

SOLUCIONES HARTREE-FOCK LOCALIZADAS EN EL GAS DE ELECTRONES A TEMPERATURA FINITA

A. Cabrera y A. Calles

Depto. de Física, Facultad de Ciencias, U.N.A.M.

Apdo. Postal 70-646, 04510 México, D.F.

RESUMEN

Se presentan soluciones tipo ondas de densidad de carga para el gas de electrones con potenciales de interacción tipo Yukawa, obtenidas autoconsistentemente con el método de Hartree-Fock a temperatura distinta de cero. Dichas soluciones se aprovechan para discutir la cristalización de Wigner y la posible transición de fase. Se reportan los resultados para la función de onda y el calor específico en la zona de metales, usando un apantallamiento tipo Thomas-Fermi. Se propone, además, un apantallamiento distinto al de Thomas-Fermi, el cual permite obtener soluciones tipo ondas de densidad de carga y valores del calor específico que se "acercan" a los valores experimentales de algunos metales. Se discute la existencia de la posible transición de fase y su orden en términos del comportamiento del calor específico y de la función de Helmholtz.

ABSTRACT

Charge density waves type solutions for the electron gas with Yukawa type interactions are presented. They are self-consistently obtained using the Hartree-Fock method for temperature different from zero. These solutions are employed to discuss Wigner crystallization and a possible phase transition. The results for the wave function and the specific heat on the metals zone using a Thomas-Fermi type screening, are presented. A screening different from the Thomas-Fermi one is proposed. It gives rise to charge density waves type solutions and values of specific heat which "get close" to the experimental values for some metals. The existence and order of a possible phase transition are discussed in terms of the behavior of the specific heat and Helmholtz function.

INTRODUCCION

El modelo de jalea deformable para el gas de electrones⁽¹⁾ ha mostrado ser útil para el cálculo de propiedades estáticas y de transporte de sistemas físicos como metales y sistemas astrofísicos, tales como estrellas de neutrones y enanas blancas.

El modelo consiste de N electrones que interactúan por pares y que se encuentran inmersos en un fondo común inerte, pero susceptible de deformarse. El fondo se introduce con el fin de garantizar la neutralidad local del sistema. Las interacciones partícula-partícula, fondo-fondo y fondo-partícula son del mismo tipo.

En estudios previos realizados con el modelo de jalea deformable a temperatura cero⁽²⁾, dentro de esquema de Hartree-Fock, la densidad de fondo óptima, tal que la energía es mínima, sucede para cuando el término directo más el término fondo-fondo y más el término fondo-electrón se cancelan. También se encontró que la solución a las ecuaciones de Hartree-Fock son funciones de onda plana para valores del parámetro adimensional r_s (que tiene que ver con la separación entre electrones) menores que un cierto valor r_s y por funciones de onda con densidad de carga localizada para valores de r_s mayores⁽³⁾ que dicho valor. En la literatura estas soluciones localizadas se les conoce como "ondas de densidad de carga" o soluciones "periódicas"⁽⁴⁾. Estas funciones están relacionadas con la densidad de carga electrónica y, por lo tanto, en un intervalo de r_s la densidad es

homogénea mientras que en otro es periódica.

El hecho de obtener una densidad de electrones periódica se interpreta generalmente como que el gas de electrones se cristaliza, obteniéndose así la llamada "cristalización de Wigner"⁽⁴⁾.

La predicción del fenómeno de cristalización del gas de electrones es una cuestión no resuelta aún. En particular, en la literatura existe una gran disparidad en cuanto a la zona de r_s en la que debe aparecer el cristal de Wigner⁽⁵⁾. Por otro lado, también falta claridad a la cuestión de si al paso del sistema de una zona en la que la densidad de electrones es homogénea a otra en la que la densidad es periódica, se le puede asociar una transición de fase y cuál es el orden de la misma⁽⁶⁾.

Cuando se ha tratado el gas de electrones en el modelo de jalea deformable, en la aproximación Hartree-Fock con interacciones a través de potenciales coulombianos, se encuentra que hay divergencias en la expresión para la energía. Una forma de evitar esas divergencias es utilizar un potencial coulombiano apantallado⁽⁷⁾. Otra forma es extendiendo los cálculos del H.F. a aproximaciones superiores como RPA en la que los términos divergentes desaparecen en el cálculo perturbativo de diagramas⁽⁷⁾.

Muchas propiedades de interés en los sistemas en que eventualmente puede tener aplicación el modelo que nos interesa, dependen de la temperatura, por esto es de interés extender los cálculos que se han venido realizando a temperatura cero, al caso de temperatura distinta de cero.

La finalidad de este trabajo es presentar los resultados obtenidos para el modelo de jalea deformable de gas de electrones con interacciones tipo Yukawa, a temperatura distinta de cero, en la aproximación Hartree-Fock. En particular interesa presentar las soluciones a la ecuación de Hartree-Fock, la densidad de electrones como función de la temperatura, el comportamiento del calor específico y la función de Helmholtz como elementos para contribuir a la discusión sobre la posible transición de fase y la cristalización de Wigner en el gas de electrones.

1. ONDAS DE DENSIDAD DE CARGA EN EL GAS DE ELECTRONES CON POTENCIAL COULOMBIANO APANTALLADO A $T = 0$

El concepto de onda de densidad de carga ha sido impulsado por

los trabajos de Overhauser y seguidores en diversos sistemas físicos. Dentro de esta línea de trabajo se han propuesto^(1,4) como soluciones a las ecuaciones de Hartree-Fock funciones de onda que son generalizaciones de las propuestas originalmente por Overhauser y que son mejores para la energía. En esta sección mostramos la forma de las ecuaciones autoconsistentes a partir de las cuales se construyen las generalizaciones mencionadas anteriormente.

El Hamiltoniano no relativista del sistema, escrito en segunda cuantización viene dado por

$$\hat{H} = \sum_{kk'} T_{kk'} a_k^+ a_{k'} - \sum_{kk'} \int \eta(\underline{R}) V_{kk'}(\underline{R}) d\underline{R} a_k^+ a_{k'} + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_{k''k'''} V_{kk'k''k'''} a_k^+ a_{k'} a_{k''} a_{k'''} + \frac{1}{2} \int \eta(\underline{R}) \eta(\underline{R}') V(\underline{R}, \underline{R}') d\underline{R} d\underline{R}' \quad (1.1)$$

donde a_k^+ y a_k son operadores de creación y aniquilación, respectivamente, $T_{kk'}$ son los elementos de matriz del operador energía cinética entre orbitales de una partícula, $V_{kk'k''k'''}$ son los elementos de matriz del operador de interacción y $\eta(\underline{R})$ es la densidad del fondo. En la Ec. (1.1) el primer término representa la energía cinética del sistema, el segundo la energía de interacción fondo-partícula, el tercero la interacción partícula-partícula y el cuarto la interacción fondo-fondo.

La energía del sistema viene dada por

$$E = \sum_{kk'} T_{kk'} - \sum_{kk'} \int \eta(\underline{R}) V_{kk'}(\underline{R}) d\underline{R} + \frac{1}{2} \sum_{kk'} (V_{kk'kk'} - V_{kk'k'k}) + \frac{1}{2} \int \eta(\underline{R}) \eta(\underline{R}') V(\underline{R}, \underline{R}') d\underline{R} d\underline{R}' \quad (1.2)$$

y la distribución del fondo que la optimiza satisface la siguiente relación⁽²⁾:

$$\sum_k V_{kk}(X) = \int \eta(\underline{R}) V(X, \underline{R}) d\underline{R} \quad (1.3)$$

Esta distribución del fondo reduce la expresión de la energía a

$$E = \sum_{kk} T_{kk} - \frac{1}{2} \sum_{kk'} V_{kk'} k' k' \quad , \quad (1.4)$$

la cual define o caracteriza al modelo de jalea. Como puede verse la energía está formada sólo por dos términos, el primero corresponde a la energía cinética, el segundo se conoce como término de intercambio.

La energía depende de los orbitales con que se calculan los elementos de matriz de los términos de energía cinética y de intercambio; la expresión para la energía se minimiza respecto a los orbitales, los cuales se encuentran sujetos a la condición de ortonormalización, obteniéndose

$$T(\underline{X})\psi_q(\underline{X}) - \int \psi_k(\underline{X})V(\underline{X},\underline{X}')\psi_q(\underline{X}')d\underline{X} \psi_k(\underline{X}) = \epsilon_q\psi_q(\underline{X}) \quad ; \quad (1.5)$$

esta es la ecuación de Hartree-Fock "reducida", para el problema.

