teoría de muchos cuerpos, como métodos aproximados de solución.

En el siguiente capítulo se señalan algunas propiedades de las soluciones en relación con los métodos de aproximación y la posibilidad de su utilización en el tratamiento de los llamados cristales cuánticos, se mencionan propiedades cualitativas del comportamiento físico de estos sistemas, y los trabajos previos que, siguiendo procedimientos variacionales, se han desarrollado, especialmente, para el cálculo de la energía de los cristales de Helio.

En el tercer capítulo se considera un modelo variacional simple, se introduce la función de prueba de densidad periódica y se muestra que las orbitales son solución de Hartree-Fock cuando se toma un potencial repulsivo de corto alcance y altura finita.

En el cuarto capítulo se determinan expresiones generales para los valores esperados de la energía, tanto para las funciones de densidad periódica como para las ondas planas, y se indica una forma de realizar la suma sobre estados.

En el último capítulo se evalúan las expresiones de la energía de cristales de He^3 y He^4 que resultan de considerar potenciales de interacción realista, y se obtienen resultados para distintos valores de la densidad y del parámetro d , y en diferentes configuraciones. Se escogen aquellos resultados para los cuales la energía total es más baja. También se calculan resultados para la energía con ondas planas. Por otra parte se señalan algunas propiedades cualitativas sobre la localización de las partículas y la presión del sistema.

En el apéndice se presentan unas reglas generales para la determinación del número de elementos de cualquier clase, para diferentes configuraciones cristalinas.

Finalmente en la conclusión se discute los resultados obtenidos.

CAPITULO I

ALGUNAS CONSIDERACIONES TEORICAS SOBRE APROXIMACIONES

VARIACIONALES EN EL PROBLEMA DE MUCHOS CUERPOS

Para el análisis de un sistema de muchas partículas, partimos de la ecuación usual de Schrödinger, cuyo Hamiltoniano, depende estrechamente del sistema en estudio. Uno de los aspectos principales que la teoría considera es el de la interacción entre partículas. Aún cuando resulta difícil tomar en cuenta cada una de las causas físicas que de alguna forma influyen en el comportamiento de ellas, la intención de cualquier modelo teórico es que cada término del Hamiltoniano considerado, incluya los rasgos centrales y esenciales que permitan reproducir, por lo menos, algunas de las propiedades cualitativas del sistema cuya descripción se intenta realizar.

Cuando se supone interacción debida a fuerzas entre dos partículas, el Hamiltoniano para un sistema de N de ellas, no relativistas y sin spin, tiene la forma general

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N v(|r_{ij}|). \quad (I.1)$$

Aquí el término $v(|r_{ij}|)$ es, precisamente, el que corresponde a la energía potencial de interacción entre cualquier par de partículas separadas por una distancia $|r_{ij}|$, la forma de esta función se deriva ya sea de consideraciones teóricas

ó directamente del experimento.

Se sabe que, cuando el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, y para valores definidos de la energía E , es posible introducir el concepto de estado estacionario, reduciéndose el problema a la solución de la ecuación de autovalores

$$(H - E_n) \psi_n(r_1, \dots, r_N) = 0. \quad (I.2)$$

La función ψ_n con el valor más bajo de la energía corresponde a la función del estado base.

En general, la solución de la ecuación de Schrödinger presenta dificultades matemáticas, debido a que en casi todos los casos de interés físico, no se puede separar en ecuaciones dependientes de una sola variable.

En teoría de muchos cuerpos se han desarrollado métodos de aproximación cuya finalidad es simplificar el cálculo de las cantidades físicas que convengan, procurando reflejar, tan fielmente como sea posible, las principales propiedades del sistema real. Esto significa que la aproximación debe ser tal, que la naturaleza del problema no se altere mucho.

Para salvar las dificultades matemáticas inherentes en la construcción de una teoría de muchas partículas que interactúan, se sugiere empezar escogiendo una aproximación cero (inicial), que sea compatible con el concepto de estado de

partícula simple.* Antes de presentar un resumen de los aspectos generales de las aproximaciones variacionales, a las que nos referimos en el presente trabajo, es necesario señalar que en la base de su desarrollo se encuentran: la aproximación de partícula simple y el principio variacional de Rayleigh Ritz³⁾.

1) Aproximación de partícula simple.

La necesidad de que la aproximación cero sea matemáticamente más sencilla, exige que su forma funcional sea tal que se eliminen las dificultades básicas de aquellos problemas en los que, debido a la interacción considerada, la ecuación de Schrödinger no puede resolverse exactamente por ser esencialmente inseparable.

En general, para poder escindir la ecuación de Schrödinger en un sistema de N ecuaciones, cada una de las cuales depende de las coordenadas de una sólo partícula, es necesario cambiar el operador Hamiltoniano en su forma funcional por otro físicamente equivalente, esto significa que si se tiene

$$H = \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} V(|\mathbf{r}_{ij}|), \quad (\text{I.3})$$

* Aproximación de partícula simple en el problema de muchos cuerpos.

donde $U(r_i)$ es un operador de partícula simple que incluye el operador de energía cinética y el de energía potencial producido por un campo externo que actúa sobre la partícula i , y $V(|r_{ij}|)$ es la energía potencial debida a la interacción entre las partículas j e i , se escoge un Hamiltoniano modelo

$$H_0 = \sum_{i=1}^N H_s(r_i) , \quad (I.4)$$

donde H_s es un operador de partícula simple. La solución de la ecuación

$$H_s \varphi_\alpha = \epsilon_\alpha \varphi_\alpha , \quad (I.5)$$

dá las funciones de onda y energías de las partículas individuales, en términos de las cuales se puede escribir los autovalores y autofunciones de H_0 . Una autofunción característica es⁴⁾

$$\Psi_\nu = \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}(r_i) , \quad (I.6)$$

y su correspondiente autovalor es

$$E_\nu = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_\alpha . \quad (I.7)$$

Básicamente se puede señalar que el problema de construir una aproximación cero compatible con la aproximación de partícula simple, es encontrar el Hamiltoniano aproximado H_0 que sustituya al Hamiltoniano exacto H , de tal forma que los autovalores E_ν calculados con H_0 , sean una buena aproximación

a los exactos E_n .

2) Principio variacional de Rayleigh-Ritz.

Establece conclusiones generales, que resultan del uso de un método variacional, para aproximar los autovalores mas bajos del operador Hamiltoniano H . En particular puede interesar el cálculo de la energía E_0 del estado base.

En primer lugar, se puede mostrar que si se introduce una función de prueba arbitraria Ψ_p , pero que satisfaga la simetría permutacional de las soluciones de la ecuación de Schrödinger, y tal que cumpla la condición de normalización

$$\langle \Psi_p | \Psi_p \rangle = 1, \quad (\text{I.8})$$

entonces, el valor esperado del Hamiltoniano, calculado utilizando Ψ_p , constituye una cota rigurosa superior para el valor de la energía exacta (pero desconocida) del estado base, reduciéndose el cálculo de E_0 al uso de la desigualdad

$$E_0 \leq E_p = \langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle \quad (\text{I.9})$$

En segundo lugar, si la función de prueba depende de uno o mas parámetros desconocidos, la mejor aproximación a la energía del estado base se obtiene cuando se minimiza la integral $\langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle$, bajo variaciones de la función de

prueba, manteniendo la condición de normalización (I.8), Consi-
guientemente,

$$\min. \langle \bar{\Psi}_p | H | \Psi_p \rangle \leq E_p. \quad (\text{I.10})$$

3) Método de Hartree, aproximación del campo autoconsistente.

La primera proposición de esta aproximación la hizo D.R. Hartree en 1928⁵⁾ con la finalidad de simplificar el tratamiento del problema de un átomo con N electrones. La idea básica consiste en suponer que cada uno de los electrones del átomo se desplaza dentro de un campo promedio producido por los otros electrones y el núcleo, de suerte que la ecuación de autovalores para un solo electrón en el campo de potencial autoconsistente $P_H(\mathbf{r}_i)$ se escribe

$$(H_s^H(\mathbf{r}_i) - \epsilon_\alpha) \varphi_\alpha^H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + P_H(\mathbf{r}_i) - \epsilon_\alpha \right) \varphi_\alpha^H = 0. \quad (\text{I.11})$$

De acuerdo con (I.4) el Hamiltoniano modelo H_o^H , resulta ser

$$H_o^H = \sum_{i=1}^N H_s^H(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + P_H(\mathbf{r}_i) \right), \quad (\text{I.12})$$

y su correspondiente ecuación de autovalores toma la forma

$$(H_o^H - \epsilon_\nu) \Psi_\nu^H = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + P_H(\mathbf{r}_i) \right) - \epsilon_\nu \right] \Psi_\nu^H = 0. \quad (\text{I.13})$$

De este modo, se tiene una aproximación de problema del átomo, que es compatible con la aproximación de partícula simple. La solución sugerida por Hartree para (I.13), es del tipo (I.6),

$$\Psi_{\nu}^H = \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}^H(\mathbf{r}_i), \quad (\text{I.14})$$

Para que las funciones Ψ_{ν}^H formen un conjunto de funciones ortonormales, es necesario que las ondas φ_{α}^H sean ortonormales.

El potencial $P_H(\mathbf{r}_i)$ sugerido por Hartree es de la forma

$$P_H(\mathbf{r}_i) = \frac{Z e^2}{|\mathbf{r}_i|} + V_i(\mathbf{r}_i), \quad (\text{I.15})$$

donde $V_i(\mathbf{r}_i)$ es el potencial promedio que actúa sobre el electrón i , producido por todos los otros electrones.

Hartree dedujo $V_i(\mathbf{r}_i)$ con la relación

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha} \int |\varphi_{\alpha}^H(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (\text{I.16})$$

El hecho de que en la ecuación (I.16), que determina $V_i(\mathbf{r}_i)$, esté presente la función $\varphi_{\alpha}^H(\mathbf{r}_j)$ que es solución de la ecuación (I.11), en la que ya está presente $V_i(\mathbf{r}_i)$, implica que se tenga que utilizar un método iterativo.

El método del campo autoconsistente ha sido posteriormente establecido sobre bases teóricas más fuertes por Slater⁶⁾, quien mostró que si se tiene una función de onda aproximada, que contiene parámetros arbitrarios, por ejem. $\Psi = \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$,

la mejor aproximación a la ecuación de Schrödinger, se obtiene si se aplica el principio variacional, variando separadamente cada función φ_{α_i} y manteniendo constantes las otras. De tal forma que la energía

$$E_p = \langle \varphi_{\alpha_1}(r_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(r_N) | H | \varphi_{\alpha_1}(r_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(r_N) \rangle \quad (I.17)$$

sea una extremal. Aquí H es el operador Hamiltoniano exacto. Las N ecuaciones así obtenidas resultan ser las que corresponden al movimiento de los N electrones, cada cual en un campo electrostático separado.

4) Ecuaciones de Hartree-Fock

La solución Ψ construida como producto de funciones de partícula simple, satisface aproximadamente la ecuación de Schrödinger, pero no es antisimétrica, lo que determina que el principio de exclusión no se satisfaga. Para salvar esta dificultad, J.C.Slater⁷⁾ propuso construir una solución antisimétrica bajo el intercambio de dos coordenadas cualesquiera tal que siga siendo una solución aproximada, conectada con el mismo valor de la energía, por ejemplo $\varphi_{\alpha_1}(r_1) \dots \varphi_{\alpha_j}(r_i) \dots \varphi_{\alpha_i}(r_j) \dots \varphi_{\alpha_N}(r_N)$. La combinación propuesta por Slater como conveniente, es un determinante:

$$\Psi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(r_1) & \varphi_{\alpha_1}(r_2) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(r_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(r_1) & \varphi_{\alpha_N}(r_2) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(r_N) \end{vmatrix} \quad (I.18)$$

La aplicación del principio variacional para minimizar la energía del estado base, bajo variaciones de las funciones $\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i)$ que forman parte de una función del tipo (I.18), fue sugerido por Slater⁶⁾. Posteriormente, Fock⁸⁾ utilizando una función de Slater como función de prueba, y el principio variacional, obtuvo el Hamiltoniano H_0 en la aproximación de partícula simple. Supongamos que el estado que nos interesa es el estado base. La función de prueba de este estado, escrito como determinante de Slater, toma la forma

$$\Psi_p = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \det | \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_i) | \quad (\text{I.19})$$

Con esta función de prueba y el Hamiltoniano H de la forma (I.1), se puede calcular la energía E_p , que viene dada por la relación

$$\begin{aligned} E_p = \langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) | \mathcal{V}(\mathbf{r}_{ij}) | \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) \rangle - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \langle \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) | \mathcal{V}(\mathbf{r}_{ij}) | \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_i) \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) \rangle. \quad (\text{I.20}) \end{aligned}$$

Por el principio variacional, la mejor aproximación a la energía del estado base, se obtiene minimizando la integral $\langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle$, con respecto a variaciones de las funciones de partícula simple, con la condición de que se preserve

