

00362

1ej. 5

TESIS DE MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)
FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

TITULO: OBTENCION DE ESPECTROS FONONICOS A PARTIR
DE PRIMEROS PRINCIPIOS.

AUTOR : FIS. GERARDO JORGE VAZQUEZ FONSECA
(FAC. DE CIENCIAS, UNAM).

DIRECTOR : DR. LUIS FERNANDO MAGAÑA SOLIS, IFUNAM.

00362
1983

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, Diciembre 1983.



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.

RESUMEN

En este trabajo se hace una predicción de las curvas de dispersión fonónicas (espectros fonónicos) de Litio y Aluminio a partir de primeros principios.

El método utilizado comprende tres etapas : La primera consiste en calcular la densidad electrónica alrededor de un ión de carga λZ (λ varía entre 0 y 1), donde λZ es la carga del núcleo del ión metálico. Esto se hace por medio del formalismo de Hohenberg-Kohn y Sham ⁽¹⁾ que conduce a un conjunto de ecuaciones autoconsistentes que tienen que ser resueltas numéricamente. La segunda etapa utiliza el teorema de Hellmann-Feynmann ⁽²⁾ , a través de la constante de acoplamiento λ , para encontrar el potencial entre dos iones del metal, como función de su separación. La tercera etapa se refiere a la obtención de los espectros fonónicos a partir del potencial interiónico calculado. Para ello se utiliza la Aproximación Armónica Autoconsistente ⁽³⁾ . Los espectros fueron obtenidos para diferentes temperaturas (0, 10 y 270 °K), sin apreciarse en ellos, cambios notables con la temperatura.

El método es una ampliación, hacia metales más pesados, del utilizado con éxito para el caso de Hidrogeno metálico ⁽⁴⁾ .

Se utilizaron unidades atómicas $\hbar=1$; carga electrónica=1 ; masa electrónica=1.

Para el caso del Litio el valor de la frecuencia máxima es mayor en un 40% que el valor experimental. En el caso de Aluminio la frecuencia máxima es solo mayor en un 20%. Resultados nada desalentadores si se toma en cuenta la naturaleza de primeros principios del cálculo y lo complicado del mismo.

LISTA DE TABLAS

		Página:
Tabla 1	Valores de la segunda derivada del potencial para el primer <u>m</u> í nimo de este, para Litio a dife rentes presiones.	27
Tabla 2	Valores de la segunda derivada del potencial para el primer <u>m</u> í nimo del potencial interiónico para aluminio para diferntes presiones.	27

LISTA DE FIGURAS

		Página:
Figura II.1	$4\pi r^2$ por la densida electró_ nica para rs_0 y rs_A con $\lambda = 1$ para Li.	17
II.2	$4\pi r^2$ por la densidad electró_ nica para rs_0 y rs_A con $\lambda = 1$ para Li.	18
II.3	$4\pi r^2$ por la densidad electró_ nica para rs_0 y rs_A con $\lambda = 1$ para Al.	19
II.4	$4\pi r^2$ por la densidad electró_ nica para rs_0 y rs_A con $\lambda = 1$ para Al.	20

Figura		Página:
II.5	4 πr^2 por la densidad electrónica para rs_o y rs_a con $\lambda=1$ para Al.	21
II.6	4 πr^2 por la densidad electrónica para rs_o y rs_y con $\lambda=1$ para Al.	22
III.1	Potencial interiónico de Li para rs_o y rs_a .	28
III.2	Potencial interiónico de Li para rs_o y rs_y .	29
III.3	Potencial interiónico de Al para rs_o y rs_a .	30
III.4	Potencial interiónico de Al para rs_o y rs_y .	31
V.1	Curvas de disp. fonónicas de Li para rs_o y rs_a .	37
V.2	Curvas de disp. fonónicas de Li para rs_o y rs_y .	38

Figura		Página:
V.3	Curvas de disp. fonónicas de Al para rs_0 y rs_4 .	39
V.4	Curvas de disp. fonónicas de Al para rs_0 y rs_4 .	40
V.5	Valores experimentales del <u>es</u> pectro fonónico de Li.	41
V.6	Valores experimentales del <u>es</u> pectro fonónico de Al.	42

INDICE

	Página:
CAPITULO I. INTRODUCCION	1
CAPITULO II. CALCULO DE LA DENSIDAD ELECTRONICA	3
1. Formalismo H. K. S.	3
2. Ecuaciones a resolver.	8
3. Resultados para la densidad.	15
CAPITULO III. MODELO PARA EL CALCULO DEL POTENCIAL INTERIONICO	23
1. Ecuaciones del modelo empleado.	23
2. Potenciales obtenidos.	26
CAPITULO IV. LA APROXIMACION ARMONICA AUTOCONSISTENTE	32
CAPITULO V. CURVAS DE DISPERSION FONONICAS (ESPECTROS FONONICOS).	35
CAPITULO VI. COMENTARIOS Y CONCLUSIONES	43
APENDICE A. Matriz de densidad y valores esperados (Mecánica Cuántica)	46

	Página:
APENDICE B. Aproximaciones armónica (H.A.) y armónica autoconsistente (S.C.H.A.)	48
APENDICE C. Modelos axialmente simétrico y de tensor de fuerza.	58
APENDICE D. Teorema de Hellmann-Feynmann	64
REFERENCIAS	67

CAPITULO I
INTRODUCCION

Al tratar de calcular propiedades de los sólidos cristalinos, se encuentra que muchas de ellas pueden ser obtenidas considerando al cristal como si fuera perfecto, con átomos que solo tienen pequeños desplazamientos oscilatorios alrededor de sus posiciones de equilibrio, estos movimientos son tratados por la llamada dinámica de las redes, por medio de ella se hace posible el tratamiento de propiedades tales como la conductividad térmica, el calor específico de los cristales, etc.

Ya que los fonones son identificados con la energía de los modos normales de vibración del sistema (cristal), el tener las curvas de dispersión fonónicas (espectros fonónicos), es un primer paso para obtener otras propiedades termodinámicas y de transporte.

En este trabajo se intenta reproducir las curvas de dispersión fonónicas de Litio y Aluminio, partiendo de primeros principios.

Los metodos utilizados fueron, el formalismo de Hohenberg-Kohn-Sham ⁽¹⁾, para obtener las densidades electrónicas; el teorema de Hellmann-Feynmann ⁽²⁾ para los potenciales interiónicos y finalmente la aproximación armónica autoconsistente ⁽³⁾ para obtener las curvas de dispersión fonónicas.

En el capitulo II se revisa el formalismo H.K.S.. Es

te método supone una redistribución de carga negativa alrededor de un potencial externo, pero además incluye un término de correlación. En este método la densidad electrónica juega un papel importante, por eso se le conoce también como formalismo funcional de la densidad.

El potencial interiónico se obtiene en el capítulo III el modelo usado para esto parte de primeros principios y utilizando un metal en el cual se introducen dos impurezas, alrededor de las cuales se produce una redistribución de carga. Esta redistribución de carga se calcula utilizando el formalismo de H.K.S. y se obtiene el potencial utilizando el teorema de Hellmann-Feynmann.

En el capítulo IV se expone brevemente la teoría de la aproximación armónica autoconsistente (SCHA) la cual propone una forma armónica para el Hamiltoniano del sistema, pero obtiene variacionalmente la mejor selección de las constantes de fuerza, obteniendo que deben ser el promedio térmico de las segundas derivadas del potencial.

Los espectros fonónicos obtenidos en este trabajo son mostrados en el capítulo V, para construirlos se usaron las segundas derivadas de los potenciales obtenidos en el capítulo III.

Tanto las densidades electrónicas, los potenciales interiónicos, como los espectros fonónicos fueron recalculados sometiendo a presión a los materiales.

Los resultados obtenidos fueron los esperados físicamente.

Existen, en este trabajo, varios apéndices donde se desarrollan muchas expresiones de las empleadas en el cálculo.

CAPITULO II

CALCULO DE LA DENSIDAD ELECTRONICA

1.- Formalismo H.K.S.

Para sistemas reales, tales como átomos, moléculas, sólidos. etc., la densidad electrónica no es uniforme. Pero se puede utilizar un gas homogéneo como una aproximación para estudiar sistemas inhomogéneos.

Hohenberg y Kohn y Kohn y Sham ⁽¹⁾ desarrollaron una teoría usualmente conocida como formalismo de la funcional de la densidad ó formalismo H.K.S.. Esta teoría nos sirve para obtener un conjunto de ecuaciones autoconsistentes las cuales incluyen, en una manera exacta, efectos de intercambio y correlación, para un gas de electrones que interactúa con un potencial externo.

Si consideramos una colección de un número arbitrario de electrones dentro de una gran caja, moviéndose éstos, bajo la influencia de un potencial externo $v(r)$ y la mutua repulsión coulombiana. El Hamiltoniano de este sistema tendrá la forma:

$$H = T + U + V \quad \dots \text{II.1}$$

donde

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr \quad \dots \text{II.2}$$

$$V \equiv \int v(r) \psi^*(r) \psi(r) dr \quad \dots \text{II.3}$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \int \frac{1}{|r-r'|} \psi^*(r) \psi^*(r') \psi(r') \psi(r) dr dr' \quad \dots \text{II.4}$$

Donde T es la energía cinética, V es la energía potencial de los electrones en presencia de un potencial externo $v(\underline{r})$ y U es la repulsión Coulombiana entre los electrones. $\Psi(\underline{r})$ y $\Psi(\underline{r})$ son los operadores de campo.

Se encuentra que existe una función universal de la densidad, $F[n]$, la cual es independiente de cualquier campo externo aplicado $v(\underline{r})$. Dicha función hace que la expresión para la energía total

$$E_v[n] = \int v(\underline{r}) n(\underline{r}) d^3r + F[n(\underline{r})] \quad \dots \text{II.5}$$

tome su valor mínimo para la correcta $n(\underline{r})$ del estado base, este valor mínimo es la energía correcta del estado base.

Las afirmaciones anteriores son fáciles de demostrar. Esto se hace en dos partes ⁽¹⁾. En la primera, se demuestra que el potencial externo $v(\underline{r})$ es una función única de $n(\underline{r})$, salvo una constante aditiva. Como $v(\underline{r})$ determina el Hamiltoniano H , el cual a su vez determina el estado base del sistema formado por los electrones, vemos pues, que todas las propiedades del estado base son una función única de $n(\underline{r})$. La segunda parte consiste en demostrar que $E_v[n]$ toma su valor mínimo con respecto a las funciones densidad $n'(\underline{r})$ asociadas con algún potencial externo $v'(\underline{r})$ tomando la restricción de que el número total de partículas se mantiene constante, de tal modo que $E_v[n]$ alcanza su valor mínimo para la densidad $n(\underline{r})$, correcta, del estado base, esto se demuestra por reducción al absurdo.

Separaremos en $F[n]$ la energía coulombiana, es decir:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\underline{r}) n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}' + G[n] \quad \dots \text{II. 6}$$

tal que E_v se puede escribir como

$$E_v[n] = \int v(\underline{r}) n(\underline{r}) d\underline{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\underline{r}) n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}' + G[n] \quad \dots \text{II. 7}$$

La función $G[n]$ es una función universal, como $F[n]$, y se puede expresar como:

$$G[n] \equiv T[n(\underline{r})] + E_{xc}[n(\underline{r})] \quad \dots \text{II. 8}$$

El primer término es la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes de densidad $n(\underline{r})$, y $E_{xc}[n]$ es la energía de intercambio y correlación de un gas de electrones con densidad $n(\underline{r})$.

Hasta este punto el desarrollo hecho es exacto, pero en la práctica, se introducen aproximaciones debido a que no se conoce completamente la función $E_{xc}[n]$. Una aproximación usada (aproximación de la densidad local) para el caso de tener una densidad de gradientes no muy grandes, es la siguiente

$$E_{xc}[n(\underline{r})] \approx \int n(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n(\underline{r})) d\underline{r} \quad \dots \text{II. 9}$$

donde ϵ_{xc} es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas de electrones uniforme con densidad $n(\underline{r})$.

Así, la energía puede reescribirse como:

$$E_v[n] = \int v(\underline{r}) n(\underline{r}) d\underline{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\underline{r}) n(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}' + \int T_s(n(\underline{r})) d\underline{r} + \int n(\underline{r}) \epsilon_{xc}(n(\underline{r})) d\underline{r} \quad \dots \text{II. 10}$$

Minimizando la ecuación II.10, imponiendo la condición

$$\delta E_v[n] = 0 \quad \dots \text{II.11}$$

obtenemos

$$\int v(r) \delta n(r) dr + \iint \frac{n(r) \delta n(r')}{|r-r'|} dr' dr + \int \frac{\delta T_s(n)}{\delta n(r)} \delta n(r) + \int \mu_{xc}[n(r)] \delta n(r) dr = 0 \quad \dots \text{II.12}$$

o sea:

$$\int \delta n(r) \left[\phi(r) + \frac{\delta T[n(r)]}{\delta n(r)} + \mu_{xc}[n(r)] \right] dr = 0 \quad \dots \text{II.13}$$

donde:

$$\mu_{xc}[n(r)] \equiv \frac{\delta [n(r) \epsilon_{xc}[n(r)]]}{\delta n(r)} \quad \dots \text{II.14}$$

y:

$$\phi(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad \dots \text{II.15}$$

A $\mu_{xc}[n(r)]$ se le puede considerar como la contribución de intercambio y correlación al potencial químico de un gas de electrones de densidad, $n(r)$.

Ya que el número de partículas se conserva, la variación de $n(r)$ debe cumplir con:

$$\int \delta n(r) dr = 0 \quad \dots \text{II.16}$$

Las ecuaciones II.13 y II.16 son las que se obtienen para un sistema de electrones no interactuantes que se mueven en un potencial

$$v_s(n(r)) = \phi(r) + \mu_{xc}[n(r)]$$

Si proponemos que $n(r)$ se puede escribir como

$$n(r) = \sum_i |\Psi_i|^2 \quad ; \quad |\Psi_i|^2 = \Psi_i^* \Psi_i \quad \dots \text{II.17}$$

donde las $\Psi_i(r)$ son funciones de onda de partícula independiente. Así tendremos

$$\int n(\mathbf{r}) = \int \Psi_i^* \Psi_i + \Psi_i^* \int \Psi_i$$

Utilizando el método de multiplicadores de Lagrange con las ecuaciones II.13 y II.16, obtenemos la ecuación de Schrodinger para la partícula i

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ei}(n(\mathbf{r})) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{--- II:18}$$

donde ϵ_i son los multiplicadores de Lagrange. Resolviendo el conjunto de ecuaciones II.18 podemos obtener $n(\mathbf{r})$, utilizando la ecuación II.17 con N igual al número de electrones.

Las funciones de onda Ψ_i , obtenidas de la ecuación II.18, no tienen significado físico directo, a diferencia de la teoría de Hartree-Fock, pero la energía total y la densidad total, están bien definidas a pesar de la dificultad de interpretar las funciones de onda.

Un crucial paso en la teoría H.K.S. es el haber sustituido la derivada variacional $\delta T_s / \delta n(\mathbf{r})$ para la energía cinética por el operador $-\frac{1}{2} \nabla^2$.

2.- Ecuaciones a resolver.

La distribución de la densidad de carga electrónica, que rodea a la impureza de carga Z , que será nuestro potencial externo, se obtiene resolviendo autoconsistentemente las ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r)\right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \dots \text{II.19}$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \dots \text{II.20}$$

$$v_{ef}(r) = \phi(r) + \mu_{xc}(r)$$

donde $\phi(r)$ es

$$\phi(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' \quad \dots \text{II.21}$$

esta ϕ satisface la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \phi(r) = -4\pi [n_0 - n(r)]$$

Para obtener $v_{ef}(r)$, se utilizó la expresión del potencial de intercambio y correlación, $\mu_x(r)$, propuestas por Hedin y Lundqvist⁽⁵⁾ que esta basada en un trabajo de Singwi et al⁽⁶⁾, ellos expresan μ_x como sigue:

$$\mu_{xc}(r) = \beta(r_s(r)) \mu_x(r_s(r)) \quad \dots \text{II.22}$$

con

$$\frac{1}{r_s(r)} = \left(\frac{4}{3} \pi n(r)\right)^{1/3} \quad \dots \text{II.23}$$

donde r_s es el radio de una esfera, en unidades de radio de Bohr, que en promedio contiene un electrón y $n(r)$ es la densidad electrónica.

β es conocida como el factor de aumento por correlación, cuya expresión es

$$\beta(r_s) = 1 + Bx \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad ; \quad x = \frac{r_s}{A} \quad \dots \text{II.24}$$

μ_x es el potencial de intercambio debido a Kohn y Sham dado por:

$$\mu_x(r) = -\frac{1}{8} (3\pi^2 n(r))^{2/3} \quad \dots \text{II.25}$$

Las constantes A y B de la ecuación II.24 son constantes de ajuste, así

$$\begin{aligned} \mu_{xc}(r_s(r)) &= \mu_x(r_s(r)) + Bx \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) \mu_x(r_s(r)) \\ &\equiv \mu_x(r_s(r)) + \mu_c(r_s(r)) \end{aligned}$$

de la expresión anterior se escogen A y B para ajustar $\mu_c(r_s)$ a los valores tabulados por Singwi et al (6).