Una solución a esta ecuación, es una función de onda plana. Se ha encontrado^(10,9) que otra solución a la ecuación de Hartree-Fock, es de la forma

$$\psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} (1 + \alpha e^{i\underline{q}_0 \cdot \underline{r}}) \quad , \quad (1.6)$$

con $q_0 \geq 2k_f$, k_f es el radio de Fermi. Esto es, soluciones tipo ondas de densidad de carga. Una solución autoconsistente que contiene a las anteriores puede escribirse como⁽³⁾

$$\psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{n}} C_{\underline{n}} e^{i(\underline{k} + \underline{n}q_0) \cdot \underline{r}} \quad , \quad (1.7)$$

donde los coeficientes satisfacen la siguiente ecuación matricial de eigenvalores:

$$\sum \langle \underline{k}_1 + \underline{n}_1 | \hat{T} | \underline{k}_1 + \underline{n}_3 \rangle C_{\underline{n}_3} - \\ - \sum \sum C_{\underline{n}_2} \langle \underline{k}_1 + \underline{n}_1, \underline{k}_2 + \underline{n}_2 | \hat{V} | \underline{k}_2 + \underline{n}_4, \underline{k}_1 + \underline{n}_3 \rangle C_{\underline{n}_4} \cdot C_{\underline{n}_3} = \epsilon C_{\underline{n}_1}$$

Las soluciones autoconsistentes para el caso de potencial coulombiano, en función de r_s están reportadas en la referencia (3).

2. ONDAS DE DENSIDAD DE CARGA A TEMPERATURA FINITA

En esta sección se presenta un cálculo a bajas temperaturas, dentro de la aproximación Hartree-Fock, para la energía y la función de onda.

Para introducir la temperatura se usa el Hamiltoniano dado por la Ec. (1.1) y se calcula un promedio estadístico de dicho operador en un ensamble gran canónico. La expresión para la energía que se obtiene es la siguiente:

$$E = \sum_k \Gamma_{kk} \langle \hat{n}_k \rangle_T - \sum_k \int \eta(\underline{R}) V_{kk}(\underline{R}) d\underline{R} \langle \hat{n}_k \rangle_T + \frac{1}{2} \sum_{kk'} (V_{kk'kk'} - V_{kk'k'k}) \langle n_k \rangle_T \langle n_{k'} \rangle_T + \frac{1}{2} \int \eta(\underline{R}) \eta(\underline{R}') V(\underline{R}, \underline{R}') d\underline{R} d\underline{R}' \quad (2.1)$$

Esta expresión puede ser optimizada respecto a la densidad del fondo; y ser reducida mediante la condición de optimización a la siguiente relación⁽¹⁰⁾:

$$E = \sum_{kk} \Gamma_{kk} \langle n_k \rangle_T - \frac{1}{2} \sum_{kk'k'k} V_{kk'k'k} \langle n_k \rangle_T \langle n_{k'} \rangle_T \quad (2.2)$$

Usando como orbitales para calcular los elementos de matriz que aparecen en la ecuación anterior, los siguientes:

$$\psi_k(\underline{r}) = \sum_{\underline{n}} C_{\underline{n}} e^{i(\bar{k} + \bar{n}q_0) \cdot \underline{r}} \quad (2.3)$$

la ecuación algebraica de Hartree-Fock toma la siguiente forma:

$$\sum_{n_3} \left\{ \sum_{k_1} \langle k_1 + n_1 | \hat{T} | k_1 + n_3 \rangle \langle \hat{n}_{k_1} \rangle_T - \sum_{n_2 n_4} \sum_{k_2 k_1} C_{n_2} \langle k_1 + n_1, k_2 + n_2 | V | k_2 + n_4, k_1 + n_3 \rangle \langle \hat{n}_{k_1} \rangle_T \langle \hat{n}_{k_2} \rangle_T C_{n_4} \right\} C_{n_3} = \epsilon C_{n_1} \quad (2.4)$$

donde $\langle \hat{n}_k \rangle_T$ es la distribución de Fermi de partículas por estado y viene dada por

$$\langle \hat{n}_k \rangle_T = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \quad (2.5)$$

La ecuación de Hartree-Fock es una ecuación de eigenvalores en los coeficientes C_n ; para resolverla se requiere tener evaluados los elementos de matriz que aparecen en dicha ecuación. El cálculo se realiza para bajas temperaturas haciendo uso de la aproximación de Sommerfeld⁽¹¹⁾ para la distribución de partículas dada por la relación

$$\langle n_k \rangle_T = \theta(\mu - \epsilon_k) - \frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{d}{d\epsilon_k} \delta(\mu - \epsilon_k) \quad (2.6)$$

Si el parámetro de apantallamiento es $K_0 = 0$, se recupera el caso de potencial coulombiano y en ese caso, alguna integral en la Ec. (2.2), es infinita, lo cual es un reflejo de las conocidas divergencias en la energía en el caso de potencial coulombiano.

Al resolver las ecuaciones de Hartree-Fock algebraicas, en forma autoconsistente, se obtiene como resultado un conjunto de coeficiente C_n , los cuales al sustituirse en la relación (1.7), dan los orbitales con los cuales puede construirse la función de onda del sistema en el modelo de partícula independiente. La densidad electrónica del sistema puede construirse a partir de la función de onda a través de la siguiente relación⁽¹²⁾:

$$\rho(\underline{r}) = e^2 \sum_{\underline{k}} |\psi_{\underline{k}}(\underline{r})|^2 \langle \hat{n}_k \rangle_T$$

El cálculo se llevó a cabo en una dimensión; y por lo tanto la carga electrónica es sólo función de una variable espacial, que llamaremos x . Las gráficas 1.a y 1.b muestran el comportamiento de la carga electrónica como función de x y de r_s respectivamente para $T = 0$ para parámetro de apantallamiento $K_0 = 0.815 r_s^{-1/2}$. Al valor que toma la densidad de carga electrónica cuando $x = 0$, el cual es el máximo valor que puede tomar para cada r_s y cada T , le llamaremos "perfil de la carga electrónica". En las gráficas

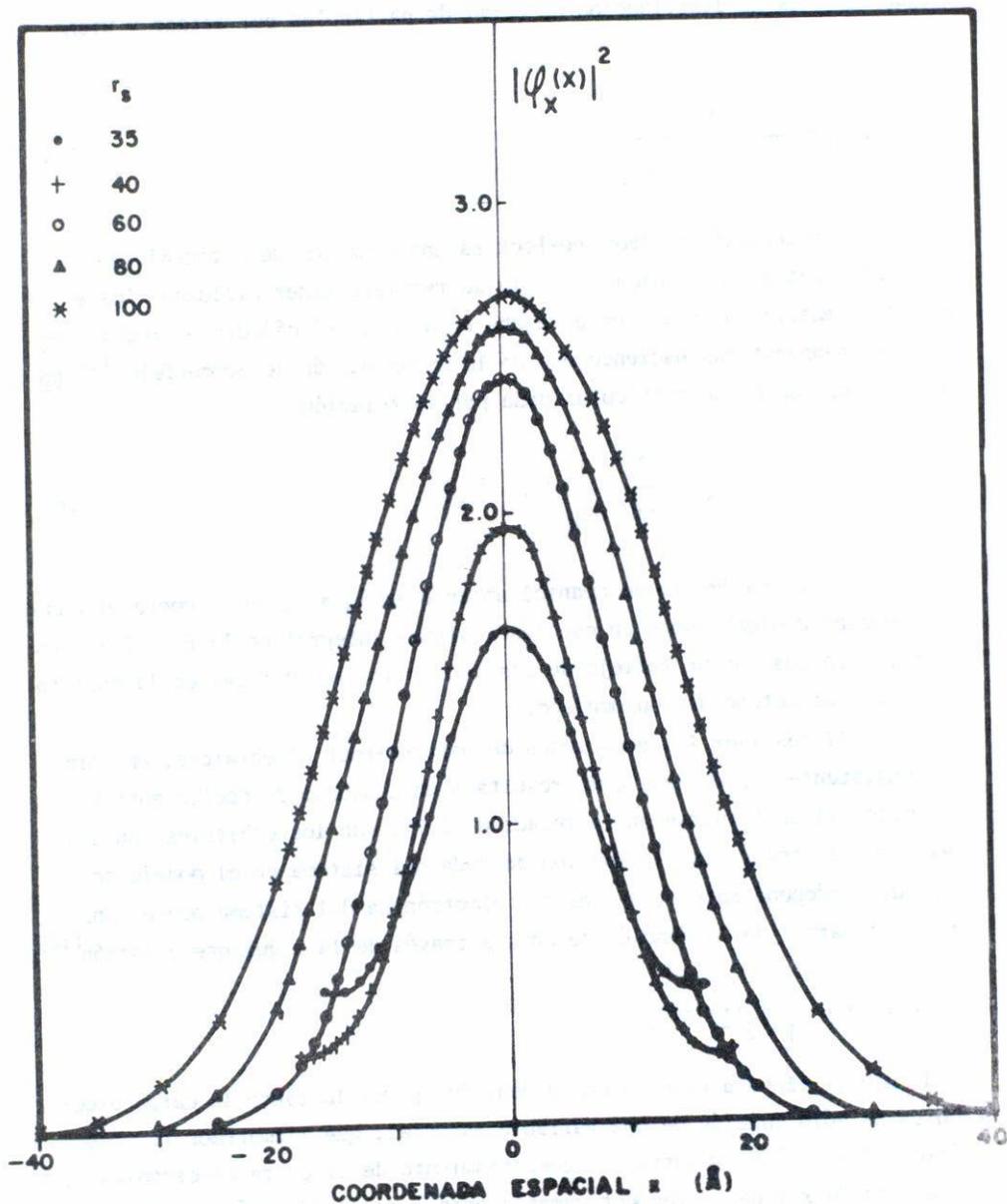


Fig. 1.a. Densidad de carga electrónica vs. la coordenada espacial para distintos valores de r_s a temperatura cero, visto desde el plano $\rho(x)$ X,

