

45
2ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

ENERGIA DE FORMACION DE UNA VACANCIA PARA
HIDROGENO METALICO Y SU VARIACION
CON LA PRESION

DIRECTOR DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS

T E S I S P R O F E S I O N A L

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A

CAROLINA SOLORIO MACIAS

Ciudad Universitaria, D. F. Enero de 1992.

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.

C O N T E N I D O

	PAG
RESUMEN	2
CAPITULO I.- INTRODUCCION	3
CAPITULO II.- ENERGIA DE FORMACION DE UNA VACANCIA	
II.1.- METODO DE FUMI.	5
II.2.- FORMALISMO DE H.K.S.	13
II.3.- CORRIMIENTOS DE FASE Y CALCULO DE LA ENERGIA DE FORMACION DE UNA VACANCIA.	16
CAPITULO III.- RESULTADOS	19
CAPITULO IV.- CONCLUSIONES	25
APENDICE .- CORRIMIENTOS DE FASE	26
REFERENCIAS	

RESUMEN

Se calcula la energía de formación de una vacancia para hidrógeno metálico. Para esto se aplica el modelo de Fumi, en el que se considera un metal como un gas de electrones con un fondo de carga positiva uniformemente distribuida. Si la valencia del metal es Z , se considera una vacancia como una esfera de carga $-Z$ con radio igual al radio de Wigner-Seitz. Se calcula la energía de formación de una vacancia E^f por medio de la siguiente expresión: $E^f = \Delta E_{\text{elgen}} - (2/5) E_F$ donde ΔE_{elgen} es el cambio en los valores propios de la energía de los electrones cuando se forma la vacancia, y E_F es la energía de Fermi del metal. Por otro lado, para calcular las densidades electrónicas alrededor de dicha vacancia se emplea el formalismo de la funcional de densidad ó método H.K.S.⁽⁵⁾. Todos los cálculos anteriores se realizan para seis valores del parámetro de densidad r_s ($(4/3)\pi r_s^3 = 1/n_0$ donde n_0 es la densidad promedio) variándolo desde 1(u.a) hasta .95 (u.a). La energía es expresada en eV.

CAPITULO I.- INTRODUCCION

Los cristales reales se diferencian⁽⁷⁾ del modelo perfecto o idealizado por el gran número de defectos que existen en ellos, estos defectos alteran las propiedades de los cristales tales como la conductividad eléctrica, la fotoconductividad, la luminiscencia, la resistencia mecánica, la plasticidad, el color etc. En la actualidad el conocimiento de los defectos no sólo interesa al físico, sino también a los diseñadores y creadores de aparatos basados en sólidos, y a los que se dedican a la obtención de monocristales perfectos etc. En este trabajo se ataca el problema del cálculo de la energía de formación de una vacancia para hidrógeno metálico.

En 1968, N. W. Ashcroft sugirió por vez primera que el hidrógeno metálico podría ser un superconductor. Se interesó en este material al notar que Júpiter, planeta que está compuesto principalmente de hidrógeno, presentaba un campo magnético anómalamente intenso. Al saber que las presiones en el interior de Júpiter eran enormes (del orden de millones de atmósferas), hizo la conjetura de que quizá el hidrógeno se encontraba allí en estado metálico. Con esta suposición y tomando el valor de algunos parámetros del hidrógeno en estado metálico, hizo una estimación del valor de la posible temperatura de transición superconductor. Obtuvo un valor, en esta estimación aproximada, de alrededor de 100 Kelvin, que es una temperatura comparable a la existente en el interior de Júpiter. Así, sugirió Ashcroft que el campo magnético de ese planeta, que es anómalamente intenso,

podría deberse a que el hidrógeno que lo compone se encontrará en estado superconductor. Pero había que hacer cálculos mucho más serios y detallados antes de poder afirmarlo con toda certeza.

Los cálculos sobre la densidad del hidrógeno en Júpiter varían desde 0.1 g/cm^3 en la superficie a 5 g/cm^3 cerca del centro, lo que indica que el hidrógeno puede estar en estado sólido y que además, pudiera ser metálico.

En el laboratorio, el hidrógeno metálico es difícil de obtener. Sin embargo, en 1972 un grupo de científicos soviéticos (Grigorev, y colaboradores) lo obtuvieron por vez primera. También en la URSS, en 1975, Vereshchagen y colaboradores lo obtuvieron nuevamente. En Japón también, en 1980, se informó sobre la obtención de hidrógeno metálico con una técnica muy distinta, en la que las altas presiones se obtenían por medio de presiones ejercidas con un tornillo. Pero parece que este experimento no ha sido reproducible.

Varias propiedades del hidrógeno metálico se han calculado ya, por ejemplo, la temperatura de transición superconductor^(15 16), el corrimiento de Knight⁽²⁰⁾, la energía de Superficie⁽²⁶⁾.

En el capítulo II se obtiene la energía de formación de una vacancia, E^f , por medio del modelo de Fumi, y con el formalismo de la funcional de la densidad se calcula la densidad electrónica alrededor de la vacancia así como los corrimientos de fase al nivel de Fermi. En el capítulo III se muestran los resultados y finalmente en el capítulo IV se dan las conclusiones.

CAPITULO II.- ENERGIA DE FORMACION DE UNA VACANCIA

II.1.- MÉTODO DE FUMI.

La energía de formación de una vacancia se define como el trabajo que se requiere para sacar un ion del metal, y colocarlo en la superficie. Por fuerzas interiónicas el material se relaja y de esta manera, el volumen de una vacancia no necesariamente corresponde al de un ion. En un metal real ⁽⁷⁾ la presencia de vacancias causa una redistribución importante de electrones en él. Generalmente, si hay un átomo de impureza en un cristal, éste altera el potencial electrostático en las cercanías de la vacancia y crea una aperiodicidad en el campo del potencial dentro del cristal. Este campo puede actuar para dispersar los electrones de conducción.

