

Cálculo de Funciones de Onda LCAO para el Estado Fundamental de Sólidos. Determinación de la Estructura de Banda de los Cristales de Lito y de Nitruro de Boro. II.

Nepomuceno Quitián C. (Dr. Sc.)
Profesor Titular
Departamento de Química
Universidad Nacional de Colombia

RESUMEN

Esta segunda publicación constituye la continuación del estudio teórico de los Cristales de Litio y Nitruro de Boro, utilizando una base de funciones Gaussianas dentro del método LCAO - SCF - CO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Self Consistent Fields - Crystalline Orbitals) (1). Se calcula la estructura de banda en los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin, las energías de Coulomb, cinética, potencial, de cambio, de Fermi y total, así como también, los coeficientes de Fourier del potencial cristalino. Finalmente, se analiza la variación del parámetro α (alfa) de cambio, en el potencial de Slater - Hartree Fock.

ABSTRACTS

This second article continues the theoretical study of the metallic Lithium and the boron nitride Crystals. A Gaussian functions basis has been used in the LCAO - SCF-CO method (linear Combination of Atomic Orbitals - Self Consistent Fields - Crystalline Orbital) (1). The band structure was obtained for the high symmetry points in the first Brillouin zone, the energies: Coulomb, Kinetic, potential, of change, Fermi and total were obtained, just the same as the Fourier coefficients of Crystalline potential. Finally, the variation of the alpha (α) parameter of change on the Slater-Hartree - Fock potential is analyzed.

1. INTRODUCCION

En un trabajo anterior (1) se planteó y aplicó el formulismo de la Química Cuántica del Estado Sólido, al estudio teórico de los cristales de Litio y de Nitruro de Boro, utilizando una base de funciones Gaussianas dentro del método LCAO-SCF-MO. Se calcularon los factores de estructura teóricos a partir de los elementos de la matriz densidad y las integrales de recubrimiento generalizadas. Se calculó igualmente la densidad electrónica y una función delta (Δ) a partir de los factores de estructura teóricos.

En el presente trabajo me propuse continuar dentro del marco de estas investigaciones, aplicando el método desarrollado por J.M. ANDRE, J.G. FRIPIAT, J. DEHALLÉ y G. LEROY (2), y se determinó para estos cristales, la estructura de banda en los puntos de alta simetría de la primera zona de Brillouin, las energías de Coulomb, cinética, potencial, de cambio, de Fermi y total, así como también, los coefi-

cientes de Fourier del potencial cristalino. Igualmente, se analizó la variación del parámetro α (alfa) de cambio, en el potencial de Slater-Hartree-Fock. Es importante que el lector consulte la primera publicación que se hizo de estas investigaciones, con el fin de que se familiarice con el formalismo planteado y discutido allí, el cual le servirá de mucho para el entendimiento de los resultados relacionados en el presente trabajo.

2. ECUACIONES DE SLATER - HARTREE - FOCK

Tal como se explicó en el primer trabajo (1), el formalismo de la química cuántica de los sólidos resulta de una extensión a los sólidos periódicos, del formalismo de la química cuántica molecular.

En física del estado sólido, el operador de HARTREE - FOCK, se pone bajo la forma:

$$H^{HF} = -1/2 \Delta (i) - \sum_n \sum_p \frac{Z_p}{|\vec{r}_i - \vec{R}_p - \vec{R}_n|} + \sum_{\vec{k}} \sum_n [2J_{\vec{k}n}(i) - K_{\vec{k}n}(i)] \quad (1)$$

Este formalismo se puede simplificar haciendo aparecer explícitamente la densidad electrónica en las expresiones de los potenciales de Coulomb ($J_{\vec{k}n}$) y de intercambio ($K_{\vec{k}n}$), llegándose a las siguientes ecuaciones:

$$\sum_{\vec{k}} \sum_n 2J_{\vec{k}n}(i) = \int \rho(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_j \quad (2)$$

$$\sum_{\vec{k}} \sum_n K_{\vec{k}n}(i) = 3/2 \alpha \left[\frac{3\rho(i)}{\pi} \right]^{1/3} \quad (3)$$

De esta manera, el operador de la ecuación (1) se puede remplazar por el operador de SLATER - HARTREE - FOCK; aplicando este operador a la función $\phi_n(\vec{k}, \vec{r}_i)$ se tiene:

$$\left\{ -1/2 \Delta (i) - \sum_n \sum_p \frac{Z_p}{|\vec{r}_i - \vec{R}_p - \vec{R}_n|} + \int \frac{\rho(i)}{r_{ij}} dv_j - \frac{3}{2} \left[\frac{3\rho(i)}{\pi} \right]^{1/3} \right\} \phi_n(\vec{k}, \vec{r}_i) = \epsilon_n(\vec{k}) \phi_n(\vec{k}, \vec{r}_i) \quad (4)$$

y la densidad electrónica de un sólido se escribe:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \sum_n \phi_n^*(\vec{k}, n) \phi_n(\vec{k}, n) \quad (5)$$

y en la aproximación LCAO:

$$\rho(\vec{r}) = (2N + 1)^{-3} \sum_{\vec{k}} \sum_n \sum_i \sum_j \sum_p \sum_q C_{np}^*(\vec{k}) C_{nq}(\vec{k}) \exp [i \vec{k} (\vec{R}_j - \vec{R}_i)] \chi_p(\vec{r} - \vec{R}_i) \chi_q(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (6)$$

El potencial Coulombiano es la suma algebraica del potencial de repulsión electrónica y del potencial de atracción nuclear:

$$V^{\text{Coulomb}}(\vec{r}_1) = \int \rho(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} dv_2 - \sum_n \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_a - \vec{R}_n|} \quad (7)$$

Como el potencial de COULOMB es periódico en el espacio directo, él puede desarrollarse en serie de FOURIER:

$$V^{\text{coulomb}}(\vec{r}_1) = \sum_{\vec{g}} v(\vec{g}) \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}_1) \quad (8)$$

Los coeficientes de esta serie se obtienen resolviendo la ecuación de POISSON:

$$\Delta V^{\text{coulomb}}(\vec{r}) = -4\pi P(\vec{r})$$

donde $P(\vec{r})$ es la densidad de carga total dada por la expresión:

$$P(\vec{r}) = -\rho(\vec{r}) + \sum_n \sum_a Z_a \delta(\vec{r} - \vec{R}_a - \vec{R}_n) \quad (9)$$

y $\delta(\vec{r})$ es la función delta de DIRAC.