cas 2.a y 2.b se muestra dicho perfil como función de r_s para diferentes temperaturas. Estas gráficas son particularmente útiles para analizar la aparición del cristal de Wigner y las posibles zonas de transición de fases. De la gráfica 2.a puede verse que para temperatura cero, la densidad electrónica es homogénea para r_s entre cero y 32; a partir de $r_s = 32$, la densidad es modulada y permanece así en todo el intervalo de r_s , trabajado. A medida que la temperatura aumenta, la modulación en la carga aparece a r_s cada vez más grandes, mientras que el intervalo de r_s en el que existe densidad modulada se va reduciendo, por ejemplo, para $T = 40^\circ\text{K}$ sólo existe densidad modulada para $35 \leq r_s \leq 50$ para el resto del intervalo de r_s la densidad es homogénea. Finalmente para $T \geq 50^\circ\text{K}$, la densidad permanece homogénea para todo el intervalo de r_s considerado en el trabajo (Ver figura 5).

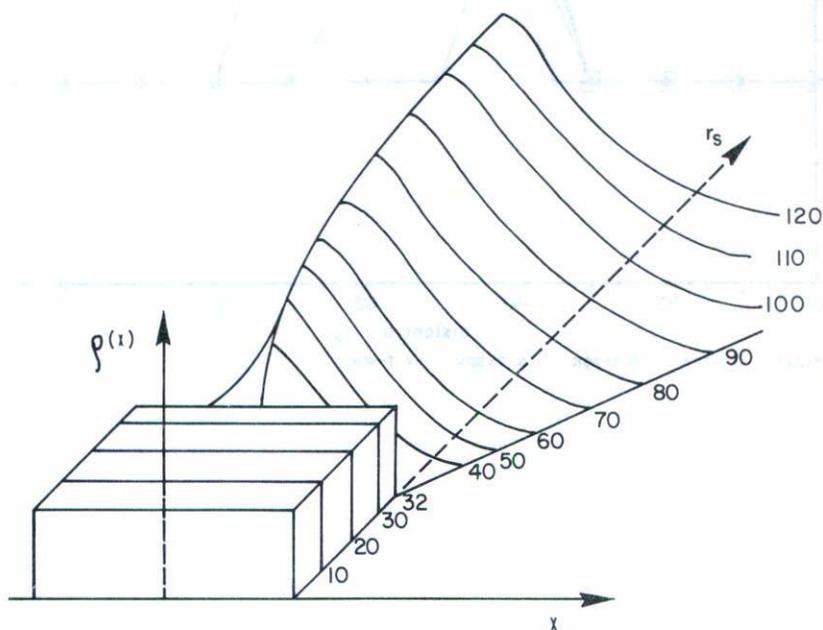


Fig. 1.b. Densidad de carga electrónica vs. la coordenada espacial para distintos valores de r_s a temperatura cero, visto en perspectiva.

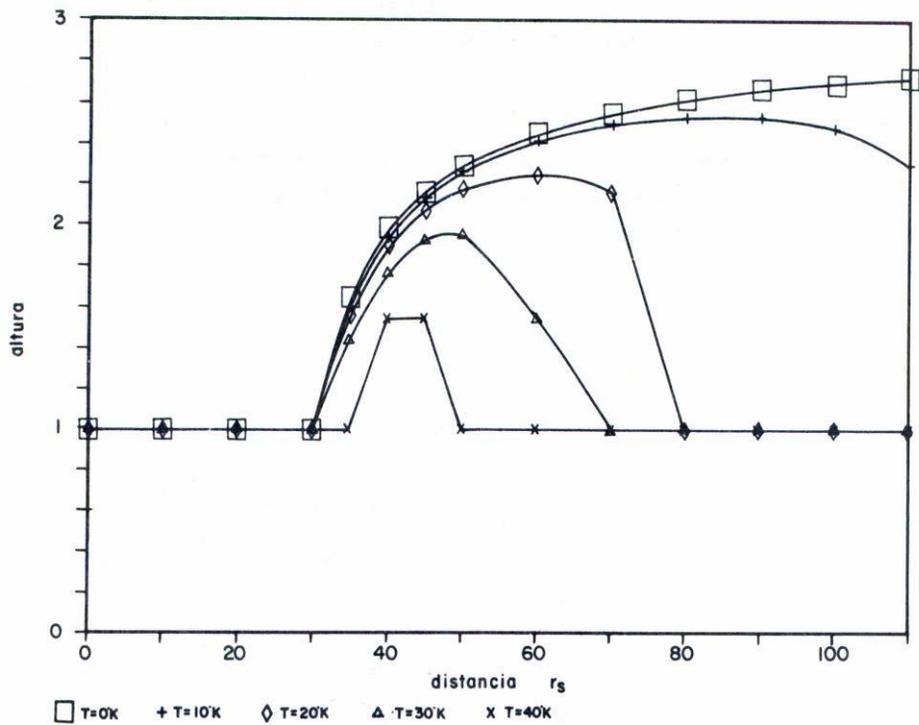


Fig. 2.a. Parte superior del perfil de densidad de carga electrónica en función de r_s ; para 0,10,20,30 y 40°K.

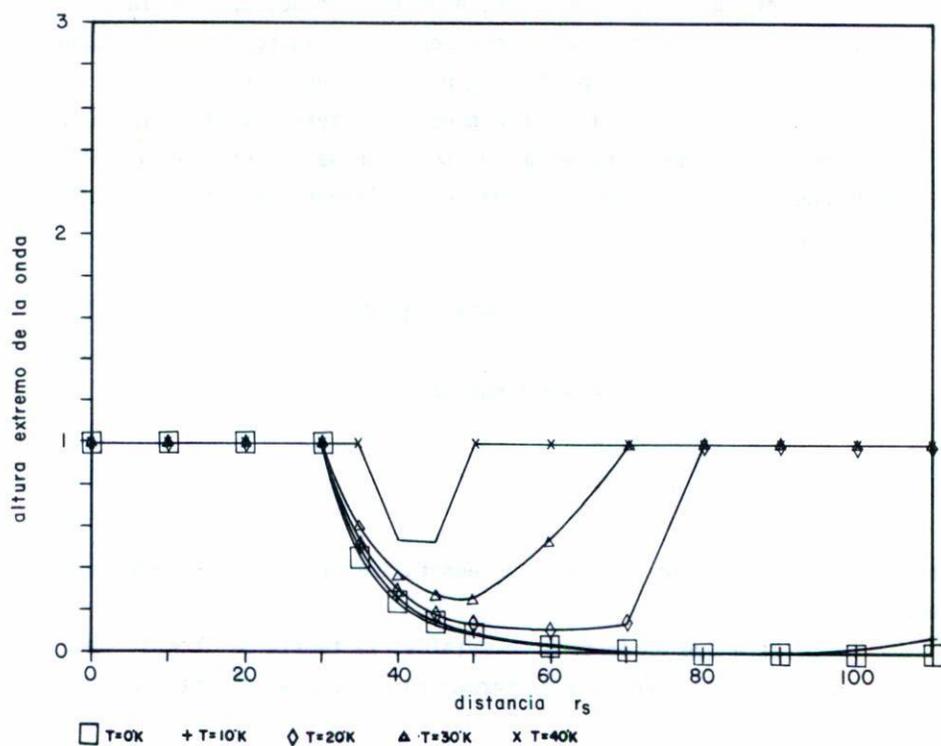


Fig. 2.b. Parte inferior del perfil de densidad de carga electrónica vs r_s para las mismas temperaturas anteriores.

Hay que recordar que el cristal de Wigner supone un confinamiento de los electrones en esferas de carga, independientes entre sí, y que están sumergidas en un fondo uniforme positivo. Dentro de este esquema consideramos que es más apropiado asociar la aparición del cristal de Wigner cuando el extremo del perfil de densidad de carga sea cero, pues de esta forma tenemos paquetes continuados de electrones. Por lo tanto, aceptando esta forma de ver el cristal de Wigner, y de acuerdo con la Fig. 2.b se puede decir que este cristal es muy sensible a la temperatura y aparece sólo para $T < 15^\circ\text{K}$, en una región de r_s alrededor de $r_s = 80$.

