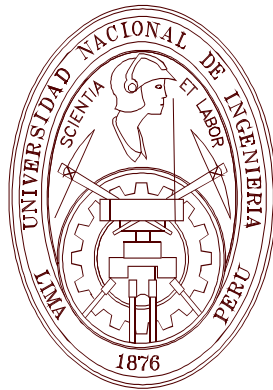


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS



**“CÁLCULO DEL TIEMPO DE VIDA MEDIA DE
ELECTRONES EXCITADOS EN METALES Y METALES
DE TRANSICIÓN A PARTIR DE PRIMEROS PRINCIPIOS.
INFLUENCIA DEL POTENCIAL DE HUBBARD”**

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA**

ELABORADA POR:

AMORETTI VIDAL, JESÚS ESTEBAN

ASESOR:

Dr. LORO RAMIREZ, HÉCTOR RAÚL

Lima - Perú

2019

AGRADECIMIENTO

Mi tesis de maestría la dedico

- A Dios todopoderoso, ya que sin las habilidades que me dio, no pudiera haber hecho algo en la vida.

- A mis amados padres Esther y Antonio, por su amor y su ayuda desinteresada, por toda su inversión en mi formación tanto espiritual como académica.

- A mi amada esposa Lisseth, por su amor y apoyo moral dándome sosiego en momentos complicados.

- A mi asesor Héctor, por su dirección y paciencia para conmigo, a pesar de que me desanimaba y deja de avanzar el trabajo.

- A Dámaso, su ayuda fue el impulso que necesitaba para culminar los cálculos en este trabajo.

- A todos mis familiares, nombre por nombre, por brindarme su apoyo y ánimo de forma incondicional. Les amo mucho.

- A mis compañeros y amigos presentes y pasados, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas y a todas aquellas personas que durante estos años estuvieron a mi lado apoyándome.

Gracias totales

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I	
RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA INTERACTUANDO CON METALES. POTENCIAL DE HUBBARD. TIEMPO DE VIDA MEDIA DE ELECTRONES EXCITADOS.	7
1.1 Transiciones de electrones excitados en metales.	7
1.2 Potencial del Hubbard.	9
1.2.1 Descripción y el Hamiltoniano de Hubbard	9
1.2.2 LDA + U	14
1.3 Cálculo a partir de primeros principios de la probabilidad de transición de electrones excitados en metales.	16
1.4 Cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados en metales expandiendo las funciones de onda en ondas planas	19

CAPÍTULO II

CÁLCULO DEL TIEMPO DE VIDA MEDIA DE ELECTRONES EXCITADOS	22
2.1 Pasos a seguir para el cálculo de vida media	22
2.1.1 Selección del metal, del pseudopotencial y de las divisiones en la red recíproca.	23
2.1.2 Selección del potencial de Hubbard	23
2.1.3 Selección de los puntos k en la red recíproca para representar la zona de Brillouin.	23
2.1.4 Cálculo de los puntos $k + q$ y $k - q$ de la red recíproca	24
2.1.5 Obtención de los elementos de matriz	24
2.1.6 Cálculo del tiempo de vida media	24

CAPÍTULO III

PRESENTACIÓN DE LOS CÁLCULOS DEL TIEMPO DE VIDA MEDIA Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	26
3.1 Descripción de los pasos para el cálculo del tiempo de vida media.	26
3.2 Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Aluminio	37

3.3	Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Plata	44
3.4	Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Oro	51
3.5	Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Molibdeno	70
3.6	Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Tantalio	95
CAPÍTULO IV		120
CONCLUSIONES		120
BIBLIOGRAFÍA		128

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
<p>TABLA 1: Puntos k de la red recíproca con los que se representa la zona irreducible de Brillouin. Estos se calculan dividiendo los ejes de la primera zona de Brillouin, en este caso, en $8 \times 8 \times 8$ divisiones con sus respectivos pesos.</p>	22
<p>TABLA 2: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Aluminio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10.</p>	38
<p>TABLA 3: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Aluminio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100.</p>	40
<p>TABLA 4: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Aluminio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000.</p>	42
<p>TABLA 5: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Plata hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10.</p>	45

- TABLA 6: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Plata hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\mathcal{S}(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100. 47
- TABLA 7: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Plata hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\mathcal{S}(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000. 49
- TABLA 8: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\mathcal{S}(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10. 52
- TABLA 9: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\mathcal{S}(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100. 54
- TABLA 10: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\mathcal{S}(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000. 56

TABLA 11: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas ...

58

TABLA 12: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas ...

60

TABLA 13: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas ...

62

TABLA 14: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=10.

64

TABLA 15: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=100. 66

TABLA 16: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=1000. 68

TABLA 17: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10. 71

TABLA 18: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100. 73

TABLA 19: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000. 75

TABLA 20: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=10. 77

TABLA 21: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=100. 79

TABLA 22: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=1000. 81

TABLA 23: ... en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 83

TABLA 24: ... en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 85

TABLA 25: ... en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 87

TABLA 26: ... en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=10 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 89

TABLA 27: ... en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=100 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 91

TABLA 28: ... en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=1000 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 93

TABLA 29: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10. 96

TABLA 30: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100. 98

TABLA 31: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000. 100

TABLA 32: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10. 102

TABLA 33: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=100. 104

TABLA 34: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=1000. 106

TABLA 35: ... en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 108

TABLA 36: ... en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 110

TABLA 37: ... en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 112

TABLA 38: ... en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=10 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 114

TABLA 39: ... en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=100 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 116

TABLA 40: ... en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=1000 ... se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard ... 118

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1: Izquierda: Gráfico Energía en función del Momentum que muestra las transiciones ocurridas a la misma energía por encima del nivel de Fermi. Derecha: Espectro IPE isocromático donde se muestra como surgen dichas transiciones.	3
FIGURA 2: Disposición de equipos que se utilizaron en la medición experimental.	4
FIGURA 3: Sistema de medición experimental para determinar como la fotoemisión la dependencia angular de la fotoemisión. El eje normal a las placas del cristal es el eje Z y el plano $z = 0$ está definido por la superficie cristalina.	5
FIGURA 4: Diagrama de las transiciones energéticas en un proceso de fotoemisión.	5
FIGURA 5: Los procesos de excitación fundamentales en la fotoemisión de dos fotones. Al tener un estado continuo del sustrato y uno discreto superficial, los estados iniciales representados por $ i\rangle \dots$	6
FIGURA 6: Dispersión de un electrón externo excitado con un sistema de Fermi de N electrones interactuantes a $T = 0$ K ...	8
FIGURA 7: Esquema de los pasos a seguir para el cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados en metales, mostrando el uso de los programas empleados.	13
FIGURA 8: Representación pictórica de los términos en el Hamiltoniano de Hubbard. Izquierda: La energía cinética t . Derecha: La repulsión U entre los sitios de red.	25

- FIGURA 9: Comparación entre la densidad de estados experimental para el Molibdeno con la calculada por QE. 31
- FIGURA 10: Comparación entre la densidad de estados experimental para el Molibdeno con la calculada por QE considerando el potencial de Hubbard. 32
- FIGURA 11: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Aluminio (Al), en función de $(\epsilon - \epsilon_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones excitados usando TR-2PPE en Al (bulk) están representados por cruces. 37
- FIGURA 12: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Aluminio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. 39
- FIGURA 13: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Aluminio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. 41
- FIGURA 14: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Aluminio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. 43

FIGURA 15: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Plata (Ag), en función de $(\epsilon - \epsilon_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones excitados usando TR-TPPE en Ag (bulk) están representados por cruces. 44

FIGURA 16: Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en la Plata para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. 46

FIGURA 17: Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en la Plata para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales.

FIGURA 18: Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en la Plata para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. 48

FIGURA 19: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Oro (Au), en función de $(\epsilon - \epsilon_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones usando TR-2PPE fueron hechas sobre una película policristalina de Au evaporada en Ta están representados por cruces. 50

51

FIGURA 20: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10. Estos valores son comparados con los experimentales. 53

FIGURA 21: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100. Estos valores son comparados con los experimentales. 55

FIGURA 22: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000. Estos valores son comparados con los experimentales. 57

FIGURA 23: Cálculos... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10. Estos valores son comparados con los experimentales. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas ... 59

FIGURA 24: Cálculos... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100. Estos valores son comparados con los experimentales. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas ... 61

FIGURA 25: Cálculos... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas ... 63

FIGURA 26: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$... 65

FIGURA 27: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$... 67

FIGURA 28: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$... 69

FIGURA 29: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Molibdeno (Mo), en función de $(\epsilon - \epsilon_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones usando TR-2PPE fueron hechas sobre una lámina de Mo policristalino y están representados por cruces. 70

FIGURA 30: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$... 72

- FIGURA 31: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$ 74
- FIGURA 32: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$ 76
- FIGURA 33: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10\dots$ 78
- FIGURA 34: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100\dots$ 80
- FIGURA 35: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000\dots$ 82

FIGURA 36: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo. 84

FIGURA 37: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo. 86

FIGURA 38: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo. 88

FIGURA 39: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo. 90

FIGURA 40: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=100, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo. 92

FIGURA 41: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=1000, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo. 94

FIGURA 42: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Tantalio (Ta), en función de $(\epsilon - \epsilon_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones usando TR-2PPE fueron hechas sobre una lámina de Ta policristalino y están representados por cruces. 95

FIGURA 43: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10... 97

FIGURA 44: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100... 99

FIGURA 45: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000...

101

FIGURA 46: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=10...

103

FIGURA 47: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=100...

105

FIGURA 48: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando n=1000...

107

FIGURA 49: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=10, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo.

109

FIGURA 50: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=100, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo. 111

FIGURA 51: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando n=1000, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo. 113

FIGURA 52: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=10, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo. 115

FIGURA 53: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}$ y usando n=100, ... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los calculos sin considerarlo. 117

FIGURA 54: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el

Tantalio ... aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$,

... los tiempos de vida media calculados para electrones cuya energía está por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

119

Resumen

En el presente trabajo se hace una revisión sucinta de cómo fueron obtenidos experimentalmente los tiempos de vida media de electrones en metales. Se revisa el potencial de Hubbard para estimar la interacción electrón-electrón entre los electrones de valencia de los metales de transición. Se toma en cuenta la teoría de probabilidades de transición de electrones en metales para el cálculo de la vida media de electrones dispersados inelásticamente que salen del nivel de Fermi de un metal al ser excitados por un fotón incidente. Si el metal no es de transición, se calculan las funciones de onda expandiéndolas en una base de ondas planas. Y si el metal es de transición, se realizarán los cálculos de las funciones de ondas tomando en cuenta el potencial de Hubbard. Para ello se calcula la densidad de estados del metal con el potencial de Hubbard. Aquel valor del potencial de Hubbard que reproduzca mejor la densidad de estados experimental es el que se tomará en cuenta para el cálculo de las funciones de onda. Estas funciones de onda se calculan usando la aproximación de densidad local más el potencial de Hubbard (LDA + U) y se expresan dichas funciones expandiéndolas en base de ondas planas. Todos los cálculos de las funciones de onda se obtienen usando el programa QUANTUM ESPRESSO. El programa OCTAVE toma los coeficientes de dicha expansión y calcula los elementos de matriz y la función de respuesta dieléctrica, con los que finalmente se calcula el tiempo de vida media de los electrones excitados en metales. Se muestran los resultados de los cálculos del tiempo de vida media realizados en metales simples como el Aluminio, metales nobles como el Oro y la Plata y en metales de transición como el Molibdeno y el Tantalio, y se comparan con datos experimentales tomados de la literatura. Los errores porcentuales cuando se comparan los valores calculados con los experimentales son bastante aceptables en muchos casos.

Introducción

En la actualidad el estudio de la dinámica de portadores excitados (electrones y huecos) son de importancia para la descripción de muchos fenómenos en las superficies que unen diferentes materiales incluso con aplicaciones en electrónica[1][2][3][4][5][6][7]. Esto ha sido posible con la aparición de láseres que pueden emitir pulsos, con una duración del orden de femtosegundos, que es el orden característico de los tiempos de relajación de estos portadores excitados. Esto hizo posible el estudio de procesos de transferencia de electrones en las superficies sólidas, los cuales son la base de muchos procesos fundamentales en superficies fotoquímicas y en reacciones químicas ultrarápidas [8][9][10]. Estos son generalmente procesos de absorción tanto en átomos como en moléculas y en reacciones catalíticas entre diferentes especies químicas, los cuales transfieren energía de una reacción compleja hacia los niveles nucleares y electrónicos del sustrato sólido. En los metales, la excitación de los pares electrón - hueco (e-h) produce un electrón excitado (*hot electron*) con energía por encima del nivel de Fermi ε_F y un hueco excitado con energía por debajo del nivel de Fermi ε_F . Es precisamente el acople de estos portadores excitados con el sustrato adyacente lo que determina las secciones eficaces y las rapidezces de transición de las reacciones inducidas de absorción de electrones en las superficies de los metales.

En el presente trabajo discutiremos la dinámica de los portadores excitados en los metales. La energía de relajación de estos electrones y huecos excitados se atribuye, en casi en todos los casos, a la dispersión inelástica con electrones *fríos* debajo del nivel de Fermi (dispersión e-e) y con fonones (dispersión e-ph), desde que la recombinación de las radiaciones de los pares e-h puede considerarse insignificantes. Asumiendo que el exceso de energía del portador excitado es mucho mayor que la energía térmica $k_B T$, la rapidez de la dispersión e-e no dependerá de la temperatura. Por lo tanto, para las energías de excitación mayores que 1 eV, el tiempo de vida media está determinado por la dispersión e-e, la dispersión e-ph es menos importante. Sólo para las energías cercanas al nivel de Fermi, donde el tiempo de vida media de la dispersión inelástica e-e crece rápidamente, la dispersión e-ph cobra importancia. [11][12]

Diferentes técnicas se utilizan para la medición del tiempo de vida media del portador excitado. Las técnicas de fotoemisión inversa (IPE) y de fotoemisión de alta resolución angular (ARPE) proporcionan una medida indirecta del tiempo de vida media de los electrones excitados y agujeros, respectivamente, mediante la medición del ancho de las líneas de energía de transición después de la salida de un electrón (IPE) o un fotón (ARPE) del sólido. Una alternativa al IPE es la fotoemisión de dos fotones (2PPE). Se ha demostrado que las mediciones del tiempo de vida media de electrones y agujeros en los metales se pueden hacer explotando las capacidades de la microscopía de efecto túnel (STM) y espectroscopia de efecto túnel (STS), y espectroscopia de emisión de electrones balísticos (BEES).

Estas técnicas han demostrado ser capaces de determinar los tiempos de relajación de electrones excitados en materiales sólidos.

La Fotoemisión Inversa (IPE) [8] consiste básicamente en bombardear una muestra con electrones de baja energía y detectar los fotones producidos en la transición electrónica entre dos estados desdoblados. La medición que se obtiene en el proceso está directamente relacionada con la densidad de estados sobre el nivel de Fermi. En la figura 1 muestra una transición entre dos estados y como se vería esto en un típico espectro IPE. En la figura 2 se presenta un esquema del espectrómetro. Las mediciones se hicieron en UHV a una presión base de 2×10^{-10} Torr. La resolución combinada de cañón y detector es 0.4 eV

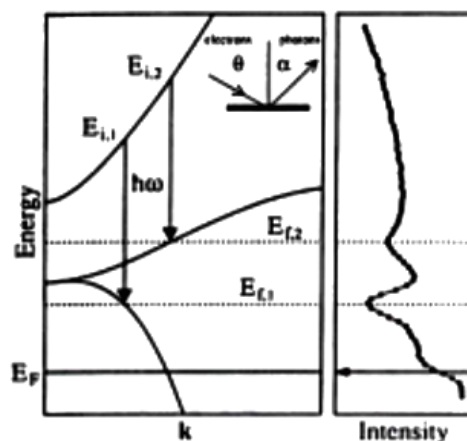


Figura 1: Izquierda: Gráfico Energía en función del Momentum que muestra las transiciones ocurridas a la misma energía por encima del nivel de Fermi. Derecha: Espectro IPE isocromático donde se muestra como surgen dichas transiciones.[13]

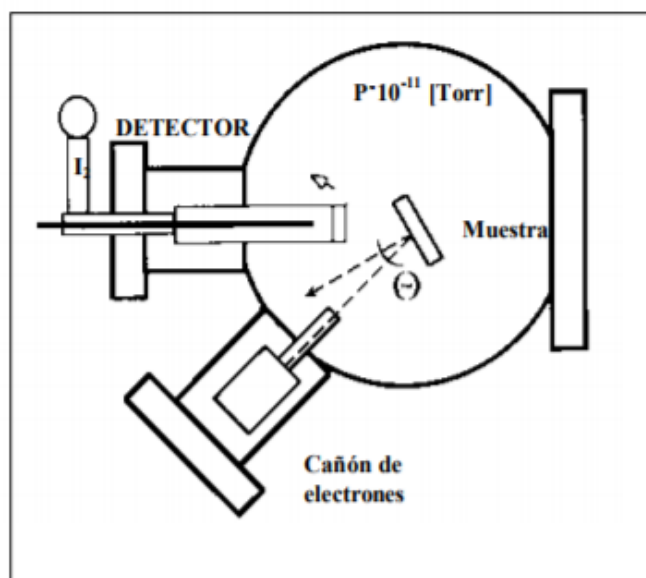


Figura 1: Disposición de equipos que se utilizaron en la medición experimental.[14]

La técnica de ARPE [15] está basada en el proceso de fotoionización, que consiste en irradiar una muestra mediante radiación electromagnética monocromática de energía superior al potencial de ionización de un átomo o molécula o superior a la función de trabajo de un sólido, de manera que sus electrones se puedan arrancar. La energía cinética y la dirección de emisión de los fotoelectrones poseen información sobre la estructura electrónica del material. Las fuentes electromagnéticas necesarias para la fotoemisión van desde el rango ultravioleta a los rayos X. Cuanto mayor es la energía de los fotones incidentes en la muestra, mayor será la probabilidad de extraer los electrones más fuertemente ligados al núcleo atómico, pertenecientes a los niveles internos del material.

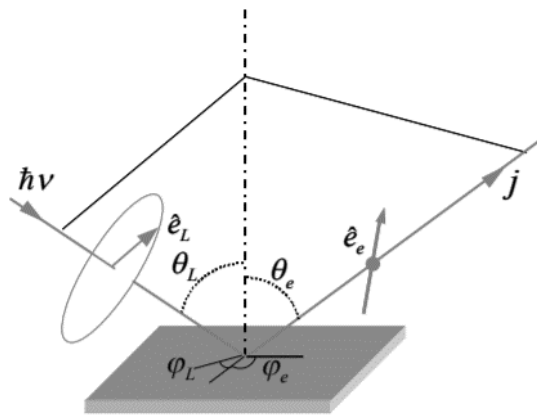


Figura 2: Sistema de medición experimental para determinar como la fotoemisión la dependencia angular de la fotoemisión. El eje normal a las placas del cristal es el eje Z y el plano $z = 0$ está definido por la superficie cristalina. Con ello medimos la distribución de energía (EDC) de los fotoelectrones colectados en un ángulo sólido que rodea a una dirección dada por un ángulo azimutal φ_e asociado a alguna orientación definida por la superficie cristalina y un ángulo polar θ_e respecto al eje normal.[16]

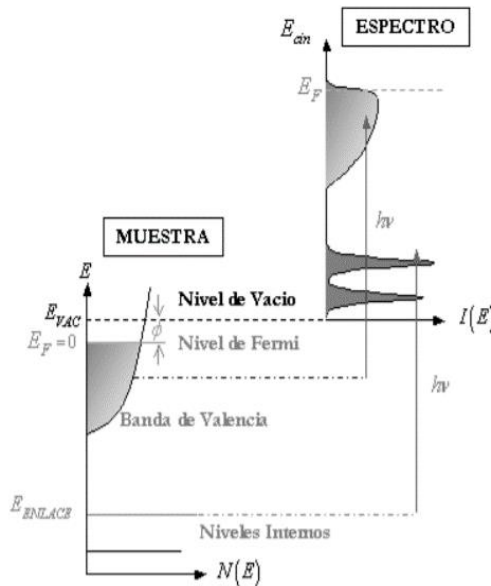


Figura 3: Diagrama de las transiciones energéticas en un proceso de fotoemisión.[17]

La fotoemisión de dos fotones (2PPE) [18] consiste en que un primer fotón excita un electrón, cuya energía esta por debajo del nivel de Fermi, a un estado intermedio cuya energía $\epsilon_F < \epsilon < \epsilon_{vac}$ y desde donde un segundo fotón lleva el electrón al estado final por encima del nivel de vacío ϵ_{vac} . Esta técnica también puede ser utilizado para acceder al tiempo de vida media del estado intermedio directamente en el dominio del tiempo (2PPE con resolución temporal), midiendo la disminución de la señal como el retraso del pulso del segundo fotón con respecto al pulso del primero.

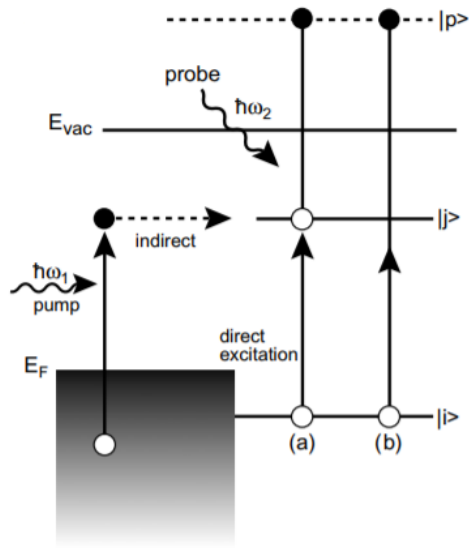


Figura 4: Los procesos de excitación fundamentales en la fotoemisión de dos fotones. Al tener un estado continuo del sustrato y uno discreto superficial, los estados iniciales representados por $|i\rangle$, tienen dos posibilidades para poblar transitoriamente del estado intermedio $|j\rangle$. Una es la excitación directa que lleva a una transición paso a paso de un fotón y la otra es un proceso indirecto mediante la dispersión del electrón fotoexcitado del continuo. Si no hay estado de superficie, sólo el último proceso no resonante es posible. Hay dos posibilidades para alcanzar el estado final del fotoelectrón $|p\rangle$ mediante (a) proceso paso a paso de un fotón y (b) directamente por el proceso de ionización de dos fotones desde $|i\rangle$. [19]

Capítulo 1: Radiación electromagnética interactuando con metales. Potencial de Hubbard. Tiempo de vida media de electrones excitados.

1.1 Transiciones de electrones excitados en metales

Aquí resumimos las formulaciones teóricas para el cálculo de electrones excitados, que se debe a la dispersión inelástica de la cuasipartícula excitada con los estados ocupados por debajo del nivel de Fermi. A menos que se indique lo contrario, las unidades atómicas se utilizan en todo, es decir, $e^2 = \hbar = m_e = 1$. Por lo tanto, se utiliza el radio de Bohr, $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$, como unidad de longitud y el Hartree, $H = e^2/a_0 = 27,2 \text{ eV}$, como unidad de energía. La unidad atómica de la velocidad es la velocidad de Bohr, $v_0 = \alpha c = 2,19 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$, donde α y c es la constante de estructura fina y la velocidad de la luz, respectivamente.

Tomando un sistema de Fermi con N electrones interactuantes a temperatura cero Kelvin, y considerando un electrón externo excitado interactuando con el sistema de Fermi. La figura describe esquemáticamente un proceso de dispersión inelástica para el electrón excitado. El electrón excitado está en un estado inicial $\Phi_i(r)$ de energía $\varepsilon_i > \varepsilon_F$ y es dispersado al estado final $\Phi_f(r)$ de energía ε_f ($\varepsilon_F < \varepsilon_f < \varepsilon_i$) al excitar el sistema de Fermi de muchas partículas desde su estado fundamental de energía E_0 hacia algún estado excitado de energía E_n . Usando la Regla de oro de Fermi en la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo y manteniendo sólo los términos de menor orden en la interacción Coulombiana $v(r, r')$ entre el electrón excitado y el gas de Fermi, la probabilidad $P_{i \rightarrow f}$ por unidad de tiempo para la ocurrencia de este proceso viene dado por [20]:

$$P_{i \rightarrow f} = -2 \int dr \int dr' \Phi_i^*(r) \Phi_f^*(r') \text{Im} W(r, r', \varepsilon_i - \varepsilon_f) \Phi_i(r') \Phi_f(r) \quad (1)$$

donde $W(r, r', \omega)$ con $\omega = [\varepsilon_i - \varepsilon_f]/\hbar$ es la denominada interacción de apantallamiento

$$W(r, r', \omega) = v(r, r') + \int dr_1 \int dr_2 v(r, r_1) \chi(r_1, r_2, \omega) v(r_2, r') \quad (2)$$

y donde $\chi(r, r', \omega)$ es la función de respuesta al cambio en la densidad del sistema de Fermi interactuante. La tasa de decaimiento total o la inversa del tiempo de vida media del electrón externo excitado en el estado inicial $\Phi_i(r)$ de energía ε_i es simplemente la suma de todas las probabilidades $P_{i \rightarrow f}$ sobre todos los estados finales disponibles $\Phi_f(r)$ con energías ε_f , es decir

$$\tau_i^{-1} = \sum_f P_{i \rightarrow f} \quad (3)$$

donde los estados finales están sujetos a la condición $\varepsilon_F < \varepsilon_f < \varepsilon_i$. Las funciones de onda para partículas individuales $\Phi_{i,f}(r)$ y de energías $\varepsilon_{i,f}$ introducidas en la ecuación (1) pueden ser elegidas para ser autofunciones y autovalores en un Hamiltoniano efectivo de Hartree, de Kohn- Sham o de cuasipartícula. [21]

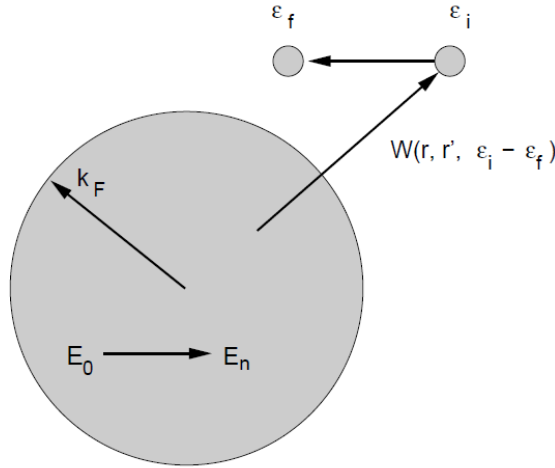


Figura 5: Dispersión de un electrón externo excitado con un sistema de Fermi de N electrones interactuantes a $T = 0$ K. El electrón externo cuya energía en el estado inicial es $\varepsilon_i > \varepsilon_F$ es dispersado hacia otro estado cuya energía es ε_f ($\varepsilon_F < \varepsilon_f < \varepsilon_i$) por la excitación del sistema de Fermi desde su estado fundamental cuya energía es E_0 hacia algún estado excitado cuya energía es E_n ($E_n - E_0 = \varepsilon_i - \varepsilon_f$)[20]

1.2 Potencial de Hubbard

1.2.1 Descripción y el Hamiltoniano de Hubbard

El modelo Hubbard ofrece una de las formas más sencillas de comprender cómo las interacciones entre electrones pueden dar lugar a efectos magnéticos e incluso efectos superconductores en los sólidos. Un estudio sobre la susceptibilidad magnética y el calor específico en metales de transición fue desarrollado por Irkhin[21] usando el potencial de Hubbard.

