

## ESTRUCTURA ELECTRONICA DE PLATA METALICA

M.L. Glasser

Physics Dept., Mellon Institute for Industrial Research,  
Pittsburgh 13, Penn. E.U.A.

(Recibido: 10 Noviembre 1961).

### RESUMEN

*The values of the energy at several points of the Brillouin zone are calculated using a pseudo potential that takes into account the repulsion between the core electrons and the valence electron in silver, and taking into account also the symmetry of the lattice. (Resumen proporcionado por la redacción).*

### INTRODUCCION

Como resultado de reciente trabajos experimentales las superficies de Fermi de los metales nobles se conocen con mayor detalle que las de otros elementos<sup>1</sup>. Sin embargo, se han realizado muy pocos cálculos teóricos. La energía cohesiva de plata y oro fué estudiada por Kambe<sup>2</sup> usando el método de *defecto cuántico*<sup>10</sup>.

Para plata obtuvo una energía cohesiva de 59.0 kcal/mol mientras el valor experimental es de 68.0 kcal/mol. Las bandas de energía en plata fueron calculadas por Tibbs<sup>3</sup> pero, como en otros cálculos realizados usando el método Celular<sup>10</sup>, las condiciones a la frontera son satisfechas sólo parcialmente obteniéndose así resultados cualitativos solamente. Kambe<sup>2</sup> obtuvo para la masa efectiva de electrones sobre la superficie de Fermi el valor de  $0.992 m_e$ . Esta masa se obtuvo también por medio de mediciones de la absorción óptica y el calor específico electrónico<sup>4</sup>. Se halló para la masa óptica  $0.97 m_e$  y para la térmica,  $0.96 m_e$ . La discrepancia sobrepasa el error experimental e indica que para plata la superficie de Fermi está deformada, aunque menos que para cobre ú oro, lo que está de acuerdo con los resultados topológicos<sup>1</sup>.

Por consiguiente, un nuevo cálculo de varios aspectos de la estructura electrónica de plata prometía dar resultados interesantes. Durante la realización de este trabajo un cálculo mas completó fué terminado por Segall<sup>5</sup> por lo que sólo se continuó hasta obtener resultados suficientes como para probar el método<sup>6</sup>.

## DESCRIPCION DEL METODO

En plata un electrón de valencia se mueve en el exterior de las capas cerradas de electrones que están ligados más o menos estrechamente al núcleo. En el exterior de estas capas cerradas, la energía potencial es aproximadamente la de un ión positivo y tiene una dependencia radial de  $-2/r$ . En el interior de las capas cerradas hay una disminución de la energía potencial que llega hasta  $-2Z/r$  cerca del núcleo del átomo;  $Z$  es el número atómico. Sin embargo, debido a que la función de onda del electrón de valencia debe ser ortogonal a las de los electrones de las capas cerradas, no puede tener valor considerable dentro de la región de las capas cerradas (a menos que sea ya ortogonal a causa de su simetría angular). Así resulta una repulsión neta del electrón de valencia desde esta región. Hellmann y Kassatotchkin<sup>7</sup> sugirieron que se puede representar esta repulsión por un *pseudo-potencial* que envuelve varios parámetros que se pueden obtener de datos espectrográficos. Callaway<sup>6</sup> usó esta idea para calcular la estructura electrónica del sodio. Este procedimiento casi equivale al método de *defecto cuántico*, pero como no se puede incluir los efectos de intercambio en un potencial tan simple este método es menos exacto. Además se puede aplicar el método solamente a los ni-

veles de energía del electrón de valencia que tengan la misma simetría angular que uno de los estados de las capas cerradas pues que solamente éstos causan una repulsión efectiva. Por lo tanto, este método no puede aplicarse al cálculo de la banda  $d$  en plata.