Este ajuste se hace a través de la función $\gamma(r_s)$ que esta determinada por la derivada de $\mu_{xc}(r_s(r))$

$$\mu'_{xc}(r_s) = \gamma_s \mu'_x(r_s) \quad ; \quad \gamma(r_s) = \beta(r_s) - r_s \beta'(r_s)$$

que en términos de la energía de correlación se escribe como

$$\gamma(r_s) = 1 - \frac{4r_s^2 \pi}{6} \left(r_s \frac{d^2 \epsilon_c}{dr_s^2} - 2 \frac{d \epsilon_c}{dr_s} \right)$$

al sustituir los valores de la energía de correlación dados por Singwi et al es casi lineal la forma de γ , es decir

$$\gamma(r_s) = 1 + \frac{Bx}{1+x} \quad ; \quad x = \frac{r_s}{A}$$

aquíson ajustados los valores de A y B.

La expresión final de μ_{xc} con valores apropiados para las constantes A y B, es:

$$\mu_{xc}(r_s) = -0.02109 \left[\frac{21}{r_s} + 0.7734 \ln\left(1 + \frac{21}{r_s}\right) \right] ; r_s = r_s(r) \quad \dots \text{II.26}$$

Para que el potencial desaparezca cuando $r \rightarrow \infty$ se re-define como

$$V_{xc}(r) = \mu_{xc}(n_0 + \Delta n(r)) - \mu_{xc}(n_0) \quad \dots \text{II.27}$$

donde $n(r)$ esta dada por:

$$n(r) = n_0 + \Delta n(r) \quad \dots \text{II.27 b}$$

con n_0 la densidad electrónica no perturbada.

De esta manera se sustituye tambien $n(r)$ por $\Delta n(r)$ en la ecuación II.21 para hacer que el potencial desaparezca cuando $r \rightarrow \infty$. Una vez hecho ésto, se pueden resolver autoconsistentemente las ecuaciones II.19 a II.21.

El cálculo de la densidad electrónica se hizo suponiendo:

- 1) Que los iones en el metal estan lo suficientemente aislados, así, la densidad electrónica total, $n_e(r)$, se puede tomar como:

$$n_e(r) = \sum_i n(r - R_i)$$

Donde la R_i son las posiciones de los iones en el metal.

- 2) Se tomó, para el cálculo, un núcleo de carga Z , en un gas de electrones infinito, con densidad no perturbada n_0 , y se calculó la distribución electrónica alrededor de él.

Debido a las suposiciones 1 y 2 tenemos simetría esférica. Por tanto, la expresión para el potencial efectivo, ec. II.21 queda dada por :

$$V_{ef}(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{1}{r} \left[\int_0^r 4\pi r'^2 \Delta n(r') dr' + \int_r^\infty 4\pi r' \Delta n(r') dr' \right] + V_{xc}(r) \quad \dots \text{II.28}$$

donde se utilizó el hecho de que $1/|r - r'|$ es la función generadora de los polinomios de Legendre y las propiedades de ortogonalidad de estos.

y la ecuación de Schrodinger se reduce a

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{el}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - E_k \right) r R_{lk}(r) = 0 \quad \dots \text{II. 29}$$

donde $R_{lk}(r)$ es la función de onda electrónica radial con momento angular l , en el estado electrónico k y E_k son los eigenvalores de la ecuación de Schrodinger de una partícula II.17, para el estado electrónico k .

Para estados no localizados: $E_k = 1/2k^2$, donde \underline{k} es el vector de onda electrónica (recuerdese $m=1$). Las funciones de onda radiales para estados ligados con energías $E_k < 0$, los denotamos como $R_b(\underline{r})$.

A grandes distancias el núcleo es apantallado totalmente, así, $rV_{el}(r \rightarrow \infty) = 0$. Las funciones de onda radiales para los estados no localizados tienden a una forma asintótica, que puede ser obtenida a través del análisis de ondas parciales; ésta es:

$$R_{lk}(r) = \cos \eta_l J_l(kr) - \sin \eta_l n_l(kr) \quad \dots \text{II. 30}$$

donde J_l y n_l son las funciones de onda de Bessel esféricas de primera y segunda especie y η_l depende de k . Para estados ligados la forma debe ser:

$$r R_b(r) \sim e^{-k_b r} \quad \dots \text{II. 31}$$

donde

$$k_b = \sqrt{-2E_b}$$

A través del teorema de Levinson⁽⁷⁾ se obtienen los estados ligados, este teorema dice que

$$\lim_{k \rightarrow 0^+} \eta_l(k) = n_b(l) \pi$$

donde $n_b(l)$ es el número de estados ligados de momento angular l .

Para obtener el cambio, $\Delta n(r)$ en la densidad electrónica, tomando en cuenta que las funciones de onda para los electrones, cuando no está el núcleo, son $J_\lambda(kr)$ y utilizando la ecuación II.17 para calcular $n(r)$, llegamos a:

$$\Delta n(r) = n(r) - n_0$$

$$= \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) [|R_{l,k}(r)|^2 - |J_\lambda(kr)|^2] + 2 |R_b(r)|^2 \quad \dots \text{II.32}$$

En la ecuación II.32 se ha tomado que k_F es la misma para $R_{l,k}$ y J_λ . Sólo consideramos las funciones radiales $R_{l,k}(r)$ ya que, como existe simetría esférica las partes angulares de las funciones de onda, sumadas sobre el número cuántico m dan una constante. Además, la suma sobre el número cuántico de momento angular, l , se toma para un número finito y no hasta infinito como debería ser, esto es porque el potencial efectivo en la ecuación II.29, para l grande, está dominada por el término $l(l+1)/r^2$, por lo que la función de onda $R_{l,k}(r)$ no es muy diferente de $J_\lambda(kr)$.

Para el potencial efectivo v_{el} , se debe tener que el número de electrones desplazado sea igual a la carga del núcleo. Si esto se cumple, se debe tener

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \eta_{l,k_F} \quad \dots \text{II.33}$$

donde Z es la carga del núcleo y η_{l,k_F} son los desfases evaluados en el nivel de Fermi. La ecuación II.33 es conocida como la regla de suma de Friedel⁽¹⁹⁾.

Debemos señalar que el conjunto de ecuaciones de H.K.S. II.32, II.28 y II.29 que se resuelven autoconsistentemente

no tienen una convergencia automática. Es decir, si proponemos un potencial solución $\phi(\underline{r})$ no tienen una convergencia automática. Es decir, si proponemos un potencial solución y resolvemos las ecuaciones, el nuevo potencial no mostrará, en general, convergencia. Para lograr convergencia se utilizó un artificio⁽⁸⁾ por medio del cual se puede obtener una convergencia automática. Tal artificio consiste en lo siguiente:

Se plantea la ecuación de Poisson como:

$$(\nabla^2 - k^2) \phi(\underline{r}) = -4\pi\rho(\underline{r}) - k^2 \phi(\underline{r}) \quad \dots \text{II.34}$$

donde $\phi(\underline{r})$ es un potencial debido a la distribución de carga $\rho(\underline{r})$ y K es una constante.

De la ecuación II.34 obtenemos una relación de recurrencia para el potencial dada por:

$$\phi^{(i)}(\underline{r}) = \int d\underline{r}' \frac{e^{-K|\underline{r}-\underline{r}'|}}{4\pi|\underline{r}-\underline{r}'|} [4\pi\rho(\underline{r}') + k^2 \phi^{(i-1)}(\underline{r}')] \quad \dots \text{II.35}$$

Es decir se propone un potencial inicial $\phi^{(0)}$ que se sustituye en II.18 y se calculan las funciones de onda, con ellas se contruye la densidad II.18, La densidad obtenida junto con $\phi^{(0)}$ se sustituyen en II.35 y se obtiene $\phi^{(1)}$. este proceso se repite hasta lograr la convergencia. La constante K acelera el proceso de convergencia esta se escoge dependiendo de los valores de la suma de Friedel y generalmente es menor que tres.

Teniendo la expresión para la densidad de carga eléctrica, para nuestro problema, dada por:

$$\rho(\underline{r}') = n(\underline{r}') = (z - qE) \delta(\underline{r}') - n_v(\underline{r}')$$

donde Z es la carga del núcleo, Q el número de electrones que no son de valencia y n la densidad electrónica de valencia, el potencial queda dado por:

$$\phi^{(i)}(r) = \int dr' \frac{e^{-\kappa|r-r'|}}{4\pi|r-r'|} \left[-4\pi n_v(r') + \kappa^2 \phi^{(i-1)}(r') \right] + \frac{Z-QF}{r} e^{-\kappa r}$$

... II.36

3.- Resultados para la densidad electrónica.

El cálculo de las densidades, se hizo para dos materiales, Li y Al. Aunque solo se graficó $\lambda = 1$ con $Z=3$ para Li y $Z=13$ para Al, las densidades fueron obtenidas para valores de λ entre 0 y 1 con incrementos de 0,25/3 para Li y de 1/13 para Al.

Además, todas las densidades se volvieron a calcular aplicando presión al material. Esto fue hecho a través del parámetro r_s , que representa el radio que en promedio ocupa un electrón y está dado por:

$$r_{s_0} = \left(\frac{3}{4\pi n_0} \right)^{1/3}$$

con

$$n_0 = \frac{N}{V}$$

Así, al disminuir r_s , la densidad n_0 aumenta, teniendo, de esta manera, más electrones por unidad de volumen.

Las variaciones de r_s tanto para Al como para Li fueron de la siguiente manera

$$r_{s_N} = r_{s_0} (1 - N \cdot 0.01)$$

donde N es un entero. Se disminuyó r_{s_0} con esta expresión hasta un 25%, pero solo se reportaron los valores de $N=0, 2$ y 4 ya que en laboratorio se trabajan variaciones entre cero y ocho por ciento. $N=0$ representa presión atmosférica.

El valor de r_{s_0} empleado para Li fue 3.236 u.a. y para Al fue 2.0641 u.a..

las gráficas I.1 a I.6 muestran comparaciones para diferentes r_s (r_{s_0} , r_{s_2} y r_{s_4}), para cada elemento, es decir,

al variar r_0 con la presión, en estas gráficas vemos que existe un cambio de periodo de la densidad a medida que cambia la presión, ésto puede verse al considerar la expresión asintótica (oscilaciones de Friedel) de la densidad que va como

$$\Delta n \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} A \cos(2k_F r + \varphi)$$

Como $k_F = 1.92/r_s$, al disminuir r_s aumenta k_F , por lo que el periodo cambiará, es decir, deben existir más máximos y mínimos dentro de un mismo intervalo. Esto sucede no sólo en la forma asintótica sino en todo el perfil de la densidad mostrado en las gráficas, aunque en ellas, para los primeros valores de r las densidades coinciden practicamente.

Nosotros esperamos que este corrimiento de los máximos y mínimos que da una forma diferente para las oscilaciones de Friedel se refleje en los potenciales interiónicos.

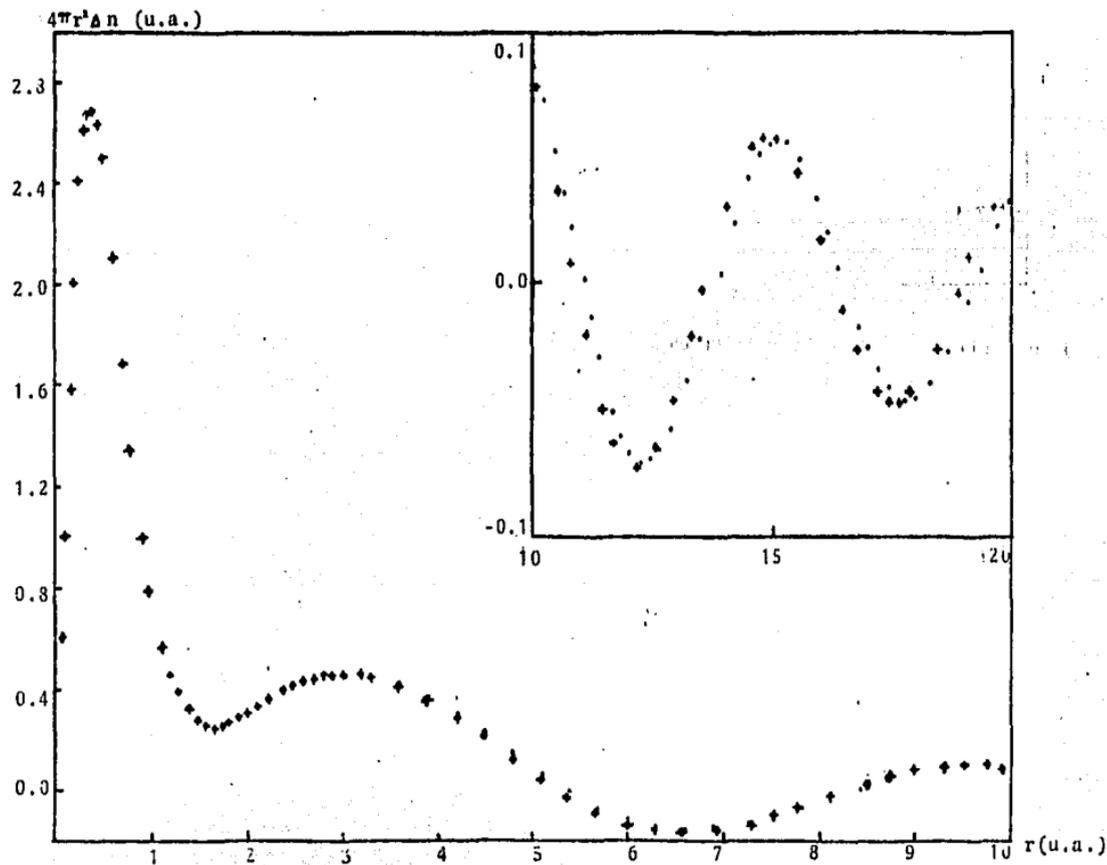


Figura II.1 $4\pi r^3 \Delta n$ por la densidad electrónica para rs_0 (.....) y rs_λ (+++++) con $\lambda=1$ para Li.

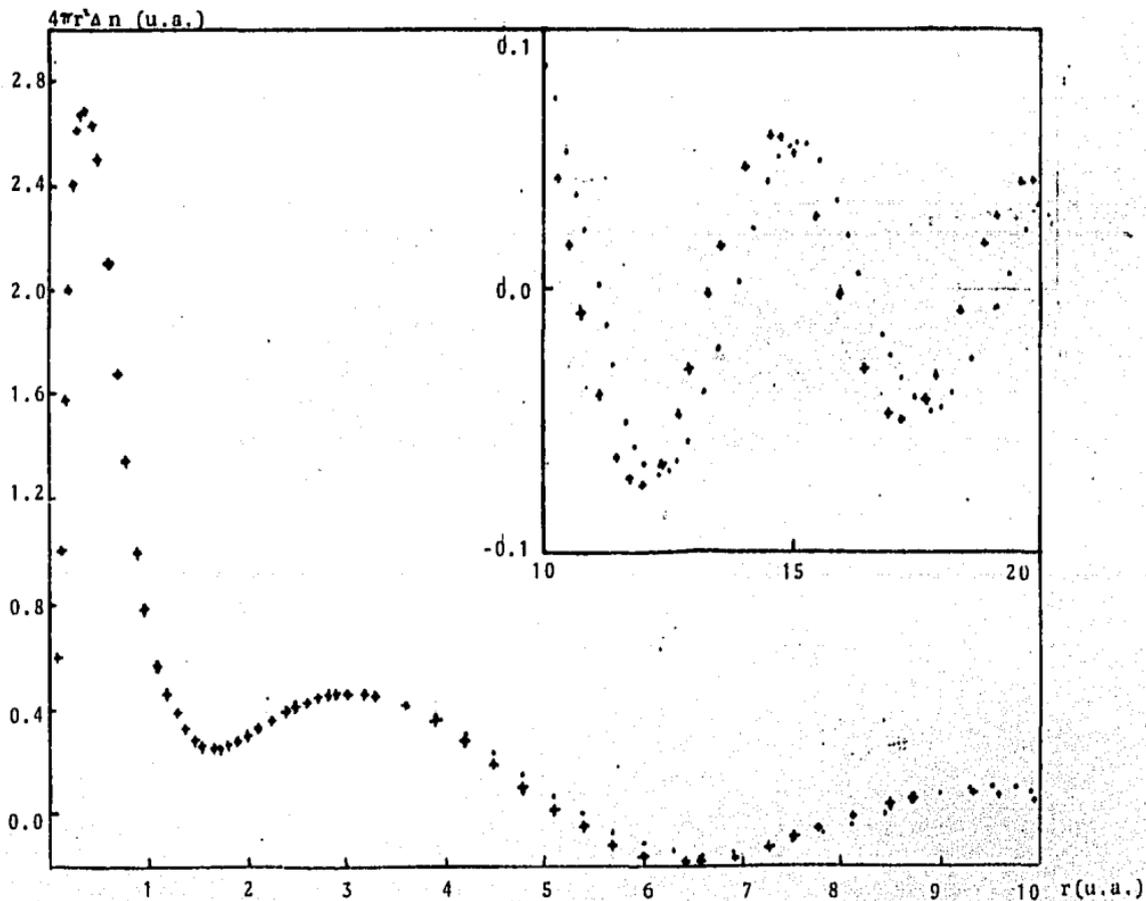


Figura II.2 $4\pi r^3 \Delta n$ por la densidad electrónica para rs_0 (·) y rs_3 (+++) con $\lambda=1$, para Li