Fue descrito a principios de la década de 1960 y se aplicó inicialmente para comprender el comportamiento de los monóxidos de metales de transición (FeO, NiO, CoO), compuestos que son aislantes antiferromagnéticos, pero se había predicho que serían metálicos por métodos que tratan interacciones fuertes con menos cuidado. De hecho, es una característica sorprendente del modelo que, a pesar de su simplicidad, exhibe un comportamiento relevante para muchas de las propiedades más sutiles y hermosas de los sistemas de estado sólido.

Hubbard[22] ha propuesto un modelo altamente simplificado que intenta enfrentar las interacciones entre electrones, que contiene el mínimo de características necesarias para producir un comportamiento localizado y en forma de banda en los límites adecuados. En el modelo de Hubbard, el vasto conjunto de niveles de electrones unidos y continuos de almacenamiento se reduce a un solo nivel orbital localizado. Los estados del modelo se dan especificando las cuatro configuraciones posibles de cada ion (su nivel puede estar vacío, contener un electrón con uno de dos giros o dos electrones de giro opuesto). El Hamiltoniano para el modelo de Hubbard contiene dos tipos de términos: (a) un término diagonal en estos estados, que es solo una energía positiva U veces el número de niveles iónicos ocupados por partida doble (más una energía (no importante) y veces el número de electrones); y (b) un término fuera de la diagonal en estos estados que tiene elementos de matriz no nulos solo para los pares de estados que difieren solo por un solo electrón que se ha movido (sin cambio en el spin) de un ión dado a uno de sus vecinos. El primer conjunto de términos, en ausencia del segundo, favorecería los momentos magnéticos locales, ya que suprimiría la posibilidad de un segundo electrón (con un spin orientado de forma opuesta) en sitios ocupados

individualmente. Se puede demostrar que el segundo conjunto de términos en ausencia del primero conduce a un espectro de banda convencional y niveles de Bloch de un electrón en los que cada electrón se distribuye por todo el cristal. Cuando ambos conjuntos de términos están presentes, incluso este modelo simple ha demostrado ser demasiado difícil para el análisis exacto, aunque se ha extraído mucha información interesante en casos especiales. Si, por ejemplo, el número total de electrones es igual al número total de sitios, entonces, en el límite de repulsión intrasita insignificante ($t \gg U$), uno tiene una banda metálica ordinaria llena a la mitad. En el límite opuesto ($U \gg t$), sin embargo, se puede derivar un hamiltoniano de spin Heisenberg antiferromagnético (que tiene una constante de intercambio $|J|=4t / U$) para describir las excitaciones bajas. Sin embargo, nadie ha dado una solución rigurosa de cómo cambia el modelo de un metal no magnético a un aislante antiferromagnético a medida que el cociente t / U varía.

Para escribir el Hamiltoniano de Hubbard (a partir de aquí HH) debemos considerar lo siguiente:

Primero, los núcleos pueden considerarse, por simplicidad, fijos en un sólido (en otras palabras, no nos preocuparemos por las vibraciones de la red). Esto sugiere que comenzamos con una red de átomos (sitios) en que se mueven los electrones. El HH simplifica los átomos en un sólido a una colección de sitios, cada uno con un solo nivel (orbital). Esta es una buena forma de representar a un sólido como una sola banda de energía en la superficie de Fermi, de modo que, sólo un orbital es relevante. Con esta simplificación, los sitios de la HH están limitados por el principio de Pauli a cuatro configuraciones: vacío, un solo fermión arriba, un solo abajo fermión o doble ocupación por un par de fermiones arriba y abajo.

En un sólido donde los electrones pueden moverse, los electrones están bajo una interacción de Coulomb apantallada. La interacción más intensa será entre dos electrones en el mismo átomo. Para simplificar, Hubbard se detiene justo allí, de modo que las interacciones se modelan mediante un término que es cero si el átomo está vacío de electrones o tiene un solo electrón, pero tiene el valor U si el átomo tiene dos electrones. No hay interacción entre los electrones en diferentes sitios. Nuestra energía cinética consistirá en una expresión que permite que los electrones se muevan cerca a sus vecinos. La escala de energía t que gobierna este "salto" se determinará por la superposición de dos funciones de onda para dicho par de

electrones en ese átomo. Dado que las funciones de onda se decaen de manera exponencial, podemos comenzar permitiendo saltos sólo entre los átomos más cercanos en nuestra red. [23]

Para obtener el Hamiltoniano de Hubbard, revisemos los operadores de creación y destrucción a^\dagger, a que aparecen al estudiar el oscilador armónico. Sus propiedades son paralelas a las de los operadores en la HH. Los operadores de creación y destrucción de osciladores armónicos se definen en términos de los operadores de posición y momentum

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}}\hat{p} \quad \text{y} \quad \hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}}\hat{p} \quad (18)$$

Desde $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$, se demuestra que estos operadores obedecen las siguientes relaciones de conmutación,

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (19)$$

Y que el Hamiltoniano es,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) \quad (20)$$

El "operador de número" se define como $\hat{n} = \hat{a}^\dagger\hat{a}$ de modo que $\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right)$

Lo descrito anteriormente es para bosones. Sin embargo, hay operadores de creación y aniquilación para fermiones. Ahora formalicemos esta construcción. Denotemos por $\Phi_\sigma(r - R_i)$ a la función de onda del electrón en el átomo cuyo sitio es R_i y $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ el operador de creación de un electrón en el sitio R_i con spin σ .

El anticonmutador de los operadores de creación y aniquilación, es decir $\{A, B\} = AB + BA$, cumplen con las siguientes propiedades:

$$\left\{ \hat{c}_{j\sigma}, \hat{c}_{k\sigma'}^\dagger \right\} = \delta_{jk} \delta_{\sigma\sigma'}, \quad \left\{ \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger, \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger \right\} = 0, \quad \left\{ \hat{c}_{j\sigma}, \hat{c}_{j\sigma'} \right\} = 0$$

En la aproximación tight binding, el hamiltoniano para un electrón, en el formalismo de segunda cuantización, puede escribirse como[24] :

$$\hat{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,k,l, \\ \sigma,\sigma'}} \left\langle i\sigma, j\sigma' \left| \frac{1}{r} \right| k\sigma, l\sigma' \right\rangle \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma'}^\dagger \hat{c}_{l\sigma'} \hat{c}_{k\sigma} \quad (21)$$

$$\text{Donde } t_{ij} = \int \Phi_\sigma^*(r - R_i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \Phi_\sigma(r - R_j) d^3r \quad (22)$$

$$\left\langle i\sigma, j\sigma' \left| \frac{1}{r} \right| k\sigma, l\sigma' \right\rangle = e^2 \int \Phi_\sigma^*(r - R_i) \Phi_{\sigma'}^*(r' - R_j) \frac{1}{|r - r'|} \Phi_\sigma(r - R_k) \Phi_{\sigma'}(r' - R_l) d^3r d^3r' \quad (23)$$

En la ecuación (22), V representa el potencial nuclear actuando sobre los electrones. Por lo tanto, el primer término en la ecuación (21) es el Hamiltoniano para un electrón en la banda. La ecuación (23) representa la interacción entre electrones. En la aproximación básica introducida por Hubbard, se consideran nulos todos los términos excepto aquellos donde $i = j = k = l$. ya que estos términos corresponden a electrones en un mismo sitio de red (átomo) donde la interacción es más intensa. Hubbard hace una estimación de los términos de modo que el término con todos los índices iguales para electrones 3d es del orden de 10 -20 eV mientras otros términos tienen órdenes de entre 1/2 eV a 1/40 eV [25].

Recordando que $n_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ es el operador del número de ocupación, podemos escribir el Hamiltoniano de Hubbard de esta manera:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma'} \left\langle i\sigma, i\sigma' \left| \frac{1}{r} \right| i\sigma, i\sigma' \right\rangle \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma'}^\dagger \hat{c}_{i\sigma'} \hat{c}_{i\sigma} \\ &= \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma'} \left\langle i\sigma, i\sigma' \left| \frac{1}{r} \right| i\sigma, i\sigma' \right\rangle n_{i\sigma} n_{i\sigma'} \end{aligned}$$

$$= \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (24)$$

El primer término describe la destrucción de un electrón de espín σ en el sitio i y su creación en el sitio j (o viceversa) lo que interpreta como la energía cinética más la interacción con los otros sitios (átomos). Solo consideran los índices i,j tales que enfatizan que el salto sólo se permite entre dos sitios que sean adyacentes. El segundo término es la energía de interacción. Recorre todos los sitios y agrega una energía U si encuentra que el sitio está doblemente ocupado.

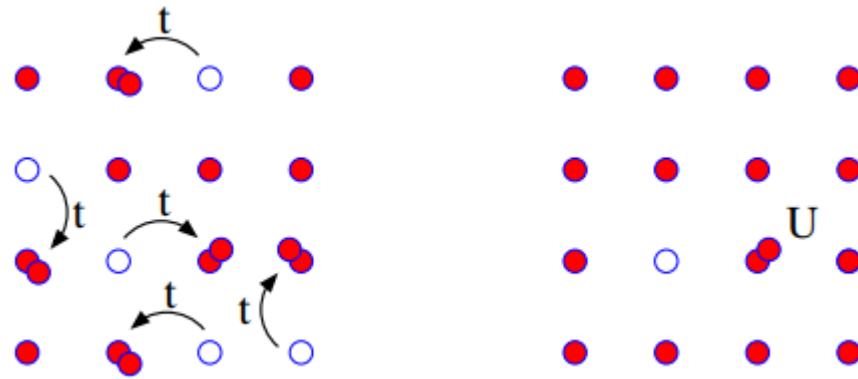


Figura 7: Representación pictórica de los términos en el Hamiltoniano de Hubbard. Izquierda: La energía cinética t . Derecha: La repulsión U entre los sitios de red.[23]

1.2.2 Aproximación LDA + U

La mayoría de las funcionales de correlación e intercambio (xc) que se utilizan comúnmente, como la aproximación de densidad local (LDA) [26–28], o la aproximación de gradiente generalizada (GGA), fallan bastante en la predicción del carácter aislante de ciertos materiales y también proporciona una representación bastante pobre de otras de sus propiedades físicas, incluida la estructura cristalina, momentos magnéticos, espectro vibracional, etc. En general, estos problemas marcan la tendencia en la mayoría de los funcionales xc de sobre-delocalizar los electrones de valencia y sobre-estabilizar estados fundamentales metálicos.

La LDA + U (con esto, se indica una corrección “+ U” aplicada a una funcional DFT genérica, no necesariamente la LDA) es uno de los enfoques correctivos más simples que se formularon para mejorar la precisión de las funcionales de la teoría de funcional de densidad (DFT) al describir el estado fundamental de sistemas correlacionados [29-33]. La idea en la que se basa es bastante simple y consiste en utilizar un Hamiltoniano de Hubbard para describir estados electrónicos "fuertemente correlacionados" (típicamente, orbitales d o f localizados), mientras que el resto de los electrones de valencia son tratados con un nivel "estándar" de aproximación. Dentro de LDA + U, la energía total de un sistema se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hub}[\{n_{m,m'}^{I\sigma}\}] - E_{dc}[\{n^{I\sigma}\}] \quad (25)$$

En esta ecuación, E_{Hub} es el término que contiene interacciones electrón-electrón como se modela en el Hamiltoniano de Hubbard. Debido a la naturaleza aditiva de esta corrección, es necesario eliminar de la energía de interacción DFT (aproximada) E_{LDA} parte de la energía de interacción ya contenida en E_{Hub} para evitar problemas de doble conteo. Esta tarea se realiza mediante la sustracción del llamado E_{dc} , el término de "doble conteo" (dc) que modela la contribución a la energía DFT de electrones correlacionados como una aproximación de campo medio a E_{Hub} . Es importante destacar que la corrección de Hubbard solo se aplica a los estados localizados del sistema (típicamente los más afectados por los efectos de correlación). De hecho, es una funcional de los números de ocupación que a menudo se

definen como proyecciones de orbitales de Kohn-Sham ocupados $(\psi_{k\nu}^\sigma)$ sobre los estados de un conjunto de bases localizadas (ϕ_m^I) :

$$n_{m,m'}^{I\sigma} = \sum_{k,\nu} f_{k\nu}^\sigma \langle \psi_{k\nu}^\sigma | \phi_{m'}^I \rangle \langle \phi_m^I | \psi_{k\nu}^\sigma \rangle \quad (26)$$

Donde $f_{k\nu}^\sigma$ son los estados de ocupación Fermi-Dirac de los estados de Kohn-Sham (KS) (k y ν son, respectivamente, los índices de punto k y banda). Usando las ocupaciones definidas en la ec. (26) en el funcional de la ec. (25) corresponde a sustituir los operadores de números que aparecen en la ecuación (24) con su promedio (campo medio) en la variedad ocupada del sistema. Si bien esta operación es necesaria para usar el modelo de Hubbard en las implementaciones actuales de DFT, la elección del conjunto de bases localizadas no es única. Algunas de las opciones más populares, como orbitales atómicos o funciones maximales de Wannier localizadas.

1.3 Cálculo a partir de primeros principios de la probabilidad de transición de electrones excitados en metales.

Los cálculos por primeros principios de la tasa de dispersión de electrones excitados en sólidos periódicos fueron realizados por primera vez por Campillo [34]. Las inversas de los tiempos de vida media son obtenidos con la auto-energía de los electrones on-shell de la teoría de muchos cuerpos, denominada aproximación G^0W la cual da los mismos resultados de las ecuaciones (1)-(3).

Para cristales periódicos, las funciones de onda para partículas individuales introducidas en la ecuación (1) son funciones de Bloch $\phi_{k,i}(r)$ y $\phi_{k-q,f}(r)$ con energías $\varepsilon_{k,i}$ y $\varepsilon_{k-q,f}$, donde i y f representan los índices de banda. Por lo tanto, al introducir esto en las ecuaciones (1)-(3) y realizando la transformada de Fourier uno obtiene que la inversa del tiempo de vida media, en unidades atómicas viene dada por:

$$\tau_{k,i}^{-1} = -2 \sum_f \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \sum_{G,G'} B_{i,f}^*(q+G) \times B_{i,f}(q+G') \text{Im}W_{G,G'}(q,\omega) \quad (5)$$

Donde la energía transferida $\omega = \varepsilon_{k,i} - \varepsilon_{k-q,f}$ está sujeta a la condición $0 < \omega < \varepsilon_{k,i} - \varepsilon_F$, la integración es sobre la primera zona de Brillouin (BZ), los vectores \mathbf{G}, \mathbf{G}' son vectores de la red recíproca, $B_{i,f}$ son elementos de matriz de la forma:

$$B_{i,f}(q+G) = \int dr \phi_{k,i}^*(r) e^{i(q+G)r} \phi_{k-q,f}(r) \quad (6)$$

y $W_{G,G'}(q,\omega)$ son los coeficientes de la transformada Fourier de la interacción de apantallamiento $W(r,r',\omega)$. En el caso de gas de electrones libres, los coeficientes $W_{G,G'}(q,\omega)$ son expresados usualmente en términos de la matriz dieléctrica inversa:

$$W_{G,G'}(q, \omega) = v(q+G) \varepsilon_{G,G'}^{-1}(q, \omega) \quad (7)$$

donde $v(q)$ es la transformada Fourier de la interacción de Coulomb $v(r, r')$. En la aproximación de fase aleatoria (RPA)

$$\varepsilon_{G,G'}(q, \omega) = \delta_{G,G'} - \chi_{G,G'}^0(q, \omega) v(q+G) \quad (8)$$

donde $\chi_{G,G'}^0(q, \omega)$ son los coeficientes de la transformada Fourier de la función de respuesta para la densidad de partículas no interactuantes $\chi^0(r, r', \omega)$. A su vez, $\chi_{G,G'}^0(q, \omega)$ tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \chi_{G,G'}^0(q, \omega) = & 2 \int_{BZ} \frac{dk}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} \frac{f_{k,n} - f_{k+q,n'}}{\varepsilon_{k,n} - \varepsilon_{k+q,n'} + \omega + i\eta} \\ & \times \langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G) \cdot r} | \phi_{k+q,n'} \rangle \langle \phi_{k+q,n'} | e^{i(q+G') \cdot r} | \phi_{k,n} \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

donde n, n' son Índices de banda, $f_{k,n} = \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k,n})$ número de ocupación de los electrones debajo del nivel de Fermi y $\varepsilon_{k,n}$ es la energía del electrón en la banda de índice n .

El acoplamiento del vector de onda $\mathbf{q}+\mathbf{G}$ con los vectores de onda $\mathbf{q}+\mathbf{G}'$ con $\mathbf{G} \neq \mathbf{G}'$ aparece como consecuencia de la existencia de variaciones de la densidad de electrones en el sólido. Si estos términos, que representan los llamados efectos del campo local cristalino, se consideran insignificantes, uno puede reescribir la ecuación (4) como:

$$\tau_{k,i}^{-1} = 2 \sum_f \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \sum_G |B_{i,f}(q+G)|^2 v(q+G) \frac{Im \varepsilon_{G,G}(q, \omega)}{|\varepsilon_{G,G}(q, \omega)|^2} \quad (10)$$

Al reemplazar $v(q+G)$ por $\frac{4\pi}{|(q+G)|^2}$ tenemos

$$\tau_{k,i}^{-1} = \frac{1}{\pi^2} \sum_f \int dq \sum_G \frac{|B_{i,f}(q+G)|^2}{|q+G|^2} \frac{\text{Im} \varepsilon_{G,G}(q, \omega)}{|\varepsilon_{G,G}(q, \omega)|^2} \quad (11)$$

donde $\varepsilon_{G,G}(q, \omega) = 1 - \chi_{G,G}^0(q, \omega) v(q+G)$ tiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{G,G}(q, \omega) = & 1 - \frac{4\pi}{|q+G|^2} \times 2 \int_{\text{BZ}} \frac{dk}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} \frac{\Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k,n}) - \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k+q,n'})}{\varepsilon_{k,n} - \varepsilon_{k+q,n'} + \omega + i\eta} \\ & \times \langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G)r} | \phi_{k+q,n'} \rangle \langle \phi_{k+q,n'} | e^{i(q+G)r} | \phi_{k,n} \rangle \end{aligned}$$

y observando que $\langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G)r} | \phi_{k+q,n'} \rangle$ es la conjugada de $\langle \phi_{k+q,n'} | e^{i(q+G)r} | \phi_{k,n} \rangle$, la expresión se reduce a:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{G,G}(q, \omega) = & 1 - \frac{4\pi}{|q+G|^2} \times 2 \int_{\text{BZ}} \frac{dk}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} \frac{\Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k,n}) - \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k+q,n'})}{\varepsilon_{k,n} - \varepsilon_{k+q,n'} + \omega + i\eta} \\ & \times |\langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G)r} | \phi_{k+q,n'} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (12)$$

cuya parte imaginaria es

$$\begin{aligned} \text{Im} \varepsilon_{G,G}(q, \omega) = & \pi \frac{4\pi}{|q+G|^2} \times 2 \int_{\text{BZ}} \frac{dk}{(2\pi)^3} \sum_{n,n'} [\Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k,n}) - \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_{k+q,n'})] \\ & \times |\langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G)r} | \phi_{k+q,n'} \rangle|^2 \delta(\omega - \varepsilon_{k+q,n'} + \varepsilon_{k,n}) \end{aligned} \quad (13)$$

1.4 Cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados en metales expandiendo las funciones de onda en ondas planas

Para realizar el cálculo anterior, expandimos todas las funciones de onda para los electrones de Bloch en una base de onda planas (PW)

$$\phi_{k,i}(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G u_{k,i}(G) e^{i(k+G)\cdot r} \quad (14)$$

donde Ω es el volumen de normalización. De esta forma, los términos de la ecuación (10) quedan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} B_{i,f}(q+G) &= \int dr \phi_{k,i}^*(r) e^{i(q+G)\cdot r} \phi_{k-q,f}(r) \\ &= \int dr \left(\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G'} u_{k,i}^*(G') e^{-i(k+G')\cdot r} \right) e^{i(q+G)\cdot r} \left(\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G''} u_{k-q,f}(G'') e^{i(k-q+G'')\cdot r} \right) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{G'} \sum_{G''} u_{k,i}^*(G') u_{k-q,f}(G'') \left\{ \int dr e^{i(G''-(G'-G))\cdot r} \right\} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{G'} \sum_{G''} u_{k,i}^*(G') u_{k-q,f}(G'') \left\{ (2\pi)^3 \delta[G'' - (G' - G)] \right\} \end{aligned}$$

y recordando que podemos pasar de sumatoria a integral: $\sum_k f(k) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int f(k) dk$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{G'} \sum_{G''} u_{k,i}^*(G') \underbrace{u_{k-q,f}(G'')} \left\{ (2\pi)^3 \delta[G'' - (G' - G)] \right\} \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{G'} u_{k,i}^*(G') \underbrace{\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int dG'' u_{k-q,f}(G'') \delta[G'' - (G' - G)]} \end{aligned}$$

$$= \sum_{G'} u_{k,i}^*(G') \underbrace{u_{k-q,f}(G'-G)}$$

de esta manera

$$B_{i,f}(q+G) = \sum_{G'} u_{k,i}^*(G') u_{k-q,f}(G'-G) \quad (15)$$

El siguiente término es $\varepsilon_{G,G'}(q, \omega)$, cuya expresión explícita se muestra en la ecuación (12), donde aparece el término $|\langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G)r} | \phi_{k+q,n'} \rangle|^2$ cuyo cálculo se muestra a continuación

$$\begin{aligned} \langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G)r} | \phi_{k+q,n'} \rangle &= \int dr \phi_{k,n}^*(r) e^{-i(q+G)r} \phi_{k+q,n'}(r) \\ &= \int dr \left(\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G'} u_{k,n}^*(G') e^{-i(k+G')r} \right) e^{-i(q+G)r} \left(\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{G''} u_{k+q,n'}(G'') e^{i(k+q+G'')r} \right) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{G'} \sum_{G''} u_{k,n}^*(G') u_{k+q,n'}(G'') \left\{ \int dr e^{i(G''-(G'+G))r} \right\} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{G'} \sum_{G''} u_{k,n}^*(G') u_{k+q,n'}(G'') \left\{ (2\pi)^3 \delta[G''-(G'+G)] \right\} \end{aligned}$$

Aplicando el cambio de sumatoria a integral:

$$\langle \phi_{k,n} | e^{-i(q+G)r} | \phi_{k+q,n'} \rangle = \sum_{G'} u_{k,n}^*(G') u_{k+q,n'}(G+G') \quad (16)$$

Al tomar su módulo al cuadrado, evaluamos tanto $\varepsilon_{G,G}(q, \omega)$ como su parte imaginaria

Dada la energía de un electrón excitado ε , hay muchos vectores de onda y bandas con la misma energía, por ello uno puede definir la inversa del tiempo de vida media dependiente de la energía tomando el promedio sobre los vectores de onda y bandas. Como resultado de la simetría de los estados de Bloch, uno halla que $\tau_{S k,i}^{-1} = \tau_{k,i}^{-1}$, donde S representa

la operación de un grupo de simetría en un punto del cristal periódico. Por lo tanto, uno puede escribir:

$$\tau^{-1}(\mathcal{E}) = \frac{\sum_n \sum_k^{IBZ} m_{k,n} \tau_{k,n}^{-1}}{\sum_n \sum_k^{IBZ} m_{k,n}} \quad (17)$$

donde $m_{k,n}$ representa el número de vectores de onda k situados en un elemento irreducible de la zona de Brillouin (IBZ) con la misma energía \mathcal{E} .

Capítulo 2: Cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados

Para calcular el tiempo de vida media de electrones excitados, se utilizaron los programas Quantum ESPRESSO 6.0 y GNU Octave, ejecutados en el sistema operativo LINUX en la distribución UBUNTU. Las descripciones de estos programas fueron realizadas en la tesis de Licenciatura.

2.1 Pasos a seguir para el cálculo del tiempo promedio

Mostramos a continuación los pasos a seguir para el cálculo del tiempo de vida media

- 1** Selección del metal, del pseudopotencial y de las divisiones en la red recíproca.
- 2** Selección del potencial de Hubbard
- 3** Selección de los puntos k en la red recíproca para representar la zona de Brillouin.
- 4** Cálculo de los puntos $k + q$ y $k - q$ de la red recíproca
- 5** Obtención de los elementos de matriz
- 6** Cálculo del tiempo de vida media

2.1.1 Selección del metal, del pseudopotencial y de las divisiones en la red recíproca

Primero uno debe elegir un elemento (metal) para los cálculos de las funciones de onda y energía de los electrones. Luego elegir un pseudopotencial para el metal seleccionado el cual se utilizará para la solución de la ecuación de Schrödinger. La pagina web del proyecto Quantum ESPRESSO (a partir de aquí QE) tiene almacenado dichos pseudopotenciales. Y finalmente debemos elegir en cuantos elementos de volumen se divide la primera zona de Brillouin, para lo cual se indica el número de divisiones en cada eje de la red recíproca.

2.1.2 Selección del potencial de Hubbard

En el caso de los metales de transición, se debe considerar la interacción entre los spines de los electrones de valencia. A esta interacción se le llama potencial de Hubbard. Al graficar la densidad de estados experimental con la densidad de estados calculada con QE, vemos que hay mucha discrepancia entre ellas. Para ello elegimos un potencial de Hubbard (cuyos valores típicamente están entre 2,5 a 5,0 eV) y se calcula la densidad de estados pero considerando el potencial de Hubbard. Finalmente nos quedamos con el potencial de Hubbard cuya densidad de estados graficada sea la más cercana a la experimental.

2.1.3 Selección de los puntos k en la red recíproca para representar la zona de Brillouin.

Con esta información, QE nos permite obtener un conjunto de puntos k de la red recíproca, cuyo número depende de en cuantos cubos se dividió la primera zona de Brillouin. Estos puntos k de la red recíproca representan la primera zona de Brillouin. QE calcula las energías, con sus respectivos índices de banda, y los coeficientes de las funciones de onda de electrones de Bloch al ser expresadas en base de ondas planas. Estos coeficientes dependen de vectores de la red recíproca los cuales también proporciona el programa al ejecutar el subprograma PW. Además proporciona los pesos para cada punto k de modo que realizar

integraciones en esta zona se convertirán en sumatorias ponderadas sobre estos puntos k con sus pesos respectivos.