Como $P(\vec{r})$ es también periódica en el espacio directo, se puede desarrollar en serie de FOURIER:

$$P(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} p(\vec{g}) \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}) \quad (10)$$

Los coeficientes $p(\vec{g})$ de esta serie se expresan en función de los factores de estructura $F(\vec{g})$ y de las componentes de FOURIER $q(\vec{g})$ de la densidad de carga debida a los núcleos:

$$p(\vec{g}) = q(\vec{g}) - F(\vec{g})$$

donde

$$q(\vec{g}) = \frac{1}{V} \sum_a Z_a \exp(i\vec{g} \cdot \vec{R}_a) \quad (11)$$

La introducción de estos desarrollos en la ecuación de POISSON permite encontrar la forma de los términos $v(\vec{g})$:

$$\Delta V(\vec{r}) = -4\pi \sum_{\vec{g}} p(\vec{g}) \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r})$$

$$v(\vec{g}) |\vec{g}|^2 = -4\pi p(\vec{g}) \quad (12)$$

$$v(\vec{g}) = 4\pi \frac{F(\vec{g}) - q(\vec{g})}{|\vec{g}|^2}$$

3. LA FORMA EXPLICITA DEL OPERADOR DE SLATER - HARTREE - FOCK (3)

El potencial de Cambio:

$$v^{\text{cambio}}(\vec{r}) = \frac{3}{2} \alpha \left[\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (13)$$

puede ser simplificado mediante el desarrollado de la densidad electrónica en serie de FOURIER y utilizar luego la fórmula del binomio de Newton:

$$v^{\text{cambio}}(\vec{r}) = \frac{3}{2} \left[\frac{3}{\pi} \sum_{\vec{g}} F(\vec{g}) \exp(-i\vec{g} \cdot \vec{r}) \right]^{1/3} \quad (14)$$

$$v_{\text{cambio}}(\vec{r}) = \left(\frac{81}{8\pi}\right)^{1/3} F(0)^{1/3} \left[1 + \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{F(\vec{g})}{3F(0)} \exp(-i\vec{g}\vec{r})\right]^{1/3}$$

$$v_{\text{cambio}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} f(\vec{g}) \exp(-i\vec{g}\vec{r}) \begin{cases} f(0) = \left(\frac{81}{8\pi}\right)^{1/3} F(0)^{1/3} \\ f(\vec{g}) = \left(\frac{81}{8\pi}\right)^{1/3} \frac{F(\vec{g})}{3F(0)^{1/3}} \end{cases} \quad (15)$$

Los coeficientes $f(\vec{g})$ se determinan por análisis armónico. El operador de HARTREE - FOCK se escribe:

$$h^{\text{HF}}(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2} \Delta(\vec{r}_1) + 4\pi \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{[F(\vec{g}) - q(\vec{g})]}{|\vec{g}|^2} \exp(-i\vec{g}\vec{r}_1) - \sum_{\vec{g}} f(\vec{g}) \exp(-i\vec{g}\vec{r}_1) + v(0) \quad (16)$$

y los elementos matriciales de este operador son:

$$h_{pq}^{\text{oj}} = T_{pq}^{\text{oj}} + 4\pi \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{1}{|\vec{g}|^2} [F(\vec{g}) - q(\vec{g})] S_{pq}^{\text{oj}}(-\vec{g}) \quad (17)$$

$$+ \sum_{\vec{g}} f(\vec{g}) S_{pq}^{\text{oj}}(-\vec{g}) + v(0) S_{pq}^{\text{oj}}(0)$$

El cálculo de estos elementos de matriz requiere la determinación de tres tipos de integrales:

- las integrales cinéticas.
- las integrales de recubrimiento generalizadas, y
- las integrales que intervienen en el cálculo del término $v(0)$:

$$L_{pq}^{\text{oj}} = \int \chi_p(\vec{r}_1) |\vec{r}_1|^2 \chi_q(\vec{r}_1 - \vec{R}_j) dv_1 \quad (18)$$

En la práctica, el cálculo de los elementos de matriz (ecuación (17)) presenta ciertas dificultades ligadas a la mala convergencia del operador de atracción nuclear. Para resolver este problema, los autores utilizan el método de EWALD, el cual conduce a una nueva formulación de la densidad de carga total y de las magnitudes que de ella dependen. Se llega así a la expresión:

$$v^1(\vec{r}) = 4\pi \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{1}{|\vec{g}|^2} \left\{ [F(\vec{g}) - q(\vec{g}) \exp(-\frac{|\vec{g}|^2}{4\eta^2})] \exp(-i\vec{g}\vec{r}) v^1(0) \right\} \quad (19)$$

y el término $v^1(0)$ se escribe como:

$$v^1(0) = \frac{\pi z}{\eta^2 v} = \frac{2\pi}{3v} \left\{ \sum_a Z_a \bar{R}_a^2 - \sum_l \sum_p \sum_q D_{pq}^{\text{oj}} L_{pq}^{\text{oj}} \right\} \quad (20)$$

donde Z es el número total de electrones en la malla y el potencial correspondiente a una segunda función, es:

$$V^2(\vec{r}) = \sum_a \sum_h Z_a \left\{ \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_a - \vec{R}_h|} - \frac{2\eta}{\pi^{1/2}} F_0[\eta^2(\vec{r} - \vec{R}_a - \vec{R}_h)^2] \right\} \quad (21)$$