Obsérvese que de acuerdo a nuestro criterio, la localización de la carga no implica necesariamente la aparición del cristal de Wigner, mientras que la aparición del cristal necesariamente implica la localización de la carga.

3. EL APANTALLAMIENTO

El potencial utilizado tiene la forma

$$V(\underline{x}, \underline{x}') = e^2 \frac{e^{-k_0 |\underline{x} - \underline{x}'|}}{|\underline{x} - \underline{x}'|}, \quad (3.1)$$

donde K_0 se conoce como parámetro de apantallamiento, y K_F el momento lineal del nivel de Fermi.

Se sabe que en la zona de metales, la teoría de Thomas-Fermi⁽⁸⁾ proporciona una expresión para el parámetro de apantallamiento, de la forma

$$k_0 = 0.815\sqrt{r_s}. \quad (3.2)$$

Quando se usa dicho apantallamiento para realizar los cálculos da como resultado una inhibición total de las ondas de densidad de carga, tal y como es conocido en la literatura⁽⁸⁾. Por otro lado, proporciona también energías que corresponden a estados no ligados. Estos resultados son una consecuencia de que la forma de apantallar de esta teoría inhibe el efecto del potencial.

Por otro lado, se sabe que para largo alcance un tipo de apantallamiento adecuado está dado por la teoría de Linhard; la cual, para grandes distancias, proporciona un potencial de la forma

$$\phi(\underline{r}) = \frac{1}{r^3} \cos k_F r \quad . \quad (3.3)$$

Este apantallamiento es adecuado para r_s grandes y tiene la característica de que modifica el alcance del potencial de Coulomb pero no lo inhibe. La forma del potencial de Coulomb modificado por la teoría de Linhard, se obtiene de la transformada de Fourier de la función dieléctrica efectiva:

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(q) \quad , \quad (3.4)$$

$$\chi(q) = - \frac{e^2}{4\pi^3} \int d\underline{k} \frac{f_{\underline{k} - \frac{1}{2}q} - f_{\underline{k} + \frac{1}{2}q}}{\frac{\hbar^2}{m} \underline{k} \cdot \underline{q}} \quad , \quad (3.5)$$

donde f_k es la función de distribución de Fermi de electrón libre. Esta transformada es inmanejable en cálculos prácticos.

Aceptando que el apantallamiento para r_s grandes no debe ser tan fuerte como el de Thomas-Fermi, sino que debe permitir que exista potencial de interacción al estilo de la teoría de Linhard, pero que a su vez permita tener una expresión para el potencial, que sea manejable en cálculos prácticos (de ser posible para todo r_s) proponemos un potencial tipo Yukawa con parámetro de apantallamiento menos fuerte que el de Thomas-Fermi y que simule al de Linhard. Se propone un parámetro de apantallamiento de la forma

$$k_0 = \frac{0.815}{\sqrt{r_s}} \quad . \quad (3.6)$$

Con este apantallamiento se encuentra que se predicen estados amarrados en un intervalo más amplio de r_s si se compara con el de Thomas-Fermi. Por otro lado, en el intervalo de r_s correspondiente a metales proporciona valores para los calores específicos equivalentes a los que

proporciona el apantallamiento de Thomas-Fermi. El calor específico se escribe en la siguiente forma:

$$C_V = \gamma T$$

donde γ es un factor constante. La Tabla I muestra los valores para γ que se obtienen utilizando el apantallamiento propuesto. En esa misma tabla se incluyen los valores que se predicen con el apantallamiento de Thomas-Fermi y el modelo de electrón libre, los valores experimentales⁽⁹⁾. Como puede verse, nuestros valores se acercan a los experimentales sólo para elementos tales como: Mg, Ca, Sr, y Ba del grupo IIA; Hg del grupo IIB; Al, In, del grupo IIIB; Sn y Pb del grupo IVB.

4. PROPIEDADES TERMODINAMICAS

En la sección anterior hemos visto que cuando se resuelve la ecuación de Hartree-Fock a temperatura finita para el gas de electrones, el sistema puede encontrarse en dos posibles configuraciones: una en la que la densidad de carga es homogénea y le corresponde como solución una función tipo onda plana; otra en la que la densidad de carga es modulada en el espacio y le corresponde una solución tipo onda modulada. Para $r_s < 32$ la densidad de carga es homogénea e independiente de la temperatura; mientras que para $r_s > 32$ existe, a $T = 0^\circ\text{K}$, densidad de carga modulada. En este último intervalo de r_s , se observa que, a medida que aumenta la temperatura, manteniendo fijo el valor de r_s , la modulación en densidad de carga va disminuyendo hasta que a una temperatura determinada y distinta para cada r_s , a la cual llamaremos de "Transición" y denotaremos por T_t , desaparece completamente obteniéndose para temperaturas mayores una densidad de carga homogénea (ver Fig. 3). Si el paso de una configuración a otra puede tratarse como una transición de fase y cual es el orden de la misma, es una cuestión que aún está en discusión. En esta sección desarrollamos algunos elementos de termodinámica del sistema con el fin de contribuir en dicha discusión.

TABLA I
COEFICIENTE DE CALOR ESPECIFICO POR MOL

Grupo	Metal	Z	r_s	$10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}^2}$	$10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}^2}$	$10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}^2}$	$10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}^2}$
				(EXP)	(Libre)	(Thomas-Fermi)	(Nuestro)
1A	Li	1	3.25	4.2	1.8	2.34	2.8
"	Na	1	3.93	2.5	2.6	3.51	4.4
"	K	1	4.86	4.7	4.0	5.49	7.5
"	Rb	1	5.20	5.8	4.6	6.34	8.8
"	Cs	1	5.62	7.7	5.3	7.47	10.7
1B	Cu	1	2.67	1.6	1.2	1.54	1.8
"	Ag	1	3.02	1.6	1.5	2.00	2.4
"	Au	1	3.01	1.6	1.5	1.99	2.3
5A	Nb	1	3.07	20	1.6	1.45	2.5
2A	Be	2	1.87	0.5	1.2	3.06	1.6
"	Mg	2	2.66	3.2	2.4	4.75	3.5
"	Ca	2	3.27	6.5	3.6	5.72	5.7
"	Sr	2	3.57	8.7	4.3	6.20	7.0
"	Ba	2	3.71	6.5	4.7	2.07	7.7
8A	Fe	2	2.12	12	1.5	1.82	2.1
7B	Mn		2.14	40	1.5	1.93	2.1
2B	Zn	2	2.30	1.4	1.8	2.25	2.5
"	Cd	2	2.59	1.7	2.3	2.89	3.3
"	Hg	2	2.65	5.0	2.4	3.04	3.5
5A	Al	3	2.07	3.0	2.2	2.70	2.9
"	Ga	3	2.19	1.5	2.4	3.04	3.3
"	In	3	2.41	4.3	2.9	3.72	4.2
"	Tl	3	2.48	3.5	3.1	3.96	4.5
4A	Sn	4	2.22	4.4	3.3	4.18	4.6
"	Pb	4	2.3	7.0	3.6	4.50	5.0
5A	Bi	5	2.25	0.2	4.3	5.37	5.9
5A	Sb	5	2.14	1.5	3.9	4.83	5.3