2.1.4 Obtención de los puntos $k + q$ y $k - q$ de la red recíproca

Obtenidos los puntos k , el programa GNU Octave creará archivos de entrada para cada uno de los puntos $k - q$ y $k + q$, donde q son los puntos de la primera zona de Brillouin. QE usará estos archivos para obtener las energías, índices de banda y los coeficientes de las funciones de onda al ser expresadas en base de ondas planas para cada punto $k - q$ y $k + q$.

2.1.5 Obtención de los elementos de matriz

GNU octave realizará los cálculos de los elementos de matriz con la energía y funciones de onda para cada punto $k - q$. Para obtener la función de respuesta dieléctrica se realizarán los cálculos de los elementos de matriz con la energía y funciones de onda para cada punto $k + q$. En el cálculo de la parte imaginaria de esta función, aparece la delta de Dirac, la cual será aproximada con una sucesión de funciones.

2.1.6 Cálculo del tiempo de vida media

Una vez calculados los elementos de matriz, obtendremos el tiempo de vida media de los electrones excitados en función de la diferencia de energía del electrón excitado con la energía de Fermi.

En el esquema mostrado se hace un resumen de todos los pasos a seguir para calcular el tiempo de vida media de los electrones.

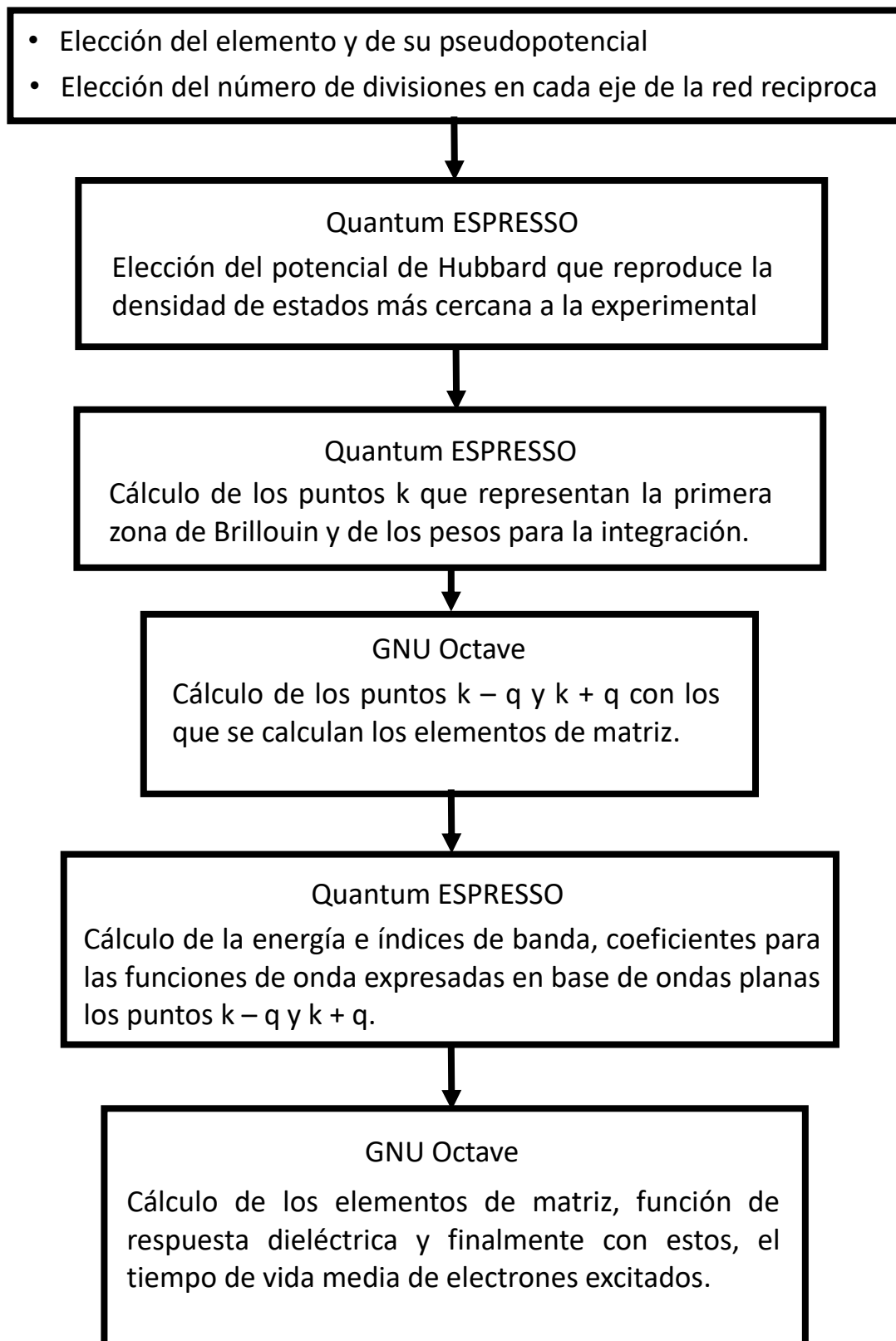


Figura 8: Esquema de los pasos a seguir para el cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados en metales, mostrando el uso de los programas empleados.

Capítulo 3: Presentación de los cálculos del tiempo de vida media y discusión de los resultados

En este capítulo mostramos la secuencia seguida desde la elección del material hasta la obtención del cálculo del tiempo de vida media, así como la comparación de estos cálculos con los datos experimentales.

3.1 Descripción de los pasos para el cálculo del tiempo de vida media

Aquí mostramos la rutina a seguir para el cálculo del tiempo de vida media de electrones excitados.

1. Elegir un elemento (metal), por ejemplo elegimos el **Molibdeno (Mo)**
2. Elegir un pseudopotencial, el cual se utilizará para la solución de la ecuación de Schrödinger, elegimos el archivo **Mo.pbesol-spn-rrkjus_psl.0.2.UPF** en nuestro caso como pseudopotencial. Este archivo está en la página web del proyecto QE <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials>.
3. Elegir en cuantos cubos queremos dividir la primera zona de Brillouin, para lo cual se indica el número de divisiones en cada eje de la red recíproca. Por ejemplo, si queremos dividir en 8 divisiones los ejes k_x , k_y y k_z , dentro del archivo de entrada debemos indicar este número de divisiones en cada eje y la zona de Brillouin se divide en $8 \times 8 \times 8$ elementos de volumen.
4. Con esta información creamos el archivo ejecutable de extensión **.sh**. Este es el archivo de entrada que ejecutaremos desde el terminal de UBUNTU, el cual convoca al subprograma PW de QE. En nuestro caso el archivo de entrada es **Mo.scf.sh** y se ejecuta desde el terminal con el comando `./Mo.scf.sh`. En las siguientes secciones comentaremos las partes más importantes de este fichero.

```

#-----
# self-consistent calculation
  cat > Mo.scf.in << EOF
&control
  calculation='scf'
  restart_mode='from_scratch'
  pseudo_dir = './',
  outdir='./'
  prefix='mo'
  tstress = .true.
  tprnfor = .true.
  wf_collect = .true.
/
&system
  ibrav = 3, celldm(1) = 5.95, nat= 1, ntyp= 1
  ecutwfc = 75.0
  ecutrho = 300.0
  occupations='smearing', smearing='gaussian', degauss=0.02
/
&electrons
  diagonalization='cg'
  conv_thr = 1.0e-8
  mixing_beta = 0.7
/
ATOMIC_SPECIES
  Mo 95.94 Mo.pbesol-spn-rrkjus_psl.0.2.UPF
ATOMIC_POSITIONS
  Mo 0.0 0.0 0.0
K_POINTS (automatic)
  8 8 8 0 0 0
EOF
#-----
/home/QE/qe-6.0/PW/src/pw.x <Mo.scf.in> Mo.scf.out

```

5. `cat > Mo.scf.in << EOF` : Aquí indicamos al ejecutable que creará el archivo `Mo.scf.in` y que se considera como contenido de este archivo todas las líneas hasta que aparezca `EOF` (end of file) responde a la línea donde dividimos la zona de Brillouin en $8 \times 8 \times 8$ elementos de volumen.

6. En la sección `&control` aparecen diferentes parámetros, cada uno con un valor específico:

`calculation='scf'` indica que al realizarse los cálculos serán de manera autoconsistente, es decir los realizará comparando un cálculo con el anterior hasta que su diferencia sea menor que la tolerancia indicada. Esta tolerancia se indica más adelante.

`restart_mode='from_scratch'` indica que cada vez que se calcule, reiniciar todos los cálculos desde cero, sólo guardando las energías y funciones de onda calculadas.

`pseudo_dir = './'`, y `outdir='./'`, indican que el directorio donde está el archivo con el pseudopotencial y los archivos de salida es el mismo desde donde se ejecuta **Mo.scf.sh**.

`wf_collect = .true.` es imprescindible que `wf_collect` tenga el valor `true`, pues esto indica al subprograma PW que no sólo calcule la energía de los electrones en cada banda, y sus funciones de onda, sino también que muestre dichos cálculos, los cuales estarán almacenados en archivos de extensión **.dat**.

7. En la línea donde aparece `&system` aparecen diferentes parámetros, cada uno con un valor específico:

`ibrav = 3`, indica que la estructura de la red recíproca es una red cúbica de cuerpo centrada (bcc), otros números indican otras estructuras.

`celldm(1) = 5.95`, indica cual es el parámetro de red en armstrong.

`nat= 1`, indica el número de átomos en la celda unitaria.

`ntyp= 1`, indica cuantos tipos de átomos están en la celda unitaria.

`ecutwfc = 75.0`, indica cuál es la máxima energía cinética (en Ry) obtenidos con las funciones de onda, de manera que si se obtiene un valor mayor al indicado, el programa deja de ejecutarse, a esto se le llama energía de corte.

`ecutrho = 300.0`, indica cuál es la energía de corte (en Ry) de la energía cinética al calcular la densidad de carga y potencial.

8. En la sección `&electrons` aparecen diferentes parámetros, cada uno con un valor específico:

`diagonalization='cg'`, indica que el método de diagonalización banda por banda de tipo gradiente-conjugado. Es más lento que otros métodos (como el de Davidson) pero usa menos memoria y es (un poco) más robusto.

`conv_thr = 1.0e-8`, indica la tolerancia para la convergencia: error de energía estimado menor que `conv_thr`. Si esto se cumple diremos que el cálculo fue autoconsistente.

9. En la sección `ATOMIC_SPECIES` se indica el pseudopotencial utilizado para la solución de la ecuación de Schrödinger. En nuestro ejemplo:

```
ATOMIC_SPECIES
Mo.pbesol-spn-rrkjus_psl.0.2.UPF
```

10. En la sección `K_POINTS` al colocar el valor `automatic`

```
K_POINTS automatic
```

indicamos al programa que usaremos una cuadrícula Monkhorst-Pack [35] para

construir los puntos k de la zona irreducible de Brillouin. En principio uno debe integrar sobre todos los puntos de la zona de Brillouin, sin embargo, para realizar cálculos prácticos, sólo se requiere un número finito de puntos k para muestrear la zona de Brillouin. Esto es para que el cálculo sea finito y esté justificado siempre que los orbitales varíen suavemente con respecto a k . Una cuadrícula Monkhorst-Pack es un método imparcial para elegir un conjunto de puntos k de la zona irreducible de Brillouin para obtener un muestreo de la zona de Brillouin. En coordenadas fraccionales, es una cuadrícula rectangular de puntos de dimensiones $M_x \times M_y \times M_z$, espaciados uniformemente en toda la zona de Brillouin. Cuanto más grandes sean las dimensiones de la cuadrícula, más fino y más preciso será el muestreo. En nuestro ejemplo:

```
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0
```

11. Copiar el contenido del archivo **Mo.scf.sh** en un nuevo archivo **Mo.nscf.sh** y cambiar **calculation='scf'** por **calculation='nscf'**, el número de bandas para añadir algunos estados vacíos en **&SYSTEM** (**nbnd = 8**). Definir **occupations='tetrahedra'** en **&SYSTEM**. Modificar **K_POINTS** de '8 8 8 0 0 0' a '16 16 16 0 0 0', porque se quiere calcular autovalores de una forma más fina en el espacio- k .

12. Se ejecuta desde el terminal con el comando **./Mo.nscf.sh**. Para el cálculo de la densidad de estados usaran los resultados obtenidos de ejecutar **Mo.nscf.sh**. Luego se escribe el archivo **Mo.dos.sh**, cuyo contenido se muestra a continuación:

```
# -----
# dos
cat > Mo.dos.in << EOF
&dos
prefix = 'mo',
outdir = './',
fildos='Mo.dos.dat',
Emin=12.0, Emax=27.0, DeltaE=0.01
/
EOF
dos.x < Mo.dos.in
# -----
```


13. El archivo anterior se ejecuta desde el terminal con el comando `./Mo.dos.sh`. Con esto se obtiene la densidad de estados. Luego esta se compara con la densidad de estados experimental y se obtienen gráficas como la siguiente:

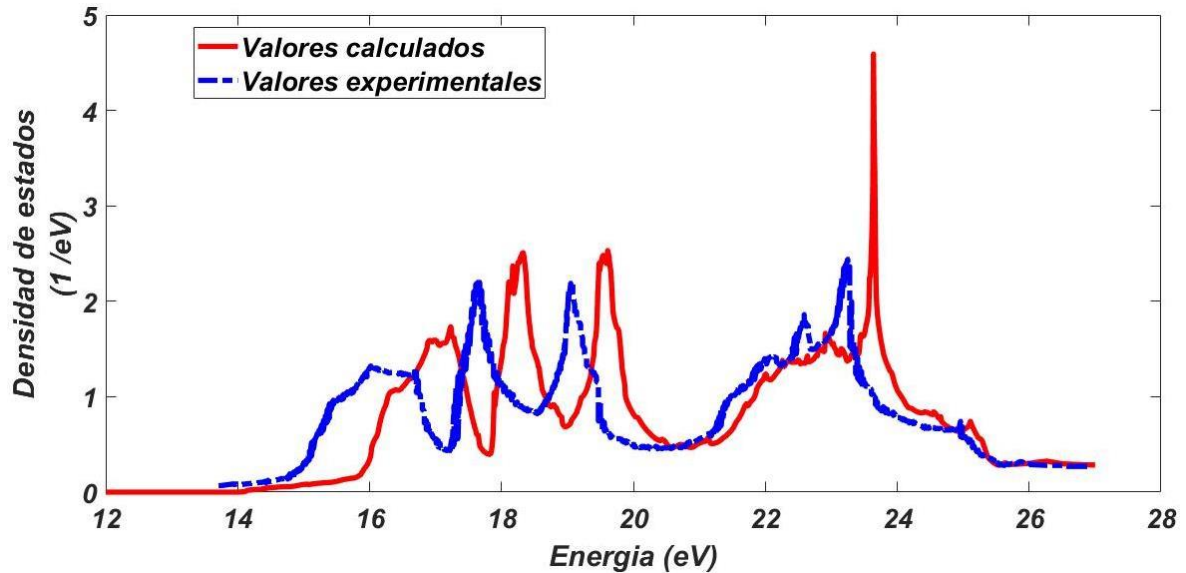


Figura 9: Comparación entre la densidad de estados experimental para el Molibdeno [36] con la calculada por QE.

14. En el caso de los metales de transición, estas discrepancias entre las densidades de estados ocurren al no considerarse la interacción entre los spines de los electrones de valencia en este tipo de metales. Se debe introducir el potencial de Hubbard.
15. Se modifican los archivos **Mo.scf.sh** y **Mo.nscf.sh**, introduciendo en `&system` los siguientes parámetros: `lda_plus_u=.true.` y `Hubbard_U(1)=3`.
16. Al colocar `lda_plus_u=.true.` estamos indicando que se considerará en el cálculo de la densidad de estados el potencial de Hubbard, y al colocar `Hubbard_U(1)=3`, indicamos que el potencial de Hubbard del primer átomo es 3 eV.

17. Nuevamente se ejecutan los archivos modificados **Mo.scf.sh**, **Mo.nscf.sh** y **Mo.dos.sh**. y se obtienen nuevas densidades de estados al considerar el potencial de Hubbard y al comparar estos resultados con los experimentales se obtiene gráficas como la siguiente.

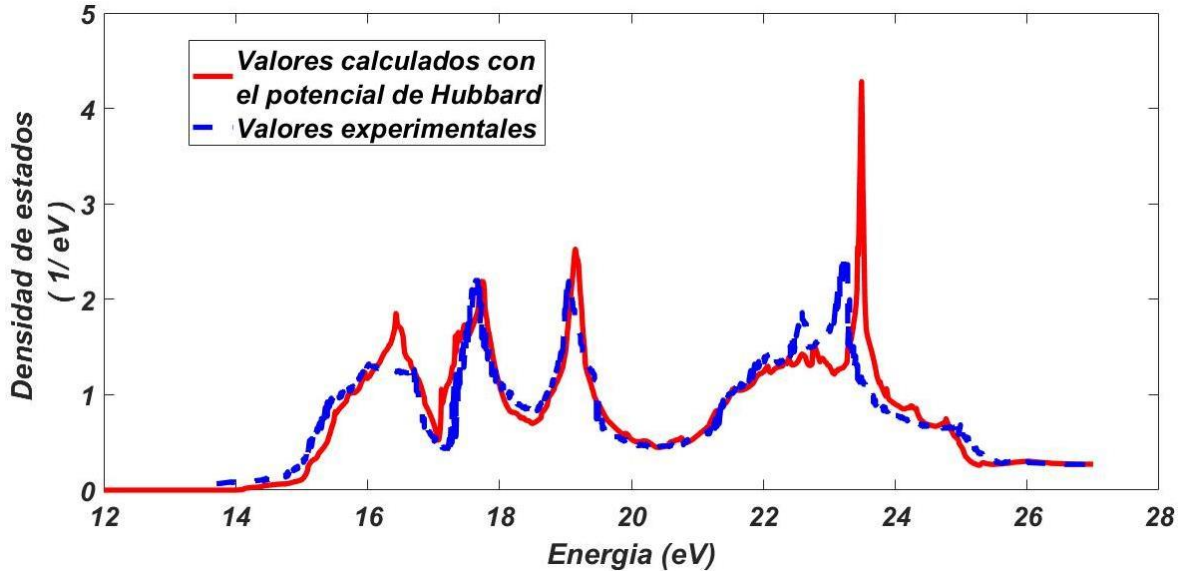


Figura 10: Comparación entre la densidad de estados experimental para el Molibdeno [36] con la calculada por QE considerando el potencial de Hubbard.

18. Se elegirá como potencial de Hubbard a aquel que reproduzca lo mejor posible la densidad de estados experimental, y ese valor dará paso a nuevas funciones de onda con las que calcularemos el tiempo de vida media.

19. Con el archivo ejecutable **Mo.scf.sh**, QE da como salida el archivo **Mo.scf.out** que se obtiene al ejecutar el subprograma PW. Dentro de **Mo.scf.out** se encuentra un conjunto de puntos k de la zona irreducible de Brillouin, con el cual se podrán transformar integraciones en la zona de Brillouin en sumatorias con pesos ponderados de pocos puntos k de la zona irreducible de Brillouin :

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} dk \Rightarrow \sum_k \omega_{k_i}, \text{ donde } \omega_{k_i} \text{ son los pesos de cada punto obtenido por el uso de este método.}$$

En nuestro ejemplo, del total de $8 \times 8 \times 8$ se obtienen un total de 29 puntos k de la zona irreducible de Brillouin con su peso respectivo:

$k(1)$	$=$	$($	0.0000000	0.0000000	$0.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0039062
$k(2)$	$=$	$($	-0.1250000	0.1250000	$-0.1250000)$	$,$	$w_k =$	0.0312500
$k(3)$	$=$	$($	-0.2500000	0.2500000	$-0.2500000)$	$,$	$w_k =$	0.0312500
$k(4)$	$=$	$($	-0.3750000	0.3750000	$-0.3750000)$	$,$	$w_k =$	0.0312500
$k(5)$	$=$	$($	0.5000000	-0.5000000	$0.5000000)$	$,$	$w_k =$	0.0156250
$k(6)$	$=$	$($	0.0000000	0.2500000	$0.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0234375
$k(7)$	$=$	$($	-0.1250000	0.3750000	$-0.1250000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(8)$	$=$	$($	-0.2500000	0.5000000	$-0.2500000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(9)$	$=$	$($	0.6250000	-0.3750000	$0.6250000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(10)$	$=$	$($	0.5000000	-0.2500000	$0.5000000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(11)$	$=$	$($	0.3750000	-0.1250000	$0.3750000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(12)$	$=$	$($	0.2500000	0.0000000	$0.2500000)$	$,$	$w_k =$	0.0468750
$k(13)$	$=$	$($	0.0000000	0.5000000	$0.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0234375
$k(14)$	$=$	$($	-0.1250000	0.6250000	$-0.1250000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(15)$	$=$	$($	0.7500000	-0.2500000	$0.7500000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(16)$	$=$	$($	0.6250000	-0.1250000	$0.6250000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(17)$	$=$	$($	0.5000000	0.0000000	$0.5000000)$	$,$	$w_k =$	0.0468750
$k(18)$	$=$	$($	0.0000000	0.7500000	$0.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0234375
$k(19)$	$=$	$($	0.8750000	-0.1250000	$0.8750000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(20)$	$=$	$($	0.7500000	0.0000000	$0.7500000)$	$,$	$w_k =$	0.0468750
$k(21)$	$=$	$($	0.0000000	-1.0000000	$0.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0117188
$k(22)$	$=$	$($	-0.2500000	0.5000000	$0.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(23)$	$=$	$($	0.6250000	-0.3750000	$0.8750000)$	$,$	$w_k =$	0.1875000
$k(24)$	$=$	$($	0.5000000	-0.2500000	$0.7500000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(25)$	$=$	$($	0.7500000	-0.2500000	$1.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(26)$	$=$	$($	0.6250000	-0.1250000	$0.8750000)$	$,$	$w_k =$	0.1875000
$k(27)$	$=$	$($	0.5000000	0.0000000	$0.7500000)$	$,$	$w_k =$	0.0937500
$k(28)$	$=$	$($	-0.2500000	-1.0000000	$0.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0468750
$k(29)$	$=$	$($	-0.5000000	-1.0000000	$0.0000000)$	$,$	$w_k =$	0.0234375

Tabla 1: Puntos k de la red recíproca con los que se representa la zona irreducible de Brillouin. Estos se calculan dividiendo los ejes de la primera zona de Brillouin, en este caso, en $8 \times 8 \times 8$ divisiones con sus respectivos pesos.

20. Con esta lista de puntos k de la zona irreducible de Brillouin, GNU Octave genera nuevos archivos **Mo.scf.sh** para cada punto $k - q$ y para cada punto $k + q$, donde k y q son los puntos k de la zona irreducible de Brillouin, en nuestro ejemplo los 29 puntos mostrados anteriormente. Aquí es imprescindible que en estos archivos **.sh**, en la línea donde aparece `&control` el parámetro de entrada `wf_collect` tenga el valor `true` (`wf_collect = .true.`) Este indica al subprograma PW que no sólo calcule la energía de las bandas y funciones de onda, sino también mostrar dichos cálculos, los cuales estarán almacenados en archivos de extensión **.dat**. Por ejemplo, para el punto $k(1)$ mas q , se crea el directorio `kmasq1`, dentro del dentro del cual se colocan su correspondiente archivo **Mo.scf.sh**, donde debajo de la línea `K_POINTS`, los puntos $k(1)$ mas q se colocan de la siguiente manera:

```
K_POINTS
 29
k1x + q1x k1y + q1y k1z + q1z 1.0000000
k1x + q2x k1y + q2y k1z + q2z 1.0000000
:           :           :           1.0000000
k1x + q29x k1y + q29y k1z + q29z 1.0000000
```

Dentro de esta directorio tambien debe ir al archivo correspondiente al pseudopotencial **Mo.pbesol-spn-rrkjus_psl.0.2.UPF**.

21. El paso anterior debe repetirse para los otros puntos k , tanto para los diferentes puntos $k + q$, como para los puntos $k - q$.

22. Para ejecutar el archivo **.sh** en todos los directorios `kmasqi` y `kmenosqi`, donde i va desde uno hasta el total de puntos k de la zona irreducible de Brillouin, en UBUNTU y desde el terminal, se ejecuta desde la ubicación que contiene los directorios `kmasqi` y `kmenosqi`

```
for dir in km*; do
cd "$dir" && sh Mo.scf.sh; cd ../;
done
```

23. Al terminar de ejecutarse los comandos dados desde el terminal, aparecen en cada directorio `kmasqi` el archivo **Mo.scf.out** y el directorio **mo.save**. En estas directorios `cu.save` aparecen un conjunto de directorios con el nombre **K0000j**, donde **j** va de uno hasta el total de puntos k de la zona irreducible de Brillouin, donde está el archivo **eigenval.xml** que contiene las energías y los índices de banda; el archivo **gkectors.dat** que contiene los vectores de la red recíproca que forman la base de ondas planas en las que se expande la función de onda de Bloch y, el archivo **evc.dat** que contiene los coeficientes de dicha expansión y que dependen de los vectores de la red recíproca contenidos en **gkectors.dat**, para cada punto $k(i) + q(j)$ de la red recíproca. De manera similar aparecen estas directorios y archivos en los directorios `kmenosqi` para cada punto $k(i) - q(j)$ de la red recíproca.

24. GNU Octave no puede leer los archivos **.dat**, por lo que deben pasarse a archivos **.xml**. Para ello se debe copiar el ejecutable **dat2xml.sh** en todos los directorios `cu.save`, el cual usa el ejecutable **iotk.x** del programa QE, y en la ubicación donde están los directorios `kmasqi` y `kmenosqi`, desde el terminal de UBUNTU

```
for dir in km*; do
cd "$dir" && cd cu.save && ./dat2xml.sh; cd ../..;
done
```

Esto produce los archivos **gkectors.xml** y **evc.xml** que GNU Octave puede leer y realizar los cálculos de los elementos de matriz para calcular el tiempo de vida media.

25. Para calcular el tiempo de vida media debemos evaluar previamente los siguientes elementos matriciales, mostrados explícitamente en la sección 3 del capítulo 1.

GNU Octave permite agrupar en celdas los coeficientes de la expansión de ondas planas de las funciones de onda, con las cuales se calculan estos elementos de matriz, con los que posteriormente calcularemos la función de respuesta dieléctrica.