(I.8), esto significa que si

$$\delta \langle \Psi_p | H | \Psi_p \rangle = 0,$$

entonces

$$\delta \langle \Psi_p | H - \lambda G | \Psi_p \rangle = 0,$$

donde

$$\langle \Psi_p | G | \Psi_p \rangle \equiv \text{Cte.} \equiv 1,$$

pero como

$$\langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij} \Rightarrow \langle \Psi_p | \Psi_p \rangle = 1,$$

entonces

$$G = 1$$

y

$$\begin{aligned} \delta \langle \Psi_p | H - \lambda 1 | \Psi_p \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \delta \varphi_{\alpha_i} | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \\ &+ \sum_{i,j} \langle \delta \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{V}_{ij} | \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} \rangle - \sum_{i,j} \langle \delta \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{V}_{ij} | \varphi_{\alpha_j} \varphi_{\alpha_i} \rangle - \\ &- \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \delta \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

puesto que las $\langle \delta \varphi_{\alpha_i} |$ son arbitrarias, la anterior ecuación se puede reducir a

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) + \left\{ \sum_{j=1}^N \int \varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_j) \mathcal{V}(\mathbf{r}_{ij}) \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right\} \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) - \\ - \left\{ \sum_{j=1}^N \int \varphi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_j) \mathcal{V}(\mathbf{r}_{ij}) \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right\} \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_i) - \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_i) = 0, \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

si multiplicamos por $\int d\mathbf{r}_i \varphi_{\beta_i}^*(\mathbf{r}_i)$

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{\beta_i} | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \sum_{j=1}^N \langle \varphi_{\beta_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{V}_{ij} | \varphi_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_j} \rangle - \\ & - \sum_{j=1}^N \langle \varphi_{\beta_i} \varphi_{\alpha_j} | \mathcal{V}_{ij} | \varphi_{\alpha_j} \varphi_{\alpha_i} \rangle = \lambda_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (\text{I.23})$$

esta relación es equivalente a la que se obtiene para los elementos de matriz de un operador de partícula simple, en la representación $\{ \varphi_{\alpha_i} / i=1,2,\dots,N \}$, llamemos a este operador \mathcal{H}_S , entonces

$$\langle \varphi_{\beta_i} | \mathcal{H}_S | \varphi_{\alpha_i} \rangle = \lambda_{\alpha\beta} \quad (\text{I.24})$$

La matriz se diagonaliza si se toma una base $\{ \phi_{\alpha_i} / i=1,2,\dots,N \}$ como combinación lineal de $\{ \varphi_{\alpha_i} / i=1,2,\dots,N \}$ de modo que

$$\langle \phi_{\beta_i} | \mathcal{H}_S | \phi_{\alpha_i} \rangle = \epsilon_{\alpha_i} \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{I.25})$$

En términos de las nuevas funciones la relación (I.21)

queda

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \phi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) + \left\{ \sum_{j=1}^N \int \phi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_j) \mathcal{V}(|\mathbf{r}_{ij}|) \phi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right\} \phi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) - \\ & - \left\{ \sum_{j=1}^N \int \phi_{\alpha_j}^*(\mathbf{r}_j) \mathcal{V}(|\mathbf{r}_{ij}|) \phi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right\} \phi_{\alpha_j}(\mathbf{r}_i) - \epsilon_{\alpha_i} \phi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i) = 0. \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Hartree-

Fock.

Si se toma en cuenta todas las contribuciones a la energía, que provienen de los autovalores de los operadores de partícula simple $\mathcal{H}_s(\mathbf{r}_i)$, se obtiene

$$\sum_{i=1}^N \langle \phi_{\alpha_i} | \mathcal{H}_s(\mathbf{r}_i) | \phi_{\alpha_i} \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_{\alpha_i} \quad (\text{I.27})$$

que corresponde a la energía calculada para un Hamiltoniano definido por la relación

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_s(\mathbf{r}_i), \quad (\text{I.28})$$

de modo que

$$H_0 \bar{\Phi}_{\text{HF}} = \mathcal{E}_{\text{HF}} \bar{\Phi}_{\text{HF}}, \quad (\text{I.29})$$

donde

$$\mathcal{E}_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^N \epsilon_{\alpha_i} \quad (\text{I.30})$$

$$\bar{\Phi}_{\text{HF}} = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_{\alpha_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{I.31})$$

y H_0 viene definido por

$$\begin{aligned} \langle \bar{\Phi}_{\text{HF}} | H_0 | \bar{\Phi}_{\text{HF}} \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \phi_{\alpha_i} | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \phi_{\alpha_i} \rangle + \\ &+ \sum_{i,j} \langle \phi_{\alpha_i} \phi_{\alpha_j} | \sigma_{ij} | \phi_{\alpha_i} \phi_{\alpha_j} \rangle - \sum_{i,j} \langle \phi_{\alpha_i} \phi_{\alpha_j} | \sigma_{ij} | \phi_{\alpha_j} \phi_{\alpha_i} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{I.32})$$

Entonces la energía E_{HF} que por el principio variacional es una cota rigurosa superior a la energía del estado base E_0 , será

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | H | \Phi_{HF} \rangle = \frac{1}{2} \langle \Phi_{HF} | H_0 | \Phi_{HF} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_{\alpha_i} | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \phi_{\alpha_i} \rangle \quad (\text{I.33})$$

Entonces la energía E_{HF} se puede escribir así

$$E_{HF} = \frac{1}{2} E_{HF} + \frac{1}{2} T_{\mathcal{P}} \quad (\text{I.34})$$

De esta forma con el procedimiento de Hartree-Fock, es posible determinar una aproximación cero, cuyo Hamiltoniano H_0 es un operador de partícula simple, que se puede escribir así

$$H_0 = \sum_{i=1}^N (T_i + V_i) \quad (\text{I.35})$$

donde

$$T_i \equiv \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (\text{I.36})$$

y V_i viene definido por la relación

$$\sum_{i=1}^N \langle \phi_{\alpha_i} | V_i | \phi_{\alpha_i} \rangle = \sum_{i,j} \langle \phi_{\alpha_i} \phi_{\alpha_j} | v_{ij} | \phi_{\alpha_i} \phi_{\alpha_j} - \phi_{\alpha_j} \phi_{\alpha_i} \rangle \quad (\text{I.37})$$

de este modo el Hamiltoniano H definido por la relación (I.1), se puede escribir en términos de H_0 , de la siguiente manera

$$H = H_0 + H_1 \quad (\text{I.38})$$

con

$$H_1 = \sum_{i \neq j} \psi_{ij} - \sum_i V_i \quad (\text{I.39})$$

CAPITULO II

SOLUCIONES VARIACIONALES

1) Soluciones de Hartree-Fock.

Para que una función sea solución exacta de Hartree-Fock, se requiere que los elementos de matriz

$$\langle \phi_\beta | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \phi_\alpha \rangle + \sum_{\lambda=1}^N \langle \phi_\beta \phi_\lambda | \mathcal{V}_{12} | \phi_\alpha \phi_\lambda - \phi_\lambda \phi_\alpha \rangle - \varepsilon_\alpha \langle \phi_\beta | \phi_\alpha \rangle = 0, \quad (\text{II.1})$$

estén todos sobre la diagonal principal. Esto significa que la anterior ecuación, debe reducirse a la forma general

$$A_\alpha \delta_{\alpha\beta} = \varepsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{II.2})$$

2) Solución trivial.

Se puede mostrar directamente que la función de prueba

$$\Phi = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \det | \phi_\alpha(\mathbf{r}_i) | \quad (\text{II.3})$$

donde

$$\phi_\alpha(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i \mathbf{k}_\alpha \cdot \mathbf{r}_i}$$

son ondas planas normalizadas dentro de un volumen Ω , es solución de H-F., cuando \mathcal{V}_{ij} es la interacción potencial de dos cuerpos, invariante bajo traslaciones. En efecto

$$\langle \phi_\beta | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \phi_\alpha \rangle = \frac{\hbar^2 k_\alpha}{2m} \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{II.5})$$

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha \phi_\lambda | \mathcal{U}_{ij} | \phi_\alpha \phi_\lambda - \phi_\lambda \phi_\alpha \rangle &= \\ &= \frac{1}{\Omega} \delta_{\alpha\beta} \left[\mathcal{V}(0) - \mathcal{V}(k_\alpha - k_\lambda) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

donde

$$\mathcal{V}(k) \equiv \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathcal{U}(r) d\mathbf{r} \quad (\text{II.7})$$

$$\epsilon_\alpha \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle = \epsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{II.8})$$

Si introducimos estos términos en la ecuación (II.1) se reducen a la condición (II.2).

Cuando $k \leq k_F$, k_F el momento de Fermi, la función Φ describe el estado base de H-F, cuya energía es una cota rigurosa superior a la energía exacta del estado base del sistema.

3) Soluciones Anómalas.

Puesto que el valor esperado del hamiltoniano, calculado con una función de prueba que es solución de H-F, es una cota rigurosa superior a la energía exacta, resulta en principio legítimo esperar que se puedan encontrar soluciones de Hartree-Fock que permitan calcular energías mas bajas que las obtenidas con las soluciones triviales, tal que

$$E_{HF} \leq E_{HF}^{\text{hom}} \quad (\text{II.9})$$

aquí E_{HF}^{nom} , corresponde a la solución trivial de ondas planas.

En efecto, se ha mostrado que es posible construir, en la aproximación de partícula simple, funciones de prueba que describen estados de un sistema de partículas con interacción, que son más estables que los descritos por el determinante de Slater construido con ondas planas. Los primeros trabajos en este sentido se deben a A.W. Overhauser⁹⁾, quien trató un sistema unidimensional de Fermiones en interacción, habiendo encontrado una solución que da: 1) energías más bajas que las calculadas con las soluciones triviales de Hartree-Fock, y 2) densidades de partícula que son espacialmente periódicas, cuando las interacciones son atractivas.

En general no es difícil encontrar funciones de prueba que son determinantes de Slater que dan lugar a densidades de partícula periódicas. Entre estas interesan aquellas que tienen la simetría del problema y que describen estados cuya energía satisface la desigualdad

$$E_p^{par} \leq E_{HF}^{nom}$$

con lo que se lograría describir sistemas de partículas con interacción atractiva, con la posibilidad de que se pueden encontrar energías de HF, tales que

$$E_{HF}^{par} \leq E_p^{par} \leq E_{HF}^{nom} \quad (II.10)$$

de acuerdo con el principio variacional, E_p^{per} y por consiguiente E_{HF}^{per} , siguen siendo cotas superiores a la energía exacta del estado base del sistema.

Como la generalidad de sistemas y en particular el que nos ocupará después en este trabajo, además se caracterizan por la presencia de un potencial repulsivo de alcance finito, se han desarrollado posteriormente extensiones de la idea de Overhauser, con la intención de encontrar estados más estables cuando se consideran interacciones un poco más realistas, Henley y Reijgrok¹⁰⁾ encontraron estas soluciones cuando el alcance de las fuerzas es pequeño comparado con la distancia entre partículas, o cuando la transformada de Fourier varía muy lentamente.

Sin embargo, las interacciones fuertes nos interesan aquí por las implicaciones físicas a que dan lugar, un modelo simple se tiene cuando se consideran esferas duras para representar las repulsiones fuertes.

4) Interacción de esfera dura.

El tratamiento cuántico de sistemas para los que se suponen como interacciones equivalentes a las de esfera dura, no es nuevo y en muchos casos¹¹⁾ se han obtenido expresiones y conclusiones útiles para la descripción de sistemas reales, en particular nos interesa en el problema de los cristales

cuánticos en los que la interacción es predominantemente repulsiva, en especial en los cristales de Helio que tienen un comportamiento esencialmente de esferas duras, con fuerzas atractivas débiles.

Por otra parte Alder y col.¹²⁾ mediante experimentos simulados realizados con computadoras, han logrado reproducir estados de cristalización de un sistema finito de partículas clásicas a densidades menores a las de empaquetamiento, con la única condición de que la interacción entre partículas sea de esfera dura. Estos resultados se han obtenido también a partir de consideraciones teóricas^{13),14)}.

De este modo, tanto la posibilidad de que se puedan encontrar funciones de prueba (no triviales), de densidad periódica, con las que se describen estados de energía más bajos que los que describen las ondas planas, como el hecho de que la estructura periódica se debe en parte al carácter fuertemente repulsivo de las partículas, sugieren que, en principio; se pueden describir sistemas de partículas cuánticas periódicamente localizadas cuyas interacciones son fuertemente repulsivas a corto alcance y debilmente atractivas a largo alcance. Este aspecto es característico en el núcleo, y en la mayoría de sustancias clásicas y cuánticas.

5) Cristales Cuánticos.

Para la descripción de algunos aspectos centrales del comportamiento físico de un conjunto de partículas que forman un cristal cuántico, se requiere: a) hacer uso de funciones de onda tales que la diagonal de la matriz densidad sea periódica, y b) que se consideren interacciones repulsivas fuertes. De tal forma que los estados así descritos, sean más estables que los del fluido.