Donde $F_0(t^2)$ es una forma de la función gamma incompleta:

$$F_0(t^2) = \int_0^1 \exp(-t^2 u^2) du = \frac{\pi^{1/2}}{t} \operatorname{erf}(t) \quad (22)$$

y $\operatorname{erf}(t)$ es la función de error:

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^t \exp(-u^2) du \quad (23)$$

Dentro de este nuevo formulismo, los elementos de la matriz del operador de HARTREE-FOCK, se escriben

$$h_{pq}^{oj} = T_{pq}^{oj} + 4\pi \sum_{\vec{g}} \frac{1}{|\vec{g}|^2} \left\{ F(\vec{g}) - q(\vec{g}) \exp\left(-\frac{|\vec{g}|^2}{4\eta^2}\right) \right\} S_{pq}^{oj}(-\vec{g}) \quad (24)$$

$$+ \sum_{\vec{g}} f(\vec{g}) S_{pq}^{oj}(-\vec{g}) + v^1(0) S_{pq}^{oj}(0)$$

$$- \sum_h \sum_a Z_a \left\{ U_{pq}^{oj}(h) - W_{pq}^{oj}(h) \right\}$$

donde

$$W_{pq}^{oj}(h) = \left(\frac{\eta^2}{\pi}\right)^{3/2} \iint \chi_p(\vec{r}_1) \chi_q(\vec{r}_1 - \vec{R}_p) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \quad (25)$$

$$\exp[-\eta^2(\vec{r}_2 - \vec{R}_h - \vec{R}_a)^2] dv_1 dv_2$$

Siempre y cuando se tenga en cuenta la relación:

$$\left(\frac{\eta^2}{\pi}\right)^{3/2} \int \exp[-\eta^2(\vec{r}_2 - \vec{R}_p)] \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} dv_2 = \frac{2\eta}{\pi^{1/2}} F_0[\eta^2(\vec{r}_1 - \vec{R}_p)^2]$$

En conclusión, además de los tres tipos de integrales citados anteriormente, es necesario calcular las siguientes:

- las integrales de atracción nuclear U_{pq}^{oj} y
- las integrales pseudo-policéntricas W_{pq}^{oj} .

La selección del parámetro η que interviene en los desarrollos anteriores, debe ser tal que los elementos matriciales (ecuación (24)) presenten excelentes propiedades de convergencia.

4. CALCULO DE LA ENERGIA TOTAL EN EL METODO DE SLATER HARTREE - FOCK

El método de HARTREE - FOCK, la energía total de un cristal se pone bajo la forma:

$$E_T = \sum_{\vec{k}} \sum_n \{ \epsilon_n(\vec{k}) + \epsilon_n^N(\vec{k}) \} + \frac{N}{2} \sum_h \sum_a \sum_b \frac{Z_a Z_b}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b + \vec{R}_h|} \quad (26)$$

En esta ecuación, las sumatorias sobre a y b se efectúan respectivamente sobre todos los núcleos de la malla de origen h. Si se adopta el formalismo LCAO, la energía total es:

$$E_T = \frac{N}{2} \left\{ \sum_i \sum_p \sum_q D_{pq}^{oi} [h_{pq}^{*oi} + (h^N)_{pq}^{oi}] + Zv^1(0) \right\} + E_N \quad (27)$$

donde E_N es el término de repulsión nuclear, y

$$h_{pq}^{*oi} = h_{pq}^{oi} - v^1(0) S_{pq}^{oi}$$

La ecuación (27) puede escribirse en una forma más explícita, como:

$$E_T = \frac{N}{2} \left\{ \sum_i \sum_p \sum_q D_{pq}^{oi} [h_{pq}^{*oi} + T_{pq}^{oi} - \sum_h \sum_a Z_a U_{pq}^{oi}(h)] + Zv^1(0) \right\} + E_N \quad (29)$$

Los términos de atracción nuclear y de repulsión entre núcleos pueden ser calculados teniendo en cuenta su propiedad de periodicidad y aplicando el método de EWALD.

5. ESQUEMA DE CALCULO Y CARACTERISTICAS

La determinación, de la estructura de banda y principales propiedades de cristales por el método LCAO - SCF - CO, necesita encontrar las soluciones al sistema de ecuaciones:

$$\sum_p C_{np}(\vec{k}) \left\{ \sum_j \exp(i\vec{k}\vec{R}_j) [H_{pq}^{oi} - \epsilon_n(\vec{k}) S_{pq}^{oi}] \right\} = 0 \quad (30)$$

o en su forma matricial:

$$H(\vec{k}) C_n(\vec{k}) = S(\vec{k}) C_n(\vec{k}) E_n(\vec{k})$$

con el determinante secular:

$$\det \left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} [H_{pq}^{oi} - \epsilon_n(\vec{k}) S_{pq}^{oi}] \right| \quad (31)$$

donde $H(\vec{k})$ y $S(\vec{k})$ son las matrices de FOCK y de recubrimiento entre los orbitales de BLOCH:

$$\begin{aligned} H(\vec{k}) &= \sum_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} H_{pq}^{oi} \\ S(\vec{k}) &= \sum_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} S_{pq}^{oi} \end{aligned} \quad (32)$$

y H_{pq}^{oi} y S_{pq}^{oi} son respectivamente la integral de FOCK y la integral de recubrimiento entre el orbital atómico p situado en la malla 0 y el orbital atómico q situado en la malla j.

