

Parametrización de la Densidad de Carga Inducida por el Protón

J. L. GERVASONI*, R. O. BARRACHINA*, J. P. ABRIATA, V. H. PONCE

CENTRO ATÓMICO BARILOCHE E INSTITUTO BALSEIRO
(8400) BARILOCHE - ARGENTINA
e-mail: gervason@cab.cnea.edu.ar

Resumen

La densidad de carga de apantallamiento del protón es determinante de varias de las propiedades macroscópicas de los sistemas Metal-Hidrógeno. En este trabajo, se obtiene una expresión analítica simple para la carga de apantallamiento de un protón en un gas de electrones de densidades correspondientes a metales puros ($r_s = 2$ a 6 unidades atómicas). Comparamos nuestros resultados con otros obtenidos en base al formalismo de la funcional densidad.

Abstract

The convenience of parametrizing the screening charge density induced by a proton in a metal has been stressed by several authors. Our parametrization simplifies the description of the charge density and ease its use in different applications. In this work we propose a simple fitting function characterized by a small number of parameters with physical significance. However simple, this function correctly describes charge normalization, asymptotic behavior and cusp condition. Our results compare favorably with previous parametrization and numerical calculations.

Introducción

En los últimos años se ha generado un gran auge en el estudio del comportamiento de hidrógeno embebido en metales y aleaciones, no sólo debido al interés básico de este tema en el área de la física del estado sólido, sino también a su importancia tecnológica en metalurgia, en la teoría de aleaciones y en los problemas involucrados con el almacenamiento de hidrógeno.

La densidad de carga de apantallamiento de una impureza en un medio metálico es determinante de varias de las propiedades macroscópicas de los sistemas metal-hidrógeno. El problema, entonces, es evaluar dicha densidad de carga de apantallamiento $n(\mathbf{r})$.

Sin embargo, dicho cálculo involucra importantes complicaciones numéricas, observándose incluso fuertes discrepancias entre los resultados obtenidos por los distintos autores, debidas en general, al uso de diferentes

seudopotenciales o diferentes técnicas de cálculo.

En el presente trabajo proponemos una nueva parametrización que está libre de las dificultades mencionadas. Está caracterizada por pocos parámetros con claro sentido físico y puede integrarse analíticamente para obtener la carga integrada

$$Q(R) = 4\pi \int_0^R n(r)r^2 dr \quad (1.1)$$

que es imprescindible en el cálculo de varias de las propiedades macroscópicas de los sistemas metal-hidrógeno mencionadas anteriormente

2. Condiciones Límites y de Conservación

La densidad de carga parametrizada debe verificar algunos requerimientos básicos. En primer lugar, $n(\mathbf{r})$ debe verificar las ecuaciones

* Investigador del CONICET.

* Investigador del CONICET.

autoconsistentes de Kohn y Sham¹, junto con las condiciones de contorno. Una es la denominada condición de cúspide²:

$$\left. \frac{dn(r)}{dr} \right|_{r=0} = -2(n_0 + n(0)) \quad (2.1)$$

n_0 es la densidad media de carga de un gas uniforme de electrones (en adelante usaremos unidades atómicas):

$$n_0 = (3/4\pi)r_s^{-3}$$

donde r_s está definido como el radio de la esfera ocupada por un electrón en el jellium (gas uniforme de electrones).

Además debemos exigir la conservación de carga:

$$\int n(r) d^3r = 1 \quad (2.2)$$

y el siguiente comportamiento asintótico de Friedel³

$$n(r) \approx_{r \rightarrow \infty} \frac{A}{4\pi r^3} \cos(2k_F r + \phi) \quad (2.3)$$

con k_F el impulso de Fermi dado por

$$k_F = (9\pi/4)^{1/3} / r_s$$

3. Otros modelos de parametrización de la densidad de carga

Estreicher y Meier⁴ proponen una parametrización para la densidad de carga, válida en el rango de las densidades metálicas ($r_s = 2$ a 6 u. a.). Consiste en la suma de una densidad de carga de una onda $1s$ del átomo de hidrógeno, una contribución adicional que aseguraría la validez de la condición de cúspide en el origen (ec. 2.1, incorrectamente considerada con $n_0=0$), y una función nula y de derivada nula en el origen y que da lugar al comportamiento asintótico correcto para $r \rightarrow \infty$. Esta función está expresada como un doble desarrollo truncado, de tipo Laurent en r_s , y en funciones de Ricatti-Bessel⁵ en $(2 k_F r)$. Dicha parametrización es excesivamente complicada, estando

caracterizada por más de 40 parámetros sin sentido físico aparente, y no puede integrarse analíticamente para obtener la carga integrada (1.1). Nagy, Apagyi y Ladányi⁶, en cambio, proponen una parametrización mucho más simple que es suma de dos exponenciales decrecientes, que tiene en cuenta la conservación de carga y la condición de cúspide. En cambio, esta parametrización no satisface la condición asintótica de Friedel