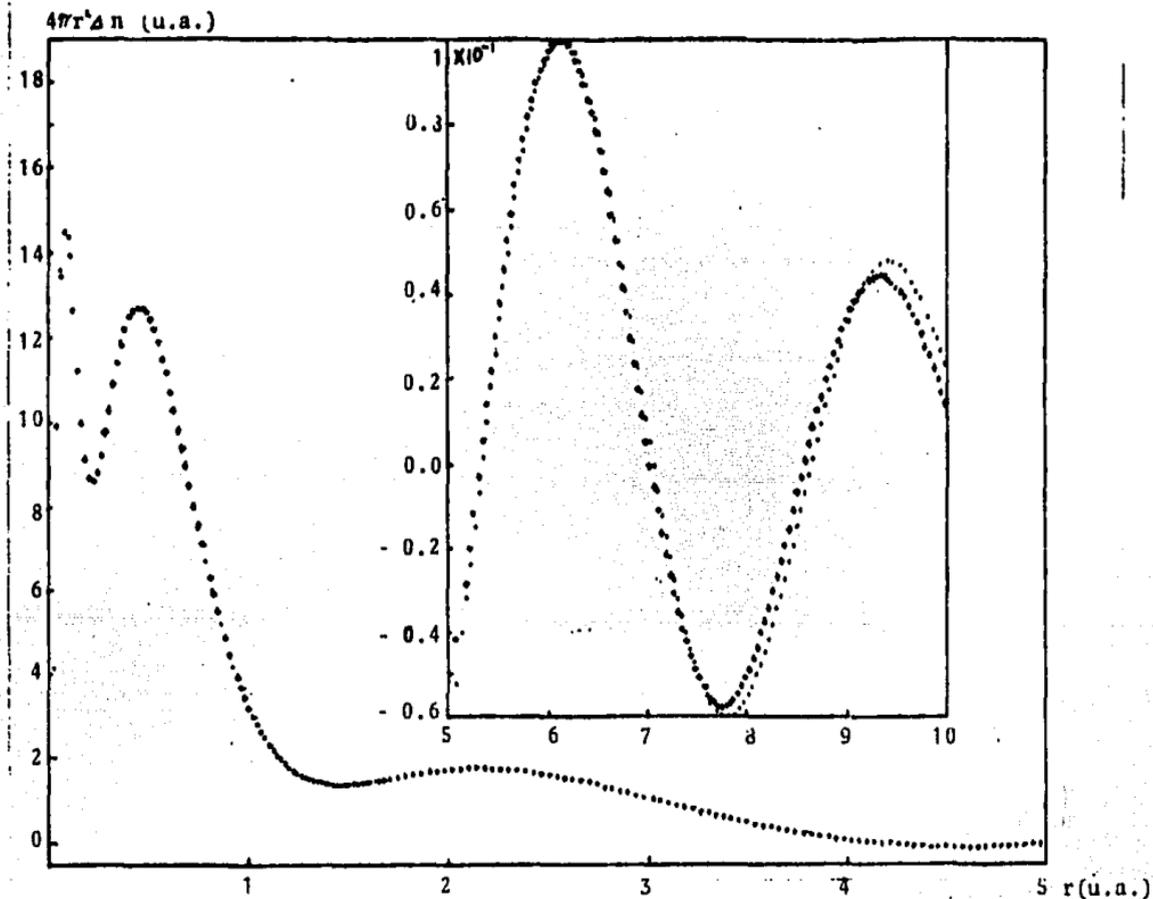


Figura II.3 $4\pi r^3$ por la densidad eléctrica para rs_0 (.....) y rs_2 (+++) con $\lambda=1$, para Al

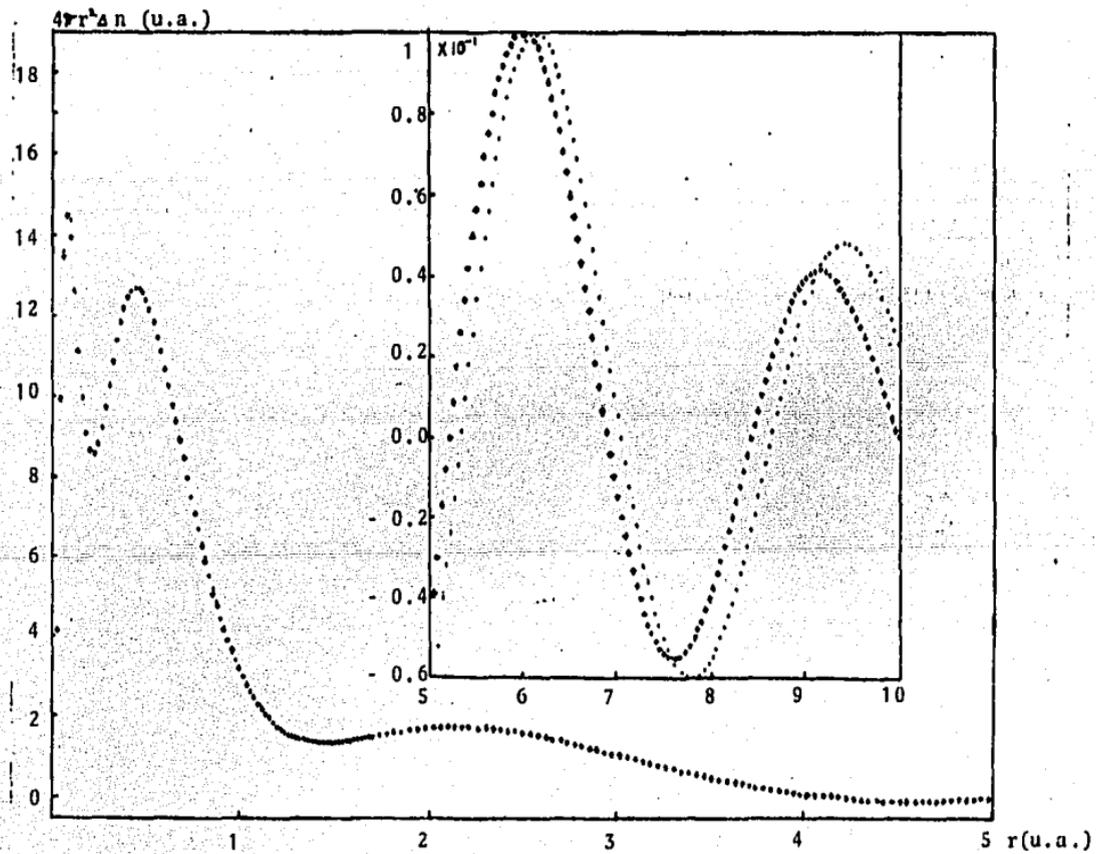


Figura II.4 $4\pi r^3$ por la densidad electrónica para rs_0 (···) y rs_3 (—) con $\lambda=1$, para Al

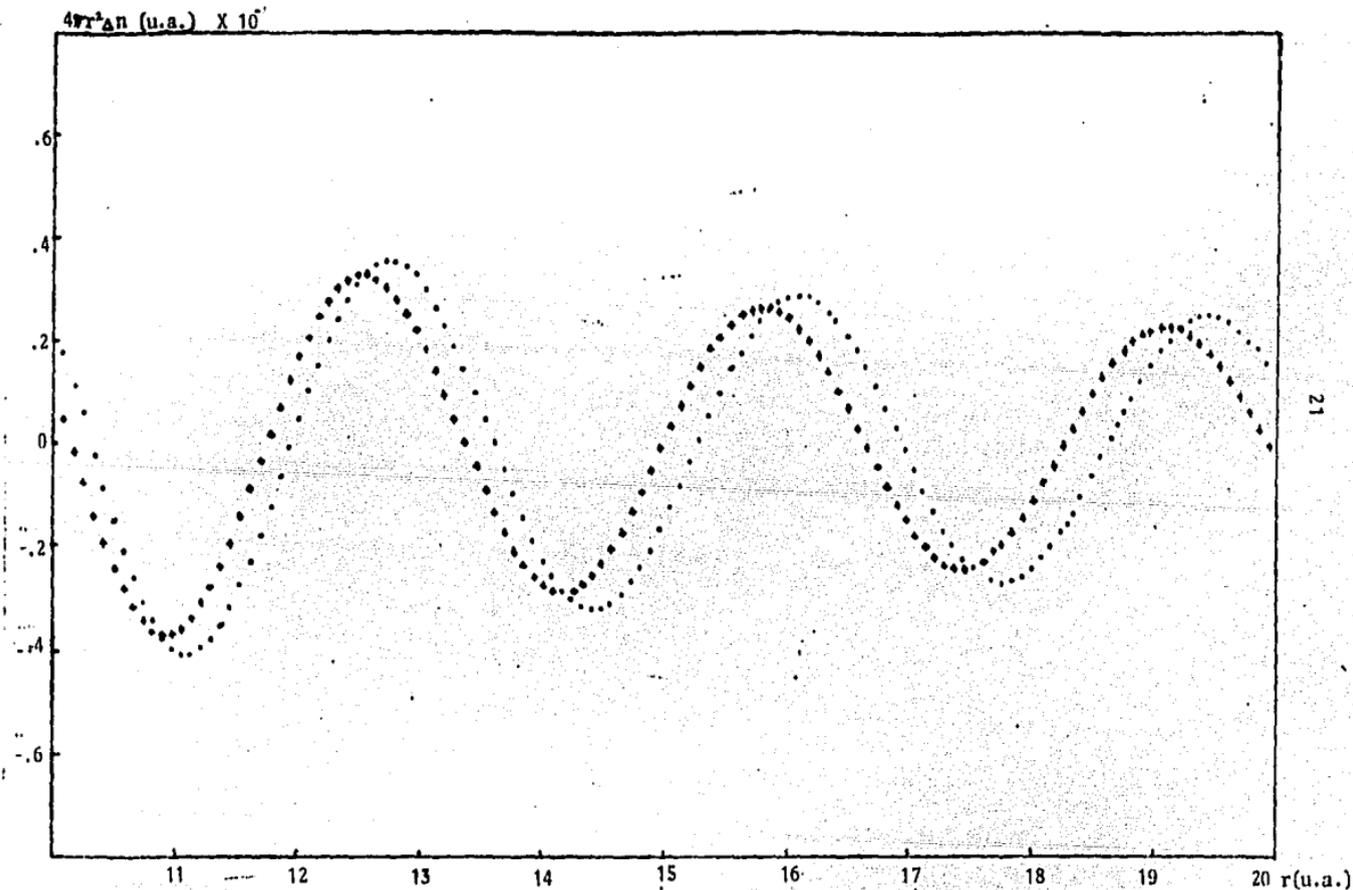


Figura II.5 $4\pi r^2$ por la densidad electrónica para $rs_0(\cdots)$ y $rs_2(+++)$ con $\lambda=1$, para Al.

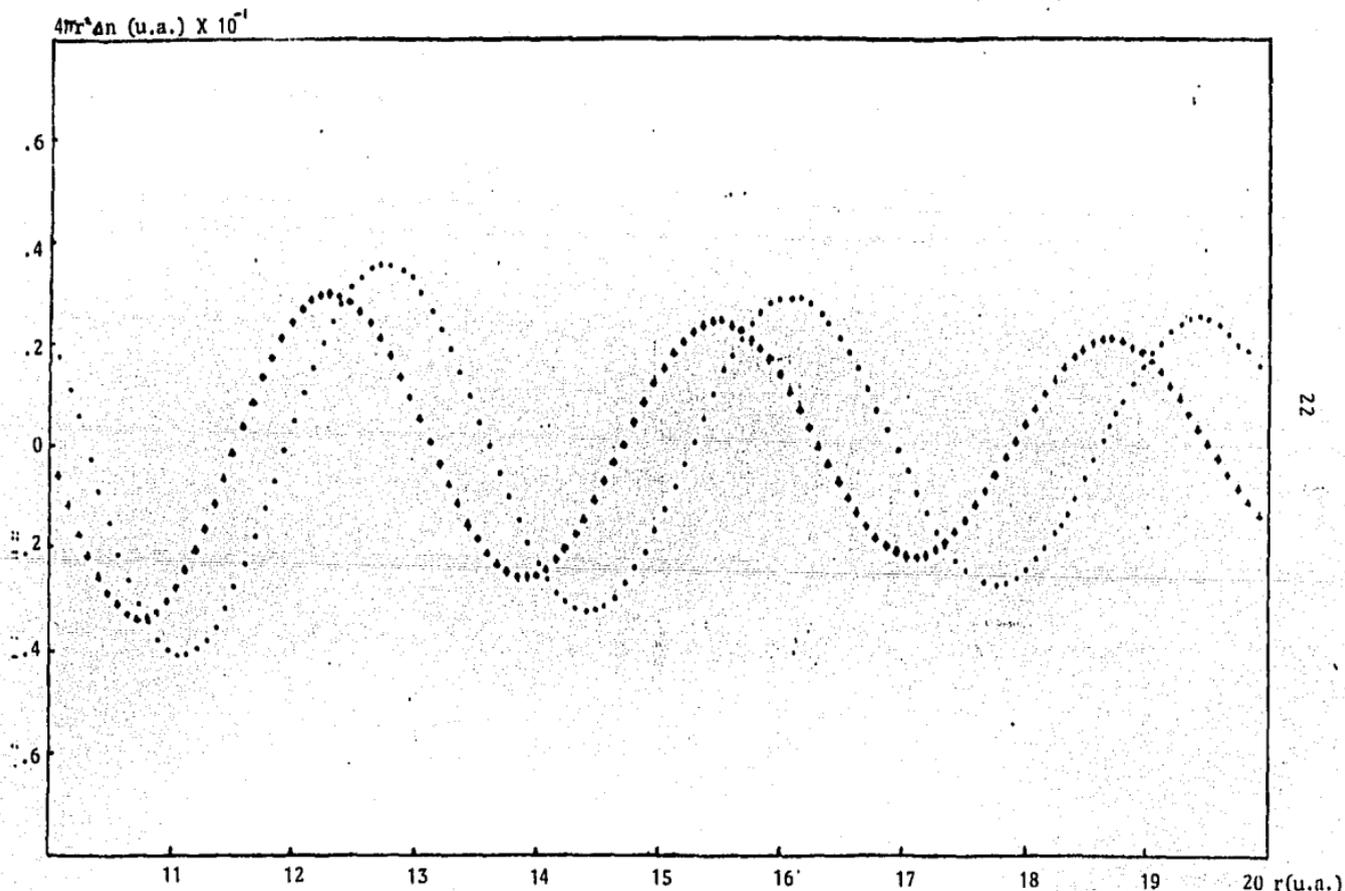


Figura II.6 $4\pi r^3$ por la densidad electrónica para $rs_0(\dots)$ y $rs_v(+++)$ con $\lambda=1$, para Al

CAPITULO III

MODELO PARA EL CALCULO DEL POTENCIAL INTERIONICO

1.-Ecuaciones del modelo empleado

El modelo que se utilizó para el cálculo del potencial interiónico, está basado en el formalismo de la funcional de la densidad (H.K.S.). Este modelo consiste en un gas de electrones uniforme, el cual está contenido dentro de un volumen muy grande. Dentro de este gas se colocan dos núcleos de carga Z.

Si H_0 es el Hamiltoniano correspondiente al gas uniforme de electrones, cuya densidad denotamos por n_0 , al introducir los dos núcleos de carga Z, poniendo éstos separados una distancia R encontrándose uno en el origen, el Hamiltoniano del sistema cambiará por una cantidad H' dada por

$$H'(r) = - \int \psi^*(r) \left(\frac{z}{r} + \frac{z}{|r-R|} \right) \psi(r) d^3r \quad \dots \text{III.1}$$

Así, el nuevo Hamiltoniano para el sistema de electrones será:

$$H_{\tau} = H_0 + H' \quad \dots \text{III.2}$$

En este cálculo se introduce el Hamiltoniano $H(\lambda)$ con λ variando de cero a uno, de tal manera que:

$$H_{\tau}(\lambda) = H_0 + \lambda H' \quad \dots \text{III.3}$$

cumpléndose, $H_{T_e}(0) = H_0$ y $H_{T_e}(1) = H_{T_e}$.

El Hamiltoniano $H_{T_e}(\lambda)$ describe el mismo sistema que H_{T_e} , pero $H_{T_e}(\lambda)$ tomando una carga externa λZ en lugar de Z .