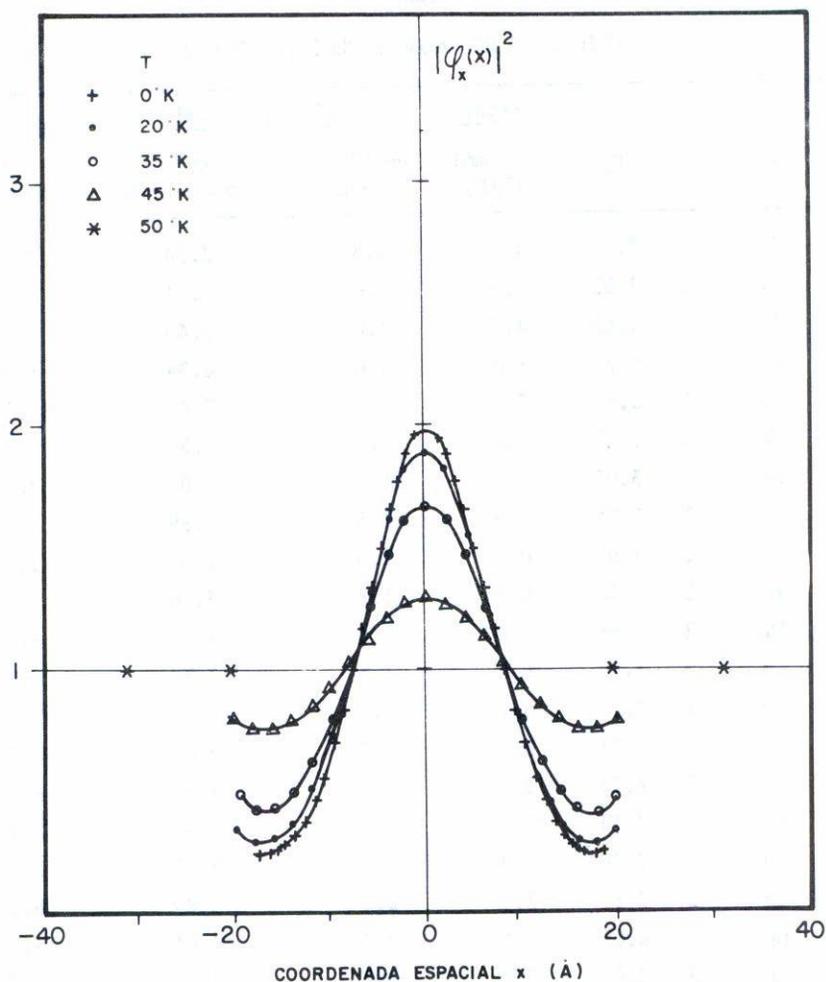


Fig. 3. Densidad de carga electrónica alrededor de $x = 0$ para $r_s = 40$ y a $0, 20, 35, 45$ y 50°K .

Nótese que las dos configuraciones en que el sistema puede encontrarse tienen diferente simetría, por lo tanto, el paso de una configuración a otra, implica un cambio de simetría. Existe una temperatura de transición T_t , la cual depende de r_s según se muestra en la Fig. 4. Exis

te también una temperatura crítica abajo de la cual existen combinaciones de r_s y T que permiten tener una transición entre las dos configuraciones, mientras que arriba de la misma no hay posibilidad de tener transición alguna para cualquiera que sean las combinaciones de r_s y T (ver Fig. 5). La temperatura crítica en nuestro caso resultó ser del orden de 50°K . Estos aspectos son característicos de una transición de fase. Por lo tanto, podemos afirmar que el gas de electrones con interacciones tipo Yukawa, presenta algunos aspectos de una transición de fase; aún no podemos afirmar que sea una transición de fase completamente ya que no hemos hecho un tratamiento exhaustivo de los aspectos termodinámicos que caracterizan una transición de fases.

Para decir algo sobre el orden de la posible transición de fase, es necesario examinar el comportamiento de algún potencial termodinámico y de sus derivadas, siguiendo el criterio de Ehrenfest⁽¹³⁾.

A partir de la solución de la ecuación de Hartree-Fock, se obtiene una expresión para la energía por partícula del sistema. A partir de la expresión para la energía puede obtenerse el calor específico. A partir de éste, puede construirse la entropía, y junto con la energía usarse para construir la función energía libre de Helmholtz. Las expresiones de calor específico y energía libre de Helmholtz que hemos encontrado son las siguientes:

$$C_v = 2(D - Qr_s)r_s^2T \quad , \quad (4.1)$$

$$F = \frac{B}{r_s^2} - Dr_sT^2 - \frac{M}{r_s} + Qr_s^3T^2 \quad , \quad (4.2)$$

donde los coeficientes B, D, M y Q son coeficientes numéricos determinados al resolver el problema, y dependen en general de r_s y T .

Las Figs. 6 y 7 muestran el comportamiento de la función de Helmholtz con la temperatura para $r_s \leq 32$, donde la densidad es homogénea y para $r_s > 32$ donde la densidad es modulada respectivamente.

Como puede verse para $r_s \leq 32$ la curva que da la función de Helmholtz como función de la temperatura, es característica de un sistema estable termodinámicamente⁽¹⁴⁾, lo que significa que el sistema se encuen-

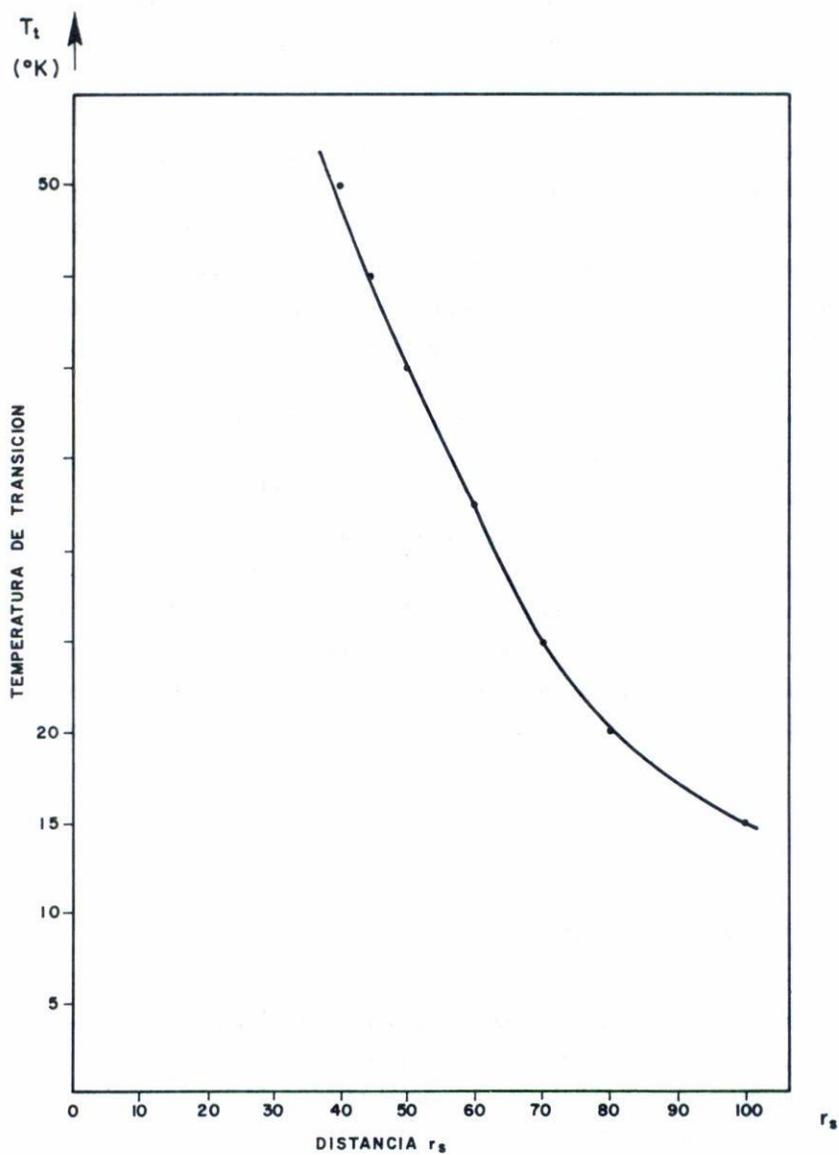


Fig. 4. Variación de la temperatura de transición con r_s .