4. Algunos Parámetros Característicos

A partir del comportamiento asintótico de la densidad de carga, pueden obtenerse las siguientes expresiones para la amplitud y la fase del comportamiento asintótico de Friedel, válidas en el rango entre $r_s = 2$ y 6 unidades atómicas (valores entre los cuales se encuentran las densidades metálicas)

$$A = -2/r_s + 1.9 - 0.175 r_s \quad (4.1)$$

$$\phi = -2.55 + 0.395 r_s - 0.0485 r_s^2 \quad (4.2)$$

En las figuras 1 y 2 comparamos estos resultados con los obtenidos por Estreicher y Meier⁴ y Zaremba et al⁷.

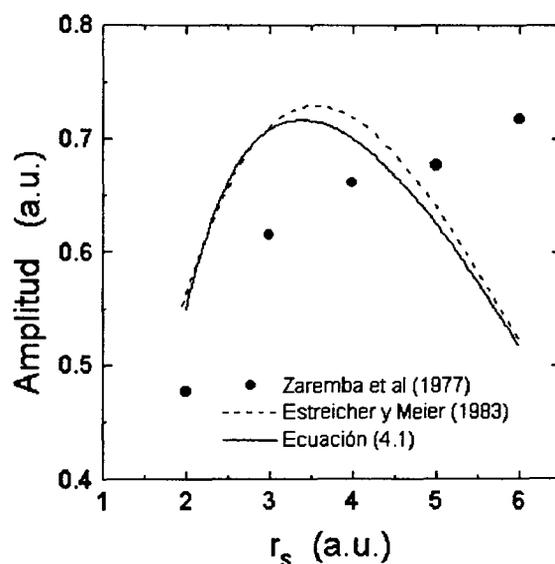


Figura 1: Amplitud de Friedel

Vemos que en los tres casos la fase toma valores pertenecientes al rango $(-\pi/2, -3\pi/4)$. En lo que respecta a la amplitud, los datos de Zaremba et al⁷ se apartan de nuestros resultados que, a su vez, coinciden razonablemente bien con los obtenidos por Estreicher y Meier⁴.

En la figura 3 mostramos nuestro cálculo de la densidad de carga evaluada en el origen $n(0)$, parametrizable con la siguiente expresión:

$$n(0) = \frac{1}{\pi} + \frac{2}{3r_s^2} \quad (4.3)$$

comparándolo con los cálculos de Zaremba et al⁷(1977) y las parametrizaciones de Estreicher y Meier⁴ y Nagy et al⁶. Vemos que nuestros resultados coinciden con los de Zaremba et al y los de Estreicher y Meier en todo el rango de valores de r_s , mientras que la parametrización de Nagy et al da un resultado que es casi 3 veces menor. Vemos además que nuestra expresión de $n(0)$ tiende asintóticamente a $1/\pi$ para r_s tendiendo a infinito, en concordancia con que la densidad de contacto debe tender a la correspondiente al átomo de hidrógeno.