La función de onda del sistema de muchos electrones correspondiente al Hamiltoniano $H_{T_e}(\lambda)$ depende, también, de λ . Esta función de onda será denotada como $\Psi(\lambda)$.

Debido a la presencia de los dos núcleos, tendremos un cambio en la energía del sistema; el cambio en la energía del estado base, ΔE_e , del sistema de electrones se puede obtener utilizando el teorema de Hellmann-Feynmann⁽²⁾. Dicho cambio está dado por la siguiente expresión

$$\Delta E_e = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \Psi(\lambda) | \lambda H' | \Psi(\lambda) \rangle \quad \dots \text{III.4}$$

Incluyendo ahora los núcleos, el cambio de energía total, ΔE_T , está dado por:

$$\begin{aligned} \Delta E_T &= \frac{Z^2}{R} + \Delta E_e \\ &= \frac{Z^2}{R} + \int_0^1 d\lambda \langle \Psi(\lambda) | -\left(\frac{Z}{r} + \frac{Z}{|r-R|}\right) | \Psi(\lambda) \rangle \\ &= \frac{Z^2}{R} - Z \int_0^1 d\lambda \int \rho_\lambda(r) \left[\frac{1}{r} + \frac{1}{|r-R|} \right] d\tau \end{aligned} \quad \dots \text{III.5}$$

En la ecuación III.5 se introdujo la densidad de car

ga electrónica $\rho_{\lambda}(\underline{r})$ en el estado $|\Psi(\lambda)\rangle$. Hemos usado las unidades $e = \hbar = m = 1$, donde e es la carga del electrón, \hbar es la constante de Planck dividida por 2π y m la masa del electrón.

Por simplicidad, en el modelo usado, suponemos que la densidad ρ_{λ} es la superposición de las densidades desplazadas $\Delta n_{\lambda}(\underline{r})$ alrededor de cada núcleo, esto se hace para tener simetría esférica. Así ρ_{λ} queda dada por :

$$\rho_{\lambda}(\underline{r}) \approx \Delta n_{\lambda}(\underline{r}) + \Delta n_{\lambda}(\underline{r}-\underline{R}) + n_0 \quad \dots \text{III.6}$$

la validez de esta aproximación se verá hasta tener los resultados de los fonones.

Sustituyendo III.6 en III.5, redefiniendo el origen de energía para eliminar el término producido por n_0 , que es una constante, y reteniendo sólo la parte que depende de R , obtenemos:

$$\Delta E_{\tau}(R) = \frac{Z^2}{R} - Z \iint_0^1 \left[\frac{\Delta n_{\lambda}(\underline{r})}{|\underline{r}-\underline{R}|} + \frac{\Delta n_{\lambda}(\underline{r}-\underline{R})}{r} \right] d\lambda d^3r$$

en otra manera, el potencial interiónico $V(R)$ será:

$$V(R) = \frac{Z^2}{R} - 2Z \iint_0^1 \frac{\Delta n_{\lambda}(\underline{r})}{|\underline{r}-\underline{R}|} d\lambda d^3r \quad \dots \text{III.7}$$

Utilizando los polinomios de Legendre con sus propiedades de ortogonalidad y teniendo en cuenta que $1/|\underline{r}-\underline{r}'|$ es la función generadora de los polinomios, la ecuación III.7 se puede reescribir como:

$$V(R) = \frac{Z^2}{R} - \frac{2Z}{R} \int_0^1 d\lambda \left[\int_0^R 4\pi r^2 \Delta n_{\lambda}(\underline{r}) dr + \int_R^{\infty} 4\pi r^2 \Delta n_{\lambda}(\underline{r}) dr \right] d^3r \quad \dots \text{III.8}$$

Para calcular el potencial interiónico, $V(R)$, es necesario conocer $\Delta n_{\lambda}(\underline{r})$ y como se mencionó anteriormente, ésta se obtiene a partir del formalismo de H.K.S..

2.- Potenciales obtenidos.

Las tablas 1 y 2 muestran los valores para la segunda derivada del potencial en el primer mínimo, vemos que el valor de ésta se incrementa cuando aumentamos la presión. La razón de esto puede darse, considerando a los iones del cristal que se mueven dentro del pozo de potencial, como si cada uno estuviera en una caja sujeto con resortes, al aplicarle la presión reducimos el tamaño de la caja, debido a esto, la frecuencia con la que oscila el ión es mayor y tomando la relación $\omega = \sqrt{k/m}$ se tiene que K también debe aumentar, esta k es la constante del resorte y es proporcional a la segunda derivada del potencial, por tanto ésta también aumentará.

Así, al aumentar la presión aumentará el valor de la segunda derivada del potencial.

Las gráficas III.1 a III.4 muestran comparaciones entre los potenciales obtenidos para Li (6 Al) a diferentes presiones (rs_0 , rs_1 y rs_4).

En las gráficas se aprecia que al aumentar la presión los máximos y mínimos se hacen más agudos, esto se observa mejor para los resultados de Aluminio.

Para Al los cálculos del potencial fueron repetidos con 50 puntos en λ , no observándose cambios apreciables con respecto a los obtenidos con 13 puntos en λ .

$RS_N = RS(1 - N \cdot 0.01)$	Valor de la segunda derivada en el primer mínimo del potencial. (u.a)
$RS_0 = 3.236$.01113
$RS_2 = 3.1713$.01231
$RS_4 = 3.1066$.01375

TABLA 1. Valores de la segunda derivada del potencial para el primer mínimo de este, para Litio a diferentes presiones.

$RS_N = R_S(1 - N \cdot 0.01)$	Valor de la segunda derivada en el primer mínimo del potencial (u.a)
$RS_0 = 2.0641$.1188
$RS_2 = 2.0228$.1234
$RS_4 = 1.9815$.1317

TABLA 2. Valores de la segunda derivada para el primer mínimo del potencial interiónico para aluminio para diferentes presiones.

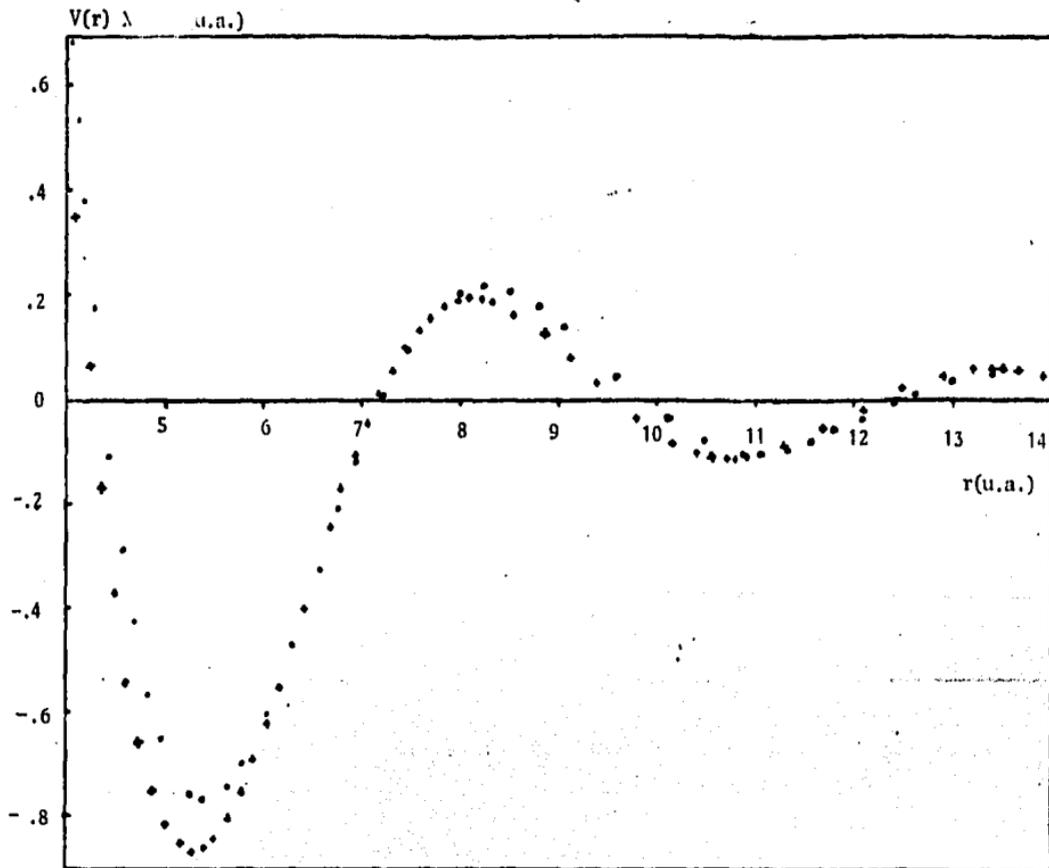


Figura III. 1 Potencial interiónico de Li para $rs_0(\dots)$ y $rs_2(+++)$

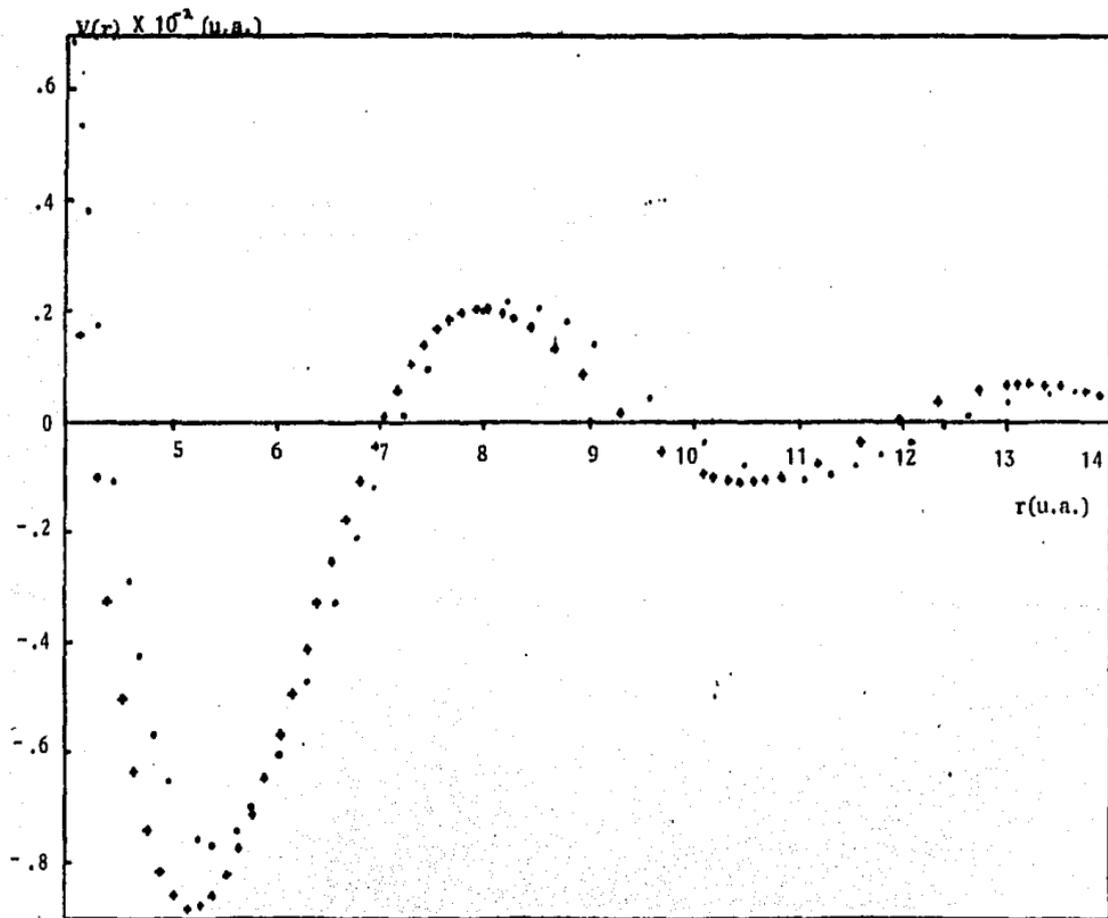


Figura III.2 Potencial intrateiónico de Li para rs_0 (.....) y rs_v (++++)

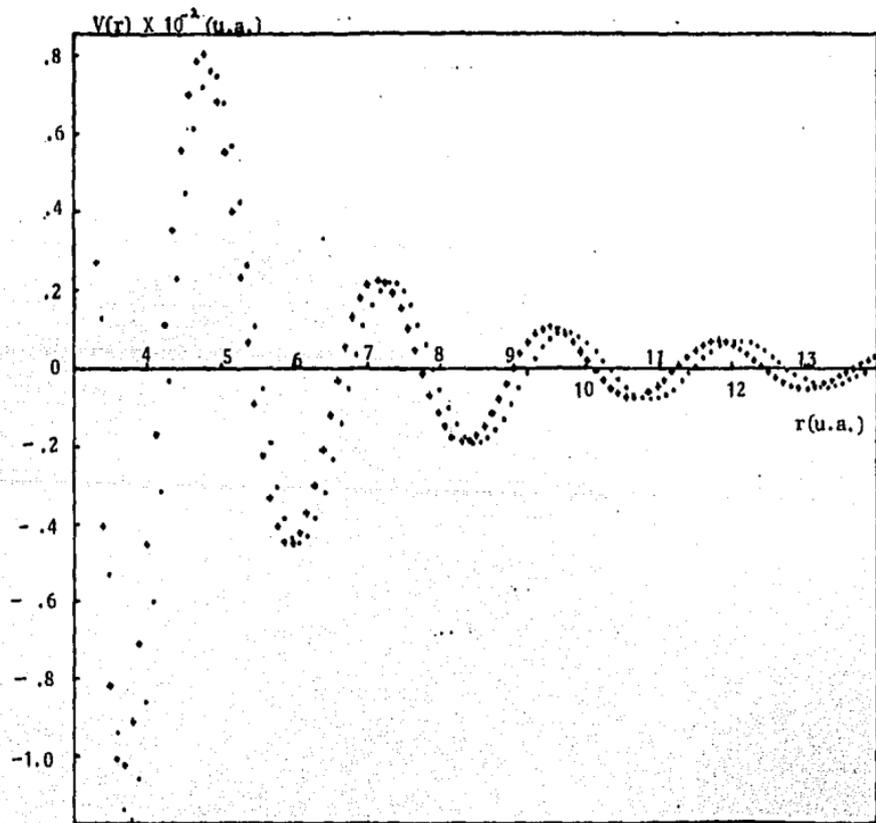


Figura III.3 Potencial interiónico de Al para rs_0 (···) y rs_2 (—)

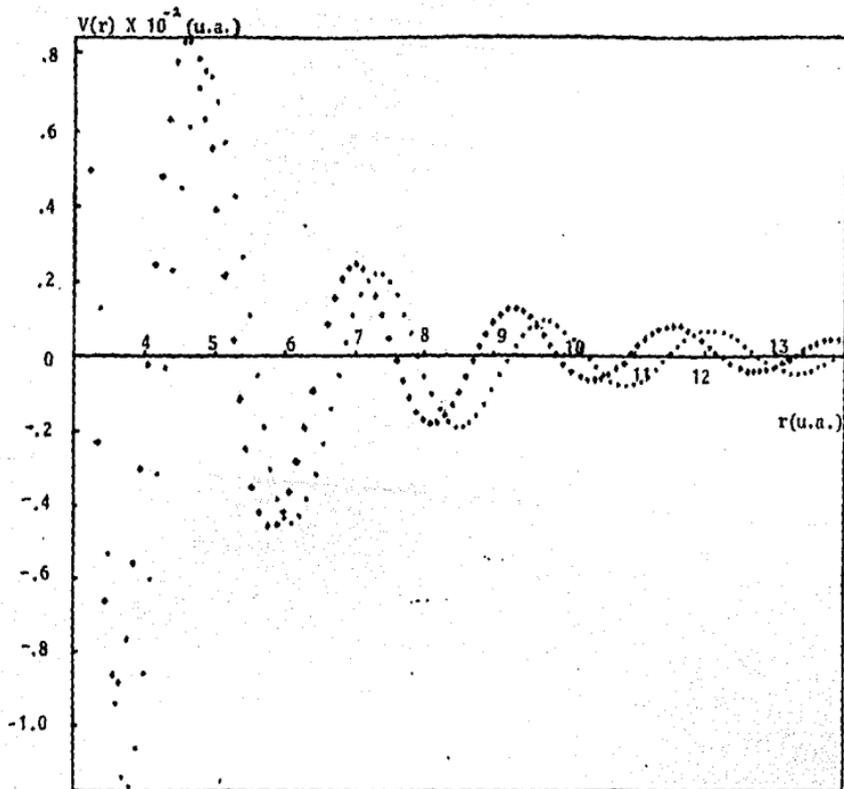


Figura III.4 Potencial interi6nico de Al para rs_0 (---) y rs_0 (+++).

CAPITULO IV

LA APROXIMACION ARMONICA AUTOCONSISTENTE

Una vez obtenido el potencial interiónico, se procedió a obtener las curvas de dispersión fonónicas (espectros fonónicos) para cada uno de los materiales. Para ello se utilizó la aproximación armónica autoconsistente⁽³⁾.

