

24
34



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“MODOS NORMALES DE VIBRACION EN SUBESTRUCTURAS DEL SUPERCONDUCTOR Y $Ba_2 Cu_3 O_7$ ”.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C O

PRESENTA:

JAVIER RAMIREZ MIRELES

México, D. F.

1989.

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CAPITULO I

INTRODUCCION.....	1
-------------------	---

CAPITULO II

VIBRACIONES EN MOLECULAS

2.1 Parte nuclear.....	6
2.2 Aproximación armónica.....	21
2.3 Orbitales moleculares.....	39
2.4 Calculos de primeros principios (electrónicos).....	41

CAPITULO III

APLICACION

3.1 La estructura Cu O_4	48
3.2 Aplicación al cúmulo Cu O_4 del superconductor Y $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	51

CAPITULO IV

CONCLUSIONES.....	57
APENDICES.....	59
REFERENCIAS.....	64

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

Dada la importancia que tienen los nuevos materiales superconductores de alta temperatura de transición,^[1] la investigación tanto teórica como experimental de estos materiales se ha incrementado con el propósito de aumentar dicha temperatura. Desde el punto de vista experimental, la búsqueda de nuevos materiales con altas temperaturas críticas, ha llevado al descubrimiento de superconductores con temperaturas de transición hasta de aproximadamente 125 K, como es la familia del Tl.

Desde el punto de vista teórico, el estudio de muchas de las propiedades físicas de estos materiales está por hacerse, y en particular, la teoría tradicional BCS que explica la superconductividad a bajas temperaturas no parece explicar satisfactoriamente a estos nuevos materiales.

En este sentido, es que decimos que el campo teórico en estos materiales está comenzando a desarrollarse. Por lo cual es realmente interesante analizarlos desde todos los puntos de vista. Un problema de gran interés a resolver desde el descubrimiento de ellos, es la presencia del efecto Jahn-Teller* (J-T). En el artículo original de Bednorz y Müller se encuentra una discusión teórica del porqué la temperatura puede ser más alta, basándose en el efecto Jahn-Teller y la creación de bipolarones en la red cristalina.

* Ver apéndice 1

Para dar solución a este problema es necesario conocer los estados vibracionales (fonones) y electrónicos del cristal. La combinación adecuada de estas propiedades, y bajo ciertas circunstancias de estas, se produce dicho efecto.

En el presente trabajo se calculan los modos normales de vibración en subestructuras del cristal superconductor del tipo $\text{Y Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Se escogen subestructuras del tipo Cu-O_4 , donde el cobre se sitúa en el centro de un cuadrado, y los oxígenos en sus aristas, ya que en estas subestructuras existe la posibilidad de presentarse el efecto J-T (en la sección 3.1 se explica más detalladamente la razón de elegir esta subestructura).

Es importante determinar si hay presencia del efecto J-T, ya que como se mencionó anteriormente, Bednorz y Müller⁽¹⁾ desarrollaron la idea de la alta temperatura de transición (que es la temperatura a la que los materiales pasan al estado superconductor), basándose en materiales que presentan tal efecto en forma aislada.

Es por esto que se desarrolla esta tesis con el objeto de hacer una preparación para llegar a estudiar el efecto J-T en dichas perovskitas de manera adecuada.

Para dar una secuencia lógica a este trabajo el contenido se desarrolla de la siguiente forma:

En el capítulo 2 se describe el fenómeno de vibraciones pequeñas en moléculas (cúmulos del cristal) desde el punto de

vista semiclásico, haciendo una discusión de la aproximación de Born-Oppenheimer. En la sección 2.1 se da la teoría semiclásica de vibraciones en moléculas, además se menciona como se hace el cálculo cuántico; en la sección 2.2 se desarrolla la teoría bajo la aproximación armónica, y se da un método para obtener los modos normales de vibración clásicamente, en la sección 2.3 se hace mención de los orbitales moleculares, (los cuales pueden ser usados para obtener las constantes de fuerza de primeros principios), y la discusión de como se pueden obtener estas constantes se hace en la sección 2.5.

En el capítulo 3 se da la explicación del porqué se analiza el cúmulo Cu-O_4 , además se dan las aplicaciones de la teoría expuesta en el capítulo 2 a la subestructura antes mencionada, utilizando datos obtenidos teórica ó experimentalmente del superconductor $\text{Y Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Finalmente en el capítulo 4 se dan las conclusiones del trabajo realizado.

CAPITULO 2

VIBRACIONES EN MOLECULAS

2.1 Parte nuclear

En la teoría de vibraciones moleculares el papel fundamental lo juega el hecho de que las masas de los núcleos es mucho mayor que la masa de los electrones, lo que permite utilizar una muy importante aproximación que simplifica el procedimiento para obtener la solución de las ecuaciones de movimiento de la molécula en cuestión.

Debido a esta diferencia de masas, los núcleos tendrán una velocidad muy pequeña comparada con la de los electrones, los cuales se supone pueden responder instantáneamente a cualquier cambio de configuración de los núcleos.^[2]

Esto da la posibilidad de suponer los núcleos en reposo a una distancia fija entre ellos, y posteriormente resolver las ecuaciones correspondientes a la parte electrónica, la cual es una función de cada posición de los núcleos. Se puede hacer lo mismo para diferentes configuraciones de los núcleos, y obtener la curva correspondiente de la energía molecular en función de la posición nuclear. A esta se le conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual nos permitirá analizar el sistema

molecular como si estuviera formado por dos partes independientes entre si, la nuclear y la electrónica; como se verá más adelante (sec. 2.5) con la ayuda de esta aproximación, se podrán obtener las constantes de fuerza usadas en el modelo que comenzaremos a describir a continuación.

Es común iniciar el estudio de vibraciones en moléculas partiendo de pequeñas vibraciones, clásicamente, y posteriormente llevarlo a un tratamiento cuántico.

Para el caso de moléculas con muchos átomos, la situación para determinar los modos normales de vibración de estas es muy compleja. El tratamiento matemático, sería aquel que nos proporcione las ecuaciones de movimiento para la parte vibracional, rotacional y traslacional en forma separada, o si no, al menos que nos proporcione la información necesaria para poder posteriormente separar los casos; vibracional, rotacional y traslacional de las moléculas. Para esto uno de los posibles caminos a seguir es el siguiente:

Una molécula de N átomos tiene $3N$ grados de libertad, de los cuales tres son de traslación, tres de rotación y los restantes $3N-6$ corresponden a la parte vibracional. Se le puede dar un tratamiento vibracional a la molécula en términos de las coordenadas, si estas son usadas junto con las condiciones que hagan que los ejes coordenados se muevan junto con la molécula al rotar y trasladarse.

Si se toman x_i , y_i , z_i como coordenadas del i -ésimo ion

en términos del sistema en movimiento, y X_{0i} , Y_{0i} , Z_{0i} los valores de las coordenadas en la posición de equilibrio, los desplazamientos de los iones estarán dados por $\Delta X_i = x_i - X_{0i}$; $\Delta Y_i = y_i - Y_{0i}$; $\Delta Z_i = z_i - Z_{0i}$ [e donde la condición para que el origen este en el centro de masas esta dado por:

$$R_{CM} = \left(\sum_{i=1}^N r_i m_i \right) / \left(\sum_{i=1}^N m_i \right) = 0$$

de donde

$$\sum_{i=1}^N m_i x_i = \sum_{i=1}^N m_i y_i = \sum_{i=1}^N m_i z_i = 0 \quad 2.1$$

donde m_i es la masa del i -ésimo átomo.

En particular si se sustituyen las anteriores coordenadas por las de la posición de equilibrio se tiene el siguiente conjunto de relaciones

$$\sum_{i=1}^N m_i x_{0i} = \sum_{i=1}^N m_i y_{0i} = \sum_{i=1}^N m_i z_{0i} = 0$$

De donde se obtienen las primeras condiciones, que son

$$\sum_{i=1}^N m_i \Delta x_i = \sum_{i=1}^N m_i \Delta y_i = \sum_{i=1}^N m_i \Delta z_i = 0 \quad 2.2$$

Las otras tres condiciones en el sistema en movimiento no son tan obvias de obtener, ya que los ejes deben de rotar junto con la molécula. Esto puede ser especificado, por ejemplo, como que no haya momento angular respecto al sistema coordenado de traslación-rotación, entonces las componentes del momento angular del sistema m_x , m_y y m_z están dadas por:⁹⁾

$$m_x = \sum_{i=1}^N m_i (y_i \dot{z}_i - z_i \dot{y}_i)$$

$$m_y = \sum_{i=1}^N m_i (z_i \dot{x}_i - x_i \dot{z}_i)$$

$$m_z = \sum_{i=1}^N m_i (x_i \dot{y}_i - y_i \dot{x}_i)$$

Para pequeños desplazamientos Δx_i , Δy_i , Δz_i pueden reemplazar a \dot{x}_i , \dot{y}_i , \dot{z}_i , y las x_i , y_i , z_i por sus respectivos valores en las posiciones de equilibrio de los iones, por lo que las otras tres condiciones están dadas por:

$$\sum_{i=1}^N m_i (y_{oi} \Delta z_i - z_{oi} \Delta y_i) = 0$$

$$\sum_{i=1}^N m_i (z_{oi} \Delta x_i - x_{oi} \Delta z_i) = 0$$

2.3

$$\sum_{i=1}^N m_i (x_{o_i} \Delta y_i - y_{o_i} \Delta x_i) = 0$$

Si se cumplen las condiciones (2.2) y (2.3), se puede hacer un tratamiento independiente de la parte vibracional de las moléculas.