Debemos calcular también la parte imaginaria de la función de respuesta dieléctrica $Im \varepsilon_{G,G}(q, \omega)$. En este elemento de matriz aparece el término $\delta(\omega - \varepsilon_{k+q,n'} + \varepsilon_{k,n})$ que representa la función delta de Dirac, la cual se debe aproximar a una sucesión de funciones dentro de una integral. Algunas de estas sucesiones son por ejemplo:

$$\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2} \quad \text{ó} \quad \delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{Sen(nx)}{\pi x}.$$

26. Una vez calculados los elementos de matriz descritos en el paso anterior, calculamos finalmente el tiempo de vida media de los electrones excitados

$$\tau_{k,i}^{-1} = \frac{1}{\pi^2} \sum_f' \int dq \sum_G \frac{|B_{i,f}(q+G)|^2}{|q+G|^2} \frac{Im \varepsilon_{G,G}(q, \omega)}{|\varepsilon_{G,G}(q, \omega)|^2}$$

El apóstrofe en la sumatoria indica se realiza sobre todos los índices de banda distintos al índice i , asociado al tiempo del vida media $\tau_{k,i}^{-1}$.

3.2 Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Aluminio

En esta sección se muestran los datos experimentales y los valores calculados del tiempo de vida media en el Aluminio

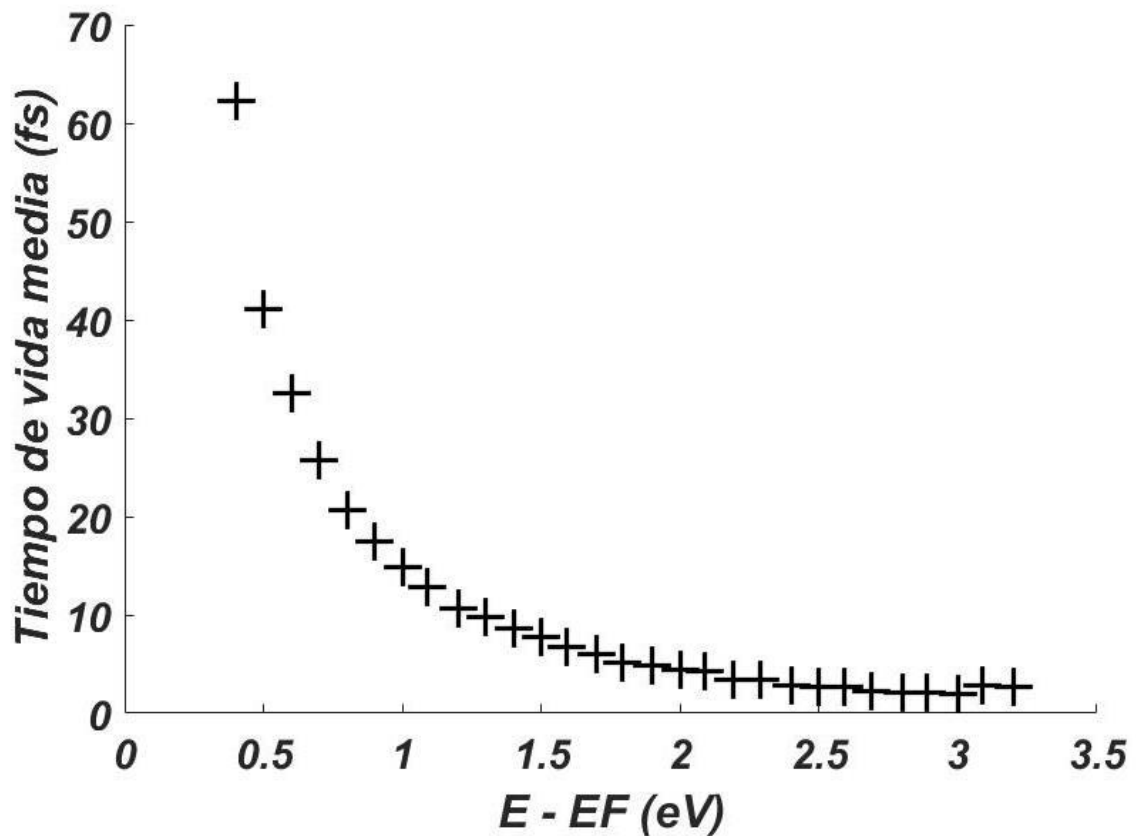


Figura 11: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Aluminio (Al), en función de $(E - E_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones excitados usando TR-2PPE en Al (bulk) están representados por cruces. [37]

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,4	62,31		
0,5	41,15		
0,6	32,5	24,77	-23,78
0,7	25,77	10,42	-59,57
0,8	20,58	8,59	-58,27
0,9	17,5	8,8	-49,70
1	14,81	12,63	-14,71
1,1	12,88		
1,2	10,58	6,18	-41,55
1,3	9,81		
1,4	8,65	10,64	23,05
1,5	7,69	6,5	-15,46
1,6	6,73	1,92	-71,44
1,7	5,96	8,01	34,43
1,8	5,19	6,48	24,80
1,9	4,81		
2	4,42	4,82	9,08
2,1	4,23	5,28	24,79
2,2	3,46	5,07	46,67
2,3	3,46		
2,4	2,88	4,07	41,27
2,5	2,69	5,14	91,02
2,6	2,69	5,35	98,91
2,7	2,31	4,23	82,94
2,8	2,12	4,01	89,12
2,9	2,12	3,95	86,30
3	1,92	3,38	76,11
3,1	2,88	5,34	85,27
3,2	2,69	4,12	52,98

Tabla 2: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Aluminio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$.

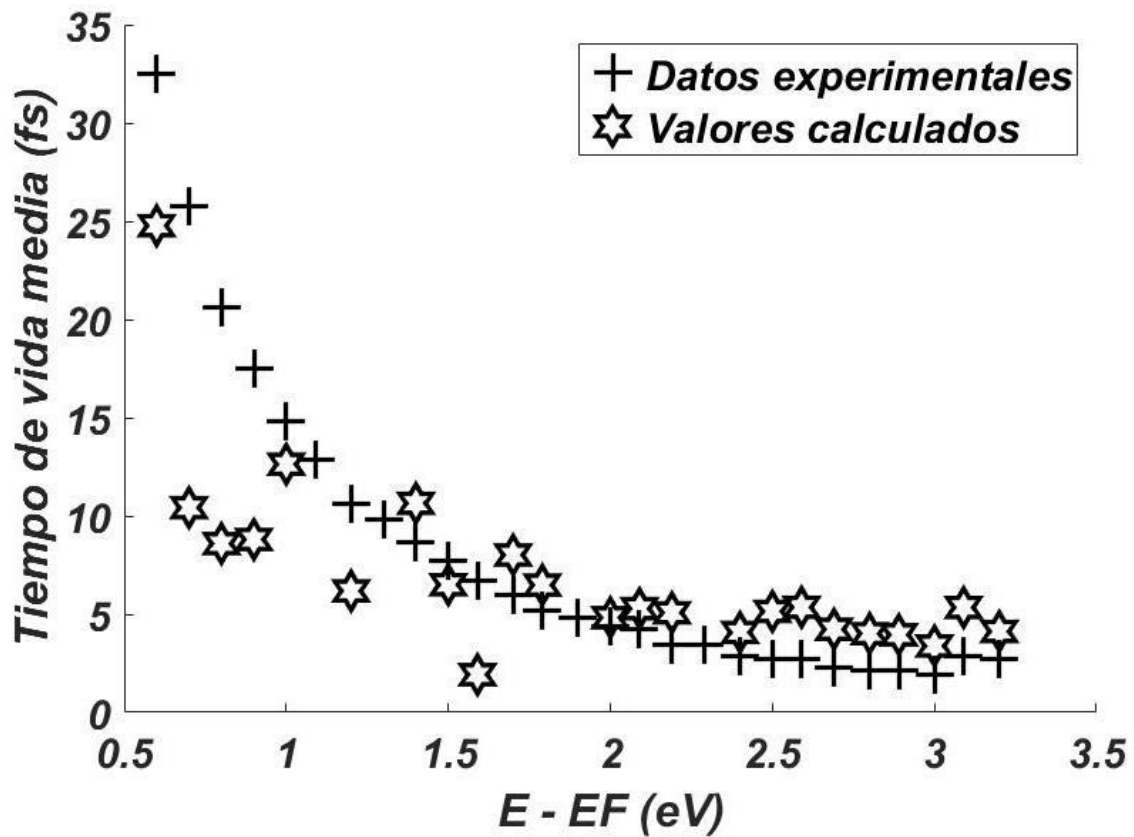


Figura 12: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Aluminio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías mayores a 1,5 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales. Sin embargo no son tan cercanos a los datos experimentales para energías entre 0,5 y 1,5 eV por encima del nivel de Fermi.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,4	62,31	42,29	-32,12
0,5	41,15		
0,6	32,50	24,58	-24,36
0,7	25,77	23,45	-9,00
0,8	20,58	7,62	-62,97
0,9	17,50	10,66	-39,07
1,0	14,81	14,12	-4,69
1,1	12,88	5,47	-57,52
1,2	10,58	5,15	-51,31
1,3	9,81	2,67	-72,79
1,4	8,65	8,17	-5,60
1,5	7,69	7,20	-6,37
1,6	6,73	3,05	-54,62
1,7	5,96	7,43	24,67
1,8	5,19	7,67	47,84
1,9	4,81		
2,0	4,42	4,34	-1,89
2,1	4,23	4,09	-3,42
2,2	3,46	4,14	19,59
2,3	3,46	6,18	78,63
2,4	2,88	3,86	33,87
2,5	2,69	4,35	61,86
2,6	2,69	3,60	33,95
2,7	2,31	3,45	49,24
2,8	2,12	3,47	63,54
2,9	2,12	3,68	73,52
3,0	1,92	3,25	69,23
3,1	2,88	3,85	33,73
3,2	2,69	3,80	41,16

Tabla 3: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Aluminio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$.

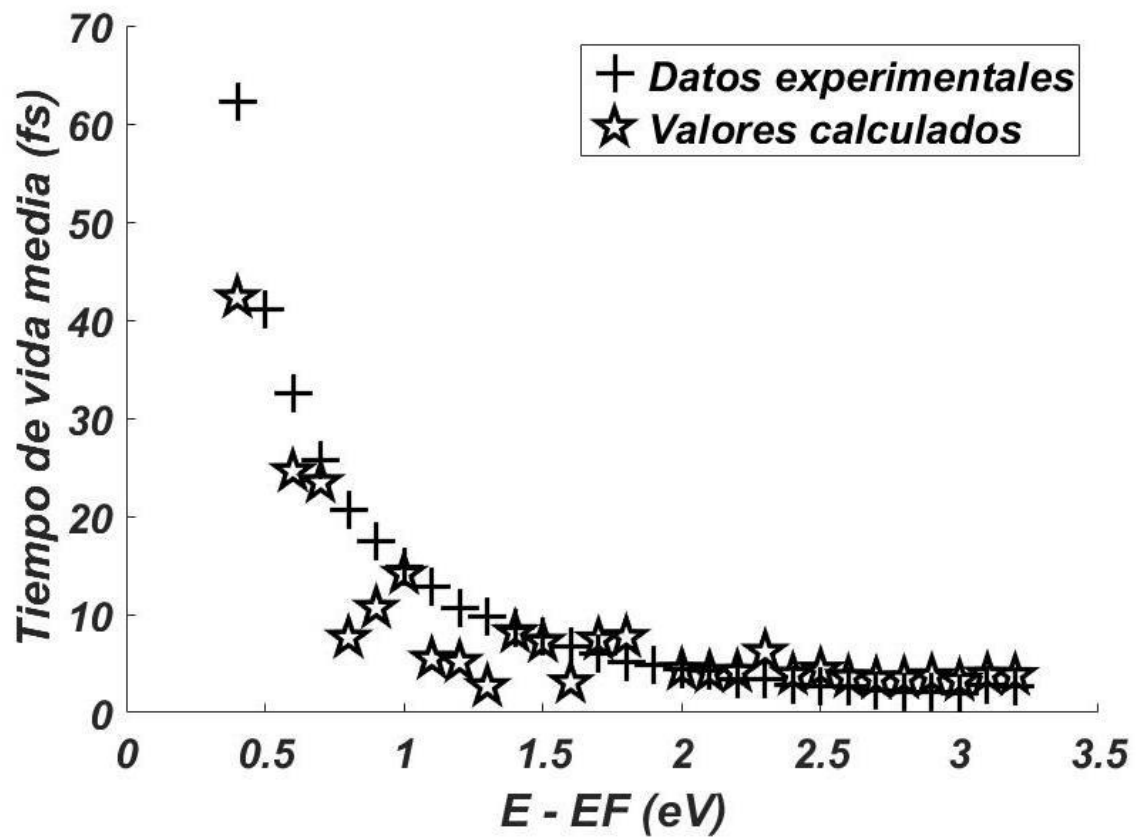


Figura 13: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Aluminio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que muchos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías mayores a 1,3 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales que para los cálculos del caso anterior.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,4	62,31	19,10	-69,35
0,5	41,15		
0,6	32,50	20,68	-36,37
0,7	25,77		
0,8	20,58		
0,9	17,50	10,40	-40,58
1,0	14,81	19,72	33,15
1,1	12,88		
1,2	10,58	4,32	-59,13
1,3	9,81	4,55	-53,64
1,4	8,65	5,60	-35,26
1,5	7,69	7,21	-6,18
1,6	6,73	1,46	-78,37
1,7	5,96	8,70	45,97
1,8	5,19	4,81	-7,33
1,9	4,81		
2,0	4,42	5,34	20,72
2,1	4,23	3,39	-19,98
2,2	3,46	3,65	5,47
2,3	3,46	4,53	30,89
2,4	2,88	2,89	0,22
2,5	2,69	2,79	3,71
2,6	2,69	4,62	71,68
2,7	2,31	2,47	6,73
2,8	2,12	3,30	55,73
2,9	2,12	2,70	27,29
3,0	1,92	2,83	47,54
3,1	2,88	4,64	61,20
3,2	2,69	2,97	10,28

Tabla 4: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Aluminio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$.

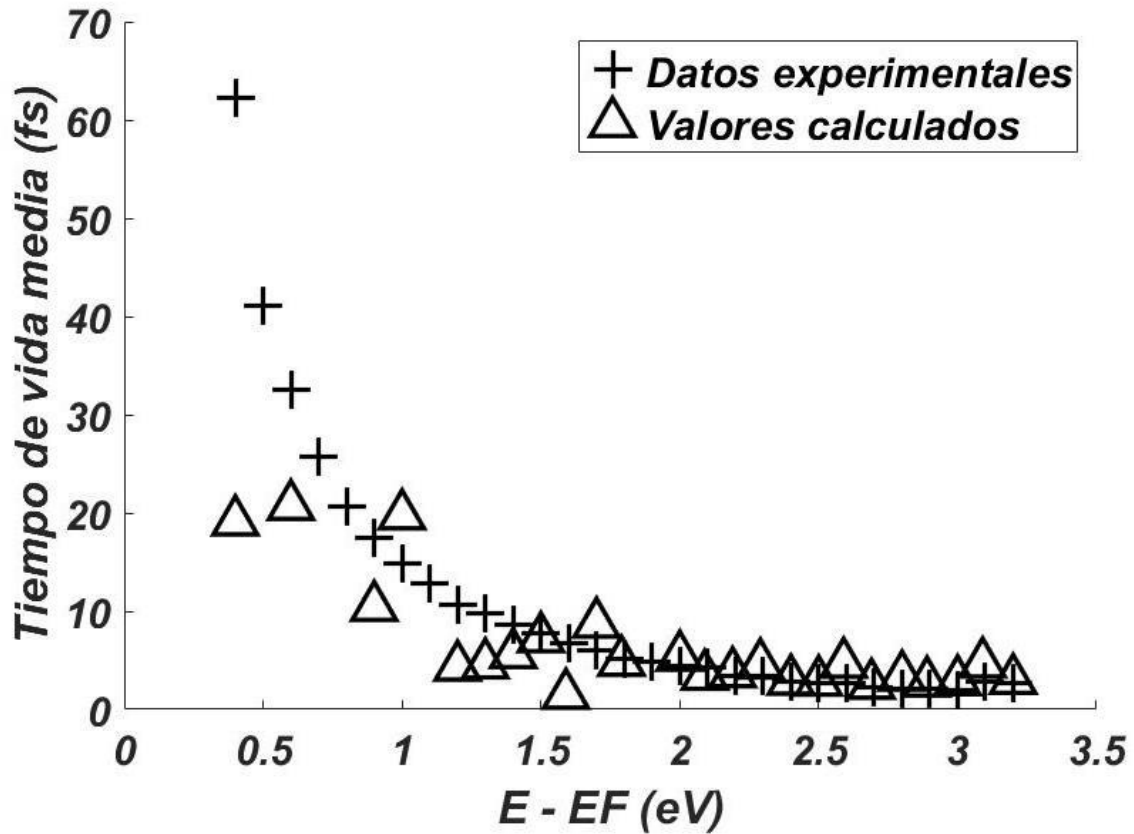


Figura 14: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Aluminio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que muchos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías mayores a 1,5 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales. Sin embargo no son tan cercanos a los datos experimentales para energías entre 0,5 y 1,5 eV por encima del nivel de Fermi.

3.3 Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Plata

En esta sección se muestran los datos experimentales y los valores calculados del tiempo de vida media en la Plata

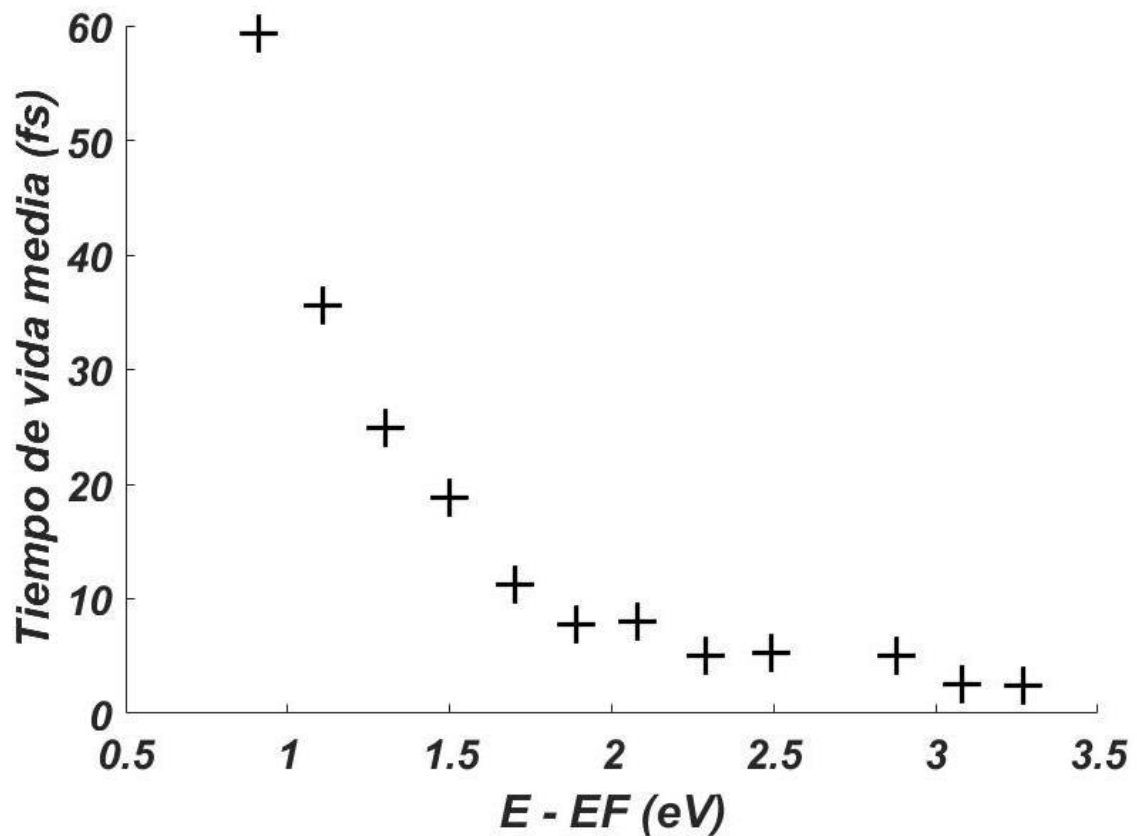


Figura 15: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Plata (Ag), en función de $(E - E_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones excitados usando TR-TPPE en Ag (bulk) están representados por cruces. [38]

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,9	59,32	68,23	15,02
1,1	35,59		
1,3	24,92	11,76	-52,79
1,5	18,81	9,6	-48,98
1,7	11,19	9,54	-14,73
1,9	7,8	4,17	-46,57
2,1	7,97	9,84	23,43
2,3	5,08	9,52	87,31
2,5	5,25	5,82	10,90
2,9	5,08	7,38	45,32
3,1	2,54	5,07	99,43
3,3	2,37	2,84	19,83

Tabla 5: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Plata hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$.

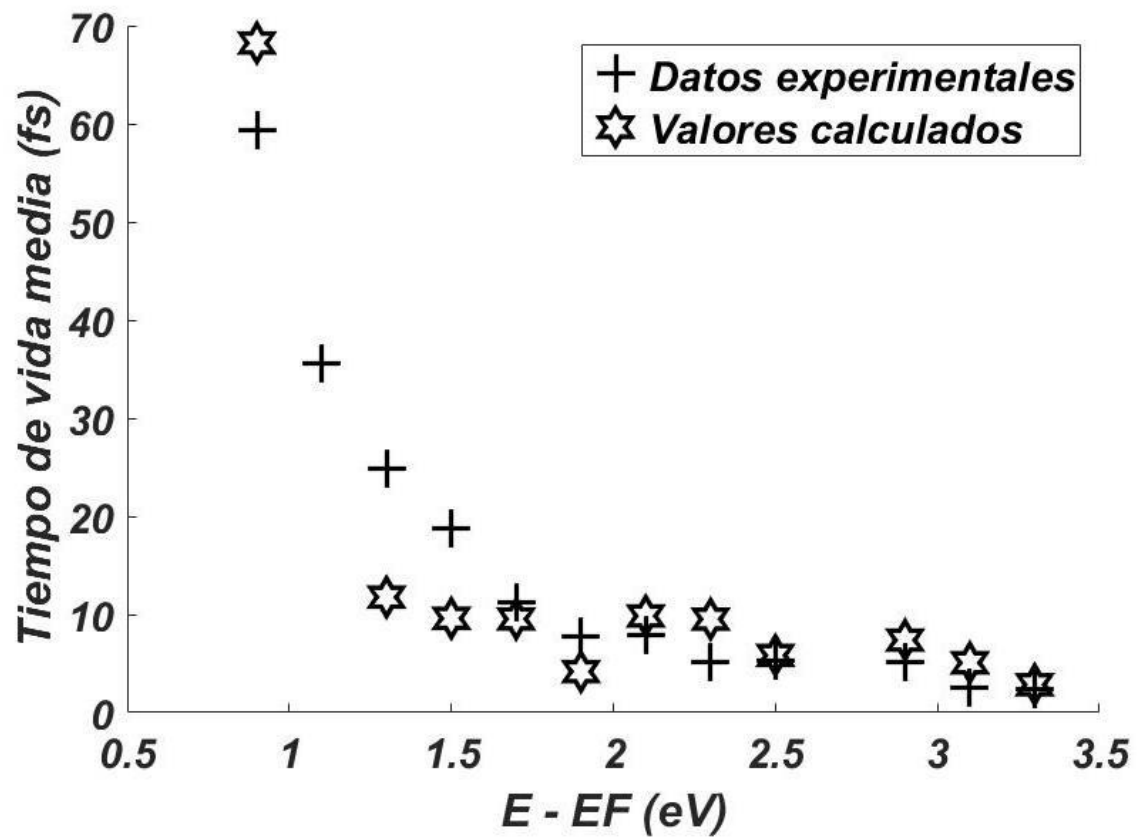


Figura 16: Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en la Plata para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías entre 1,5 y 3,2 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,9	59,32	48,61	-18,05
1,1	35,59		
1,3	24,92	11,77	-52,76
1,5	18,81	8,04	-57,24
1,7	11,19	8,61	-23,1
1,9	7,8	2,91	-62,74
2,1	7,97	9,1	14,22
2,3	5,08	8,02	57,8
2,5	5,25	5,23	-0,36
2,9	5,08	6,47	27,37
3,1	2,54	4,83	90,3
3,3	2,37	2,84	19,81

Tabla 6: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Plata hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$.

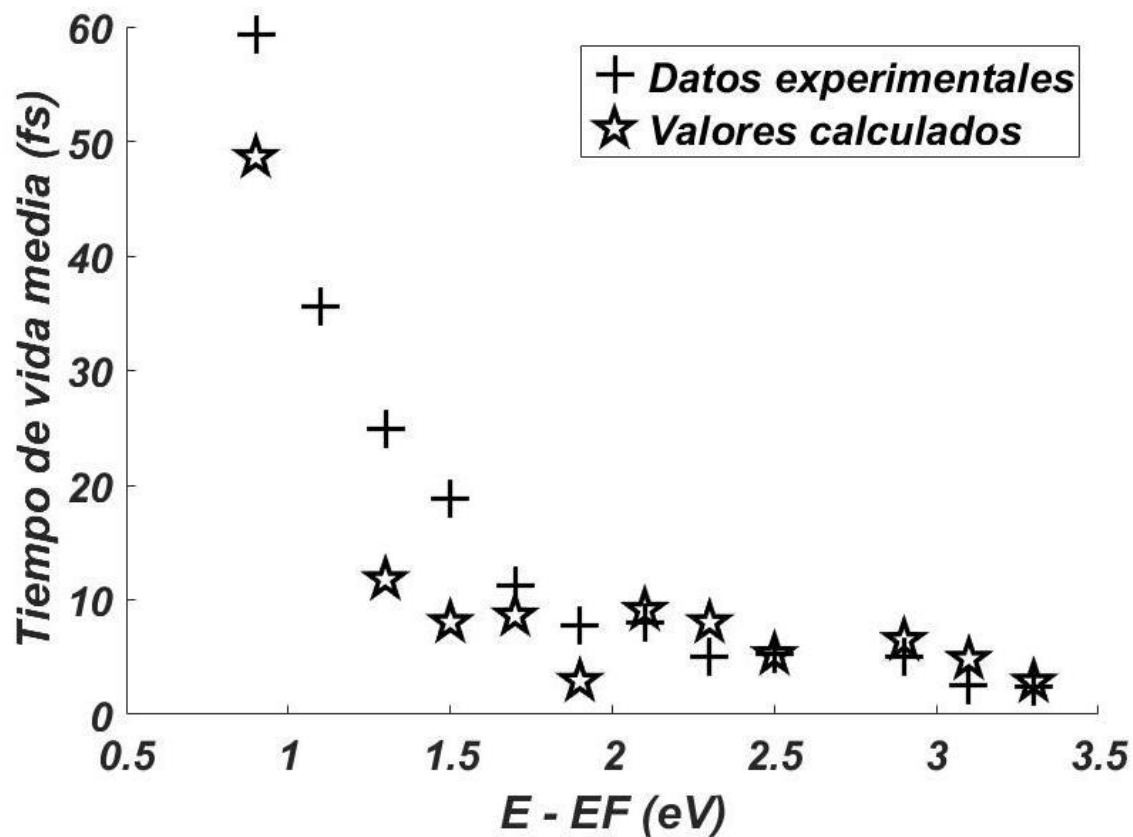


Figura 17: Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en la Plata para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías entre 1,5 y 3,2 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales que en el caso anterior.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,9	59,32	83,82	41,3
1,1	35,59		
1,3	24,92	17,71	-28,92
1,5	18,81	10	-46,85
1,7	11,19	7,56	-32,48
1,9	7,8	5,65	-27,57
2,1	7,97	8,39	5,29
2,3	5,08	9,42	85,4
2,5	5,25	4,92	-6,35
2,9	5,08	5,33	4,84
3,1	2,54	4,35	71,1
3,3	2,37	3,27	38,02

Tabla 7: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Plata hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$.