La primera exigencia está en relación a la necesidad de que el movimiento de estas partículas se describa en la vecindad de sus puntos de red, y la segunda se debe al principio de exclusión que comienza a operar cuando los átomos en sus largas excursiones se acercan tanto uno al otro, que sus capas electrónicas llegan a traslaparse.

Para esto, en los distintos tratamientos teóricos de estos sistemas, las diversas formas analíticas propuestas para la función de prueba, dan lugar a que la densidad de partículas sea periódica. Por otro parte, los términos de interacción que se han utilizado, toman en cuenta, repulsiones fuertes de corto alcance e interacciones atractivas de largo alcance. Estas últimas se deben fundamentalmente al momento dipolar inducido en la interacción entre átomos. La forma funcional de este término es del tipo

$$V(r_{ij}) \propto -\frac{1}{r_{ij}^6} \quad (\text{II.11})$$

El potencial de interacción puede en principio deducirse de la teoría pero existen muchas expresiones semiempíricas comunmente usadas. El ejemplo más conocido es el potencial de Lennard-Jones

$$\psi(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^n} - \frac{B}{r_{ij}^m} \quad (\text{II.12})$$

donde m usualmente se toma igual a 6 por las fuerzas de van der Waals y n se toma igual a 12, la elección de este valor, no se realiza sobre bases físicas fundamentales, mas bien por conveniencia matemática. Teniendo en cuenta estas características físicas, se han obtenido resultados satisfactorios, especialmente para cristales de átomos pesados. Para cristales de átomos ligeros ha sido necesario introducir correcciones ya sea al término de interacción o a la función de prueba. La intención aquí es considerar un modelo variacional simple que tome en cuenta los aspectos físicos anotados para estudiar, fundamentalmente, los cristales de Helio que por su comportamiento, son los más representativos y conspicuos de los cristales cuánticos.

6) Cristales de Helio.

Los cristales de los isotopos de He se caracterizan esencialmente porque su energía cinética del punto cero es comparable a su energía potencial y porque la desviación promedio de su posición de equilibrio no es pequeña compa-

rada con la distancia al vecino más próximo, aproximadamente 30-40% de ésta, parece que la causa de este comportamiento radica en la pequeñez de su masa y en la debilidad de las interacciones atractivas¹⁵⁾. Estas propiedades de los cristales de Helio hacen que la teoría clásica de la dinámica de redes¹⁶⁾, no pueda usarse para tratar estos sistemas. Debido especialmente a sus movimientos relativamente grandes en el punto cero se ha designado a estos sistemas con el nombre de cristales cuánticos¹⁷⁾.

En los últimos 15 años, el estudio teórico y experimental de los cristales de Helio ha recibido considerable atención, se han desarrollado tratamientos que hacen uso de aproximaciones variacionales para el cálculo de la energía del estado base de este sistema.

En muchos de los casos se han introducido funciones de prueba escritas como productos de funciones de onda de partícula simple, localizadas alrededor de puntos de red, sin traslape, y dependientes de algun parámetro variacional, por ejemplo, las funciones tipo Wannier, Heitler-London, etc. Sin embargo, como la integral de intercambio calculada con estas funciones es cero y en consecuencia se elimina la consideración de los efectos de correlación de corto alcance, se han añadido a estas funciones, otras que dependen de las coordenadas de dos o mas partículas; por ejemplo, las funciones tipo Jastrow. En otros casos las correcciones se introducen en el

potencial de interacción, estas correcciones se las han hecho especialmente con el propósito de ajustar a los resultados experimentales.

Bernardes y Primakoff¹⁸⁾, fueron los primeros en introducir los efectos de correlación, en el análisis de las propiedades de los cristales de Helio. Modificaron el potencial de Lennard-Jones para distancias interatómicas pequeñas, de tal forma que se elimine la singularidad en el origen. Estos ajustes hacen que las funciones que usan, traslapan, dando lugar a sobreestimaciones en el cálculo de la energía de intercambio¹⁹⁾.

Entre los trabajos sobre cristales cuánticos en que se realiza un cálculo variacional utilizando funciones de prueba que son producto de funciones de una sola partícula, se destacan los de Bernardes^{20,21)} y el de Nosanow y Shaw²²⁾, en ambos casos los resultados obtenidos para los cristales de los gases nobles mas pesados que el Helio, son muy próximos a los experimentales, pero para el caso del Helio la expansión que resulta en el cálculo de la energía la tienen que truncar. N-S, encuentran los valores + 34 y + 14 cal/mol para el He^3 y el He^4 respectivamente, mientras que Bernardes²¹⁾ dice obtener para densidades un poco más bajas a la experimental, valores negativos de la energía, sin embargo, como también señalan Nosanow y Shaw, si sus cálculos estarían bien hechos,

debería obtener resultados mucho mas altos que los antes citados, e incluso que los que se obtienen en el presente trabajo, en el que se usa como función de prueba, funciones del tipo que considera Bernardes.

En varios trabajos posteriores, Nosanow y colaboradores^{23,24,25)}, se dedican a estudiar las propiedades del estado base de los cristales cuánticos de los isótopos de Helio, por medio de cálculos variacionales con funciones de onda tipo Jastrow

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|) \prod_{1 \leq j < k \leq N} f(r_{jk}) \quad (\text{II.13})$$

utilizando la técnica de expansión de cúmulos de la energía del estado base, lo que desgraciadamente obliga a truncar el cálculo en forma tal que se pierde el mérito variacional propio del mismo.

por otra parte, Werthamer y ortos^{26,27)}, han tratado la dinámica de las redes cristalinas del Helio bcc, en la aproximación de Hartree dependiente del tiempo, obteniendo resultados para la energía mediante cálculos casi-variacionales, utilizan también funciones de prueba con correlación.

CAPITULO III

UN MODELO VARIACIONAL SIMPLE

Siguiendo la línea del cálculo variacional y en conexión con lo señalado en los capítulos precedentes, haremos uso aquí de un modelo simple, y por tanto parcial, que nos permita, en términos de la energía, hacer consideraciones relativas a la configuración más estable de los cristales cuánticos de Helio.

Se sabe que para sistemas que no interactúan, las ondas planas son soluciones del estado base y además soluciones de H.F., pero cuando se tienen interacciones, existe la posibilidad de recurrir a funciones variacionales que describen estados de energía más baja que las ondas planas. En este sentido, nos interesa: a) definir la función de prueba variacional, b) considerar como Hamiltoniano del problema, uno que incluya los términos de interacción "exactos", c) calcular los valores esperados de la energía, compararlos con los que se obtienen con ondas planas y con los resultados experimentales.

1) Función de Prueba.

Un modelo simple, se puede conseguir si se construye una función de onda para el estado base del sistema, que es un determinante (permanente) de Slater, de funciones de partícula

simple, periódicamente localizadas, sin traslape, esféricamente simétricas, que describen a fermiones (bosones) ordenados según arreglos configuracionales y restringidos a moverse en el interior de una esfera de diámetro d .

La función de partícula independiente que se considera, es la que corresponde al estado base de una partícula moviéndose en un pozo de potencial, de paredes infinitas y esféricamente simétrico

$$U(r) = \begin{cases} 0 & r \leq d/2 \\ \infty & r > d/2 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Sus autofunciones resultan de la condición de continuidad impuesta a la solución

$$j_{d/2}(k d/2) = 0 \quad (\text{III.2})$$

La autofunción del estado base, resulta cuando $k = \frac{2\pi}{d}$, entonces

$$\varphi_0(r) = A \frac{\text{Sen} \frac{2\pi}{d} r}{\frac{2\pi}{d} r} \quad (\text{III.3})$$

La distancia r , medida desde el centro de la esfera, se la puede expresar en términos de las coordenadas de los puntos de red R_α , en que se sitúan los centros de las esferas, y la coordenada que determina la posición de la partícula i correspondiente, se tiene entonces $r = |r_i - R_\alpha|$, introducimos esto en la función (III.3) y asociamos una de estas a cada par-

tícula del sistema, normalizamos esta función con la condición de que se anule fuera de la esfera y tenemos

$$\varphi_{\alpha_i}(r_j) = \delta_{ij} \varphi_{R_i}(r_i) = \delta_{ij} \left(\frac{4\pi}{d^3} \right)^{1/2} \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{d}\right) |r_i - R_i|}{\left(\frac{2\pi}{d}\right) |r_i - R_i|} \theta\left(\frac{d}{2} - |r_i - R_i|\right),$$

$$\theta(x) \equiv \frac{1}{2} (1 + \operatorname{sgn} x). \quad (\text{III.4})$$

Estas funciones, evidentemente no se traslapan y están localizadas en los N puntos de Red. Tomamos ésta como función de partícula independiente, y construimos con ella, la función de prueba

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \det(p_{\alpha\beta}) \left| \varphi_{\alpha_i}(r_j) \right|, \quad (\text{III.5})$$

que suponemos describe al sistema de partículas, ordenadas en una estructura de configuración, cuyos puntos de red están separados por la distancia

$$R_{ij} = |R_i - R_j| > d. \quad (\text{III.6})$$

Para comodidad en el cálculo, conviene fijar un valor definido para R_k , en particular se escogerá $R_k = 0$

2) Densidad de partícula y densidad del sistema.

La matriz de densidad para funciones como (III.5), se obtienen con la relación²⁸⁾

$$\gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_i}^*(\mathbf{r}_i) \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_j) \quad (\text{III.7})$$

y la densidad de partícula esta definida por

$$\rho(\mathbf{r}_i) = \gamma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) \quad (\text{III.8})$$

$$\rho(\mathbf{r}_i) = N \frac{4\pi}{d^3} \frac{\text{sen}^2\left(\frac{2\pi}{d}\right)|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|}{\left(\frac{2\pi}{d}\right)|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|} \theta\left(\frac{d}{2} - |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i|\right), \quad (\text{III.9})$$

que evidentemente es periódica, con máximos en los puntos de red y nula fuera de las esferas.

Para la densidad del sistema, utilizaremos la relación

$$\rho = \frac{N}{\Omega} = \frac{K}{(a+d)^3} \quad (\text{III.10})$$

aquí $(a+d)$ es la distancia más próxima entre dos puntos de red de la configuración dada y, K es la razón entre el porcentaje de volumen ocupado por esferas imaginarias de diámetro $(a+d)$, y el porcentaje de volumen ocupado en una red simple cúbica (Tabla I).

3) Potencial puramente repulsivo de altura finita.

Cuando el potencial es del tipo

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(r_{ij}) &= \mathcal{V}_0 \theta(a_0 - r_{ij}), \\ \theta(x) &\equiv \frac{1}{2} (1 + \operatorname{sgn} x) \quad ; \quad \mathcal{V}_0, a_0 > 0, \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

aquí r_{ij} se mide desde la posición de la partícula j que produce la barrera, la función (III.4) es solución de Hartree-Fock. La demostración es inmediata puesto que

$$\begin{aligned} \langle \varphi_\beta | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 | \varphi_\alpha \rangle &= \int \varphi_\beta^*(r_i) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \varphi_\alpha(r_i) d r_i \\ &= \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m d^2} \langle \varphi_\beta | \varphi_\alpha \rangle \\ &= \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m d^2} \delta_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Y si se impone la condición de que la distancia entre los centros de las esferas más próximas cumple la restricción

$$a \geq a_0,$$

lo que significa que las partículas solo se mueven en la región espacial en que el potencial producido por sus vecinas es nulo, entonces, para el valor esperado del potencial (III.11), se tiene

$$\langle \varphi_\beta \varphi_\lambda | \mathcal{V}(r_{ij}) | \varphi_\alpha \varphi_\lambda - \varphi_\lambda \varphi_\alpha \rangle = 0. \quad (\text{III.13})$$

además, puesto que las funciones no traslapan y están normalizadas, es obvio que

$$\epsilon_\alpha \langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle = \epsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{III.14})$$

con lo que se satisface la relación (II.2).

Se ha demostrado²⁹⁾ que la energía calculada con esta función de prueba y haciendo uso de una interacción repulsiva del tipo (III.11), con altura lo suficientemente grande, es menor que la que se obtiene con ondas planas en un rango amplio de densidades del sistema, estableciéndose así la posibilidad de que a densidades menores a las de empaquetamiento sea posible encontrar sistemas con estructura periódica. El análisis se reduce a investigar las condiciones bajo las cuales

$$E_{HF}^{\text{ret}} \leq E_{HF}^{\text{hom}}. \quad (\text{III.15})$$

En el siguiente capítulo se calculan valores de la energía para potenciales realistas.

CAPITULO IV

VALOR ESPERADO DE LA ENERGIA

1) Introducción.

Tenemos un sistema de N átomos de He^3 y He^4 distribuidos periódicamente en el espacio, cuyo Hamiltoniano es de la forma

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \right) \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \psi(r_{ij}) \quad (IV.1)$$

El término de interacción $\psi(r_{ij})$, tiene formas analíticas complejas, deducidas fenomenológicamente de la interacción de átomos de Helio.

