

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION DE POST GRADO Y 2da. ESPECIALIZACION



**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS, MENCIÓN: FÍSICA**

TITULADA:

**INFLUENCIA DE LA POLARIZABILIDAD DE LOS
ELECTRONES DE CORAZA EN EL CALCULO DE
LA FUNCION DIELECTRICA EN METALES**

PRESENTADA POR:

HECTOR RAUL LORO RAMIREZ

**LIMA-PERU
1995**

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I TEORIA DE LA RESPUESTA LINEAL INDEPENDIENTE DEL TIEMPO	
I.1 LA SUSCEPTIBILIDAD Y LA FUNCION DIELECTRICA	
I.1.1 EL CAMBIO DE LA FUNCION DE DENSIDAD Y LA SUSCEPTIBILIDAD	6
I.1.2 LA DENSIDAD INDUCIDA PARA ELECTRONES NO INTERACTUANTES	7
I.1.3 LA FUNCION DIELECTRICA Y EL POTENCIAL INDUCIDO	8
I.2 LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCOPICA DEL JELLIUM. EL JELLIUM PERTURBADO	13
I.2.1 LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCOPICA PARA EL JELLIUM	13
I.2.2 EL PSEUDOPOTENCIAL COMO POTENCIAL PERTURBADOR DEL JELLIUM	18
I.3 RESPUESTA DE UN MEDIO PARA UNA LONGITUD DE ONDA LARGA	21
I.3.1 FORMULACION DEL CALCULO DE LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCOPICA, ϵ_M	21
I.3.2 CALCULO DE LA FUNCION DIELECTRICA LOCAL Y NO LOCAL PARA PEQUEÑOS q	22

I.3.3	LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCOPICA EN EL LIMITE DE LONGITUD DE ONDA LARGA	24
I.4	CALCULO DE LA FUNCION DIELECTRICA PARA PEQUEÑOS \bar{q} , EN SISTEMAS PERIODICOS, USANDO PSEUDOPOTENCIALES	27
I.4.1	LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCÓPICA PARA PEQUEÑOS q Y EL PSEUDOPOTENCIAL	27
I.4.2	APLICACION A UN SISTEMA PERIODICO	29
CAPITULO II	LA INFLUENCIA DE LOS ELECTRONES DE CORAZA	31
II.1	LA SUSCEPTIBILIDAD DE LOS ELECTRONES DE CORAZA	31
II.2	LA SUSCEPTIBILIDAD ATOMICA DE CORAZA PARA ELECTRONES d	37
II.2.1	LA FUNCION DE RESPUESTA DE LOS ELECTRONES DE CORAZA	37
II.2.2	APLICACION A NIVELES d	38
CAPITULO III	EL PSEUDOPOTENCIAL AB INITIO LOCAL	46
III.1	EL PSEUDOPOTENCIAL	47
III.2	PSEUDOPOTENCIALES LOCALES Y NO LOCALES	49
CAPITULO IV	APLICACION AL INDIO Y AL CADMIO	52
IV.1	ESTRUCTURA DEL CALCULO	52
IV.2	RESULTADOS PARA EL INDIO	53
IV.3	RESULTADOS PARA EL CADMIO	59
	CONCLUSIONES	63
	APENDICES	

A.	CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD PARA $q \rightarrow 0$ EN FUNCION DEL POTENCIAL	64
B.	CALCULO DE $\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}(\omega)$ y $\varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}}(\omega)$ CUANDO $q \rightarrow 0$	67
	BIBLIOGRAFIA	69

RESUMEN

Se determina la frecuencia de plasma de Cd e In a partir de la función dieléctrica dependiente de la frecuencia, en la aproximación de longitud de onda larga. Se incluye la interacción mutua de las fluctuaciones de carga de los electrones de coraza y de los de valencia. La polarización de la coraza muestra ser un efecto importante, aún en el caso de metales relativamente simples, con niveles de coraza ligeramente delocalizados; un riguroso tratamiento de este efecto, lleva a explicar los resultados experimentales observados en la frecuencia de plasma.

INTRODUCCION

Los electrones dispersados inelásticamente, que resultan de lanzar electrones muy rápidos (entre 10 y 250 KeV) a través de una muestra en forma de película delgada del material en estudio, traen información acerca de las transiciones electrónicas en el sólido. Esta técnica ha sido usada ampliamente durante los últimos años en el estudio de materiales modernos y el resultado es una gran cantidad de datos experimentales. Los electrones dispersados son analizados con respecto a la pérdida de energía $\hbar\omega$ que han sufrido y como función del ángulo de dispersión θ , lo cual es una medida de la transferencia de momentum $\hbar\vec{q}$. Hoy la técnica comúnmente conocida como Electron Energy Loss Spectroscopy (ELS), permite un amplio rango de aplicaciones en física del estado sólido. Se pueden distinguir tres regiones, dependiendo de la cantidad de energía perdida:

- (i) Bajas pérdidas de energías del orden de las energías vibracionales de la red o de adsorbentes. (En este caso, los electrones de baja energía, con energía cinética del orden de unos cuantos electrón voltios, son reflejados del espécimen).
- (ii) Pérdidas de energía correspondientes a excitaciones de los electrones de valencia o de conducción en metales, semiconductores o aislantes.
- (iii) Pérdidas de energía del orden de energías de rayos X correspondientes a excitaciones de los niveles de coraza.

El presente trabajo concierne a la región (ii), en particular las excitaciones de los

electrones de valencia en las bandas s-p de metales simples. La dinámica de los electrones de coraza, da lugar a una menor contribución de estos en la respuesta del medio a una perturbación externa. ELS en este rango está dominado por las excitaciones colectivas de los electrones de valencia, y el plasmón de volumen. Idealmente el plasmón es un modo colectivo de un gas de electrones homogéneo debido al largo alcance de la interacción coulombiana.

Si describimos los experimentos en términos de la teoría de Maxwell, tenemos que las propiedades de la materia en la presencia de un campo eléctrico, están representadas por una función dieléctrica macroscópica $\epsilon_M(q, \omega)$, propiedad del material en cuestión. De la ley de conservación de energía, se sigue que la función pérdida de energía, dada por $Im[-1/\epsilon_M(\omega)]$, determina la transferencia de energía de los electrones rápidos a la sustancia.

El cálculo de $\epsilon_M(\vec{q}, \omega)$, constituye un difícil pero importante problema en Física de la Materia Condensada.

En este trabajo se calcula la función pérdida de energía usando el "modelo de electrón casi libre": calculamos primero $\epsilon_M(q, \omega)$ considerando solamente los electrones de valencia, luego calculamos la influencia de la polarización de los electrones de coraza en la función dieléctrica, finalmente consideramos ambos factores y comparamos con las medidas experimentales de esta función.

En principio las propiedades electrónicas en los metales simples, están determinadas por los electrones de valencia, esto es porque las bandas de coraza se encuentran fuertemente localizadas en energía, y los grados de libertad asociados pueden considerarse como no afectados, particularmente si las perturbaciones externas son de bajas frecuencias donde el

apantallamiento está dominado por los electrones de conducción.

Sin embargo en algunos elementos, y para ciertas situaciones, los electrones de coraza juegan un rol importante, Por ejemplo los metales In y Cd, poseen estados d relativamente poco profundos en energía, con respecto a los electrones de valencia. Además sus energías de enlace son del mismo orden de magnitud que la energía de plasmón de electrón libre: $\hbar\omega_p^0$, donde la frecuencia característica de plasmón: $\omega_p^0 = (4\pi n_v e^2/m)^{1/2}$ está determinada por la densidad de electrones de valencia n_v . Se debe esperar entonces una influencia de la polarización de los electrones de coraza sobre los electrones de valencia. Así, la frecuencia de plasma de electrones libres es distorsionada apareciendo una estructura adicional en el plasmón^{[1],[2],[3]}. Atribuir esta corrección, en parte a la polarización de los electrones de coraza, es consistente con los resultados obtenidos por Sturm^{[4],[5]} al aplicarlo al In y al Cd, quien calcula la polarizabilidad considerando todas las posibles transiciones de los electrones de valencia y los electrones de coraza, utilizando teoría de pseudopotenciales.

En este trabajo se calcula la polarizabilidad como proveniente de dos contribuciones, la de los electrones de valencia utilizando la teoría de pseudopotenciales y la de los electrones de coraza, aprovechando la localización en energía de los niveles de coraza, usando resultados de cálculos ab initio de estructura de bandas y aprovechando las funciones de onda del átomo libre para los electrones de coraza en cuestión. Como consideramos elementos con bandas de coraza prácticamente localizadas, hacemos uso de la teoría de pseudopotenciales, para describir el potencial del sistema para los electrones de valencia.

En el capítulo I discutimos la función dieléctrica macroscópica para los electrones de valencia, es decir considerando al sólido como un gas de electrones homogéneo con

estructura cristalina o jellium^[6], a través de la función de respuesta de densidad (susceptibilidad) dentro de la teoría de respuesta lineal. Luego corregimos esta función dieléctrica también llamada función dieléctrica de Lindhard, perturbando al jellium con un pseudopotencial ab initio local^[7], de los iones.

Luego se calcula la función dieléctrica macroscópica en el límite de la longitud de onda larga (i.e. $\bar{q} \rightarrow 0$), que permite evaluar parámetros ópticos, al final del capítulo I se da una fórmula explícita de la función dieléctrica para sistemas cristalinos ^[5].

En el capítulo II se define una función de respuesta de densidad para los electrones de coraza, y se calcula explícitamente esta en la aproximación de enlaces fuertes (tight binding).

En el capítulo III hacemos una breve discusión de la teoría de pseudopotenciales.

En el capítulo IV se presentan y discuten resultados para In y Cd, cuyas estructuras de bandas muestran las características de tener estados de coraza con energías cerca de los electrones de valencia que se pueden dividir claramente como una región de coraza y otra región de valencia.

CAPITULO I

TEORIA DE LA RESPUESTA LINEAL DEPENDIENTE DEL TIEMPO

La función densidad de partículas de un sistema se ve perturbada al incidir sobre el mismo un campo externo. Este cambio en la densidad de partículas nos da información de la respuesta del sistema al campo perturbador. En este capítulo buscamos una relación entre una medida macroscópica y un cambio en la función densidad de partículas de un sistema. Definimos en primer lugar la susceptibilidad y la función dieléctrica, luego encontramos una relación entre la función dieléctrica macroscópica y la función dieléctrica.

Luego aplicamos esta teoría al jellium, y describimos el potencial inicial del sistema en función de un pseudopotencial y la función dieléctrica. Al final de este capítulo se hace una aproximación de la función de dieléctrica para pequeños \bar{q} , es decir en el límite óptico, y se aplica a sistemas periódicos.

I.1. LA SUSCEPTIBILIDAD Y LA FUNCION DIELECTRICA

Un campo externo aplicado a un sistema de muchas partículas cargadas provoca una redistribución de la carga y de aquí una carga inducida que da lugar a un campo inducido.

Estos efectos están representados por la susceptibilidad y por la función dieléctrica, los cuales desarrollamos a continuación. En la notación que seguiremos \vec{r} denotará r vector y r el modulo del vector r; análogamente para las otras variables que lo requieran.

I.1.1. EL CAMBIO EN LA FUNCION DENSIDAD Y LA SUSCEPTIBILIDAD

La energía total de un sistema de muchas partículas se puede escribir como una funcional de su densidad $n_o = n_o(\vec{r})$ ^[8]:

$$E[n_o] = T[n_o] + \int d^3\vec{r} n_o(\vec{r}) V_N(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{n_o(\vec{r}) n_o(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[n_o] \quad (I.1)$$

con T como energía cinética y $V_N(\vec{r})$ el potencial de los núcleos

La ecuación de Schrödinger correspondiente es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V_o(\vec{r}) \right] \varphi_j^{(o)}(\vec{r}) = H_o(\vec{r}) \varphi_j^{(o)}(\vec{r}) = \varepsilon_j^{(o)} \varphi_j^{(o)}(\vec{r}) \quad (I.2)$$

El Hamiltoniano H_o considera un potencial efectivo V_o en la aproximación de densidad local (Local Density Aproximation, LDA)^[8], esto es considerando el potencial en un punto r como el potencial debido a las partículas que rodean a la partícula ubicada en \vec{r} y no considerando el potencial que produce esta partícula en las otras. Este potencial viene dado por:

$$V_o(\vec{r}) = V_N(\vec{r}) + \int d^3\vec{r}' \frac{e^2 n_o(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + V_{xc}[n_o] \quad (I.3)$$

donde V_N es el potencial nuclear y $V_{xc}[n_o]$ es el potencial de correlación-intercambio (exchange- correlation)^[8] y $n_o(\vec{r})$ es la función densidad de partículas, dada por:

$$n_o(\vec{r}) = \sum_j^{occ} |\varphi_j^{(o)}(\vec{r})|^2 \quad (I.4)$$

Consideramos que sobre el sistema actúa un potencial externo $\phi^{ext}(\vec{r}, t)$. Entonces el

Hamiltoniano de interacción es:

$$H_1(t) = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}, t) \phi_{ext}(\vec{r}, t) \quad (I.5)$$

donde

$$n(\vec{r}, t) = n_o(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}, t) \quad (I.6)$$

con $\delta n(\vec{r}, t)$ la densidad de partículas inducidas por $\phi_{ext}(\vec{r}, t)$. Definimos la susceptibilidad, $\chi = \chi(\vec{r}, \vec{r}', t-t')$, a través de la siguiente relación entre la densidad inducida $\delta n(\vec{r}, t)$ y el potencial externo:

$$\delta n(\vec{r}, t) = \int d^3\vec{r}' \int dt' \chi(\vec{r}, \vec{r}', t-t') \phi_{ext}(\vec{r}', t') \quad (I.7)$$

I.1.2. LA DENSIDAD INDUCIDA PARA ELECTRONES NO INTERACTUANTES

De la teoría de respuesta lineal tenemos para^[9] χ :

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = -\frac{ie^2}{\hbar} \int_0^\infty e^{i(\omega+i\delta)t} \langle [n(\vec{r}, t), n(\vec{r}', 0)] \rangle dt \quad (I.8)$$

Para partículas independientes se tiene:

$$\langle [n(\vec{r}, t), n(\vec{r}', 0)] \rangle = tr ([n(\vec{r}, t), n(\vec{r}', 0)] \rho_o) \quad (I.9)$$

donde ρ_o es el operador densidad, y se cumple que:

$$\rho_o |m\rangle = f_m |m\rangle = \frac{1}{Z_o} e^{-\beta \epsilon_m} |m\rangle \quad (I.10)$$

donde f_m es un escalar y:

$$Z_o = tr e^{-\beta H_o} \quad (I.11)$$

y $n(\vec{r}, t)$ en la representación de Heisenberg viene dada por:

$$n(\vec{r}, t) = e^{-iH_0 t/\hbar} n(\vec{r}, 0) e^{iH_0 t/\hbar} \quad (\text{I.12})$$

Usando (I.9-12) se obtiene para (I.8):

$$\chi_o(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = e^2 \sum_{ij} (f_i - f_j) \frac{\varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{\hbar\omega + i\delta + \epsilon_i - \epsilon_j} \quad (\text{I.13})$$

Como además:

$$\delta n(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \delta n(\vec{r}, \omega) e^{-i\omega t} \quad (\text{I.14})$$

$$\delta n(\vec{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \delta n(\vec{r}, t) e^{i\omega t}$$

tenemos para electrones:

$$\delta n(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \phi_{ext}(\vec{r}', \omega) d^3\vec{r}' \quad (\text{I.15})$$

I.1.3. LA FUNCIÓN DIELECTRICA Y EL POTENCIAL INDUCIDO

En la expresión anterior se consideró que el cambio en la función densidad de partículas solamente estaba influenciado por $\phi_{ext}(\vec{r}, t)$. Pero al interactuar los electrones entre ellos, se redistribuyen de manera que un electrón nota adicionalmente al potencial externo $\phi_{ext}(\vec{r}, t)$ un potencial inducido debido a esta redistribución, dado por:

$$\phi_{ind}(\vec{r}, t) = e^2 \int d^3\vec{r}' \left(\frac{\delta n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \left. \frac{dV_{xc}[n]}{dn} \right|_{n=n_o(\vec{r})} \delta n(\vec{r}, t) \right) \quad (\text{I.16})$$

Luego el potencial total viene dado por:

$$V(\vec{r}) = V_o(\vec{r}) + \phi_{ind}(\vec{r}, t) + \phi_{ext}(\vec{r}, t) = V_o(\vec{r}) + \phi_{SCF}(\vec{r}, t) \quad (\text{I.17})$$

donde ϕ_{SCF} se llama el potencial autoconsistente (self consistent field).

Si consideramos en primera aproximación, que los electrones responden independientemente al potencial (partículas independientes), entonces podemos usar la expresión de la susceptibilidad hallada en la parte anterior, tenemos:

$$\delta n(\bar{r}, \omega) = \int \chi_o(\bar{r}, \bar{r}', \omega) \phi_{SCF}(\bar{r}', \omega) d^3 \bar{r}' \quad (\text{I.18})$$

Esta es la llamada aproximación del campo autoconsistente.