Los procesos de dispersión dependen de la naturaleza del átomo de impureza, así como de su tamaño iónico, su valencia y la forma en que están enlazados dentro de la red cristalina.

El modelo de gelatina ^(1,2) considera un metal como un gas de electrones libres combinado con un fondo de carga positiva ambos uniformemente distribuidos. Si la valencia del metal es Z , en el modelo de gelatina se considera a una vacancia como una esfera con carga $-Z$, con radio igual al radio de Wigner-Seitz del material.

Fumi representa ^(1,2) el metal como una caja grande de volumen V en la cual la carga positiva de los iones está uniformemente distribuida y los electrones son libres para moverse. Calcula así el cambio en la energía del sistema de N

electrones, $N = N_i Z$ donde N_i es el número de iones, y Z es la valencia del metal. Este cambio en la energía ocurre cuando una cantidad de carga positiva, la correspondiente a la contenida en una esfera de radio de Wigner-Seitz es removida del interior del sólido y distribuida uniformemente sobre su superficie. Fumi supone que el sólido de volumen V se expande por un volumen δV , (que toma igual al volumen de un ion) cuando la vacancia es creada.

Con este modelo las funciones de onda no perturbada de los electrones libres del metal perfecto (sin la vacancia) son de la forma⁽²⁾ :

$$\psi_\ell(r) = r^{-1} \text{sen} \left(k_\ell r - (1/2)\ell\pi \right), \quad \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{II.1.1})$$

Al formarse la vacancia en el metal se produce una redistribución de electrones y las funciones de onda perturbada para los electrones libres del metal están dadas por:

$$\psi_\ell(r) = r^{-1} \text{sen} \left(k'_\ell r + \eta_\ell - (1/2)\ell\pi \right) \quad (\text{II.1.2})$$

Esto es, debido a la vacancia en el metal la función de onda perturbada se refleja por un cambio del número de onda y por un corrimiento de fase, η_ℓ , para cada componente del momento angular. El corrimiento de fase de las ondas es debido al campo de la vacancia. En general η_ℓ depende del vector de onda. Si ℓ es grande, η_ℓ tiende a cero. Si ahora aplicamos condiciones de frontera y consideramos simetría esférica, para $r = R$ las funciones de onda perturbada y no perturbada desaparecen solo sí:

$$R^{-1} \operatorname{sen} \left(K_{\ell} R - (1/2) \ell \pi \right) = 0$$

$$R^{-1} \operatorname{sen} \left(K'_{\ell} R + \eta_{\ell} - (1/2) \ell \pi \right) = 0$$

De esto se deduce que:

$$K_{\ell} R - (1/2) \ell \pi = n \pi \quad (\text{II.1.3})$$

y

$$K'_{\ell} R + \eta_{\ell} - (1/2) \ell \pi = n \pi \quad (\text{II.1.4})$$

Haciendo la resta de estas ecuaciones se llega a lo siguiente:

$$R \left(K'_{\ell} - K_{\ell} \right) + \eta_{\ell} = 0 \quad (\text{II.1.5})$$

de donde

$$\Delta K_{\ell} = - \frac{\eta_{\ell}}{R} \quad (\text{II.1.6})$$

La contribución para la energía de formación E^f , que surge del cambio en los valores propios de la energía de un electrón, ΔE_{eigen} , puede ser expresada en términos de los corrimientos de fase, $\eta_{\ell}(K_F)$, que describen la dispersión de los electrones por el potencial asociado con la vacancia. Con este modelo, E^f se obtiene debido a: a) Un cambio en los valores propios de la energía de los electrones cuando la vacancia es creada, b) Un cambio en la

energía de los electrones por un cambio en el volumen que ocupan debido a la expansión del metal cuando se formó la vacancia.

La energía de formación de una vacancia está dada por estos dos cambios. El primer cambio se calcula de la siguiente manera:

Sabemos que la energía de un electrón está dada como⁽³⁾:

$$E = \frac{\hbar^2 K^2}{2 M} \quad (\text{II.1.7})$$

de aquí

$$\Delta E_k = \frac{\hbar^2 K \Delta K}{M} \quad (\text{II.1.8})$$

También sabemos que para cada valor de ℓ existen $(2\ell + 1)$ valores para el número cuántico m (proyección del momento angular sobre el eje z).

De las ecuaciones (II.1.6 y II.1.8) se tiene:

$$\Delta E_k = - \frac{\hbar^2 K \eta_\ell(k)}{M R}$$

Si sumamos sobre todos los electrones en la ecuación anterior:

$$\Delta E_{\text{eigen}} = \sum_k \Delta E_k$$

Considerando la densidad de estados en el sistema e integrando sobre todas las energías y además considerando el espín electrónico, tenemos,

$$\Delta E_{\text{eigen}} = -2 \int_0^{k_F} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \hbar^2 K \frac{\eta_{\ell}(k)}{R} N(k) dk \quad (\text{II.1.9})$$

donde $N(k)$ es la densidad de estados, y $N(k) = R/\pi$

$$\Delta E_{\text{eigen}} = -2 \int_0^{k_F} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \hbar^2 K \frac{\eta_{\ell}(k)}{\pi} dk \quad (\text{II.1.9-})$$

Para simplificar ΔE_{eigen} usamos las siguientes aproximaciones y teoremas⁽²⁾:

En la aproximación de Born⁽²⁹⁾:

$$\eta_{\ell}(k) = -\frac{\pi M}{\hbar^2} \int_0^R V(r) \left| J_{\ell+1/2}(kr) \right|^2 r dr \quad (\text{II.1.10})$$

donde $V(r)$ es el potencial de perturbación, que es el potencial de apantallamiento debido a los electrones de conducción. Usando también el teorema de Gegenbauer⁽³⁰⁾ dado por:

$$\sum_{\ell} (2\ell + 1) \left| J_{\ell+1/2}(kr) \right|^2 = \frac{2Kr}{\pi} \quad (\text{II.1.11})$$

Sustituyendo las ecuaciones (II.1.10 y II.1.11) en la ecuación (II.1.9) se obtiene:

$$\Delta E_{\text{eigen}} = \frac{K^3}{3\pi^2} \int_0^R V(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{II.1.12})$$

La ecuación II.1.12 es el resultado dado por la teoría de perturbaciones a primer orden.