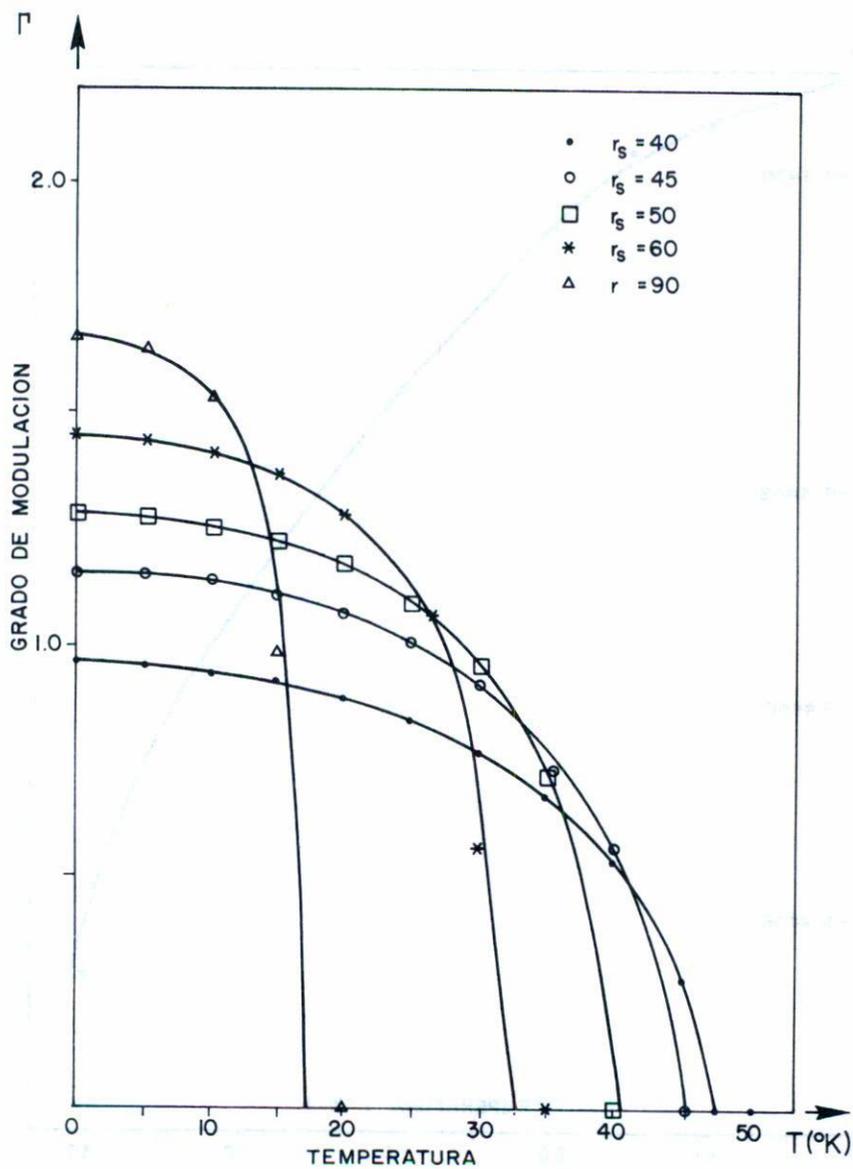


Fig. 5. Modulación de la densidad de carga vs. temperatura para $r_s = 40, 45, 50, 60$ y 90 .

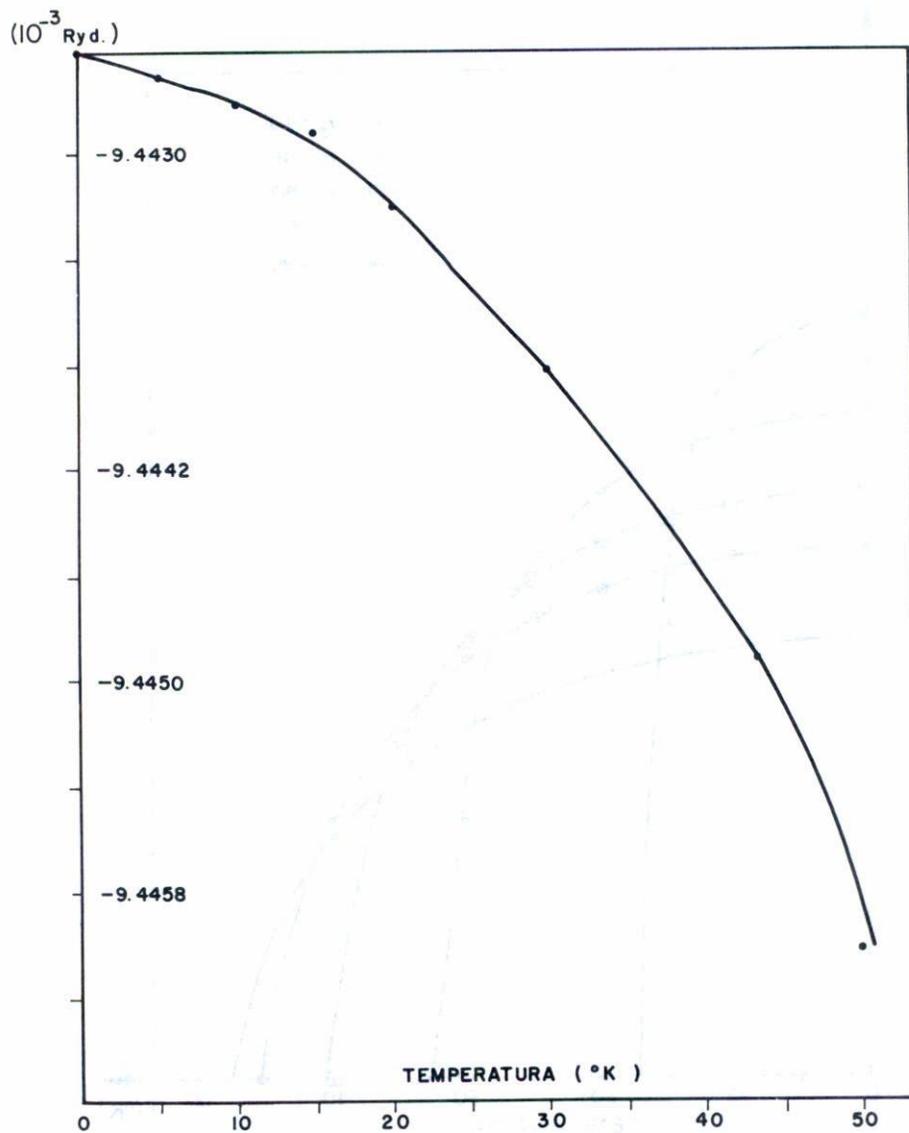


Fig. 6. Función libre de Helmholtz vs. temperatura con $r_s \leq 32$

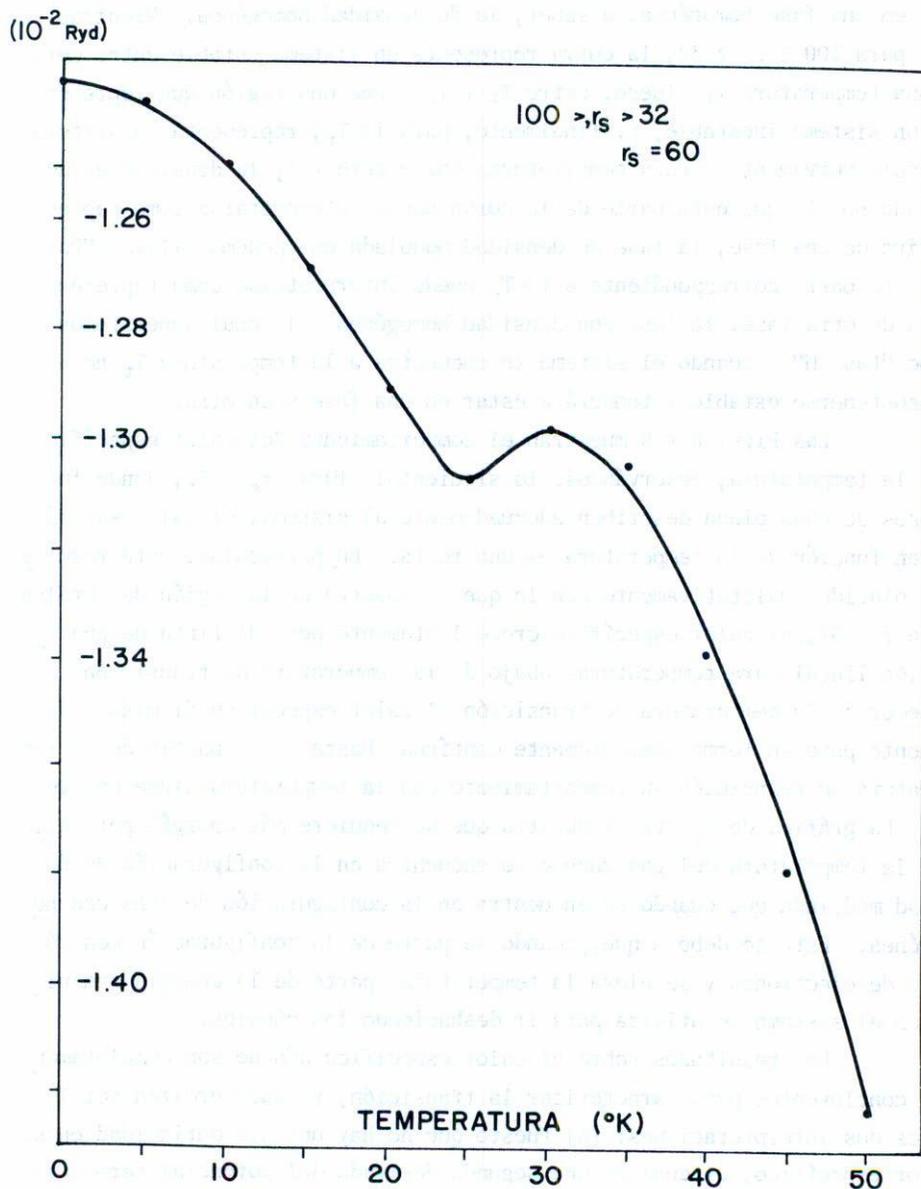


Fig. 7. Función libre de Helmholtz vs. temperatura para $32 < r_s \leq 100$.

tra en una fase homogénea, a saber, la de densidad homogénea. Mientras que para $100 \geq r_s \geq 32$, la curva representa un sistema estable entre cero y una temperatura T_1 ; luego, entre T_1 y T_t tiene una región que representa un sistema inestable, y, finalmente, para $T > T_t$, representa un sistema estable nuevamente. Para temperaturas entre cero y T_1 la densidad es modulada por lo que esta parte de la curva puede interpretarse como representativa de una fase, la fase de densidad modulada que podemos llamar "Fase M". La parte correspondiente a $T > T_t$ puede interpretarse como representativa de otra fase, la fase con densidad homogénea a la cual denotaremos como "Fase H". Cuando el sistema se encuentra a la temperatura T_t no puede sostenerse estable y tenderá a estar en una fase o en otra.