Como la mecánica clásica proporciona una solución al problema de pequeñas vibraciones, es conveniente analizarlo de la siguiente forma. La energía cinética está expresada por

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{x}_i^\alpha)^2$$

donde $\alpha = 1, 2, 3$ representa las coordenadas espaciales y $i = 1, 2, \dots, N$ representan los iones.

Haciendo un cambio de coordenadas de la forma $q_i = (m_i)^{1/2} x_i$ que se conocen como coordenadas de desplazamiento. La energía cinética se escribe en términos de estas nuevas coordenadas de la siguiente forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \dot{q}_i^2 \quad 2.5$$

Haciendo un desarrollo en serie de potencias alrededor de la posición de equilibrio del potencial V se tiene

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial V}{\partial q_i} \right]_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right] q_i q_j + \dots \quad 2.6$$

donde

$$K_{ij} = K_{ji} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0$$

donde el cero representa la posición de equilibrio.

Cambiando el cero de la energía, V_0 puede ser eliminado, las primeras derivadas evaluadas en la posición de equilibrio son cero. La posición de equilibrio está caracterizada por el hecho de que la segunda derivada del potencial evaluada en R_0 (i.e. $K_{ij} > 0$) sea mayor que cero.

Por lo que las ecuaciones de movimiento de Newton para este caso clásico estarán dadas por el siguiente conjunto de $3N$ ecuaciones de segundo orden

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial \Gamma}{\partial \dot{q}_i} \right] + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0 \quad 2.6.1$$

Como T es función solamente de las velocidades, y V es función solamente de las coordenadas. Substituyendo T y V en la ecuación 2.6.1 se tiene

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} k_{ij} q_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N$$

Para este conjunto de 3N ecuaciones lineales de segundo orden se puede suponer una solución del tipo

$$q_i = A_i \cos(\lambda^{1/2} t)$$

Donde A y λ son constantes por determinar, si se substituye este conjunto de ecuaciones en el sistema de ecuaciones diferenciales de movimiento, se obtiene un sistema de ecuaciones lineales de la siguiente forma:

$$\sum_{j=1}^{3N} (k_{ij} - \delta_{ij} \lambda) A_j = 0 \quad 2.6.2$$

donde la K_{ij} son las constantes de fuerza entre el ion i y el ion j, A_i es la amplitud de oscilación del i-ésimo ion, y λ es su frecuencia característica de vibración.

Los valores especiales de λ son tales que satisfacen el determinante secular

$$\begin{vmatrix}
 k_{11} - \lambda & k_{12} & \dots & k_{1,3N} \\
 k_{21} & k_{22} - \lambda & \dots & k_{2,3N} \\
 \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\
 k_{3N1} & k_{3N2} & \dots & k_{3N3N} - \lambda
 \end{vmatrix} = 0 \quad 2.6.3$$

son conocidos como valores característicos del determinante secular.

Los elementos del determinante secular son los coeficientes de las amplitudes A_i en el conjunto de ecuaciones 2.6.2. Cuando un valor λ , sea λ_k es cambiado, y hace que el determinante sea cero, los coeficientes A_i son fijados, y es posible obtener una solución A_{ik} el subíndice k se ha agregado para indicar la correspondencia al valor λ_k . Como los valores A_{ik} no se determinan de manera única por un sistema de ecuaciones, es posible obtener un nuevo conjunto de valores A'_{ik} , cambiando el valor de $A_{ik} = 1$, dando como resultado una única solución matemática, la cual es designada por las cantidades l_{ik} , que se determinan en términos de la solución A'_{ik} por la relación

$$l_{ik} = [A'_{ik}] / [\sum_{i=1}^{3N} (A'_{ik})^2]^{1/2}$$

estas amplitudes están nomalizadas en el sentido que $\sum_i l_{ik}^2 = 1$.

La solución al problema puede entonces obtenerse poniendo

$$A_{ik} = L_k l_{ik}$$

donde las L_k son constantes determinadas por los valores iniciales de las coordenadas y velocidades q_i, \dot{q}_i .

Como el propósito de este trabajo es encontrar los modos normales de vibración de las moléculas, es conveniente ver lo que es un modo normal de vibración y una frecuencia normal de vibración o frecuencia característica, a la que se denotará por (λ) .

Si los iones tienen un movimiento de oscilador armónico simple, y estos se mueven con la misma frecuencia de oscilación, llegan a su amplitud máxima y pasan por la posición de equilibrio al mismo tiempo. Se dice que están en un modo normal de vibración con frecuencia λ .

Estas frecuencias no tienen porque ser todas distintas entre si (las distintas de cero). Cuando existe igualdad entre algunas de ellas se dice que éstas están degeneradas y el movimiento de la molécula es el mismo en ambos casos. Cuando un valor λ es degenerado y es sustituido en la ecuación 2.6.2, las ecuaciones resultantes no son suficientes para determinar de manera única las cantidades l_{ik} , existirá entonces un número infinito de l 's que satisfagan las ecuaciones. Estos conjuntos sin embargo se pueden relacionar: si λ_k por ejemplo es doblemente degenerada, entonces existen solo dos conjuntos de coeficientes independientes l_{ik} , y por lo tanto dos modos normales con esta frecuencia de vibración.

Para llevar este desarrollo de las vibraciones moleculares hacia un tratamiento cuántico, es conveniente introducir un nuevo sistema de coordenadas, en el cual se toman las Q_k (coordenadas normales) $k=1,2,3, \dots, 3N$. Hay una coordenada normal para cada modo normal de vibración y viceversa. estas coordenadas Q_k se asocian con las coordenadas q_i por las ecuaciones lineales

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} Q_k \quad i=1,2,3, \dots, 3N \quad 2.6.5$$

$$Q_k = \sum_{i=1}^{3N} l''_{ik} q_i \quad k=1,2,3, \dots, 3N \quad 2.6.4$$

sustituyendo la ecuación 2.6.5 en 2.6.4 y viceversa se tiene que

$$\sum_{i=1}^{3N} l''_{ki} l'_{il} = \delta_{kl}$$

$$\sum_{i=1}^{3N} l'_{ik} l''_{kj} = \delta_{ij}$$

En términos de las coordenadas normales, la energía cinética y potencial se expresan como

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \lambda'_k Q_k^2$$

donde las λ'_k como se verá más adelante son iguales a las λ_k .

Si se usan las coordenadas normales, las ecuaciones de movimiento se expresan de la forma

$$Q_k + \lambda_k' Q_k = 0 \quad k = 1, 2, 3, \dots, 3N$$

Una posible solución para este conjunto de ecuaciones es

$$Q_k = C_k \cos(\lambda^{1/2} t) \quad C_k \text{ constantes arbitrarias}$$

La solución en términos de las q 's puede determinarse usando cambio de coordenadas por

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} Q_k \quad i=1, 2, 3, \dots, 3N \quad 2.6.5$$

con lo que se obtiene

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} l'_{ik} C_k \cos(\lambda^{1/2} t)$$

de esta ecuación se tiene que ^[9] $l'_{ik} = l_{ik}$, $\lambda_k' = \lambda_k$

Consecuentemente los coeficientes l_{ik} , los cuales especifican los modos normales de movimiento, son idénticos a los coeficientes l'_{ik} de la transformación de las coordenadas normales Q_k a las coordenadas originales q_i , mientras las raíces λ_k de la ecuación secular sean los coeficientes de Q_k^2 en la expresión para el potencial.

La energía cinética y la potencial en términos de estas nuevas coordenadas quedan especificadas por

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k Q_k^2$$

por lo que las ecuaciones de movimiento quedan descritas por

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \right] + \frac{\partial V}{\partial Q_k} = 0$$

donde $k = 1, 2, \dots, 3N$.

Como la transformación de coordenadas debe de conservar la distancia, además debe ser tal que no existan términos cruzados. Para que satisfaga estas condiciones, esta transformación debe ser ortogonal; lo que se cumple si la transformación de la suma del cuadrado de este conjunto se transforma en la suma del cuadrado de otro conjunto. Para este caso esto se expresa como $\sum q^2 = \sum Q^2$, por lo que debe de cumplir con la condición

$$\sum \dot{q}_i^2 = \sum \dot{Q}_k^2$$

Así como en el caso clásico se puede resolver el problema

separando la parte vibracional, de la parte rotacional. En el caso cuántico se puede hacer un tratamiento análogo, pero esta vez utilizando la función de onda del sistema, que puede separarse en parte vibracional y parte rotacional, tomando la forma⁽⁴⁾

$$\psi_T = \psi_v \psi_R$$

donde ψ_T es la función de onda total, ψ_v es la función de onda correspondiente a la parte vibracional y ψ_R corresponde a la función de onda rotacional.

La función de onda vibracional ψ_v , es una función de las coordenadas internas (se usan a menudo las coordenadas normales), y es una solución de la ecuación correspondiente a la parte vibracional de la molécula.