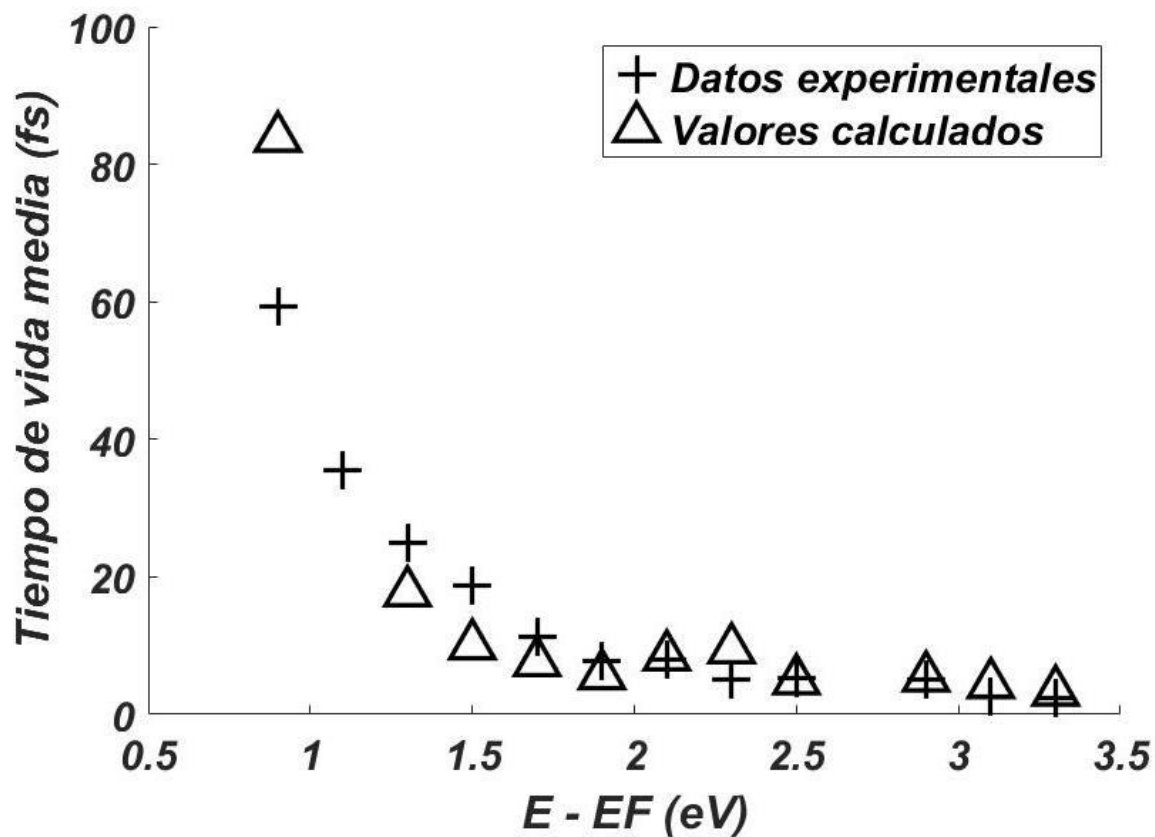


Figura 18: Cálculos del tiempo de vida media para los electrones excitados en la Plata para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que muchos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías mayores a 1,5 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales que en los casos anteriores.

3.4 Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Oro

En esta sección se muestran los datos experimentales y los valores calculados del tiempo de vida media en el Oro

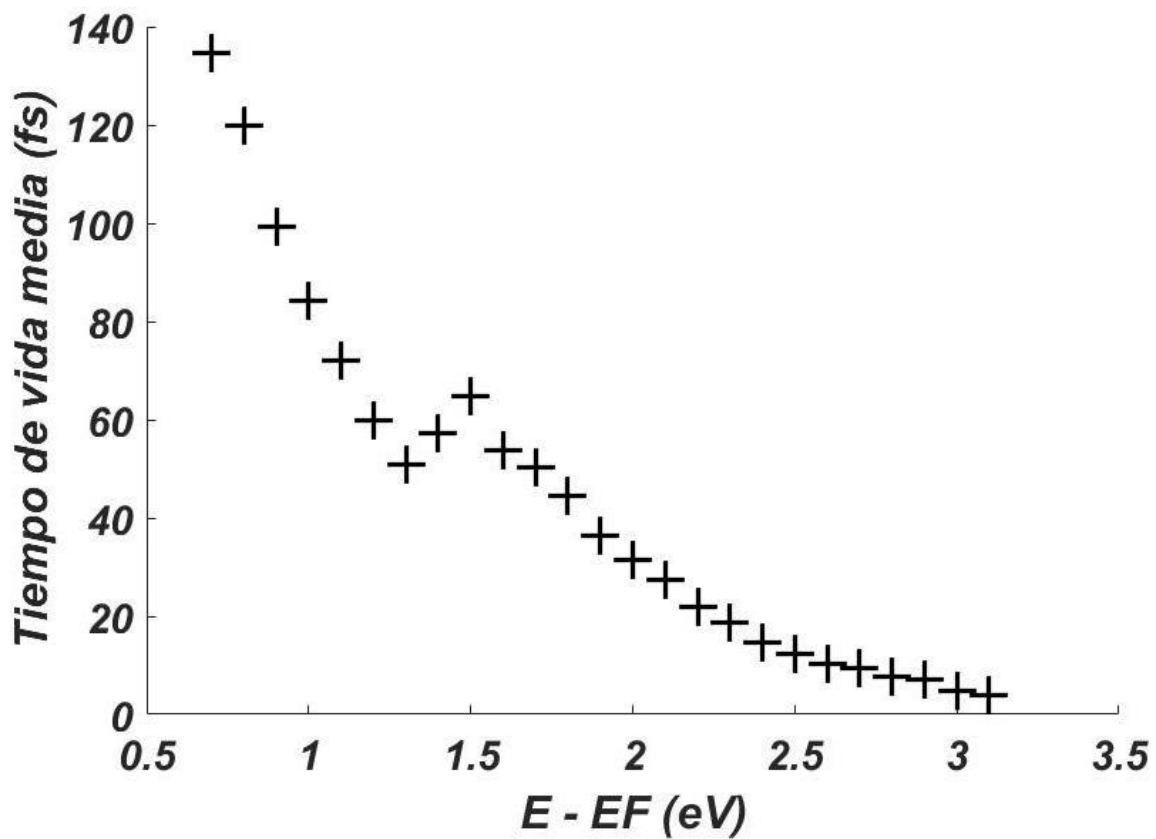


Figura 19: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Oro (Au), en función de $(E - E_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones usando TR-2PPE fueron hechas sobre una película policristalina de Au evaporada en Ta están representados por cruces. [39]

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,7	134,56		
0,8	119,96		
0,9	99,33		
1	84,06	92,11	9,57
1,1	72,15	32,61	-54,8
1,2	59,92	34,13	-43,04
1,3	51		
1,4	57,21	33,49	-41,46
1,5	64,76		
1,6	53,86	22,76	-57,75
1,7	50,33	44,35	-11,89
1,8	44,63	19,65	-55,97
1,9	36,24	43,85	21
2	31,54	55,42	75,72
2,1	27,52	6,31	-77,09
2,2	21,81		
2,3	18,79	23,12	23,04
2,4	14,77	2,6	-82,4
2,5	12,42	19,22	54,78
2,6	10,4		
2,7	9,4		
2,8	7,72	12,02	55,7
2,9	7,05	10,5	48,94
3	4,7	2,82	-40,1
3,1	4,03	1,67	-58,64

Tabla 8: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$.

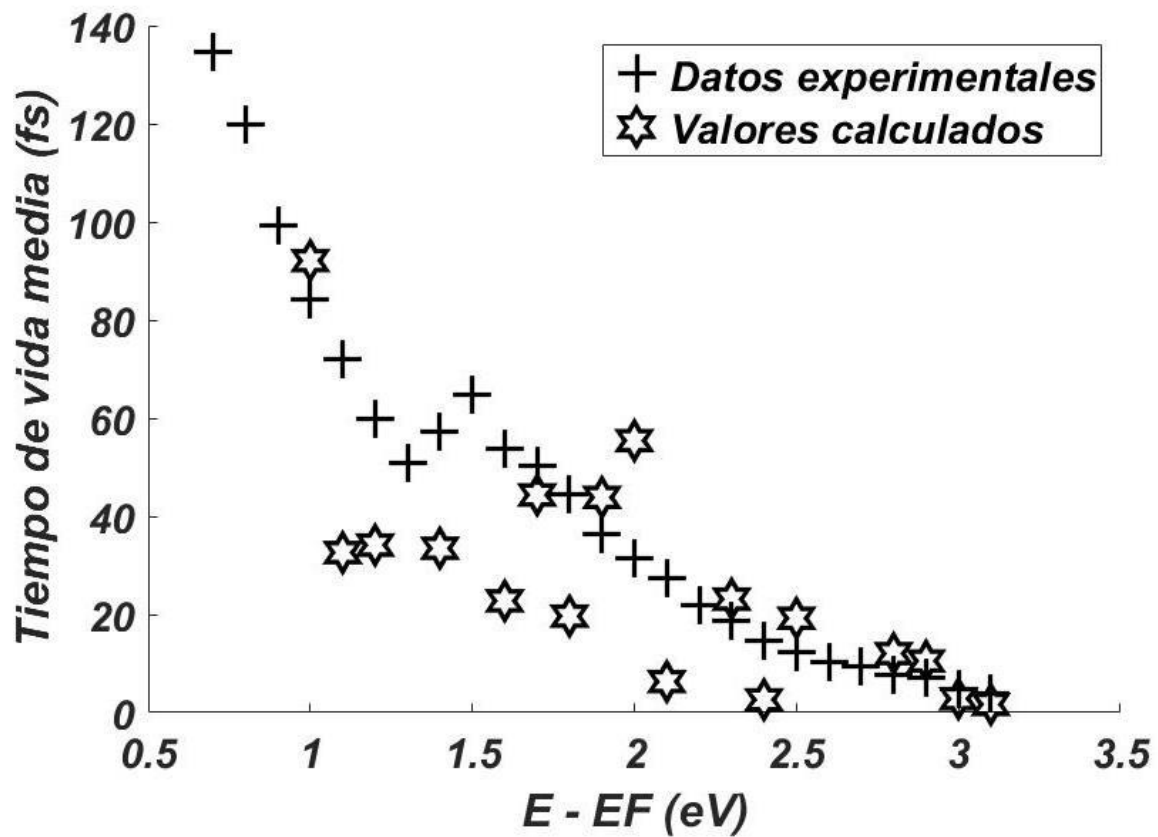


Figura 20: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías entre 1,5 y 3,1 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,7	134,56		
0,8	119,96		
0,9	99,33		
1	84,06	83,05	-1,2
1,1	72,15	27,01	-62,56
1,2	59,92	30,95	-48,35
1,3	51		
1,4	57,21	26,47	-53,73
1,5	64,76		
1,6	53,86	18,88	-64,94
1,7	50,33	33,8	-32,85
1,8	44,63	16,77	-62,41
1,9	36,24	32,32	-10,81
2	31,54	44,5	41,1
2,1	27,52	4,67	-83,03
2,2	21,81		
2,3	18,79	16,29	-13,32
2,4	14,77	2,56	-82,7
2,5	12,42	16,07	29,37
2,6	10,4		
2,7	9,4		
2,8	7,72	12,35	59,97
2,9	7,05	10,23	45,11
3	4,7	2,46	-47,62
3,1	4,03	3,01	-25,3

Tabla 9: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$.

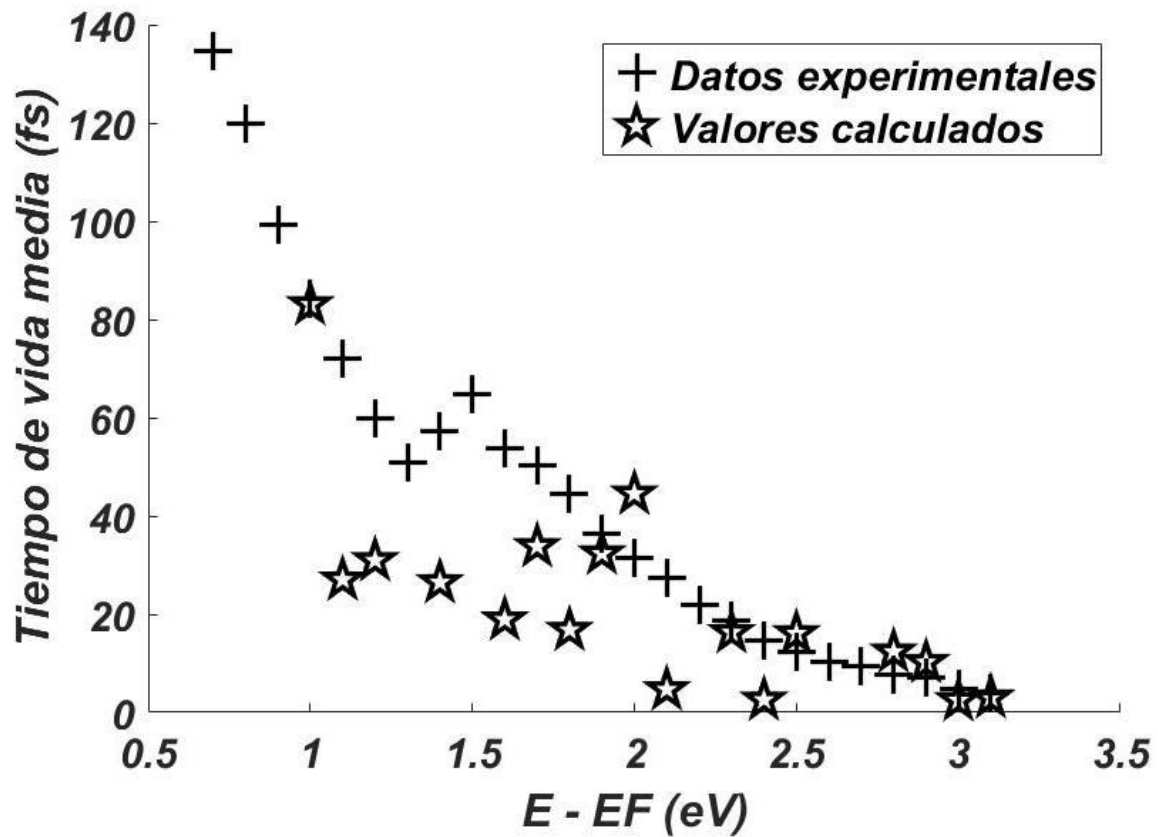


Figura 21: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías entre 1,8 y 3,2 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales que en el caso anterior.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
0,7	134,56		
0,8	119,96		
0,9	99,33		
1	84,06	121,63	44,69
1,1	72,15	25,50	-64,66
1,2	59,92	28,08	-53,13
1,3	51		
1,4	57,21	25,35	-55,68
1,5	64,76		
1,6	53,86		
1,7	50,33	37,82	-24,86
1,8	44,63	16,88	-62,17
1,9	36,24	24,74	-31,73
2	31,54	51,05	61,86
2,1	27,52	4,46	-83,80
2,2	21,81		
2,3	18,79	20,92	11,35
2,4	14,77	2,42	-83,60
2,5	12,42	13,82	11,23
2,6	10,4		
2,7	9,4		
2,8	7,72	12,87	66,71
2,9	7,05	10,41	47,66
3	4,7	2,57	-45,26
3,1	4,03	6,37	58,06

Tabla 10: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$.

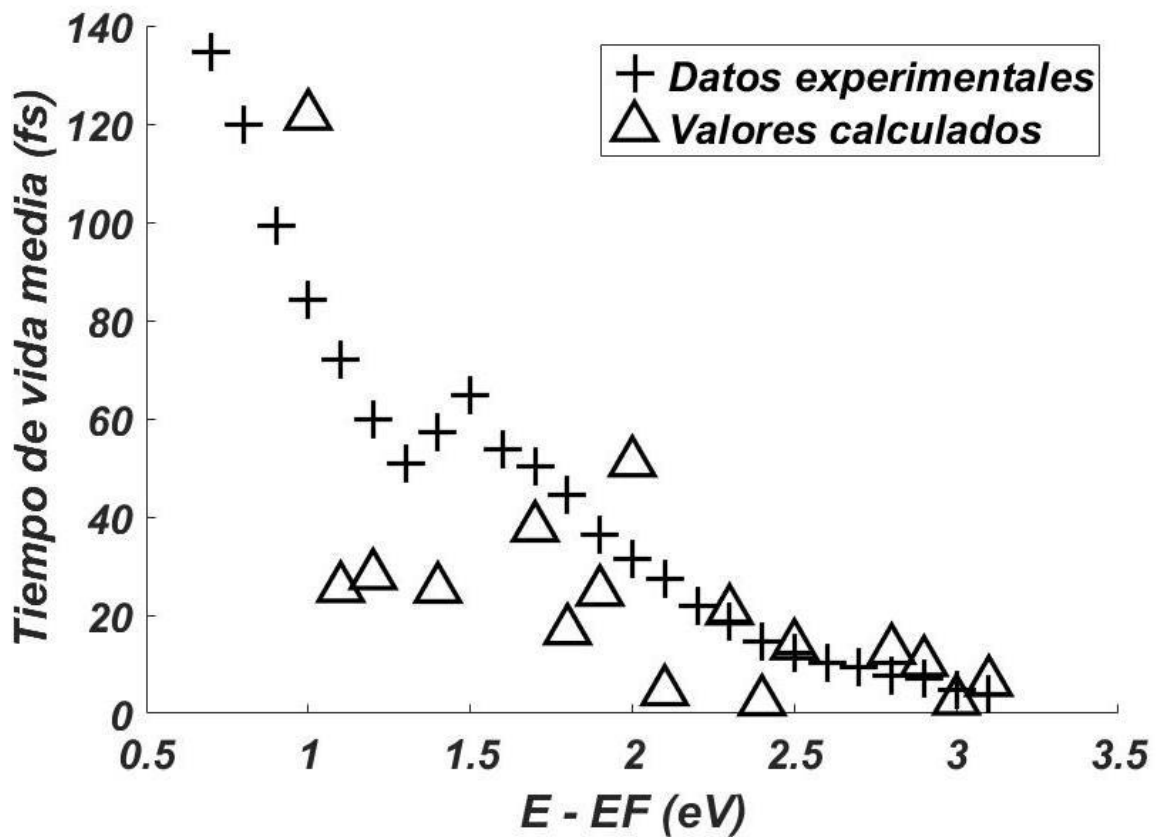


Figura 22: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías mayores a 1,5 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales. Sin embargo no son tan cercanos como en el caso anterior.

Vemos pues en el caso del Oro, los valores calculados no se acercan a los datos experimentales como en los metales anteriores. Esto se debe a la presencia de electrones f que hacen que las funciones de onda de los electrones necesiten más ondas planas para ser mejor expresadas en dicha base.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 250 ondas planas (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	134,56				
0,8	119,96				
0,9	99,33				
1	84,06	92,11	9,57	64,91	-22,78
1,1	72,15	32,61	-54,8	43,11	-40,25
1,2	59,92	34,13	-43,04		
1,3	51				
1,4	57,21	33,49	-41,46	35,68	-37,63
1,5	64,76				
1,6	53,86	22,76	-57,75	58,15	7,97
1,7	50,33	44,35	-11,89	30,77	-38,86
1,8	44,63	19,65	-55,97	48,61	8,92
1,9	36,24	43,85	21	35,22	-2,81
2	31,54	55,42	75,72	25,71	-18,48
2,1	27,52	6,31	-77,09	20,8	-24,42
2,2	21,81				
2,3	18,79	23,12	23,04	15,77	-16,07
2,4	14,77	2,6	-82,4		
2,5	12,42	19,22	54,78	10,84	-12,72
2,6	10,4			8,8	-15,38
2,7	9,4			9	-4,26
2,8	7,72	12,02	55,7	15,6	102,07
2,9	7,05	10,5	48,94	11	56,03
3	4,7	2,82	-40,1	6,46	37,45
3,1	4,03	1,67	-58,64	3,85	-4,47

Tabla 11: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas (que son los datos presentados anteriormente) y también usando 1200 ondas planas, donde al utilizar estas últimas los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1,1 y 2,6 eV por encima del Nivel de Fermi

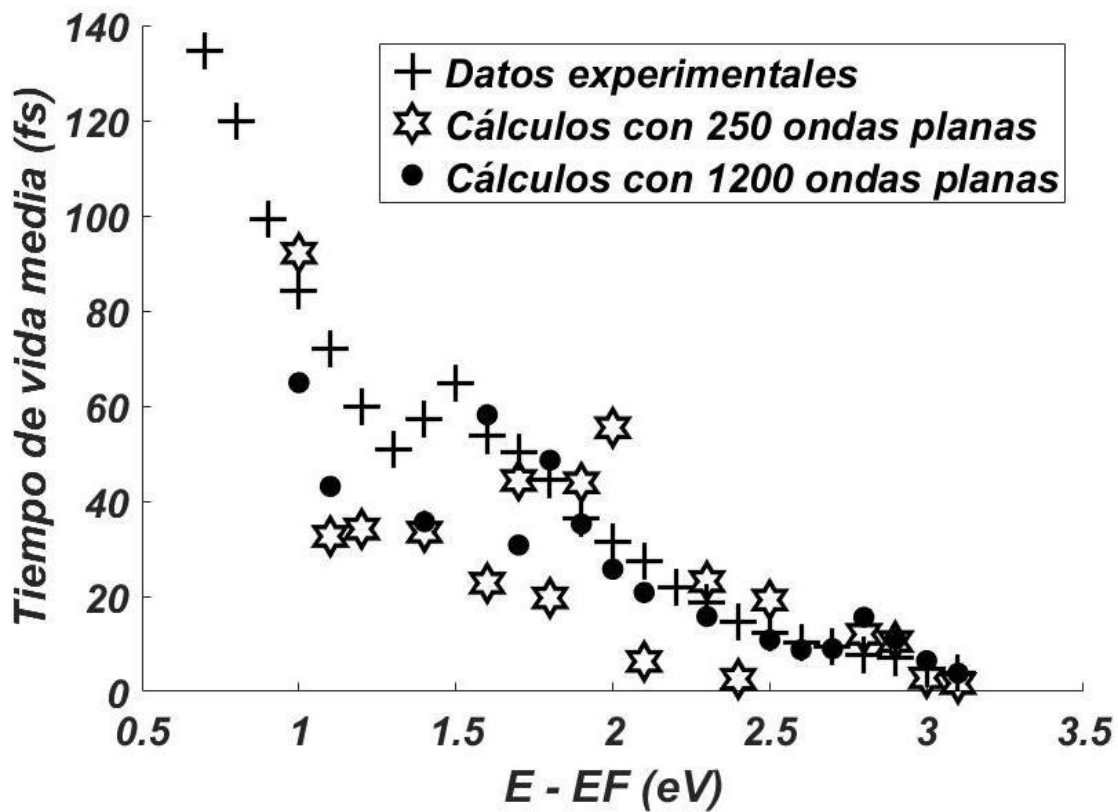


Figura 23: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas (que son los datos presentados anteriormente) y también usando 1200 ondas planas, donde al utilizar estas últimas los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1,1 y 2,6 eV por encima del Nivel de Fermi.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 250 ondas planas (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	134,56				
0,8	119,96				
0,9	99,33				
1	84,06	83,05	-1,2	64,34	-23,46
1,1	72,15	27,01	-62,56	45,79	-36,53
1,2	59,92	30,95	-48,35		
1,3	51				
1,4	57,21	26,47	-53,73	33,31	-41,78
1,5	64,76				
1,6	53,86	18,88	-64,94	49,74	-7,65
1,7	50,33	33,8	-32,85	28,34	-43,69
1,8	44,63	16,77	-62,41	42,81	-4,08
1,9	36,24	32,32	-10,81	30,89	-14,76
2	31,54	44,5	41,1	24,55	-22,16
2,1	27,52	4,67	-83,03		
2,2	21,81				
2,3	18,79	16,29	-13,32	13,3	-29,22
2,4	14,77	2,56	-82,7		
2,5	12,42	16,07	29,37	13,67	10,06
2,6	10,4				
2,7	9,4				
2,8	7,72	12,35	59,97	14,23	84,33
2,9	7,05	10,23	45,11	10,5	48,94
3	4,7	2,46	-47,62	6,65	41,49
3,1	4,03	3,01	-25,3	8,02	99,01

Tabla 12: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas (que son los datos presentados anteriormente) y también usando 1200 ondas planas, donde al utilizar estas últimas los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1,1 y 2,6 eV por encima del Nivel de Fermi