En los problemas vibracionales, generalmente se considera que la energía potencial total es función únicamente de las posiciones nucleares, es decir, se asume el siguiente Hamiltoniano:

$$H = \sum_i \frac{1}{2M} p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} v(R_i - R_j + u_i - u_j) \quad \dots \quad \text{IV. 1}$$

donde u_i es el desplazamiento del átomo i de su posición de equilibrio R_i .

La energía potencial, v , se puede aproximar por un desarrollo de Taylor, alrededor de las posiciones de equilibrio de los átomos. Así, la energía potencial queda dada por un término constante más un término cuadrático y otros de orden mayor en las potencias de los desplazamientos atómicos. Si únicamente el término cuadrático es importante, (aproximación armónica), el problema de vibración de la red se puede resolver completamente en términos de ondas elásticas independientes, caracterizados por un vector de onda q , el vector $\vec{\epsilon}$ que describe la dirección en la cual los átomos se mueven es llamado vector de polarización y por su frecuencia ω . En mecánica cuántica, la energía de cada onda elástica esta cuan-

tizada y se dice que existe un fonón para cada cuanto de energía $\hbar\omega$.

Dentro de la aproximación armónica autoconsistente (SCHA), el cristal se describe como un conjunto de osciladores armónicos. La idea principal en esta teoría es la de seleccionar un Hamiltoniano de prueba que tenga la forma del correspondiente a un oscilador armónico, es decir

$$H_h = \sum_i \frac{1}{2M} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{1}{x} (\underline{u}_i - \underline{u}_j) \cdot \underline{\Phi}_{ij} \cdot (\underline{u}_i - \underline{u}_j) \quad \dots \text{IV. 2}$$

La mejor selección de $\underline{\Phi}_{ij}$, de este conjunto de osciladores, fué encontrada por Boccara y Sarma⁽⁹⁾ por un método variacional. En este método las constantes de fuerza en el Hamiltoniano de prueba son los parámetros variacionales que se obtienen minimizando la energía libre,

En la aproximación SCHA, las frecuencias fonónicas y los vectores de polarización están dadas por la ecuación de eigenvalores⁽³⁾, (ver apéndice)

$$\omega_\lambda^2(\underline{q}) \varepsilon_\lambda^\alpha(\underline{q}) = \sum_\rho D_{\alpha\rho}(\underline{q}) \varepsilon_\lambda^\rho(\underline{q}) \quad \dots \text{IV. 3}$$

donde $\varepsilon_\lambda^\alpha(\underline{q})$ es la componente cartesiana del vector de polarización $\bar{\varepsilon}_\lambda(\underline{q})$, y la matriz dinámica está dada por

$$D_{\alpha\rho}(\underline{q}) = \frac{1}{M} \sum_{\underline{R}_j} (1 - \cos(\underline{q} \cdot \underline{R}_j)) (\underline{\Phi}_{ij})_{\alpha\rho} \quad \dots \text{IV. 4}$$

En la cual, la matriz de constantes de fuerza $\{\underline{\Phi}_{ij}\}_{\alpha\rho}(\underline{R}_j)$, está dada por el promedio térmico de las segundas derivadas del potencial

$$\underline{\Phi}_{\alpha\rho}(\underline{R}_j) = \frac{1}{(8\pi^3 \det \lambda_\rho)^{1/2}} \int d^3u \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{\nu\delta} u_\nu (\lambda_\nu^{-1})_{\nu\delta} u_\delta\right) \chi_{\nu\alpha\rho}(\underline{R}_j + \underline{u}) \quad \dots \text{IV. 5}$$

En la ecuación IV.5, \underline{u} es el vector correspondiente al desplazamiento del átomo λ de su posición \underline{R}_λ y $\underline{v}(\underline{R}_\lambda + \underline{u})$ es la derivada tensorial del potencial interiónico, y λ es la función de correlación desplazamiento-desplazamiento dada por

$$\lambda_{\alpha\beta} \equiv \langle (\underline{u}_\alpha - \underline{u}_\beta)(\underline{u}_\alpha - \underline{u}_\beta) \rangle =$$

$$\frac{1}{MN} \sum_{(\underline{r})\lambda} (1 - \cos \underline{q} \cdot \underline{R}_\lambda) \epsilon_\lambda^{\alpha\alpha}(\underline{r}) \epsilon_\lambda^{\beta\beta}(\underline{r})$$

$$\times \coth h \left(\frac{1}{2} \beta \hbar \omega_\lambda(\underline{r}) \right) / \omega_\lambda(\underline{r}) \dots \text{II.6}$$

Las constantes de fuerza $\phi_{\alpha\beta}(\underline{R}_\lambda)$ juegan el mismo papel que $\underline{v}_\alpha(\underline{R}_\lambda)$ en la aproximación armónica, (HA).

El cálculo de las curvas de dispersión fué hecho incluyendo interacciones entre las primeras 22 capas de vecinos, tanto para el aluminio como para el Litio.

Para ello, se utilizó el método dado por la referencia 3 para calcular los elementos de la matriz dinámica. El método relaciona las constantes de fuerza del modelo axialmente simétrico para n vecinos⁽¹⁰⁾, (A.S.) con las del modelo de tensor de fuerza. Esto se muestra en el apéndice C.

CAPITULO V

CURVAS DE DISPERSION FONONICAS (ESPECTROS FONONICOS)

Se han calculado los valores de las frecuencias de oscilación, utilizando la aproximación armónica autoconsistente, los resultados obtenidos se comportan bien físicamente al variar la presión.

El método autoconsistente se inicia dando como primer valor para las Φ_{ij} los valores de la segunda derivada del potencial calculado en el capítulo III, estos valores se sustituyen en la ecuación IV.4 obteniendo los elementos de la matriz dinámica con estos valores para la matriz dinámica se encuentran los valores de las frecuencias ω_{ij} , a partir de la ecuación IV.3. Estos valores corresponden a las frecuencias en la aproximación armónica, con estas frecuencias se calculan los valores de λ usando la ecuación IV.6 y con estos valores se obtienen las nuevas Φ_{ij} a partir de la ecuación IV.5 se prosigue así hasta lograr convergencia en ω . Hay que hacer notar que los valores de la segunda derivada del potencial obtenidos en el capítulo III se conservan durante todo el proceso dentro de la integral de la ecuación IV.5.

El método empleado, SCHA, tiene una convergencia rápida, ya que sólo necesitó alrededor de cinco iteraciones para que convergieran los resultados.

Las gráficas V.1 a V.4, muestran comparaciones entre

las curvas de dispersión obtenidas, observándose cómo se incrementa el valor de las frecuencias, aunque sigue manteniéndose la forma de las curvas.

Hay discrepancias en cuanto a la máxima frecuencia obtenida. Para Litio es mayor en un 40% con respecto a los resultados experimentales y para el caso del Aluminio la diferencia es de solo 20%. Estos resultados son alentadores, dado que es un cálculo de primeros principios y es sumamente complejo. Probablemente pueda mejorarse tomando una mejor aproximación para la densidad expresada en la ecuación III.6. En las gráficas V.5 y V.6 se muestran los valores experimentales para las curvas de dispersión fonónicas de Li y Al⁽¹¹⁾.

Las gráficas muestran las ramas acústicas en las direcciones $(q00)$, (qqq) y $(qq0)$, en ese orden, para el caso de Litio y $(q00)$, $(qq0)$ y (qqq) para el caso de Aluminio; se ha indicado cuales son las ramas transversales denotandolas con la letra T y cuales las longitudinales indicandolo con la letra L.

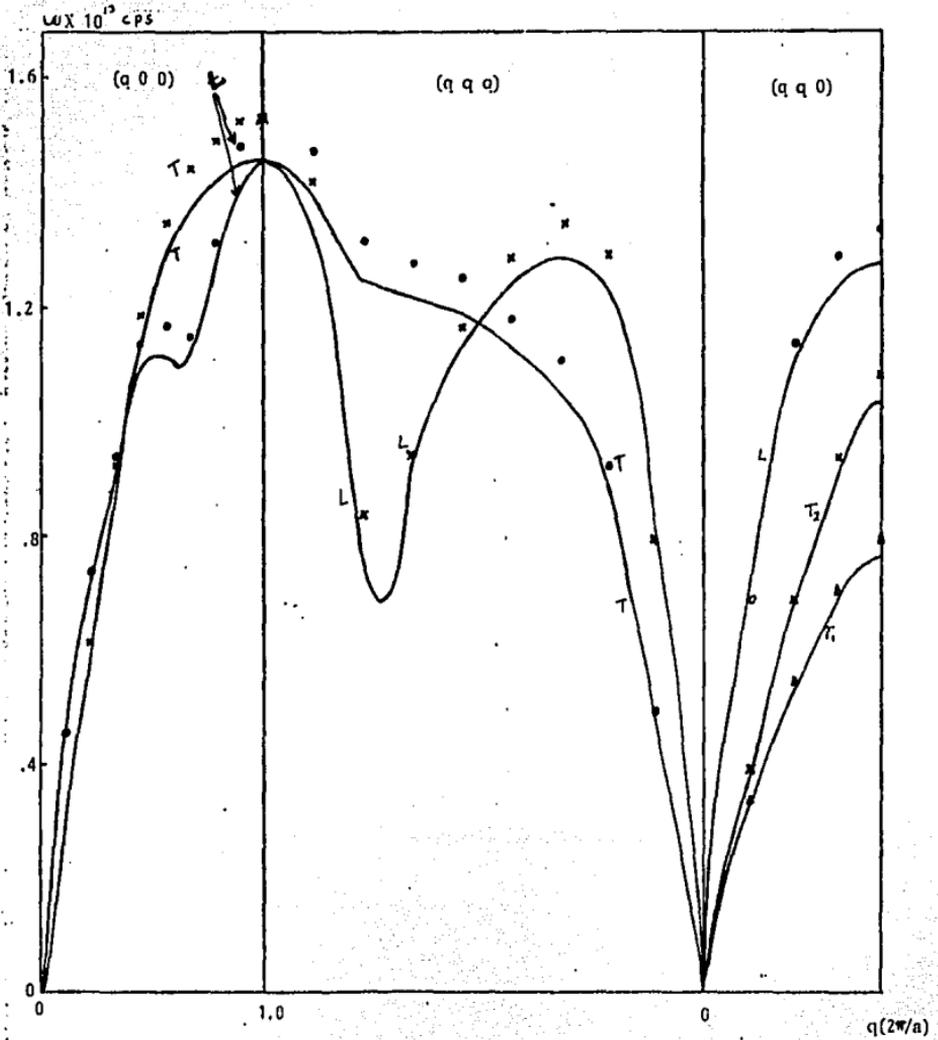


Figura V.1 Curvas de dispersión fonónicas de Li para r_s (—) y r_s (-)

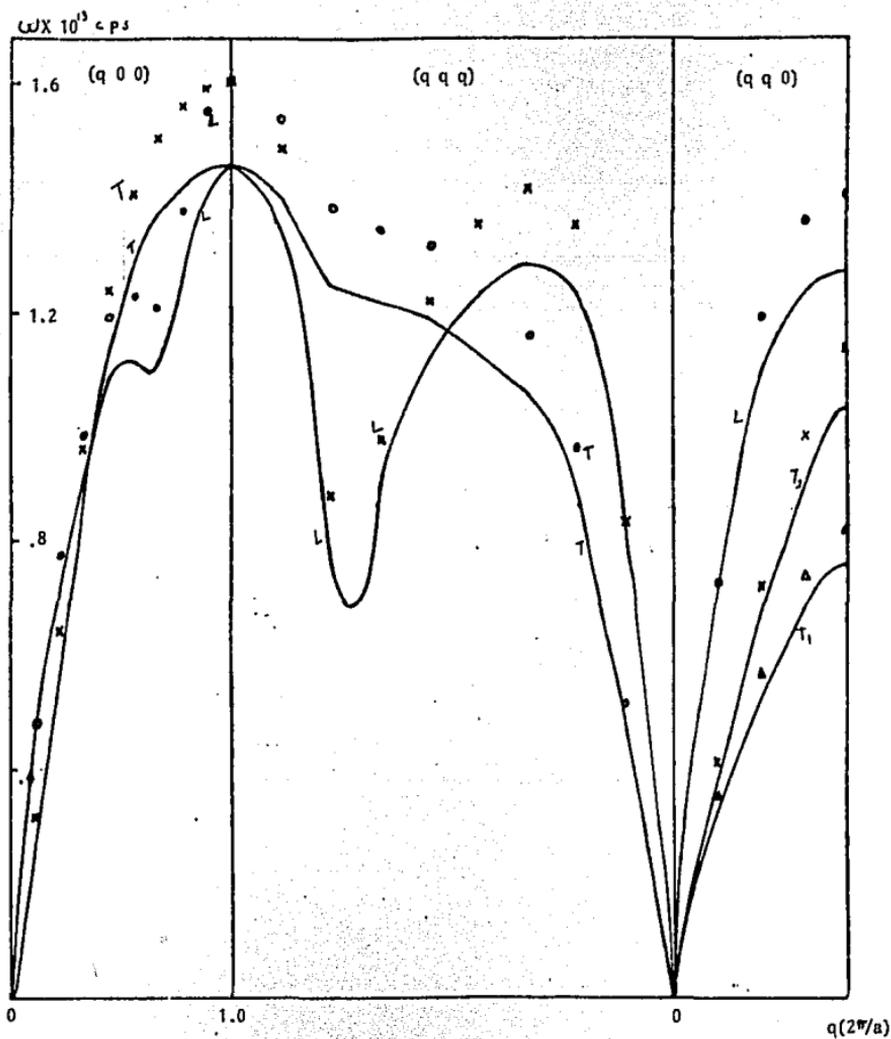
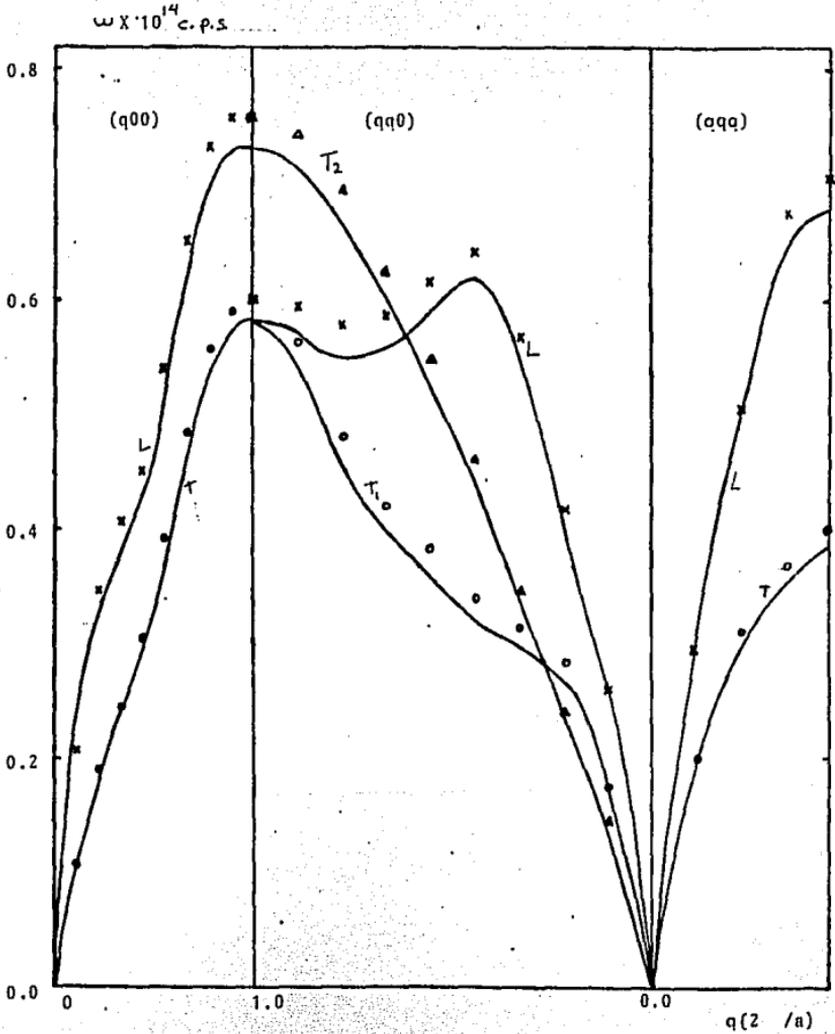
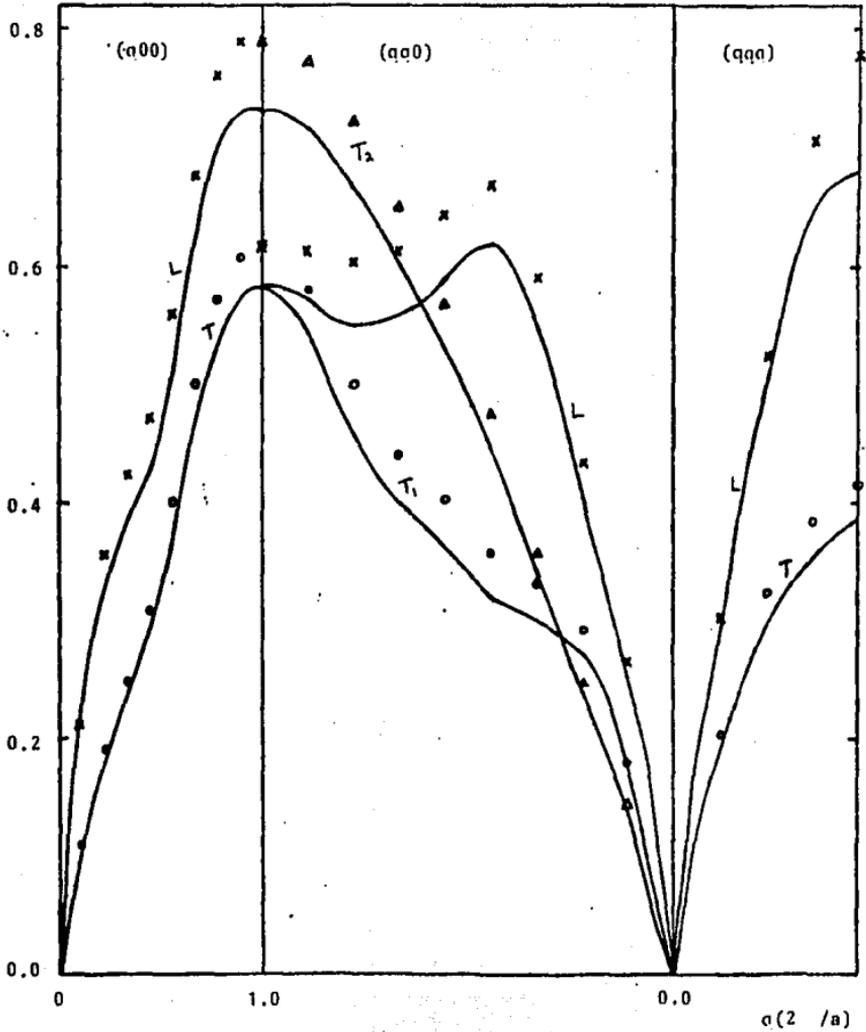


Figura V.2 Curvas de dispersión fonónicas para Li para rs (—) y rs ()



V.3 Curvas de dispersión fonónicas para Al para r_s (—) y r_s (---).