Como se vio anteriormente la energía cinética y potencial de la parte de vibraciones se puede expresar como

$$T = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2$$

$$V = \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2$$

en términos de las coordenadas normales. Entonces la ecuación de onda para la parte correspondiente a las vibraciones se puede escribir como

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \psi_v}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2 \psi_v = E_v \psi_v \quad 2.7$$

donde E_v corresponde a la energía vibracional.

Se puede separar la ecuación 2.7 en $3N-6$ ecuaciones, una para cada modo normal, donde

$$E_v = E(1) + E(2) + \dots + E(3n-6)$$

$$\psi_v = \psi(Q_1) \psi(Q_2) \dots \psi(Q_{3N-6})$$

La ecuación de onda es satisfecha si las funciones $\psi_k(Q_k)$ y energía E_k satisfacen ecuaciones del tipo

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2 \psi(Q_k)}{dQ_k^2} + \frac{1}{2} \lambda_k Q_k^2 \psi(Q_k) = E(k) \psi(Q_k)$$

cada una de estas ecuaciones es una diferencial en una variable Q_k , y es conocida como la ecuación de onda de un oscilador armónico lineal, expresado en términos de la coordenada normal Q_k . La solución ψ_v del problema vibracional es por lo tanto expresada por un producto de funciones de oscilador armónico $\psi(Q_k)$, una para cada coordenada normal, mientras que la energía total de vibración es la suma de $3N-6$ osciladores armónicos.

Como es conocido, los niveles de energía de un oscilador armónico están dados por la expresión

$$E = (n + \frac{1}{2})h \lambda$$

donde λ es la frecuencia clásica del sistema, n es el número cuántico. Entonces, la energía de vibración de la molécula con varias frecuencias clásicas λ_k es de la forma

$$E_v = \sum_{k=1}^{3N-6} (n_k + \frac{1}{2})h \lambda_k$$

Para el caso en que está la molécula en el estado de mínima energía, los números cuánticos n_k son iguales a cero, y la energía está dada por

$$E = \frac{h}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k$$

Este es un método de obtener los modos normales de vibración de las moléculas, . A partir de la próxima sección se comenzará a desarrollar un método que proporcione los modos normales de vibración, pero no se analizará la molécula con las partes de rotación y traslación separadas de la parte de vibraciones, ahí se obtendrán estas rotaciones y traslaciones de la molécula junto con los resultados de las vibraciones.

2.2 Aproximación armónica.

En esta sección se desarrolla el modelo clásico de osciladores armónicos simples, para ser posteriormente (cap 3) aplicados a moléculas constituidas por N átomos .

Considerando una molécula, para la cual la función potencial correspondiente está representada en la figura 1.1, el mínimo en $R_0 = (R_{01}, R_{02}, \dots, R_{0N})$, corresponde a la situación de equilibrio de la molécula, al cual por ser un punto de equilibrio, le corresponde la mínima energía.

Toda desviación pequeña de la posición de equilibrio traerá como consecuencia una fuerza de restitución la cual como se mostrará es proporcional a la desviación de la posición de equilibrio.

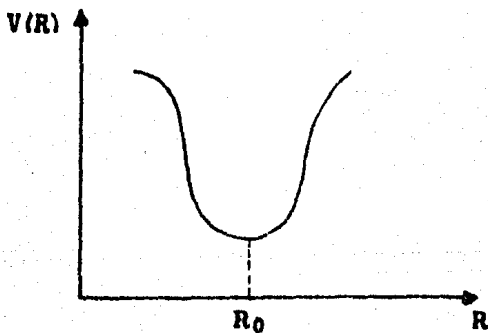


Figura 1.1 grafica de la energía potencial

Como la función potencial depende exclusivamente de las posiciones de las partículas, haciendo un desarrollo en serie de potencias de los desplazamientos alrededor del punto de equilibrio R_0 , este desarrollo conduce a la siguiente expresión

$$V(R) = V(R_0) + \left[\frac{\partial V(R)}{\partial R_i} \right]_{R_0} \delta R_i + \sum \sum \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_i \partial R_j} \Big|_{R_0} \delta R_i \delta R_j + \dots]$$

donde R_0 es la posición de equilibrio, $i, j = 1, 2, \dots, 3N$.

Las primeras derivadas con respecto a R_i evaluadas en la posición de equilibrio son cero; corriendo el origen de energía $V(R_0)$ se puede hacer desaparecer de la expresión anterior, y despreciando términos mayores del 2° grado, la función potencial toma la forma

$$V(R) = \sum \sum \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_i \partial R_j} \Big|_{R_0} \delta R_i \delta R_j \quad 2.8$$

Esta función es de una forma cuadrática de las variables $\delta R_i, \delta R_j$, pensando en una representación de el potencial de forma

análoga al del oscilador armónico clásico, la ecuación (2.9) se puede escribir como se vio anteriormente de la forma

$$V(R) = \sum_i \sum_j K_{ij} \delta R_i \delta R_j$$

donde

$$K_{ij} = \left. \frac{\partial^2 V(R)}{\partial R_i \partial R_j} \right|_{R_0}$$

debe ser mayor que cero para que $V(R)$ sea un mínimo en la posición de equilibrio.

La fuerza de interacción entre dos iones i, j queda descrita por

$$F_{ij} = -K_{ij} [|R_i - R_j| - |R_{0i} - R_{0j}|]$$

que es del tipo de oscilador armónico.

Como es necesario tener una forma desde el punto de vista computacional más operativo, Considerérese dos partículas en un sistema de referencia con origen en O , además, en cada partícula se sitúa un sistema de referencia auxiliar como se muestra en la fig. 2.2.

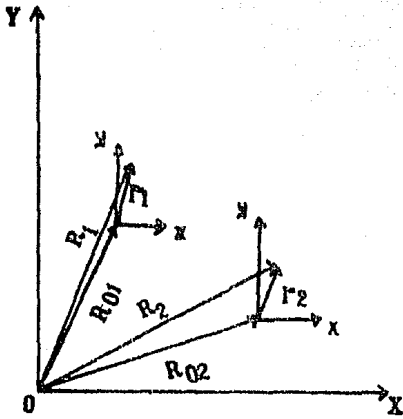


figura 2.2

donde R_{01}, R_{02} son vectores de posición de equilibrio de las partículas vistas desde O , r_1, r_2 son los desplazamientos de las partículas vistas desde sus posiciones de equilibrio; R_1, R_2 son los vectores de posición de las partículas vistas desde O .

Como el potencial es solo función de la distancia entre las partículas, expresando esta distancia como

$$|R_1 - R_2| = [r_j^2 + R_{0ij}^2 + 2r_{ij} R_{0ij}]^{1/2} \quad \text{o sea}$$

$$= R_{0ij} [1 + (r_j^2 / R_{0ij}^2) + 2(r_{ij} / R_{0ij})]^{1/2}$$

haciendo el desarrollo de Taylor alrededor de la posición de equilibrio de la anterior expresión se tiene

$$|R_i - R_j| = R_{ij} \left(1 + \frac{r_{ij}^2}{2 R_{0ij}^2} + \frac{r_{ij} R_{0ij}}{R_{0ij}^2} \right)$$

Utilizando este resultado, la fuerza de interacción entre dos partículas i, j se puede escribir como

$$F_{ij} = -K_{ij} (|R_i - R_j| - |R_{0i} - R_{0j}|)$$

o bien

$$F_{ij} = -K_{ij} \left(\frac{r_{ij}^2}{2 R_{0ij}} + \frac{r_{ij} \cdot R_{0ij}}{R_{0ij}} \right)$$

la cual es la magnitud de la fuerza de interacción entre las partículas i, j .

Si se desprecia el término $(r_{ij}^2 / 2R_{0ij})$, que es muy pequeño en comparación con $(r_{ij} \cdot R_{0ij}) / R_{0ij}$ que es prácticamente la magnitud de r_{ij} , entonces la fuerza entre dos partículas queda descrita por

$$F_{ij} = -K_{ij} \frac{(r_i - r_j)(R_{0i} - R_{0j})}{R_{0ij}}$$

si se expresa esta en términos de sus componentes cartesianas se tiene

$$F_{ij} = -K_{ij} \sum_{\alpha=1}^3 \frac{(X_i^\alpha - X_j^\alpha)(X_{0i}^\alpha - X_{0j}^\alpha)}{R_{0ij}}$$

o bien

$$F_{ij} = -K_{ij} \sum_{\alpha=1}^3 (X_i^\alpha - X_j^\alpha) XX_{ij}^\alpha$$

$$\text{donde } XX_{ij}^\alpha = \frac{X_{0i}^\alpha - X_{0j}^\alpha}{R_{0ij}}$$

$\alpha = 1, 2, 3$ se refiere a las coordenadas espaciales $i, j = 1, 2, \dots, N$ a las Partículas

Como la fuerza es del tipo de oscilador armónico, el potencial para un conjunto de partículas expresado en términos de las coordenadas de las mismas, es de la forma