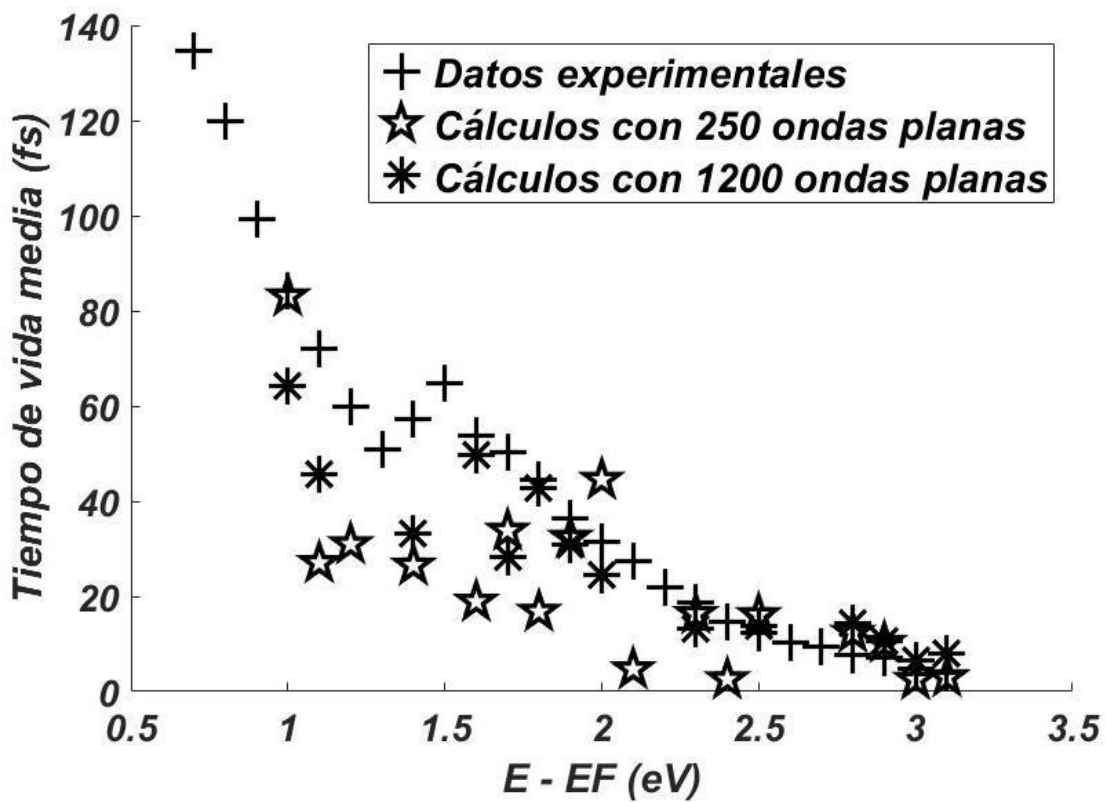


Figura 24: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas (que son los datos presentados anteriormente) y también usando 1200 ondas planas, donde al utilizar estas últimas los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1,1 y 2,6 eV por encima del Nivel de Fermi.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 250 ondas planas (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	134,56				
0,8	119,96				
0,9	99,33				
1	84,06	121,63	44,69	80,21	-4,58
1,1	72,15	25,50	-64,66	60,37	-16,33
1,2	59,92	28,08	-53,13		
1,3	51				
1,4	57,21	25,35	-55,68	37,15	-35,06
1,5	64,76				
1,6	53,86			54,56	1,30
1,7	50,33	37,82	-24,86	48,79	-3,06
1,8	44,63	16,88	-62,17	36,73	-17,70
1,9	36,24	24,74	-31,73		
2	31,54	51,05	61,86	24,1	-23,59
2,1	27,52	4,46	-83,80		
2,2	21,81				
2,3	18,79	20,92	11,35	19,58	4,20
2,4	14,77	2,42	-83,60		
2,5	12,42	13,82	11,23	7,66	-38,33
2,6	10,4				
2,7	9,4				
2,8	7,72	12,87	66,71	12,22	58,29
2,9	7,05	10,41	47,66	10	41,84
3	4,7	2,57	-45,26	5,83	24,04
3,1	4,03	6,37	58,06	8,03	99,26

Tabla 13: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas (que son los datos presentados anteriormente) y también usando 1200 ondas planas, donde al utilizar estas últimas los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1,1 y 2,6 eV por encima del Nivel de Fermi

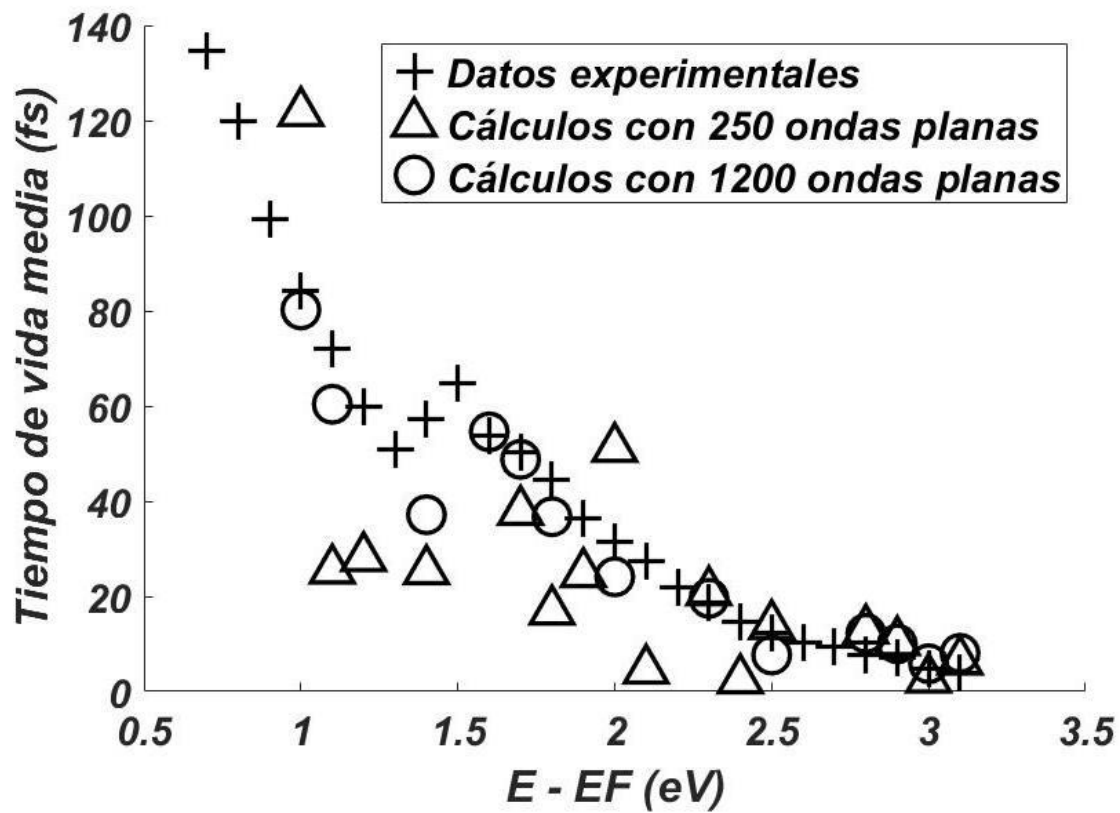


Figura 25: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 250 ondas planas (que son los datos presentados anteriormente) y también usando 1200 ondas planas, donde al utilizar estas últimas los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1,1 y 2,6 eV por encima del Nivel de Fermi.

A continuación, se realizaron cálculos del tiempo de vida media expandiendo las funciones de onda con una base de 1200 ondas planas pero usando otra sucesión de funciones para la

delta de Dirac. En este caso aproximamos $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
1	84.06	87.32	3.88
1.1	72.15	69.2	-4.09
1.2	59.92		
1.3	51		
1.4	57.21	52.22	-8.72
1.5	64.76		
1.6	53.86	33.24	-38.28
1.7	50.33	39.82	-20.88
1.8	44.63		
1.9	36.24	45.41	25.30
2	31.54	33.24	5.39
2.1	27.52		
2.2	21.81		
2.3	18.79	22	17.08
2.4	14.77		
2.5	12.42	12.81	3.14
2.6	10.4		
2.7	9.4		
2.8	7.72	8.03	4.02
2.9	7.05		
3	4.7	12.22	
3.1	4.03	9.27	

Tabla 14: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas, donde los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1 y 2,8 eV por encima del Nivel de Fermi

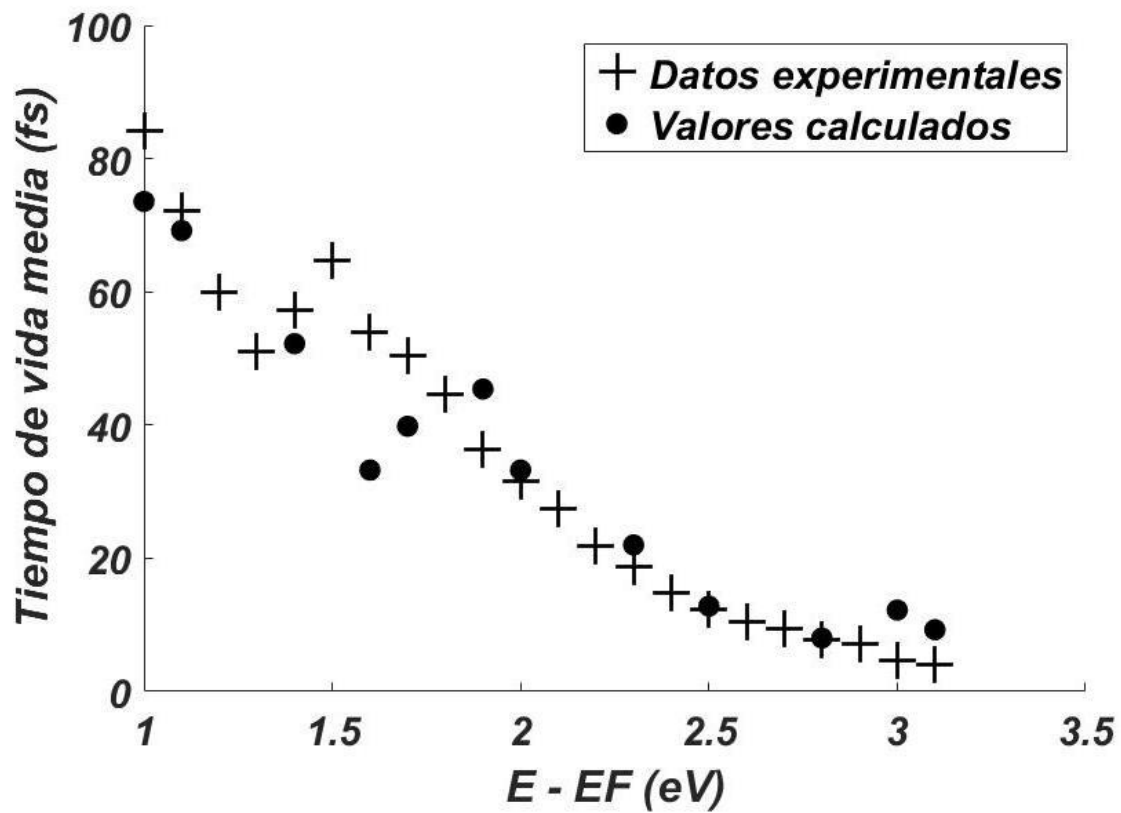


Figura 26: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando

$\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales.

Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
1	84.06	58.35	-30.59
1.1	72.15	45.58	-36.83
1.2	59.92		
1.3	51		
1.4	57.21	34.58	-39.56
1.5	64.76		
1.6	53.86	51	-5.31
1.7	50.33		
1.8	44.63	42.31	-5.20
1.9	36.24	32.01	-11.67
2	31.54		
2.1	27.52	22.81	-17.11
2.2	21.81		
2.3	18.79	14.26	-24.11
2.4	14.77		
2.5	12.42	16.13	29.87
2.6	10.4		
2.7	9.4		
2.8	7.72	14.10	82.69
2.9	7.05	10.57	49.93
3	4.7	7.17	52.55
3.1	4.03	13.31	

Tabla 15: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas, donde los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1 y 2,5 eV por encima del Nivel de Fermi

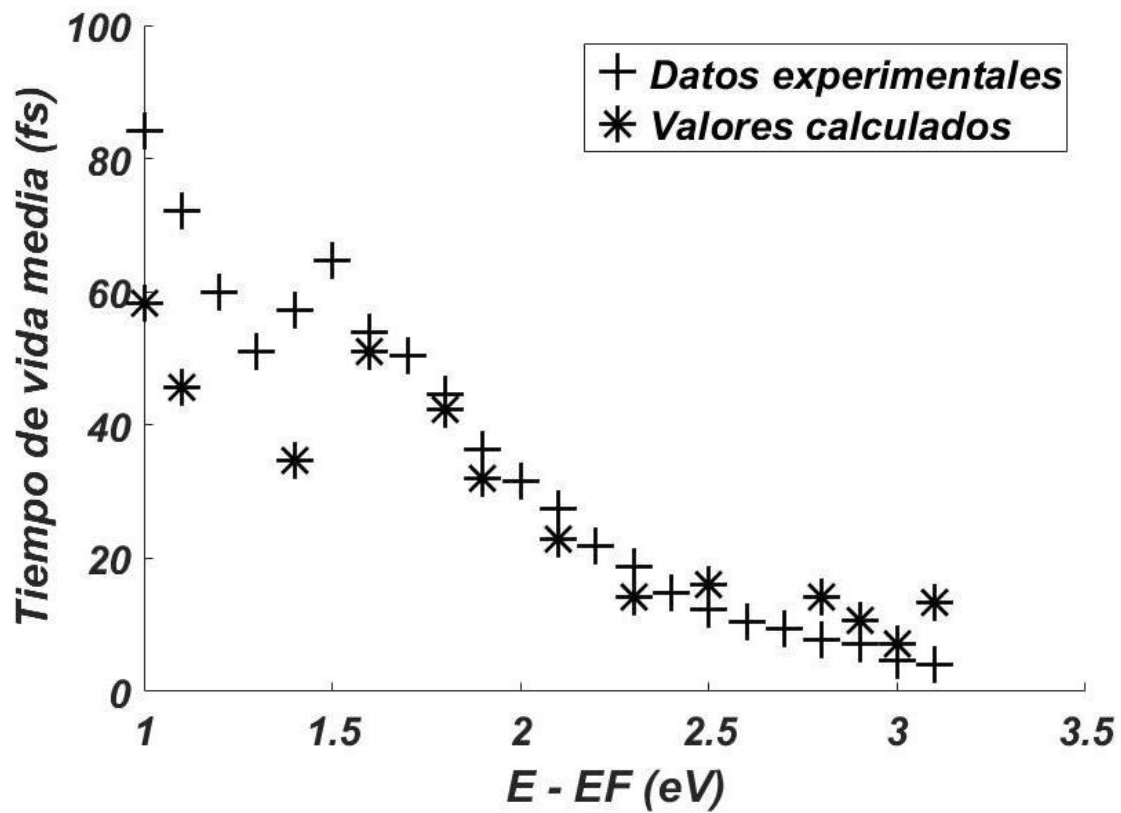


Figura 27: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media (fs) experimental	Tiempo de vida media (fs) calculado	error porcentual
1	84.06	82.79	-1.51
1.1	72.15	79.71	10.48
1.2	59.92		
1.3	51		
1.4	57.21	36.28	-36.58
1.5	64.76		
1.6	53.86	52.01	-3.43
1.7	50.33	49.4	-1.85
1.8	44.63	35.63	-20.17
1.9	36.24	20.75	-42.74
2	31.54	25.05	-20.58
2.1	27.52		
2.2	21.81		
2.3	18.79	11.45	-39.06
2.4	14.77		
2.5	12.42	7.37	-40.66
2.6	10.4		
2.7	9.4		
2.8	7.72	12.02	55.70
2.9	7.05	11.5	63.12
3	4.7	7.82	66.38
3.1	4.03	11.98	

Tabla 16: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Oro hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas, donde los tiempos de vida media están más cercanos a los datos experimentales para electrones con energías entre 1 y 2,5 eV por encima del Nivel de Fermi

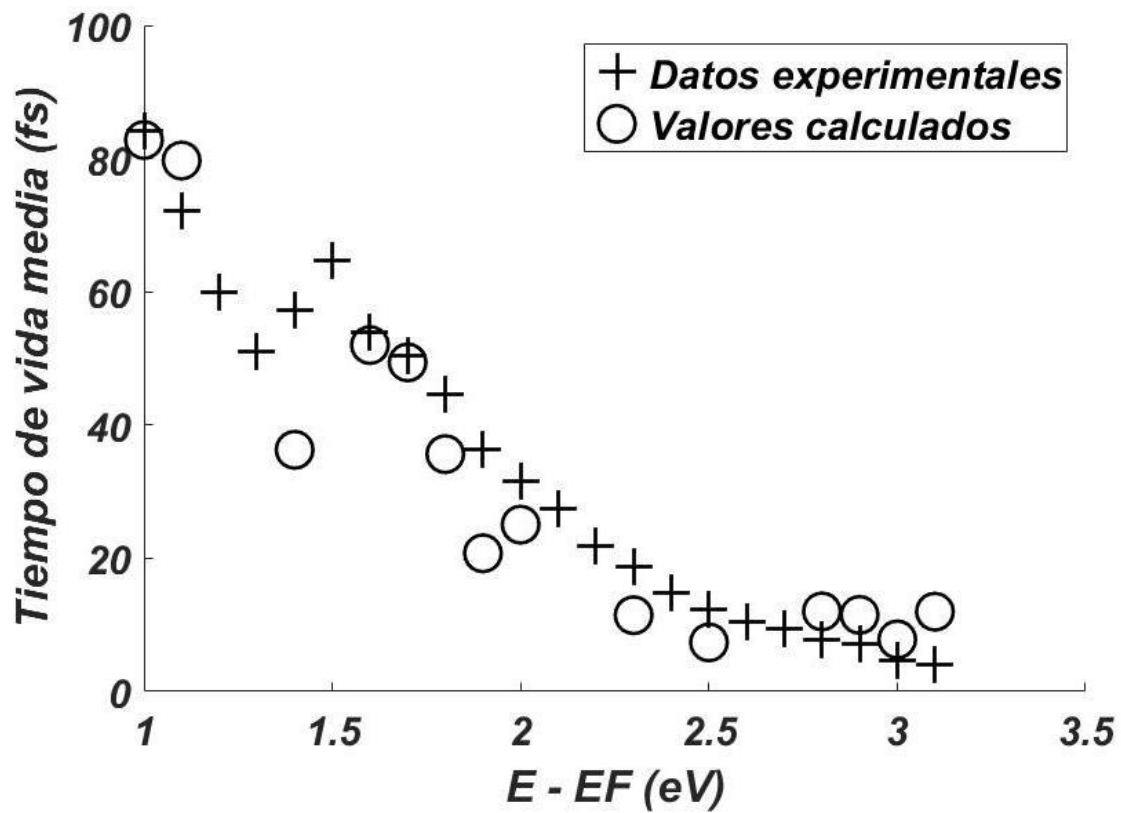


Figura 28: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Oro para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones con energías mayores de 1,5 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

3.5 Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Molibdeno

En esta sección se muestran los datos experimentales y los valores calculados del tiempo de vida media en el Molibdeno.

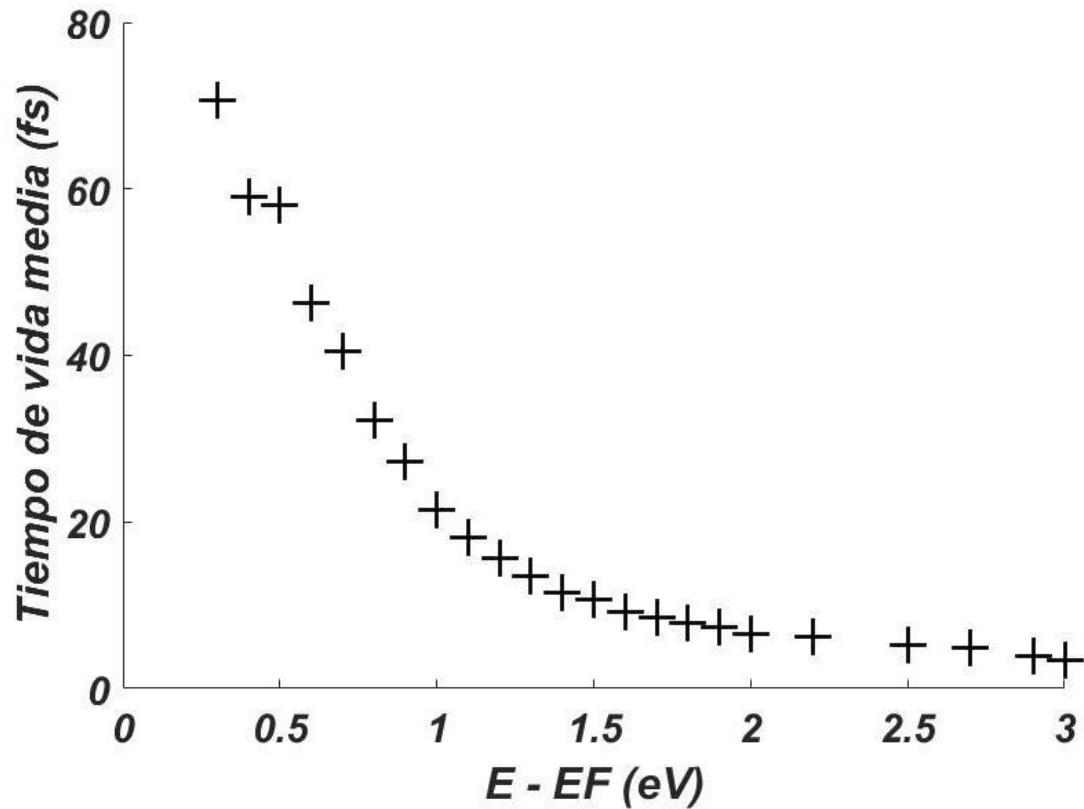


Figura 29: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Molibdeno (Mo), en función de $(E - E_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones usando TR-2PPE fueron hechas sobre una lámina de Mo policristalino y están representados por cruces. [40]

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,3	70,71		
0,4	59,11	56,66	-4,14
0,5	58,04	59,68	2,83
0,6	46,25		
0,7	40,54		
0,8	32,14	39,24	22,09
0,9	27,32	24,45	-10,51
1,0	21,43	25,32	18,15
1,1	18,21	10,76	-40,91
1,2	15,71	9,71	-38,19
1,3	13,57	14,91	9,87
1,4	11,43		
1,5	10,71		
1,6	9,11	4,79	-47,42
1,7	8,57	3,47	-59,51
1,8	7,86		
1,9	7,32		
2,0	6,61	5,66	-14,37
2,2	6,25	6,82	9,12
2,5	5,18		
2,7	4,82	5,15	6,85
2,9	3,93	3,01	-23,41
3,0	3,39	6,83	

Tabla 17: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$.

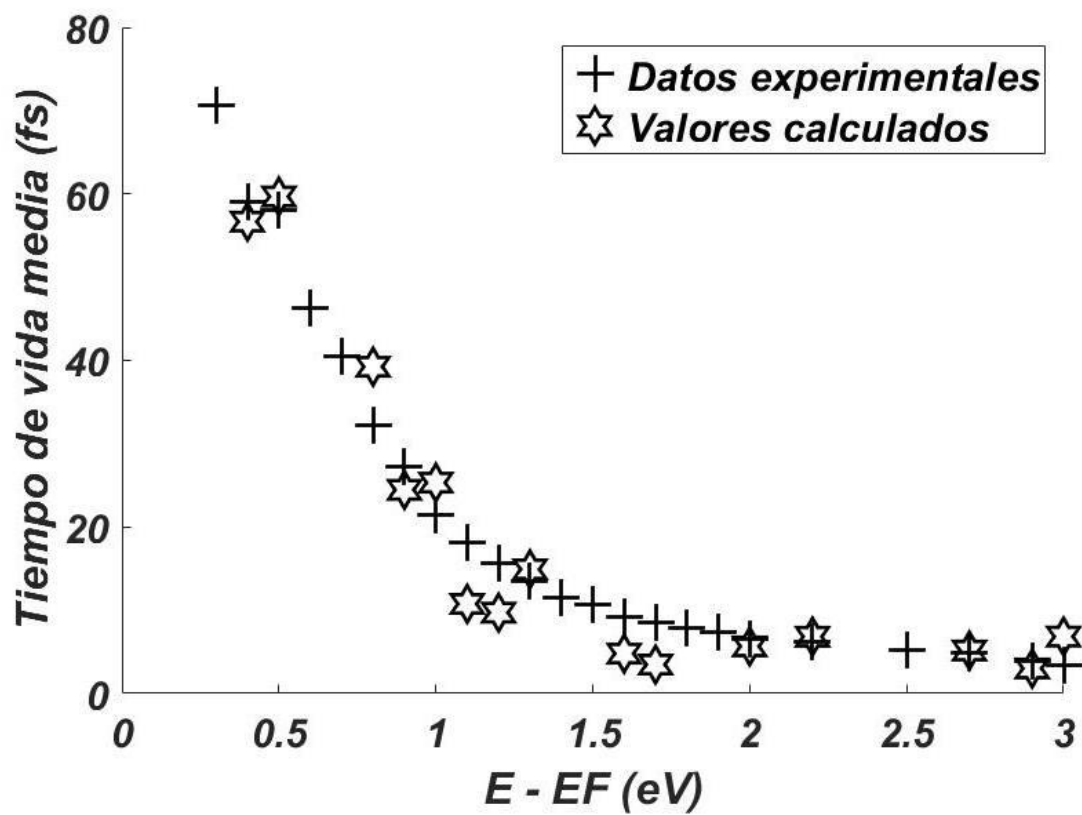


Figura 30: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,3	70,71		
0,4	59,11	61,05	3,28
0,5	58,04	63,65	9,67
0,6	46,25	51,44	11,22
0,7	40,54		
0,8	32,14	44,23	37,62
0,9	27,32	29,37	7,50
1	21,43	25,84	20,58
1,1	18,21	10,14	-44,32
1,2	15,71	22,46	42,97
1,3	13,57	15,35	13,12
1,4	11,43	14,05	22,92
1,5	10,71		
1,6	9,11	5,2	-42,92
1,7	8,57		
1,8	7,86	9,65	22,77
1,9	7,32	9,33	27,46
2	6,61	2,12	-67,93
2,2	6,25	7,16	14,56
2,5	5,18		
2,7	4,82	3,19	-33,82
2,9	3,93	3,58	-8,91
3	3,39	6,67	

Tabla 18: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$.