Para determinar el valor esperado de la energía del estado base de este Hamiltoniano, cuya solución exacta de la ecuación de Schrödinger se desconoce, recurrimos a una aproximación variacional, que como se señaló antes, provee una cota superior al valor exacto de la energía.

Como función de prueba para el cálculo variacional de los sistemas cristalinos de átomos de Helio, utilizaremos el determinante (permanente) definido por (III.5), que es una solución variacional legítima de densidad periódica, escrita en términos de funciones de una sola partícula, periódicamente localizadas, que no traslapan, y que describen cada una el movimiento de una sola partícula confinada al interior de una esfera de

diámetro d .

Además consideraremos que estas partículas se encuentran sujetas a la acción de potenciales de interacción provenientes de las fuerzas de pares de partículas, que incluyen términos atractivos y repulsivos. De las diversas formas propuestas para la interacción entre dos átomos de Helio separados por una distancia r_{ij} . Consideraremos:

a) El potencial de Yntema y Schneider³⁰⁾ *

$$U(r_{ij}) = \epsilon \left(\gamma e^{-\delta r_{ij}} + \frac{\alpha}{r_{ij}^6} + \frac{\beta}{r_{ij}^8} \right), \quad (\text{IV.2})$$

que se obtiene ajustando a los valores experimentales del segundo coeficiente del desarrollo del virial, y

b) El potencial de De Boer y Michéls³¹⁾ *

$$U(r_{ij}) = \epsilon' \left(\frac{\alpha'}{r_{ij}^{12}} - \frac{\beta'}{r_{ij}^6} \right), \quad (\text{IV.3})$$

ajustado también con los valores medidos para los coeficientes del virial.

Ambos potenciales (fig. 2), son muy similares en la región atractiva, pero en la parte repulsiva el potencial de Yntema-Schneider crece menos rápidamente. Debido a esta diferencia los valores de la energía calculados con este potencial son considerablemente más bajos.

En las secciones siguientes se establecen las relaciones que resultan para la energía de los sistemas de He^3 y He^4 ,

* El valor de los parámetros en el Apéndice 2.

los resultados numéricos se obtienen, en el Capítulo siguiente, siguiendo un procedimiento variacional y se comparan con los resultados experimentales.

Interesa comparar también, los resultados así obtenidos para la energía, con los que se encuentran haciendo uso de una función de prueba Ψ_{hom} , que es un determinante (permanente) de ondas planas que describen a partículas simples.

2) Valor esperado de la energía con funciones periódicas.

Como función de onda de partícula simple, se ha definido la función (veáse sección III.3)

$$\varphi_{R_i}(\mathbf{r}_j) \equiv \delta_{i\alpha} \varphi_{R_\alpha}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{IV.4})$$

$$\varphi_{R_\alpha}(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{4\pi}{d^3}\right)^{1/2} \frac{\sin\left(\frac{2\pi}{d}|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|\right)}{\left(\frac{2\pi}{d}|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|\right)} \Theta\left(\frac{d}{2} - |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|\right), \quad (\text{IV.5})$$

que está normalizada y es esféricamente simétrica con respecto a los puntos de red $\mathbf{R}_\alpha, \left(\sum_\alpha n_\alpha = N, n_\alpha = 0, 1\right)$. Al determinante (permanente) de estas funciones se denotará por Ψ_{per} .

El valor esperado de la energía calculada con esta función de prueba, será

$$E_{\text{per}} \equiv \langle H \rangle_{\text{per}} = \langle \Psi_{\text{per}} | H | \Psi_{\text{per}} \rangle. \quad (\text{IV.6})$$

Si se define

$$T \equiv \left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 \quad (\text{IV.7})$$

Y

$$\mathcal{U} \equiv \sum_{i < j} \mathcal{U}(r_{ij}). \quad (\text{IV.8})$$

La energía por partícula

$$\epsilon_{\text{per}} \equiv N^{-1} \langle H \rangle_{\text{per}}, \quad (\text{IV.9})$$

se puede escribir como la suma

$$\epsilon_{\text{per}} \equiv N^{-1} \langle T \rangle_{\text{per}} + N^{-1} \langle \mathcal{U} \rangle_{\text{per}}. \quad (\text{IV.10})$$

A continuación se obtienen expresiones para los dos términos de esta suma.

a) El valor esperado de la energía cinética por partícula viene

a ser

$$N^{-1} \langle T \rangle_{\text{per}} \equiv N^{-1} \langle \Psi_{\text{per}} | \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Psi_{\text{per}} \rangle \quad (\text{IV.11})$$

o equivalentemente, si se expresa en segunda cuantización³²⁾,

se tiene

$$N^{-1} \langle T \rangle_{\text{per}} \equiv N^{-1} \sum_{R_\alpha} \langle R_\alpha | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | R_\alpha \rangle n_{R_\alpha} \quad (\text{IV.12})$$

$$\left(\sum_{R_\alpha} n_{R_\alpha} = N \right)$$

se pasa así, de la suma sobre partículas, a la suma sobre los puntos de red en que se sitúan los centros de las esferas, localizados por R_α . Por construcción del modelo, el número de ocupación n_{R_α} toma los valores 0 o 1, tanto para el sistema de átomos de He^3 como para el de He^4 . El uso de esta representación provee más comodidad y claridad en el cálculo de la energía de sistemas de partículas localizadas, especialmente en el de la energía potencial. Para encontrar la energía cinética de (IV.12), se requiere evaluar la integral

$$\langle R_\alpha | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | R_\alpha \rangle \equiv \int \psi_{R_\alpha}^*(r_1) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_{R_\alpha}(r_1) dr_1. \quad (IV.13)$$

Si se tiene en cuenta que la parte radial del operador Laplaciano en coordenadas esféricas es de la forma

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (IV.14)$$

se obtiene fácilmente que

$$\langle R_\alpha | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | R_\alpha \rangle = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m d^2}, \quad (IV.15)$$

y por tanto

$$N^{-1} \langle T \rangle_{\text{pur}} = N^{-1} \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m d^2} \sum_{R_\alpha} n_{R_\alpha} \quad (IV.16)$$

$$N^{-1} \langle T \rangle_{\text{pur}} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m d^2} \quad (IV.17)$$

esta expresión es válida para el sistema de átomos de H_e^3 y para el de átomos de H_e^4 , en ambos casos se sustituye por su masa correspondiente. Así la energía cinética queda expresada en términos del parámetro d .

Por otra parte, el valor esperado de la energía potencial por partícula, se obtiene a partir de

$$N^{-1} \langle \sigma \rangle_{\text{par}} \equiv N^{-1} \langle \Psi_{\text{par}} | \sum_{i < j} \sigma(r_{ij}) | \Psi_{\text{par}} \rangle \quad (\text{IV.18})$$

que similarmente, se puede escribir en la representación de número de ocupación, en la forma

$$N^{-1} \langle \sigma \rangle_{\text{par}} \equiv \frac{N^{-1}}{2} \sum_{R_\alpha, R_\beta} \langle R_\alpha R_\beta | \sigma(r_{12}) | R_\alpha R_\beta \mp R_\beta R_\alpha \rangle n_\mp$$

$$n_- \equiv n_{R_\alpha} n_{R_\beta} \quad (\text{fermiones})$$

$$n_+ \equiv n_{R_\alpha} (n_{R_\beta} - \delta_{R_\alpha R_\beta}) + \frac{1}{2} \delta_{R_\alpha R_\beta} n_{R_\alpha} (n_{R_\beta} - 1) \quad (\text{bosones}) \quad (\text{IV.19})$$

La anterior relación se reduce considerablemente si se recuerda que a) en cada esfera se tiene una sola partícula, lo que significa que $\delta_{R_\alpha R_\beta} = 0$, y b) las funciones de partícula simple no se traslapan y en consecuencia el término de intercambio

$$\langle R_\alpha R_\beta | \sigma(r_{12}) | R_\beta R_\alpha \rangle = 0 \quad (\text{IV.20})$$

Y la expresión (IV.19), queda reducida a

$$N^{-1} \langle \mathcal{U} \rangle_{\text{per}} = \frac{N^{-1}}{2} \sum_{R_\alpha, R_\beta} \langle R_\alpha R_\beta | \mathcal{U}(r_{12}) | R_\alpha R_\beta \rangle n_{R_\alpha} n_{R_\beta}, \quad (\text{IV.21})$$

la misma otra vez, para ambos sistemas de átomos. Puesto que todos los elementos de matriz que corresponden a puntos de red diferentes cuyas distancias relativas son las mismas, son iguales, entonces, se puede fijar un valor definido para el vector de localización de uno de estos puntos de red, en particular se fijará R_α , que localiza el centro de la esfera en que se mueve la partícula de coordenada r_1 y como la elección de esta partícula es indistinguible, la ecuación (IV.21) claramente se reduce a la siguiente relación.

$$N^{-1} \langle \mathcal{U} \rangle_{\text{per}} = \frac{1}{2} \sum_{R_\beta} \langle RR_\beta | \mathcal{U}(r_{12}) | RR_\beta \rangle n_{R_\beta} \quad (\text{IV.22})$$

Es necesario evaluar los elementos de matriz

$$\langle RR_\beta | \mathcal{U}(r_{12}) | RR_\beta \rangle = \iint \psi_R^*(r_1) \psi_{R_\beta}(r_2) \mathcal{U}(r_{12}) \psi_R(r_1) \psi_{R_\beta}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{IV.23})$$

Para resolver esta integral, se utiliza el método desarrollado por Bernardes³³⁾ para el cálculo de los elementos de matriz de la energía potencial entre funciones de onda que no traslapan y son esféricamente simétricas en su argumento. Resulta así que

$$\langle RR_\beta | \mathcal{U}(r_{12}) | RR_\beta \rangle = \frac{1}{R_\beta} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{m'=0}^{\infty} \frac{\lambda^{(2m)}(d/2) \lambda^{(2m')}(d/2)}{(2m+1)! (2m'+1)!} \omega^{[2(m+m')]}(R_\beta), \quad (\text{IV.24})$$

con

$$R_\beta \equiv |R - R_\beta| \quad (\text{IV.25})$$

$$w^{[2(m+m')]}(R_\beta) \equiv \left[\frac{d^{2(m+m')}}{d\tau^{2(m+m')}} w(\tau) \right]_{\tau=R_\beta} \quad (\text{IV.26})$$

$$w(\tau) \equiv \tau \mathcal{U}(\tau) \quad ; \quad \tau \equiv r_{12} \quad (\text{IV.27})$$

y

$$\lambda^{(2m)}(d/2) = \int r_k^{2m} \psi_{R_\lambda}^*(r_k) \psi_{R_\lambda}(r_k) dr_k \quad (\text{IV.28})$$

En el capítulo siguiente se trata sobre la evaluación de estos elementos de matriz para los potenciales (IV.2) y (IV.3).

Al conjunto de puntos de red que están a la misma distancia R_ν del punto definido, se le llama una clase $\mathcal{C}(R_\nu)$.

Los elementos de esta clase $c_\nu(\beta)$ tienen la propiedad de transformarse uno en otro bajo transformaciones de simetría rotacional que dejan invariantes a los cristales respectivos. Haciendo uso de esta propiedad la suma sobre el conjunto de puntos de red de la ec. (IV.22), se puede escindir de la siguiente

manera

$$\sum_{R_\beta} \longrightarrow \sum_{\mathcal{C}(R_\nu)} \sum_{c_\nu(\beta)} \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (\text{IV.30})$$

se necesita además definir

$$n_{R_\beta} \equiv n_{R_\nu} \quad (\text{IV.31})$$

con lo que la suma

$$\sum_{R_\beta} f(R_\beta) n_{R_\beta} \rightarrow \sum_{\mathcal{C}(R_\nu)} f(R_\nu) \sum_{C_\nu(\theta)} n_{R_\nu} \quad (\text{IV.32})$$

se transforma en suma sobre todos los elementos de una clase y después suma sobre todas las clases.

Se define

$$\sum_{C_\nu(\theta)} n_{R_\nu} \equiv C_\nu \quad \sum_{\mathcal{C}(R_\nu)} \equiv \sum_{\nu=1} \quad (\text{IV.33})$$

C_ν es el número de elementos de la clase $\mathcal{C}(R_\nu)$. Sobre la determinación de estos números para las distintas clases y tipos de red vease el Apéndice 1.

Finalmente para la energía potencial por partícula se tiene la expresión aprimada (pero suficientemente exacta)

$$N^{-1} \langle U \rangle_{\text{per}} = \frac{1}{2} \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \frac{C_\nu}{R_\nu} \sum_{m=0}^{\mathcal{M}} \sum_{m'=0}^{\mathcal{M}'} \frac{\lambda^{(2m)}(d/2) \lambda^{(2m')}(d/2)}{(2m+1)!(2m'+1)!} w^{[2(m+m')]} (R_\nu), (\text{IV.34})$$

con \mathcal{N} , \mathcal{M} y \mathcal{M}' por determinarse a posteriori en base a criterios de convergencia.