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \sum_j^N K_{ij} \left(\sum_{\alpha=1}^3 (X_i^\alpha - X_j^\alpha) XX_{ij}^\alpha \right)^2$$

desarrollando se tiene

$$V = \sum_{i=j}^N \sum_j^N \left\{ \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\rho=1}^3 K_{ij} [X X_{ij}^{\alpha} X X_{ij}^{\rho} (X_i^{\alpha} X_i^{\rho} + X_j^{\rho} X_j^{\alpha})] \right. \\ \left. + K_{ij} [X X_{ij}^{\alpha} X X_{ij}^{\rho} (X_i^{\alpha} X_i^{\rho} - X_j^{\rho} X_j^{\alpha})] \right\}$$

el cual puede escribirse como

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=j}^N \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\rho=1}^3 \left(\sum_{j=1}^N V_{ij}^{\alpha \rho} \right) X_i^{\alpha} X_i^{\rho} \quad 2.9$$

que corresponde a los elementos diagonales.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\rho=1}^3 - V_{ij}^{\alpha \rho} X_i^{\alpha} X_j^{\rho} \quad 2.10$$

que corresponden a los elementos no diagonales.

donde

$$V_{ij}^{\alpha \rho} = 2 K_{ij} X X_{ij}^{\alpha} X X_{ij}^{\rho}$$

$$X X_{ij}^{\alpha} = (X_{oi} - X_{oj}) / R_{oi}$$

$$XX_{ij} = C(X_{oi} - X_{oj}) / R_{oi}$$

Con el potencial expresado de esta forma, la función de Hamilton para el sistema de partículas toma la forma

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \dot{X}_i^2 m_i + V(R, r) \quad 2.11$$

Es claro que se puede escribir en términos generales la anterior ecuación como

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \dot{X}_i^2 m_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} X_i^\alpha V_{ij}^{\alpha\beta} X_i^\beta \quad 2.12$$

Como se ve la ecuación 2.12 se puede expresar en términos matriciales como

$$H = \frac{1}{2} \dot{X} M \dot{X} + \frac{1}{2} X V X \quad 2.13$$

donde $X = (X_1^1, X_1^2, X_1^3, \dots, X_n^1, X_n^2, X_n^3)$

$$V = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} \\ V_{21} & V_{22} & V_{23} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} \end{pmatrix}$$

$$M = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & m_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & m_n \end{pmatrix}$$

donde V y M son matrices de dimensión $3N \times 3N$

En la ecuación 2.13 sólo se puede diagonalizar la transpuesta si las masas son iguales.

Es obvio que la matriz correspondiente al potencial $V(r)$ es simétrica, entonces existe una matriz U ortogonal tal que⁽⁸⁾

$$U^{-1} V U = D$$

donde D es una matriz diagonal, la cual contiene los valores característicos correspondientes a la matriz V . Como U es ortogonal se tiene que

$$V = U D U^{-1}$$

entonces el hamiltoniano se puede escribir como

$$H = \frac{1}{2} \tilde{X} M \tilde{X} + \frac{1}{2} \tilde{X} U D U^{-1} \tilde{X}$$

si se hace la transformación $q = U^{-1} \tilde{x}$, la cual es una matriz columna.

$$q = U^{-1} \tilde{x} = \tilde{x} U^{-1} = \tilde{x} U$$

o bien $x = U q$ y $\dot{x} = \dot{q} U^{-1}$ y como $M' = U^{-1} M U$ (no siempre es diagonal. Se propone por lo tanto un cambio de coordenadas, este es tal que involucra las masas de las partículas.

sea $y_i^\alpha = X_i^\alpha (m_i)^{1/2}$ $X_i^\alpha = Y_i^\alpha / (m_i)^{1/2}$ la función de Hamilton toma la forma

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \sum_\alpha (\dot{Y}_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} (Y_i^\alpha / (m_i)^{1/2}) V_{ij}^{\alpha\beta} (Y_j^\beta / (m_j)^{1/2})$$

donde $i, j = 1, 2, \dots, N$; $\alpha, \beta = 1, 2, 3$, con i distinto de j .

tomando $(V_{ij}^{\alpha\beta})' = V_{ij}^{\alpha\beta} (m_i m_j)^{1/2}$

se tiene $H = \frac{1}{2} \sum_i \sum_\alpha \dot{Y}_i^\alpha \delta_{i,j} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j Y_i^\alpha (V_{ij}^{\alpha\beta})' Y_j^\beta$

expresado en términos matriciales

$$H = \frac{1}{2} \tilde{Y} \dot{Y} + \frac{1}{2} \tilde{Y} V' Y$$

donde V' corresponde a $(V_{ij}^{\alpha\beta})'$; $\tilde{Y}^T = (Y_1^1, Y_1^2, Y_1^3, \dots, Y_N^1, Y_N^2, Y_N^3)$

como V' es simétrica $U^{-1} V' U = D$ que es diagonal y entonces

$$H = \frac{1}{2} \tilde{Y} U \dot{Y} + \frac{1}{2} \tilde{Y} U^{-1} D U Y$$

si se pasa a los modos normales de vibración tomando $q = U^{-1} \tilde{q}$;

$\tilde{V} = U q$ el Hamiltoniano queda como

$$H = \frac{1}{2} \dot{\tilde{q}} \tilde{q} + \frac{1}{2} \tilde{q} D q$$

en donde la matriz D contiene las frecuencias de los modos normales de vibración. Para conocer tanto los vectores, como las frecuencias correspondientes a los modos normales de vibración es suficiente diagonalizar la matriz V .

Para el caso cuántico, se pueden aprovechar los resultados que se obtienen por el método arriba descrito, esto es los eigenvectores y los eigenvalores de la siguiente forma:

Las soluciones de la ecuación 2.7.1 de la sección 2.1, las cuales son las funciones de onda para la parte de vibraciones, se obtienen de ^{(3),(4)}

$$\psi(Q_k) = F_{\lambda_k} \exp(-1/2 \gamma_k^{1/2} Q_k) H_{\lambda_k}(\gamma_k^{1/2} Q_k)$$

donde F_{λ} es el factor de normalización y está dado por

$$F_{\lambda_k} = [(C \gamma / \pi)^{1/2} [1 / C \geq^{\lambda_k} (C \lambda_k!)]]^{1/2}$$

donde $\gamma_k = (4 \pi \lambda_k) / h$ y $H_{\lambda_k} = H_{\lambda_k}(\gamma_k^{1/2} Q_k)$ son los

polinomios de Hermite de grado λ_k en Q_k

Por el método arriba descrito se pueden conocer las funciones de onda correspondientes a cada modo normal de vibración, basándose en las frecuencias características (que se obtienen por el método de aproximación armónica) y vectores característicos que se obtendrán en el capítulo 3.

2.3. Orbitales moleculares.

Como es sabido hay diversas variantes del método de orbitales moleculares, en el presente se usará el método en el cual las funciones de onda monoeléctricas moleculares se toman como combinaciones lineales de las funciones de onda en los átomos, de los cuales está formada la molécula. Esta variante se representa abreviadamente como OM CLOA. Estos orbitales se construyen de acuerdo al principio de exclusión de Pauli.

Con este método se pueden calcular los orbitales moleculares conocidos como bonding y antibonding. Los orbitales antibonding son tales que hay una disminución de la densidad electrónica entre los núcleos, con lo que hay un dominio de la fuerza repulsiva internuclear, no así los orbitales bonding, que como su nombre lo indica contribuyen a la formación de la molécula. Los orbitales antibonding y bonding se representan por σ^* y σ respectivamente así como π^* , π , δ^* , δ ... En analogía con los orbitales atómicos, los orbitales σ están situados a lo largo de un eje preferencial, los orbitales π son perpendiculares a dicho eje, y así consecutivamente para los demás orbitales.

Si se toma el orbital molecular de un electrón como una combinación lineal de los orbitales atómicos se tiene la expresión para dicho electrón como:

$$\Psi_i = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots + c_n \chi_n$$

2.15

donde Ψ_i es la función de onda molecular correspondiente al i -ésimo electrón. Las χ_j son las funciones de onda de los electrones en sus correspondientes átomos, y los coeficientes c_j dan la contribución de la función de onda χ_j en Ψ_i .

Como cada átomo tiene en rigor una infinidad de orbitales atómicos, el resultado del cálculo de las propiedades del enlace por el método OM CLOA será más exacto mientras más orbitales atómicos estén introducidos en el cálculo molecular, ya que en rigor todos los orbitales atómicos contribuyen a este orbital molecular. Sin embargo el aporte importante del orbital molecular solamente lo darán los orbitales atómicos cuyas energías no se diferencien mucho entre si, el aporte del orbital atómico χ_j como se mencionó se caracteriza con la magnitud c_j . Para orbitales cuyas energías son muy distintas, las magnitudes relativas c_j resultan ser muy pequeñas, se les puede considerar aproximadamente cero, no así con los orbitales cuyas energías sean aproximadas entre si.