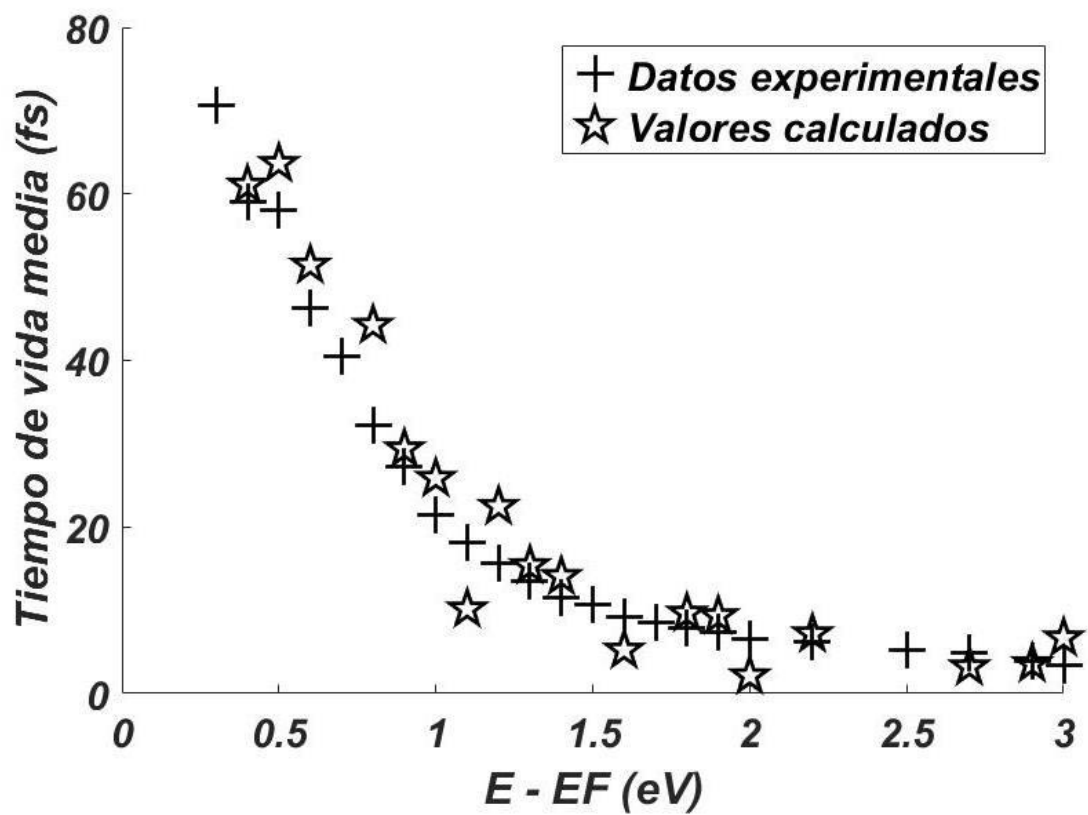


Figura 31: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,3	70,71	58,5	-17,27
0,4	59,11	56	-5,26
0,5	58,04	50,49	-13,01
0,6	46,25		
0,7	40,54		
0,8	32,14		
0,9	27,32	29	6,15
1	21,43	25,38	18,43
1,1	18,21	11,23	-38,33
1,2	15,71	10	-36,35
1,3	13,57	10,99	-19,01
1,4	11,43		
1,5	10,71		
1,6	9,11	4,22	-53,68
1,7	8,57	10,43	21,70
1,8	7,86	8,01	1,91
1,9	7,32	8,49	15,98
2	6,61	5,74	-13,16
2,2	6,25		
2,5	5,18	7	35,14
2,7	4,82	3,93	-18,46
2,9	3,93	3,18	-19,08
3	3,39	4,79	41,30

Tabla 19: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$.

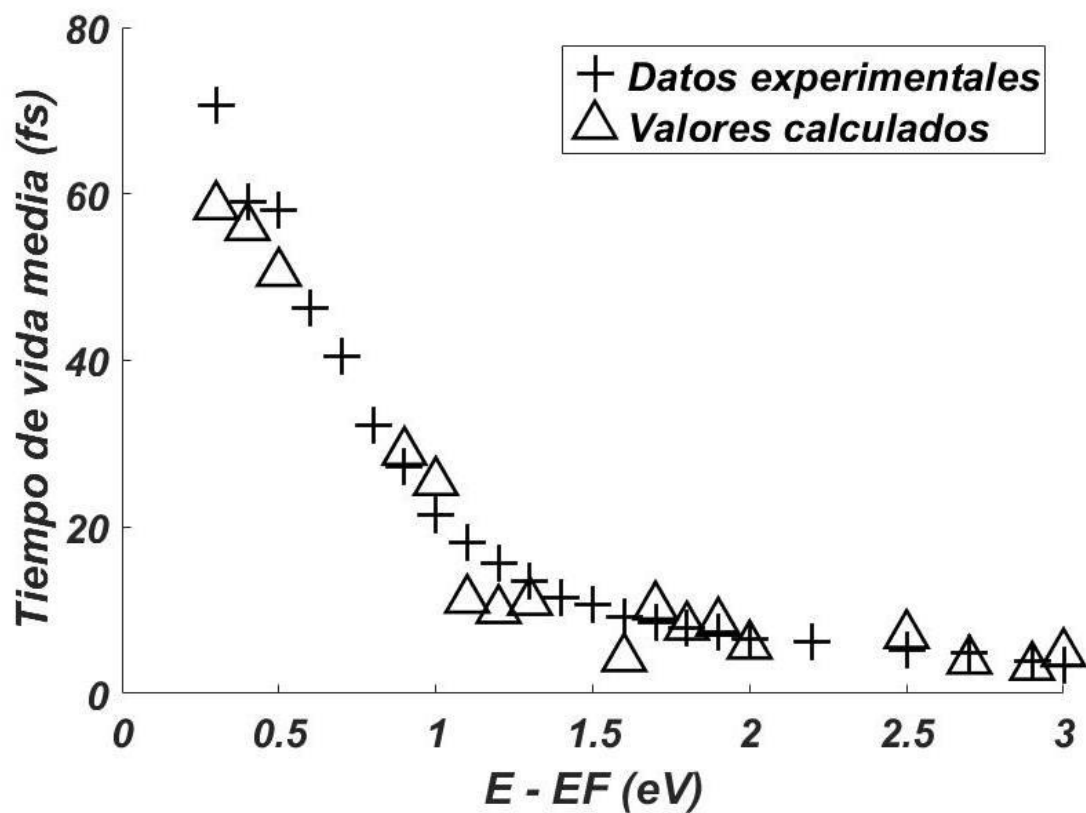


Figura 32: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,3	70,71		
0,4	59,11	69,8	18,08
0,5	58,04	53,85	-7,22
0,6	46,25		
0,7	40,54		
0,8	32,14	34,71	8,00
0,9	27,32	21,18	-22,47
1	21,43	27,2	26,92
1,1	18,21		
1,2	15,71	10,55	-32,85
1,3	13,57	14,94	10,10
1,4	11,43		
1,5	10,71	4,86	-54,62
1,6	9,11	4,66	-48,85
1,7	8,57	3,54	-58,69
1,8	7,86	2,29	-70,87
1,9	7,32	10,66	45,63
2	6,61	5,53	-16,34
2,2	6,25		
2,5	5,18		
2,7	4,82	5,72	18,67
2,9	3,93	2,9	-26,21
3	3,39	6,47	

Tabla 20: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$.

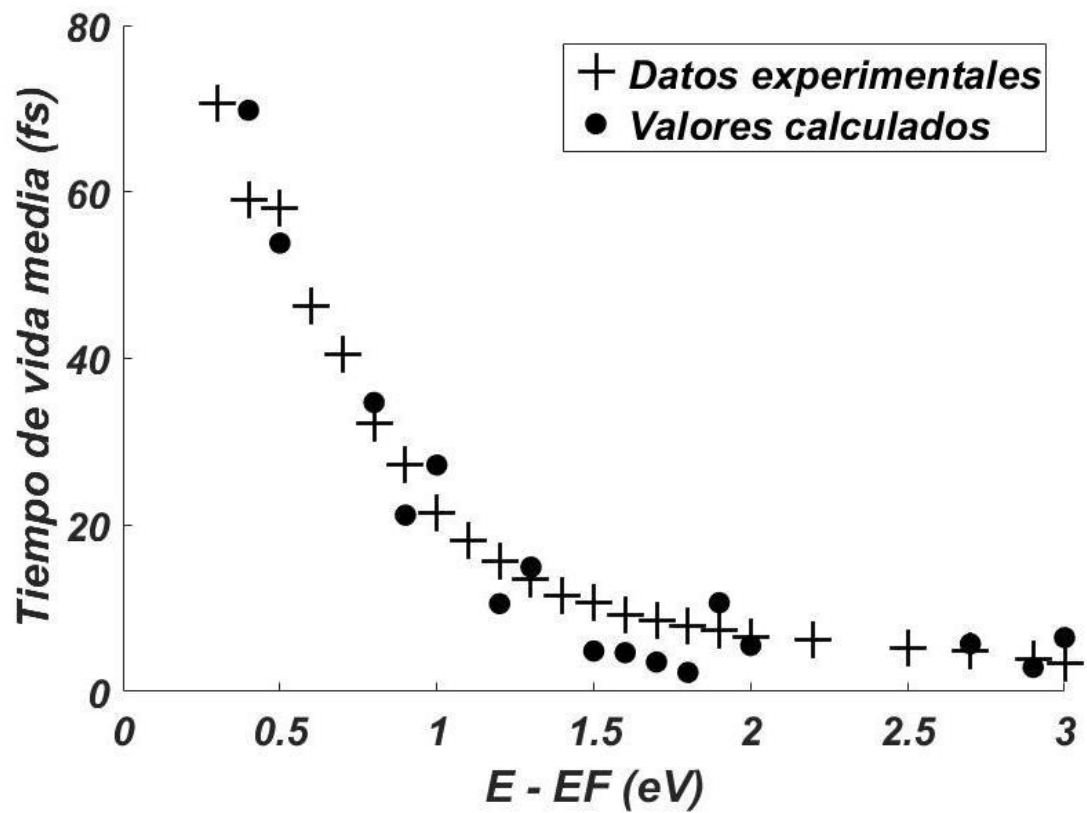


Figura 33: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,3	70,71		
0,4	59,11	66,24	12,06
0,5	58,04	63,88	10,06
0,6	46,25	57,89	25,17
0,7	40,54		
0,8	32,14	33,55	4,39
0,9	27,32	26,45	-3,18
1	21,43	25,99	21,28
1,1	18,21		
1,2	15,71		
1,3	13,57	11,99	-11,64
1,4	11,43		
1,5	10,71	14,59	36,23
1,6	9,11	4,3	-52,80
1,7	8,57	3,61	-57,88
1,8	7,86	9,69	23,28
1,9	7,32	7,86	7,38
2	6,61	2,64	-60,06
2,2	6,25		
2,5	5,18		
2,7	4,82	3,1	-35,68
2,9	3,93	3,75	-4,58
3	3,39	6,57	

Tabla 21: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$.

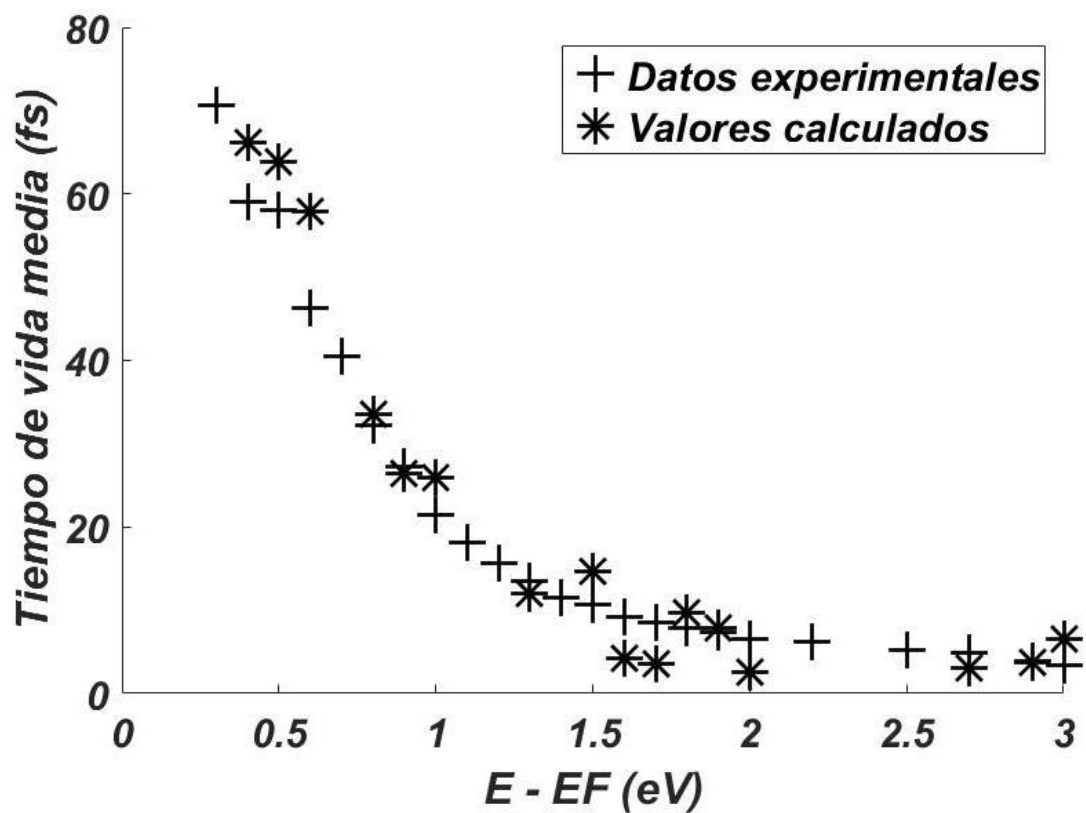


Figura 34: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,3	70,71	57,66	-18,46
0,4	59,11		
0,5	58,04	50,86	-12,37
0,6	46,25	42,22	-8,71
0,7	40,54		
0,8	32,14		
0,9	27,32	26,25	-3,92
1	21,43	21,98	2,57
1,1	18,21	11,76	-35,42
1,2	15,71	13,48	-14,19
1,3	13,57	12,66	-6,71
1,4	11,43		
1,5	10,71		
1,6	9,11		
1,7	8,57	6,3	-26,49
1,8	7,86	8,58	9,16
1,9	7,32	8,36	14,21
2	6,61		
2,2	6,25		
2,5	5,18	9,18	77,22
2,7	4,82	2,97	-38,38
2,9	3,93		
3	3,39	5,78	70,50

Tabla 22: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$.

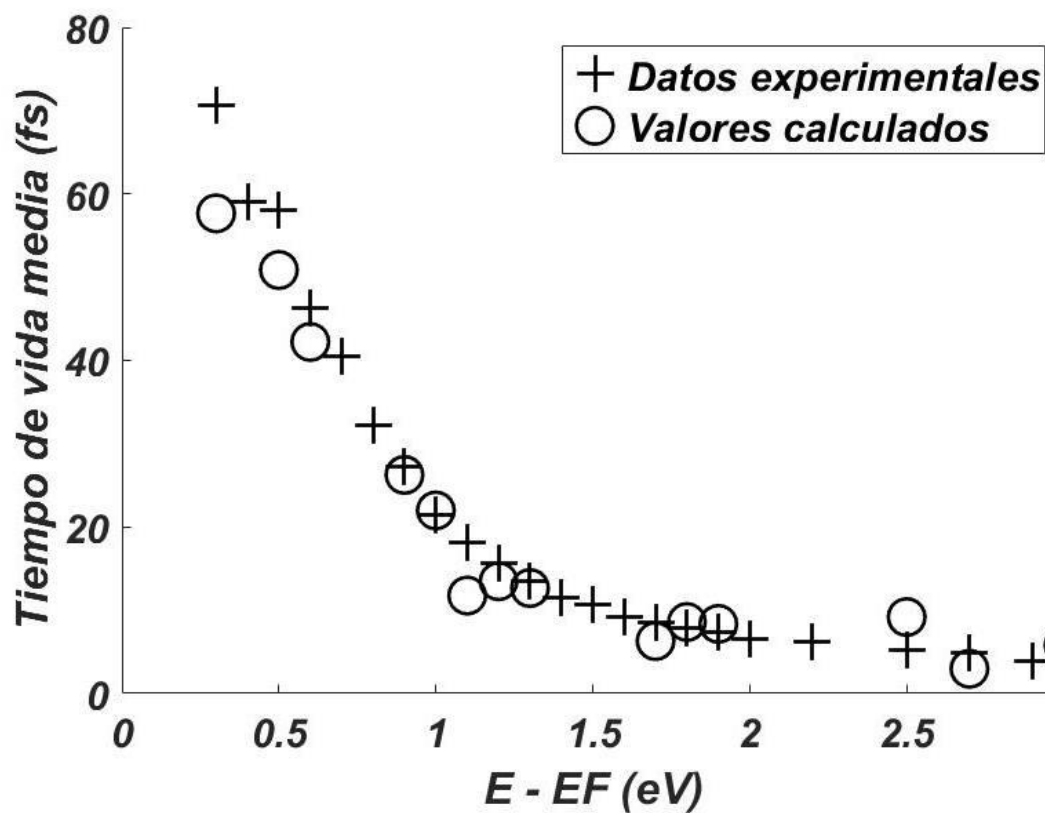


Figura 35: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para electrones por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

El Molibdeno es un metal de transición que tiene 2 electrones de valencia, a diferencia de todos los metales anteriores que solo tienen uno. Aquí debemos considerar un potencial de interacción de los spines de los electrones de valencia denominado potencial de Hubbard (U). Los valores típicos de este potencial están comprendidos entre 2,5 y 5,0 eV. Se grafican la densidad de estados sin potencial de Hubbard y con el potencial de Hubbard y se halló que para un potencial de Hubbard $U = 3,0$ eV se obtiene una densidad de estados cercana a la experimental. Se calcularon las nuevas funciones de onda con este potencial y se obtienen los siguientes resultados

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.3	70.71			72.18	2.08
0.4	59.11	56.66	-4.14		
0.5	58.04	59.68	2.83		
0.6	46.25				
0.7	40.54				
0.8	32.14	39.24	22.09		
0.9	27.32	24.45	-10.51	18.88	-30.89
1.0	21.43	25.32	18.15	17.39	-18.85
1.1	18.21	10.76	-40.91		
1.2	15.71	9.71	-38.19	17.64	12.29
1.3	13.57	14.91	9.87		
1.4	11.43			16.66	45.76
1.5	10.71			8.10	-24.37
1.6	9.11	4.79	-47.42		
1.7	8.57	3.47	-59.51	9.14	6.65
1.8	7.86			7.36	-6.36
1.9	7.32			7.51	2.60
2.0	6.61	5.66	-14.37	5.47	-17.25
2.2	6.25	6.82	9.12	4.35	-30.40
2.5	5.18			5.04	-2.70
2.7	4.82	5.15	6.85	4.30	-10.79
2.9	3.93	3.01	-23.41	2.67	-32.06
3.0	3.39	6.83			

Tabla 23: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,9 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

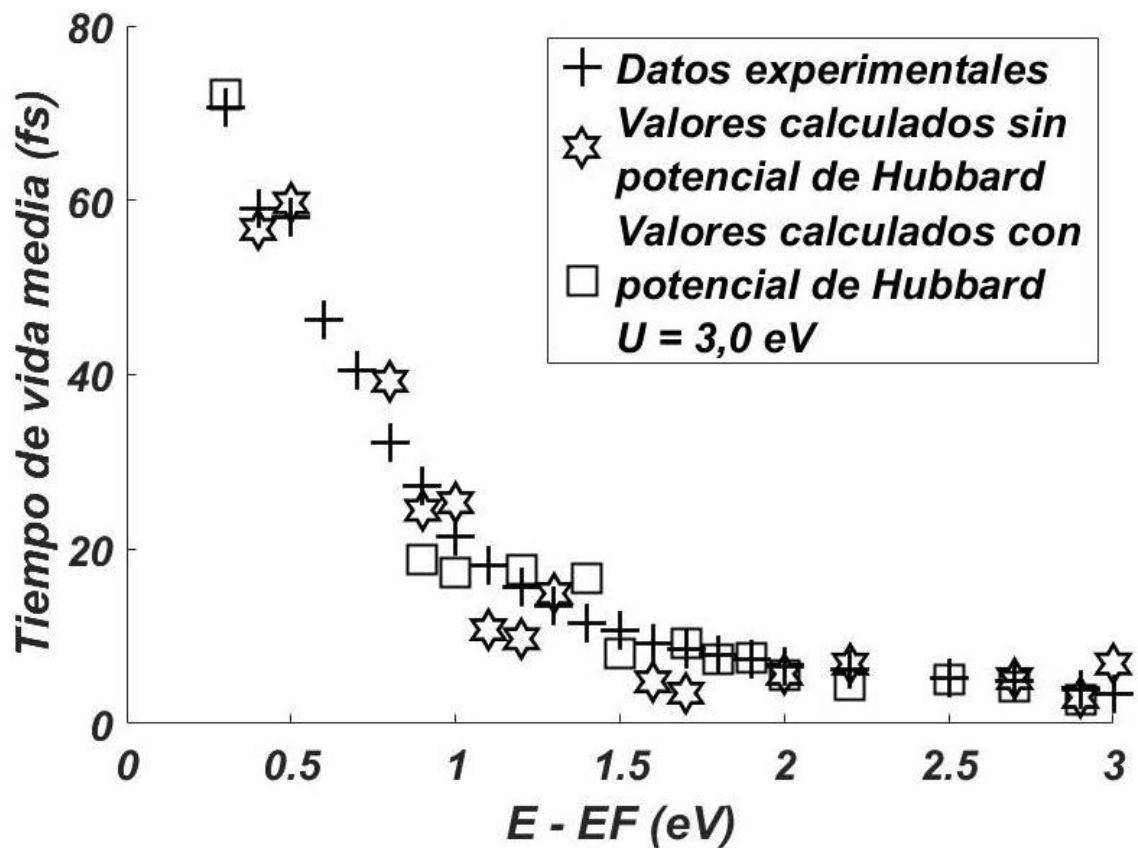


Figura 36: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Vemos pues que algunos de los tiempos de vida media calculados para cuyas energías son mayores que 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.3	70.71				
0.4	59.11	61.05	3.28		
0.5	58.04	63.65	9.67		
0.6	46.25	51.44	11.22		
0.7	40.54				
0.8	32.14	44.23	37.62		
0.9	27.32	29.37	7.50		
1	21.43	25.84	20.58	19.17	-10.55
1.1	18.21	10.14	-44.32	18.35	0.77
1.2	15.71	22.46	42.97		
1.3	13.57	15.35	13.12		
1.4	11.43	14.05	22.92	16.43	43.74
1.5	10.71			7.86	-26.61
1.6	9.11	5.2	-42.92	11.53	26.56
1.7	8.57			9.29	8.40
1.8	7.86	9.65	22.77	7.44	-5.34
1.9	7.32	9.33	27.46	8.31	13.52
2	6.61	2.12	-67.93	6.78	2.57
2.2	6.25	7.16	14.56	6.68	6.88
2.5	5.18			4.86	-6.18
2.7	4.82	3.19	-33.82	3.31	-31.33
2.9	3.93	3.58	-8.91	2.65	-32.57
3	3.39	6.67			

Tabla 24: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 1,0 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

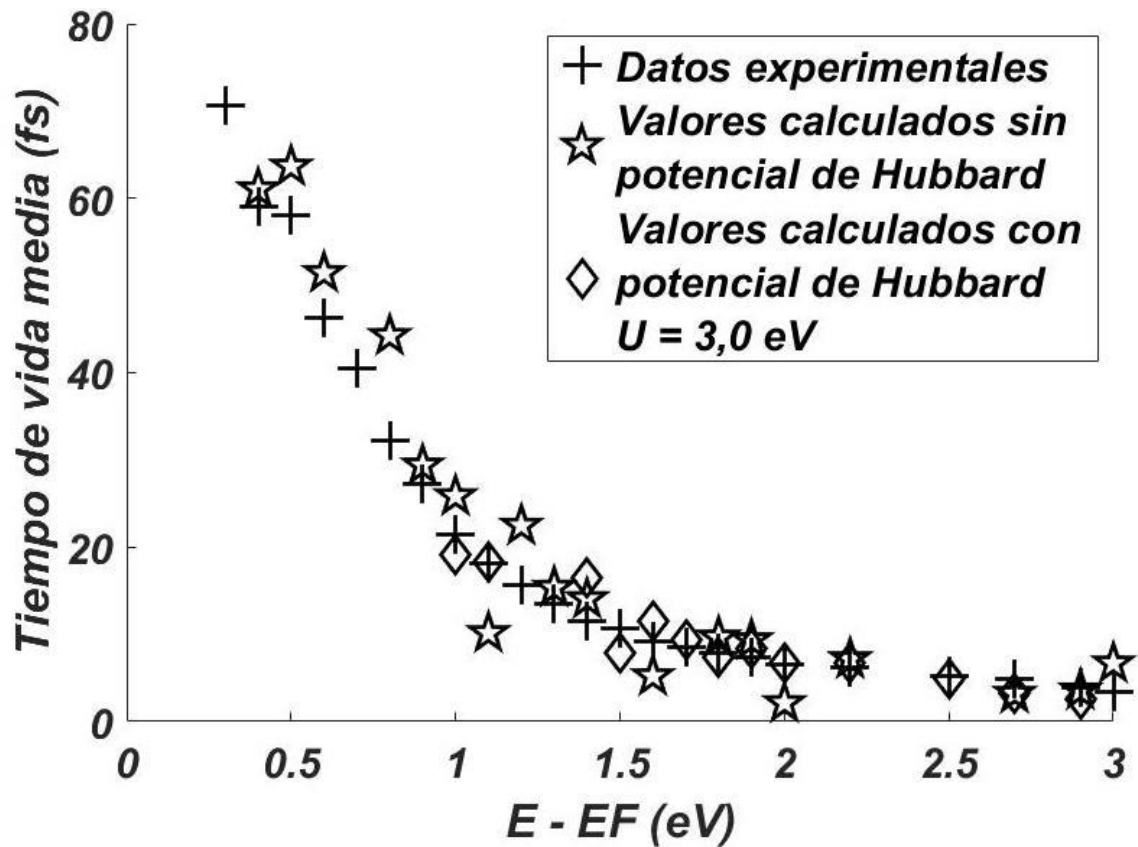


Figura 37: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.3	70.71	58.5	-17.27		
0.4	59.11	56	-5.26		
0.5	58.04	50.49	-13.01		
0.6	46.25				
0.7	40.54				
0.8	32.14				
0.9	27.32	29	6.15	25.56	-6.44
1	21.43	25.38	18.43	20.34	-5.09
1.1	18.21	11.23	-38.33	22.19	21.86
1.2	15.71	10	-36.35		
1.3	13.57	10.99	-19.01		
1.4	11.43			16.10	40.86
1.5	10.71			10.94	2.15
1.6	9.11	4.22	-53.68	6.43	-29.42
1.7	8.57	10.43	21.70	8.42	-1.75
1.8	7.86	8.01	1.91	6.77	-13.87
1.9	7.32	8.49	15.98	6.32	-13.66
2	6.61	5.74	-13.16	7.05	6.66
2.2	6.25			6.58	5.28
2.5	5.18	7	35.14	5.28	1.93
2.7	4.82	3.93	-18.46	3.38	-29.88
2.9	3.93	3.18	-19.08	2.92	-25.70
3	3.39	4.79	41.30		

Tabla 25: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,9 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