Se supone que la energía potencial en una celda unidad tiene la forma:

$$V(\tilde{r}) = -2/r + Ae^{-\beta r} \quad (1)$$

donde  $A$  y  $\beta$  son parámetros que se determinan de los datos espectrográficos. La obtención de los valores óptimos de estas constantes es el problema principal del cálculo. Para incluir algo de los efectos de intercambio, se halló  $A$  y  $\beta$  separadamente para estados que tienen momento angular 0 y 1 (s y p res.). Callaway<sup>6</sup> estimó  $A$  y  $\beta$  por un método de variaciones y luego los corrigió introduciendo en la ecuación de onda el potencial que resulta de la ecuación (1) y calculando la derivada logarítmica de la función de onda para un punto situado en el exterior de las capas cerradas comparándola con el valor que resulta usando un campo Coulombiano puro. Sin embargo, se encontró que el método de variaciones no puede ser empleado para metales nobles debido a que el diámetro de las capas cerradas de estos es mayor que las del sodio. En sustitución del método descrito se usó la recíproca del radio iónico como valor inicial de  $\beta$  y el valor inicial de  $A$  fué obtenido por un método de ensayo y error, finalmente ambos valores fueron corregidos por una técnica basada en la teoría de perturbaciones y descrita en el apéndice A. Para evitar el problema de satisfacer las condiciones a la frontera sobre la superficie de la celda atómica, usamos el método de onda plana (PW)<sup>10</sup> para el cálculo de los estados cristalinos. En el presente caso ésto equivale al método de onda plana ortogonal (OPW)<sup>10</sup> puesto que la ortogonalización está ya incluida en el potencial usado. Además, la forma (1) de potencial hace posible una expresión analítica para los coeficientes de Fourier necesarios posteriormente en el cálculo. La expresión, obtenida según el apéndice B, resulta:

$$V(\tilde{k}) = -\frac{4\pi}{\Omega_0 k^2} \left[ 2 - \frac{A k^2}{\beta^2 + k^2} \right] \quad (2)$$

( $\Omega_0$  = volumen de la celda atómica).

Las ecuaciones seculares que ocurren se pueden simplificar mucho usando la simetría cristalina. El método está descrito en varios otros trabajos<sup>8</sup>, por lo que omitimos sus detalles. En pocas palabras, se construye combinaciones simétricas de ondas exponenciales (SCPW). Estas se transforman de acuerdo a las representaciones irreducibles de los grupos de los vectores de onda en la primera zona de Brillouin. La teoría para la red FCC fue dada por Bouckaert, Smoluchowski y Wigner<sup>7</sup>.

Llamemos por  $(\underline{k} + \underline{K})$  la función  $\exp(i(\underline{k} + \underline{K}) \cdot \underline{r})$  donde  $\underline{k}$  es el vector reducido de la zona y  $\underline{K}$  es un vector de la red recíproca. Una combinación simétrica de estas ondas que pertenece a la  $j_n$  representación irreducible se puede expresar como:

$$\Omega_{\underline{k}}^j = \sum_{\underline{K}} \gamma^j(\underline{K}) (\underline{k} + \underline{K}) \quad (3)$$

en que la suma se realiza sobre todas las ondas que tienen la misma energía  $|\underline{k} + \underline{K}|^2$ . Los coeficientes están dados en la tabla 1.

Un desarrollo de la solución de la ecuación de Schroedinger conduce a la expresión:

$$\det \left| (\underline{k} + \underline{K}/H/\underline{k} + \underline{K}') - E \delta_{\underline{K}\underline{K}'} \right| = 0 \quad (4)$$

Si escribimos el Hamiltoniano como:  $H = -\nabla^2 + V(\underline{r})$  obtenemos

$$(\underline{k} + \underline{K}/H/\underline{k} + \underline{K}') = |\underline{k} + \underline{K}|^2 \delta_{\underline{K}\underline{K}'} + V(\underline{K} - \underline{K}'). \quad (5)$$

Se resolvieron las ecuaciones de tercer grado, esto es, se usaron tres SCPW para el desarrollo en cada punto. Fué obtenido el estado más bajo para el centro de la zona  $\Gamma_1$  y los dos estados más bajos para los centros de los dos lados de la zona,  $X_1, X_4'$  y  $L_1, L_2'$ .

## RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados del cálculo se dan en la tabla II. La discontinuidad en la energía a través de la cara cuadrada (punto  $X$ ) es 0.335 Ryd. ó 4.53 e.v. La discontinuidad a través del lado hexagonal (punto  $L$ ) fué estimado en 0.255 Ryd. ó 3.45 e.v. Si el nivel de Fermi es supuesto cerca de 0.50 Ryd. ésto indica que la superficie de Fermi está en contacto con la zona cerca de  $L$ , como se encontró experimentalmente.