El hamiltoniano para un sistema de partículas el cual está dado por: $\hat{H} = (1/2) m \dot{x}^2 + V(r)$, entonces para un electrón la ecuación a resolver es

$$\hat{H} \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i$$

2.16

donde ϵ representa los eigenvalores correspondientes, sustituyendo la ecuación 2.15 en 2.16 se tiene

$$C_1 \hat{H} X_1 + \dots + C_N \hat{H} X_N = \epsilon [C_1 X_1 + \dots + C_N X_N]$$

Si se multiplica la anterior igualdad a la izquierda de ambos miembros por χ_1^* se tiene la siguiente igualdad

$$C_1 \chi_1^* \hat{H} X_1 + \dots + C_N \chi_1^* \hat{H} X_N = \epsilon [C_1 \chi_1^* X_1 + \dots + C_N \chi_1^* X_N]$$

si se integra a ambos lados se tiene

$$\int [C_1 \chi_1^* \hat{H} X_1 + \dots + C_N \chi_1^* \hat{H} X_N] dV = \epsilon C_1$$

El miembro del lado derecho se obtiene por ortogonalidad de las χ_i y por la normalización de las mismas. Procediendo de manera analoga con χ_2^* , χ_3^* , ..., χ_n^* se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\begin{matrix} C_1 H_{11} + C_2 H_{12} + \dots + C_N H_{1N} = \epsilon C_1 \\ \vdots \\ C_1 H_{N1} + C_2 H_{N2} + \dots + C_N H_{NN} = \epsilon C_N \end{matrix} \quad 2.17$$

$$\text{donde } H_{ij} = \int X_i^* \hat{H} X_j \, dv$$

el cual es el elemento de matriz (i, j) del Hamiltoniano en la base de orbitales atómicos X_j ,

Este sistema de ecuaciones se puede analizar en dos casos

CASO DIAGONAL $i=j$.

Para este caso se tiene que

$$H_{ii} = \int X_i^* \hat{H} X_i \, dv \quad 2.18$$

tomando

$$H = \frac{m \dot{X}^2}{2} + \sum_{\alpha} V_{\alpha}(r) = \frac{m \dot{X}^2}{2} + V_0(r) + \sum V_i(r)$$

el cual se puede expresar como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum V_{\alpha}(r)$$

entonces se tiene que

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \int X_i^* \hat{H}_0 X_i \, dv + \sum \int X_i^* V_{\alpha}(r) X_i \, dv \\ &= \alpha_i + \text{(I) Ionico } \text{ ó } \text{(II) Caso covalente} \end{aligned}$$

con $\alpha_i = \int X_i^* \hat{H}_0 X_i dv$ que se le conoce como integral de Coulomb

Como se sabe, el enlace iónico es aquel en el cual durante la transición del electrón en la interacción de dos átomos, convierte a estos en iones de cargas opuestas, la atracción que surge de estas diferencias de cargas conlleva a la formación de la molécula. En el enlace covalente, los electrones que producen el enlace pertenecen a ambos átomos, es decir comparten estos electrones en distintos tiempos.

CASO NO DIAGONAL $i \neq j$

En este caso se tiene

$$H_{ij} = \int X_i^* \hat{H} X_j dv = \begin{cases} (a) & \text{e al mismo átomo (b1)} \\ (b) & \text{distintos átomos (b2)} \end{cases} \quad 2.19$$

para el subcaso (b1)

$$H_{ij} = \int X_i^* \hat{H}_0 X_j dv + \sum \int X_i^* V_o(r) X_j dv \sim 0$$

El primer miembro del lado derecho es cero por ortogonalidad y el segundo es aproximadamente cero, dado que la interacción entre los electrones en distintos átomos es muy pequeña.

para el subcaso (b2)

$$H_{ij} = \int X_i \hat{H}_0 X_j \, dv + \sum \int X_i V_\alpha(r) X_j \, dv = \beta_{ij}$$

a estas integrales se les conoce como integral de resonancia.

Con las ecuaciones 2.18 y 2.19 el sistema de ecuaciones 2.17 puede expresarse en forma matricial como

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & \dots & H_{NN} \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad C^t = (C_1, C_2, \dots, C_N)$$

donde N es el número de orbitales.

Por lo que la ecuación a resolver es :

$$H C = \epsilon C$$

Como se observa si se diagonaliza H se tiene resuelto el problema, y se conocerán las funciones de onda moleculares en forma aproximada.

En los últimos años el método de orbitales moleculares ha sido utilizado para el cálculo de las características de muchas moléculas. La variante de OM CLOA propuesta por Hückel ha recibido gran divulgación y es la que se trabajará.

Con la ayuda de este método se calculan las energías y funciones de onda de los electrones que forman los enlaces π no localizados. Como resultado de la utilización del método citado se formaron tres conceptos que tienen gran significado en la química orgánica moderna, y que también son aplicables para los propósitos del presente trabajo, y que son; el orden de densidad electrónica π , el orden del enlace y el índice de valencia libre. Ahora, en los rasgos más generales, se caracterizarán estos conceptos y se mostrará su aplicabilidad.

La representación sobre el orden del enlace da a este concepto una característica cuantitativa, ya que este parámetro puede tener no sólo valores enteros i.e. enlace simple, doble,...etc. sino que puede tener valores intermedios. Cuanto más alto sea el orden del enlace más estable es el enlace dado.

La densidad electrónica π caracteriza la estancia de un electrón π no localizado en el átomo en cuestión. Cuanto más alta sea la magnitud tanto más negativamente estará cargado el átomo. Esta característica determina la dirección de transformación de la molécula sometida a la influencia de partículas cargadas.

El índice de valencia libre caracteriza la capacidad del átomo de reaccionar con átomos neutrales y radicales libres en la molécula.

Examinemos ahora la esencia del método de Hückel, para esto tomese la función de onda monoeléctronica molecular ec.3.1'

$$\psi_i = C_1 X_1 + \dots + C_N X_N$$

Como fue señalado anteriormente para encontrar los coeficientes C_j , es necesario tener el sistema de ecuaciones 2.17, en el cual están incluidas las integrales

Integral de Coulomb, integral de resonancia, integrales normalizadas y las integrales de traslape.

En el método de Hückel se hacen las siguientes suposiciones:

- 1) Las integrales de resonancia, para las funciones de onda que no pertenecen a átomos vecinos se toman como cero.
- 2) Para cualesquiera dos átomos vecinos las integrales de resonancia son iguales, así como las integrales de Coulomb.
- 3) Todas las integrales de traslape se toman igual a cero.

Claro está que estas suposiciones son muy aproximadas, pero simplifican en mucho los cálculos. La menos fundamentada es la última suposición, ya que algunos cálculos^(7,6) demuestran que esto no es cierto. Sin embargo, un análisis más estricto que incluye estas integrales, mostraría que el error introducido por esta suposición no es muy grande.

Con estas suposiciones se llega a un determinante secular, que al resolverlo nos proporciona los coeficientes de las funciones χ_i y con ellas las funciones Φ_i , para tener posteriormente los enlaces π no localizados, y así las funciones de onda moleculares aproximadas.

2.4 Cálculo de constantes de fuerza de primeros principios.

En esta sección se hará un desarrollo teórico para la obtención de las constantes de fuerza utilizadas en el cálculo de los modos normales de vibración a partir de primeros principios. El cálculo de estas constantes se apoya en las funciones de onda electrónicas obtenidas por el método de Hückel.

Sea el hamiltoniano para muchas partículas⁽⁸⁾

$$\hat{H} = \hat{H}_{NN}(R) + \hat{H}_{ee}(r) + \hat{V}_{Ne}(r, R) \quad 2.20$$

donde $\hat{H}_{NN}(R) = \frac{1}{2} \sum_i m_i X_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)} Z_i Z_j V(R_i - R_j)$

$$\hat{H}_{NN} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN}$$

es el hamiltoniano correspondiente a la parte nuclear.

y $\hat{H}_{ee}(r, R) = \frac{1}{2} \sum_i m_i X_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{(i,j)} V(R_i - R_j)$

es el hamiltoniano correspondiente a la parte electrónica

$$\hat{V}_{Ne}(r, R) = - \sum_i Z_i V(R_i - r_j)$$

donde \hat{V}_{Ne} es la interacción del i -ésimo núcleo con el j -ésimo electrón.

Ahora el problema a resolver es:

$$\hat{H} \psi_T = \hat{H} \psi_T \quad 2.21$$

Si se hace la aproximación de Born-Oppenheimer y se separa la función de onda total en parte electrónica y parte nuclear

$$\Psi_T = \psi_e(r, R) \psi_N(R)$$

donde $\psi_e(r, R)$ es la función de onda electrónica y $\psi_N(R)$ es la función de onda nuclear.

Como se observa $\psi_e(r, R)$ depende paramétricamente de R , si se hace la separación en el hamiltoniano de la ecuación 2.20 de la siguiente forma

$$\hat{H}_{ee} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne}(r, R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{NN}(R)$$

y suponiendo por el momento que se pueden conocer la ψ_e , el problema es primeramente resolver la siguiente ecuación

$$\hat{H}_e \psi_e(r, R) = E(R) \psi_e(r, R) \quad 2.22$$

si se tiene la solución de la anterior ecuación, la parte electrónica está resuelta.