Las Figs. 8 y 9 muestran el comportamiento del calor específico con la temperatura, observándose lo siguiente: Para $r_s < 32$, donde funciones de onda plana describen adecuadamente al sistema, el calor específico en función de la temperatura es una recta. En particular, este resultado coincide cualitativamente con lo que se observa en la región de metales. Para $r > 32$, el calor específico crece lentamente pero distinta de una relación lineal para temperaturas abajo de la temperatura de transición; alrededor de la temperatura de transición el calor específico disminuye fuertemente pero en forma aparentemente continua, hasta que a partir de la temperatura de transición su comportamiento con la temperatura sigue una recta. La gráfica de C_v vs. T muestra que se requiere más energía para elevar la temperatura del gas cuando se encuentra en la configuración de densidad modulada que cuando se encuentra en la configuración de densidad homogénea. Esto se debe a que, cuando se parte de la configuración con cúmulo de electrones y se eleva la temperatura, parte de la energía suministrada al sistema se utiliza para ir deshaciendo los cúmulos.

Los resultados sobre el calor específico aún no son completamente concluyentes para caracterizar la transición, ya que permiten por lo menos dos interpretaciones: (a) Puesto que no hay una discontinuidad en el calor específico, el cual es una segunda derivada del potencial termodinámico que construimos, entonces el orden de la transición no es dos. Y por el comportamiento de C_v alrededor de la temperatura de transición puede esperarse que haya una discontinuidad en derivadas de orden superior de F ; en cuyo caso la transición sería de orden mayor que dos. (b) Sin embar

go el comportamiento del calor específico puede ser interpretado de otra forma: se sabe que cuando se realizan cálculos con métodos del tipo campo promedio en regiones en las que una cantidad varía bruscamente, el método proporciona una variación suave de la cantidad a que hacemos referencia. El método Hartree-Fock es fundamentalmente un método tipo campo promedio, por lo que la variación del calor específico alrededor de la temperatura de transición, puede ser que esté apareciendo suave por el método de cálculo y que corresponda a una variación real más brusca. Si éste es el caso, el orden de la transición sería dos. Si el orden de la transición es dos, puede hacerse un análisis siguiendo el método de Landau-Ginzburg⁽¹⁴⁾. En primer lugar se requiere construir un parámetro de orden y analizar dicho parámetro en función de la temperatura. El parámetro de orden debe tener la característica de ser cero en la fase más simétrica y distinta de cero en la fase menos simétrica. Siguiendo esta línea se construyó un parámetro de orden como

$$\Gamma = \frac{\rho(\underline{x})}{\rho_0(\underline{x})} - 1 = \sum C_n C_m e^{i(m-n)q_0 \cdot \underline{x}}$$

La Fig. 5 muestra el comportamiento del parámetro de orden con la temperatura. Como puede verse el parámetro de orden se va a cero en la fase más simétrica, en forma continua, lo cual es característico de una transición de segundo orden. Por otro lado se requiere analizar el comportamiento de algún potencial termodinámico, adecuado a las condiciones del problema, son el parámetro de orden. La Fig. 10 muestra a la función de Helmholtz en términos del parámetro de orden. La forma de la curva F vs. Γ coincide cualitativamente con la que se espera para una transición de segundo orden, en la teoría de Landau-Ginzburg.

De cualquier forma el problema de existencia y caracterización de una transición de fase en el gas de electrones, no está aún resuelto. Consideramos que será de mucha utilidad para avanzar en esta dirección, construir una ecuación de estado y analizar el comportamiento de la compresibilidad isotérmica y derivadas de orden superior de F . Este es material que estamos desarrollando y cuyos resultados reportaremos posteriormente.

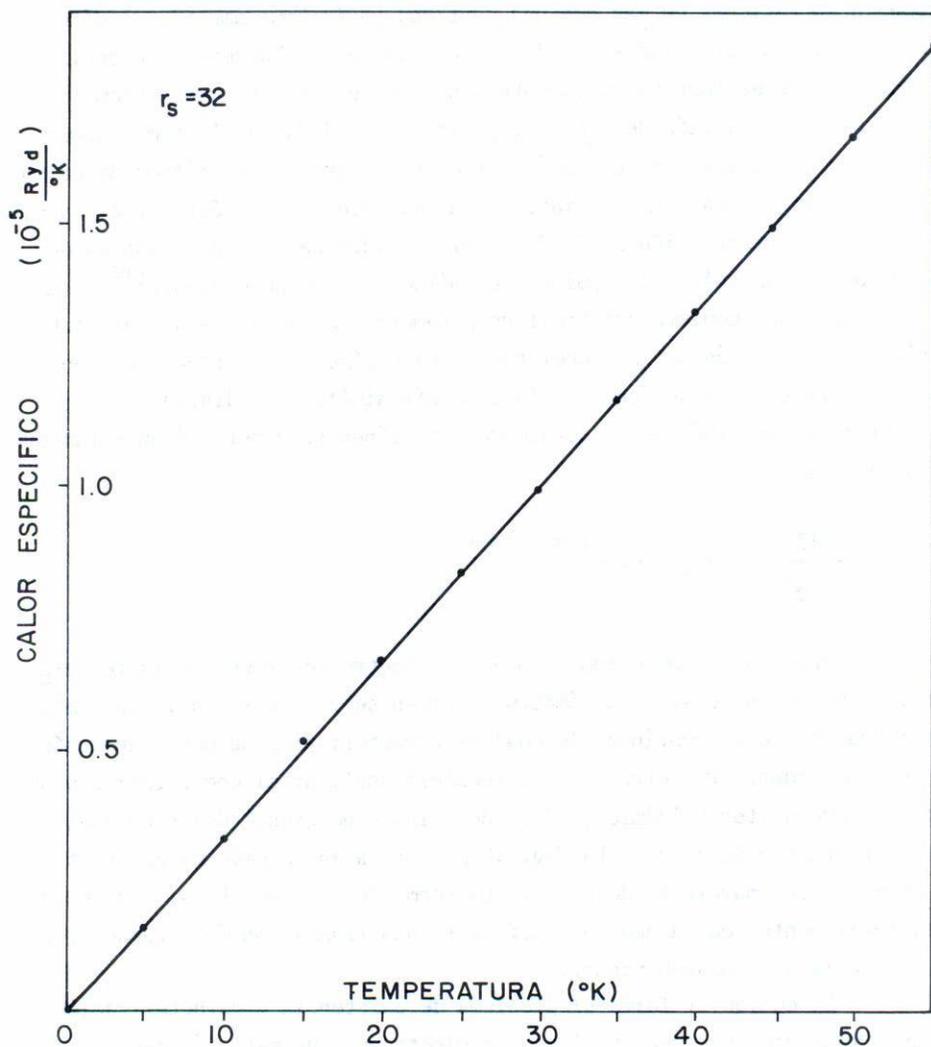


Fig. 8. Calor específico en función de la temperatura para $r_s = 32$.