Un rasgo interesante de estos resultados es el signo negativo del *pseudopotencial* para los estados  $p$ . Esto indica que para tales estados la energía potencial es atractiva; ésto se atribuye a efectos de polarización de las capas cerradas. En una primera aproximación las capas cerradas se pueden considerar con simetría esférica resultando un campo exterior Coulombiano que corresponde a un ión positivo y está caracterizado por  $-2/r$ . Sin embargo, el electrón de valencia distorsiona las capas cerradas causando con ello un momento dipolar proporcional a la polarizabilidad del ión libre. Este dipolo inducido introduce en la expresión del potencial del electrón de valencia un término proporcional a  $1/r^4$ . Este efecto existe también para el átomo libre, y aquí aparece como un signo negativo para  $A_p$ . Esto probablemente origina el bajo valor que obtuvo Kambe para la energía cohesiva. La contribución mayor a la polarizabilidad del ión de plata viene de los electrones que tienen momento angular 2 (electrones  $d$ ). Por consiguiente la energía de la banda  $d$  se incrementará de modo que la banda  $d$  se superpondrá ligeramente a la banda de conducción.

TABLA I

$\underline{k} + \underline{K}$	$\gamma^{\Gamma_1}$	$\underline{k} + \underline{K}$	$\gamma^{x_1}$	$\gamma^{x_4'}$	$2(\underline{k} + \underline{K})$	$\gamma^{L_1}$	$\gamma^{L_2'}$
000	1	100	1	1	111	1	1
		$\bar{1}00$	1	-1	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	1	-1
111	1						
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	1	011	1	0	$3\bar{1}\bar{1}$	1	1
$\bar{1}1\bar{1}$	1	$01\bar{1}$	1	0	$\bar{1}3\bar{1}$	1	1
$\bar{1}\bar{1}1$	1	$0\bar{1}\bar{1}$	1	0	$\bar{1}\bar{1}3$	1	1
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	1	$0\bar{1}1$	1	0			
$\bar{1}11$	1		1		$\bar{3}11$	1	-1
$1\bar{1}1$	1	120	1	1	$1\bar{3}1$	1	-1
$11\bar{1}$	1	102	1	1	$11\bar{3}$	1	-1
		$1\bar{2}0$	1	1			
200	1	$10\bar{2}$	1	1			
020	1	$\bar{1}\bar{2}0$	1	-1			
002	1	$10\bar{2}$	1	-1			
$\bar{2}00$	1	$\bar{1}20$	1	-1			
$0\bar{2}0$	1	$\bar{1}0\bar{2}$	1	-1			
$00\bar{2}$	1						

Coeficientes  $\gamma^j(\underline{K})$ . La notación para las representaciones irreducibles es de ref. 9. La unidad de  $\underline{k} + \underline{K}$  es de  $\pi/a$ . La barra significa un valor negativo. ( $\bar{3} = -3$ ).

TABLA II

Constante de la red:  $a = 4.08 \text{ \AA}$

$A_s = 2.9875 \text{ Ryd. } \beta_s = 1.588 a_b^{-1}$  ( $a_b = \text{radio de Bohr}$ )

$A_p = -1.2136 \text{ Ryd. } \beta_p = 1.591 a_b^{-1}$

$E_{\Gamma_1} = -.808 \text{ Ryd. } E_{x_1} = 0.231 \text{ Ryd. } E_{L_1} = 0.016 \text{ Ryd.}$

$E_{X_4'} = -0.104 \text{ Ryd. } E_{L_2'} = -0.239 \text{ Ryd.}$

## APENDICE A.

Determinación de los parámetros para el *pseudo-potencial*.

Queremos tratar la ecuación

$$\psi''(\underline{r}) + [E + 2/r - \frac{l(l+1)}{r^2} - Ae^{-\beta r}/r] \psi = 0$$

usando la teoría de perturbaciones. La ecuación no perturbada es

$$\phi'(\underline{r}) + [E^0 + 2/r - l(l+1)/r^2] \phi = 0$$

y tiene la solución

$$\phi_{nl} = \frac{1}{n} \left\{ \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} (2r/n)^{l+1} e^{-r/n} L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{n} \right)$$

$$E_{nl}^0 = -1/n^2$$

donde  $\phi_{nl}$  está normalizado de modo que  $\int_0^\infty \phi_{nl}^* \phi_{n'l'} dr = \delta_{nn'}$ .