Usando otra vez la aproximación de Born, en la que ΔE_{eigen} es independiente de la forma supuesta para el potencial de dispersión, y el teorema de Friedel⁽³¹⁾ para los corrimientos de fase al nivel de Fermi.

$$-\frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \eta_{\ell}(K_F) = -1 \quad (\text{II.1.13})$$

Sustituyendo (II.1.10 y II.1.11) en la ecuación (II.1.13)

$$\frac{M K_F}{\hbar^2 \pi} \int_0^R V(r) 4 \pi r^2 dr = 1$$

de aquí se obtiene

$$\int_0^R V(r) 4 \pi r^2 dr = \frac{\hbar^2 \pi}{M K_F} \quad (\text{II.1.14})$$

si la ecuación (II.1.14) se sustituye en la ecuación (II.1.12), el cambio en la energía es:

$$\Delta E_{\text{eigen}} = \frac{2}{3} E_F \quad (\text{II.1.15})$$

La ecuación (II.1.15) representa el cambio en los valores propios de la energía de los electrones cuando se forma la vacancia. En nuestro cálculo de E^f no usamos esta aproximación. Lo

que hacemos es calcular los cambios ΔE_{eigen} para cada valor de momento angular así como para cada uno de los valores de $\eta_{\ell}(k)$ hasta el nivel de Fermi, El valor encontrado se sustituye en (II.1.17).

Por otro lado, cuando removemos una cantidad de carga positiva del interior del sólido y la distribuimos uniformemente sobre la superficie, causamos un aumento en el volumen disponible para los electrones. Sabemos que la energía de Fermi E_F es proporcional a $V^{-2/3}$. La energía de los N electrones en el metal es $(3/5) N E_F$. De esta manera, el cambio en la energía de los electrones por el cambio en el volumen que ocupan es causada por una expansión δV de la caja dada por:

$$\Delta E_{\text{expan}} = - \frac{2}{3} \frac{3}{5} N E_F \frac{\delta V}{V} = - \frac{2}{5} E_F \quad (\text{II.1.16})$$

donde $V = N V_{\text{ion}}$ estamos tomando $\delta V = V_{\text{ion}}$.

De (II.1.15 y II.1.16) se obtiene la energía de formación de una vacancia:

$$E^f = \Delta E_{\text{eigen}} - (2/5) E_F Z_{\text{val}} \quad (\text{II.1.17})$$

de donde

$$E^f = 4/15 E_F \quad (\text{II.1.17-})$$

Haciendo un cálculo más riguroso de los corrimientos de fase η_{ℓ} , dados por la expresión (II.1.9-) Fumi encuentra que ΔE_{eigen} se reduce a $(17/30) E_F Z_{\text{val}}$ de esta manera la energía de formación de una vacancia está dada por:

$$E^f = (1/6) E_F \quad (\text{II.1.18})$$

Las ecuaciones (II.1.17- y II.1.18) no toman en cuenta los efectos de intercambio y correlación de los electrones libres del sistema.

Existe otro método que se emplea para calcular la energía de formación de una vacancia. Es por medio de la teoría de pseudopotenciales ⁽¹³⁾, sugerida por Harrison (1966). A continuación hacemos una breve descripción de ella.

En esta aproximación el potencial por pares describe las interacciones entre iones como una contribución importante y ésta es obtenida con teoría de perturbaciones y pseudopotenciales.

Se trata al pseudopotencial ⁽¹³⁾ como una perturbación y se escribe la energía total del arreglo cristalino no vibratorio como E_0 . Se obtiene E_0 a segundo orden como:

$$E_0 = E_1(\Omega) + 1/2 \sum_{i \neq j} V(|r_i - r_j|, \Omega)$$

donde $E_1(\Omega)$ es una función solamente del volumen Ω del sistema y $V(|r_i - r_j|, \Omega)$ es un potencial efectivo por pares. Este describe la interacción entre los dos iones con posiciones r_i y r_j . Estas posiciones no son necesariamente de los puntos del arreglo cristalino, y el potencial por pares es también función del volumen.

Con lo anterior uno puede, en principio, determinar la energía de formación de una vacancia, evaluando la ecuación anterior para un cristal perfecto y para el cristal con defecto y tomando la diferencia entre estos dos resultados. En general es un proceso que requiere de un pseudopotencial muy confiable y de un

gran esfuerzo de cómputo numérico⁽¹⁸⁾ .

II.2 EL FORMALISMO H.K.S.

El método de la funcional de la densidad ó de Hohenberg, Khon y Sham (H.K.S.) se emplea en general para determinar la densidad de un gas de electrones en presencia de una vacancia.

En nuestro modelo formamos una vacancia con carga negativa correspondiente a la de hidrógeno metálico, en este caso, el método H.K.S se aplica para determinar la densidad de carga electrónica alrededor de dicha vacancia.