Podemos escribir $\phi_{ind}(\bar{r}, \omega)$ como:

$$\phi_{ind}(\bar{r}, \omega) = \int_{\Omega} K(\bar{r}, \bar{r}') \delta n(\bar{r}', \omega) d^3 \bar{r}' \quad (\text{I.19})$$

donde:

$$K(\bar{r}, \bar{r}') = \frac{1}{|\bar{r} - \bar{r}'|} + \left. \frac{dV_{xc}[n]}{dn} \right|_{n=n_o(\bar{r})} \delta(\bar{r} - \bar{r}') = K(\bar{r} - \bar{r}') \quad (\text{I.20})$$

Definimos la relación entre $\phi_{ext}(\bar{r}, \omega)$ y $\phi_{SCF}(\bar{r}, \omega)$ por:

$$\phi_{ext}(\bar{r}, \omega) = \int_{\Omega} d^3 \bar{r}' \varepsilon(\bar{r}, \bar{r}', \omega) \phi_{SCF}(\bar{r}', \omega) \quad (\text{I.21})$$

donde $\varepsilon(\bar{r}, \bar{r}', \omega)$ es la "función" dieléctrica. Usando (I.18), (I.19), (I.21) encontramos para

$\Omega \rightarrow \infty$:

$$\varepsilon(\bar{r}, \bar{r}', \omega) = \delta(\bar{r} - \bar{r}') - \int_{\Omega} d^3 \bar{r}'' K(\bar{r}, \bar{r}'') \chi_o(\bar{r}'', \bar{r}', \omega) \quad (\text{I.22})$$

Ya que las medidas experimentales se hacen en este espacio, expresamos ahora algunas de las relaciones encontradas en el espacio inverso \bar{q} , y también porque algunas relaciones toman formas más sencillas. En sistemas con simetría translacional, como las redes cristalinas que consideramos aquí, se tiene:

$$\chi(\bar{r}, \bar{r}', \omega) = \chi(\bar{r} - \bar{r}', \omega) \quad (\text{I.23})$$

de esto:

$$\chi(\bar{q}, \bar{q}', \omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}'} \chi(\bar{q}', \omega) \quad (\text{I.24})$$

y,

$$\chi(\bar{r} - \bar{r}', \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\bar{q}} \chi(\bar{q}, \omega) e^{i\bar{q} \cdot (\bar{r} - \bar{r}')} \quad (\text{I.25})$$

Realizando la transformada Fourier de (I.24), y usando (I.13), tenemos:

$$\chi_o(\bar{q}, \bar{q}', \omega) = \frac{e^2}{\Omega} \sum_{ij} (f_i - f_j) \frac{1}{\hbar\omega + i\delta + \epsilon_i - \epsilon_j} \times \quad (I.26)$$

$$\times \langle i | e^{i\bar{q}\cdot\bar{r}} | j \rangle \langle j | e^{-i\bar{q}'\cdot\bar{r}} | i \rangle$$

con,

$$\langle i | e^{i\bar{q}\cdot\bar{r}} | j \rangle = \int_{\Omega} d^3\bar{r} \varphi_i^*(\bar{r}) e^{-i\bar{q}\cdot\bar{r}} \varphi_j(\bar{r}) \quad (I.27)$$

La transformada Fourier de la función densidad es:

$$\delta n(\bar{q}, \omega) = \sum_{\bar{q}''} \chi_o(\bar{q}, \bar{q}'', \omega) \phi_{SCF}(\bar{q}'', \omega) \quad (I.28)$$

También:

$$\phi_{ind}(\bar{q}, \omega) = \sum_{\bar{q}''} K(\bar{q}, \bar{q}'') \delta n(\bar{q}'', \omega) \quad (I.29)$$

pero debido a la simetría translacional:

$$K(\bar{q}, \bar{q}'') = \delta_{\bar{q}\bar{q}''} K(\bar{q}'') \quad (I.30)$$

Entonces:

$$\phi_{ind}(\bar{q}, \omega) = K(\bar{q}) \delta n(\bar{q}, \omega) \quad (I.31)$$

para $K(\bar{q})$ tenemos:

$$K(\bar{q}) = K(q) = \begin{cases} \left. \frac{4\pi}{q^2} + \frac{dV_{xc}[n]}{dn} \right|_{n_o} & \text{para } q \neq 0 \\ \int_{\Omega} d^3\bar{r} \frac{1}{r} + \left. \frac{dV_{xc}}{dn} \right|_{n_o} & \text{para } q = 0 \end{cases} \quad (I.32)$$

Para $\phi_{ext}(\bar{q}, \omega)$ tenemos:

$$\phi_{ext}(\bar{q}, \omega) = \sum_{\bar{q}''} \epsilon(\bar{q}, \bar{q}'', \omega) \phi_{SCF}(\bar{q}'', \omega) \quad (I.33)$$

y para la función dieléctrica en el espacio q resulta:

$$\varepsilon(\bar{q}, \bar{q}', \omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}'} - \chi_o(\bar{q}, \bar{q}', \omega)K(\bar{q}) \quad (\text{I.34})$$

Utilizando la ecuación (I.26) y aplicando la identidad:

$$\frac{1}{x-x_o+i\delta} = P\left(\frac{1}{x-x_o}\right) - i\pi\delta(x-x_o) \quad (\text{I.35})$$

obtenemos los resultados standard:

$$\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^R(\omega) = \varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^R(\omega) + i\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^A(\omega) \quad (\text{I.36})$$

con:

$$\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^R(\omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}'} - \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{1}{\Omega} \sum_{ij} \frac{(f_i - f_j)}{\hbar\omega + \varepsilon_i - \varepsilon_j} \langle i | n_{\bar{q}} | j \rangle \langle j | n_{-\bar{q}} | i \rangle \quad (\text{I.37})$$

$$\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^A(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{q^2} \frac{1}{\Omega} \sum_{ij} (f_i - f_j) \langle i | n_{\bar{q}} | j \rangle \langle j | n_{-\bar{q}} | i \rangle \quad (\text{I.38})$$

$$\delta(\hbar\omega + \varepsilon_i - \varepsilon_j)$$

Habiendo usado la aproximación $K(q) = \frac{4\pi}{q^2}$ ($q \neq 0$)

Definimos la función dieléctrica macroscópica $\varepsilon_M(\bar{q}, \omega)$ por medio de:

$$\Phi_{ext}(\bar{q}, \omega) = \sum_{\bar{q}'} \varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}(\omega) \Phi_{SCF}(\bar{q}', \omega) \equiv \varepsilon_M(\bar{q}) \langle \Phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) \rangle \quad (\text{I.39})$$

Donde $\langle \Phi_{SCF}(\bar{r}, \omega) \rangle$ es el promedio espacial de $\Phi_{SCF}(\bar{r}, \omega)$, el cual se realiza sobre una región

suficientemente grande para promediar las fluctuaciones microscópicas. Utilizando

(I.15), (I.17) y (I.19) tenemos:

$$\langle \Phi_{SCF}(\bar{r}, \omega) \rangle = \Phi_{ext}(\bar{r}, \omega) + \int_{\Omega} d^3\bar{r}' \int_{\Omega} d^3\bar{r}'' K(\bar{r} - \bar{r}') \langle \chi(\bar{r}, \bar{r}'', \omega) \rangle \Phi_{ext}(\bar{r}'', \omega) \quad (\text{I.40})$$

El promedio de $\chi(\bar{r}, \bar{r}'', \omega)$ sobre las regiones locales da:

$$\langle \chi(\bar{r}, \bar{r}'', \omega) \rangle = \chi(\bar{r} - \bar{r}'', \omega) \quad (\text{I.41})$$

entonces:

$$\langle \phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) \rangle = \phi_{ext}(\bar{q}, \omega) + \chi(\bar{q}, \bar{q}, \omega) K(\bar{q}) \phi_{ext}(\bar{q}, \omega) \quad (I.42)$$

Sustituyendo (I.42) en (I.39) tenemos:

$$\frac{1}{\epsilon_M(\bar{q}, \omega)} = \frac{\langle \phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) \rangle}{\phi_{ext}(\bar{q}, \omega)} = 1 + \chi(\bar{q}, \bar{q}, \omega) K(\bar{q}) \quad (I.43)$$

Por otro lado tenemos:

$$\phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) = \phi_{ext}(\bar{q}, \omega) + K(\bar{q}) \delta n(\bar{q}, \omega) \quad (I.44)$$

Como además:

$$\delta n(\bar{q}, \omega) = \sum_{\bar{q}'} \chi(\bar{q}, \bar{q}', \omega) \phi_{ext}(\bar{q}', \omega) \quad (I.45)$$

tenemos:

$$\phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) = \sum_{\bar{q}'} [\delta_{\bar{q}\bar{q}'} + K(\bar{q}) \chi(\bar{q}, \bar{q}', \omega)] \phi_{ext}(\bar{q}', \omega) \quad (I.46)$$

También de (I.21) tenemos para $\phi_{SCF}(\bar{q}, \omega)$:

$$\begin{aligned} \phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) &= \sum_{\bar{q}'} \epsilon^{-1}(\bar{q}, \bar{q}', \omega) \phi_{ext}(\bar{q}', \omega) = \\ &= \sum_{\bar{q}'} \epsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^{-1}(\omega) \phi_{ext}(\bar{q}', \omega) \end{aligned} \quad (I.47)$$

Comparando (I.46) y (I.47) obtenemos:

$$\epsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^{-1}(\omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}'} + K(\bar{q}) \chi(\bar{q}, \bar{q}', \omega) \quad (I.48)$$

sustituyendo (I.48) en (I.43) tenemos finalmente para la función dieléctrica macroscópica:

$$\frac{1}{\epsilon_M(\bar{q}, \omega)} = \epsilon_{\bar{q}\bar{q}}^{-1}(\omega) \quad (I.49)$$

Esta ecuación relaciona el cálculo de una respuesta lineal de un medio a un potencial externo, con una medida experimental.

I.2. LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCOPICA DEL JELLIUM.

EL JELLIUM PERTURBADO

Una primera aproximación para el cálculo de la función dieléctrica de un sistema metálico, es la de considerarlo como un jellium: en un sólido, la coraza de los átomos, en la mayoría de los casos, ejerce poca influencia en las propiedades del sólido. Un primer paso de simplificación es ignorar la coraza y tratarla como una fuente de cargas positivas, que neutralizan la carga negativa de los electrones externos. Un paso adicional es despreciar el hecho de que la carga esta concentrada en las regiones de coraza, y considerar que esta distribuida uniformemente en el sólido, así obtenemos lo que se llama el modelo del jellium de un sólido. Aplicaremos la teoría desarrollada en la parte I.1 primero al jellium, y luego al jellium perturbado con una estructura periódica de iones. A esta función dieléctrica se le conoce también como función dieléctrica de Lindhard. Luego consideramos que el potencial perturbador es el pseudopotencial (cuyas ideas principales se discuten en el capítulo III), que describe la interacción entre los electrones de valencia y los demás electrones, esto nos permitirá encontrar una expresión para el potencial del sistema en función del pseudopotencial y de la función dieléctrica.

I.2.1. LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCOPICA PARA EL JELLIUM

Para el jellium tenemos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_o(\vec{r}) \right] \phi_k^{(o)}(\vec{r}) = \epsilon_j^{(o)} \phi_k^{(o)}(\vec{r}) \quad (\text{I.50})$$

con el potencial inicial dado por $V_o(\vec{r}) = cte$ cuyas autofunciones son las ondas planas:

$$\phi_{\vec{k}'}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \quad (\text{I.51})$$

y autovalores dados por:

$$\varepsilon_{\vec{k}'} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \quad (\text{I.52})$$

entonces la densidad de partículas es:

$$n_o(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}}^{occ} |\varphi_{\vec{k}}^{(o)}(\vec{r})|^2 = \frac{N}{\Omega} \quad (\text{I.53})$$

donde N es el número total de partículas y Ω es el volumen total

Sea $\phi_{ext}(\vec{r}, t)$ la perturbación, entonces el término de interacción $H_1(t)$ será:

$$H_1(t) = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}, t) \phi_{ext}(\vec{r}, t) \quad (\text{I.54})$$

con,

$$n(\vec{r}, t) = n_o + \delta n(\vec{r}, t) \quad (\text{I.55})$$

La ecuación de Schrödinger toma la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{I.56})$$

con,

$$V(\vec{r}, t) = V_o + \phi_{ind}(\vec{r}, t) + \phi_{ext}(\vec{r}, t) \quad (\text{I.57})$$

donde:

$$\phi_{ind}(\vec{r}, \omega) = \int K(\vec{r} - \vec{r}') \delta n(\vec{r}', \omega) d^3\vec{r}' \quad (\text{I.58})$$

y,

$$\delta n(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \phi_{ext}(\vec{r}', \omega) d^3\vec{r}' = \int \chi_o(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \phi_{SCF}(\vec{r}', \omega) d^3\vec{r}' \quad (\text{I.59})$$

También tenemos:

$$\begin{aligned} \chi_o(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{e^2}{\Omega^2} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{k}} (f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}+\vec{q}}) \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\vec{k} + \vec{q})^2] + \hbar\omega + i\delta} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} \chi_o(\vec{q}, \omega) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \end{aligned} \quad (\text{I.60})$$

entonces:

$$\chi_o(\bar{q}, \omega) = \frac{e^2}{\Omega} \sum_{\bar{k}} (f_{\bar{k}} - f_{\bar{k}+\bar{q}}) \frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\bar{k} + \bar{q})^2] + \hbar\omega + i\delta} \quad (\text{I.61})$$

$$= \chi_o^R(\bar{q}, \omega) + i\chi_o^A(\bar{q}, \omega)$$

donde la sumatoria podemos transformarla a una integral según^[10]:

$$\sum_{\bar{k}} \rightarrow \frac{2\Omega}{(2\pi^3)} \int d^3\bar{k} \quad (\text{I.62})$$

luego tenemos para la parte real y para la parte imaginaria de la función respuesta de densidad^[9]:

$$\chi_o^R(\bar{q}, \omega) = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int d^3\bar{k} f_{\bar{k}} \left[\frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\bar{k} + \bar{q})^2] + \hbar\omega} + \right. \quad (\text{I.63})$$

$$\left. + \frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\bar{k} - \bar{q})^2] - \hbar\omega} \right]$$

$$\chi_o^A(\bar{q}, \omega) = -\frac{2\pi e^2}{(2\pi)^3} \int d^3\bar{k} f_{\bar{k}} \left\{ \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\bar{k} + \bar{q})^2] + \hbar\omega\right) - \right. \quad (\text{I.64})$$

$$\left. - \delta\left(\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\bar{k} - \bar{q})^2] - \hbar\omega\right) \right\}$$

Para integrar sobre la parte angular, ponemos q en la dirección del eje z, tenemos entonces:

$$\chi_o^R(\bar{q}, \omega) = \frac{me^2}{2\pi^2\hbar^2q} \int_0^\infty dk k f(k) \left\{ \ln \left| \frac{2kq - q^2 - \hbar\omega/\hbar^2/2m}{2kq + q^2 + \hbar\omega/\hbar^2/2m} \right| + \right. \quad (\text{I.65})$$

$$\left. + \ln \left| \frac{2kq - q^2 + \hbar\omega/\hbar^2/2m}{2kq + q^2 - \hbar\omega/\hbar^2/2m} \right| \right\}$$

$$\chi_o^A(\bar{q}, \omega) = -\frac{e^2}{2\pi} \int_0^\infty dk k^2 f(k) \int_{-1}^1 dx \left\{ \delta\left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2}{2m} (q^2 + 2qkx)\right) - \right. \quad (\text{I.66})$$

$$\left. - \delta\left(\hbar\omega - \frac{\hbar^2}{2m} (-q^2 + 2qkx)\right) \right\}$$

Para $T = 0$ (estado fundamental) se pueden resolver estas integrales, teniendo en cuenta que:

$$f(k) = \begin{cases} 0 & , k < k_f \\ 1 & , k \geq k_f \end{cases} \quad (\text{I.67})$$

e introduciendo las variables reducidas:

$$\tilde{q} = q/k_f \quad ; \quad \tilde{k} = k/k_f \quad (\text{I.68})$$

obtenemos finalmente:

$$\begin{aligned} \chi_o^R(\tilde{q}, \omega) = & \frac{me^2k_f}{2\pi^2\hbar^2\tilde{q}} \int_0^1 d\tilde{k} \tilde{k} \ln \left| \frac{2\tilde{k}\tilde{q} - \tilde{q}^2 - \hbar\omega/\varepsilon_f}{2\tilde{k}\tilde{q} + \tilde{q}^2 + \hbar\omega/\varepsilon_f} \right| + \\ & + \ln \left| \frac{2\tilde{k}\tilde{q} - \tilde{q}^2 + \hbar\omega/\varepsilon_f}{2\tilde{k}\tilde{q} + \tilde{q}^2 - \hbar\omega/\varepsilon_f} \right| \end{aligned} \quad (\text{I.69})$$

$$\begin{aligned} \chi_o^A(\tilde{q}, \omega) = & -\frac{e^2k_f^2}{2\pi} \int_0^1 d\tilde{k} \tilde{k}^2 \int_{-1}^1 dx \left\{ \delta(\hbar\omega - \varepsilon_F[\tilde{q}^2 + 2\tilde{q}\tilde{k}x]) - \right. \\ & \left. - \delta(\hbar\omega - \varepsilon_F[-\tilde{q}^2 + 2\tilde{q}\tilde{k}x]) \right\} \end{aligned} \quad (\text{I.70})$$

Analizamos las expresiones para la función respuesta de densidad y para la función dieléctrica para el caso estático ($\omega = 0$) y para el caso dinámico ($\omega \neq 0$):

a) CASO ESTÁTICO

Discutimos primero el caso especial $\omega = 0$ denominado caso estático :

$$\chi_o^R(\tilde{q}) = \frac{me^2k_f}{2\pi^2\hbar^2} \left[1 + \frac{4-\tilde{q}^2}{4\tilde{q}} \ln \frac{2+\tilde{q}}{2-\tilde{q}} \right] \quad (\text{I.71})$$

$$\chi_o^A(\tilde{q}) = 0 \quad (\text{I.72})$$

usando la ecuación (I.34) tenemos:

$$\varepsilon(q) = 1 - \chi_o(q) K(q) \quad (\text{I.73})$$

luego

$$\varepsilon(\bar{q}) = \varepsilon(q) = 1 + \frac{1}{2} \frac{q_{TF}^2}{k_F^2 \bar{q}^2} \left[1 + \frac{4 - \bar{q}^2}{4\bar{q}} \ln \left| \frac{2 + \bar{q}}{2 - \bar{q}} \right| \right] \quad (\text{I.74})$$

donde $q_{TF}^2 = 4k_F m e^2 / \pi \hbar^2$.