En el formalismo utilizado aquí, la integral de FOCK se escribe:

$$\begin{aligned}
 H_{pq}^{oi} = & T_{pq}^{oi} - \sum_h \sum_a Z_a \{ U_{pq}^{oi}(\vec{h}) - W_{pq}^{oi}(\vec{h}) \} \\
 & - 4\pi \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{q(\vec{g})}{|\vec{g}|^2} \exp(-|\vec{g}|^2/4\eta^2) S_{pq}^{oi}(-\vec{g}) \\
 & + 4\pi \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{F(\vec{g})}{|\vec{g}|^2} S_{pq}^{oi}(-\vec{g}) + \sum f(\vec{g}) S_{pq}^{oi}(-\vec{g}) + V_0^1 S_{pq}^{oi}
 \end{aligned} \quad (33)$$

El significado de estos términos ha sido dado anteriormente. El factor de estructura teórico $F(\vec{g})$ que interviene en la ecuación anterior, se escribe en el método LCAO como:

$$F(\vec{g}) = \sum_i \sum_p \sum_q D_{pq}^{oi} S_{pq}^{oi}(\vec{g}) \quad (34)$$

Tanto el factor de estructura como la integral de recubrimiento generalizada $S_{pq}^{oi}(\vec{g})$ son números complejos:

$$F(\vec{g}) = F^R(\vec{g}) + iF^I(\vec{g})$$

$$S_{pq}^{oi}(\vec{g}) = (S_{pq}^{oi}(\vec{g}))^R + i(S_{pq}^{oi}(\vec{g}))^I \quad (35)$$

cuyas componentes reales e imaginarias obedecen a la siguiente propiedad:

$$F^R(\vec{g}) = F^R(-\vec{g}) \quad (S_{pq}^{oi}(\vec{g}))^R = (S_{pq}^{oi}(-\vec{g}))^R \quad (36)$$

$$F^I(\vec{g}) = F^I(-\vec{g}) \quad (S_{pq}^{oi}(\vec{g}))^I = (S_{pq}^{oi}(-\vec{g}))^I$$

donde $-\vec{g}$ es el vector de red recíproca cuyas componentes son $-g_x, -g_y$ y $-g_z$. Es necesario calcular los factores de estructura $F(\vec{g})$ y las integrales de recubrimiento generalizadas $S_{pq}^{oi}(\vec{g})$ únicamente para la mitad de la red recíproca. Además, gracias a la simetría del grupo puntual, numerosos factores de estructura son iguales entre sí.

Estas anotaciones se aplican igualmente a los componentes de FOURIER $V(\vec{g})$ del potencial de atracción nuclear.

Los elementos de la matriz del operador de FOCK se escriben:

$$\begin{aligned}
 H_{pq}^{oi} = & T_{pq}^{oi} - \sum_h \sum_a Z_a [U_{pq}^{oi}(\vec{h}) - W_{pq}^{oi}(\vec{h})] \\
 & - 8\pi \sum_{\substack{\vec{g} \neq 0 \\ \text{no equivalentes.}}} \frac{1}{|\vec{g}|^2} \{ V^R(\vec{g}) [S_{pq}^{oi}(\vec{g})]^R \\
 & + V^I(\vec{g}) (S_{pq}^{oi}(\vec{g}))^I \} \\
 & + 8\pi \sum_{\substack{\vec{g} \neq 0 \\ \text{no equivalentes.}}} \frac{1}{|\vec{g}|^2} \{ F^R(\vec{g}) (S_{pq}^{oi}(\vec{g}))^R
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ F^I(\vec{g}) \{ S_{pq}^{oj}(\vec{g}) \}^I \\
 &- f(0) S_{pq}^{oj} - 2 \sum_{\substack{\vec{g} \neq 0 \\ \text{no equivalentes}}} \{ f^R(\vec{g}) (S_{pq}^{oj}(\vec{g}))^R \\
 &+ f^I(\vec{g}) (S_{pq}^{oj}(\vec{g}))^I \} + V_0^I S_{pq}^{oj}
 \end{aligned} \tag{37}$$

donde $S_{pq}^{oj}(\vec{g})$ representa la suma de las integrales de recubrimiento generalizadas para los vectores de la red recíproca \vec{g} equivalente al vector \vec{g} :

$$S_{pq}^{oj}(\vec{g}) = \sum_{\substack{\vec{g}' \\ \text{equivalente a } \vec{g}}} S_{pq}^{oj}(\vec{g}')$$

En una primera etapa es necesario calcular las integrales cinéticas T_{pq}^{oj} , las integrales de atracción nuclear $U_{pq}^{oj}(h)$, las integrales pseudo-policéntricas $W_{pq}^{oj}(h)$, las integrales de recubrimiento generalizadas $S_{pq}^{oj}(\vec{g})$, las matrices de densidad D_{pq}^{oj} y así como también las integrales momento que intervienen en el cálculo del potencial medio.