$\omega \times 10^{14}$ c.p.s.V.4 Curvas de dispersión fonónicas de Al para r_s (—) y $r_{s'}$ (---)

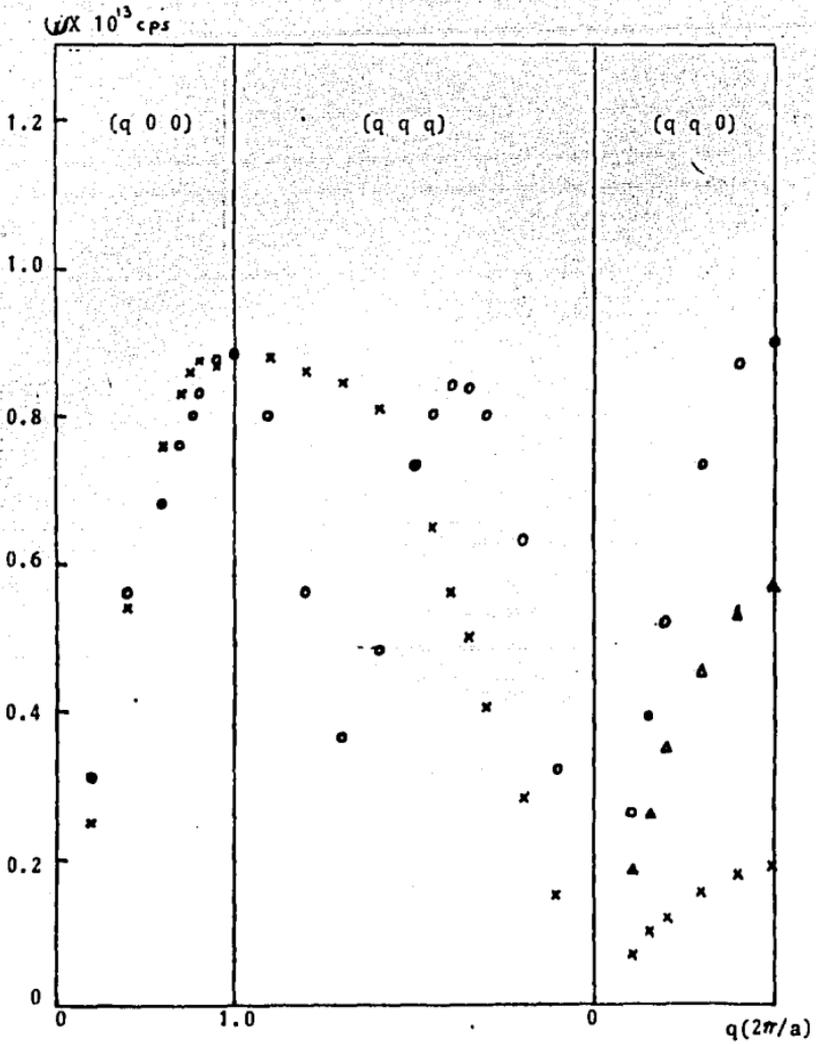


Figura V.5 Valores experimentales del espectro fonónico de Al

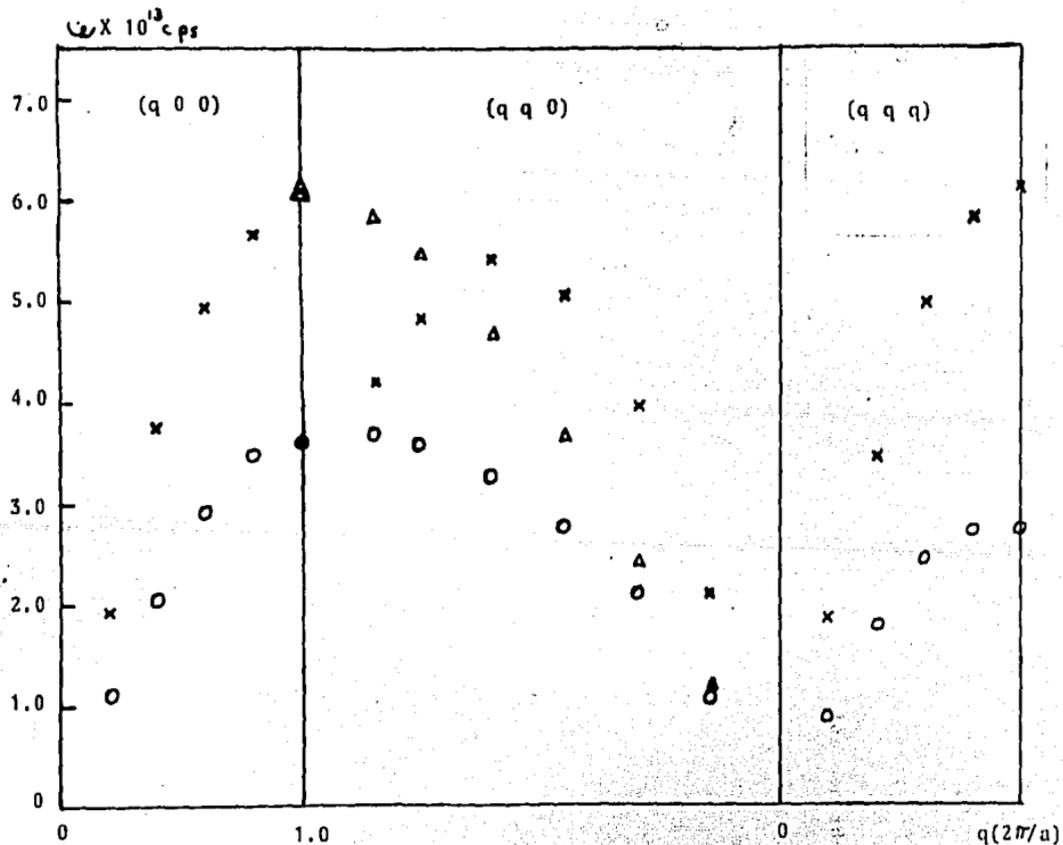


Figura V.6 Valores experimentales del espectro fonónico de Al

CAPITULO VI

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

El método empleado en la referencia 4, para obtener las densidades electrónicas y potenciales interiónicos de Li, ha sido extendido en este trabajo para el caso de Aluminio, con resultados cuyo comportamiento al someterlos a presión es el físicamente esperado.

Los resultados para el Li, que también fueron aquí obtenidos para diferente intervalo de valores de la presión (disminuyendo el parámetro r_s , 2 y 4) que en la referencia 12, siguieron comportandose en forma físicamente adecuada.

La magnitud de la frecuencia de corte obtenida, es un poco mayor ($\sim 40\%$) que la de las curvas de dispersión experimentales⁽¹¹⁾ para Li y solo del 20% para el caso de Al.

Una razón para justificar el hecho de que para el Li se tenga una diferencia mayor, con respecto a los resultados experimentales, que para el caso de Al, es que para el Li se tienen problemas de no localidad.

Los espectros fueron obtenidos para diferentes temperaturas (0, 10 y 270 °K), sin apreciarse en ellos cambios notables con la temperatura. Las curvas de dispersión mostradas en las gráficas son para temperatura 0°K.

Existen calculos recientes con los que se obtienen potenciales interiónicos utilizando teoría de pseudopoten-

ciales y a partir de ellos, propiedades termodinámicas, con buenos resultados para metales simples. Estos cálculos tienen desventaja, físicamente hablando, ya que no son completos, como es el caso del trabajo de W.A.Harrison, et al⁽¹³⁾ (1982), que combina teoría de pseudopotenciales de segundo orden con la función dieléctrica de Thomas-Fermi y no incluye efectos de intercambio y correlación (este trabajo no dice qué sucede en el caso de usar otra función dieléctrica, como la de Singwi⁽⁶⁾ por ejemplo). Otros trabajos, como el de J.P. Chelikowsky⁽¹⁴⁾ (1980), obtienen un pseudopotencial a partir de una densidad electrónica, construida de exponenciales, que reproduce la densidad de carga obtenida por el método de H.K.S. solamente fuera de cierta región esférica de tamaño arbitrario.

Manninen et al⁽¹⁵⁾ (1981) utilizan H.K.S. para calcular la densidad electrónica y posteriormente teoría de pseudopotenciales. Reconstruyen la densidad de carga para r pequeñas en términos de un polinomio y a partir de esta reconstrucción definen un pseudopotencial local. La manera que dan para reconstruir la densidad no es única.

Los dos trabajos mencionados anteriormente (14,15) remueven los " rizados " de la densidad de carga cerca del origen por diferentes métodos. Por tanto, cierta arbitrariedad (ó conveniencia) permanece en sus cálculos. Los trabajos con pseudopotenciales como los anteriores tienen la ventaja de poder dar muy buenos resultados ajustando parámetros con

venientemente.

De lo anterior, podemos ver que nuestro cálculo (aun que no reproduce con alta precisión los resultados experimentales) tiene ciertas ventajas conceptuales con respecto a los trabajos mencionados que resultan ser no completamente ab initio, como se plantea en los trabajos.

Sentimos que el método puede ser mejorado, en particular en la suposición dada por la ecuación III.6.

Por lo que toca al cálculo de las curvas de dispersión, creemos que puede ser extendido a materiales HCP.

Por último, también se puede considerar que en lugar de introducir un ión en el jellium, cuando se calcula la densidad, el introducir ese ión en una vacancia del jellium, método utilizado ya con frecuencia⁽¹⁵⁾. En el primer caso corresponde a introducir el ión en un sitio intersticial mientras que en el segundo caso se introduciría el ión en una vacancia (sustitucional).

APENDICE A

Matriz de densidad y valores esperados (Mecánica Cuántica)

Dado un ensemble de N sistemas idénticos con $N \gg 1$, caracterizado por el Hamiltoniano \hat{H} para el tiempo t , la función de onda $\psi^k(r, t)$ es la correspondiente al estado físico del sistema k del ensemble, donde $k=1, 2, \dots, N$.

La variación en el tiempo de la función $\psi^k(r, t)$ está dada por la ecuación de Schrodinger

$$\hat{H} \psi^k(t) = i\hbar \dot{\psi}^k(t) \quad \dots \text{A.1}$$

La función de onda $\psi^k(t)$ se puede escribir en términos de un conjunto completo de funciones de onda ortonormales φ_n , es decir:

$$\psi^k(t) = \sum_n a_n^k(t) \varphi_n \quad \dots \text{A.2}$$

con

$$a_n^k(t) = \int \varphi_n^* \psi^k(t) d\tau \quad \dots \text{A.3}$$

Definimos ahora el operador de densidad $\hat{\rho}(t)$ como

$$\rho_{mn}(t) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \{ a_m^k(t) a_n^{k*}(t) \} \quad \dots \text{A.4}$$

estos elementos de matriz $\rho_{mn}(t)$ son el promedio del ensemble de la cantidad $a_m^k(t) a_n^{k*}(t)$, que varía de miembro a miembro del ensemble. Los elementos de la diagonal $\rho_{nn}(t)$ son el promedio de ensemble de la probabilidad $|a_n(t)|^2$, donde $|a_n(t)|^2$ misma es un promedio (mecánico-cuántico).

Así, tenemos un doble promedio, uno debido al aspecto probabilístico de las funciones de onda y otro debido al aspecto estadístico del ensemble.

La cantidad $P_{nn}(t)$ representa la probabilidad de que un sistema escogido al azar en el ensemble, se encuentre en el estado φ_n .

El valor esperado del operador \hat{A} , está determinado por el doble promedio, es decir

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int \psi^{k*} \hat{A} \psi^k d\tau \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left[\sum_{m,n} a_n^{k*} a_m^k A_{nm} \right] \end{aligned}$$

con

$$A_{nm} = \int \varphi_n^* \hat{A} \varphi_m d\tau$$

o en términos de la matriz de densidad

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{m,n} P_{mn} A_{nm} = \sum_m (\hat{P}\hat{A})_{mm} = \text{tr}(\hat{P}\hat{A})$$

APENDICE B

Aproximaciones armónica (H.A.) y armónica autoconsistente (SCHA)

Para un sólido que tenga un átomo por celda unitaria, si tomamos como vectores base \underline{a} , \underline{b} y \underline{c} , las posiciones de equilibrio del cristal están dadas por

$$\underline{R}_i = m_1 \underline{a} + m_2 \underline{b} + m_3 \underline{c}$$

donde m_1 , m_2 y m_3 son enteros,

Si denotamos el desplazamiento de la posición de equilibrio del átomo i por \underline{u}_i , el vector posición del átomo i será:

$$\underline{r}_i = \underline{R}_i + \underline{u}_i \quad \dots \quad \text{B.1}$$

Por otro lado, tenemos que la energía potencial total es la contribución de todos los distintos pares de átomos, es decir:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(\underline{r}_i - \underline{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(\underline{R}_i - \underline{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \quad \dots \quad \text{B.2}$$

Así, el Hamiltoniano del sistema está dado por:

$$H = \sum_i \frac{P_i^2(\underline{R}_i)}{2M} + U$$

donde $P(\underline{R}_i)$ es la cantidad de movimiento y la posición de equilibrio para cada átomo es \underline{R}_i y M la masa atómica.

Haciendo un desarrollo en serie del potencial U , que

es función del desplazamiento de los iones, con respecto a sus posiciones de equilibrio, en potencias de los desplazamientos \underline{u} , tenemos:

$$U = \frac{N}{2} \sum_c v(R_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\underline{u}_i - \underline{u}_j) \cdot \nabla v(R_i - R_j) + \frac{1}{4} \sum_{i,j} [(\underline{u}_i - \underline{u}_j) \cdot \nabla]^2 v(R_i - R_j) + O(u^3) \quad \dots B.4$$

El primer término de la ecuación B.4 es el potencial del cristal en equilibrio, ϕ_0 , el segundo término es la fuerza sobre el átomo i que ejercen los demás átomos, en equilibrio. Esta fuerza es cero.

El primer término de corrección al potencial de equilibrio ϕ_0 , que no se anula, es el término cuadrático. En la aproximación armónica todos los términos de orden mayor son despreciados.