b) CASO DINAMICO

Para $\omega \neq 0$ tenemos

$$\begin{aligned} \chi_0^R(\bar{q}, \omega) = \chi_0^R(q, \omega) = & -\frac{m e^2 k_F}{2 \pi^2 \hbar^2} \left\{ 1 + \frac{1}{8 \bar{q}^3} \left[4 \bar{q}^2 - \left(\bar{q}^2 + \frac{\hbar \omega}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \right. \\ & \ln \left| \frac{\bar{q}^2 + 2\bar{q} + \hbar \omega / \varepsilon_F}{\bar{q} - 2\bar{q} + \hbar \omega / \varepsilon_F} \right| + \frac{1}{8 \bar{q}^3} \left[4 \bar{q}^2 - \left(\bar{q}^2 - \frac{\hbar \omega}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \\ & \left. \ln \left| \frac{\bar{q}^2 + 2\bar{q} - \hbar \omega / \varepsilon_F}{\bar{q}^2 - 2\bar{q} - \hbar \omega / \varepsilon_F} \right| \right\} \end{aligned} \quad (\text{I.75})$$

Para la parte imaginaria de la función dieléctrica tenemos:

Para $\bar{q} < 2$:

$$\varepsilon_0^A(\bar{q}, \omega) = \begin{cases} \frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_F^2 \bar{q}^3} & 2\bar{q} - \bar{q}^2 > \frac{\hbar \omega}{\varepsilon_F} > 0 \\ \frac{e^2 m}{\hbar^2 k_F^2 \bar{q}^3} \left[1 - \frac{1}{4 \bar{q}^2} \left(\frac{\hbar \omega}{\varepsilon_F} - \bar{q}^2 \right)^2 \right] & \bar{q}^2 + 2\bar{q} > \frac{\hbar \omega}{\varepsilon_F} > 2\bar{q} - \bar{q}^2 \\ 0 & \frac{\hbar \omega}{\varepsilon_F} > \bar{q}^2 + 2\bar{q} \end{cases} \quad (\text{I.76})$$

Para $\bar{q} > 2$:

$$\varepsilon_o^A(\bar{q}, \omega) = \begin{cases} \frac{e^2 m}{\hbar^2 k_F^2 \bar{q}^3} \left[1 - \frac{1}{4\bar{q}^2} \left(\frac{\hbar\omega}{\varepsilon_F} - \bar{q}^2 \right)^2 \right] & \bar{q}^2 + 2\bar{q} > \frac{\hbar\omega}{\varepsilon_F} > 2\bar{q} - \bar{q}^2 \\ 0 & \text{resto} \end{cases} \quad (\text{I.77})$$

I.2.2 EL PSEUDOPOTENCIAL COMO POTENCIAL PERTURBADOR DEL JELLIUM

Encontramos una expresión para el potencial del sistema en función del pseudopotencial puro, que está apantallado por los electrones del jellium, y de la función dieléctrica. Aquí consideramos que el potencial perturbador del jellium proviene del ión, y aproximamos este potencial por un pseudopotencial.

Para el jellium, sabemos que:

$$\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}(\omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}'} \varepsilon(q, \omega) \quad (\text{I.78})$$

de aquí por tratarse del jellium no perturbado, tenemos:

$$\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^{-1}(\omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}'} \varepsilon^{-1}(q, \omega) = \frac{\delta_{\bar{q}\bar{q}'}}{\varepsilon(q, \omega)} \quad (\text{I.79})$$

De (I.79) tenemos que (1.47) para el caso dinámico es:

$$\phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) = \frac{\phi_{ext}(\bar{q}, \omega)}{\epsilon(q, \omega)} \quad (\text{I.80})$$

y para el caso estático:

$$\phi_{SCF}(\bar{q}) = \frac{\phi_{ext}(\bar{q})}{\epsilon(q)} \quad (\text{I.81})$$

donde $\phi_{ext}(\bar{q})$ es el potencial perturbador del jellium, en este caso es el pseudopotencial, el cual tratamos en el capítulo III.

Sabemos de (I.57):

$$V(\bar{r}) = V_o + \phi_{SCF}(\bar{r}) \quad (\text{I.82})$$

o en el espacio recíproco:

$$V(\bar{q}) = 2\pi V_o \Omega \delta_{\bar{q}0} + \phi_{SCF}(\bar{q}) \quad (\text{I.83})$$

Luego para $\bar{q} \neq 0$:

$$V(\bar{q}) = \frac{V_{ps}(\bar{q})}{\epsilon(\bar{q})} \quad (\text{I.84})$$

con $V_{ps}(\bar{q})$ como pseudopotencial. Así el potencial $V(\bar{r})$ se puede escribir como:

$$V(\bar{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\bar{q}} \frac{V_{ps}(\bar{q})}{\epsilon(\bar{q})} e^{i\bar{q} \cdot \bar{r}} + V_o \quad (\text{I.85})$$

y en el espacio recíproco $V(\bar{q})$ vendría dado por:

$$V(\bar{q}) = V_o + \phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) \quad (\text{I.86})$$

donde el campo autoconsistente es:

$$\phi_{SCF}(\bar{q}, \omega) = \sum_{\bar{q}'} \varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}^{-1}(\omega) \phi_{ext}(\bar{q}', \omega) \quad (\text{I.87})$$

con la función dieléctrica dada por

$$\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}(\omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}'} - \chi_o(\bar{q}, \bar{q}', \omega) K(\bar{q}) \quad (\text{I.88})$$

En la siguiente parte discutimos la función de respuesta de densidad en la aproximación de longitud de onda larga.

I.3 RESPUESTA DE UN MEDIO PARA UNA LONGITUD DE ONDA LARGA

En esta parte calculamos la función de respuesta de densidad así como la función dieléctrica macroscópica, con la que calculamos la función pérdida de energía, en el límite $\bar{q} \rightarrow 0$, o lo que es lo mismo, ya que \bar{q} va con el inverso de la longitud de onda, en el límite de longitud de onda larga. Este límite es muy importante pues permite además calcular las propiedades ópticas de metales o semiconductores a partir de la función dieléctrica microscópica. Esta aproximación nos permite simplificar los cálculos al evaluar los términos de la matriz dieléctrica $\epsilon_{\bar{q},\bar{q}}(\omega)$.

I.3.1 FORMULACION DEL CALCULO DE LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCOPICA, ϵ_M

Para calcular ϵ_M usamos (I.49):

$$\epsilon_M = \frac{1}{\epsilon_{\bar{q},\bar{q}}^{-1}(\omega)} \quad (\text{I.89})$$

Del álgebra lineal tenemos^[10]:

$$\frac{1}{\epsilon_{\bar{q},\bar{q}}^{-1}} = \epsilon_{\bar{q},\bar{q}}(\omega) - \sum_{\substack{\bar{q}',\bar{q}'' \\ (\bar{q}' + \bar{q}'' + \bar{q})}} \epsilon_{\bar{q},\bar{q}'}(\omega) M_{\bar{q}',\bar{q}''}^{-1} \epsilon_{\bar{q}'',\bar{q}}(\omega) \quad (\text{I.90})$$

El primer término del segundo miembro es la parte local de la función dieléctrica macroscópica, mientras que el segundo término contiene la parte no local.

$M_{\bar{q}',\bar{q}''}^{-1}$ es el elemento de matriz \bar{q}',\bar{q}'' de la inversa de M , la matriz menor, también llamada cofactor, de la matriz dieléctrica ϵ (sin la fila y columna con los elementos $\epsilon_{\bar{q},\bar{q}'}$, $\epsilon_{\bar{q}'',\bar{q}}$).

Luego para calcular $\varepsilon_{\bar{q},\bar{q}}^{-1}(\omega)$ necesitamos $\varepsilon_{\bar{q},\bar{q}}(\omega)$, $\varepsilon_{\bar{q}'\bar{q}'}(\omega)$ y $\varepsilon_{\bar{q}'\bar{q}''}(\omega)$ para $q \rightarrow 0$, y

$M_{\bar{q}'\bar{q}''}^{-1}$ para todo \bar{q}' y \bar{q}'' .

I.3.2 CALCULO DE LA FUNCION DIELECTRICA LOCAL Y NO LOCAL PARA PEQUEÑOS q

Primero calculamos $\varepsilon_{\bar{q},\bar{q}}(\omega)$ para $\bar{q} = \bar{q}' \rightarrow 0$, según (I.34) tenemos:

$$\varepsilon_{\bar{q},\bar{q}}(\omega) = 1 - \chi_o(\bar{q},\bar{q},\omega)K(q) \quad (\text{I.91})$$

Para pequeños q tenemos:

$$\chi_o(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\bar{r} \int_{\Omega} d^3\bar{r}' (\bar{q},\bar{r})(\bar{q},\bar{r}') \chi_o(\bar{r},\bar{r}',\omega) \quad (\text{I.92})$$

Observamos así que es necesario obtener una expresión para $\chi_o(\bar{r},\bar{r}',\omega)$.

En la parte I.1 encontramos:

$$\chi_o(\bar{r},\bar{r}',\omega) = e^2 \sum_{ij} (f_i - f_j) \frac{\varphi_i^*(\bar{r}) \varphi_j(\bar{r}) \varphi_j^*(\bar{r}') \varphi_i(\bar{r}')}{\hbar\omega + i\delta + \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (\text{I.93})$$

Escribimos χ_o usando la función de Green, la cual se define por^[9]:

$$G(\bar{r},\bar{r}',\varepsilon + i\delta) = \sum_j \frac{\varphi_j(\bar{r}) \varphi_j^*(\bar{r}')}{\varepsilon + i\delta - \varepsilon_j} \quad (\text{I.94})$$

Así:

$$\begin{aligned} \chi_o(\bar{r},\bar{r}',\omega) = e^2 \sum_i \{ & f_i \varphi_i^*(\bar{r}) \varphi_i(\bar{r}') G(\bar{r},\bar{r}',\varepsilon_i + \hbar\omega + i\delta) + \\ & + f_i \varphi_i(\bar{r}) \varphi_i^*(\bar{r}') G(\bar{r},\bar{r}',\varepsilon_i - \hbar\omega - i\delta) \} \end{aligned} \quad (\text{I.95})$$

A $T=0$, todos los niveles de energía están ocupados, hasta la energía de Fermi, tenemos entonces para f_i :

$$f_i = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) = \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_i) \quad (\text{I.96})$$

$n(\vec{r}, \varepsilon)$ es la densidad de estados y esta definido por:

$$n(\varepsilon, \vec{r}) = \sum_j \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}) \delta(\varepsilon - \varepsilon_j) \quad (\text{I.97})$$

De otro lado la función de Green viene dada por:

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon + i\delta) = \sum_j \frac{\varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}')}{\varepsilon - \varepsilon_j} - i\pi \sum_j \varphi_j(\vec{r}) \varphi_j^*(\vec{r}') \delta(\varepsilon - \varepsilon_j) \quad (\text{I.98})$$

cuyo último termino es n dado por (I.97)

Además:

$$-\frac{1}{\pi} \text{Im} G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon + i\delta) = \frac{i}{2\pi} [G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon + i\delta) - G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon - i\delta)] \quad (\text{I.99})$$

Con las relaciones (I.96)-(I.99) tenemos para $\chi_o(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$:

$$\begin{aligned} \chi_o(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= e^2 \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} d\varepsilon \\ &\{ G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon + \hbar\omega + i\delta) [G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon + i\delta) - G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon - i\delta)] \\ &+ G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon - \hbar\omega - i\delta) [G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon + i\delta) - G(\vec{r}, \vec{r}', \varepsilon - i\delta)] \} \end{aligned} \quad (\text{I.100})$$

Con esta relación y como se describe en el apéndice A, tenemos de (I.100) que $\chi_o(\vec{q} \rightarrow 0, \omega)$

podemos escribirla en función de V_o :

$$\begin{aligned} \chi(\vec{q} \rightarrow 0, \omega) &= \frac{q^2 n_e e^2}{m\omega^2} - i\pi \frac{q^2 n_e e^2}{m_{opt}} \frac{\delta(\omega)}{\omega} - \frac{1}{\omega^4 m^2} \frac{1}{\Omega^2} \\ &\sum_{\vec{q}', \vec{q}''} (\vec{q} \cdot \vec{q}') (\vec{q} \cdot \vec{q}'') V_{o\vec{q}'} V_{o\vec{q}''}^* [\chi_o(\vec{q}', \vec{q}'') - \chi_o(\vec{q}', \vec{q}'', 0)] \end{aligned} \quad (\text{I.101})$$

usando (I.34) y $K(q) = \frac{4\pi}{q^2}$ tenemos:

$$\varepsilon(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) = \varepsilon_{\bar{q}\bar{q}}(\omega) = 1 - \frac{4\pi n_e e^2}{m\omega^2} + i \frac{4\pi^2 n_e e^2}{m_{opt}} \frac{\delta(\omega)}{\omega} + \frac{1}{\omega^4 m^2} \frac{1}{\Omega^2} \quad (\text{I.102})$$

$$\sum_{\bar{q}', \bar{q}''} \frac{(\bar{q} \cdot \bar{q}')(\bar{q} \cdot \bar{q}'')}{q^2 q'^2} q'^4 [\varepsilon_{\bar{q}'\bar{q}''}(\omega) - \varepsilon_{\bar{q}'\bar{q}''}(0)] V_{o\bar{q}'} V_{o\bar{q}''}$$

I.3.3 LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCOPICA EN EL LIMITE DE LONGITUD DE ONDA LARGA

Calculamos ahora la función dieléctrica macroscópica en el límite de longitud de onda larga. El último término en (I.102) es de segundo orden en el potencial $V_{o\bar{q}}$. Si despreciamos términos mayores, podemos aproximar $\chi_o(\bar{q}, \bar{q}', \omega)$ y $\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}}(\omega)$ por las correspondientes del jellium (aproximación del electrón casi libre, NFE approximation).

$$\chi_o^{jel}(\bar{q}, \bar{q}', \omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}'} \chi_L(\bar{q}, \omega) \quad (\text{I.103})$$

$$\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}}^{jel}(\omega) = \delta_{\bar{q}\bar{q}} \varepsilon_L(\bar{q}, \omega) \quad (\text{I.104})$$

donde L indica Lindhard, tenemos entonces para $\varepsilon(\bar{q} \rightarrow 0, \omega)$:

$$\varepsilon(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) = 1 - \frac{4\pi n_e e^2}{m\omega^2} + i \frac{4\pi^2 n_e e^2}{m_{opt}} \frac{\delta(\omega)}{\omega} + \frac{4\pi}{\omega^4 m^2 \Omega^2} \quad (\text{I.105})$$

$$\sum_{\bar{q}'} \frac{(\bar{q} \cdot \bar{q}')^2}{q^2 q'^2} \frac{q'^4}{4\pi} |V_{o\bar{q}'}|^2 [\varepsilon_L(\bar{q}', \omega) - \varepsilon_L(\bar{q}', 0)]$$

De (I.49) y (I.90) tenemos para la función dieléctrica macroscópica, $\varepsilon_M(\bar{q} \rightarrow 0, \omega)$:

$$\varepsilon_M(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}}^{-1}(\omega)} \Big|_{q \rightarrow 0} = \varepsilon(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) - \sum_{\bar{q}', \bar{q}''} \varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}(\omega) M_{\bar{q}'\bar{q}''}^{-1}(\omega) \varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}}(\omega) \quad (\text{I.106})$$

Para evaluar esta expresión necesitamos $\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}(\omega)$ y $\varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}}(\omega)$. Estos se calculan en el apéndice

B y vienen dados por:

$$\varepsilon_{\bar{q}\bar{q}'}(\omega) = -\frac{1}{m\omega^2\Omega} \sum_{\bar{q}_3} (\bar{q} \cdot \bar{q}_3) \frac{q_3^2}{q^2} V_{o\bar{q}_3}^* [\varepsilon_{\bar{q}_3\bar{q}'}(\omega) - \varepsilon_{\bar{q}_3\bar{q}'}(0)] \quad (\text{I.107})$$

$$\varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}}(\omega) = -\frac{1}{m\omega^2\Omega} \sum_{\bar{q}_4} (\bar{q} \cdot \bar{q}_4) V_{o\bar{q}_4} [\varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}_4}(\omega) - \varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}_4}(0)] \quad (\text{I.108})$$

con lo cual (I.106) toma la forma (donde n_e es la densidad de electrones):

$$\begin{aligned} \varepsilon_M(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) = & 1 - \frac{4\pi n_e e^2}{m\omega^2} + i \frac{4\pi^2 n_e e^2}{m_{opt}} \frac{\delta(\omega)}{\omega} + \\ & + \frac{1}{\omega^4 m^2 \Omega^2} \sum_{\bar{q}'} \frac{(\bar{q} \cdot \bar{q}')^2}{q'^2} q'^2 |V_{o\bar{q}'}|^2 [\varepsilon_L(\bar{q}', \omega) - \varepsilon_L(\bar{q}', 0)] - \\ & - \sum_{\substack{\bar{q}', \bar{q}'' \\ \bar{q}_3, \bar{q}_4}} (\bar{q} \cdot \bar{q}_3) \frac{q_3^2}{q^2} V_{o\bar{q}_3}^* [\varepsilon_{\bar{q}_3\bar{q}'}(\omega) - \varepsilon_{\bar{q}_3\bar{q}'}(0)] M_{\bar{q}'\bar{q}''}^{-1}(\omega) \\ & (\bar{q} \cdot \bar{q}_4) V_{o\bar{q}_4} [\varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}_4}(\omega) - \varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}_4}(0)] \end{aligned} \quad (\text{I.109})$$

con:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{m} \quad (\text{I.110})$$

la frecuencia de plasma del gas de electrones, y

$$M_{\bar{q}'\bar{q}''}^{-1}(\omega) = \delta_{\bar{q}'\bar{q}''} \varepsilon_L^{-1}(\bar{q}', \omega) \quad (\text{I.111})$$

$$\varepsilon_{\bar{q}_3\bar{q}'}(\omega) = \delta_{\bar{q}_3\bar{q}'} \varepsilon_L(\bar{q}', \omega) \quad (\text{I.112})$$

$$\varepsilon_{\bar{q}''\bar{q}_4}(\omega) = \delta_{\bar{q}''\bar{q}_4} \varepsilon_L(\bar{q}'', \omega) \quad (\text{I.113})$$

Tenemos:

$$\begin{aligned} \varepsilon_M(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) = & 1 - \frac{\omega_p^{(0)2}}{\omega^2} + i\pi \frac{m}{m_{opt}} \frac{\omega_p^{(0)2}}{\omega} \delta(\omega) + \frac{1}{\omega^4 m^2 \Omega^2} \\ & \sum_{\bar{q}'} \frac{(\bar{q} \cdot \bar{q}')^2}{q^2 q'^2} q'^4 |V_{o\bar{q}'}|^2 [\varepsilon_L(\bar{q}', 0)]^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_L(\bar{q}', 0)} - \frac{1}{\varepsilon_L(\bar{q}', \omega)} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.114})$$

Esta expresión nos permite calcular la función pérdida de energía y las propiedades ópticas de un metal. En la siguiente parte se calcula esta expresión para un sistema periódico.