Los cuatro primeros términos de la ecuación (37) son constantes para una configuración geométrica dada y pueden agruparse para formar la matriz nuclear:

$$\begin{aligned}
 (h^N)_{pq}^{oj} &= T_{pq}^{oj} - \sum_n \sum_a Z_a \{ U_{pq}^{oj}(h_a) - W_{pq}^{oj}(h_a) \} \\
 &- 4\pi \sum_{\vec{g}} \frac{1}{|\vec{g}|^2} \{ V^R(\vec{g}) (S_{pq}^{oj}(\vec{g}))^R + V^I(\vec{g}) (S_{pq}^{oj}(\vec{g}))^I \}
 \end{aligned} \tag{38}$$

Los elementos matriciales pueden reunirse con el fin de formar submatrices $H^N(j)$, $S(j)$, $S(j,g)$ y $S'(j,g)$:

$$\begin{aligned}
 H^N(j) &= \begin{pmatrix} (H^N)_{11}^{oj} & (H^N)_{12}^{oj} & (H^N)_{13}^{oj} & \dots & (H^N)_{1w}^{oj} \\ (H^N)_{21}^{oj} & (H^N)_{22}^{oj} & (H^N)_{23}^{oj} & \dots & (H^N)_{2w}^{oj} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ (H^N)_{w1}^{oj} & (H^N)_{w2}^{oj} & (H^N)_{w3}^{oj} & \dots & (H^N)_{ww}^{oj} \end{pmatrix} \\
 h^N(j) &= \begin{pmatrix} (H^N)_{11}^{oj} \\ (H^N)_{21}^{oj} \\ (H^N)_{22}^{oj} \\ \vdots \\ (H^N)_{ww}^{oj} \end{pmatrix} \quad s(j,g) = \begin{pmatrix} S_{11}^{oj}(g) \\ S_{21}^{oj}(g) \\ S_{22}^{oj}(g) \\ \vdots \\ S_{ww}^{oj}(g) \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

El número de elementos en cada una de las matrices totales H^N , S , $S(\vec{g})$ y $S'(\vec{g})$ es igual a $N_w(w + 1)/2$, donde N es el número de mallas y w la talla de la base.

De esta manera se procede a las iteraciones mediante la diagonalización de la matriz de FOCK entre orbitales de BLOCH para los puntos \vec{k} equidistantes en la primera zona de BRILLOUIN. En la diagonalización el programa utiliza el método standard para transformar las matrices hermiticas en conjuntos reales y usando los métodos de LOWDIN.

El proceso iterativo se efectúa así: diagonalizando la matriz de FOCK para un número finito de puntos \vec{k} , se obtiene un juego de coeficientes $C_{np}(\vec{k})$ que suministran una matriz densidad D_{pq}^{oj} . Esta permite obtener los factores de estructura teóricos calculados por la expresión:

$$F(\vec{g}) = \sum_i \sum_p \sum_q D_{pq}^{oj} S_{pq}^{oj}(\vec{g})$$

Este conjunto de coeficientes de FOURIER a su turno es utilizado para la obtención de una nueva matriz de FOCK. Este proceso se repite hasta auto-coherencia para el número dado de puntos \vec{k} . Esta auto-coherencia se alcanza cuando la energía bielectrónica que depende de la densidad electrónica no varía entre dos iteraciones sucesivas, dentro de la precisión deseada. El número de puntos \vec{k} puede ser aumentado y el proceso se repite hasta la auto-coherencia. El cálculo se termina cuando la energía bielectrónica no es modificada entre dos aumentos sucesivos de vectores de onda \vec{k} en la primera zona de BRILLOUIN.

Al final del proceso auto-coherente, el potencial medio es calculado y se imprime la estructura de banda, la matriz de FOCK y la matriz densidad. En lo que concierne a la estructura de banda, en este trabajo el potencial cristalino es el potencial de SLATER - HARTREE - FOCK.

6. APLICACIONES

La aplicación práctica de este formulismo está limitada por la capacidad y la velocidad de las computadoras electrónicas actuales. Es por eso que se han escogido los Cristales de Litio y de Nitruro de Boro, cuyas aplicaciones pondrán una vez más en evidencia, no solamente la validez siendo también las limitaciones prácticas del formulismo utilizado.

6.1 Cristal de Litio Metálico

Este cristal ha sido objeto de una serie de estudios teóricos, entre los cuales se pueden citar principalmente los de KOHN y ROSTOCKER (3) quienes utilizaron los métodos de las funciones de GREEN; R.C. CHAMEY, T. TUNG, C.C. LIM y E.E. LAFUM (4) quienes usaron el método TIGHT BINDING; R.A. SILVERMAN (5) quien usó la expansión en serie de potencias; E.E. LAFON y C.C. LIM (6); C.S. BARRET (7); J. FRIPIAT, G. LEROY et al. (2); N. QUITIAN (1), quienes utilizan métodos semiempíricos LCAO-SCF-MO y LCAO-SCF-CO "ab initio".

En estos estudios el cristal está caracterizado por una malla cúbica centrada, con un parámetro de malla A_0 de 6.65 Bohr, que corresponde a una distancia interatómica de 5.76 Bohr.

En este trabajo, la base de orbitales atómicas está compuesta de dos orbitales atómicos: uno de tipo 1s y el otro de tipo 2s, cada uno descrito por seis funciones

Gaussianas (Base STO-6G). La geometría de la red directa, las componentes de base de red recíproca, los coeficientes de contracción y los exponentes de las funciones Gaussianas están relacionadas en (1).

En la figura 1 se muestra la zona de BRILLOUIN de la red cúbica centrada, con sus puntos y ejes de simetría.

En las tablas I y II se presentan la estructura de la banda de conducción y la estructura de banda en los puntos de alta simetría de la primera zona de BRILLOUIN. En la tabla III se dan los valores energéticos correspondientes a las energías de: Coulomb, potencial, cinética, de cambio, total, de Fermi y del potencial V_0^1 .