El Hamiltoniano queda:

$$H = \frac{\vec{p}_i^2(R)}{2M} + \phi_0 + \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta} u_i^\alpha u_j^\beta \quad \dots B.5$$

donde

$$\phi_0 = \frac{N}{2} \sum_c v(R_i)$$

y

$$D_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 v(R_i - R_j)}{\partial u_i^\alpha \partial u_j^\beta} \right)$$

cumple con:

$$D_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha}$$

y las ecuaciones de movimiento son

$$M \ddot{u}_i^\alpha = - \sum_j \sum_\beta D_{\alpha\beta} u_j^\beta \quad \dots B.6$$

Definimos unas coordenadas $Q_{k\lambda}$ tales que

$$U_i^\alpha = \frac{1}{(NM)^{1/2}} \sum_{k\lambda} \epsilon_{k\lambda}^\alpha Q_{k\lambda} e^{i\vec{r}_i \cdot \vec{R}_k} \quad \dots \text{ B.7}$$

donde $\vec{E}_{k\lambda}$ son los vectores de polarización y la ecuación B.6 queda

$$- \ddot{Q}_{k\lambda} \epsilon_{k\lambda}^\alpha = Q_{k\lambda} \sum_p D_{\alpha p}(k) \epsilon_{k\lambda}^p \quad \dots \text{ B.8}$$

donde $D(k)$ es la matriz dinámica. Los elementos de esta matriz son

$$D_{\alpha p}(k) = M^{-1} \sum_r D_{\alpha p}(R) e^{-i\vec{R} \cdot \vec{R}_k} \quad \dots \text{ B.9}$$

Las frecuencias ω de las ondas descritas por $Q_{k\lambda}$ se obtienen de la ecuación de eigenvalores para los vectores de polarización

$$\sum_p D_{\alpha p}(k) \epsilon_{k\lambda}^p = \omega_k^2 \epsilon_{k\lambda}^\alpha \quad \dots \text{ B.10}$$

donde los vectores $\vec{E}_{k\lambda}$ cumplen con

$$\vec{E}_{k\lambda} \cdot \vec{E}_{k\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} \quad ; \quad \sum_\lambda \epsilon_{k\lambda}^\alpha \epsilon_{k\lambda}^p = \delta_{\alpha p}$$

es decir forman un conjunto completo.

En la aproximación armónica autoconsistente⁽³⁾, el Hamiltoniano

$$H = - \sum_i \frac{P_i^2(R)}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(\vec{R}_i - \vec{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \quad \dots \text{ B.11}$$

es sustituido por el Hamiltoniano de prueba, dado por:

$$H_h = - \sum_i \frac{P_i^2(R)}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{2} (u_i - u_j)_\alpha (\phi_{ij})_{\alpha\beta} (u_i - u_j)_\beta \quad \dots \text{ B.12}$$

donde las $(\phi_{ij})_{\alpha\beta}$ serán determinadas variacionalmente.

El Hamiltoniano H en términos de el Hamiltoniano prueba es esta dado de la siguiente manera:

$$H = H_h + \frac{1}{2} \sum_{i,j} v(R_i - R_j + U_i - U_j) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} (U_i - U_j)_\alpha (\phi_{ij})_{\alpha\beta} (U_i - U_j)_\beta$$

La matriz de densidad correspondiente al Hamiltoniano prueba es

$$\rho_h = e^{-\beta H_h} / \text{tr} \{ e^{-\beta H_h} \} \quad \dots \text{ B. 13}$$

La matriz de densidad del Hamiltoniano real queda dada como $U = H - H_h$

$$\beta(H) = \text{EXP}(-H/kT) / \text{tr} \{ e^{-\beta H} \} = \text{EXP}(-\frac{(H_h + U)}{kT}) / \text{tr} \{ e^{-\beta(H_h + U)} \}$$

si U es pequeño tendremos

$$F = -kT \ln \text{tr} \beta(H) \approx -kT \ln \text{tr} \rho_h = F_{\text{prueba}}$$

O de otra manera

$$F_{\text{prueba}} = \text{Tr} \{ \rho_h + \beta^{-1} \ln \rho_h \} = \langle H + \beta^{-1} \ln \rho_h \rangle \quad \dots \text{ B. 14}$$

si también escribimos

$$F_h = \langle H_h + \beta^{-1} \ln \rho_h \rangle \quad \dots \text{ B. 15}$$

e introducimos la matriz

$$(\lambda_{ij})_{\alpha\beta} = \langle (U_i - U_j)_\alpha (U_i - U_j)_\beta \rangle \quad \dots \text{ B. 16}$$

podremos reescribir la ecuación B.14 como

$$F_{\text{prueba}} = F_h + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle v(R_i - R_j + U_i - U_j) \rangle - \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} (\phi_{ij})_{\alpha\beta} \quad \dots \text{ B. 17}$$

Sabiendo que para cualquier función $f(\underline{r})$ se tiene que

$$f(\underline{r} + \underline{u}) = e^{\underline{u} \cdot \nabla} f(\underline{r}),$$

podemos escribir que :

$$\langle v(\underline{R}_i - \underline{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle = \langle \exp[(\underline{u}_i - \underline{u}_j) \cdot \nabla] \rangle v(\underline{R}) \Big|_{\underline{R} = \underline{R}_i = \underline{R}_i - \underline{R}_j}$$

y utilizando la propiedad de los osciladores armónicos que establece⁽¹⁶⁾:

$$\langle e^{\underline{u} \cdot \sigma} \rangle = \exp[\langle (\underline{u} \cdot \sigma)^2 \rangle / 2],$$

obtenemos finalmente que:

$$\langle v(\underline{R}_i - \underline{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle = \exp\left[\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} \nabla \nabla\right] v(\underline{R}_{ij}) \dots \text{B.18}$$

Sustituyendo la ecuación B.17 vemos que F_{proba} es función de λ y ϕ . Minimizando F_{proba} con respecto a estos parámetros obtenemos:

$$\frac{\partial F_{\text{proba}}}{\partial (\lambda_{ij})_{\alpha\beta}} = \frac{1}{4} \langle \nabla \nabla v(\underline{R}_j + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle - \frac{1}{4} (\phi_{ij})_{\alpha\beta} = 0 \dots \text{B.19}$$

$$\frac{\partial F_{\text{proba}}}{\partial (\phi_{ij})_{\alpha\beta}} = \frac{\partial F_i}{\partial (\phi_{ij})_{\alpha\beta}} - \frac{1}{4} (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} = 0 \dots \text{B.20}$$

La ecuación B.19 nos dice que la mejor selección de $(\phi_{ij})_{\alpha\beta}$ es el promedio térmico de las segundas derivadas del potencial interiónico, mientras la ecuación B.20 nos da una relación entre ϕ y λ .

La matriz dinámica puede ser obtenida como en la aproximación armónica, así:

$$D_{\alpha\beta}(\underline{k}) = \sum_{ij} (1 - e^{-i\underline{k} \cdot \underline{R}_{ij}}) (\phi_{ij})_{\alpha\beta} \dots \text{B.21}$$

y la ecuación de eigenvalores es:

$$\omega_{k_2}^2 \epsilon_{k_2}^{\alpha} = \sum_{\rho} D_{\rho} \epsilon_{k_2}^{\rho} = \sum_{j_2} (1 - e^{-i(k \cdot R_{j_2})}) (\phi_{i,j_2})_{\omega \rho} \epsilon_{k_2}^{\rho} \dots B.22$$

$$\omega_{k_2}^2 \epsilon_{k_2}^{\alpha} = \sum_{j_2} (1 - e^{-i(k \cdot R_{j_2})}) \langle \nabla \nabla v (R_{j_2} + u_i - u_j) \rangle \epsilon_{k_2}^{\rho}$$

De los resultados anteriores se puede obtener una expresión para F_h en términos de ω . Para esto se tomarán las coordenadas normales:

$$u_{k_2}^{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N\hbar}} \sum_{k_2} \epsilon_{k_2}^{\alpha} Q_{k_2} e^{i k_2 \cdot r} ; P_{k_2}^{\alpha} = \sqrt{N\hbar} \sum_{k_2} \epsilon_{k_2}^{\alpha} P_{k_2} e^{-i k_2 \cdot r} \dots B.22 a$$

donde

$$Q_{k_2} = \sqrt{\frac{1}{2 \omega_{k_2}}} (a_k + a_{-k}^{\dagger}) ; i P_{k_2} = \sqrt{\frac{\omega_{k_2}}{2}} (a_k - a_{-k}^{\dagger})$$

Siendo a_k y a_k^{\dagger} los operadores de ascenso y descenso.

Sustituyendo la ecuación B.23 en la expresión B.12

para H_h , usando B.22 obtenemos que:

$$H_h = \frac{1}{2} \left(\sum_{k_2} P_{k_2} P_{-k_2} + \omega_{k_2}^2 Q_{k_2} Q_{-k_2} \right)$$

6

$$H_h = \frac{1}{2} \sum_{k_2} (P_{k_2} P_{-k_2} + \omega_{k_2}^2 Q_{k_2} Q_{-k_2})$$

y en términos de los operadores de creación y aniquilación:

$$H_h = \frac{1}{2} \sum_{k_2} \omega_{k_2} (a_{k_2} a_{k_2}^{\dagger} + a_{k_2}^{\dagger} a_{k_2}) = \sum_{k_2} \omega_{k_2} \left(\frac{1}{2} + a_{k_2}^{\dagger} a_{k_2} \right) \dots B.23$$

La ecuación B.23 nos da los eigenvalores para la energía

gía

$$E(\dots n_k \dots) = \sum_{k_2} \omega_{k_2} \left(\frac{1}{2} + n_k \right) \dots B.24$$

De la ecuación para la función de partición

$$e^{-\rho F_h} = \text{Tr } e^{-\rho H_h} = \sum_{\dots n_k \dots} e^{-\rho E(\dots n_k \dots)}$$

$$= \prod_{k\lambda} z_{k\lambda}$$

donde $z_{k\lambda}$ esta dado por:

$$z_{k\lambda} = \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda}}}{1 - e^{-\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda}}} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda} \right)}$$

y de esto obtenemos la expresión para F_h

$$F_h = \sum_{k\lambda} \beta^{-1} \ln \left(2 \sinh \frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda} \right) \quad \dots \text{B.25}$$

Sustituyendo la expresión B.25 en la ecuación B.20

obtenemos:

$$\frac{\delta F_h}{\delta (\phi_{i,j})_{k,p}} = \sum_{k\lambda} \beta^{-1} \frac{2 \cosh \left(\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda} \right)}{2 \sinh \left(\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda} \right)} \frac{\delta \omega_{k\lambda}}{I(\phi_{i,j})_{k,p}} \quad \dots \text{B.26}$$

De la ecuación B.22 y utilizando las propiedades de $\bar{\epsilon}_{k\lambda}$, obtenemos al multiplicar de ambos lados por $\bar{\epsilon}_{k\lambda}^m$ y sumar sobre \leftarrow

$$\omega_{k\lambda}^2 = (MN)^{-1} \sum_{\leftarrow p} \sum_j [1 - \exp(i \underline{k} \cdot \underline{R}_{ij})] \bar{\epsilon}_{k\lambda}^m (\phi_{i,j})_{k,p} \epsilon_{k\lambda}^p$$

Así

$$\frac{\delta \omega_{k\lambda}^2}{\delta (\phi_{i,j})_{k,p}} = \frac{1}{2 \omega_{k\lambda}} \frac{\delta \omega_{k\lambda}^2}{\delta (\phi_{i,j})_{k,p}} = \frac{1}{2 \omega_{k\lambda}} (MN)^{-1} [1 - \exp(i \underline{k} \cdot \underline{R}_{ij})] \bar{\epsilon}_{k\lambda}^m \epsilon_{k\lambda}^p$$

Sustituyendo la expresión anterior en la ecuación B.26

obtenemos:

$$\frac{\delta F_h}{\delta (\phi_{i,j})_{k,p}} = \sum_{k\lambda} \frac{1}{4} (MN \omega_{k\lambda})^{-1} \coth \left(\frac{1}{2} \beta \omega_{k\lambda} \right) [1 - \exp(i \underline{k} \cdot \underline{R}_{ij})] \bar{\epsilon}_{k\lambda}^m \epsilon_{k\lambda}^p$$

Empleando la igualdad B.18, desarrollando $v(\underline{R})$ en series de Fourier y realizando la suma en el espacio k tendremos

$$\langle v(\underline{R}_{ij} + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle = \int d^3 u v(\underline{R}_{ij} + u) \int d^3 q (2\pi)^{-3} \times \exp(-i q \cdot u - \frac{1}{2} q \cdot \lambda_{ij} \cdot q) \dots \text{B.27}$$

Para realizar la integral sobre q en la ecuación B.27 se introdujo la matriz unidad

$$I = \lambda_{ij} \lambda_{ij}^{-1}$$

Por lo que podemos escribir la componente α de \underline{u} como:

$$u_\alpha = \sum_{\beta} (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} (\lambda_{ij}^{-1})_{\beta\delta} u_\delta \dots \text{B.28}$$

Utilizando

$$\underline{q} \cdot \underline{u} = \sum_{\alpha} q_\alpha u_\alpha \quad ; \quad \underline{q} \cdot \lambda_{ij} \cdot \underline{q} = \sum_{\alpha\beta} q_\alpha (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} q_\beta$$

reescribimos la parte de la integral en q de B.27 como

$$\int d^3 q \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} q_\alpha (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} q_\beta - \sum_{\alpha\beta} q_\alpha (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} (\lambda_{ij}^{-1})_{\beta\delta} i u_\delta\right] \dots \text{B.29}$$

donde se usó la igualdad B.28; sumando y restando el término $\frac{1}{2} \sum_{\beta\delta} i u_\beta (\lambda_{ij}^{-1})_{\beta\delta} i u_\delta$ y reagrupando los argumentos de la integral en B.29 obtenemos:

$$\int d^3 q \exp\left[-\sum_{\alpha\beta} \left(\sum_{\gamma} \frac{1}{2} (\lambda_{ij}^{-1})_{\alpha\gamma} i u_\gamma + \frac{1}{2} q_\alpha\right) (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} \left(\sum_{\delta} (\lambda_{ij}^{-1})_{\beta\delta} (i u_\delta + q_\delta)\right) + \frac{1}{2} \sum_{\beta\delta} i u_\beta (\lambda_{ij}^{-1})_{\beta\delta} i u_\delta\right] \\ = \exp\left[\sum_{\beta\delta} -\frac{1}{2} u_\beta (\lambda_{ij}^{-1})_{\beta\delta} u_\delta\right] \left(\exp\left(\sum_{\alpha\beta} -\frac{q_\alpha (\lambda_{ij})_{\alpha\beta} q_\beta}{2}\right) \int d^3 q\right) \dots \text{B.30}$$

donde

$$y_{\alpha} = q_{\alpha} + \sum_j (\lambda_{ij}^{-1})_{\alpha j} u_j,$$

$$dy_{\alpha} = dq_{\alpha} \quad ; \quad d^2 y = dy_1 dy_2 dy_3$$

La integral sobre y , en la ecuación b.30, tiene la forma:

$$I = \int \exp \frac{1}{2} [-y_i^2 (\lambda_{ij})_{ii} - y_i c] dy_i$$

donde

$$c = y_2 [(\lambda_{ij})_{r2} + (\lambda_{ij})_{2r}] + y_3 [(\lambda_{ij})_{r3} + (\lambda_{ij})_{3r}]$$

Completando el cuadrado en el argumento de la exponencial, obtenemos:

$$I = \exp \frac{c^2}{8D_{ii}} \int \exp \left(-\frac{D_{ii}}{2} \left\{ y_i + \frac{c}{2D_{ii}} \right\}^2 \right) dy_i$$

tomando $y = y_i + \frac{c}{2D_{ii}}$

$$I = \exp \frac{c^2}{8D_{ii}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{D_{ii}}{2} y^2 \right) dy = \exp \left(\frac{c^2}{8D_{ii}} \right) 2 \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{D_{ii}}{2} y^2 \right) dy$$

$$I = \exp \left(\frac{c^2}{8D_{ii}} \right) \frac{\Gamma(1/2)}{\left(\frac{D_{ii}}{2}\right)^{1/2}} = \exp \left(\frac{c^2}{8D_{ii}} \right) \frac{\sqrt{\pi}}{\left(\frac{D_{ii}}{2}\right)^{1/2}} \quad \dots \text{ B.31}$$

donde se usó

$$\int_0^{\infty} x^m e^{-ax^n} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right)}{n a^{(m+1)/n}}$$

Las integrales para y_2 y y_3 son similares, si se realizan tomando en cuenta que $(\lambda_{ij})_{ij} = (\lambda_{ij})_{ji}$ la expresión B.30 resulta

$$\exp \left[\sum_{s,l} -\frac{1}{2} u_s (\lambda_{ij}^{-1})_{sl} u_l \right] \int \exp \left(\sum_{s,r} -\frac{y_s}{2} (\lambda_{ij})_{sr} y_r \right) d^3 y$$

$$= (2\pi)^{3/2} \exp \left[\sum_{s,l} -\frac{1}{2} u_s (\lambda_{ij}^{-1})_{sl} u_l \right] |\det \lambda_{ij}|^{-1/2} \dots B.32$$

Sustituyendo el resultado B.32 en la expresión B.27

obtenemos finalmente

$$\langle \psi(\underline{R}_{ij} + \underline{u}_i - \underline{u}_j) \rangle = [(2\pi)^3 \det(\lambda_{ij})]^{-1/2} \int d^3 u \psi_{\text{exp}}(\underline{R}_{ij} + \underline{u})$$

$$\times \exp \left(-\frac{1}{2} \bar{u} \cdot (\lambda_{ij})^{-1} \bar{u} \right) \dots B.33$$

APENDICE C

Modelos axialmente simétrico⁽¹⁰⁾ y de tensor de fuerza.