I.4. CALCULO DE LA FUNCION DIELECTRICA PARA PEQUEÑOS \vec{q} , EN SISTEMAS PERIODICOS, USANDO PSEUDOPOTENCIALES

En I.3 se encontró una expresión para $\epsilon_M(\vec{q} \rightarrow 0, \omega)$ en términos de un potencial, este potencial se puede expresar, como se vio en I.2, en términos de un pseudopotencial y de la función dieléctrica estática, a fin de hacer esta expresión más fácil de calcular. En esta parte reformulamos la ecuación (I.114) en términos de un pseudopotencial y encontramos las relaciones generales para un sistema periódico. En el capítulo IV aplicamos esta relación al caso de Indio y Cadmio. Es necesario recordar que la ecuación (I.114) solo considera a los electrones no localizados, es decir los electrones de valencia. En el capítulo II se discute como la influencia de los electrones de coraza modifica la función dieléctrica macroscópica.

I.4.1 LA FUNCION DIELECTRICA MACROSCÓPICA PARA PEQUEÑOS q Y EL PSEUDOPOTENCIAL

La Ecuación (I.114) nos da la función dieléctrica macroscópica para pequeños q en función de un potencial del sistema. Si consideramos que en el sistema que se esta analizando el potencial iónico actúa como potencial perturbador de los electrones de valencia de los átomos en un sólido, podemos expresar el potencial iónico en función de un pseudopotencial y de la función dieléctrica para el jellium o de Lindhard.

Como se vio en § I.2 , y de acuerdo a (I.85):

$$V_{\vec{q}} = \frac{V_{ps}(\vec{q})}{\epsilon_L(\vec{q}, 0)} \quad (I.115)$$

$V_{ps}(\vec{q})$ y $V_{ps}(\vec{r})$ están relacionados por la transformada de Fourier:

$$V_{ps}(\vec{q}) = \int_{\Omega} d^3\vec{r} V_{ps}(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (I.116)$$

$$V_{ps}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}} V_{ps}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (\text{I.117})$$

$V_{ps}(\vec{r})$ es el potencial total que nota un electrón en el cristal y se puede descomponer en los potenciales de cada átomo situado en la posición \vec{R} :

$$V_{ps}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} v_{ps}(\vec{r}-\vec{R}) \quad (\text{I.118})$$

Reemplazando en (I.116):

$$V_{ps}(\vec{q}) = N S(\vec{q}) v_{ps}(q) \quad (\text{I.119})$$

donde $S(\vec{q})$ es el factor de estructura^[10] y viene dado por:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}} \quad (\text{I.120})$$

N es el número total de átomos en el sistema. Luego $\frac{N}{\Omega}$ es el número total de átomos por

unidad de volumen, y $n_e = \frac{zN}{\Omega}$ es el número de electrones por unidad de volumen.

Con (I.115) y (I.119) tenemos para $\epsilon_M(\vec{q} \rightarrow 0, \omega)$:

$$\epsilon_M(\vec{q} \rightarrow 0, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^{(0)2}}{\omega^2} + i\Delta(\omega) + \frac{1}{\omega^4} \frac{n^2}{m^2} \sum_{\vec{q}'} \frac{(\vec{q}\cdot\vec{q}')^2}{q^2 q'^2} q'^4 |S(\vec{q}')|^2 v^2(q') \left[\frac{1}{\epsilon_L(\vec{q}', 0)} - \frac{1}{\epsilon_L(\vec{q}', \omega)} \right] \quad (\text{I.121})$$

donde:

$$\Delta(\omega) = \pi \frac{m}{m_{opt}} \frac{\omega_p^{(0)2}}{\omega} \delta(\omega) \quad (\text{I.122})$$

Es conveniente escribir el pseudopotencial en la forma:

$$v_{ps}(q) = -\frac{4\pi z e^2}{q^2} a(q) \quad (\text{I.123})$$

donde $a(q)$ se llama el pseudopotencial normalizado.

Con lo que (I.121) toma la forma:

$$\begin{aligned} \varepsilon_M(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) = & 1 - \frac{\omega_p^{(0)2}}{\omega^2} + i\Delta(\omega) + \frac{\omega_p^{(0)4}}{\omega^4} \\ & \sum_{\bar{q}'} \frac{(\bar{q} \cdot \bar{q}')^2}{q^2 q'^2} |S(\bar{q}')|^2 a^2(q') \left[\frac{1}{\varepsilon_L(\bar{q}', 0)} - \frac{1}{\varepsilon_L(\bar{q}', \omega)} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.124})$$

I.4.2 APLICACIÓN A UN SISTEMA PERIÓDICO

Para un sistema periódico tenemos: $\bar{R} = \bar{R}_l + \bar{r}_v$, donde $v = 1, \dots, m$ y $l = 1, \dots, N_c$;

v es el número de átomos por celda y N_c es el número de celdas. En este caso el factor de estructura es:

$$S(\bar{q}) = \frac{1}{N_c} \sum_{l=1}^{N_c} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{R}_l} \frac{1}{m} \sum_{v=1}^m e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_v} \quad (\text{I.125})$$

que podemos expresar así:

$$S(\bar{q}) = S_c(\bar{q}) \sigma(\bar{q}) \quad (\text{I.126})$$

Es decir, como una contribución de las celdas, S_c , y otra de los átomos por celda, σ :

donde :

$$S_c(\bar{q}) = \frac{1}{N_c} \sum_{l=1}^{N_c} e^{-i\bar{q} \cdot \bar{R}_l} ; \quad \sigma(\bar{q}) = \frac{1}{m} \sum_{v=1}^m e^{-i\bar{q} \cdot \bar{r}_v} \quad (\text{I.125})$$

Se verifica que la contribución de las celdas es diferente de cero solamente si \bar{q} es un vector de la red recíproca, es decir:

$$S_c(\bar{q}) = \delta_{\bar{q}\bar{G}} \quad \bar{G} = \frac{2\pi}{a}(h, k, l) \quad ; \quad h, k, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{I.128})$$

Entonces:

$$\varepsilon_M(\bar{q} \rightarrow 0, \omega) = 1 - \frac{\omega^{(0)2}}{\omega^2} + i\Delta(\omega) + \frac{\omega^{(0)4}}{\omega^4} \quad (\text{I.129})$$

$$\sum_{\bar{G}} \frac{(\bar{q} \cdot \bar{G})^2}{q^2 G^2} |\sigma(\bar{G})|^2 a^2(G) \left[\frac{1}{\varepsilon_L(G, 0)} - \frac{1}{\varepsilon_L(G, \omega)} \right]$$

con:

$$\sigma(\bar{G}) = \frac{1}{m} \sum_{v=1}^{m_v} e^{-i\bar{G} \cdot \bar{r}_v} \quad (\text{I.130})$$

obtenido de (I.127) a partir de (I.128)

Para materiales policristalinos, al promediar \bar{q} sobre todo el ángulo sólido se tiene:

$$\left\langle \frac{(\bar{q} \cdot \bar{G})^2}{q^2 G^2} \right\rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} \quad (\text{I.131})$$

CAPITULO II

LA INFLUENCIA DE LOS ELECTRONES DE CORAZA

Las propiedades dieléctricas de los metales están influenciadas por la polarización de los electrones de coraza como queda evidenciado tanto experimentalmente ^{[1], [2], [3]}, como teóricamente^{[10], [12], [13]}.

Si consideramos que los electrones de coraza en un átomo de un sólido, interactúan con los electrones de valencia del mismo, debemos considerar que existe un cambio en la densidad de carga inducida debido a los electrones de coraza. En este capítulo, se calcula la función respuesta de densidad para los electrones de coraza^[14], y la corrección que debemos hacer a la función dieléctrica, debido a esta polarización. La aproximación que hacemos es asumir una interacción débil entre los electrones de coraza y los electrones de valencia.

II.1 LA SUSCEPTIBILIDAD DE LOS ELECTRONES DE CORAZA

En una forma resumida, de acuerdo al capítulo I, de las ecuaciones (I.21) y (I.18), tenemos que la función dieléctrica, y susceptibilidad o función respuesta de densidad, vienen dadas por:

$$\phi^{ext} = \epsilon \phi^{SCF} \quad (II.1)$$

$$\delta n \equiv \chi^{(o)} \phi^{SCF} \quad (II.2)$$

En este capítulo usamos el superíndice "(o)" (a diferencia del capítulo anterior donde se uso como subíndice) para referirnos a la susceptibilidad inicial, por facilidad en la notación.

La función respuesta de densidad se debe no solamente a los electrones de valencia, sino que existe una corrección debida a los electrones de coraza, esto lo expresamos como:

$$\chi^{(o)} = \chi_v^{(o)} + \chi_c^{(o)} \quad (\text{II.3})$$

tenemos entonces un cambio en la densidad de carga que podemos dividir en dos partes, una debida a los electrones de valencia y otra debida a los electrones de coraza.

$$\delta n = \chi_c^{(o)} \phi^{SCF} + \chi_v^{(o)} \phi^{SCF} \equiv \delta n_c + \delta n_v \quad (\text{II.4})$$

Usando (I.57), (I.58) y (II.1) tenemos:

$$(1 - K \chi_c^{(o)} - K \chi_v^{(o)}) \phi^{SCF} = \phi^{ext} = \varepsilon \phi^{SCF} \quad (\text{II.5})$$

de donde:

$$\varepsilon = 1 - K \chi_c^{(o)} - K \chi_v^{(o)} \quad (\text{II.6})$$

Definimos una función dieléctrica debida a los electrones de valencia, y otra debida a los electrones de coraza de tal manera que:

$$\varepsilon_v \equiv 1 - K \chi_v^{(o)} \quad ; \quad \varepsilon_c \equiv 1 - K \chi_c^{(o)} \quad (\text{II.7})$$

de donde:

$$\varepsilon = \varepsilon_v - K \chi_c^{(o)} \quad (\text{II.8})$$

de aquí tenemos:

$$\varepsilon^{-1} = (1 - \varepsilon_v^{-1} K \chi_c^{(o)})^{-1} \varepsilon_v^{-1} \quad (\text{II.9})$$

Esta ecuación nos da la función dieléctrica debido a un cambio en la densidad de carga producida por los electrones de coraza.

Para encontrar ε_M , debemos calcular ε^{-1} . Introducimos el hecho que los estados de coraza influyen ligeramente en los electrones de valencia, de (II.9) esto es:

$$\varepsilon_v^{-1} K \chi_c^{(0)} \ll 1 \quad (\text{II.10})$$

Así que la inversa de la función dieléctrica, satisface:

$$\varepsilon^{-1} \approx \varepsilon_v^{-1} + \varepsilon_v^{-1} K \chi_c^{(0)} \varepsilon_v^{-1} \quad (\text{II.11})$$

En el segundo término notamos la influencia de la función de respuesta de coraza. Esta es la expresión que usamos para nuestros cálculos de la función dieléctrica.

Procedemos a calcular cada uno de estos términos explícitamente. Representaremos esta ecuación en el espacio recíproco:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\bar{k}, \bar{G}'}^{-1}(\bar{k}, \omega) &= \langle \bar{k} + \bar{G} | \varepsilon^{-1}(\omega) | \bar{k} + \bar{G}' \rangle = \\ &\varepsilon_{\bar{k}, \bar{G}'}^{-1}(\bar{k}, \omega) + \sum_{\bar{G}_1, \bar{G}_2, \bar{G}_3} \langle \bar{k} + \bar{G} | \varepsilon_v^{-1}(\omega) | \bar{k} + \bar{G}_1 \rangle \langle \bar{k} + \bar{G}_1 | K | \bar{k} + \bar{G}_2 \rangle \\ &\langle \bar{k} + \bar{G}_2 | \chi_c^{(0)}(\omega) | \bar{k} + \bar{G}_3 \rangle \langle \bar{k} + \bar{G}_3 | \varepsilon_v^{-1}(\omega) | \bar{k} + \bar{G}' \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

donde:

$$\langle \bar{k} + \bar{G}_1 | K | \bar{k} + \bar{G}_2 \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 \bar{r}_1 \int_{\Omega} d^3 \bar{r}_2 e^{-i(\bar{k} + \bar{G}_1) \cdot \bar{r}_1} K(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) e^{i(\bar{k} + \bar{G}_2) \cdot \bar{r}_2} \quad (\text{II.13})$$

y haciendo $\bar{r} = \bar{r}_1 - \bar{r}_2$, podemos escribir:

$$\langle \bar{k} + \bar{G}_1 | K | \bar{k} + \bar{G}_2 \rangle = \delta_{\bar{G}_1, \bar{G}_2} K(\bar{k} + \bar{G}_2) = \delta_{\bar{G}_1, \bar{G}_2} \left[\frac{4\pi}{|\bar{k} + \bar{G}_2|^2} - \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \Big|_{n=n_0} \right] \quad (\text{II.14})$$

Para el término en $\chi_c^{(0)}$ de (II.12) tenemos:

$$\begin{aligned}\chi_{c\bar{G}_2\bar{G}_3}^{(o)}(\bar{k}, \omega) &= \langle \bar{k} + \bar{G}_2 | \chi_c^{(o)}(\omega) | \bar{k} + \bar{G}_3 \rangle = \\ &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\bar{r}_1 \int_{\Omega} d^3\bar{r}_2 e^{-i(\bar{k} + \bar{G}_2) \cdot \bar{r}_1} \chi_c^{(o)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \omega) e^{i(\bar{k} + \bar{G}_3) \cdot \bar{r}_2}\end{aligned}\quad (\text{II.15})$$

Si consideramos que los estados de coraza están fuertemente localizados, entonces las bandas de estados de coraza, pueden expresarse como una combinación lineal de orbitales atómicos^[10] (enlaces fuertes o tight-binding), es decir que describimos la susceptibilidad de coraza del sólido, como la suma de susceptibilidades atómicas, de aquí:

$$\chi_c^{(o)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \omega) = \sum_{\bar{R}} \chi_a^{(o)}(\bar{r}_1 - \bar{R}, \bar{r}_2 - \bar{R}, \omega) \quad (\text{II.16})$$

donde $\chi_a^{(o)}(\bar{r} - \bar{R}, \bar{r}' - \bar{R}, \omega)$ es la función de respuesta de un átomo localizado en la posición \bar{R} y la suma es sobre todos los átomos del sistema. El cálculo de esta función de respuesta se hace en la sección II.2.

Reemplazando (II.16) en (II.15), con $\bar{r}' = \bar{r}_1 - \bar{R}$; $\bar{r}'' = \bar{r}_2 - \bar{R}$, tenemos:

$$\begin{aligned}\chi_{c\bar{G}_2\bar{G}_3}^{(o)}(\bar{k}, \omega) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\bar{R}} \int_{\Omega} d^3\bar{r}' \int_{\Omega} d^3\bar{r}'' e^{-i(\bar{k} + \bar{G}_2) \cdot (\bar{r}' + \bar{R})} \\ &\quad \chi_a^{(o)}(\bar{r}', \bar{r}'', \omega) e^{i(\bar{k} + \bar{G}_3) \cdot (\bar{r}'' + \bar{R})}\end{aligned}\quad (\text{II.17})$$

Si $\bar{G}_2 = \bar{G}_3 = \bar{G}$:

$$\chi_{c\bar{G}\bar{G}}^{(o)}(\bar{k}, \omega) = \frac{N}{\Omega} \chi_{a\bar{G}\bar{G}}^{(o)}(\bar{k}, \omega) \quad (\text{II.18})$$

y si hacemos $n_i = \frac{N}{\Omega}$, tenemos:

$$\varepsilon_{\bar{G}, \bar{G}'}^{-1}(\bar{k}, \omega) = \varepsilon_{v\bar{G}, \bar{G}'}^{-1}(\bar{k}, \omega) + \sum_{\bar{G}_1, \bar{G}_2} \varepsilon_{v\bar{G}, \bar{G}_1}^{-1}(\bar{k}, \omega) \frac{4\pi n_i}{|\bar{k} + \bar{G}_1|^2} \chi_{a\bar{G}_1 \bar{G}_2}^{(o)}(\bar{k}, \omega) \varepsilon_{v\bar{G}_2, \bar{G}'}^{-1}(\bar{k}, \omega) \quad (\text{II.19})$$

Para electrones casi libres, esto es considerando solo los electrones de valencia:

$$\varepsilon_{\nu_{\bar{G}\bar{G}'}}^{-1}(\bar{k}, \omega) = \frac{\delta_{\bar{G}\bar{G}'}}{\varepsilon_{\nu_{\bar{G}\bar{G}'}}(\bar{k}, \omega)} \quad (\text{II.20})$$

Reemplazando esta última ecuación en (II.19) tenemos,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\bar{G},\bar{G}'}^{-1}(\bar{k}, \omega) &= \frac{\delta_{\bar{G}\bar{G}'}}{\varepsilon_{\nu_{\bar{G},\bar{G}'}}(\bar{k}, \omega)} + \\ &+ \sum_{\bar{G}_1, \bar{G}_2} \frac{\delta_{\bar{G}\bar{G}_1}}{\varepsilon_{\nu_{\bar{G}\bar{G}_1}}(\bar{k}, \omega)} \frac{4\pi n_i}{|\bar{k} + \bar{G}_1|^2} \chi_{a_{\bar{G}_1\bar{G}_2}}^{(o)}(\bar{k}, \omega) \frac{\delta_{\bar{G}_2\bar{G}'}}{\varepsilon_{\nu_{\bar{G}_2\bar{G}'}}(\bar{k}, \omega)} \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

Debemos mencionar que

$$\varepsilon_{\bar{G}\bar{G}'}^{-1}(\bar{k}, \omega) \neq \frac{\delta_{\bar{G}\bar{G}'}}{\varepsilon_{\bar{G}\bar{G}'}}(\bar{k}, \omega) \quad (\text{II.22})$$

Debido a la influencia de la coraza, a pesar de que trabajamos en la aproximación de electrones casi libres.