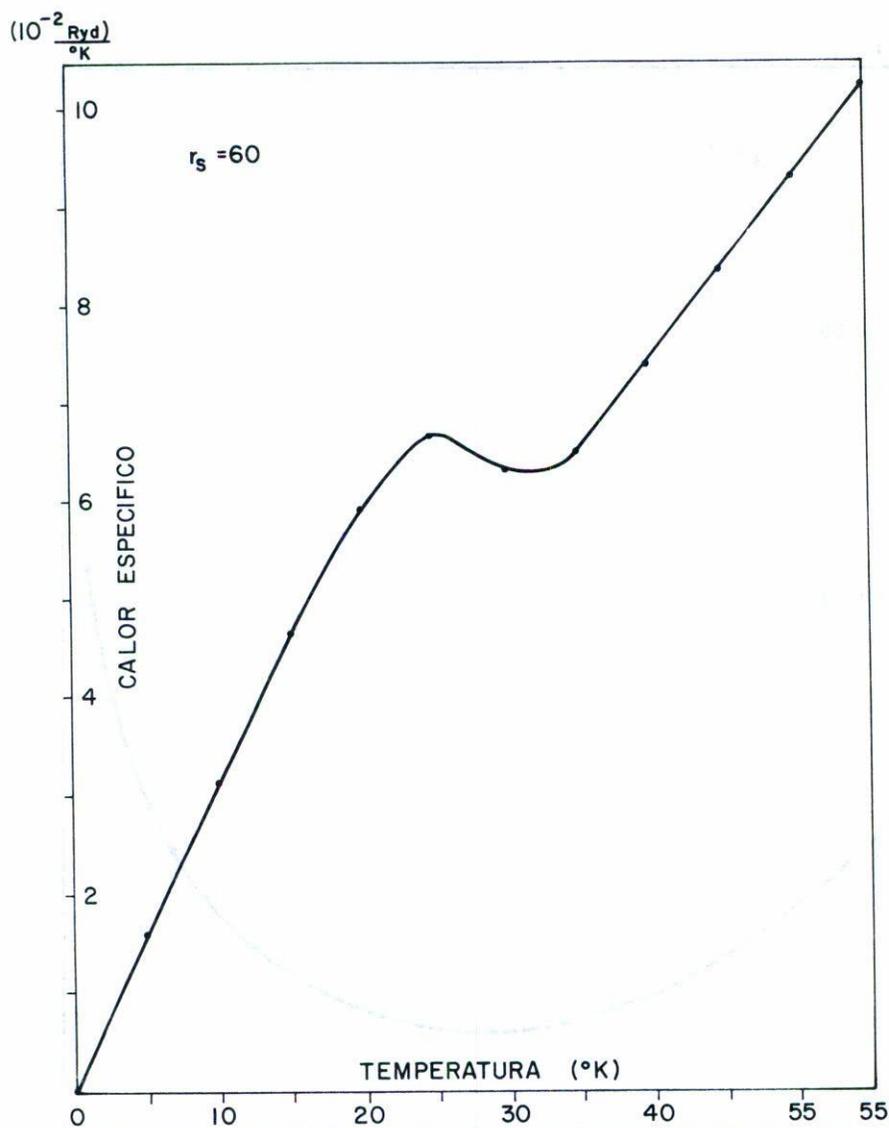


Fig. 9. Calor específico en función de temperatura para $r_s = 60$.

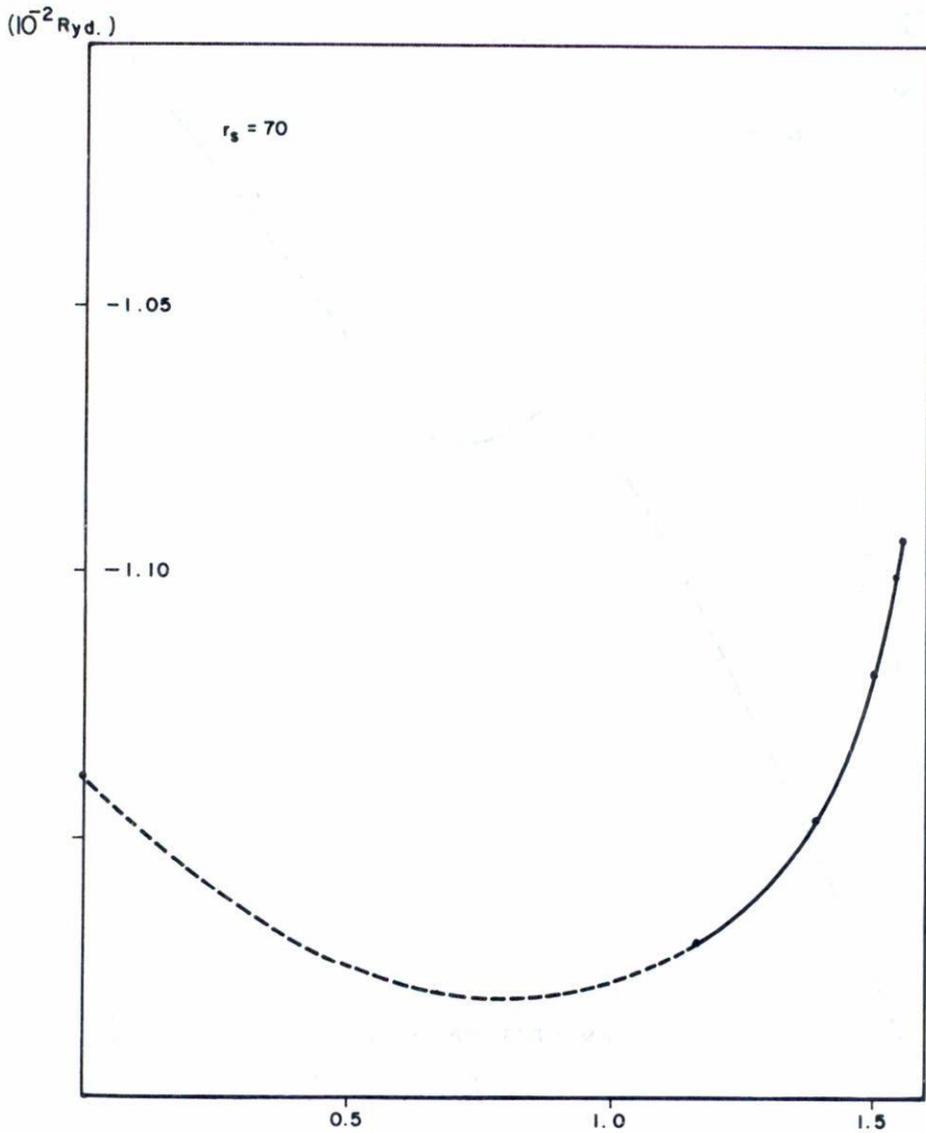


Fig. 10. Función libre de Helmholtz vs. parámetro de orden para $r_s = 70$.

5. CONCLUSIONES

El uso del potencial tipo Yukawa permite el manejo de soluciones Hartree-Fock a temperatura finita en el gas de electrones.

El factor de apantallamiento que satisface la teoría de Thomas-Fermi, inhibe la aparición de ondas de densidad de carga.

El factor de apantallamiento que se propone en este trabajo, permite la obtención de ondas de densidad de carga y reproducir los valores experimentales del calor específico de algunos metales.

Se proporcionan elementos que permiten diferenciar entre la aparición de ondas de densidad de carga y la aparición del cristal de Wigner.

Conforme el factor de apantallamiento tiende a cero, existen integrales que definen la energía, las cuales tienden a infinito además de que se obtienen valores negativos para el calor específico. Esto lo interpretamos como una manifestación de las divergencias ya conocidas en el caso de potencial coulombiano.

El cristal de Wigner y la posible transición de fase son muy sensibles a la temperatura; por ejemplo, la posible transición de fases desaparece completamente para $T > 50^\circ\text{K}$ en la zona de r_s reportadas. Mientras que el cristal de Wigner desaparece para $T > 15^\circ\text{K}$ para $r_s \leq 100$.

El gas de electrones con interacción Yukawa, presenta aspectos termodinámicos característicos de una "transición de fase". El orden de esta posible "transición" no está aún bien terminado.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean dar las gracias a la M. en C. Marcela Grether de la Facultad de Ciencias y al Dr. Roberto Escudero del Instituto de Investigación en Materiales, de la UNAM, por sus interesantes comentarios.

REFERENCIAS

1. V.C. Aguilera-Navarro and M. de Llano, *Phys. Rev. A.*, 15 3 (1977) 1256; R. Barrera, M. Goether and M. de Llano, *J. Phys. C*, 12 (1979) L7 15; R. Barrera, M. de Llano, S. Peltier and A. Plastino, *Phys. Rev. B.* 18 6(1978) 2931.

2. M.A. Ortiz, R.M. Méndez-Moreno, A. Calles y E. Yépez, *Rev. Mex. Fís.*, 29 1 (1982) 69.
3. A. Calles, R.M. Méndez-Moreno, A. Cabrera and M.A. Ortiz, "A Self-Consistent Hartree-Fock solution for the electron gas" Reporte Interno, Departamento de Física, Fac. de Ciencias, U.N.A.M. (1985).
4. A.W. Overhauser, *Phys. Rev.*, 167 3 (1968) 691.
5. A.W. Overhauser, *Phys. Rev.*, 3 10 (1971) 3173.
6. E. Wigner, *Phys.*, 46 (1934) 1002.
7. E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 678.
8. R.E. Pierls, *Quantum Theory of Solid*, (Oxford Press, 1955) p. 108;
9. H. Frohlich, *Proc. Royal*, A223 (1954) 296.
10. D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, (W.A. Benjamin, Inc. 1964).
11. D. Pines, *The many-body problem*, (Benjamin/Cumming Publishing, 1962).
12. Kittel, *Introducción al estado Sólido*, (Ed. Reverté).
13. A. Cabrera y A. Calles, "Un Teorema sobre el Modelo de Jalea deformable a Temperatura finita" (por enviarse a *Rev. Mex. Fís.*).
14. D.A. Mcquarrie, *Statistical Mechanics*, (Harper and Row Publishers, 1976).
15. A.L. Fetter and J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-particle Systems*, (McGraw-Hill Book Co., 1971).
16. R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, (John Wiley and Sons, Inc., 1972).
17. L.E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, (University of Texas, Press, 1980).