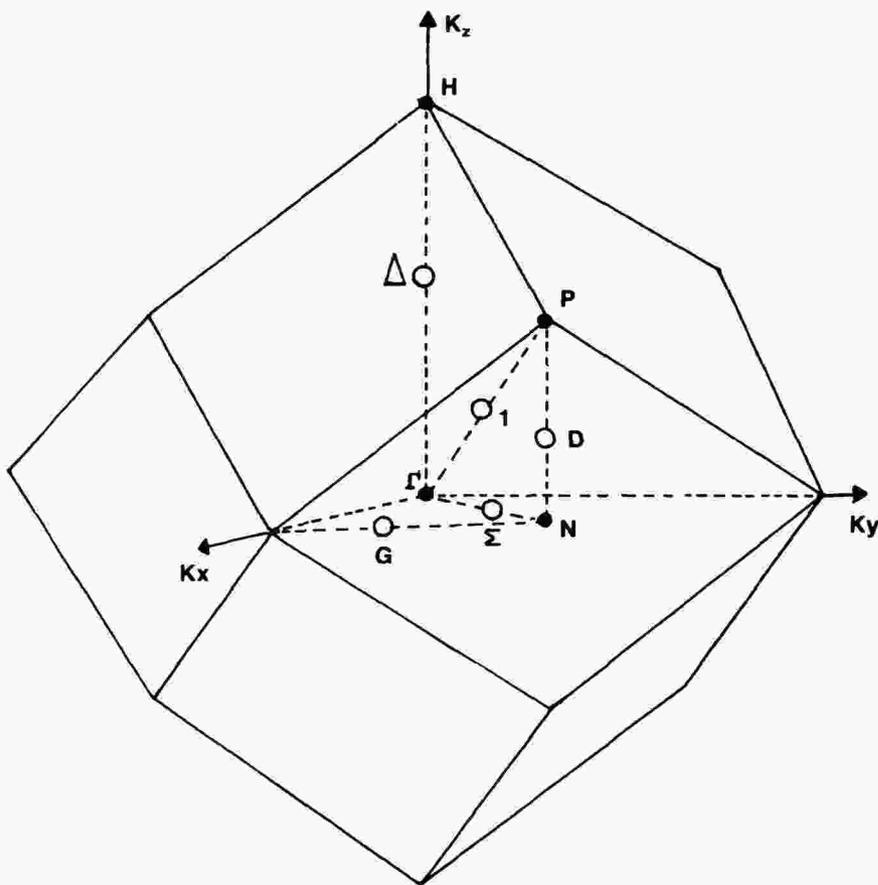


Figura 1. Zona de BRILLOUIN de la red cúbica centrada, con sus puntos y ejes de simetría.

En la tabla V se dan los resultados obtenidos escogiendo el valor de 1 para el parámetro alfa (α) que interviene en el potencial de cambio de SLATER - HARTREE - FOCK (ecuación (13)) y luego haciendo variar este parámetro de tal manera que se respete el teorema de VIRIAL:

$$\bar{E}_T = \bar{T} + \bar{V}$$

$$\bar{E}_T = \bar{T} + \bar{V}_c + \frac{1}{2} \bar{V}_E$$

$$\alpha_{\text{nuevo}} = \frac{\bar{V}_e \text{ (calculado con el } \alpha \text{ escogido)}}{\bar{V}_e \text{ (calculado con } \alpha = 1)}$$

donde: \bar{E}_T , es la energía total promedia,
 \bar{T} , la energía cinética promedia,
 \bar{V}_e , la energía de cambio promedia,
 \bar{V}_c , la energía de Coulomb promedia, y
 \bar{V} , la energía potencial promedia.

TABLA I

Cristal de litio metálico. Resumen de los resultados citados en la literatura (en u.a.*). Estructura de la banda de conducción en los puntos de alta simetría de la primera zona de BRILLOUIN.

Magnitud	Chaney et al [4]	Lafon y Lin [6]	Fripiat y Leroy [2-14]	Parmenter [15]	Valor Experi- mental
a_0	6.65	6.65	6.65	6.57	6.60 [16]
ϵ_{Fermi}			-0.124990		
$\Delta(\epsilon_{1s} - \epsilon_{\text{Fermi}})$			-2.042900	-2.124680	-2.014400
$\Delta(\epsilon_{2s(\Gamma)} - \epsilon_{\text{Fermi}})$			-0.167300	-0.149240	-0.150710
ϵ_{1s}			-2.167847		-2.022000
$\epsilon(\Gamma)$	-0.337500	-0.337000	-0.292295	-0.094000	
$\epsilon(H)$	-0.029500	-0.032500	-1.111859		
$\epsilon(N)$	-0.200000	-0.199500	-0.047609		
$\epsilon(P)$	-0.094500	-0.095000	-0.154362		
Energía de Coulomb			-13.397949		
Energía Cinética			7.558.599		
Energía de Cambio			-3.283255		
Energía total			-7.480920		
v_0^2			0.008769		

* 1.u.a de energía = $\frac{e^2}{a_0} = 27.206 \text{ eV} = 4.3584 \times 10^{11} \text{ erg.}$

1.u.a. de longitud = $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$

TABLA II

Crystal de litio metálico. Estructura de banda en los puntos de alta simetría de la primera zona de BRILLOUIN. (u.a.).

Magnitud	FRIPIAT-LEROY [14] (Base 7s-0p)	Este Trabajo Base STO-6G	KAKP SOME-NOS [12] $a_o = 6.65$	Valor Experimental $a_o = 6.60$ [16]
$\Delta(\epsilon_{1s}(\Gamma) - \epsilon_{Fermi})$	-2.042857	-1.960726		-2.01440
$\Delta(\epsilon_{cond}(\Gamma) - \epsilon_{Fermi})$	-0.167305	-0.160032	-0.143125	-0.15071
$\epsilon_{1s}(\Gamma)$	-2.167847	-2.085716		-2.02200
$\epsilon_{1s}(H)$	-2.168466	-2.082187		
$\epsilon_{1s}(N)$	-2.167742	-2.081439		
$\epsilon_{1s}(P)$	-2.167742	-2.081440		
$\epsilon_{conducción}(\Gamma)$	-0.292295	-0.285022	-0.337298	
$\epsilon_{conducción}(H)$	1.111859	1.387450	0.050272	
$\epsilon_{conducción}(N)$	-0.047609	-0.018215	-0.182783	
$\epsilon_{conducción}(P)$	0.153462	0.198672	-0.052709	

TABLA III

Crystal de litio metálico. Energías (u.a.).