Para la parte nuclear se tiene

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + E(R)$$

y la ecuación a resolver ahora es

$$\hat{H}_N \psi_N(\mathbf{R}) = \epsilon \psi_N(\mathbf{R}) \quad 2.24$$

en la ecuación 2.23 $E(\mathbf{R})$ está dado por

$$\begin{aligned} E(\mathbf{R}) = & \langle \psi_0 | \hat{T}_e | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi_0 \rangle + \\ & + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) | \psi_0 \rangle \quad 2.25 \end{aligned}$$

Suponiendo partículas independientes la energía puede ser expresada como

$$\begin{aligned} E(\mathbf{R}) = & \frac{1}{2} \sum_{i=j} Z_i Z_j V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) + \\ & + \sum_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \frac{p^2}{2m} \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} + \\ & - \sum_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \sum_j Z_j V(\mathbf{r}, \mathbf{R}_j) \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} + \\ & + \frac{1}{2} \sum \int \varphi_i^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ & - \frac{1}{2} \sum \int \varphi_i^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_j^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \varphi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

En esta expresión, el primer sumando corresponde a la interacción núcleo-núcleo, el segundo sumando corresponde a la

energía cinética de los electrones, y los dos últimos sumandos corresponden a la interacción electrón-electrón.

Hagamos ahora la primera derivada de la energía con respecto a X_L^μ la cual es:

$$\frac{\partial E(R)}{\partial X_L^\mu} = \frac{\partial V_{NN}(R)}{\partial X_L^\mu} + \langle \psi_0(r, R) | \frac{\partial V_{eN}(r, R)}{\partial X_L^\mu} | \psi_0(r, R) \rangle$$

aplicando el teorema de Hellman-Feynman* se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(R)}{\partial X_L^\mu} &= \frac{\partial V_{NN}(R)}{\partial X_L^\mu} + \\ &\int \int \psi_i^*(r, R) \frac{\partial}{\partial X_L^\mu} \sum_j Z_j V(r - R_j) \psi_i(r, R) dr \\ &= \frac{\partial V(R)}{\partial X_L^\mu} + \\ &\int \int \psi_i(r, R) \sum_j \frac{\partial}{\partial X_L^\mu} V(r - R_j) \psi_i(r, R) dr \end{aligned}$$

donde i corresponde a los orbitales.

Ahora calculemos la segunda derivada

$$\frac{\partial^2 E(R)}{\partial X_m^\nu \partial X_L^\mu} = \frac{\partial}{\partial X_m^\nu} \left[\frac{\partial E(R)}{\partial X_L^\mu} \right]$$

* ver apéndice 2

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial^2 V_{NN}(R)}{\partial X_m^\nu \partial X_L^\mu} + \\
&+ \sum_i \int \frac{\partial \varphi_i^*(r, R)}{\partial X_m^\nu} \sum_j Z_j g_{\mu L}(r, R_j) \varphi_i(r, R) dr \\
&+ \sum_i \int \varphi_i^*(r, R) \sum_j Z_j g_{\mu L}(r, R_j) \frac{\partial \varphi_i(r, R)}{\partial X_m^\nu} dr + 0
\end{aligned}$$

el termino 0 se debe a que $\frac{\partial g_{\mu L}}{\partial X_m^\nu} = 0$

donde se ha definido $g_{\mu L}(r, R) = \sum_L Z_L \frac{\partial V(r - R_L)}{\partial X_L^\mu}$

entonces la segunda derivada toma la forma

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E(R)}{\partial X_m^\nu \partial X_L^\mu} &= \frac{\partial V_{NN}(R)}{\partial X_m^\nu \partial X_L^\mu} + \\
&\sum_i \int \frac{\partial}{\partial X_m^\nu} \left| \varphi_i(r, R) \right|^2 g_{\mu L}(r, R) dr
\end{aligned}$$

como los orbitales son reales se tiene

$$\frac{\partial}{\partial X_m^\mu} \left| \varphi_i(r, R) \right|^2 = 2 \varphi_i(r, R) \frac{\partial \varphi_i(r, R)}{\partial X_m^\mu}$$

$$\text{donde } \frac{\partial \varphi_i(r, R)}{\partial X_m^\nu} = \lim_{\Delta X_m^\nu \rightarrow 0} \frac{\Delta \varphi_i(r, R)}{\Delta X_m^\nu}$$

$$\text{pero } \Delta \varphi_i(r, R) = \varphi_i(r, R_0 + X_m^\nu) - \varphi_i(r, R_0) \quad 2.26$$

$$\text{y además } \Delta X_m^\nu = X_m^\nu + R_0 - R_0 = X_m^\nu \quad 2.27$$

por otro lado se tiene que

$$\frac{\partial V_{NN}(R)}{\partial X_m^\nu X_L^\mu} = \frac{Z_m Z_L}{R_{mL}^3} \left[\frac{3(X_L^\mu - X_m^\mu)(X_L^\nu - X_m^\nu)}{R_{mL}^2} - 1 \right]$$

$$\text{además se tiene que } g_{\mu L}(r, R_L) = \frac{Z_L (X_L^\mu - X_m^\mu)}{[\sum_\sigma (X_L^\sigma - X_m^\sigma)^2]^{3/2}} \quad 2.28$$

Sustituyendo los resultados de las ecuaciones 2.26, 2.27 y la expresión para la segunda derivada de V_{NN} se llega a la expresión para la segunda derivada, la cual nos da :

$$K_{m\nu, L\mu} = K_{m\nu, L\mu}' + 2 \int \int [\varphi_i(r, R_0) \left\{ \frac{\varphi_i(r, R_0 + X_m^\nu)}{X_m^\nu} - \frac{\varphi_i(r, R_0)}{X_m^\nu} \right\} \cdot g_{\mu L}(r, R_{0L}) dr$$

En esta última ecuación $K_{m\nu, L\mu}$ es la segunda derivada de la energía, la $K_{m\nu, L\mu}$ corresponde a la segunda derivada del potencial V_{NN} y $g_{\mu L}$ está expresado en la ecuación 2.28.

Así pues se ha desarrollado una expresión para obtener las constantes de fuerza a partir de primeros principios, que pueden utilizarse para el cálculo de los modos normales de vibración.

3.1 La estructura Cu-O₄

El gran salto que se dio en la temperatura de transición con los materiales cerámicos preparados con tierras raras fue realmente sorprendente. Parece ser que el oxígeno juega un papel realmente importante en la aparición del fenómeno de la superconductividad, así como el efecto J-T. Esto ya lo intuían Bednorz y Müller; quienes intentaban encontrar materiales superconductores de alta temperatura de transición, como en el sistema La-Ni-O, que es un conductor metálico, con la energía de transferencia J-T mayor que la energía de transición J-I, por lo que la distorsión de la estructura octaédrica del Ni³⁺ alrededor del oxígeno es suprimida.^[11] ver figura 3.1. Trabajando con el efecto J-T, posteriormente obtuvieron el superconductor de 35 K.

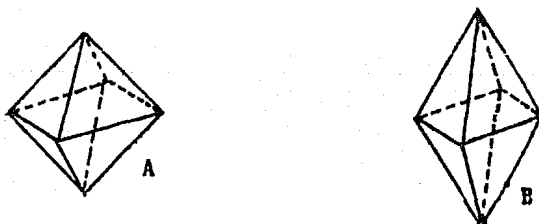


Figura 3.1 Esquemática representación del efecto J-T para el octaedro Cu-O₆. (a) estructura sin J-T ; (b) estructura presentando el efecto J-T el cual se nota en la elongación de la misma.

Un aspecto realmente interesante de estudiar en estos materiales presencia o no de este efecto (J-T) que se cree puede ser importante en el mecanismo de la superconductividad por la forma en que se obtubieron los primeros materiales de alta temperatura de transición. Además la presencia del J-T permitiría aclarar en parte si realmente el fenómeno de la superconductividad se realiza en el plano Cu-O_4 , que es lo que ahora se cree.

Por lo expuesto anteriormente se se decidió estudiar la estructura Cu-O_4 , la cual parece jugar un papel crucial en estos materiales, el trabajo presentado como se ha explicado esta encaminado para llegar posteriormente al estudio del efecto J-T.

En la figura 3.2 se muestrala perovskita $\text{Y Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que tiene una temperatura de transición de aproximadamente 94 K. Los planos de estudio (Cu-O_4), están indicados con flechas, es en estos planos donde se sospecha se lleve a cabo el fenómeno de la superconductividad. Es por esto que se decidió trabajar solamente este plano, ya que un estudio de la estructura cristalina (fig 3.2) es complicado, y requiera de más herramientas teóricas que las vistas en este trabajo.