(II.21) nos da la función dieléctrica microscópica de un material, sin embargo las medidas experimentales dan información de la función dieléctrica macroscópica. Sin embargo sabemos que la función dieléctrica macroscópica esta relacionada con la microscópica obtenida anteriormente por:

$$\frac{1}{\varepsilon_M(\omega)} = \varepsilon_{o_o}^{-1}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega) \quad (\text{II.23})$$

Así utilizando (II.21):

$$\frac{1}{\varepsilon_M(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_{\nu_{o_o}}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega)} + 4\pi n_i \lim_{\bar{k} \rightarrow 0} \left(\frac{\chi_{a_{o_o}}^{(o)}(\bar{k}, \omega)}{\varepsilon_{\nu_{o_o}}^2(\bar{k}, \omega) k^2} \right) \quad (\text{II.24})$$

Definimos la "polarizabilidad" de la coraza, en analogía a la polarizabilidad de los electrones de valencia, como:

entonces obtenemos a partir de (II.24):

$$\alpha(\omega) = -3 \lim_{\bar{k} \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} \chi_{a_{\infty}}(\bar{k}, \omega) \quad (\text{II.25})$$

$$\varepsilon_M(\omega) = \varepsilon_{v_{\infty}}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega) + \frac{4\pi n_i \alpha(\omega)/3}{1 - \frac{4\pi n_i \alpha(\omega)/3}{\varepsilon_{v_{\infty}}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega)}} \quad (\text{II.26})$$

donde

$$\chi_{a_{\infty}}^{(o)}(\bar{k}, \omega) = \int d^3\bar{r} \int d^3\bar{r}' e^{-i\bar{k} \cdot \bar{r}} \chi_a^{(o)}(\bar{r}, \bar{r}', \omega) e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}'} \quad (\text{II.27})$$

Corresponde evaluar (II.25) para poder encontrar una expresión para la polarizabilidad de la coraza. Esto lo hacemos en la siguiente parte para niveles de coraza débilmente interactuantes con los de valencia.

II.2 LA SUSCEPTIBILIDAD ATOMICA DE CORAZA PARA ELECTRONES d

Calculamos ahora (II.27) para elementos con nivel de coraza d debilmente interactuantes con los electrones de valencia. Primero hacemos una descripción para cualquier nivel de coraza y luego particularizamos para d, haciendo uso de teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica.

II.2.1 LA FUNCION DE RESPUESTA DE LOS ELECTRONES DE CORAZA

La función respuesta de densidad o susceptibilidad viene dada por (I.93). Como en unidades atómicas de Rydberg, e^2 es igual a 2, y f_i es igual a 1 para todos los estados ocupados, y cero para los estados no ocupados, tenemos:

$$\chi^{(0)}(\bar{r}, \bar{r}', \omega) = 2 \sum_{\substack{n, \bar{k} \\ (oc)}} \psi_{n\bar{k}}^*(\bar{r}) \psi_{n\bar{k}}(\bar{r}') f(\bar{r}, \bar{r}', \epsilon_{n\bar{k}}, \omega) \quad (II.28)$$

con

$$f(\bar{r}, \bar{r}', \epsilon_{n\bar{k}}, \omega) = \sum_{\substack{n, \bar{k}' \\ (no\ oc)}} \left[\frac{\psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) \psi_{n\bar{k}'}^*(\bar{r}')}{\epsilon_{n\bar{k}} + \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}'} + i\delta} + \frac{\psi_{n\bar{k}'}^*(\bar{r}) \psi_{n\bar{k}}(\bar{r}')}{\epsilon_{n\bar{k}} - \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}'} - i\delta} \right] \quad (II.29)$$

donde la sumatoria es solamente sobre los estados no ocupados.

En (II.28) separamos la sumatoria sobre los estados ocupados en dos partes, una que incluya a los electrones de coraza y otra que incluya a los electrones de valencia, luego tenemos para la función de respuesta de los electrones de coraza:

$$\chi_a^{(0)}(\bar{r}, \bar{r}', \omega) = 2 \sum_{\substack{n, \bar{k} \\ (oc)}} \psi_{n\bar{k}}^{(c)*}(\bar{r}) \psi_{n\bar{k}}^{(c)}(\bar{r}') f(\bar{r}, \bar{r}', \epsilon_{n\bar{k}}^{(c)}, \omega) \quad (II.30)$$

En la aproximación de banda angosta tenemos:

$$\epsilon_{nk}^{(c)} \approx \epsilon_{\alpha} \quad (\text{II.31})$$

Llamamos $\Psi_{\alpha}(\vec{r})$ a las funciones de onda de los niveles de coraza, donde α son los números cuánticos l, m de los niveles de coraza.

Entonces:

$$\chi_{\alpha}^{(o)}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = 2 \Psi_{\alpha}^*(\vec{r}) \Psi_{\alpha}(\vec{r}') f(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon_{\alpha}, \omega) \quad (\text{II.32})$$

II.2.2 APLICACION A NIVELES d

En realidad debido a la alta localización de los niveles de coraza, la sumatoria en (II.30) se reduce a unos cuantos términos. Por ejemplo, si consideramos elementos con el nivel d como nivel más cercano a los electrones de valencia tenemos que la sumatoria se reduce a un solo término. En el Indio, esto se justifica pues las otras funciones de onda de coraza están bastante más profundas, como lo podemos ver en la tabla II.1, que reporta los niveles de energías para el átomo de Indio. En un cristal estos niveles sufren un desplazamiento en energía.

TABLA II.1. Posición de los niveles de energía para el Indio

Nivel	Energía (au)
5s	-0,11
5p	-0,32
4d	-0,69
4p	-2,8
4s	-4,44

En lo que sigue tratamos sistemas en los cuales el nivel d más alto es el responsable de la polarización de la coraza. Debido a la alta localización de las funciones de onda del sólido, tomamos las funciones de onda atómicas del nivel d en lugar de las del sólido. Sin embargo, debido a que en el sólido los átomos se encuentran en un medio efectivo, los niveles de energía serán menos profundos, y deben calcularse resolviendo el problema completo del sólido¹.

Como:

$$\chi_{a_{oo}}^{(o)}(\bar{k}, \omega) = \int d^3\bar{r} \int d^3\bar{r}' e^{-i\bar{k}\cdot\bar{r}} \chi_a(\bar{r}, \bar{r}', \omega) e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}'} \quad (\text{II.33})$$

para \bar{k} pequeños tenemos:

$$\chi_{a_{oo}}^{(o)}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega) = \int d^3\bar{r} \int d^3\bar{r}' (\bar{k}\cdot\bar{r}) \chi_a(\bar{r}, \bar{r}', \omega) (\bar{k}\cdot\bar{r}') \quad (\text{II.34})$$

Considerando solo el nivel d(l=2):

$$\begin{aligned} \chi_{a_{oo}}^{(o)}(k \rightarrow 0, \omega) = \sum_{\substack{n\bar{k} \\ \text{no oc}}} \left\{ \int d^3\bar{r} (\bar{k}\cdot\bar{r}) \Psi_2^*(\bar{r}) \Psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) \int d^3\bar{r}' \frac{(\bar{k}\cdot\bar{r}') \Psi_2(\bar{r}') \Psi_{n\bar{k}}^*(\bar{r}')}{\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}} + i\delta} \right. \\ \left. + \int d^3\bar{r} (\bar{k}\cdot\bar{r}) \Psi_2^*(\bar{r}) \Psi_{n\bar{k}}^*(\bar{r}) \int d^3\bar{r}' \frac{(\bar{k}\cdot\bar{r}') \Psi_2(\bar{r}') \Psi_{n\bar{k}}(\bar{r}')}{\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}'} - i\delta} \right\} \quad (\text{II.35}) \end{aligned}$$

$$\chi_{a_{oo}}^{(o)}(k \rightarrow 0, \omega) = \sum_{\substack{n\bar{k} \\ \text{no oc}}} \left\{ \frac{I_1 I_1^*}{\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}} + i\delta} + \frac{I_2 I_2^*}{\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}'} - i\delta} \right\} \quad (\text{II.36})$$

con

$$I_1 = \int d^3\bar{r} (\bar{k}\cdot\bar{r}) \Psi_2^*(\bar{r}) \Psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) \quad ; \quad I_2 = \int d^3\bar{r}' (\bar{k}\cdot\bar{r}') \Psi_2(\bar{r}') \Psi_{n\bar{k}'}^*(\bar{r}') \quad (\text{II.37})$$

Aproximando las funciones de onda de los estados de valencia no ocupados, por ondas

¹En este trabajo usamos el resultado de un cálculo de la estructura electrónica del sólido, usando el método "Linear Muffin Tin Orbitals", LMTO⁽¹⁵⁾. Este cálculo incluye la determinación de las funciones y energías propias del estado de coraza más cercano a los estados de valencia.

planas perturbadas por el pseudopotencial, de la teoría de perturbaciones tenemos:

$$|\psi_{n\bar{k}'}\rangle = |\bar{k}'\rangle + \sum_{\bar{k}'' \neq \bar{k}'} \frac{\langle \bar{k}'' | V | \bar{k}' \rangle}{\epsilon_{\bar{k}'}^o - \epsilon_{\bar{k}''}^o} |\bar{k}''\rangle \quad (\text{II.38})$$

Hacemos $\bar{k}'' = \bar{k}' + \bar{G}$ donde los \bar{G} son vectores de la red recíproca, entonces:

$$|\psi_{n\bar{k}'}\rangle = |\bar{k}'\rangle + \sum_{\bar{G} \neq 0} \frac{\langle \bar{k}' + \bar{G} | V | \bar{k}' \rangle}{\epsilon_{\bar{k}'}^o - \epsilon_{\bar{k}' + \bar{G}}^o} |\bar{k}' + \bar{G}\rangle \quad (\text{II.39})$$

Además sabemos que:

$$\langle \bar{k}' + \bar{G} | V | \bar{k}' \rangle = V(\bar{G}) \quad (\text{II.40})$$

$$V(\bar{r}) = \sum_{\bar{R}} v(\bar{r} - \bar{R}) \quad (\text{II.41})$$

$$V(\bar{G}) = N v(\bar{G}) \quad (\text{II.42})$$

donde N es el número total de átomos.

Usando esta información en (II.38):

$$\psi_{\bar{k}'}(\bar{r}) = \langle \bar{r} | \psi_{\bar{k}'} \rangle = \frac{e^{i\bar{k}'\bar{r}}}{\sqrt{\Omega}} + \sum_{\bar{G} \neq 0} \frac{n_i v(\bar{G})}{\epsilon_{\bar{k}'}^o - \epsilon_{\bar{k}' + \bar{G}}^o} \frac{e^{i(\bar{k}' + \bar{G})\bar{r}}}{\sqrt{\Omega}} \quad (\text{II.43})$$

y para I_1 tenemos:

$$I_1 = \int d^3\bar{r} (\bar{k} \cdot \bar{r}) \chi_2^*(\bar{r}) \left(\frac{e^{i\bar{k}'\bar{r}}}{\sqrt{\Omega}} + \sum_{\bar{G} \neq 0} \frac{n_i v(\bar{G})}{\epsilon_{\bar{k}'}^o - \epsilon_{\bar{k}' + \bar{G}}^o} \frac{e^{i(\bar{k}' + \bar{G})\bar{r}}}{\sqrt{\Omega}} \right) \quad (\text{II.44})$$

Aquí tomamos la dirección de \bar{k} coincidente con el eje z:

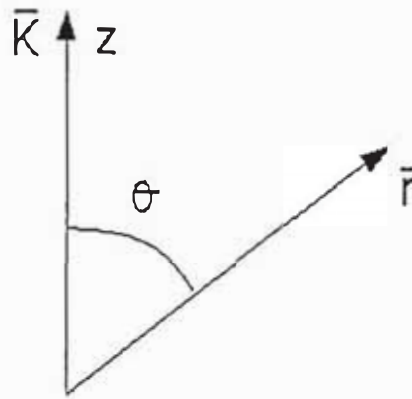


Fig1. Definición del ángulo θ , y de la dirección de \bar{K} y z

Evaluamos I_1 , en primera aproximación, tomando solamente el primer termino. Sabemos que el desarrollo de una onda plana en armónicos esféricos da:

$$e^{i\bar{k}' \cdot \bar{r}} = e^{ik' r \cos\theta'} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(k' r) Y_{l0}(\theta') \quad (\text{H.45})$$

donde los ángulos θ y θ' se definen en la siguiente figura:

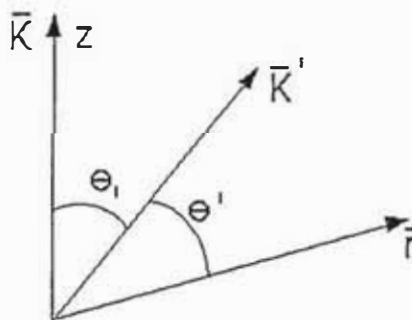


Fig 2. Definición de θ y θ'

con:

$$Y_{l0}(\theta') = P_l^L(\cos\theta_1)Y_{l0}(\theta,0) \quad (\text{II.46})$$

tenemos entonces para I_1 :

$$\begin{aligned} I_1 &= \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \int r^3 \Psi_2^*(r) j_l(k'r) dr \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= \int d\theta \operatorname{sen}\theta Y_{2m}^*(\theta,\phi) \cos\theta Y_{l0}(\theta) P_l^L(\cos\theta_1) \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

Como además:

$$\begin{aligned} \cos\theta Y_l^m(\theta,\phi) &= \sqrt{\frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} Y_{l+1}^m(\theta,\phi) \\ &+ \sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} Y_{l-1}^m(\theta,\phi) \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

y usando la ortogonalidad de los armónicos esféricos en m y l obtenemos:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{ki}{\sqrt{\Omega}} \left\{ \sqrt{12\pi} \int r^3 \Psi_2^*(r) j_1(k'r) \frac{2}{\sqrt{15}} P_1^L(\cos\theta_1) dr - \right. \\ &\left. - \sqrt{28\pi} \int r^3 \Psi_2^*(r) j_3(k'r) \frac{3}{\sqrt{35}} P_3^L(\cos\theta_1) dr \right. \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

Si procedemos de forma análoga para I_2 y reemplazamos estos resultados en (II.36):

$$\begin{aligned} \chi_{a_{oo}}^{(o)}(\bar{k} - 0) &= - \sum_{n,\bar{k}'}^{no\ oc} \frac{k^2 \pi}{\Omega} \left(-\frac{12}{5} J_1^2 \cos^2\theta_1 - \right. \\ &\left. - \frac{36}{5} J_3^2 (P_3(\cos\theta_1))^2 + \frac{48}{5} J_1 J_3 P_1(\cos\theta_1) P_3(\cos\theta_1) \right) \\ &\left(\frac{1}{\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{nk'} + i\delta} - \frac{1}{\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{nk'} - i\delta} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

donde:

$$J_1 = \int r^3 \Psi_2(r) j_1(k'r) dr \quad (\text{II.51})$$

$$J_3 = \int r^3 \Psi_2(r) j_3(k'r) dr$$

Para materiales policristalinos podemos promediar sobre todos los ángulos θ_1 , entonces tenemos:

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{3} \quad ; \quad \langle \cos^4\theta \rangle = \frac{1}{5} \quad ; \quad \langle \cos^6\theta \rangle = \frac{1}{7} \quad (\text{II.52})$$

con lo cual:

$$\langle [P_3(\cos\theta)]^2 \rangle = -\frac{1}{7} \quad ; \quad \langle P_1(\cos\theta)P_3(\cos\theta) \rangle = 0 \quad (\text{II.53})$$

Reemplazando estas relaciones en (II.50):

$$\chi_{a_{oo}}^{(o)}(\bar{k} \rightarrow 0) = - \sum_{n, \bar{k}'}^{no \text{ oc.}} \frac{k^2 \pi}{\Omega} \left(-\frac{16}{15} J_1^2 + \frac{36}{35} J_3^2 \right) \left(\frac{1}{\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}'} + i\delta} - \frac{1}{\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}'} - i\delta} \right) \quad (\text{II.54})$$

Pero como:

$$\sum_{\bar{k}'}^{no \text{ oc.}} \rightarrow 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k_f}^{\infty} d^3 \bar{k}' \quad (\text{II.55})$$

donde k_f es el k correspondiente a la esfera de Fermi, entonces tenemos:

$$\chi_{a_{oo}}^{(o)}(\bar{k} \rightarrow 0) = \frac{k^2}{\pi} \int_{k_f}^{\infty} k'^2 \left(-\frac{16}{15} J_1^2 + \frac{36}{35} J_3^2 \right) \left(\frac{1}{\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}'} + i\delta} - \frac{1}{\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{n\bar{k}'} - i\delta} \right) \quad (\text{II.56})$$

Esta integral podemos evaluarla en el sentido del valor principal de Cauchy, esto es usando:

$$\int \frac{f(x) dx}{x - x_0 + i\delta} = P \int \frac{f(x) dx}{x - x_0} - i\pi f(x_0) \quad (\text{II.57})$$

Dado que (II.56) contiene integrales de la forma:

con

$$\int \frac{f(k') dk'}{\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{nk'} + i\delta} + \int \frac{f(k') dk'}{\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{nk'} - i\delta} \quad (\text{II.58})$$

$$\epsilon_{nk'} = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \quad (\text{II.59})$$

aplicando (II.57) a (II.58) tomará la forma:

$$\begin{aligned} & P \int \frac{f(k') dk'}{\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{nk'}} - i\pi \int f(k') \delta(\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{nk'}) dk' \\ & + P \int \frac{f(k') dk'}{\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{nk'}} - i\pi \int f(k') \delta(\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{nk'}) dk' \end{aligned} \quad (\text{II.60})$$

Como $\epsilon_2 < 0$ y $\epsilon_{nk'} > 0$ tenemos que $\delta(\epsilon_2 - \hbar\omega - \epsilon_{nk'})$ es cero.