Si la energía potencial de interacción de dos átomos separados una distancia R es $\phi(|R|)$, al existir un desplazamiento u entre ellos tenemos que

$$\phi(|R+u|) = \phi(R) + \frac{d\phi}{dR} \frac{u \cdot R}{R} + \frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{dR^2} \frac{(R \times u)^2}{R^2} + \frac{1}{2} \frac{d^2\phi}{dR^2} \frac{(u \cdot R)^2}{R} + O(u^3) \dots C.1$$

donde el tercer término corresponde al desplazamiento relativo perpendicular a R , que produce una fuerza de "doblamiento" (bond-bending) y el cuarto término es productor de una fuerza central o fuerza de "estiramiento" (bond-stretching).

Si todas las direcciones perpendiculares a R son equivalentes las fuerzas son axialmente simétricas (A.S.).

Para el átomo i en la celda unidad cero, la energía potencial asociada a él puede escribirse de la ecuación C.1 como:

$$\phi(R_i) = \frac{1}{2} \sum_{\rho} \sum_{\alpha} |R_{\rho}^{\alpha}|^{-2} [C_1(\rho, \alpha) (R_{\rho}^{\alpha} \cdot u_{\rho}^{\alpha})^2 + C_0(\rho, \alpha) (R_{\rho}^{\alpha} \times u_{\rho}^{\alpha})^2] \dots C.2$$

$$\phi(R_i) = \frac{1}{2} \sum_{\rho} \sum_{\alpha} |R_{\rho}^{\alpha}|^{-2} [\{ C_1(\rho, \alpha) - C_0(\rho, \alpha) \} (R_{\rho}^{\alpha} \cdot u_{\rho}^{\alpha})^2 + |R_{\rho}^{\alpha}|^2 |u_{\rho}^{\alpha}|^2 C_0(\rho, \alpha)] \dots C.3$$

donde $\underline{R}_\beta^\alpha$ es el vector de posición de equilibrio y $\underline{u}_\beta^\alpha$ el vector desplazamiento del átomo β , en la celda α , con respecto del átomo i . C y C son las constantes de fuerza de "estiramiento" y "doblamiento" respectivamente.

Para obtener los elementos de matriz dinámica usamos la expresión B.9 es decir

$$M D_{m,\alpha}(\underline{q}) = \sum_i (\phi)_{m,\alpha} e^{i\underline{q} \cdot \underline{R}_i} \quad \dots \text{C.4}$$

con

$$(\phi)_{m,\alpha} = \frac{\partial^2 \phi(\underline{u}_\beta^\alpha)}{\partial (\underline{u}_\beta^\alpha)_m \partial (\underline{u}_\beta^\alpha)_\alpha} = \frac{(\underline{u}_\beta^\alpha)_m (\underline{u}_\beta^\alpha)_\alpha}{|\underline{u}_\beta^\alpha|} \left[\frac{\phi''(\underline{u}_\beta^\alpha) - \phi'(\underline{u}_\beta^\alpha)}{2} \frac{1}{|\underline{u}_\beta^\alpha|} \right. \\ \left. + \frac{\delta_{m,\alpha}}{|\underline{u}_\beta^\alpha|} \phi'(\underline{u}_\beta^\alpha) \right] \quad \dots \text{C.5}$$

Para obtener la expresión anterior se usó la regla de la cadena, las primas significan derivadas con respecto a la magnitud de $\underline{u}_\beta^\alpha$. $(\underline{u}_\beta^\alpha)_m$ es la componente cartesiana de $\underline{u}_\beta^\alpha$, y $\delta_{m,\alpha}$ es una delta de Kronecker.

Calculando las derivadas de la expresión para y sustituyendo en la ecuación C.4 se obtiene:

$$M D_{m,\alpha}(\underline{q}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_\beta \sum_\alpha \left\{ |\underline{R}_\beta^\alpha|^{-2} (C_1(\beta, \alpha_i) - C_2(\beta, \alpha_i)) \right. \\ \left. \times 2 (\underline{R}_\beta^\alpha)_m (\underline{R}_\beta^\alpha)_\alpha + 2 \delta_{m,\alpha} C_2(\beta, \alpha_i) \right\} e^{i\underline{q} \cdot \underline{R}_\beta^\alpha}$$

Que puede reescribirse como

$$M D_{m,\alpha}(\underline{q}) = A(0) - A(\underline{q})$$

donde

$$A(\underline{q}) = \sum_s \left(-k_i(s) \left| R_{nc(s)} \right|^{-2} \frac{\partial}{\partial q_m \partial q_l} + C_B(n) \delta_{nl} \right) G(s)$$

y

$$G(s) = \sum_{nc(s)} \exp(i \underline{q} \cdot R_{nc(s)})$$

$$k_i(s) = c_i(n) - c_B(n)$$

Para obtener la expresión C.5 se ha utilizado

$$\left(R_p^x \right)_m \left(R_p^x \right)_l e^{i \underline{q} \cdot R_p^x} = - \frac{\partial}{\partial q_m \partial q_l} e^{i \underline{q} \cdot R_p^x}$$

además, se ha separado el término $q=0$, para tener $A(0)-A(q)$ haciendo explícito que se tiene una relación de dispersión para modos acústicos (si el signo fuera positivo, i.e. $A(0)+A(q)$ se tendrían modos ópticos). También, se han cambiado las sumas, sin dejar de abarcar los mismos elementos, es decir, el símbolo $n(s)$ significa que la suma está restringida a los átomos de la capa s y se suma sobre todas las capas.

Si tomamos un cristal (FCC ó BCC) con constante de red igual a $2a$, con todos sus átomos de masa M , y tomamos las coordenadas del n -ésimo punto de la red de la s -ésima capa que tiene n^s puntos, como $h_1 a$, $h_2 a$, $h_3 a$ con $h_1 \geq h_2 \geq h_3 \geq 0$, y además utilizamos la expresión C.5 y tomamos las combinaciones de h_1 , h_2 , h_3 obtuvimos que:

$$\begin{aligned}
 G(s) = & \frac{8n^s}{4B} \left\{ \cos(a h_1 q_x) [\cos(a h_2 q_y) \cos(a h_3 q_z) \right. \\
 & + \cos(a h_3 q_y) \cos(a h_2 q_z)] + \cos(a h_1 q_y) [\cos(a h_2 q_x) \cos(a h_3 q_z) \\
 & + \cos(a h_3 q_x) \cos(a h_2 q_z)] + \cos(a h_1 q_z) [\cos(a h_2 q_x) \cos(a h_3 q_y) \\
 & \left. + \cos(a h_3 q_x) \cos(a h_2 q_y)] \right\} \dots C.6
 \end{aligned}$$

y por medio de las ecuaciones C.6 en C.5 los elementos de la matriz dinámica quedan como

$$\begin{aligned}
 MD_{ic} = & \sum_s C_B(s) (n^s - \left(\frac{n^s}{6}\right)) \left\{ \cos(a h_1 q_x) \cos(a h_3 q_z) \right. \\
 & + \cos(a h_3 q_y) \cos(a h_2 q_z)] + \cos(a h_1 q_y) [\cos(a h_2 q_x) \cos(a h_3 q_z) \\
 & + \cos(a h_3 q_x) \cos(a h_2 q_z)] + \cos(a h_1 q_z) [\cos(a h_2 q_x) \cos(a h_3 q_y) \\
 & \left. + \cos(a h_3 q_x) \cos(a h_2 q_y)] \right\} \\
 & + \sum_s k_i(s) \frac{n^s}{6} \left(2 - \left(\frac{1}{h_i^2}\right) \right) \left\{ h_i^2 (\cos(a h_1 q_x) [\cos(a h_2 q_y) \cos(a h_3 q_z) \right. \\
 & + \cos(a h_3 q_y) \cos(a h_2 q_z)] + h_2^2 \cos(a h_2 q_x) [\\
 & \quad \cos(a h_3 q_y) \cos(a h_1 q_z) \\
 & + \cos(a h_1 q_y) \cos(a h_3 q_z)] + h_3^2 \cos(a h_3 q_x) [\\
 & \quad \cos(a h_1 q_y) \cos(a h_2 q_z) + \cos(a h_2 q_y) \cos(a h_1 q_z)] \right\} \\
 & \dots C.7
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 y \quad MD_{ij} = & \sum_s K_i(s) \frac{n^3}{\epsilon} \left(\frac{1}{h^2} \right) \left\{ h_1 h_2 \cos(a h_3 q_z) \left[\sin(a h_1 q_x) \sin(a h_2 q_y) \right. \right. \\
 & + \left. \left. \sin(a h_2 q_x) \sin(a h_1 q_y) \right] + h_1 h_2 \cos(a h_1 q_x) \left[\right. \right. \\
 & \left. \left. \sin(a h_2 q_x) \sin(a h_3 q_y) + \sin(a h_3 q_x) \sin(a h_2 q_y) \right] \right. \\
 & \left. \left. + h_3 h_1 \cos(a h_2 q_x) \left[\sin(a h_3 q_x) \sin(a h_1 q_y) + \sin(a h_1 q_x) \sin(a h_3 q_y) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

donde $h^2 = h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ y n^3 para vecinos hasta la capa 12 son

	F.C.C.				B.C.C.			
s	h	h	h	n	h	h	h	n
1	1	1	0	12	1	1	1	8
2	2	0	0	6	2	0	0	6
3	2	1	1	24	2	2	0	12
4	2	2	0	12	3	1	1	24
5	3	1	0	24	2	2	2	8
6	2	2	2	8	4	0	0	6
7	3	2	1	48	3	3	1	24
8	4	0	0	6	4	2	0	24
9	3	3	0	12	4	2	2	24
10	4	1	1	24	3	3	3	8
11	4	2	0	24	5	1	1	24
12	3	3	2	24	4	4	0	12

En el modelo de tensor de fuerza las constantes de fuerza interatómicas correspondientes al s-ésimo punto de la red estarán representadas como la matriz ϕ_{ij}^s . Esta considera la fuerza sobre el átomo s en la dirección i, cuando

éste se mueve en la dirección j . Esta matriz tiene la forma

$$\phi_{ij}^s = \begin{pmatrix} \alpha_1^s & \beta_3^s & \beta_2^s \\ \beta_3^s & \alpha_2^s & \beta_1^s \\ \beta_2^s & \beta_1^s & \alpha_3^s \end{pmatrix} \quad \dots \text{C.9}$$

Los elementos de la matriz dinámica $D(q)$ del modelo de tensor de fuerza, para el s -ésimo punto considerado en el modelo A.S. son iguales a los obtenidos en A.S., sólo cambian los siguientes coeficientes

$$\left. \begin{aligned} C_D(s) + \frac{h_1^2}{h^2} k_1(s) &= \alpha_1^s \\ C_B(s) + \frac{h_2^2}{h^2} k_1(s) &= \alpha_2^s \\ C_B(s) + \frac{h_3^2}{h^2} k_1(s) &= \alpha_3^s \end{aligned} \right\} \dots \text{C.10}$$

y

$$\left. \begin{aligned} (h_2 h_3 / h^2) k_1(s) &= \beta_1^s \\ (h_3 h_1 / h^2) k_1(s) &= \beta_2^s \\ (h_1 h_2 / h^2) k_1(s) &= \beta_3^s \end{aligned} \right\} \dots \text{C.11}$$

Es decir, en lugar de las expresiones de la izquierda en las ecuaciones C.10 y C.11 se tienen las de la derecha como coeficientes en las expresiones C.7 y C.8.

Al comparar los modelos de tensor de fuerza y axialmente simétrico, no se ha querido cambiar de modelo para calcular los elementos de matriz, sino únicamente obtener de las relaciones C.10 y C.11, cuáles elementos de la matriz C.9 son cero y cuales son iguales entre ellos.

APENDICE D

Teorema de Hellmann-Feynmann⁽²⁾

El teorema de Hellmann-Feynmann da la diferencia de energía, para el estado base, de un sistema con Hamiltoniano H_0 y el mismo sistema pero perturbado, ésta perturbación lleva asociado un Hamiltoniano H_1 , así el Hamiltoniano total sistema perturbado es

$$H_{T_e} = H_0 + H_1 \quad \dots D.1$$

Este Hamiltoniano puede ser escrito en términos de una variable de acoplamiento λ , es decir

$$H_{T_e}(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$$

donde

$$0 \leq \lambda \leq 1$$

y

$$H_{T_e}(0) = H_0, \quad H_{T_e}(1) = H_{T_e}$$

de esta manera podemos reproducir tanto el Hamiltoniano perturbado D.1 como el Hamiltoniano sin perturbar, H_0 .

La ecuación de Schrodinger independiente del tiempo, para un valor arbitrario de λ , que tenemos que resolver es:

$$H_{T_e}(\lambda) | \Psi_0(\lambda) \rangle = E(\lambda) | \Psi_0(\lambda) \rangle \quad \dots D.2$$

donde $\Psi(\lambda)$ corresponde a la función de onda de muchos cuerpos, para el estado base, que depende formalmente de λ y $E(\lambda)$ es el correspondiente eigenvalor de la energía para el valor de λ tomado. El vector de estado cumple con

$$\langle \Psi_0(\lambda) | \Psi_0(\lambda) \rangle = 1 \quad \dots D.3$$

es decir, está normalizado.

Al multiplicar escalarmente la ecuación D.2 por $\langle \Psi_0(\lambda) |$ obtenemos:

$$E(\lambda) = \langle \Psi_0(\lambda) | H(\lambda) | \Psi_0(\lambda) \rangle \quad \dots D.4$$

Si derivamos la expresión de $E(\lambda)$, ec. D.4, con respecto a λ obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} E(\lambda) &= \left\langle \frac{d\Psi_0(\lambda)}{d\lambda} \middle| H(\lambda) \middle| \Psi_0(\lambda) \right\rangle \\ &+ \left\langle \Psi_0(\lambda) \middle| H(\lambda) \middle| \frac{d\Psi_0(\lambda)}{d\lambda} \right\rangle + \left\langle \Psi_0(\lambda) \middle| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \middle| \Psi_0(\lambda) \right\rangle \\ &= E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_0(\lambda) | \Psi_0(\lambda) \rangle + \langle \Psi_0(\lambda) | H_1 | \Psi_0(\lambda) \rangle \end{aligned}$$

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \Psi_0(\lambda) | H_1 | \Psi_0(\lambda) \rangle \quad \dots D.5$$

donde se hizo uso de la condición D.3 para obtener la últi

ma expresión.

Si integramos la expresión D.5 con respecto a λ , de cero a uno, tomando en cuenta que la energía del sistema sin perturbación y la del sistema perturbado son $E(0)=E_0$ y $E(1)=E$, respectivamente, llegamos a

$$E - E_0 = \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \langle \Psi_0(\lambda) | \lambda H_1 | \Psi_0(\lambda) \rangle \dots \text{D.6}$$

Así, obtenemos la diferencia de energía en términos de λH_1 .

REFERENCIAS

- (1) P.Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 864 (1964)
y W. Kohn y L.J. Sham, Phys. rev A 140 1133 (1965)
- (2) A.L. Fetter, J.D. Walecka, Mc. Graw- Hill Book Company,
1971
- (3) E.R. Cowley y R.C. Shukla, Phys. Rev. B 9, 1261 (1974)
- (4) F.Magaña, M.D. Whitmore y J.P. Carbotte Canadian Jour
nal of Phys. 60, 424 (1982)
- (5) L. Hedin y B.I. Iunqvist, J. Phys. C. Sol: St. Phy. 4,
2064 (1971)
- (6) K.S. Singwi, A. Sjolander, M.P. Tosi y R.H. Land, Phys.
Rev. B1 1044 (1970)
- (7) Taylor J.R. 1972, Scattering Theory (New York : Wiley)
p.227
- (8) M. Manninen, R Nieminen, P. Hautajarvi, Phys. Rev. B,
12, 4012 (1975)
- (9) N. Boccara y G. Sarma, Physics 1, 219 (1965)
- (10) R.C. Shukla, Jour. Chem. Phys. 45, 4178 (1966)
- (11) L. Dagens, M. Rasolt y R. Taylor Phys. Rev. 2717, (1975)

- (12) G.J. Vázquez, Tesis Profesional, Fac. Ciencias UNAM
1981
- (13) W.A. Harrison y John M. Wills, Phys. Rev. B 25. 5007
(1982)
- (14) J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B 21,3074 (1980)
- (15) M. Manninen, P. Jena, R.M. Nieminen y J.K. Lee, Phys.
Rev. B 24, 7057 (1981)
- (16) W. Jones y N.H. March, Theoretical solid state physics,
Wiley-Interscience Vol.1 (1973)
- (17) G.L. Squieres, Arkiv Fysik 25, 21 (1963)
- (18) P. Roman, Advanced quantum theory, Wiley (1965)
- (19) J. Friedel, Phil. Mag., 43 , 153 (1952)
- (20) N.S. Gillis, N.R. Werthamer y T.R. Koehler, Phys. Rev.
165, 951, (1968)