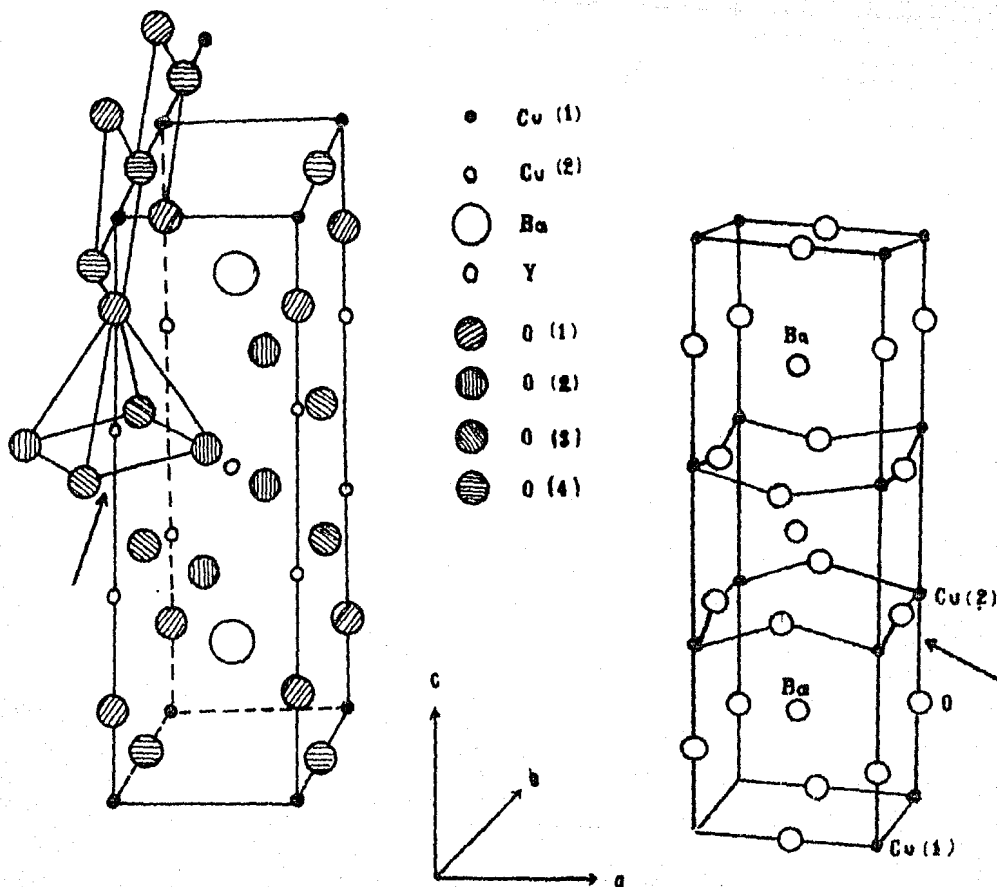


Figura 3. Z Estructura del cristal Y Ba Cu O. Las flechas indican los planos de estudio, es en estos donde se cree se realiza el fenómeno de la superconductividad.

Aplicación al cúmulo Cu-O₄ del superconductor Y Ba₂Cu₃O₇

Como se observa de la ecuación 2.14 si se expresa el hamiltoniano de esta forma se pueden obtener tanto las coordenadas normales como las frecuencias características, por lo que el próximo paso es ver la forma de llegar a tener la matriz $V_{ij}^{\alpha\beta}$ en forma diagonal y obtener los vectores característicos correspondientes a cada frecuencia característica.

Para resolver este problema expresamos la matriz de potencial como se mencionó en la sección 2.3. y posteriormente utilizar el método conocido como Householder en combinación con el método de Jacobi,^{[8][9]} los cuales nos darán las frecuencias características correspondientes a los modos normales de vibración, así como sus vectores correspondientes.

Lo anterior se aplica al cúmulo del superconductor Y - Ba₂ - Cu₃ - O₇, el cual se representa en la figura 3.3

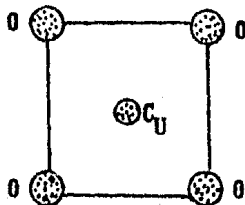


Figura 3.2. Representación del cúmulo Cu-O₄

El potencial de interacción interatómico es tal que entre los átomos situados en aristas opuestas vale cero, y entre los átomos vecinos el potencial es de la siguiente forma : $V = 1/r_{ij}$, con lo que las constantes de fuerza son del tipo

$$K_{ij} = 1/r_{ij}^3 \text{ más correcciones debido a la parte electrónica.}$$

Estas constantes fueron proporcionadas por el grupo del laboratorio de física teórica del Dep. de Física de la Facultad de Ciencias UNAM⁽¹⁰⁾ y son : $K_{CuO} = 104.4$ $K_{O} = 19.4$ Kilodinas , las cuales son usadas para la construcción de la matriz potencial

Las distancias "a, b" se toman como 3.82 y 3.83 Å respectivamente y las masas correspondientes a cada átomo son $m_O = 2.65591 \times 10^{-23}$ gr. $m_{Cu} = 1.05523 \times 10^{-22}$ gr. Se elaboró un programa que construye la matriz asociada al potencial $V_{ij}^{\alpha\beta}$ para posteriormente usar los métodos numéricos antes mencionados, los cuales son usadas en la construcción de la matriz potencial, y de esta forma hacer el cálculo de los modos normales de vibración.

Al diagonalizar dicha matriz (potencial) se obtuvieron las frecuencias características (tabla 3.1), así como los vectores correspondientes a estas, los cuales se representan en la figura 3.4, en donde la λ corresponde a la frecuencia del modo normal de vibración.

Tabla 3.1
frecuencias características (cm^{-1})

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 0$$

$$\lambda_4 = 470$$

$$\lambda_5 = \lambda_6 = 227$$

$$\lambda_7 = 560$$

$$\lambda_8 = \lambda_9 = 615$$

$$\lambda_{10} = 292$$

Como se mencionó en la introducción del presente trabajo, esta tesis es sólo uno de los pasos previos para el estudio del efecto Jahn-Teller. Este efecto tiene posibilidad de presentarse sólo si las frecuencias son degeneradas. Por este motivo las frecuencias que son interesantes para el estudio planeado son las correspondientes a los valores $\lambda = 227$ (doblemente degenerada) y $\lambda^2 = 615 \text{ cm}^{-1}$ (doblemente degenerada). A estas les corresponde una energía $E = \hbar \lambda = 32 \text{ meV}$ y 67.8 meV respectivamente (las figuras que representan cada modo normal de vibración se muestran en la figura 3.4).

Estos valores son aceptables comparados con los obtenidos por Brüesch⁽¹¹⁾ (éste reporta valores del orden de 42 meV , 87 meV). Conociendo estas energías y las correspondientes a la parte electrónica (que se obtendrán en poco tiempo) se dará un paso más para determinar la presencia o no del efecto Jahn-Teller, que junto con esta estructura parecen ser pilares del fenómeno de la superconductividad en estos materiales con tierras raras.

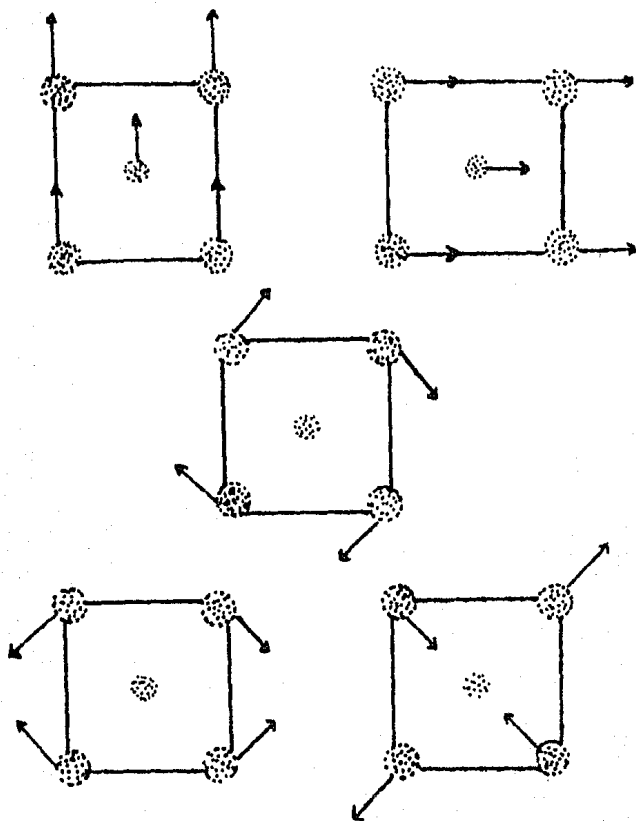


Figura 3.4 a), b), c) son modos normales de vibración con $\lambda=0$, a estos modos les corresponde una energía $E=0$; los movimientos son traslación, traslación y rotación respectivamente; d) modo normal antisimétrico con $\lambda=292$; e) modo normal antisimétrico con $\lambda=427$

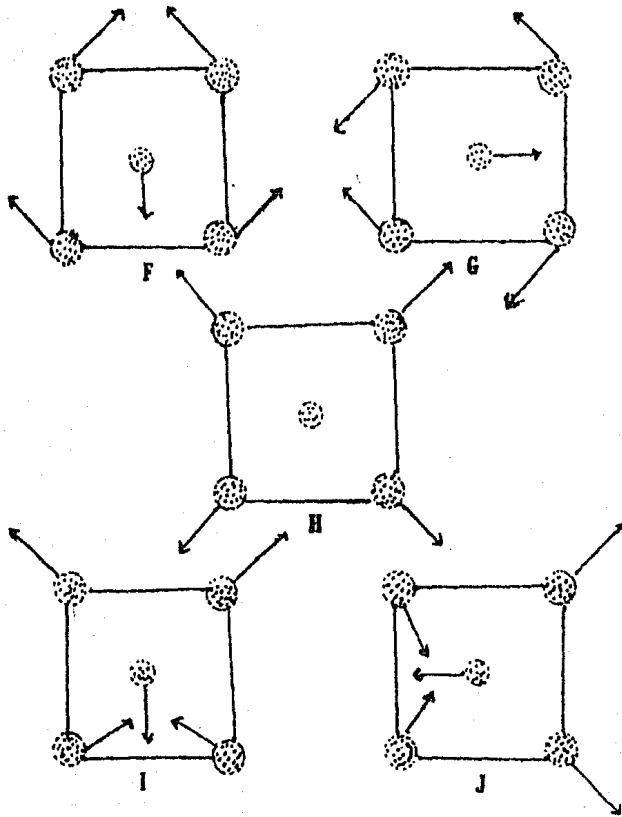


Figura 3.4 f), g) modos doblemente normales degenerados con $\lambda = 22$ en estos existe la posibilidad de presentarse el efecto J-T, lo mismo que en los modos con $\lambda = 015$ los cuales se observan en i), j); el modo normal con $\lambda = 500$ es simétrico sin posibilidad de que se presente el efecto J-T.