P. Hohenberg y W. Khon⁽¹⁾ prueban que la energía del estado fundamental a ($T = 0$ K) de un sistema de electrones y de carga positiva puede ser escrito como:

$$U = U_{es} + G[\rho]$$

donde U_{es} es la energía electrostática y $G[\rho]$ únicamente es función de la densidad electrónica $\rho(r)$. W. Kohn y L. J. Sham usaron este resultado para transformar el problema de muchos cuerpos en un problema de un sólo cuerpo. Debido a ésto, el método H.K.S. establece la existencia de un potencial local efectivo para un solo cuerpo, con lo cual la ecuación de Schrödinger a resolver está dada por:

$$\left[-1/2 \nabla^2 + V_{ef}(r) \right] \psi_1 = E \psi_1 , \quad (II.2.1)$$

Y la densidad electrónica es:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.2.2})$$

donde las ψ_i son las eigenfunciones de la ecuación de Schrödinger para un electrón.

El potencial efectivo⁽⁵⁾ de la ecuación (II.2.1) está dado como:

$$V_{\text{ef}}(\mathbf{r}) = -\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.2.3})$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático del sistema, tiene unidades de Hartrees (rydbergs doble), y $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía de intercambio y correlación del sistema.

Si la densidad electrónica varía lentamente con \mathbf{r} , la energía de intercambio y correlación E_{xc} se puede expresar como una serie de los gradientes de la densidad, esto es;

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \left[\epsilon_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) + \epsilon_{\text{xc}}^2(\rho(\mathbf{r})) |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2 + \dots \right] \quad (\text{II.2.4})$$

donde $\epsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ es el promedio de la energía de intercambio y correlación por partícula del gas de electrones uniforme de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Supongamos que todos los términos en gradientes de la ecuación (II.2.4) pueden ser omitidos. Así se constituye la aproximación de densidad local.

Con la aproximación anterior el potencial efectivo de la

ecuación (II.2.3) se reduce a:

$$V_{ef}(r) = -\phi(r) + \mu_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.2.5})$$

donde

$$\mu_{xc}(\rho) = \frac{d}{d\rho} (\rho \varepsilon_{xc}(\rho))$$

y

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{d}{d\rho} [\rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r))] \quad (\text{II.2.6})$$

Para la contribución de intercambio y correlación para el potencial efectivo, (ecuación (II.2.6)) se usa la expresión dada por Gunnarson y Lundqvist⁽⁵⁾ la cual en unidades atómicas (dobles Rydbergs) tiene la forma:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = -0.6109 \left[\frac{1}{r_s} + 0.0585 \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s} \right) \right]$$

con

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right)^{1/3}$$

Para que $V_{ef}(r)$ desaparezca para r grande, la parte de intercambio y correlación se reescala a:

$$V_{xc}(r) \longrightarrow V_{xc}[\rho(r)] - V_{xc}[\rho_0] \quad (\text{II.2.7})$$

donde ρ_0 es la densidad de carga positiva de fondo mencionada anteriormente y $\rho(r)$ es la densidad del gas de electrones.

El potencial electrostático de la ecuación (II.2.5) obedece la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2 \phi(r) = - 4 \pi D(r) \quad (\text{II.2.8})$$

$D(r)$ es la densidad de carga total.

$$D(r) = \rho(r) + \rho_0$$

Si consideramos una vacancia

$$D(r) = \rho_0 \theta (r - R_{ws}) - \rho(r) \quad (\text{II.2.9})$$

donde $\theta(x)$ es una función escalón, R_{ws} es el radio de Wigner-Seitz, y $\rho(r)$ es la densidad de fondo.

II.3.-CORRIMIENTOS DE FASE

En nuestro modelo⁽¹⁴⁾ las partículas contenidas se mueven en un potencial central dado por el potencial efectivo $\bar{V}_{ef}(r)$. Este potencial actúa dispersando los electrones de conducción del metal.

Para resolver el problema de una partícula en presencia del potencial efectivo tenemos:

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} + V(r) \right] U(r) = E U(r) \quad (\text{II.3.1})$$

donde $U(r) = r R(r)$.

Las soluciones regulares de la ecuación (II.3.1) son funciones esféricas de Bessel $j_\ell(\rho)$, ($\rho = kr$) (ver apéndice).

La relación entre los corrimientos de fase y el potencial $V_{er}(r)$ en la ecuación de Schrödinger se da por medio de la función de onda radial

$$R_\ell(r) = (kr)^{-1} \text{sen}(kr - \ell\pi/2 + \delta_\ell) \quad (\text{II.3.2})$$

En ausencia de un potencial dispersor se tiene

$$R_\ell(r) = (kr)^{-1} \text{sen}(kr - \ell\pi/2) \quad (\text{II.3.3})$$

El cálculo para δ_ℓ se deduce a partir de la función de onda radial

$$R_\ell(r) = \alpha_\ell \left[j_\ell(kr) \cos\delta_\ell - \eta_\ell(kr) \text{sen}\delta_\ell \right], \quad \text{para } r < a;$$

si aplicamos condiciones de frontera en $r = a$ sabemos que:

$\left(\frac{1}{R_\ell} \right) \left(\frac{d R_\ell}{d r} \right)$ es continua. De esta manera

$$\text{tang } \delta_\ell = \frac{k j'_\ell(ka) - \gamma_\ell j_\ell(ka)}{k \eta'_\ell(ka) - \gamma_\ell \eta_\ell(ka)} \quad (\text{II.3.4})$$

de modo que los corrimientos de fase son:

$$\delta_\ell = \arctang \frac{k j'_\ell (ka) - \alpha_\ell j_\ell (ka)}{k \eta'_\ell (ka) - \alpha_\ell \eta_\ell (ka)} \quad (\text{II.3.5})$$

de aquí se concluye que el potencial dispersor produce un defasamiento de la función de onda radial igual a δ_ℓ , es decir, son los corrimientos de fase producidos por el potencial dispersor para cada componente del momento angular ℓ .

III.- RESULTADOS

El cálculo de las densidades electrónicas se hizo para hidrógeno metálico ($Z = 1$), empleando el método H.K.S. Estas densidades se calcularon variando el parámetro r_s dado por:

$$r_s = \left(\frac{3}{4 \pi \rho_0} \right)^{1/3}$$

donde ρ_0 es la densidad electrónica promedio del sistema.