Calculamos solamente la parte imaginaria. La parte real la encontramos de las relaciones de Kramers - Kroning:

$$Re \chi(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Im \chi(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{II.61})$$

Entonces tenemos para la parte imaginaria de la función de respuesta de densidad:

$$Im[\chi_{a_{\infty}}^{(o)}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega)] = -k^2 \int k'^2 \left(\frac{16}{15} J_1^2 - \frac{36}{35} J_3^2 \right) \delta(\epsilon_2 + \hbar\omega - \epsilon_{nk'}) \quad (\text{II.62})$$

Sabemos que

$$\delta(f(k')) = \sum_i \frac{\delta(k' - k'_i)}{|f'(k'_i)|} \quad (\text{II.63})$$

donde los k'_i son las raíces de $f(k')$, entonces solo contribuye $k' = \sqrt{\epsilon_2 + \hbar\omega}$. Como

además en unidades atómicas de Rydberg $\frac{\hbar^2}{2m} = 1$, tenemos:

$$Im[\chi_{a_{\infty}}^{(o)}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega)] = -k^2 \sqrt{\epsilon_2 + \hbar\omega} \left(\frac{8}{15} J_1^2 - \frac{18}{35} J_3^2 \right)_{k' = \sqrt{\epsilon_2 + \hbar\omega}} \quad (\text{II.64})$$

donde

$$\begin{aligned}
 J_1 &= \int r^3 \Psi_2(r) j_1(k'r) dr \\
 J_3 &= \int r^3 \Psi_2(r) j_3(k'r) dr \quad \text{con} \quad k' = \sqrt{\epsilon_2 + \hbar\omega}
 \end{aligned}
 \tag{II.65}$$

Esta expresión es la que usamos para evaluar la polarizabilidad de la coraza. En el capítulo IV aplicamos este resultado al Indio y al Cadmio.

Resumimos:

Para calcular ϵ_M con (II.26) y con esto $Im(-1/\epsilon_M)$ necesitamos $\epsilon_{v_{\infty}}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega)$ y $\alpha(\omega)$.

$\epsilon_{v_{\infty}}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega)$ lo calculamos con la formula (I.105). Para $\alpha(\omega)$ necesitamos, según (II.25),

$\chi_{a_{\infty}}(\bar{k} \rightarrow 0, \omega)$. La parte imaginaria de $\chi_{a_{\infty}}$, es decir $Im(\chi_{a_{\infty}})$, la calculamos con (II.64) y

con las relaciones de Kramers-Kroning (II.61) calculamos la parte real.

CAPITULO III

EL PSEUDOPOTENCIAL AB INITIO LOCAL

Los electrones de un átomo en un sólido o un líquido podemos dividirlos en electrones de coraza(e.c.), y electrones de valencia (e.v.), atendiendo a que algunos de ellos están fuertemente enlazados al núcleo (los e.c.)y de ahí que sus funciones de onda no son influenciadas por la presencia de otros átomos en el sólido, mientras que otros electrones (los e.v.) se encuentran delocalizados.

Cuando hacemos esta distinción en un sistema, decimos que estamos en la aproximación de la coraza congelada. Es necesario tener en cuenta que aunque las funciones de onda de los estados de coraza pueden considerarse como los mismos del átomo libre, las energías de electrones de coraza, no son necesariamente las mismas que las del átomo libre, en general serán diferentes por la presencia de los otros átomos.

En este trabajo consideramos electrones de coraza de tipo d ($l=2$), de ahí que la teoría que desarrollamos sea aplicable a sistemas donde los electrones d no participan en la formación del sólido, como electrones de valencia. Estos son los metales polivalentes (metales simples o metales s,p), los semiconductores y sus aleaciones.

Una vez definida la coraza congelada, procedemos a redefinir la interacción de los electrones de valencia con el ión (núcleo + electrones de coraza).

Conseguiremos un nuevo potencial que describa la interacción electrones de valencia - ión,

y tal que las autofunciones, contengan las principales características de las autofunciones correspondientes a un tratamiento en que se considera solo la interacción electrón - núcleo, esto no es sencillo de obtener, debido a que las funciones de onda de los electrones de valencia tienen también contribución dentro de la región de la coraza.

Para las propiedades del sólido, la función de onda de los electrones de valencia no es de interés en la región de la coraza congelada, debido a que las interacciones con los electrones de valencia de otros átomos vecinos ocurre en la región fuera de la coraza. Una posibilidad sería tratar de encontrar una forma matemáticamente más tratable para las funciones de onda de los electrones de valencia, en la región de la coraza, pero que describa correctamente el comportamiento de los electrones fuera de la región de la coraza. Estas nuevas funciones de los electrones de valencia, no serían ortogonales a las funciones de onda de los electrones de la coraza y describirían incorrectamente los átomos del sólido en la región de la coraza, este pseudoátomo sería diferente al átomo original en su coraza, pero fuera de la coraza tendría un comportamiento similar al átomo original.

A continuación formalizamos las principales ideas:

III.1. EL PSEUDOPOTENCIAL

Encontraremos ahora un potencial con las características descritas al inicio de este capítulo, a este potencial le llamamos el pseudopotencial^[16].

La ecuación de Schrödinger para el sistema es:

$$H|\varphi_{\mu}\rangle = \epsilon_{\mu}|\varphi_{\mu}\rangle \quad (\text{III.1})$$

Donde $H = T + V$. Sean $\varphi_c(\vec{r})$ las funciones de onda de los electrones de la coraza y $\varphi_v(\vec{r})$ las funciones de onda de los electrones de valencia, entonces tenemos:

$$H|\varphi_c\rangle = \epsilon_c|\varphi_c\rangle \quad , \quad H|\varphi_v\rangle = \epsilon_v|\varphi_v\rangle \quad (\text{III.2})$$

donde ϵ_c y ϵ_v son los autovalores de energía de coraza y de valencia respectivamente, y tal que se cumple la ortogonalidad:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_c | \varphi_v \rangle &= 0; \\ \langle \varphi_v | \varphi_v \rangle &= \delta_{vv'}, \\ \langle \varphi_c | \varphi_c' \rangle &= \delta_{cc'} \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Deseamos obtener las nuevas funciones de onda de los electrones de valencia, y lo hacemos definiendo una nueva función de onda para estos electrones, como la suma de una combinación lineal de las funciones de onda de los electrones de coraza con coeficientes arbitrarios y la función de onda primitiva de los electrones de valencia. El Hamiltoniano que tenga como autofunciones a esta nueva función de onda será nuevo también.

Tenemos que la nueva función de onda para los electrones de valencia será:

$$|\phi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + \sum a_c |\varphi_c\rangle \quad (\text{III.4})$$

donde:

$$a_c = \langle \varphi_c | \phi_v \rangle \neq 0 \quad (\text{III.5})$$

ya que $|\varphi_c\rangle$ no es ortogonal a $|\phi_v\rangle$ entonces:

$$|\phi_v\rangle = |\varphi_v\rangle + P |\phi_v\rangle \quad (\text{III.6})$$

con el operador proyección P definido por:

$$P = \sum |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (\text{III.7})$$

Usando (III.2) para las funciones de onda de los electrones de valencia obtenidas de (III.6)

tenemos :

$$(T + W_v) |\phi_v\rangle = \epsilon_v |\phi_v\rangle = H_{ps} |\phi_v\rangle \quad (\text{III.8})$$

con

$$W_v = V - HP + \epsilon_v P = V - \sum (\epsilon_c - \epsilon_v) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \quad (\text{III.9})$$

Llamamos a W_v el pseudopotencial (de los electrones de valencia) y (III.8) es la pseudoecuación de Schrödinger. $|\phi_v\rangle$ es la pseudofunción de onda de los electrones de valencia.

III.2 PSEUDOPOTENCIALES LOCALES Y NO LOCALES

El pseudopotencial es un operador no local como se ve en su representación real:

$$\langle \vec{r} | W_v | \vec{r}' \rangle = \langle \vec{r} | V | \vec{r}' \rangle - \sum (\epsilon_c - \epsilon_v) \langle \vec{r} | \varphi_c \rangle \langle \varphi_c | \vec{r}' \rangle \quad (\text{III.10})$$

o también:

$$W(\vec{r}, \vec{r}') = V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') - \sum (\epsilon_c - \epsilon_v) \varphi(\vec{r}) \varphi_c^*(\vec{r}') \quad (\text{III.11})$$

Se puede comprobar que las funciones propias de los electrones de coraza $|\varphi_c\rangle$ son también funciones propias del pseudo Hamiltoniano H_{ps} , pero con autovalores ϵ_v .

Entonces vemos que tanto las nuevas funciones de onda de valencia, como las funciones de onda de coraza tienen como autovalores a ϵ_v . Esto indica que la adición de una combinación lineal de estados de coraza a la pseudofunción no cambia las energías iniciales de los electrones de valencia.

Esta arbitrariedad en la pseudofunción de onda para los electrones de valencia, puede ser usado en construir una pseudofunción de onda más tratable matemáticamente, por ejemplo una función que sea más suave en la región de la coraza, y permita la aplicación de la teoría de perturbaciones a la ecuación de Schrödinger. Una desventaja de la teoría es la no localidad del pseudopotencial W_v .

La arbitrariedad en $|\phi_v\rangle$ puede ser transferida al pseudopotencial W_v . Si por ejemplo se

reemplaza el factor $(\epsilon_c - \epsilon_v)$ en (III.9) por una función arbitraria $f_c(\vec{r})$ para cada c , se obtiene un pseudopotencial para el cual:

$$(T + W'_v)|\phi\rangle = (T + \sum f_c(\vec{r})|\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| + V)|\phi\rangle = \epsilon|\phi\rangle \quad (\text{III.12})$$

Si proyectamos sobre las funciones de onda de valencia tenemos:

$$\begin{aligned} \langle\varphi_v|(T + W'_v)|\phi\rangle &= \epsilon\langle\varphi_v|\phi\rangle \\ &= \langle\varphi_v|T + V|\phi\rangle + \sum f_c(\vec{r})\langle\varphi_v|\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|\phi\rangle \\ &= \epsilon_v\langle\varphi_v|\phi\rangle \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Es decir que si se construye la pseudofunción $|\phi\rangle$ tal que no sea ortogonal a los estados de valencia ($\langle\varphi|\phi\rangle \neq 0$) entonces la pseudoecuación de Schrödinger

$$(T + W'_v)|\phi\rangle = \epsilon_v|\phi\rangle \quad (\text{III.14})$$

da los valores propios correctos de los electrones de valencia; esto es $\epsilon = \epsilon_v$.

De lo visto anteriormente tenemos bastante libertad de construirnos un pseudopotencial y pseudofunciones de onda para los electrones de valencia que cumplen con la pseudofunción de Schrödinger y dan los autovalores energéticos correctos. La construcción más adecuada daría pseudofunciones, que describan fuera de la coraza las verdaderas funciones de onda $\varphi_v(\vec{r})$ y dentro de la coraza sea tal que la pseudocarga sea la misma que la verdadera carga. Esto ha sido logrado⁽¹⁷⁾ con los pseudopotenciales que conservan la norma: $\langle\phi|\phi\rangle$.

Estos pseudopotenciales reproducen correctamente las propiedades electrostáticas y de dispersión del ión real (núcleo + electrones de coraza), Estos pseudopotenciales son no locales, y nuestro formalismo requiere un pseudopotencial local: esto se logra construyendo un pseudopotencial que produzca el mismo efecto que los pseudopotenciales no locales. En

este trabajo usamos el método de Kerker^[17] para la construcción de $|\phi_v\rangle$ y W_v , como se describe en la referencia [7].

CAPITULO IV

APLICACION AL INDIO Y AL CADMIO

La ecuación (II.64) es aplicable para elementos con niveles d poco profundos, un análisis de la distribución de electrones en los elementos muestran que Indio y Cadmio se ajustan a las consideraciones del capítulo II.

Indio es de estructura tetragonal pero en buena aproximación se le puede considerar como centrado en las caras (fcc), mientras que el Cadmio es de estructura hexagonal compacta (hcp), esto nos permite analizar la aplicación de (II.64) a dos tipos diferentes de estructuras. Nuestros resultados muestran el efecto de la polarización de la coraza, y estos son similares a los observados experimentalmente.

IV.1. ALGORITMO DEL CALCULO

En primer lugar necesitamos encontrar un pseudopotencial para el elemento a analizar. Este pseudopotencial, lo tomamos del resultado de la referencia la referencia [7], en el cual usa el método de Kerker^[15] para la construcción de un potencial ab initio local, que a su vez requiere las autofunciones y autoenergías iniciales del átomo libre : estos los tomamos de ATOM, un programa standard desarrollado por J.P. Desclaux, Paris, 1969 . De este programa tomamos también las autofunciones de coraza del nivel d.

Par el cálculo de la función dieléctrica macroscópica, se requiere también los vectores k primeros vecinos en el espacio recíproco, que se evalúan independientemente.

Procedemos luego a calcular la función dieléctrica de los electrones de valencia, sin considerar la influencia de los electrones de coraza, que requiere del pseudopotencial ya evaluado y de los vectores de la red recíproca de los elementos a analizar.

Así se obtiene el plasmón, sin considerar la influencia de la coraza, analizada en el capítulo II. Luego se calcula la influencia de la coraza, para esto se necesita como datos de entrada la energía de la banda de coraza d del elemento, k_f y los parámetros de la red convencional. El resultado refleja como influye la banda de coraza, y podemos compararlo con el resultado para el metal considerando como un jellium. Para evaluar k_f , usamos

$$k_f = (3 \pi^2 n)^{1/3} \quad (\text{IV.1})$$

donde n es el número de electrones por unidad de volumen.

A continuación se muestran los resultados para el Indio y para el Cadmio.

IV.2. RESULTADOS PARA EL INDIO

La celda unitaria del Indio es tetragonal centrada en las caras, con $a = 4.59 \text{ \AA}$ y $c = 4.94 \text{ \AA}$. Podemos aproximar la estructura del Indio a una estructura fcc centrada en las caras. Encontramos las autofunciones atómicas y sus correspondientes autoenergías, usando ATOM, en este trabajo se toman los resultados del programa ATOM. Asimismo, el pseudopotencial requerido se toma de la referencia [7]. La autofunción del nivel de coraza d , también se toma de los resultados de ATOM. Para la estructura fcc, calculamos también, puntos de la red recíproca más cercanos. En realidad, tomamos tantos vectores G como sean necesarios hasta que no observamos cambio alguno en la sumatoria de (I.129).

Tomamos para el Indio $a = 8,86 \text{ au}$, considerándolo como un fcc, y evaluamos k_f de (IV.1) Para la autoenergía del nivel de coraza, utilizamos el resultado de un cálculo de DOS (Densidad de estados) usando el método LMTO^[17]. En la figura IV.1 se muestra este resultado, donde se puede ver la delocalización de los estados s y p y la localización del estado d . Con estos datos, podemos evaluar la función dieléctrica para el Indio, utilizando (I.150).

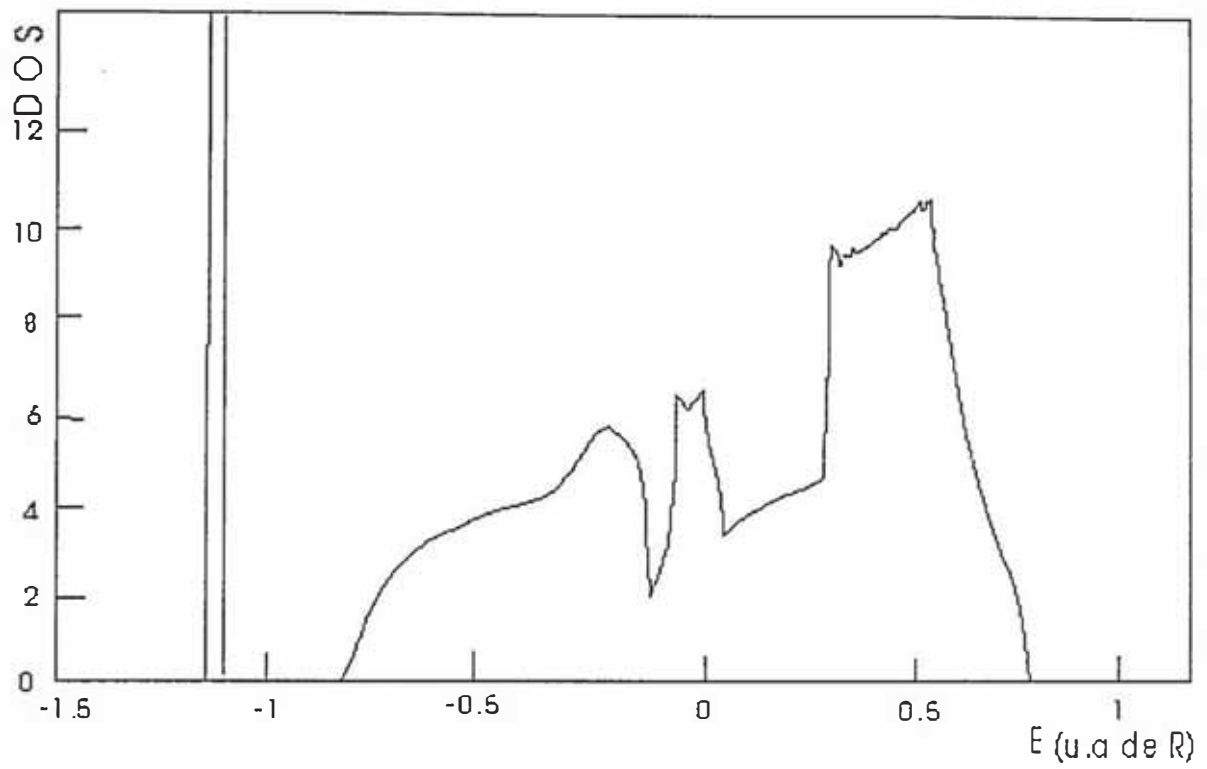


Fig IV.1. Densidad de Estados para el Indio, usando LMTO

La figura IV.2, muestra la función perdida de energía, $-\text{Im}(1/\epsilon_M)$, considerando solo electrones de valencia.