Magnitud	FRIPIAT-LEROY [14] Base 7s - 0p	Este Trabajo Base STO-6G.
Energía de COULOMB	-13.397949	-15.798908
Energía potencial	-14.863783	-16.310495
Energía cinética	7.558599	8.470963
Energía de cambio	- 3.283155	- 5.480321
Energía total	- 7.480920	- 8.967480
v_o^1	0.008769	0.00 6431
Energía de FERMI	- 0.124990	

TABLA IV

Cristal de litio metálico. Coeficientes de FOURIER del potencial cristalino (u.a.).

hkl	n_{hkl}	CALLAWAY [17]	FRIPIAT-LEROY [14] Base 7s-0p	Este Trabajo. Base STO-6G
000	1	-0.50105	-0.13333	-0.32740
100	12	-0.07430	-0.08213	-0.06495
$\bar{1}11$	6	-0.04505	-0.05148	-0.03749
110	24	-0.03375	-0.03957	-0.03590
200	12	-0.02745	-0.03184	-0.03045
$2\bar{1}1$	24	-0.02325	-0.02593	-0.02472
111	8	-0.02015	-0.02187	-0.02098
210	48	-0.01780	-0.01870	-0.01840
$\bar{2}22$	6	-0.01595	-0.01695	-0.01661
330	36	-0.01445	-0.01447	-0.01452
$3\bar{1}1$	24	-0.01320	-0.01336	-0.01330
211	24	-0.01215	-0.01211	-0.01261
220	24	-0.01125	-0.01149	-0.01172
310	72	-0.01050	-0.01064	-0.01049
$\bar{3}21$	48	-0.00930	-0.00886	-0.00748
400	12	-0.00880	-0.00899	-0.00749
$4\bar{1}1$	48	-0.00835	-0.00802	-0.00815
311	30	-0.00790	-0.00760	-0.00762
320	72	-0.00755	-0.00689	-0.00674
$4\bar{2}2$	24	-0.00720	-0.00682	-0.00696
410	48	-0.00685	-0.00669	-0.00610
$\bar{3}31$	24	-0.00655	-0.00604	-0.00618

$$V(\vec{g}) = \frac{4\pi}{|g|^2} \{F(\vec{g}) - q(\vec{g})\} - f(\vec{g})$$

TABLA V

Cristal de litio metálico. Variación del parámetro α_{cambio} en el potencial de SLATER (u.a.).

Magnitud	α_{cambio}	α_{cambio} corregido por el Teorema de VIRIAL	α_{cambio} corregido por el Teorema de VIRIAL
α_{cambio}	1.0	0.965995	0.942113
Energía potencial.	-16.310495	-17.155864	-17.028949
Energía de COULOMB	-15.798908	-15.798908	-15.798908
Energía cinética	8.470963	8.470963	8.470963
Energía de cambio	- 5.480321	- 5.293964	- 5.163083
Energía total	- 8.967480	- 8.684901	- 8.557986
v_o^1	0.006431	0.006431	0.006431
$E_{\text{cond.}}(\Gamma)$	- 0.285022	- 0.193492	- 0.127481
$E_{\text{cond.}}(H)$	1.387450	1.477205	1.549806
$E_{\text{cond.}}(N)$	- 0.018215	- 0.097432	- 0.073428
$E_{\text{cond.}}(P)$	0.198762	0.217496	0.220654

6.2 Cristal de Nitruro de Boro

La estructura cristalina del Nitruro de Boro fue determinada en difracción de rayos-X por R.S. PEASE (8), el cual cristaliza en el sistema hexagonal-plano, con dos moléculas por malla y parámetros $a = 2.50399 \text{ \AA}$; $c = 6.6612 \text{ \AA}$ y una distancia interatómica de 1.446 \AA . Cada hexágono está directamente encima del otro, de tal manera que un átomo de boro está unido a un átomo de nitrógeno en dos planos sucesivos. Según RYOITIRO SATO (9) y R.S. PEASE (10), la estructura presenta seis tipos de capas unitarias, las cuales, junto con la estructura cristalina se presentan en (1).

Son muy pocos los estudios teóricos que se han hecho del nitruro de boro. Entre ellos se pueden citar los estudios sobre la estructura, hechos por J.M. ANDRE, L. GOUVERNER y G. LEROY (11); G. KAPSOMEMOS (12) y N. QUITIAN (1), quienes utilizaron métodos semiempíricos basados sobre las técnicas LCAO-EHCO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Extended Huckel Crystalline Orbitals) y LCAO - CNDO - CO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Complete Neglect Differential Overlap - Crystalline Orbitals) respectivamente. En un reciente trabajo hecho por N. QUITIAN (1) se utilizó la técnica LCAO - SCF - MO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Self Consistent Field - Molecular Orbitals).

En la tabla VI se muestra la estructura de banda en los puntos de alta simetría, obtenida en este trabajo y se compara con los resultados obtenidos por G. KAPOSO-MEMUS (12) y por HIERL - WIELH (13).

TABLA VI

Cristal de Nitruro de Boro. Estructura de banda en los puntos de alta simetría (u.a.).