La variación de r_s está dada por:

$$r_{sH} = r_{s0} (1 - N \cdot 0.01); \quad r_{s0} = 1.0$$

aquí tomamos seis valores para N ($N = 0, 1, 2, 3, 4, 5$).

Para el cálculo de los corrimientos de fase que sufren los electrones del sistema en presencia de un campo de potencial efectivo \bar{V}_{ef} , utilizamos la ecuación:

$$\delta_\ell = \arctang \left[\frac{K j'_\ell (ka) - \gamma_\ell j_\ell (ka)}{K n'_\ell (ka) - \gamma_\ell n_\ell (ka)} \right]$$

Estos δ_ℓ producidos por el potencial dispersor se obtienen para cada uno de los valores de $L = 0, 1, \dots, 7$ (momento angular orbital). El número de onda es k ; j_ℓ y n_ℓ son las funciones esféricas de Bessel y Neuman con sus correspondientes derivadas j'_ℓ

y n_{ℓ}^{\prime} . Los corrimientos de fase al nivel de Fermi se muestran en la tabla I; se observa que conforme disminuye r_s aumenta este cambio de fase para $\ell \geq 2$.

Por otra parte al calcular el cambio en la energía ΔE_{eigen} del sistema debido a la presencia de una vacancia usamos la la siguiente expresión

$$\Delta E_{eigen} = -(2/\pi) \int_0^{k_F} dk \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)k \eta_{\ell}(k)$$

donde η_{ℓ} son los corrimientos de fase producidos por el potencial dispersor asociado con dicha vacancia. Para cada valor de η_{ℓ} , ΔE_{eigen} se obtiene por medio de una integración gaussiana para 24 puntos en k , en el intervalo de 0 a k_F . Los valores obtenidos para ΔE_{eigen} así como la energía de formación de una vacancia para cada uno de éstos valores se presentan en la tabla IV. Se puede observar que ΔE_{eigen} y E^f aumentan cuando r_s disminuye.

Las energías de formación de una vacancia para hidrógeno metálico utilizando las fórmulas de Fumi se muestran en la tabla II. Se puede ver que aumentan conforme r_s disminuye. Ambos resultados son diferentes, aunque el comportamiento al variar r_s es el mismo. Se observa que la fórmula $E^f = (1/6)E_F$ se acerca más a los valores experimentales para metales alcalinos y nobles que la fórmula $E^f = (4/15)E_F$.

En la tabla III y V se muestran las diferencias de la energía de formación ($E^f = (4/15)E_F$) dada por Fumi y ($E^f = \Delta E_{eigen} - (2/5)E_F$) dada por nosotros para cada uno de los valores de r_s .

Finalmente en la tabla VI se comparan las energías de formación de hidrógeno metálico y algunos metales alcalinos, con la aplicación de las fórmulas dadas por Fumi, nuestro cálculo para E^f , así como el valor experimental para los alcalinos.

El comportamiento de la densidad electrónica alrededor de la vacancia se puede ver en la figura I, donde se da la densidad para $r_s = 1.0$. En la curva 1 se observa que la densidad electrónica tiende a cero ó al punto de equilibrio cuando r (distancia del centro de la vacancia hasta un R_{max}) aumenta. La curva 2 muestra una extensión de las oscilaciones que se observan en la curva 1. Algo semejante ocurre para los demás valores de r_s .

TABLA I

r_s (u. a.)	$\eta_\ell(k_F)$					
	1.0	.99	.98	.97	.96	.95
L=0	-.36489	-.36299	-.36090	-.35879	-.35667	-.35454
1	-.17642	-.17606	-.17551	-.17496	-.17440	-.17383
2	-.06903	-.06925	-.06931	-.06936	-.06941	-.06945
3	-.02535	-.02566	-.02581	-.02596	-.02612	-.02626
4	-.00929	-.00954	-.00965	-.00976	-.00987	-.00998
5	-.00345	-.00363	-.00369	-.00376	-.00382	-.00388
6	-.00132	-.00144	-.00147	-.00151	-.00154	-.00158
7	-.00054	-.00062	-.00064	-.00066	-.00068	-.00069

Esta tabla muestra los corrimientos de fase evaluados en el nivel de Fermi para ocho valores del momento angular orbital y del parámetro r_s .

TABLA II

(Resultados obtenidos a partir de las fórmulas aproximadas de Fermi)

r_s (u.a.)	E_F (eV)	$E^f = (4/15)E_F$	$E^f = (1/6)E_F$
1.0	50.10000	13.36000	8.35
0.99	51.117233	13.63136	8.519538
0.98	52.165764	13.91087	8.694294
0.97	53.246891	14.19917	8.874481
0.96	54.361979	14.49652	9.060329
0.95	55.512465	14.80332	9.252077

Se tienen los valores de r_s , energía de Fermi y la energía de formación, para las primeras aproximaciones ($E^f = (4/15)E_F$) y ($E^f = (1/6)E_F$); todas están dadas en electrón-Volt.

TABLA III
 (Diferencias ΔE^f)

r_s (u.a)	E_F (eV)	ΔE^f %
1.0	50.100000	0.0
0.99	51.117233	2.03
0.98	52.165764	4.12
0.97	53.246891	6.28
0.96	54.361979	8.50
0.95	55.512465	10.80

En esta tabla se muestran las diferencias de la energía de formación $E^f = (4/15)E_F$ dadas por Fumi para cada valor de r_s .