3) Valor esperado de la energía con ondas planas.

En este caso las funciones de partícula simple están definidas por

$$\phi_{k_i}(r_j) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i k_i \cdot r_j} \quad (\text{IV.35})$$

A la función de prueba del estado base construido como determi-

nante (permanente) de estas funciones, se le denotará por Ψ_{hom} . Siendo las ondas planas soluciones triviales a la ecuación de Hartree-Fock, el valor esperado de la energía

$$E_{hom} \equiv \langle H \rangle_{hom} = \langle \Psi_{hom} | H | \Psi_{hom} \rangle, \quad (IV.36)$$

es el más bajo calculado con la función Ψ_{hom} , la densidad de partícula para esta función está dada por

$$\rho(r_i) = \gamma(r_i, r_i) = \sum_{k_i} |\phi_{k_i}(r_i)|^2 \quad (IV.37)$$

y es igual a la densidad del sistema.

Para los átomos de He^4 la densidad es

$$\rho(r_i) = \sum_{k_i < k_F} |\phi_{k_i}(r_i)|^2 = \frac{N}{\Omega} = \frac{k_F^3}{6\pi^2} \quad (IV.38)$$

y como los átomos de He^4 son bosones, el estado más bajo descrito por estas funciones es aquel en el cual todas las partículas tienen $k = 0$, entonces

$$\phi_0(r_i) = \Omega^{-1/2} \quad (IV.39)$$

y

$$\rho = \frac{N}{\Omega} ;$$

en ambos casos la densidad es espacialmente homogénea. Se obtiene a continuación la energía por partícula para el sistema de átomos de He^4

$$\epsilon_{hom} \equiv N^{-1} \langle \Psi_{hom} | H | \Psi_{hom} \rangle \quad (IV.40)$$

y otra vez se puede escribir

$$E_{\text{hom}} = N^{-1} \langle T \rangle_{\text{hom}} + N^{-1} \langle U \rangle_{\text{hom}} \quad (\text{IV.41})$$

a) La energía cinética por partícula es

$$N^{-1} \langle T \rangle_{\text{hom}} = N^{-1} \langle \Psi_{\text{hom}} | \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Psi_{\text{hom}} \rangle \quad (\text{IV.42})$$

y en la representación de número de ocupación

$$\begin{aligned} N^{-1} \langle T \rangle_{\text{hom}} &= N^{-1} \sum_{k_i} \langle \phi_{k_i} | \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \phi_{k_i} \rangle n_{k_i} \\ &= N^{-1} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k_i} k_i^2 n_{k_i} . \end{aligned} \quad (\text{IV.43})$$

Claramente para los átomos de He^4

$$N^{-1} \langle T \rangle_{\text{hom}} = 0 . \quad (\text{IV.45})$$

b) Por otra parte la energía potencial por partícula

$$N^{-1} \langle U \rangle_{\text{hom}} \equiv N^{-1} \langle \Psi_{\text{hom}} | \sum_{i < j} U(r_{ij}) | \Psi_{\text{hom}} \rangle \quad (\text{IV.46})$$

$$N^{-1} \langle U \rangle_{\text{hom}} = \frac{1}{2} N^{-1} \sum_{k_1, k_2} \langle \phi_{k_1} \phi_{k_2} | U(r_{12}) | \phi_{k_1} \phi_{k_2} \mp \phi_{k_2} \phi_{k_1} \rangle n_{\pm}$$

$$n_{-} \equiv n_{k_1} n_{k_2} \quad \text{fermiones}$$

$$n_{+} \equiv n_{k_1} (n_{k_2} - \delta_{k_1, k_2}) + \frac{1}{2} \delta_{k_1, k_2} n_{k_1} (n_{k_2} - 1) \quad \text{bosones} \quad (\text{IV.47})$$

para el He^4 , $k_1 = k_2 = 0$, y la ecuación (IV.47) se

reduce a

$$N^{-1} \langle U \rangle_{\text{hom}} = \frac{1}{2} \frac{N-1}{\Omega} \int U(r) d\mathbf{r} \quad (\text{IV.48})$$

$$r \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$$

o más simplemente, si $N \gg 1$ y en el límite termo
dinámico

$$N^{-1} \langle \psi \rangle_{\text{hom}} \cong \frac{1}{2} \int \psi(0)$$

$$\psi(q) \equiv \int e^{i q \cdot r} \psi(r) dr ; \quad (\text{IV.49})$$

veremos en el siguiente capítulo resultados numéricos y com-
pararemos los valores obtenidos para ϵ_{par} y ϵ_{hom} .

CAPITULO V

CALCULO VARIACIONAL DE LA ENERGIA

En el capítulo anterior se han deducido expresiones generales para los valores esperados de la energía, evaluadas tanto con las funciones periódicas como con las ondas planas. Para obtener los valores numéricos de la energía ϵ_{per} de sistemas cristalinos de átomos de He^3 y sistemas de átomos de He^4 a distintas densidades y en diferentes estructuras cristalinas, se sigue un procedimiento variacional que permite encontrar valores óptimos del parámetro d para los que la energía es más baja.

1) Energía cinética, (función periódica).

La expresión

$$N^{-1} \langle T \rangle_{\text{per}} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m d^2} \quad (\text{V.1})$$

encontrada para la energía cinética, depende del inverso del cuadrado del parámetro d , esto significa que no se puede localizar completamente a la partícula sin riesgo de que la energía cinética tome valores muy grandes. En la Tabla 2 se tienen resultados de esta energía para los dos isótopos del Helio y para distintos valores del parámetro d . Es claro que por la diferencia de masa, la energía cinética para el He^3 es mayor que

para el He^4 , la elección de uno de los resultados de la energía cinética se hace de tal forma que la suma con la energía potencial correspondiente al mismo valor del parámetro, sea el mínimo. La elección varía según las densidades (fig. 2).

2) Energía potencial, (función periódica).

Utilizando como potenciales de interacción; el potencial de Yntema-Schneider y el de De Boer-Michels, las expresiones que resultan para la energía potencial son las siguientes:

a) Potencial de Yntema-Schneider.

$$N^{-1} \langle U \rangle_{\text{per}} = \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \frac{c_{\nu}}{R_{\nu}} \sum_{m=0}^{\mathcal{M}} \sum_{m'=0}^{\mathcal{M}'} \left[\frac{\lambda^{(2m)}(d/2) \lambda^{(2m')}(d/2)}{(2m+1)! (2m'+1)!} \right] w_{y-s}^{[2(m+m')]}(R_{\nu}) \quad (\text{V.2})$$

$$\text{con } w_{y-s}^{[2(m+m')]}(R_{\nu}) = \epsilon \left\{ \gamma e^{-\delta R_{\nu}} \left[\delta^{2(m+m')-1} (2(m+m') - \delta R_{\nu}) \right] + \right. \quad (\text{V.3})$$

$$\left. + \frac{(4 + 2(m+m'))! \alpha}{4! R_{\nu}^{5+2(m+m')}} + \frac{(6 + 2(m+m'))! \beta}{6! R_{\nu}^{7+2(m+m')}} \right\},$$

$$\text{y } \lambda^{(2m)}(d/2) = \left(\frac{d}{2}\right)^{2m} \frac{1}{2m+1} \left[1 + \sum_{k=0}^{m-1} \frac{(-1)^{k+1} (2m+1)!}{(2\pi)^{2k+2} (2m-2k-1)!} \right]. \quad (\text{V.4})$$

b) Potencial de De Boer-Michels.

$$N^{-1} \langle U \rangle_{\text{per}} = \sum_{\nu=1}^{\mathcal{N}} \frac{c_{\nu}}{R_{\nu}} \sum_{m=0}^{\mathcal{M}} \sum_{m'=0}^{\mathcal{M}'} \frac{\lambda^{(2m)}(d/2) \lambda^{(2m')}(d/2)}{(2m+1)! (2m'+1)!} w_{B-M}^{[2(m+m')]}(R_{\nu}), \quad (\text{V.5})$$

con

$$w_{B-M}^{[2(m+m')]}(R_{\nu}) = \epsilon \left[\frac{(10 + 2(m+m'))! \alpha'}{10! R_{\nu}^{11+2(m+m')}} + \frac{(4 + 2(m+m'))! \beta'}{4! R_{\nu}^{5+2(m+m')}} \right] \quad (\text{V.6})$$

Para la evaluación de las series (V.2) y (V.5) se tuvo que recurrir al uso de computadora; las sumas sobre m y m' , resultan suficientemente convergentes cuando $M = M' > 5$ (Tabla 3), para mayor exactitud se han realizado las sumas hasta $M = M' = 7$. Para efectuar la suma sobre vecinos, se sigue el procedimiento indicado en el capítulo anterior; suma sobre los elementos de una clase y después, suma sobre las clases. El número de elementos c_v de la clase $\mathcal{C}(R_v)$, se puede determinar a partir de un análisis simple del valor que toman las coordenadas (Apendice 1) del vector R_v , que define la clase (Tabla 4), las reglas que resultan son distintas para las diferentes estructuras. La suma sobre las clases es lentamente convergente, hay necesidad de tomar un número grande de ellas; convergencias a la cuarta cifra decimal se obtienen tomando $N = 42$ en la estructura *bcc* y $N = 34$ para *fcc* y *hcp* esto significa tomar en cuenta 1466, 1288 y 1230 partículas respectivamente. La variación de la densidad se hace tomando distintos valores para la distancia R_1 entre primeros vecinos (Tabla 5).

La variación del parámetro d se realiza manteniendo fija la densidad. Se calculan así, varios valores de la energía potencial para una misma densidad, teniendo cuidado de que se preserve la desigualdad (III.6). Después se cambia la densidad y se calculan otra vez los resultados. Este procedi-

miento variacional se ha realizado para las dos series considerando estructuras de configuración bcc , fcc y hcp .

Los resultados que se obtienen para el potencial de De Boer y Michels se presentan en las Tablas 6,7 y 8 respectivamente y por sus magnitudes, los dejaremos de considerar. Por otra parte

los valores que resultan para la serie correspondiente al potencial de Yntema-Schneider (Tablas 9,10,11) no sólo son más bajos, sino que incluso, para algunos valores del parámetro d , son negativos (figs. 4,5), y presentan un mínimo. Sin embargo la energía más baja no corresponde precisamente a estos mínimos de la energía potencial. Para determinar los valores más bajos de la energía, es necesario sumar la energía cinética y la energía potencial correspondiente al mismo valor del parámetro (Tabla 12), se grafican estos resultados (Fig. 6,7,8) y los valores más bajos de la energía corresponden a los puntos mínimos de estas curvas. De esta forma se encuentran finalmente los valores de la energía para distintas densidades (Tabla 13). Se puede observar que el diámetro óptimo* de la esfera, en cuyo interior suponemos se mueve la partícula, va creciendo al bajar la densidad y además es mayor para el He^3 que para el He^4 . En la Tabla 14 se resúmen los valores de la energía correspondiente a las densidades experimentales³⁴⁾ y los valores encontrados

* Diámetro para el cual la energía es más baja.

para la energía en las estructuras fcc y hcp , son menores que los correspondientes a la estructura bcc (fig.9) clásicamente, esto se explica por la presencia de mayor cantidad de vecinos en las clases más próximas. Siendo la energía en fcc ligeramente menor que en hcp (aproximadamente 0.2 cal/mol) en lo que sigue, solo nos referiremos a las estructuras fcc y bcc .

Antes de referirnos a los resultados obtenidos para el sistema homogéneo, se discuten a continuación algunos resultados físicos conectados con las propiedades cualitativas del problema

3) Localización de las partículas y estabilidad termodinámica.

Para la densidad experimental el valor más bajo de la energía corresponde a $d = 2.9 \text{ \AA}$, esto significa que la partícula llega a desplazarse hasta posiciones que se hallan a 1.5 \AA alejadas de su punto de red. Sin embargo la posición en que se encuentra la partícula con más probabilidad, esta dada por

$$\langle \tau \rangle_{\text{avr}} \equiv \langle \psi_{R_1} | \tau | \psi_{R_1} \rangle \quad (\text{V.7})$$

y resulta ser

$$\langle \tau \rangle_{\text{avr}} = \frac{d}{4} \approx 7.2 \text{ \AA} \quad (\text{V.8})$$

y si además, se calcula su desplazamiento medio definido por

$$\Delta \equiv \left[\langle r^2 \rangle_{\text{pur}} \right]^{1/2} = \left[\langle \psi_{R_d} | r^2 | \psi_{R_d} \rangle \right]^{1/2} \quad (\text{v.9})$$

se tiene

$$\Delta = \frac{d}{2\pi} \left(\frac{\pi^2}{3} - \frac{1}{2} \right)^{1/2} \approx 0.7 \text{ \AA} \quad (\text{v.10})$$

que es aproximadamente un 20% de la distancia entre vecinos. Se ve que el modelo describe sistemas de átomos realizando desplazamientos menores que los experimentales. Esta localización de las partículas determina que la energía cinética tome valores altos. Por otra parte, por los resultados obtenidos para la energía potencial, resulta claro que no es necesario introducir la condición de que las esferas no se traslapen, puesto que los valores óptimos de la energía se obtienen cuando

$$d < R_1 \quad (\text{v.11})$$

y si se baja la densidad, la relación $\frac{d}{R_1}$ tiende a 1. La variación de la densidad implica variación del diámetro óptimo y se ve que la variación de la energía cinética es más rápida que la de la energía potencial, de esto resulta que al bajar la densidad, la energía disminuye, mientras que la diferencia de sus valores en las distintas configuraciones se hace menor.