Magnitud	KAPSOMENOS (12)	HIERL-WIECH (13)	Este Trabajo Base STO-6G
$\epsilon (\Gamma)$	-0.590809		-0.487509
$\epsilon (N)$	-0.531250		-0.160974
$\epsilon (H)$	-0.520956		-0.341532
Anchura de la banda π	0.069441	0.257296	
Anchura de la banda σ	1.939257	0.430052	
Recubrimiento $\sigma - \pi$	0.137062	0.249945	
Anchura banda de valencia	0.696257	0.474160	0.576325
Anchura banda prohibida	0.275735		0.387109

7. CONCLUSIONES

El método LCAO ha sido poco utilizado debido a que exige el cálculo de un gran número de integrales. Sin embargo, los últimos desarrollos de las computadoras han permitido la utilización del método LCAO-SCF en el estudio "ab initio" de sistemas periódicos. En este formalismo desarrollado por FRIPIAT et al., se tienen en cuenta todos los electrones y se introduce explícitamente la periodicidad de la densidad electrónica. Este método permite calcular muchas magnitudes de tipo estructural definidas en Química Cuántica Molecular y además, permite evaluar teóricamente la estructura de banda de los cristales, la cual es indispensable para interpretar las propiedades magnéticas y conductoras de sólidos.

La comparación de la estructura de bandas obtenidas por los diferentes métodos, muestran que existe un acuerdo satisfactorio entre ellas, obteniéndose una imagen cualitativa correcta de la estructura de los cristales estudiados.

Los resultados obtenidos en este trabajo se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los obtenidos por los otros autores, tanto para el cristal de litio metálico como para el nitruro de boro.

Un cálculo SCF ab initio puede ser un buen punto de partida para explotar al máximo los resultados obtenidos, los cuales podrían ser mejorados si se calcula la estructura de bandas para un gran número de puntos k en la malla recíproca. Sin embargo, el cálculo es sumamente dispendioso y complejo y puede tomar mucho tiempo, dependiendo del número de diagonalizaciones que se efectúen.

En concordancia con lo dicho por otros autores, una estructura podría ser afinada haciendo variar simultánea o independientemente los parámetros de posición de los átomos, o usar una parametrización más adecuada que permita un acuerdo más cualitativo; o podría también pensarse analizar la influencia de estas diferencias sobre un conjunto de parámetros variacionales.

Este procedimiento basado en el formulismo de SLATER-HARTREE-FOCK es difícil de situar frente a otras técnicas existentes, sobretodo porque aquí se utiliza un potencial de intercambio aproximado, donde figura un parámetro alfa (α) arbitrario y cuyo valor puede modificar considerablemente los resultados. Estimo que es peligroso hacer variar este parámetro, tanto para hacer forzar el acuerdo con otros resultados teóricos o experimentales, como para respetar el teorema de VIRTUAL. Existe pues, una cierta ambigüedad en la utilización de este potencial debido a la escogencia del parámetro alfa que puede modificar considerablemente la energía total y la estructura de bandas.

Estas dos aplicaciones ponen en evidencia, no solamente la validez sino también las limitaciones prácticas del formulismo. Los cálculos "ab initio" no introducen simplificación alguna de naturaleza empírica. Estos métodos son sin duda bastante correctos pero exigen el uso de grandes computadoras y mucho tiempo de cálculo. Además, tienen el inconveniente de no tener en cuenta el efecto de la correlación electrónica.

AGRADECIMIENTOS

Me permito expresar aquí mis agradecimientos a las directivas de la Universidad Nacional de Colombia, por su constante empeño en el desarrollo y fortalecimiento de la investigación científica. Así mismo, que las directivas de la Facultad de Ciencias y del Departamento de Química, en particular, los Doctores Luis H. Blanco y José Luis Villaveces, se sirvan aceptar mi gratitud por la ayuda y colaboración que me han prestado.

Expreso igualmente el testimonio de mi profunda gratitud al Profesor GEORGES LERO y su grupo de colaboradores, del Laboratorio de Química Cuántica de la Universidad Católica de Lovaina (Bélgica), por su valiosa ayuda y colaboración, sin las cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo; lo mismo que al doctor JOSEPH DELHALLE de la Universidad de Nuestra Señora de la Paz - Namur (Bélgica) por sus constantes sugerencias y ayuda para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. N. QUITIAN C. Revista Colombiana de Química. Vol. 13, No. 2, (1984).
2. J. M. ANDRE, J. G. FRIPIAT, J. DELHALLE, F. LEROY: Internat. J. Quantum Chem., 5, 67 (1971).
3. W. KOHM, M. ROSTOCKER: Phys. Rev., 94, 111 (1954).
4. R. C. CHAMEY, T. K. TUNG, C.C. LIM, E.E. LAFOM: J. Chem. Phys., 52, 361 (1970).
5. R. A. SILVERMAN: Phys. Rev., 85, 227 (1952).
6. E.E. LAFOM, C.C. LIM: Phys. Rev. 152, 579 (1966).
7. C.S. BARRET: Acta Cryst., 9, 671 (1956).
8. R. S. PEASE: Acta Cryst., 5, 356 (1952)
9. R. SATO: J. Phys. Soc. Japan. 21, 1623 (1966).
10. R. S. PEASE: Nature, 165, 722 (1950).
11. J. M. ANDRE, L. GOVERNER, G. LEROY: Bull. Soc. Chim. Belges, 76, 661 (1967).
12. G. KAPSOMEMOS: These de Doctorat (1972). Université Catholique de Louvain (Belgique). Laboratoire de Chimie Quantique.
13. NHIERL, G. WIECH: Chemical Abstracts, 84, 24062 h (1976).
14. J.G. PRIPIAT: These de Doctorat (1972). Université Catholique de Louvain (Belgique). Laboratoire de Chimie Quantique.
15. R.H. PARMENTER: Phys. Rev., 86, 552 (1952).
16. J.A. POPLÉ, D.L. BERVERIDGE, P.A. DOBOSCH: J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967).
17. J. CALLAWAY: Phys. Rev. 124, 1824 (1961).