TABLA IV
 (Resultados obtenidos con el
 cálculo de este trabajo)

r_s (u.a)	E_F (eV)	ΔE_{eigen} (eV)	$E^f = \Delta E_{eigen} - (2/5)E_F$
1.0	50.100000	31.767	11.721809
0.99	51.117233	32.607	12.154875
0.98	52.165764	33.306	12.434865
0.97	53.246891	34.024	12.720000
0.96	54.361979	34.760	13.009822
0.95	55.512465	35.515	13.304748

Aquí se muestran las energías de Fermi, ΔE_{eigen} y la energía de formación, dada por, $E^f = \Delta E_{eigen} - (2/5)E_F$, que es la obtenida por nosotros para cada ΔE_{eigen} .

TABLA V

(Diferencias ΔE^f)

(De los resultados de este trabajo)

r_s (u.a)	E_F (eV)	ΔE^f %
1.0	50.100000	0.00
0.99	51.117233	3.74
0.98	52.165764	6.08
0.97	53.246891	8.51
0.96	54.361979	10.98
0.95	55.512465	13.50

Son las diferencias de la energía de formación E^f para la vacancia, resultados obtenidos por nosotros

TABLA VI

Elem	r_s	E^f Exp	E^f cálculo	E^f (Fumi)	$(4/15)E_F$	$E^f=(1/6)E_F$	ΔE_{eigen}
H	1.0	—	11.72	13.36	13.36	8.35	31.76
Li	3.25	0.34	0.900	1.265	1.8972	4.743195	2.7970
Na	3.93	0.42	0.538	0.865	1.2975	3.243789	1.8358
K	4.86	0.39	0.395	0.566	0.8484	2.121119	1.2438
Rb	5.20	0.27	0.318	0.494	0.7411	1.852810	1.0593
Cs	5.62	0.28	0.234	0.423	0.6345	1.586226	0.868

Esta tabla muestra los valores predichos para los alcalinos con la fórmula de Fumi, con los resultados experimentales de E^f y con los cálculos de $\Delta E_{eigen} - (2/5)ZE_F$, todo esto es comparado con los valores obtenidos para hidrógeno metálico

IV.- CONCLUSIONES

Según nuestros resultados el valor de la energía de formación de vacancia en hidrógeno metálico puede ser el mayor con respecto a los demás materiales. El valor de E^f en los materiales con $r_s \geq 2$ es usualmente menor ó aproximadamente de 1 e V. El valor que obtenemos nosotros es de aproximadamente 11.7 eV para hidrógeno metálico.

Los resultados de la energía de formación obtenidos utilizando la fórmula de Fumi son alrededor de 8.4 e V y 13.4 e V. Por otro lado, conforme el parámetro r_s disminuye (la presión aumenta) aumenta la energía de formación. Esto ocurre, tanto con las expresiones de Fumi, como en nuestro cálculo.

Todas las energías calculadas resultan prácticamente lineales con respecto al parámetro r_s .

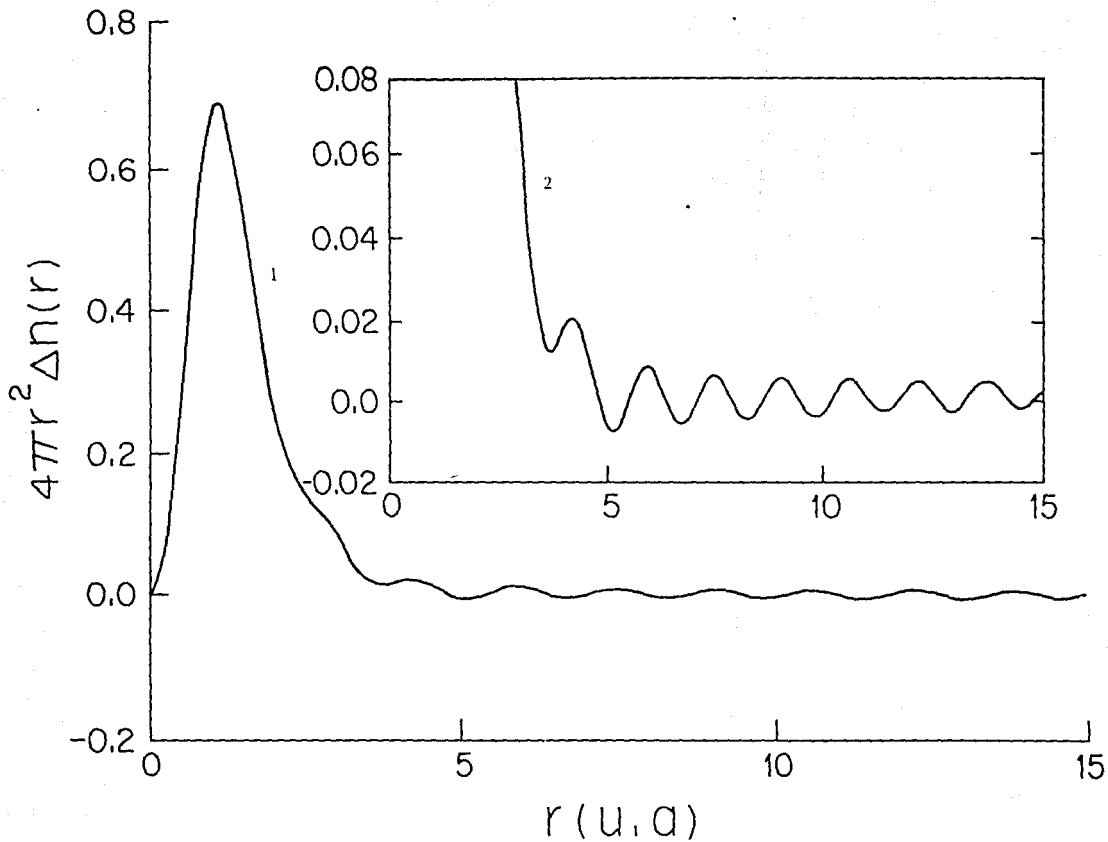


Figura 1

La curva I muestra la variación de la densidad alrededor de la vacancia

La curva II es una ampliación de las oscilaciones mostradas en la curva I

APENDICE

CORRIMIENTOS DE FASE

Cuánticamente para el movimiento de partículas en un potencial esféricamente simétrico $V(r)$, la ecuación de Schrödinger para $R_\ell(r)$ es :

$$\left[\frac{\hat{P}_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r) \quad (1)$$

donde $\hat{P}_r = -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r$

Si introducimos una nueva función radial definida como :