Pero la variación de la energía con la densidad es tan lenta que, aparentemente, ni aún a densidades bajas se consigue describir estados ligados. Consiguientemente la presión de-

definida por

$$P = \rho^2 \frac{\partial (E/N)}{\partial \rho} \quad (\text{V.12})$$

toma valores muy bajos. En particular para la densidad experimental del He^4 resulta

$$P = 0.02 \text{ atm} \quad (\text{V.13})$$

no obstante esto se puede ver que el sistema es termodinámicamente estable³⁵⁾ puesto que

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} \geq 0 \quad (\text{V.14})$$

En la sección que sigue se calcularán valores de la energía para el sistema de átomos de He^4 , con ondas planas y compararemos los resultados con los encontrados utilizando las funciones de densidad periódica.

4) Energía potencial, (ondas planas).

Para el sistema de átomos de He^4 se obtuvo la expresión (IV.49), que para el potencial Y-S, toma la forma

$$N^{-1} \langle V \rangle_{\text{hom}} = 4 \pi \epsilon \rho \int_0^{\infty} \left[\gamma e^{-\delta r} + \frac{\alpha}{r^6} + \frac{\beta}{r^8} \right] r^2 dr \quad (\text{V.15})$$

la integral en la expresión anterior diverge, esto porque el potencial Y-S presenta un máximo cuando $r \approx 0.7 \text{ \AA}$ y diverge negativamente en el origen. Esto no tiene sentido físico, y no se presenta en el resto de los potenciales que, por el contrario, divergen

positivamente. A fin de poder salvar esta dificultad, trasladaremos el límite inferior de la integración a un punto α_0 , suponiendo que para valores más pequeños que α_0 , la función es monótonicamente creciente, y en consecuencia, que la integral evaluada desde el origen tiene un valor más grande que el que se obtiene cuando se integran desde α_0 . La elección de este límite se puede realizar según ciertos criterios, cada uno de los cuales conduce a la determinación de valores distintos.

a) Brueckner y Gammel³⁶⁾, proponen que un límite inferior adecuado y que satisface algunas exigencias impuestas sobre los términos de su desarrollo perturbativo, sería $\alpha_0 = 1.4 \text{ \AA}$, para este valor la energía potencial a la densidad experimental, resulta

$$N^{-1} \langle \sigma \rangle_{\text{hom}} = 1290 \text{ cal/mol} \quad , \quad (\text{V.16})$$

lo que significa que la energía total por partícula para este valor del límite inferior, viene a ser

$$\epsilon_{\text{hom}} = 1290 \text{ cal/mol} \quad , \quad (\text{V.17})$$

y como para esta densidad

$$\epsilon_{\text{per}} = 18.6 \text{ cal/mol} \quad , \quad (\text{V.18})$$

entonces

$$\epsilon_{\text{per}} < \epsilon_{\text{hom}} \quad , \quad (\text{V.19})$$

b) Kalos y Levesque³⁷⁾, estudian la posibilidad de considerar un modelo de van der Waals (barrera repulsiva más una cola atractiva), tal que los resultados obtenidos con este potencial sean e-

quivalentes a los que se calculan si se usa el potencial de Len
nard y Jones y funciones tipo Jastrow y encuentran, que la barre
ra repulsiva se debe localizar a la distancia $a_0 = 2.11 \text{ \AA}$, para
 este valor del límite inferior y a la densidad experimental, la
 energía por partícula toma el valor

$$N^{-1} \langle \psi \rangle_{\text{hom}} = -6.14 \text{ cal/mol}, \quad (\text{V.20})$$

que es menor que la energía calculada con las funciones periód
icas, y como la energía es función lineal de la densidad, es claro
 que

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} < 0 \quad (\text{V.21})$$

y el sistema es inestable.

c) Finalmente se puede considerar para el límite inferior de la
 integral, el valor $a_0 = 1.8 \text{ \AA}$ que corresponde a dos veces el radio
 atómico del Helio, en este caso se obtiene

$$E_{\text{hom}} = 197 \text{ cal/mol} \quad (\text{V.22})$$

que también satisface la desigualdad

$$E_{\text{per}} \leq E_{\text{hom}}$$

De esta forma se puede concluir que existe un rango
 de valores que se pueden escoger para a_0 los que dan lugar a que
 el valor calculado de la energía, con ondas planas, satisfaga la
 última relación. En rigor, el valor esperado de esta energía debe
 ría ser infinito, lo que obviamente cumple con la desigualdad.

CONCLUSIONES

Tomando en cuenta potenciales deducidos fenomenológicamente para la interacción de pares de partículas de un sistema real y siguiendo un procedimiento variacional para el cálculo del valor esperado de la energía, se ha mostrado que las funciones de prueba legítimas de densidad periódica, utilizadas en este trabajo, describen estados de energía más baja que las soluciones triviales de Hartree-Fock.

El modelo variacional empleado para el estudio de los cristales cuánticos de He^3 y He^4 , considera a las partículas confinadas en regiones espaciales, periódicamente ordenadas, cuyo volumen es aproximadamente un décimo del total. En consecuencia, la energía cinética toma valores muy grandes y los resultados de la energía que con este modelo se predice, son relativamente grandes (39 cal/mol para el He^3 fcc y 18 cal/mol para el He^4 fcc) comparados con los experimentales. La energía cinética de éstos cristales se podría reducir expandiendo el espacio de movimiento de las partículas. Sin embargo, en este modelo no se puede hacer esto con solo aumentar el diámetro de las esferas (considerado como parámetro variacional) puesto que, para cada valor de la densidad, existe un valor del diámetro para el cual la energía total por partícula es mínima. Resulta así que la presencia de

las fuerzas repulsivas hacen que los estados más estables correspondan a los de partícula confinada.

No obstante la ineficacia del modelo para reproducir los resultados experimentales, debe señalarse que se tiene un solo parámetro. Es claro que la exactitud en la obtención de resultados próximos a los experimentales, puede aumentar si se incluyen más parámetros en la función de prueba.

Por otra parte, no se pierde el sentido físico del comportamiento cualitativo del sistema que se quiere describir. Se ve que, aún cuando los valores que resultan para el desplazamiento promedio de las partículas ($\approx 0.7 \text{ \AA}$) no son mayores que los experimentales ($\approx 1.3 \text{ \AA}$), no se puede, en este modelo, bajar la energía cinética aumentando el desplazamiento hasta el valor experimental, sin riesgo de que la energía total aumente su valor y por lo tanto se quiebre la estabilidad termodinámica del sistema que se describe. Surge en relación a esto la idea de que una posible extensión para el estudio de este problema, se tendría si se construye una función variacional que siendo lentamente decreciente, vaya a cero después más rápidamente que la función que aquí se usa, de tal forma que el desplazamiento promedio de la partícula, sea, si no próximo al valor experimental, por lo menos mayor que el que se calcula en el presente trabajo, reduciéndose así

la energía cinética y con ella la energía total del sistema. Otra posibilidad que se está estudiando³⁸⁾ está en relación a la consideración del traslape de las funciones de densidad periódica.

A P E N D I C E 1

El número de elementos C_j , cuyas coordenadas cartesianas son (x, y, z) , que pertenecen a la clase $\mathcal{C}(R_j)$, se determinan de acuerdo a las siguientes reglas:

(x, y, z)	sc.	bcc	fcc	
$(a, 0, 0)$	a: p* e i*	a: s*p	a: s p	6
$(a, a, 0)$	a: p e i	a: s p	a: p e i	12
(a, a, a)	a: p e i	a: p e i	a: s p	8
(a, a, b)	a: p e i b: p e i	a: p \Rightarrow b: p a: i \Rightarrow b: i	a: p e i b: s p	24
(a, b, c)	a: p e i b: p e i c: p e i	los 3 p, o los 3 i.	no puede haber 2 p.	48
$(a, b, 0)$	a: p e i b: p e i	a: p b: p	a: p \Rightarrow b: p a: i \Rightarrow b: i	24

* p: par
i: impar
s: solamente

. A P E N D I C E 2

En el potencial de Yntema-Schneider

$$U(r) = \epsilon \left[\gamma e^{-\delta r} + \frac{\alpha}{r^6} + \frac{\beta}{r^8} \right]$$

se tienen los siguientes valores de los parámetros:

$$\alpha = -1.24$$

$$\beta = -1.89$$

$$\gamma = 1200$$

$$\delta = 4.82$$

$$\epsilon = 14\,404 \text{ (cal/mol).}$$

En el potencial de De Boer-Michels

$$U(r) = \epsilon' \left[\frac{\alpha'}{r^{12}} + \frac{\beta'}{r^6} \right]$$

se tiene

$$\alpha' = -1.59$$

$$\beta' = 447$$

$$\epsilon' = 14\,404 \text{ (cal/mol).}$$

B I B L I O G R A F I A

- 1) A. W. Overhauser; Phys. Rev. Letts. 4, 415 (1960)
- 2) E. H. Lieb, M. de Llano; Phys. Letts. 37B, 47 (1971)
- 3) E. Schrödinger; Ann. Phys. 79, 734 (1926).
 Lord Rayleigh; "Theory of Sound" - II ed Vol I pag. 88
 Macmillan-London 1937
 W. Ritz; Crelles J. 135 1 (1908)
 W. Ritz; Gesammelte Werke, Gautier Villars ed. Paris
 (1911) pag. 192
- 4) N. A. March, W. Young, S. Sampanthar; "The Many body Problem
 in Quantum Mechanics" (Cambridge University Press,
 1967)
- 5) D. R. Hartree; Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 89, 111, 426 (1928)
- 6) J. C. Slater; Phys. Rev. 35, 210 (1930)
- 7) J. C. Slater; Phys. Rev. 34, 1293 (1929)
- 8) Fock; Zeits. f. Phys. 61, 126 (1930)
- 9) A. W. Overhauser; Phys. Rev. Letts. 4, 462 (1960)
- 10) E. M. Henley, Th. W. Ruijgrok; Annals of Physics 12, 409 (1961)
 •E. M. Henley, L. Wilets; Annals of Physics 14, 120 (1961)
- 11) Bogolioubov; J. Phys. USSR 11, 23 (1947),
 T. D. Lee, C. N. Yang; Phys. Rev. 105, 1119 (1957),

- J. P. Hansen, D. Levesque, D. Schiffl; Phys. Rev. A3 776 (1971),
Los dos primeros para basones a bajas densidades y el último
para altas densidades
- 12) B. J. Alder, T. W. Wainwright; J. Chem. Phys. 33 1439 (1960);
Phys. Rev. 127 359 (1962).
 - 13) F. London; "Superfluids" (Dover Publications, Inc., New York,
1950).
 - 14) R.A. Guyer; Solid State Phys. 23 413 (1969)
 - 15) N. Bernardes, H. Primakoff; J. Chem. Phys. 30, 691 (1959).
 - 16) M. Born, K. Huang; Dynamical Theory of Cristal Lattices
(Oxford University Press. London, 1954).
 - 17) L. H. Nosanow; Phys. Rev. 146, 120 (1966).
 - 18) N. Bernardes, H. Primakoff; Phys. Rev., 119, 968 (1960).
 - 19) "Helium Three", edit. por J. G. Daunt (Ohio State University
Press. Columbu, Ohio, 1960)
 - 20) N. Bernardes; Phys. Rev. 112, 1534 (1958), se obtienen re-
sultados para cristales de los gases nobles pesados.
 - 21) N. Bernardes; Phys. Rev. 120, 1927 (1960).
 - 22) L. H. Nosanow, G. L. Schaw; Phys. Rev. 128, 546 (1962).
 - 23) L. H. Nosanow; Phys. Rev. Letts. 13 270 (1964), L.H. Nosanow,
W. J. Mullin; Phys. Rev. Letts. 14 133 (1965). Estos sobre
 He^3 a 0°K .
 - 24) L. H. Nosanow, N.R. Werthamer; Phys. Rev. Letts. 15, 618 (1965).