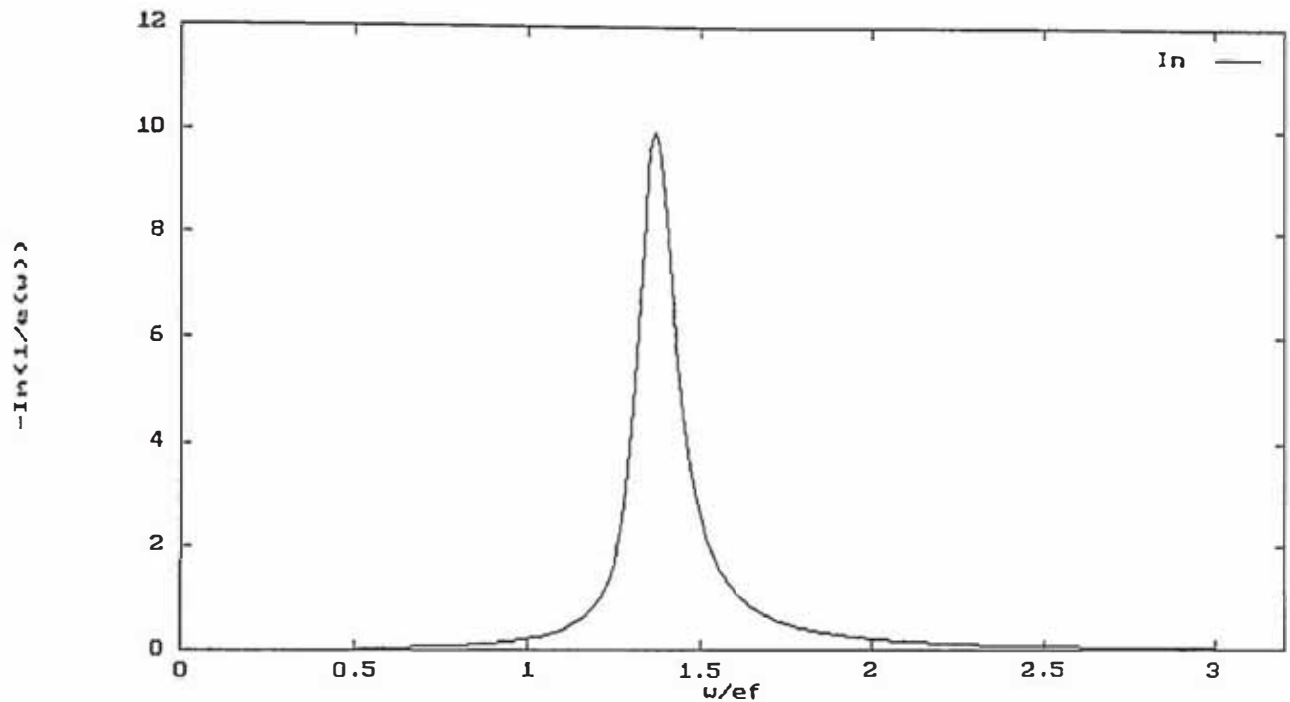


Fig IV.2. $-\text{Im}(1/\epsilon_M)$ considerando solo los electrones de valencia

En esta figura podemos observar el pico de plasmón, aunque todavía aparece la estructura observada experimentalmente. Si evaluamos, la frecuencia característica $\omega_p = [4\pi n_o e^2/m]^{1/2}$, que solo depende de la densidad de electrones, resulta^[13], en au, 12.6 ev. Como para Indio la energía de Fermi es 8.63 ev tenemos de la figura IV.2, que la frecuencia de plasma en nuestro cálculo es de 11.48 ev. Experimentalmente se encuentra^[1] que este pico aparece a 11.4 ev. Es decir que el tratamiento riguroso seguido, permite explicar el desplazamiento del pico de plasmón.

Ahora vamos a considerar el efecto de la polarización de la coraza, como se ve en la Tabla II.1, el nivel responsable de la polarización es el 4d, ya que se encuentra más próximo en energía a los electrones de valencia. En la figura IV.3, se muestra la parte radial de las autofunciones atómicas de valencia para el Indio, así como la autofunción 4d de coraza.

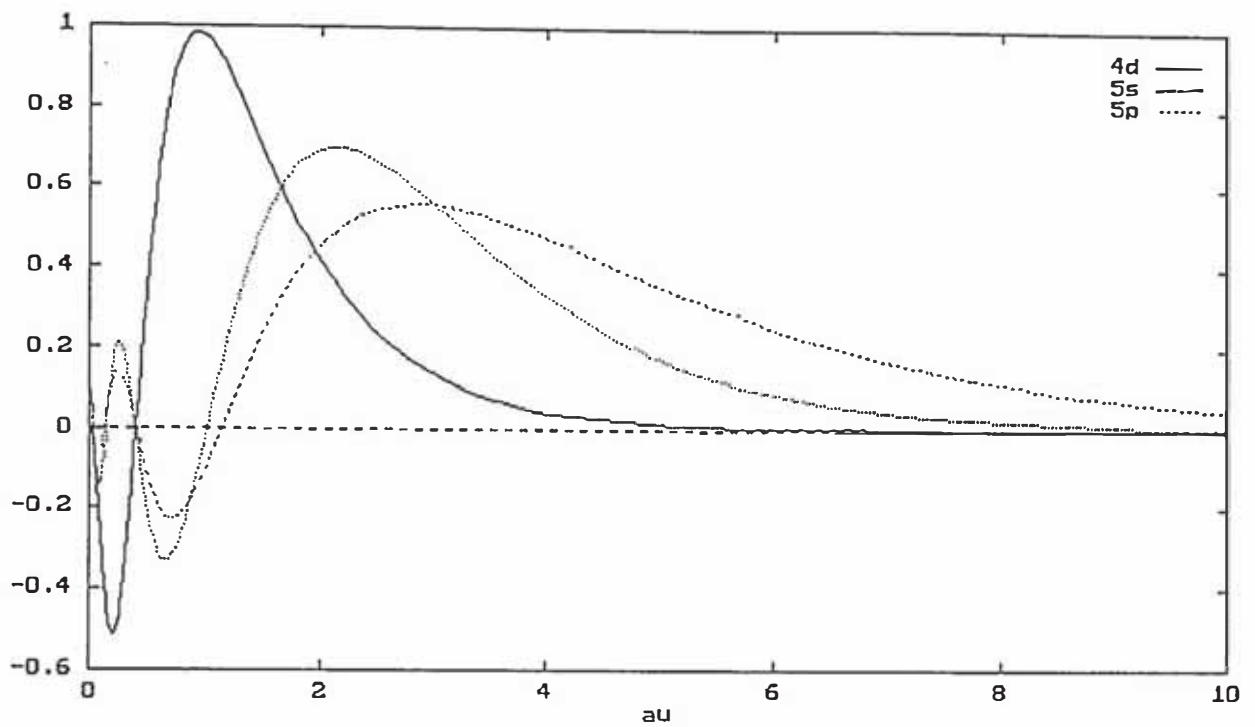


Fig IV.3. Funciones de onda de valencia, 5s, 5p y de coraza 4d para el Indio

De la figura IV.1 tomamos el nivel de energía de coraza en el sólido, que es diferente al correspondiente nivel atómico debido a la influencia de los otros átomos en el sólido.

Evaluamos la parte imaginaria de la función de respuesta de densidad atómica usando (II,64).

La parte real la evaluamos utilizando una de las relaciones de Kramers-Kroning.

De aquí usando (II.26) encontramos la función dieléctrica considerando los electrones de coraza.

Las figuras IV.4 y IV.5 muestran la parte real e imaginaria de la función dieléctrica. Se observa la perturbación que sufre la función dieléctrica al considerar la polarización de la coraza.

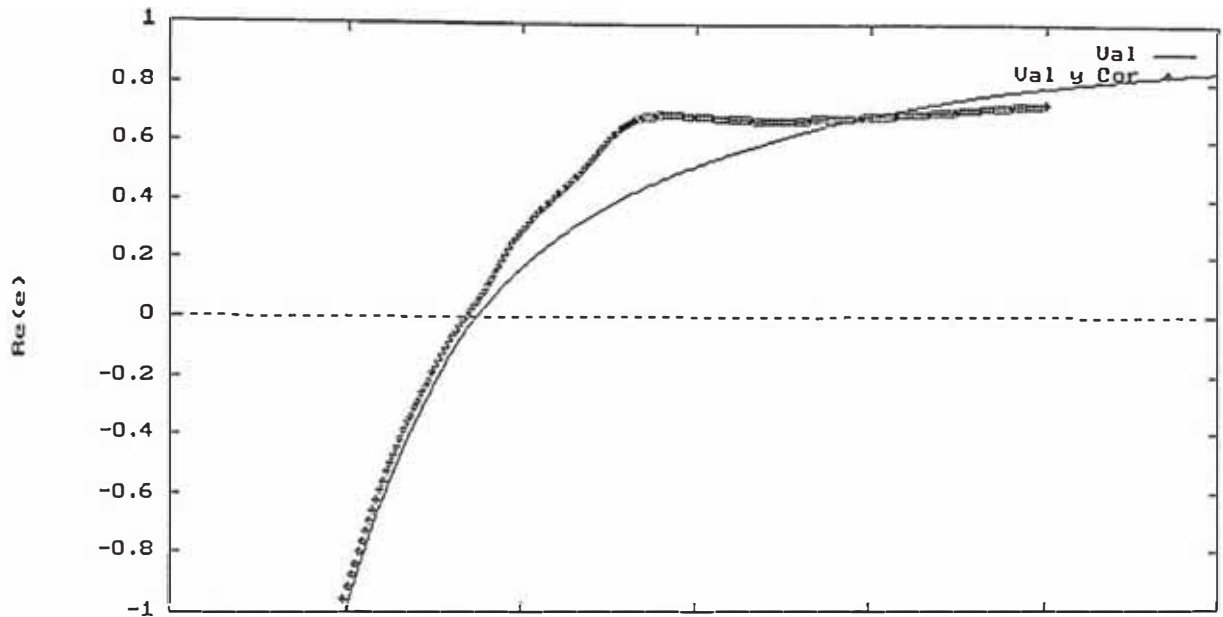


Fig IV.4. $\text{Re}(\epsilon_M)$ considerando solo electrones de valencia, y considerando además los de coraza. En el recuadro pequeño se muestra el resultado experimental

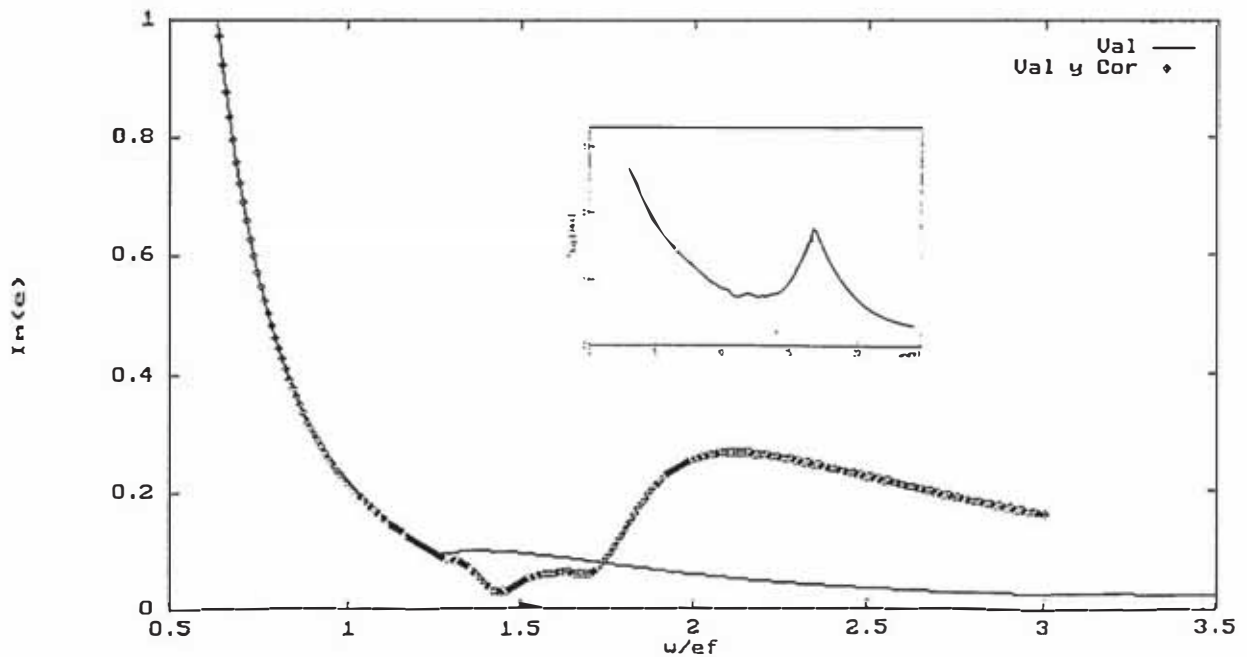


Fig IV.5. $\text{Im}(\epsilon_M)$ considerando solo los electrones de valencia, y considerando además los electrones de coraza, en el recuadro pequeño se muestra el resultado experimental de Kran e (1978)

Evaluamos ahora la influencia de la polarización de la coraza en la función pérdida de energía para Indio. La figura III.6 muestra este resultado:

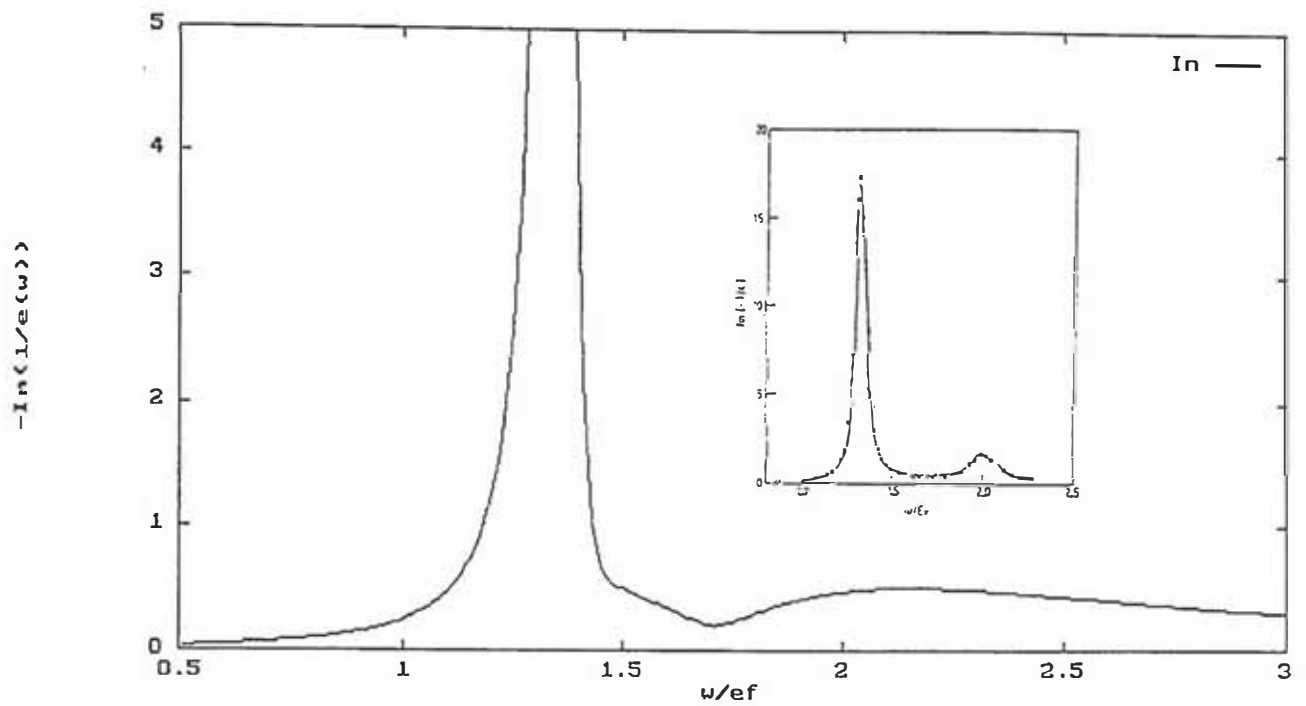


Fig IV.6. $-\text{Im}(1/\epsilon_M)$ considerando la influencia de los electrones de coraza, en el recuadro pequeño se muestra el resultado experimental de Krane e (1978)

La figura IV.6 muestra una estructura similar a la observada experimentalmente por Krane^[18], usando ELS. Si comparamos este resultado con el obtenido al considerar solo los electrones de valencia en el cálculo de la función perdida de energía, observamos que al considerar los electrones de coraza se distorsiona la curva al lado de mayor energía, apareciendo una estructura adicional.