$U(r) = r R(r)$, entonces la ecuación (1) se transforma en :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d^2}{dr^2} r^2 + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} + V(r) \right] \frac{U}{r} = E \frac{U}{r}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} + V(r) \right] U(r) = E U(r) \quad (2)$$

La ecuación (2) tiene la forma de una ecuación de Schrödinger unidimensional, donde una partícula de masa m está bajo la influencia de un potencial efectivo, $\bar{V}_{er}(r)$ definido de la siguiente manera :

$$\bar{V}_{er}(r) = \begin{cases} V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2}, & \text{para } r \geq 0 \\ \text{infinito}, & \text{para } r < 0 \end{cases} \quad (3)$$

Las soluciones regulares de (2) son funciones esféricas de Bessel $j_\ell(\rho)$, ($\rho = k r$). Como soluciones linealmente independientes se pueden tomar las $j_\ell(\rho)$ y las $n_\ell(\rho)$ de tal manera que la solución regular es :

$$R_{E\ell}(r) = \frac{U}{r} = A j_\ell(\rho) + B n_\ell(\rho) \quad (4)$$

$\psi_{E,\ell}$ puede ser expresada en términos de las funciones esféricas de Bessel y Neumann que a su vez se expresan como funciones trigonométricas en la región asintótica.

La ecuación de Schrödinger se puede expresar como el producto

$$\psi_{E,\ell,m} = R_{E\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

En términos de las funciones esféricas de Bessel de orden ℓ , dadas por

$$j_\ell(kr) \equiv (-1)^\ell \left(\frac{r}{k} \right)^\ell \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \right)^\ell \frac{\sin kr}{kr}$$

los estados radiales de la partícula libre son:

$$R_{E1}(r) = j_\ell(kr); \quad k = \sqrt{2mE/h^2}$$

En la región asintótica las funciones esféricas de Bessel y Neumann son:

$$j_\ell(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{\rho} \cos \left[\rho - \frac{1}{2} (\ell + 1)\pi \right] \quad (5)$$

$$n_\ell(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{\rho} \text{sen} \left[\rho - \frac{1}{2} (\ell + 1)\pi \right] \quad (6)$$

para ($\rho \gg |\ell|$) se tiene:

$$j_\ell(\rho) = \frac{1}{\rho} \text{sen} \left[\rho - \frac{\pi}{2} \ell \right] \quad (7)$$

$$n_\ell(\rho) = -\frac{1}{\rho} \cos \left[\rho - \frac{\pi}{2} \ell \right]$$

Puesto que la solución de la ecuación (4) debe ser regular y $n_\ell(0)$ es infinita, entonces $B = 0$ por lo que la función de onda se reduce a:

$$\psi_{E1m} = A j_\ell(kr) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

Si utilizamos el resultado dado por la dispersión de un pozo de potencial esférico, sabiendo que la solución para partículas que se mueven en presencia de un potencial esférico en el interior del pozo esta dado por:

$$R(r) = A j_{\ell}(kr) \quad \text{para } 0 < r < a$$

y como

$$R(r) = B j_{\ell}(kr) + C n_{\ell}(kr) \quad \text{para } r > a \quad (8)$$

en el exterior,

sí el cociente B/C se determina a partir de la condición de continuidad de la derivada logarítmica de R,

$$\frac{1}{R_{\ell}} \frac{d R_{\ell}}{d r} \Big|_{r=a}$$

se obtiene:

$$k \left[\frac{d j_{\ell}(\rho) / d \rho}{j_{\ell}(\rho)} \right]_{\rho=ka} = k \left[\frac{B d j_{\ell}(\rho) / d \rho + C d n_{\ell}(\rho) / d \rho}{B j_{\ell}(\rho) + C n_{\ell}(\rho)} \right]_{\rho=ka} \quad (9)$$

$$K \frac{j'_{\ell}(ka)}{j_{\ell}(ka)} = K \left[\frac{B j'_{\ell}(ka) + C n'_{\ell}(ka)}{B j_{\ell}(ka) + C n_{\ell}(ka)} \right] \quad (10)$$

Si ponemos

$$B = \alpha_{\ell} \cos \delta_{\ell} \quad (11)$$

$$C = - \alpha_{\ell} \sin \delta_{\ell}$$

δ_{ℓ} queda determinada por el potencial dispersor y α_{ℓ} queda determinada por la normalización de A.

Sustituyendo la ecuación (11) en la ecuación (8) se tiene:

$$R_{\ell}(r) = \alpha_{\ell} \cos \delta_{\ell} j_{\ell}(kr) - \alpha_{\ell} \sin \delta_{\ell} n_{\ell}(kr)$$

$$R_\ell(r) = \alpha_\ell \left[\cos \delta_\ell j_\ell(kr) - \sin \delta_\ell n_\ell(kr) \right] \quad (12)$$

Por lo tanto en la región asintótica y sustituyendo las ecuaciones (7) en (12), obtenemos

$$R_\ell(r) = (kr)^{-1} \alpha_\ell \left[\sin \left(kr - \frac{\pi}{2} \ell \right) \cos \delta_\ell + \cos \left(kr - \frac{\pi}{2} \ell \right) \sin \delta_\ell \right]$$

de donde

$$R_\ell(r) = (kr)^{-1} \alpha_\ell \left[\sin \left(kr - \frac{\pi}{2} \ell + \delta_\ell \right) \right] \quad (13)$$

En ausencia de un potencial dispersor $\delta_\ell = 0$ y

$$R_\ell(r) = (kr)^{-1} \alpha_\ell \left[\sin \left(kr - \frac{\pi}{2} \ell \right) \right] \quad (14)$$

δ_ℓ son los corrimientos de fase producidos por el potencial dispersor para cada componente del momento orbital.