- 25) vease ref. 17). J. H. Hetherington, W. J. Mullin, L. H. Nosanow, Phys. Rev. 154, 175 (1967).
- 26) N. R. Werthamer, Am. J. Phys. 37 763 (1969)
- 27) D. R. Fredkin, N. R. Werthamer; Phys. Rev. 138 A1527 (1965).
N. S. Gillis, N. R. Werthamer; Phys. Rev. 167, 607 (1968)
- 28) P. A. M. Dirac; Proc. Camb. Phil. Soc. 26 376 (1930)
- 29) M. de Llano, S. Ramírez; Annals of Physics 79 186 (1973)
- 30) J. L. Yntema, W. G. Schneider; J. Chem. Phys. 18 641 (1950)
- 31) J. de Boer, A. Michels; Physica 5, 945 (1938).
- 32) A. L. Fetter, J. D. Walécka; "Quantum Theory of Many-Particle Systems", McGraw Hill, New York, 1971.
- 33) Bernardes, Nuovo Cimento 11, 628 (1959).
- 34) D. O. Edwards, D. C. Pandorf. Phys. Rev. 140, A186 (1965)
- 35) M. de Llano, V.V. Tolmachev; Phys. Letts. 37B 37 (1971).
- 36) K. A. Brueckner, J.L. Gammel; Phys. Rev. 109 1040 (1958).
- 37) M.H. Kalos, D. Levesque, L. Verlet; Publicado por el Courant
Institute of Mathematical Sciences (1973).
- 38) M. de Llano, B. Pimentel, S. Ramirez; For publicarse en
Anns. of Phys. 90 (1975).

Relación de figuras:

- fig. 1 Ilustración esquemática de la región de localización de las partículas y densidad de partícula.
- fig. 2 Potenciales de Yntema-Schneider y de De Boer-Michels
- fig. 3 Energía Cinética por partícula, calculada con la función de densidad periódica, para sistemas de átomos de He^3 y de He^4 .
- fig. 4 Energía Potencial por partícula calculada con la función de densidad periódica para átomos de Helio en la configuración bcc. Potencial Y-S.
- fig. 5 Energía Potencial por partícula calculada con la función de densidad periódica para átomos de Helio en la configuración fcc. Potencial Y-S.
- fig. 6 Energía total por partícula para átomos de He^4 en la configuración fcc, calculada con la función periódica y el potencial Y-S, para distintos valores de la densidad y el parámetro d .
- fig. 7 Energía total por partícula para átomos de He^3 en la configuración fcc, calculada con la función periódica y el potencial Y-S, para distintos valores de la densidad y el parámetro d .
- fig. 8 Energía total por partícula para átomos de He^4 en la configuración bcc, calculada con la función periódica

y el potencial Y-S, para distintos valores de la densidad y el parámetro d .

fig. 9 Energía total por partícula, que corresponde al valor óptimo del parámetro d , para distintas configuraciones y densidades.

fig. 1

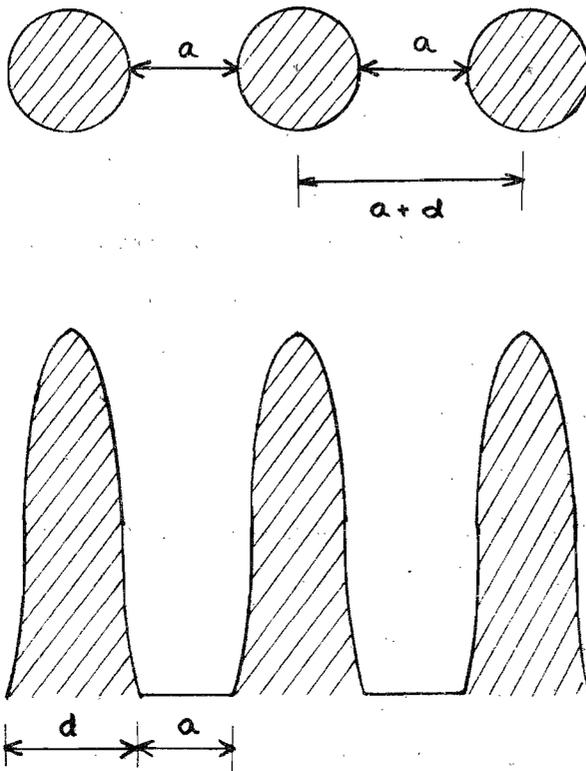


Fig. 2

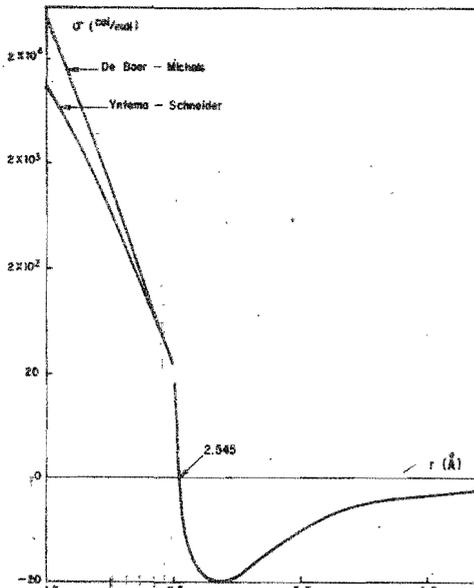


Fig. 3

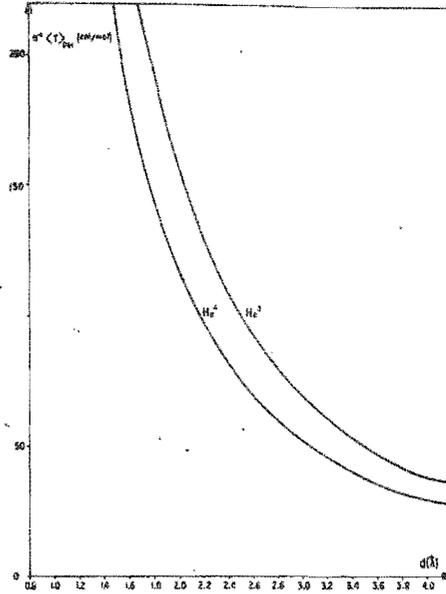


Fig. 4

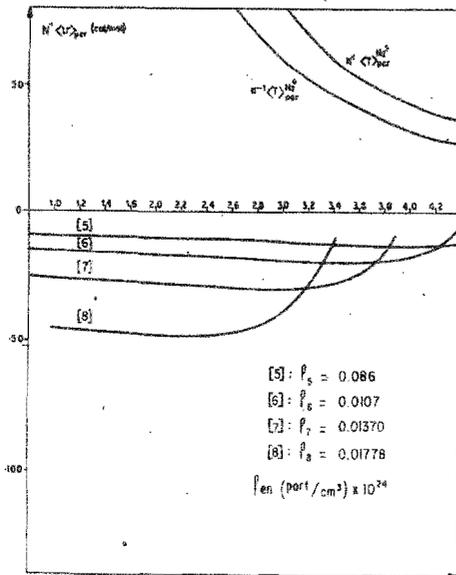


Fig. 5

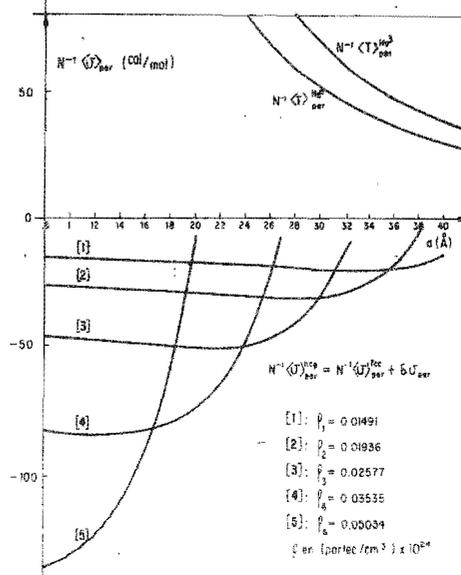


Fig. 6

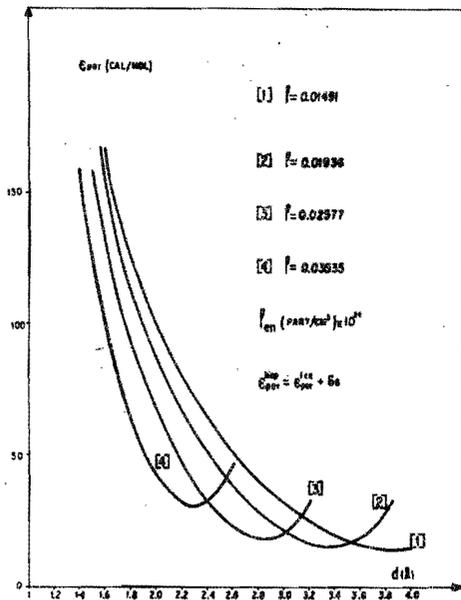


Fig. 7

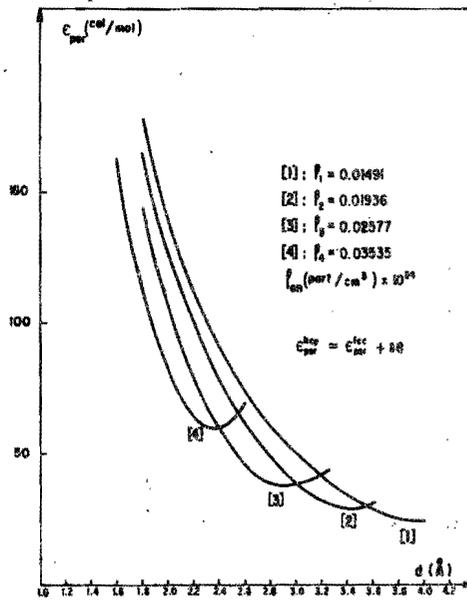


Fig. 8

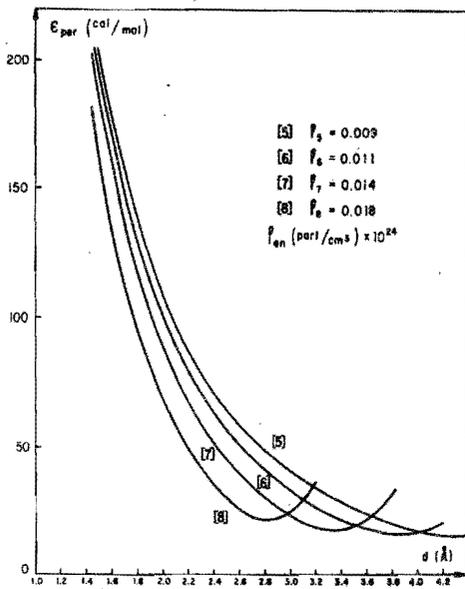
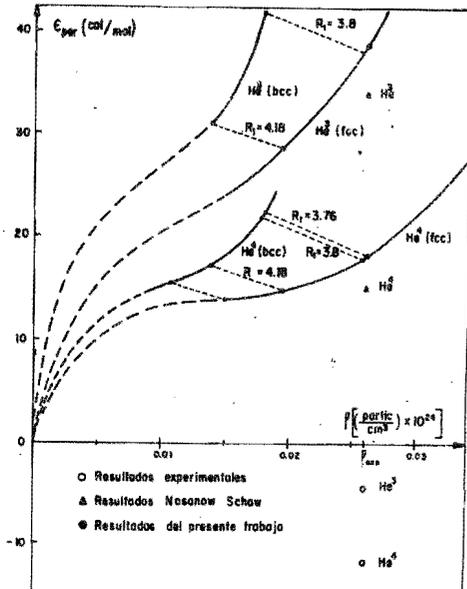


Fig. 9



En todos los casos, las distancias se expresan en Angstroms, las densidades en $(\text{partic./cm}^3) \times 10^{24}$, y los valores esperados de la energía en cal/mol.

TABLA 1

Configuración	sc	fcc	hcp	bcc
K	1	$2^{1/2}$	$2^{1/2}$	$3(3)^{1/2}/4$
R^2	$x^2+y^2+z^2$	$\frac{1}{2}(x^2+y^2+z^2)$	$\frac{1}{3}(x^2+y^2+z^2)$	$\frac{1}{3}(x^2+y^2+z^2)$

La distancia más próxima entre dos esferas es

$$R_1 = (a + d)$$

TABLA 2

d	$N^{-1}\langle T \rangle_{per} (He^3)$	$N^{-1}\langle T \rangle_{per} (He^4)$
1.0	630.15	472.61
1.2	437.60	328.20
1.4	321.50	241.13
1.6	246.15	184.61
1.8	194.49	145.87
2.0	157.54	118.15
2.2	130.20	97.65
2.4	109.40	82.02
2.6	93.21	69.91
2.8	80.38	60.28
3.0	70.02	52.51
3.2	61.54	46.15
3.4	54.51	40.89
3.6	48.62	36.47
3.8	43.64	32.73
4.0	39.38	29.54
4.2	35.72	26.79

ENERGIA CINETICA POR PARTICULA, calculada con la función de densidad periódica, para distintos valores del parámetro , tanto para átomos de He^3 (segunda columna), como para átomos de He^4 (tercera columna).