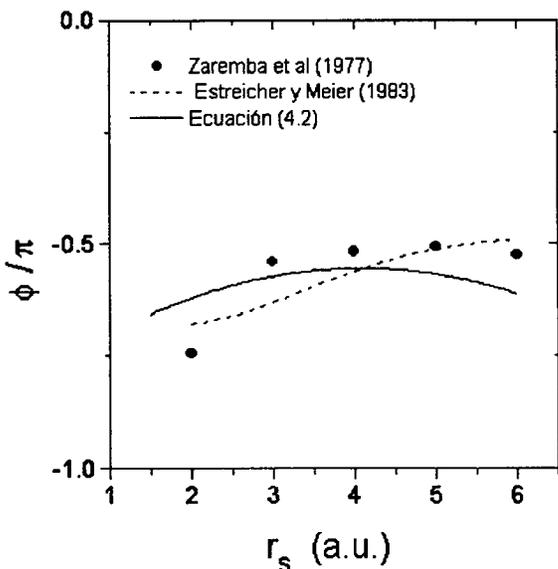


Figura 2: Fase de Friedel

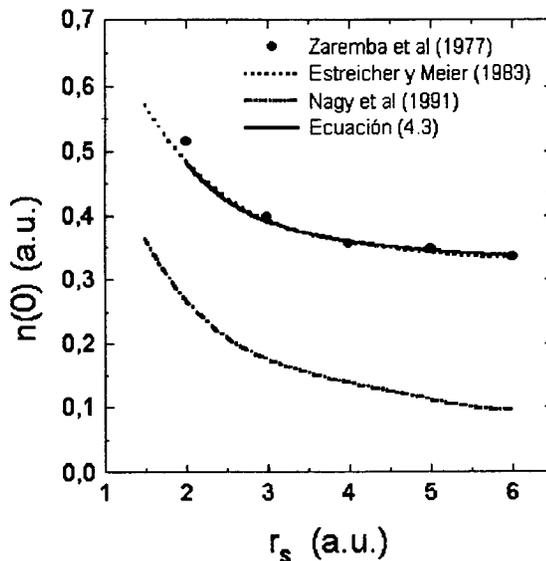


Figura 3: Densidad de carga en el origen

5. Parametrización de la densidad de carga

Con el fin de lograr una parametrización de la función de $n(r)$ que tenga sentido físico, comenzamos estudiando sus límites asintóticos y de contacto. Para pequeños valores de r , esperamos que la densidad de carga coincida con la correspondiente a un átomo tipo hidrogenoide $n_h \approx n(0) \exp(-2r/Z)$. La necesidad de mantener la condición de conservación de carga y la de cúspide, nos lleva a incluir un término correctivo, resultando finalmente

$$n_h(r) \approx 1/(\pi Z^3) [1 + 3\mu/2 - \mu r/Z] \exp(-2r/Z)$$

donde $\mu = (2/3) [\pi Z^3 n(0) - 1]$. Por otro lado, la carga efectiva Z queda fijada por la condición de cúspide (ec. 2.1), resultando:

$$Z \approx [(1 + 5/4r_s) / (1 + (4/3)/r_s^2)]^{1/2}$$

El límite de r pequeño de la carga integrada resulta entonces:

$$Q_h(R) = 1 - 2 \exp(-2R/Z) \times [1/2 + R/Z + (R/Z)^2 - \mu(R/Z)^3] \quad (5.1)$$

Vemos que la condición de conservación de carga se satisface automáticamente.

Para satisfacer la condición asintótica de Friedel³, sumamos a esta expresión un término oscilatorio Q_F :

$$Q_F(R) = \frac{A}{2k_F R} e^{-B/2k_F R} \text{sen}(2k_F R + \phi) \quad (5.2)$$

con A y ϕ la amplitud y fase de Friedel descripta en la sección 4 y B dado por:

$$B = 4.85 - 0.23r_s - 0.29r_s^2$$

Para valores intermedios de R se hace necesario modificar los valores de A y B. Encontramos que por debajo del tercer cero de $Q_F(R)$, esto es, para $2k_F R + \phi \leq 3\pi$, los parámetros A y B están dados por:

$$A = 1.62 - r_s + 0.327 r_s^2 - 0.0265 r_s^3$$

$$B = 13.56 - 8r_s + 0.85r_s^2 + [40/(5+(r_s-4.7)^2)]$$

Escribimos finalmente:

$$Q(R) = Q_h(R) + Q_F(R) + Q_C(R) \quad (5.3)$$

El término correctivo

$$Q_C(R) = -v (R/Z)^5 \exp(-2R/Z) \quad (5.4)$$

incorpora un único parámetro adicional v lineal con r_s dado por $v = 0.5 - 0.18 r_s$.

Esta forma funcional permite ajustar la carga integrada $Q(R)$ con valores de χ^2 menores que 10^{-5} para r_s entre 2 y 6 u. a.

La densidad de carga $n(r)$ puede obtenerse a partir de $Q(R)$ como:

$$n(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dQ(r)}{dr} \quad (5.5)$$

6. Conclusiones

Con la parametrización de la densidad de carga de apantallamiento, hemos logrado una herramienta fundamental para obtener de ella varias propiedades de los sistemas metal-hidrógeno ($r_s = 2$ á 6 u. a.). Sus principales ventajas con respecto a otros modelos y cálculos son, no sólo su analiticidad (tanto cerca como lejos de la impureza) y su sentido físico en todo el rango sino también el verificar las condiciones de cúspide, conservación de carga y comportamiento asintótico de Friedel. Sería deseable obtener este tipo de parametrización para sistemas metal-hidrógeno más complejos, como ser en aleaciones o en superficies metálicas.

Referencias

¹Kohn W y Sham L J, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965)

²Steiner E, J. Chem. Phys. **39**, 2365 (1963)

³Friedel J, Phil. Mag. **43**, 153 (1952)

⁴Estreicher S y Meier P F, Phys. Rev. **B 27**, 642 (1983)

⁵Abramowitz M y Stegun I A, "Handbook of Mathematical Functions", Dover Publ., New York (1970)

⁶Nagy I, Apagyí B y Ladányi K, en "Interaction of Charged Particles with Solids and Surfaces", ed. por A Gras Marti, Plenum Press, New York (1991)

⁷Zaremba E, Sander L M, Shore H B y Rose J H, J. Phys. F: Metal Phys. **7**, 1763 (1977)