Si en la ecuación (10) sustituimos (11) tenemos:

$$\gamma_\ell(r) = K \frac{\alpha_\ell \cos \delta_\ell j'_\ell(ka) - \alpha_\ell \sin \delta_\ell n'_\ell(ka)}{\alpha_\ell \cos \delta_\ell j_\ell(ka) - \alpha_\ell \sin \delta_\ell n_\ell(ka)}$$

$$\gamma_\ell(r) = K \left[\frac{\cos \delta_\ell j'_\ell(ka) - \sin \delta_\ell n'_\ell(ka)}{\cos \delta_\ell j_\ell(ka) - \sin \delta_\ell n_\ell(ka)} \right]$$

$$\gamma_\ell(r) = K \left[\frac{j'_\ell(ka) - n'_\ell(ka) \operatorname{tang} \delta_\ell}{j_\ell(ka) - n_\ell(ka) \operatorname{tang} \delta_\ell} \right] \quad (15)$$

$$\gamma_\ell \left(j_\ell(ka) - n_\ell(ka) \operatorname{tang} \delta_\ell \right) = K j'_\ell(ka) - K n'_\ell(ka) \operatorname{tang} \delta_\ell$$

$$\operatorname{tang} \delta_\ell \left(K n'_\ell(ka) - \gamma_\ell n_\ell(ka) \right) = K j'_\ell(ka) - \gamma_\ell j_\ell(ka)$$

de donde,

$$\operatorname{tang} \delta_\ell = \frac{K j'_\ell(ka) - \gamma_\ell j_\ell(ka)}{K n'_\ell(ka) - \gamma_\ell n_\ell(ka)} \quad (16)$$

por tanto,

$$\delta_\ell = \operatorname{arctang} \left[\frac{K j'_\ell(ka) - \gamma_\ell j_\ell(ka)}{K n'_\ell(ka) - \gamma_\ell n_\ell(ka)} \right] \quad (17)$$

REFERENCIAS

- 1.- R.Evans Calculation of point defect formation energies in metals, University of Bristol
- 2.- By F.G. Fumi, Phil, Mag. 46, 1007 (1955), Cavendish Laboratory, Cambridge
- 3.- Aschcroft, N.W. and Mermin, N.D. Solid State Physics. Holt, Rinehart and Winston, New York. 1976.
- 4.- Harrison, Walter A.. Pseudopotentials in theory of metals W.A. Benjamin Inc. Publishers, 1966.
- 5.- G.J. Vázquez and L.F. Magaña Journal de Physique, 49, 497 1988.
- 6.- Arellano Peraza, Juan Salvador, Tesis Profesional y Doctoral. Fac. de Ciencias U.N.A.M. 1981, oct 1987.
- 7.- P.V. Pavlov, A.F.Jojlov, Física del estado sólido Editorial Mir Moscú, 1987.
- 8.- John p. Mckelvey "Solid State and Semiconductor Physics. Harpen and Row 1966, New York.
- 9.- David S. Saxon, Elementos de Mecánica Cuántica Universidad de California, Los Angeles. 1968.
- 10.- By G.I, Epifanov, Solid State Physics Mir Publishers, 1979.
- 11.- P.W. Anderson, Concepts in Solid Editorial Foreword, 1971.
- 12.- J.M Ziman, Principles of the Theory of Solids Second Edition, Cambridge University Press, 1972
- 13.- G. Jacucci and Roger Taylor. J. of Phys. F: Met. Phys. 9,

- 1949, (1979).
- 14.- Schiff Leonard I, Quantum Mechanics, tercera edición
N.Y. Mc Graw Hill, 1968.
 - 15.- N.W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett.21 (1968) 1748.
 - 16.- M.D. Whitmore, J.P. Carbotte and R.C. Shukla. Phys
Rev. 57. 1185 (1979).
 - 17.- L.F. Magaña Phys. Lett. 80A, 2,3, (1980).193-194.
 - 18.- M. J. Gillan. J. of Phys.: C.M. 1, 689 (1989).
 - 19.- L. F. Magaña Solís, Los Superconductores, (1988).
La ciencia desde México.
 - 20.- M. A. Solís y L. F. Magaña, Rev. Mex. Fis. 33, 23,
(1987).
 - 21.- T. Schneider, and E. Stoll, Physica 55 (1969) 702.
 - 22.- T. Schneider, Helv. Phys. Acta 42 (1969) 957.
 - 23.- E. G. Brovman, Yu Kagan, and A. Kholás, Soviet Phys. JETP
34 (1972) 1300.
 - 24.- L. G. Caron, Phys. Rev. B12 (1974) 193.
 - 25.- L. F. Magaña, M. D. Whitmore, J. P. Carbotte, Can J.
Phys. 60 (1982) 424.
 - 26.- L.F Magaña , M. A. Ocampo, Phys. Rev. B, 15 May (1986).
 - 27.- A. H. McDonald, C. P. Burgess, Phys. Rev. B 26 (1982)
2849.
 - 28.- C. E. Campbell, J. G. Zabolitzky, Phys. Rev. B 29 (1984)
123.
 - 29.- Mott, N.F., and Massey, H.S.W., 1950a. The Theory of
Atomic Collisions, 2nd ed., Chapter II:1950b,Ibid..
Chapter VII (Oxford: Clarendon Press).
 - 30.- Watson, C.N.,1922, A Treatise on the Theory of Bessel

Functions, p.366.

- 31.- Friedel, J.. 1952, Phyl. Mag. 43, 153: 1954, Advances in Physics, 3, 446.