TABLA 3

m \ m'	0	1	2	3	4	5	6
0	-18.59×10^{-4}	-5.16×10^{-5}	1.26×10^{-6}	2.39×10^{-7}	14.8×10^{-9}	$6. \times 10^{-10}$	$< 10^{-10}$
1		2.94×10^{-6}	9.62×10^{-7}	8.97×10^{-8}	4.8×10^{-9}	$2. \times 10^{-10}$	$< 10^{-10}$
2			15.46×10^{-8}	12.4×10^{-9}	$6. \times 10^{-10}$	$< 10^{-10}$	
3				$4. \times 10^{-10}$	$.5 \times 10^{-11}$	$< 10^{-10}$	
4					$< 10^{-10}$		

Contribuciones a la suma sobre m y m' para distintos valores de estos in
 dices, estos valores corresponden a $R_1=3.72$

TABLA 4

ν	bcc		fcc		hcp	
	R_0/R_1	C_0	R_0/R_1	C_0	R_0/R_1	C_0
1	1.00	8	1.00	12	1.00	12
2	1.15	6	1.41	6	1.41	6
3	1.63	12	1.73	24	1.63	2
4	1.91	24	2.00	12	1.73	18
5	2.00	8	2.23	24	1.91	12
6	2.30	6	2.44	8	2.00	6
7	2.51	24	2.64	48	2.23	12
8	2.58	24	2.82	6	2.38	12
9	2.82	24	3.00	36	2.44	6
10	3.00	32	3.16	24	2.51	6
11	3.26	12	3.31	24	2.58	12
12	3.41	48	3.46	24	2.64	24
13	3.46	30	3.60	72	2.70	6
14	3.65	24	3.87	48	2.88	12
15	3.78	24	4.00	12	3.00	12
16	3.82	24	4.12	48	3.10	24
17	4.00	8	4.24	30	3.16	12
18	4.12	48	4.35	72	3.21	12
19	4.16	24	4.47	24	3.26	2
20	4.32	48	4.58	48	3.31	12
21	4.43	72	4.69	24	3.36	6
22	4.61	6	4.79	48	3.41	24
23	4.72	24	4.89	8	3.46	6
24	4.76	48	5.00	84	3.51	12
25	4.89	36	5.09	24	3.60	24
26	5.00	56	5.19	96	3.69	12
27	5.03	24	5.29	48	3.78	6
28	5.16	24	5.38	24	3.82	24
29	5.25	72	5.56	96	3.87	12
30	5.29	48	5.65	6	3.91	12
31	5.41	24	5.74	96	3.95	24
32	5.50	48	5.83	48	4.00	6
33	5.65	24	5.91	48	4.04	12
34	5.74	72	6.00	36	4.12	24
35	5.77	30				
36	5.88	72				
37	5.97	72				
38	6.00	32				

Distancia a las clases y número de elementos en cada clase.

TABLA 5

$\rho \backslash R_1$	3.04	3.42	3.8	4.18	4.56	4.94
bcc	.04624	.02367	.01778	.01370	.01077	.0086
fcc	.05034	.03535	.02577	.01936	.01491	.01173
hcc	.05034	.03535	.02577	.01936	.01491	.01173

RELACIONES entre R_1 y la densidad del sistema en las diferentes configuraciones.

TABLA 6

$d \backslash R_s$	3.8	4.18	4.56	4.94	5.32
0.8	19058.	4908.6	2033.2	162.46	307.1
1.0	20702.	6323.5	2152.0	800.21	320.2
1.2	22970.	6883.1	2309.6	849.67	337.2
1.4	26083.	7629.9	2515.6	913.30	358.8
1.6	30392.	8627.3	2783.7	994.54	385.9
1.8	36465.	9972.3	3134.0	1098.2	420.0
2.0		11816.	3596.2	1231.2	462.7
2.2			4215.5	1403.51	516.7
2.4				1629.8	585.6
2.6					674.5

ENERGIA POTENCIAL POR PARTICULA. Calculada con la función periódica y el potencial B-M, para la configuración bcc, la suma se realizó hasta $N=42$ y $M=M'=7$.

TABLA 7

$d \backslash R_1$	3.42	3.8	4.18	4.56	4.94	5.32
0.8	71894.	19606.	6081.	2093.	785.0	316.2
1.0	79577.	21267.	6500.	2213.	823.3	329.5
1.2	90466.	23551.	7065.	2372.	873.2	346.7
1.4	105948.	26674.	7816.	2580.	937.4	368.5
1.6	128347.	30975.	8815.	2849.	1019.2	395.8
1.8	161750.				1123.2	430.1
2.0					1256.1	472.9
2.2					1427.4	526.8
2.4						595.2

ENERGIA POTENCIAL POR PARTICULA. Calculada con la función periódica y el potencial B-M para la configuración fcc la suma se realizó hasta $N = 34, M - M' = 7$.

TABLA 8

$d \backslash R_i$	3.8	4.18	4.56	4.94	5.32
0.8	19607	6081	2093	785.1	316.3
1.0	21268	6500	2213	823.3	329.5
1.2	23552	7065	2372	873.3	346.7
1.4	26675	7816	2580	937.5	368.5
1.6	30976	8815	2849	1019.	395.9
1.8		10156	3199	1123.	430.1
2.0			3660	1256.	473.0
2.2				1427.	526.9
2.4					595.3

ENERGIA POTENCIAL POR PARTICULA. Calculada con la función periódica y el potencial B-M, para la estructura hcc, la suma se realizó hasta $N=42$

y $M = M' = 7$.

TABLA 9

$d \backslash R_i$	3.04	3.42	3.8	4.18	4.56	3.94
0.8	-135.62	-83.33	-46.53	-26.34	-15.49	-9.48
1.0	-130.67	-83.67	-47.10	-26.68	-15.66	-9.58
1.2	-122.73	-83.81	-47.77	-27.09	-15.88	-9.69
1.4	-110.18	-83.50	-48.51	-27.59	-16.15	-9.83
1.6	-90.5	-82.35	-49.27	-28.15	-16.47	-10.
1.8	-59.84	-79.72	-49.96	-28.79	-16.83	-10.19
2.0	-12.31	-74.59	-50.42	-29.49	-17.25	-10.42
2.2	61.02	-65.36	-50.41	-30.20	-17.72	-10.68
2.4	173.4	-49.46	-49.50	-30.88	-18.23	-10.97
2.6		-22.88	-46.97	-31.42	-18.79	-11.30
2.8		20.61	-41.66	-31.62	-19.36	-11.66
3.0		90.39	-31.69	-31.17	-19.90	-12.06
3.2			-13.98	-29.51	-20.32	-12.48
3.4			16.23	-25.69	-20.46	-12.91
3.6				-18.16	-20.06	-13.30
3.8				-4.36	-18.61	-13.57
4.0				-19.75	-15.29	-13.59
						-13.08
						-11.59

ENERGIA POTENCIAL POR PARTICULA. Calculada con la función periódica y el potencial $\gamma - S$, para la estructura hcp , la suma se realiza hasta $N=34$ y $M = M' = 7$

TABLA 10

d \ R _i	3.04	3.42	3.8	4.18	4.56	4.94
0.8	-136.62	-83.64	-46.70	-26.43	-15.54	-9.51
1.0	-131.29	-83.97	-47.26	-26.77	-15.72	-9.61
1.2	-123.35	-84.11	-47.93	-27.18	-15.94	-9.72
1.4	-110.80	-83.80	-48.67	-27.68	-16.21	-9.86
1.6	-90.12	-82.65	-49.43	-28.25	-16.52	-10.03
1.8	-60.46	-80.02	-50.12	-28.89	-16.89	-10.23
2.0	-12.93	-74.90	-50.58	-29.58	-17.30	-10.45
2.2	6.03	-65.67	-50.57	-30.30	-17.77	-10.71
2.4		-49.77	-49.66	-30.97	-18.29	-11.00
2.6		-23.18	-47.13	-31.51	-18.84	-11.33
2.8		20.31	-41.83	-31.71	-19.41	-11.70
3.0			-31.85	-31.26	-19.95	-12.10
3.2			-14.14	-29.60	-20.37	-12.52
3.4				-25.78	-20.52	-12.94
3.6				-18.25	-20.11	-13.33
3.8				-4.53	-18.67	-13.58
4.0					-15.35	-13.62
4.2						-13.12

ENERGIA POTENCIAL POR PARTICULA, calculada con la función periódica y el potencial $\gamma-S$, para la estructura fcc, la suma se realizó hasta $N = 34$ y $M = M' = 7$.

TABLA 11

d \ R _i	3.42	3.8	4.18	4.56	4.94
1.4	-83.50	-46.68	-26.61	-15.60	- 9.50
1.6	-82.35	-47.35	-27.14	-15.90	- 9.66
1.8	-79.72	-47.94	-27.74	-16.25	- 9.84
2.0	-74.59	-48.27	-28.38	-16.64	-10.07
2.2	-65.36	-48.10	-29.02	-17.08	-10.31
2.4	-49.46	-46.98	-29.61	-17.56	-10.59
2.6	-22.88	-44.21	-30.03	-18.08	-10.90
2.8	20.61	-38.60	-30.09	-18.59	-11.25
3.0		-28.26	-29.44	-19.05	-11.62
3.2		-10.19	-27.50	-19.37	-12.00
3.4		20.27	-23.33	-19.38	-12.38
3.6			-15.32	-18.78	-12.71
3.8			- 0.95	-17.05	-12.89
4.0			23.72	-13.33	-12.77
4.2				- 6.16	-12.06
4.4					-10.26

ENERGIA POTENCIAL POR PARTICULA. Calculada con la función periódica y el potencial Y-S para la configuración bcc, la suma se realizó hasta $=42$, $=$ $= 7$.

TABLA 12

d	He^4 (fcc)				He^3 (fcc)			
	3.42	3.8	4.18	4.56	3.42	3.8	4.18	4.56
1.6	101.96	135.18	156.36	168.09	163.50	196.72	217.90	229.63
1.8	65.85	95.75	116.98	128.98	114.47	144.35	165.60	167.60
2.0	43.25	67.57	88.57	100.85	82.64	106.96	127.96	140.24
2.2	31.98	47.08	67.35	79.88	64.53	79.73	99.90	112.43
2.4	32.25	32.36	51.05	63.73	59.63	59.74	78.43	91.11
2.6	46.73	22.78	38.40	51.07	70.03	46.08	61.70	74.37
2.8	80.59	18.45	28.57	40.87	100.69	38.55	48.67	60.97
3.0		20.66	21.25	32.56		38.17	38.76	50.07
3.2		32.01	16.55	25.78		47.40	31.94	41.17
3.4			15.11	20.37			28.73	33.99
3.6			18.22	16.36			30.37	28.51
3.8			28.30	14.06			39.11	24.97
4.0				14.19				24.03

ENERGIA TOTAL POR PARTICULA, calculada con la función periódica y el potencial Y-S, para el sistema de átomos de He^4 (He^3) en la configuración fcc.

Cont. TABLA 12

		He^4 (bcc)				
$d \backslash R_i$		3.42	3.8	4.18	4.56	4.94
1.4		157.63	194.25	214.52	225.53	231.63
1.6		102.26	137.26	157.47	168.71	174.95
1.8		66.15	97.93	118.13	129.62	136.03
2.0		43.56	69.88	89.77	101.51	108.08
2.2		32.29	49.55	68.63	80.57	87.34
2.4		32.56	35.04	52.41	64.46	71.43
2.6		47.03	25.70	39.88	51.83	59.01
2.8			21.68	30.19	41.69	49.03
3.0			24.25	23.07	33.46	40.89
3.2				18.65	26.78	34.15
3.4				17.56	21.51	28.51
3.6				21.15	17.69	23.76
3.8					15.68	19.84
4.0					16.21	16.77
4.2						14.73

ENERGIA TOTAL POR PARTICULA, calculada con la función periódica y el potencial $Y-S$, para el sistema de átomos de He^4 en la configuración bcc.

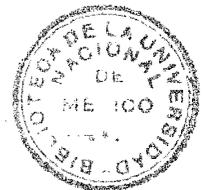


TABLE 13

	ρ	d	E_{par}	ρ	d	E_{par}	ρ	d	E_{par}
He ³ (fcc)	0.0353	2.35	59.0	0.0257	2.94	37.4	0.0149	4.00	24.0
He ⁴ (bcc)	0.0236	2.20	32.5	0.0178	2.84	21.5	0.0107	3.86	15.6
He ⁴ (fcc)	0.0353	2.26	30.1	0.0257	2.88	17.3	0.0149	3.88	14.3

Energía Total por Partícula, para distintas densidades y el correspondiente diámetro óptimo.

TABLA 14

	Experimental ³⁴⁾		N-S ²²⁾		Potencial Y-S, función de densidad periódica		
	R_1	E_0	R_1	E	R_1	d	E_{par}
He ³ (bcc)	3.76	-4.5	3.8	34.5	3.76	2.90	41.8
He ³ (fcc)			3.8	31.8	3.76	2.92	39.0
He ⁴ (bcc)					3.76	2.81	22.0
He ⁴ (fcc)	3.76	-11.8	3.8	13.1	3.76	2.86	18.0

Energía Total por Partícula a la densidad experimental y los valores óptimos del parámetro d .
(cal/mol)