Como se ve los resultados son consistentes al obtenerse las frecuencias correspondientes traslaciones y rotaciones a las cuales les corresponde $\lambda = 0$, y que son tres. Estos estados son los correspondientes a dos traslaciones y un rotación, cuyas energías correspondientes son también cero, que corresponden a una molécula de 5 átomos coplanares.

Con los valores de las frecuencias características se puede obtener la energía total para la parte vibracional, que como se vió está expresada por:

$$E_T = \sum_{k=1}^{3N-6} \left(n_k + \frac{1}{2} \right) h \lambda_k$$

La energía total de vibración para el cúmulo superconductor en el estado base con $n_k = 0$; $k = 1, 2, \dots, N$. Le corresponde el valor de:

$$E_T = 187 \text{ meV}$$

Esta energía es la correspondiente a un sistema de osciladores armónicos de cinco átomos

CAPITULO 4

Conclusiones

Como se mencionó en la introducción, esta tesis forma parte del estudio teórico de los nuevos materiales superconductores de alta temperatura de transición.

Se parte de la aproximación de Born-Oppenheimer para la separación de la parte electrónica de la nuclear, se hace una discusión de los modos normales de vibración en moléculas y se desarrolla un método matricial para la obtención de los modos normales de vibración. Se hace la discusión teórica de cómo obtener las funciones de onda moleculares que pueden ser utilizadas en el cálculo de constantes de fuerza de primeros principios del cual se hace un desarrollo teórico.

Se hizo la aplicación al cúmulo Cu-O_4 , del que se obtuvieron los modos normales de vibración, los cuales resultaron como se esperaba, con dos traslaciones y una rotación de las frecuencias distintas de cero. Son de particular interés las degeneradas, las cuales como puede observarse de las figuras 3.4 tienen el mismo tipo de movimiento, solo que hay una rotación de π radianes.

Otra frecuencia de interés es la correspondiente a $\lambda=560$ la cual corresponde al llamado "respiro" por la forma en que se mueven los átomos, que es un movimiento en que los átomos que se encuentran en las aristas del cuadrado se alejan y acercan al central.

El paso inmediato será hacer el análisis para la subestructura Cu-O_6 . Así como elaborar los programas computacionales para la obtención de constantes de fuerza de primeros principios, y finalizar con el estudio del efecto J-T, que según Bednorz y Müller juega un papel muy importante en los superconductores de alta temperatura crítica de transición.

Apéndice 1

En este apéndice se trata el efecto Jahn-Teller sin el tratamiento riguroso de la teoría de grupos. Para comenzar a describirlo veamos dos tipos de vibraciones en las moléculas ; simétrica y antisimétrica . Un modo normal de vibración de una moléculas en que los iones conserven la simetría en todo tiempo, se conoce como modo normal de vibración simétrico, y se representa por Γ_1 ; en la figura 1.(a) se muestra una molécula cuadrada vibrando en modo Γ_1 . Ahora bien la figura 1.(b) muestra otro posible modo normal de vibración de dicha molécula, ahí el sistema sólo es simétrico cuando os iones pasan por sus posiciones de equilibrio, pero generalmente la molécula se ve como un rombo, es decir, la figura tiene poca simetría. A estos modos que no conservan la simetría de la configuración original se les llama antisimétricos. Sin embargo en la práctica todos estos son modos de simetría Γ_α con $\alpha = 1$.

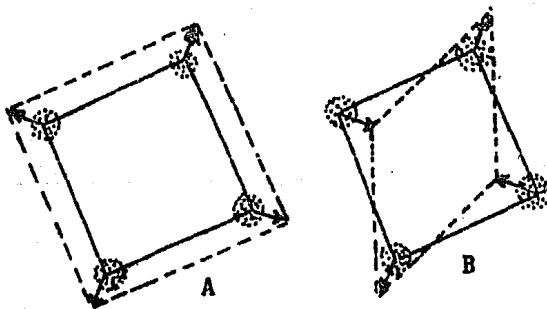


Figura 1: (a) representación de modo normal de vibración simétrico
(b) representación de modo normal de vibración antisimétrico

Ahora consideremos el hamiltoniano para una molécula, el cual está dado por

$$H = T_N + H_0(R, r)$$

donde T como se vió en el capítulo 2 representa la energía cinética de los núcleos; $H_0(R, r)$ corresponde a la interacción electrón-electrón, electrón-núcleo, núcleo-núcleo y la energía cinética de los electrones. Haciendo la aproximación de Born-Hopfenheimer para la función de onda total, la parte electrónica de esta debe cumplir con

$$H_0(R, r) \psi_{n \alpha i}(R, r) = E_{n \alpha i}(R, r) \psi_{n \alpha i}(R, r)$$

en esta ecuación $E_{n \alpha i}$ actúa como potencial para el movimiento nuclear, con n , α e i representando respectivamente al número cuántico principal, la representación irreducible y el índice de la pareja.

Aplicando el teorema de Hellmann-Feynmann a éste potencial se tiene que

$$\left[\frac{\partial E}{\partial q_i} \right]_0 = \left[\psi_{n \alpha i} \frac{\partial E_{n \alpha i}}{\partial q_i} \psi_{n \alpha i} \right] \quad A1.1$$

donde las q_i son coordenadas normales, el subíndice i caracteriza el estado cuántico vibracional y el cero indica la evaluación en la posición de equilibrio.

Para el caso en que $A_{1,1}$ no es cero y la molécula se encuentra en un modo antisimétrico, los iones sienten una fuerza que los llevará a una nueva configuración la cual será la posición de equilibrio que no es propiamente la más simétrica. En esta nueva posición $A_{1,1}$ se hace cero.

Cuando una molécula presenta estas características se presenta en ellas el efecto Jahn-Teller.

Esto nos indica en rasgos generales lo que es el efecto J-T; la teoría formal para el estudio de este efecto es tema de una tesis que se está desarrollando.

Apendice 2

Teorema de Hellmann-Feynman

Para entender este teorema, considerese un sistema el cual es descrito por una función ψ que depende solo de un parámetro P . Esta dependencia del parámetro puede surgir en el hamiltoniano; este parámetro puede ser la distancia internuclear en una molécula. Suponiendo que ψ esta normalizada. La energía del sistema esta dada por

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau = \langle \hat{H} \rangle$$

y la derivada de E con respecto al parámetro P es

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial P} &= \int d\tau \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial P} \right) \hat{H} \psi + \int d\tau \psi^* \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right) \psi + \\ &+ \int d\tau \psi^* \hat{H} \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right) \end{aligned}$$

si ψ es una eigenfunción exacta de H , o sea $H\psi = E\psi$ esta ecuación puede ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial P} &= E \left\langle \int d\tau \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial P} \right) \psi + \int d\tau \psi^* \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right) \right\rangle + \\ &+ \langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \rangle \end{aligned}$$

Como ψ es normalizada

$$\frac{\partial}{\partial P} \int d\tau \psi^* \psi = \int d\tau \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial P} \right) \psi + \int d\tau \psi^* \left(\frac{\partial \psi}{\partial P} \right) = 0$$

por lo tanto

$$\frac{\partial E}{\partial P} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right\rangle$$

Este es en esencia el teorema de Hellmann-Feynman, y es como se utilizó en el cap.2.

REFERENCIAS

- 1.- Bednorz and Muller Rev. Mod. Phys. vol 60, 3 (1988)
- 2.- Landau, Física teórica, Vol.II, Mir Moscú
- 3.- Wilson, Decius, Molecular Vibrations, Dover Publications
- 4.- Pauling and Wilson, Introduction to Quantum Mechanics
- 5.- M.J. Karapetians, Estructura de la sustancia, Mir Moscú
- 6.- I. Main, Vibrations and Waves in Physics, 1985
- 7.- Atkins, Molecular Quantum Mechanics Vol I y II, Oxford
- 8.- Richard L. Burden Analisis matemático
- 9.- J.H Wilkinson, The eigenvalue problem.
- 10.- A. Calles, E. Yezpez, North-Hollan Physics C. 153-155
198-199 (1988)
- 11.- P. Brühsh and W. Büher Condensed Matter 70,18 (1988)
- 12.-S. Knox and A. Gold, Simmetry in the solid state, W.A Benjamin, inc.