IV.3. RESULTADOS PARA EL CADMIO

La estructura del cadmio es hexagonal compacta, como la que se muestra en la siguiente figura:

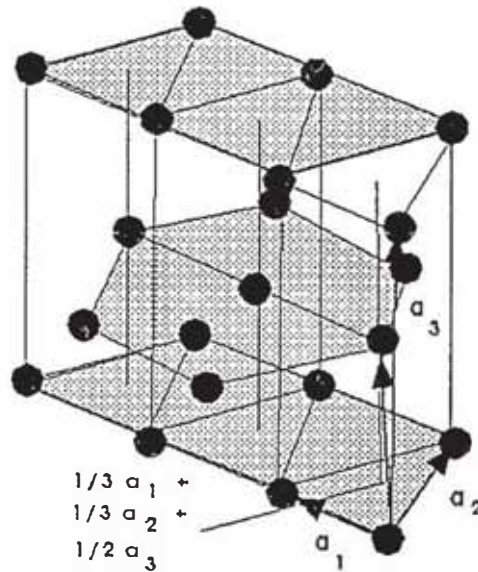


Fig IV.7. Estructura Hexagonal Compacta

donde :

$$a_1 = a \hat{x} , \quad a_2 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{y} , \quad a_3 = c \hat{z} \quad (\text{IV.2})$$

Consideraremos al Cadmio como de estructura hexagonal pero con base en los puntos: $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{3} a_1 , \frac{1}{3} a_2 , \frac{1}{2} a_3)$.

Los parámetros usados para el cadmio son: $a = 2.98 \text{ \AA}$, $c = 5.62 \text{ \AA}$

A continuación mostramos los resultados del cálculo de la función perdida de energía, al considerar solo los electrones de valencia (figura IV.8) y considerando también los electrones de coraza (figura IV.9). Se observa, la distorsión producida por los niveles de coraza, de manera similar al caso del Indio.

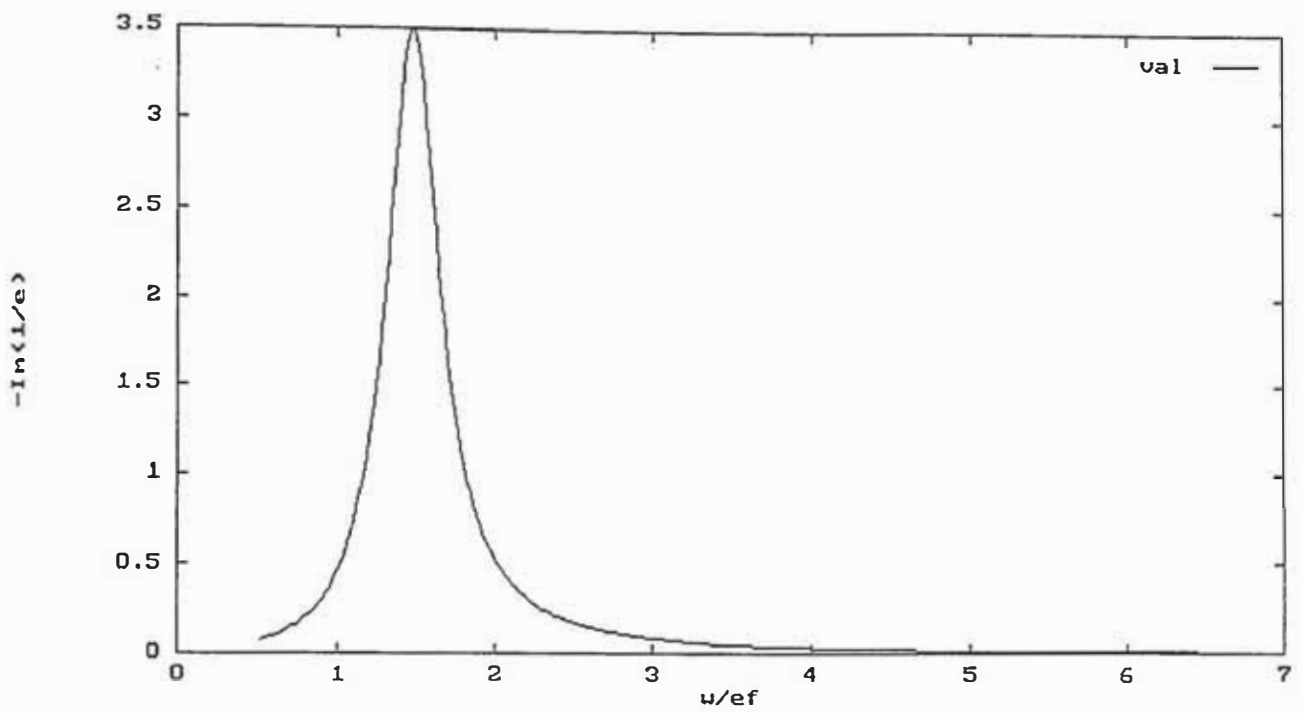


Fig IV.8. $-\text{Im}(1/\epsilon_M)$ considerando solo los electrones de valencia para el Cadmio

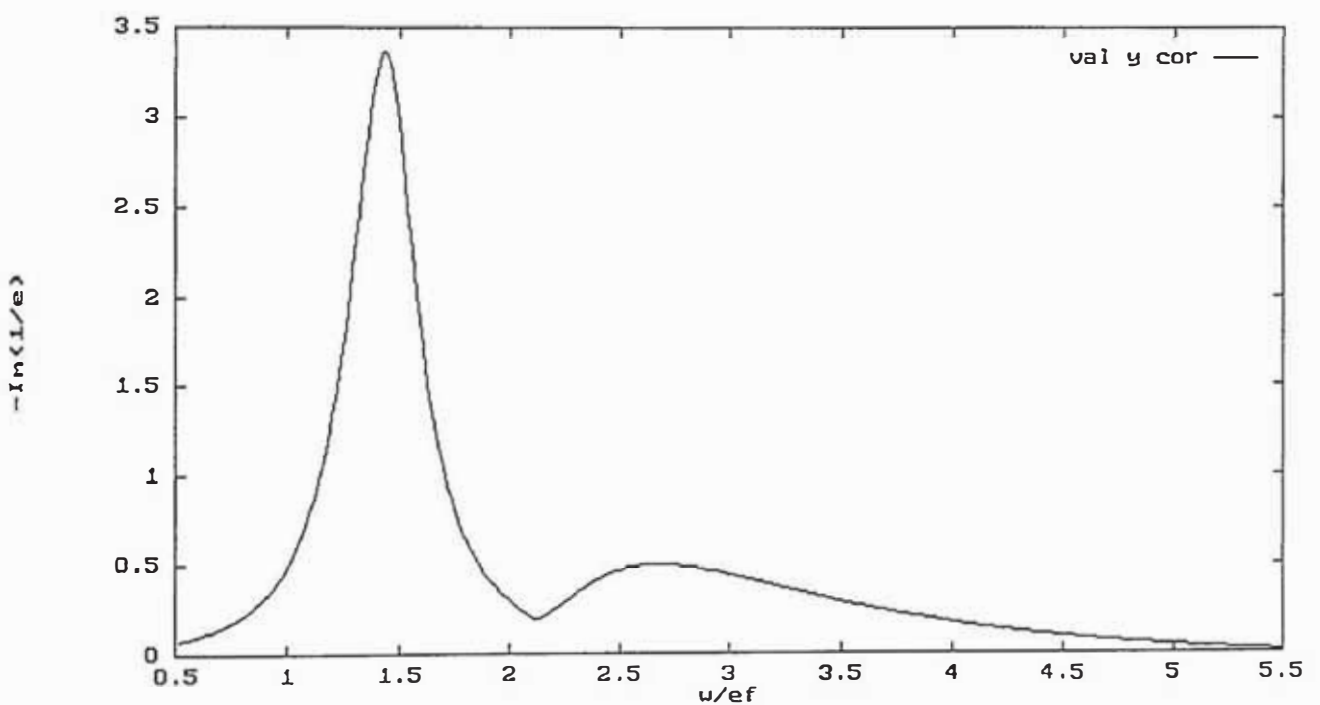


Fig IV.9. $-\text{Im}(1/\epsilon_M)$ considerando la influencia de la coraza para el Cadmio

Las siguientes figuras muestran el cambio en $\text{Re}(\epsilon_M)$ y $\text{Im}(\epsilon_M)$ para el Cadmio.

Se observa también como al considerar los niveles de coraza, la función dieléctrica

macroscópica, queda perturbada.

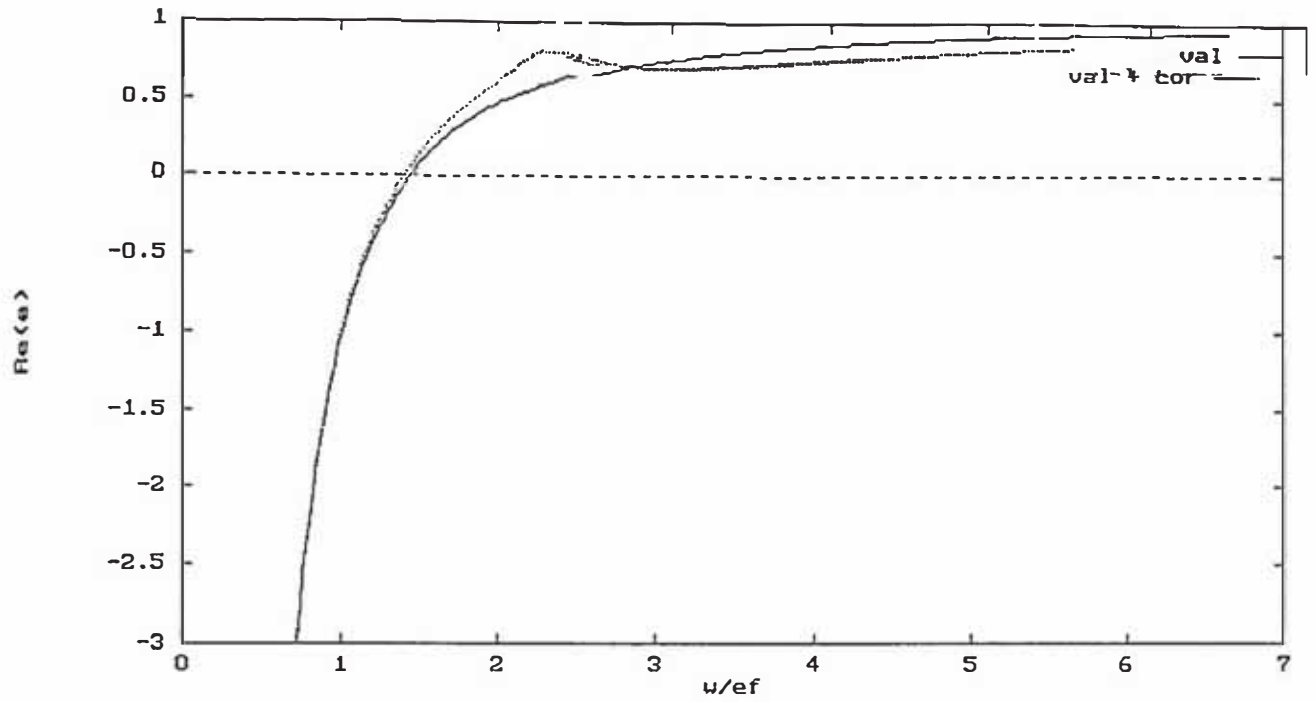


Fig IV.10. $\text{Re}(\epsilon_M)$ considerando los electrones de valencia y considerando además los electrones de coraza

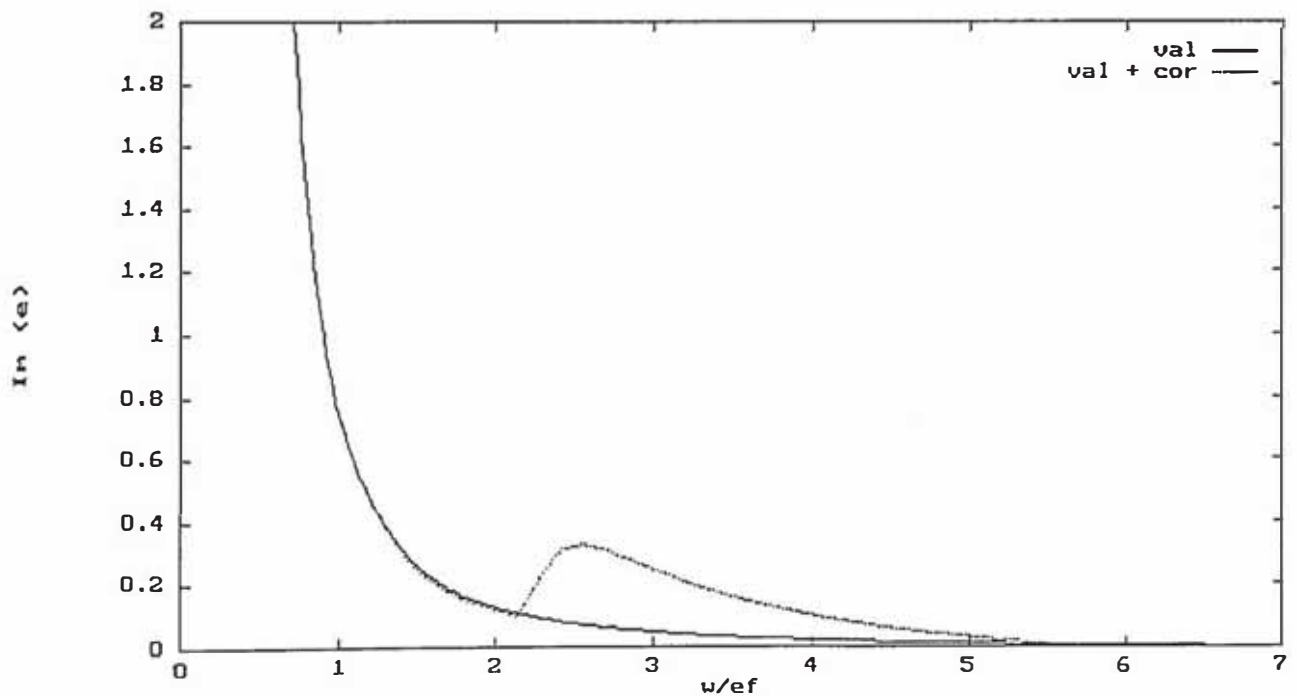


Fig IV.11. $\text{Im}(\epsilon_M)$ considerando solo los electrones de valencia y considerando además los electrones de coraza

Los resultados muestran que en Cadmio, también se observa una distorsión en la curva de la función perdida de energía, del lado de mayor energía, al considerar los niveles de coraza, de manera similar al resultado obtenido para el Indio.

La distorsión producida por los niveles de coraza para el Cadmio, es mayor que la calculada para el Indio.

CONCLUSIONES

En los metales, las propiedades electrónicas están gobernadas por los electrones de valencia, debido a que los electrones de coraza se encuentran fuertemente localizados. Sin embargo en elementos como el Indio, que tiene un nivel de coraza cercano en energía a los electrones de valencia, se ha observado experimentalmente un comportamiento diferente, observándose una frecuencia de plasma desplazada con respecto a la evaluada considerando solo la densidad de electrones en el material. Adicionalmente se observa una estructura de plasmón que no puede explicarse considerando solo la densidad de electrones del material. Al considerar el nivel 4d en el cálculo de la función dieléctrica se encuentra que es posible justificar los resultados experimentales. Es decir que este nivel no se encuentra fuertemente localizado, como se espera de un nivel de coraza, sino que por el contrario, los electrones de este nivel, interaccionan con los de los niveles de valencia. Es decir que los electrones de coraza, también son responsables de las propiedades eléctricas de estos materiales. El cálculo de la polarizabilidad de la coraza, y de su influencia sobre los electrones de valencia, nos da resultados que concuerdan satisfactoriamente con resultados experimentales . De los resultados obtenidos, tenemos además que al considerar solo los electrones de valencia no se observa la estructura de plasmón. Sin embargo al añadir los electrones de coraza, tanto la parte real, como la parte imaginaria de la función dieléctrica resultan perturbadas, apareciendo la estructura de plasmón.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Tetsuji Aiyama and Keiji Yada, *J. of the Phys. Soc. of Japan*, 38, 1357 (1975)
- [2] R. Y. Koyama, N. V. Smith, and W. E. Spicer, *Phys. Rev. B*, 8, 2426 (1973)
- [3] B. Feuerbacher and B. Fitton, *Phys. Rev. Letters*, 24, 499 (1970)
- [4] K. Sturm and L. E. Olivera, *Phys. Rev B*, 22, 6268 (1981)
- [5] K. Sturm, *Adv. in Physics*, 31, 1 (1982)
- [6] J. C. Inkson, *Many-Body Theory of Solids*, Plenum Press (1984)
- [7] H. Nowak, Pseudopotenciales locales "ab initio" usando el método de Kerker, preparado para publicarse (1994)
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133 (1965)
- [9] G. D. Maham, *Many Particle Physics*, 2da. Edición, Plenum Press (1990)
- [10] K. Sturm, E. Zaremba, K. Nuroh, Core polarization and the dielectric response of simple metals, reporte interno
- [11] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Rinehart and Winston (1976)
- [12] K. Sturm, *Sol. Sttate Comm.*, 48, 29 (1983)
- [13] E. Zaremba, and K. Sturm, *Phys. Rev. Letters*, 55, 750 (1985)
- [14] M. J. Stott and E. Zaremba, *Phys, Rev. A*, 21, 12 (1980)
- [15] H. Nowak, El método LMTO y el cálculo de estructura electrónica, reporte interno
- [16] G. P. Kerker, *J. Phys. C: Solid State Physics*, 13, L189 (1980)
- [17] P. W. Anderson, *Phys. Reports*, 110, 311 (1984)
- [18] K. J. Krane. *J. Phys. F* 8, 2133 (1978)