Según la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrodinger:

$$\Delta E_{nl}^{(1)} = \langle nl | Ae^{-\beta r}/r | nl \rangle = \frac{A (n-l-1)!}{n [(n+l)!]^3} \int_0^\infty r^{2l+1} e^{-(\frac{\beta}{2}+1)r/n} [L_{n-l-1}^{2l+1}(S)]^2 dS$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{nl}^{(2)} &= -A^2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle nl | e^{-\beta r}/r | n'l' \rangle|^2}{n'^2 - n^2} \\ &= -A^2 \sum_{n' \neq n} \frac{4^{2l+2}}{(n'^2 - n^2) (n'n)^{2l+3}} \left\{ \frac{(n-l-1)! (n'-l-1)!}{[(n+l)! (n'+l)!]^3} \right\} (I_{nn'l'})^2 \end{aligned}$$

donde

$$I_{nn'l'} = \int_0^\infty r^{2l+1} e^{-(\beta+1/n'(n+1))r} L_{n-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{n} \right) L_{n'-l-1}^{2l+1} \left( \frac{2r}{n'} \right) dr$$

$L_n^m$  son los polinomios de Laguerre:

$$L_n^m(Z) = \frac{[(m+n)!]}{n!m!} F(-n | m+1 | Z)$$

en que  $F$  es la función hipergeométrica.

Así la energía del estado mas bajo para el *pseudo-potencial* (que corresponde al estado más bajo del electrón de valencia) es

$$E_{1s} = -1 + \frac{4A}{(\beta+2)^2} - \frac{256}{3} \frac{A^2(2\beta+1)^2}{(3+2\beta)^6} + \dots$$

Aunque esta serie converge sólo asintóticamente para los valores de  $A$  de interés, se encontró que los tres primeros términos resultan suficientes. Se hace  $E_{1s}$  igual a la energía del estado  $5s$ , que es  $-0.55425$  Ryd. Para  $\beta$  tomamos el recíproco del radio del ión  $A_g$  y hallamos  $A$  de la ecuación cuadrática que resulta. Entonces integramos la ecuación de Schroedinger para obtener la derivada logarítmica en la región donde el campo eléctrico es coulombiano. Finalmente obtenemos una nueva  $\beta$  según un procedimiento que dió Callaway<sup>6</sup>. Este proceso es reiterado tantas veces como sea necesario hasta obtener valores apropiados para  $\beta$  y  $A$ . Un procedimiento análogo fué usado para obtener los parámetros para los estados de carácter  $P$ .

## APENDICE B

Coefficientes de Fourier para el *pseudo-potencial*.

Estos están definidos como

$$V(\underline{k}) = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \left[ -\frac{2}{r} + \frac{A e^{-\beta r}}{r} \right] d^3 \underline{r}.$$

Evaluamos éstos reemplazando la celda unitaria por una esfera del mismo volumen, que tiene radio  $r_s$ . Obtenemos así

$$V(\underline{k}) = -\frac{4\Pi}{\Omega_0 k^2} \left[ 2(1 - \cos kr_s) - \frac{A k^2}{\beta^2 + k^2} \right].$$



Sin embargo, en un cristal cúbico, la energía potencial debe pertenecer a la representación totalmente simétrica del grupo cúbico. Así la energía potencial debe tener derivada normal igual a cero sobre la superficie de la celda atómica. (1) no satisface esta condición lo que resulta en el término  $\cos kr_s$ . Por lo tanto, hemos suprimido este término y usamos (3) en el cálculo. Esto fué discutido detalladamente por Callaway y Glasser<sup>11</sup>.

## REFERENCIAS

1. THE FERMI SURFACE, Webb and Harrison. Wiley New York, 1961.
2. K. Kambe, Phys. Rev **99**, 419 (1955)
3. S.R. Tibbs, Proc. Cam. Phil. Soc., **34**, 89 (1938).
4. L.G. Schultz, Adv. Physics, **6**, 103 (1957).
5. B. Segall, Bul. Amer. Phys. Soc. **II**, **6**, 145 (1961)
6. J. Callaway, Phys. Rev., **112**, 322 (1958).
7. Helmann y Kassatotchkin, J. Chem. Physics., **4**, 324 (1936).
8. M.L. Glasser, J. Phys. Chem. Solids, **10**, 229 (1959).
9. L.P. Bouchaert, R. Smoluchowski, E.Wigner, Phys. Rev., **50**, 58 (1936)
10. J.R. Reitz, Solid State Physics, **1**, 1 (1955).
11. J. Callaway, M.L. Glasser, Phys. Rev., **112**, 73 (1958).