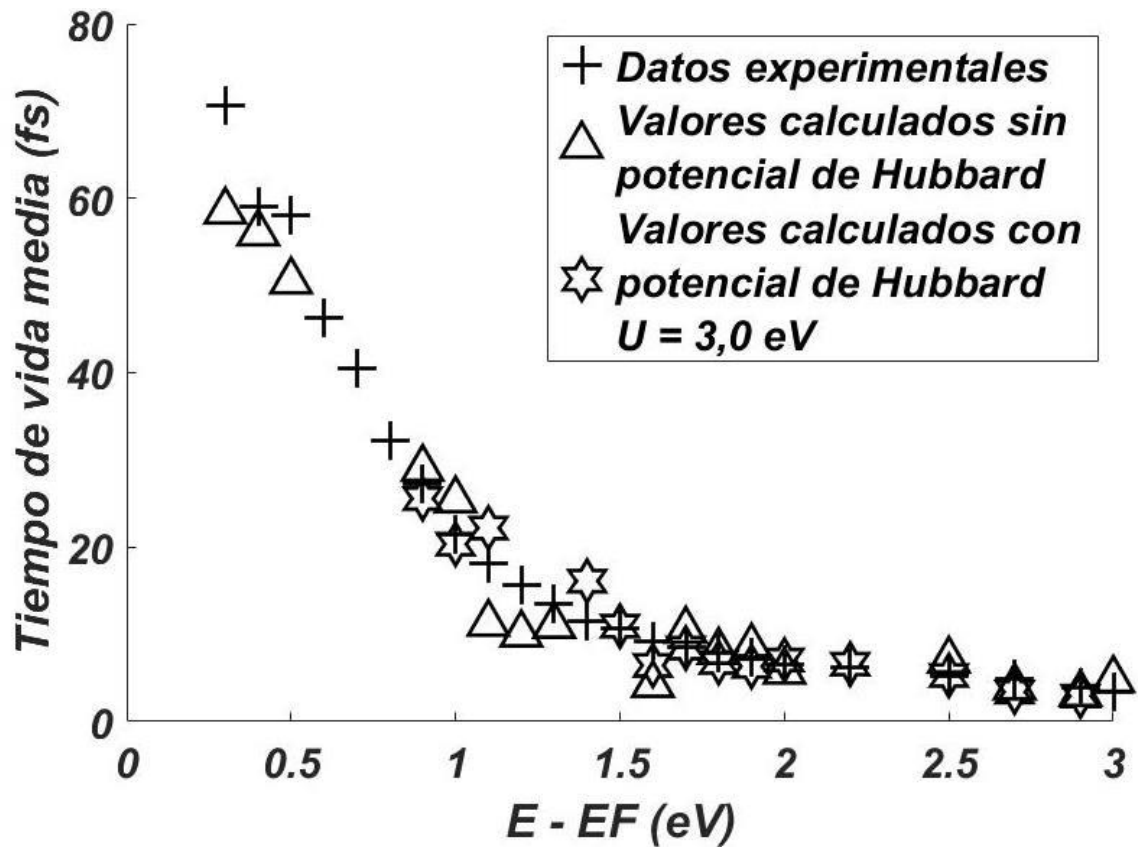


Figura 38: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.3	70.71			89.81	27.01
0.4	59.11	69.8	18.08		
0.5	58.04	53.85	-7.22		
0.6	46.25				
0.7	40.54				
0.8	32.14	34.71	8.00		
0.9	27.32	21.18	-22.47	25.14	-7.98
1	21.43	27.2	26.92	19.33	-9.80
1.1	18.21				
1.2	15.71	10.55	-32.85		
1.3	13.57	14.94	10.10		
1.4	11.43			15.55	36.05
1.5	10.71	4.86	-54.62	9.31	-13.07
1.6	9.11	4.66	-48.85		
1.7	8.57	3.54	-58.69	9.07	5.83
1.8	7.86	2.29	-70.87	6.83	-13.10
1.9	7.32	10.66	45.63	8.06	10.11
2	6.61	5.53	-16.34	5.97	-9.68
2.2	6.25			5.23	-16.32
2.5	5.18			4.57	-11.78
2.7	4.82	5.72	18.67	4.20	-12.86
2.9	3.93	2.9	-26.21	2.78	-29.26
3	3.39	6.47			

Tabla 26: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$. Aquí se

expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,9 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

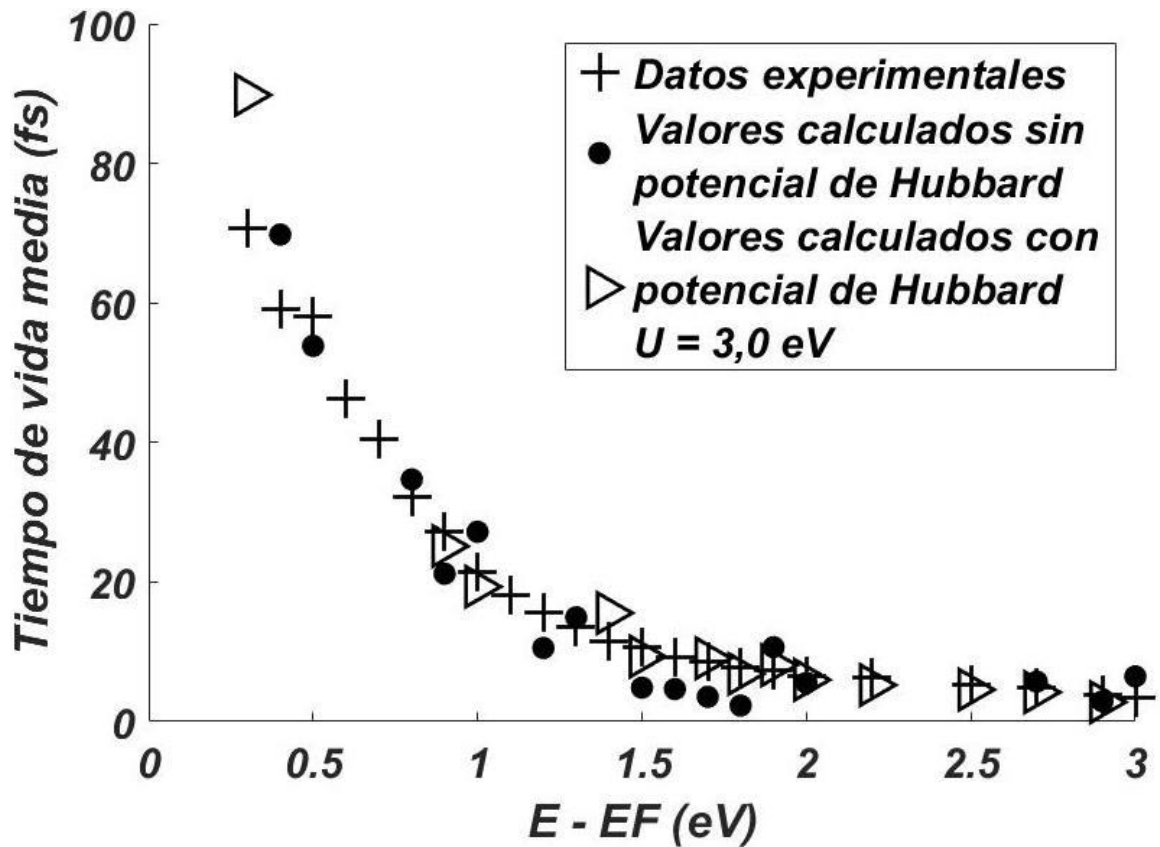


Figura 39: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.3	70.71				
0.4	59.11	66.24	12.06		
0.5	58.04	63.88	10.06		
0.6	46.25	57.89	25.17		
0.7	40.54				
0.8	32.14	33.55	4.39		
0.9	27.32	26.45	-3.18		
1	21.43	25.99	21.28	17.47	-18.48
1.1	18.21				
1.2	15.71			16.81	7.00
1.3	13.57	11.99	-11.64		
1.4	11.43			11.70	2.36
1.5	10.71	14.59	36.23		
1.6	9.11	4.3	-52.80	8.17	-10.32
1.7	8.57	3.61	-57.88	7.88	-8.05
1.8	7.86	9.69	23.28	7.21	-8.27
1.9	7.32	7.86	7.38	7.12	-2.73
2	6.61	2.64	-60.06	6.34	-4.08
2.2	6.25			5.51	-11.84
2.5	5.18			5.18	0.00
2.7	4.82	3.1	-35.68	4.10	-14.94
2.9	3.93	3.75	-4.58	2.46	-37.40
3	3.39	6.57			

Tabla 27: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$. Aquí se

expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 1,0 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

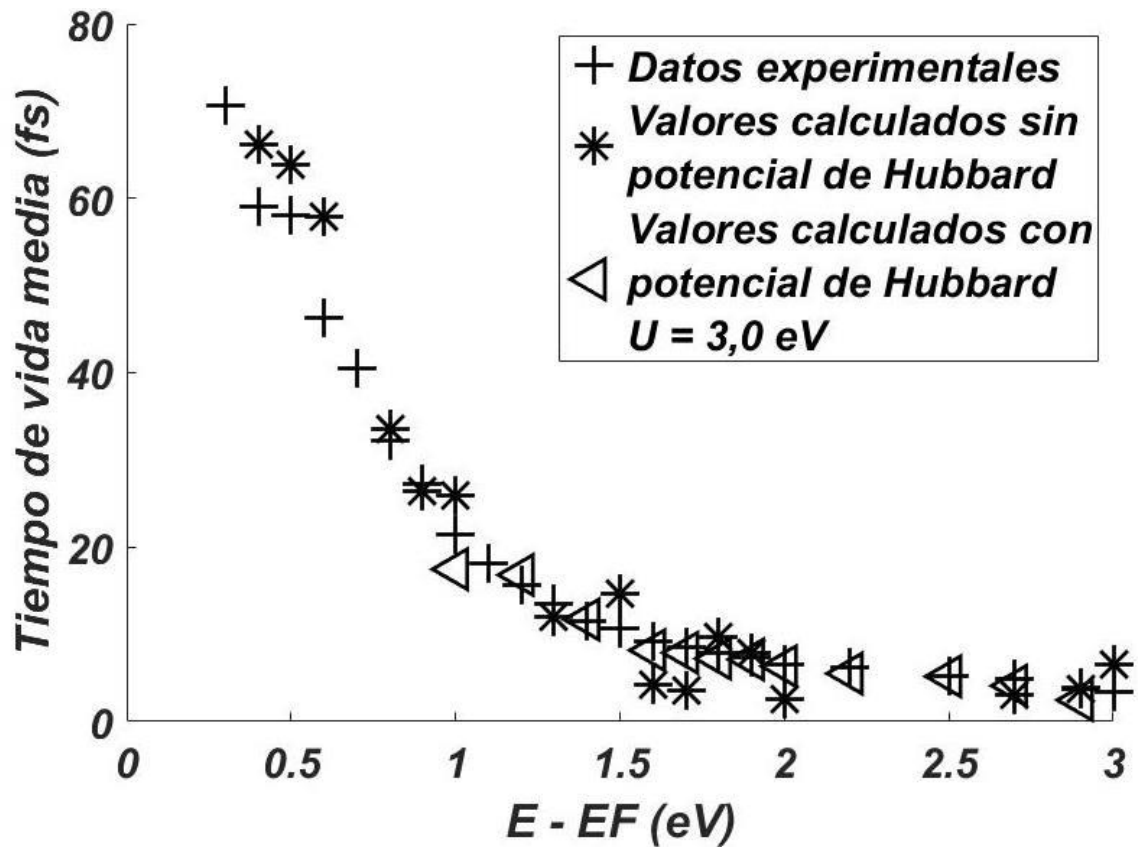


Figura 40: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.3	70.71	57.66	-18.46		
0.4	59.11				
0.5	58.04	50.86	-12.37		
0.6	46.25	42.22	-8.71		
0.7	40.54				
0.8	32.14				
0.9	27.32	26.25	-3.92	21.70	-20.57
1	21.43	21.98	2.57	20.79	-2.99
1.1	18.21	11.76	-35.42		
1.2	15.71	13.48	-14.19		
1.3	13.57	12.66	-6.71		
1.4	11.43			14.77	29.22
1.5	10.71			9.43	-11.95
1.6	9.11			8.90	-2.31
1.7	8.57	6.3	-26.49	9.80	14.35
1.8	7.86	8.58	9.16	7.77	-1.15
1.9	7.32	8.36	14.21	5.59	-23.63
2	6.61			5.74	-13.16
2.2	6.25			6.06	-3.04
2.5	5.18	9.18	77.22	5.93	14.48
2.7	4.82	2.97	-38.38	5.32	10.37
2.9	3.93			3.21	-18.32
3	3.39	5.78	70.50		

Tabla 28: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Molibdeno hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios.

Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$. Aquí se

expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,9 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

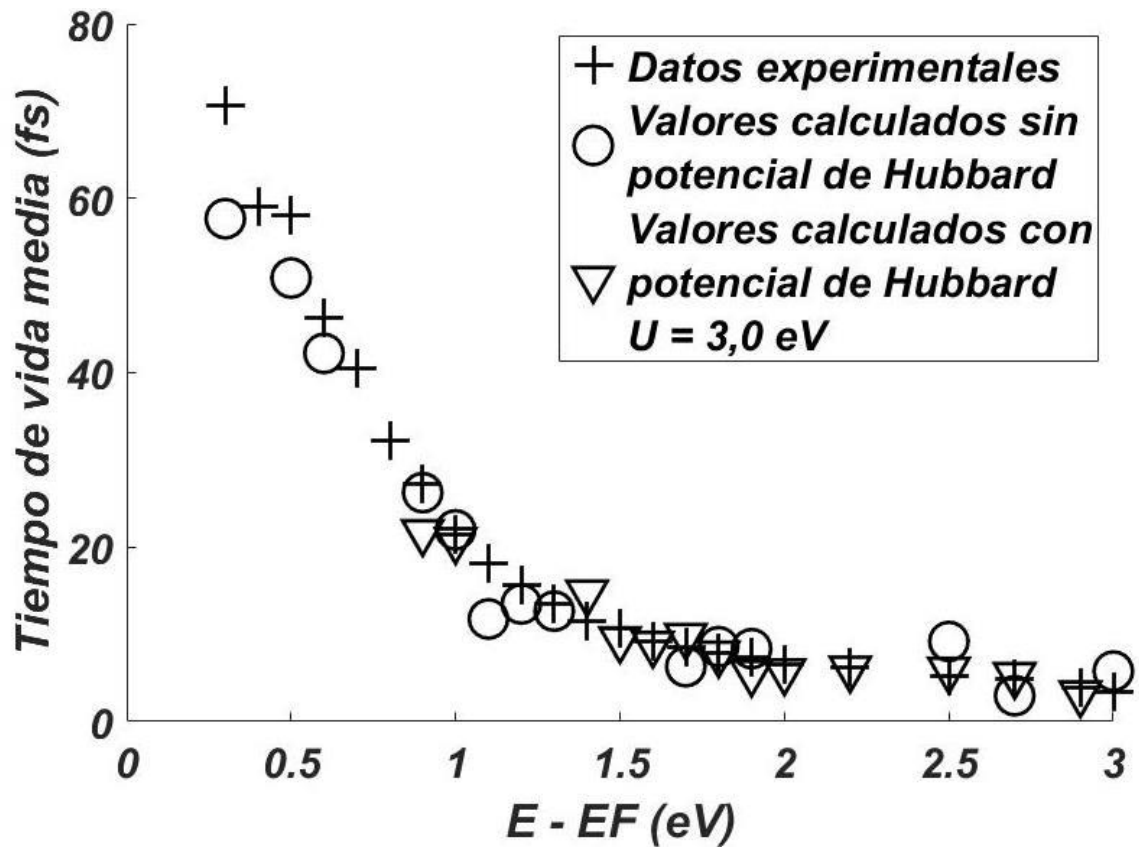


Figura 41: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Molibdeno para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

3.6 Presentación de los cálculos del tiempo de vida media en Tantalio

En esta sección se muestran los datos experimentales y los valores calculados del tiempo de vida media en el Tantalio.

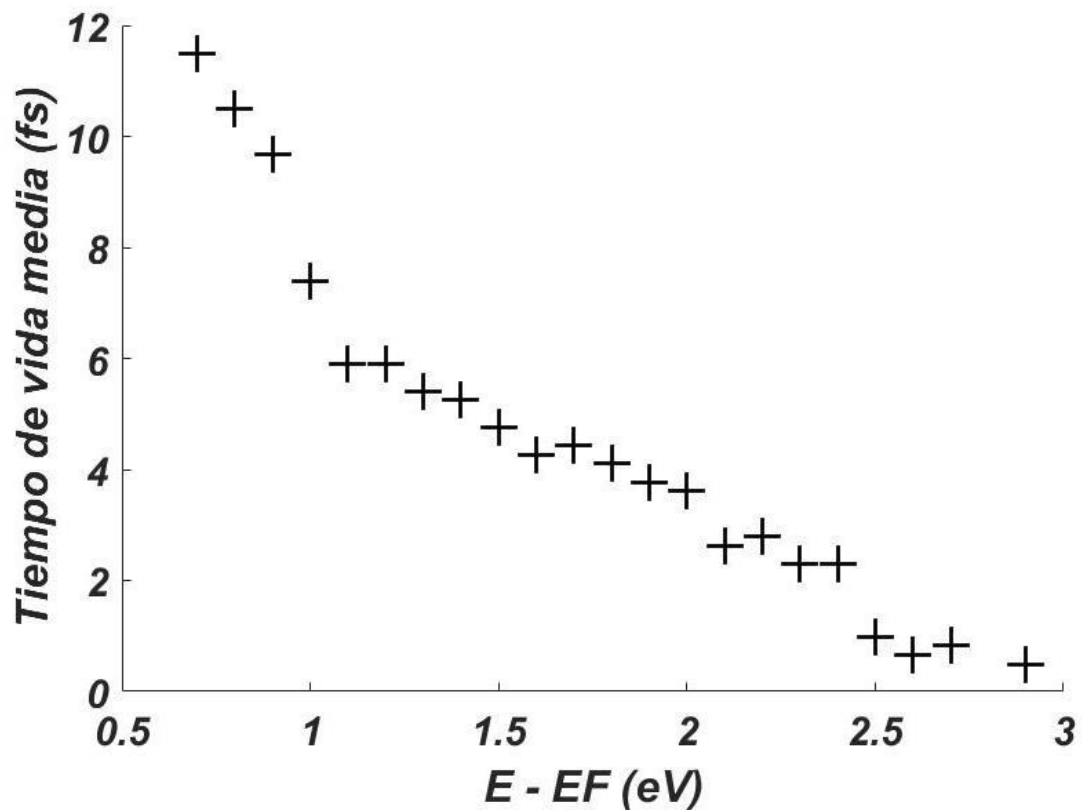


Figura 42: Tiempo de vida media experimental de electrones excitados en Tantalio (Ta), en función de $(\epsilon - \epsilon_F)$. Las mediciones del tiempo de vida media de los electrones usando TR-2PPE fueron hechas sobre una lámina de Ta policristalino y están representados por cruces. [41]

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	11,48		
0,8	10,49	11,3	7,72
0,9	9,67		
1	7,38	5,92	-19,78
1,1	5,9		
1,2	5,9		
1,3	5,41	3,65	-32,57
1,4	5,25	5,14	-2,10
1,5	4,75		
1,6	4,26		
1,7	4,43	2,33	-47,40
1,8	4,1	6,63	61,71
1,9	3,77	3,91	3,71
2	3,61	4,8	32,96
2,1	2,62	1,63	-37,77
2,2	2,79	2,24	-19,71
2,3	2,3	1,85	-19,68
2,4	2,3	2,81	21,96
2,5	0,98	1,11	13,60
2,6	0,66	0,61	-6,94
2,7	0,82	0,49	-40,24
2,9	0,49	1,37	

Tabla 29: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$.

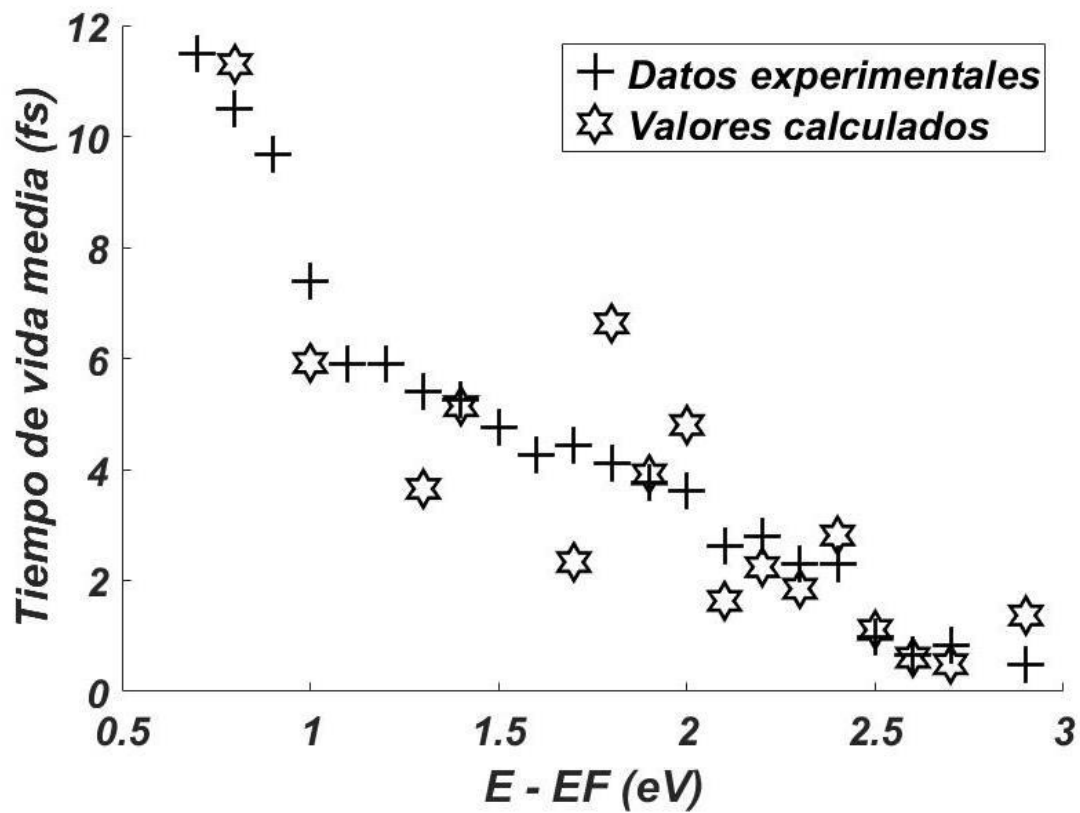


Figura 43: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	11,48		
0,8	10,49	6,88	-34,41
0,9	9,67		
1	7,38	5,47	-25,89
1,1	5,9		
1,2	5,9	5,12	-13,22
1,3	5,41	4,70	-13,13
1,4	5,25	5,07	-3,42
1,5	4,75		
1,6	4,26		
1,7	4,43	2,3	-48,08
1,8	4,1	2,01	-50,98
1,9	3,77	5,72	51,72
2	3,61	3,29	-8,96
2,1	2,62	2,02	-22,90
2,2	2,79	2,73	-2,33
2,3	2,3	2,73	18,48
2,4	2,3	1,03	-55,22
2,5	0,98	1,41	43,95
2,6	0,66	0,64	-3,03
2,7	0,82	0,58	-29,27
2,9	0,49	1,39	

Tabla 30: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$.

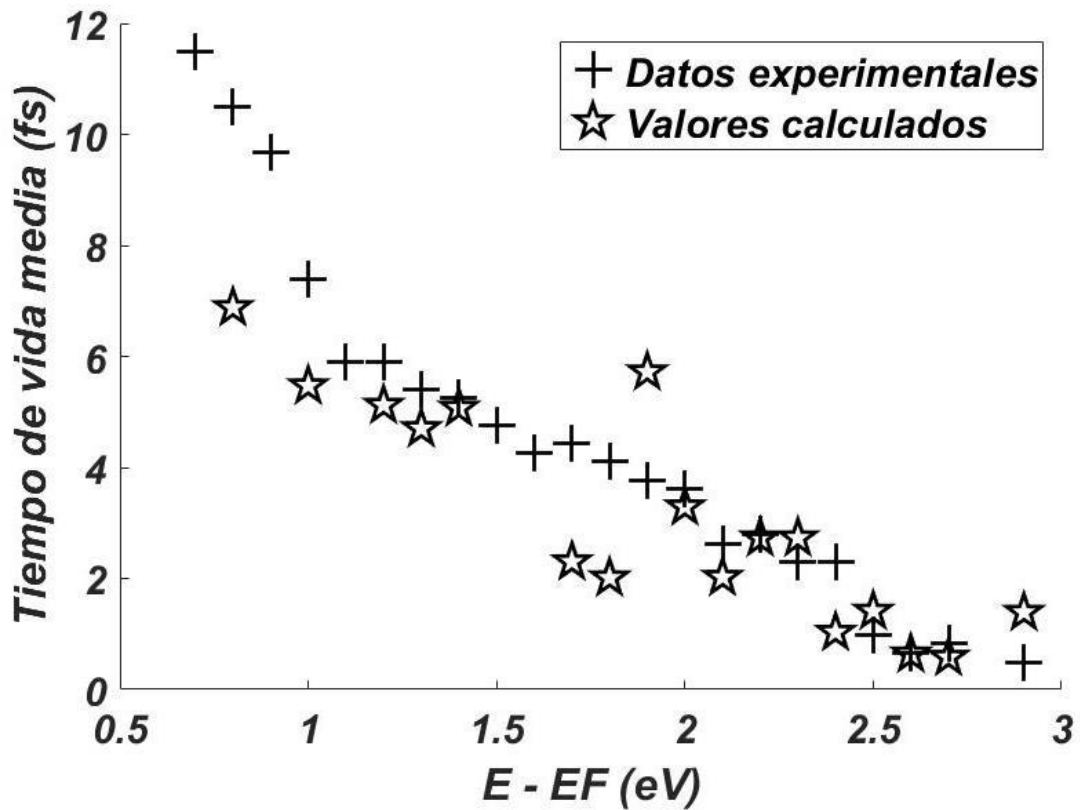


Figura 44: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	11,48		
0,8	10,49	9,84	-6,23
0,9	9,67	10,01	3,55
1	7,38		
1,1	5,9		
1,2	5,9	4,44	-24,76
1,3	5,41	6,45	19,16
1,4	5,25	5,49	4,66
1,5	4,75		
1,6	4,26		
1,7	4,43		
1,8	4,1	2,36	-42,44
1,9	3,77	6,23	65,25
2	3,61	2,37	-34,35
2,1	2,62	2,53	-3,44
2,2	2,79	2,93	5,02
2,3	2,3	2,97	29,13
2,4	2,3		
2,5	0,98	1,35	37,76
2,6	0,66	0,55	-16,67
2,7	0,82	0,53	-35,37
2,9	0,49	1,2	

Tabla 31: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$.

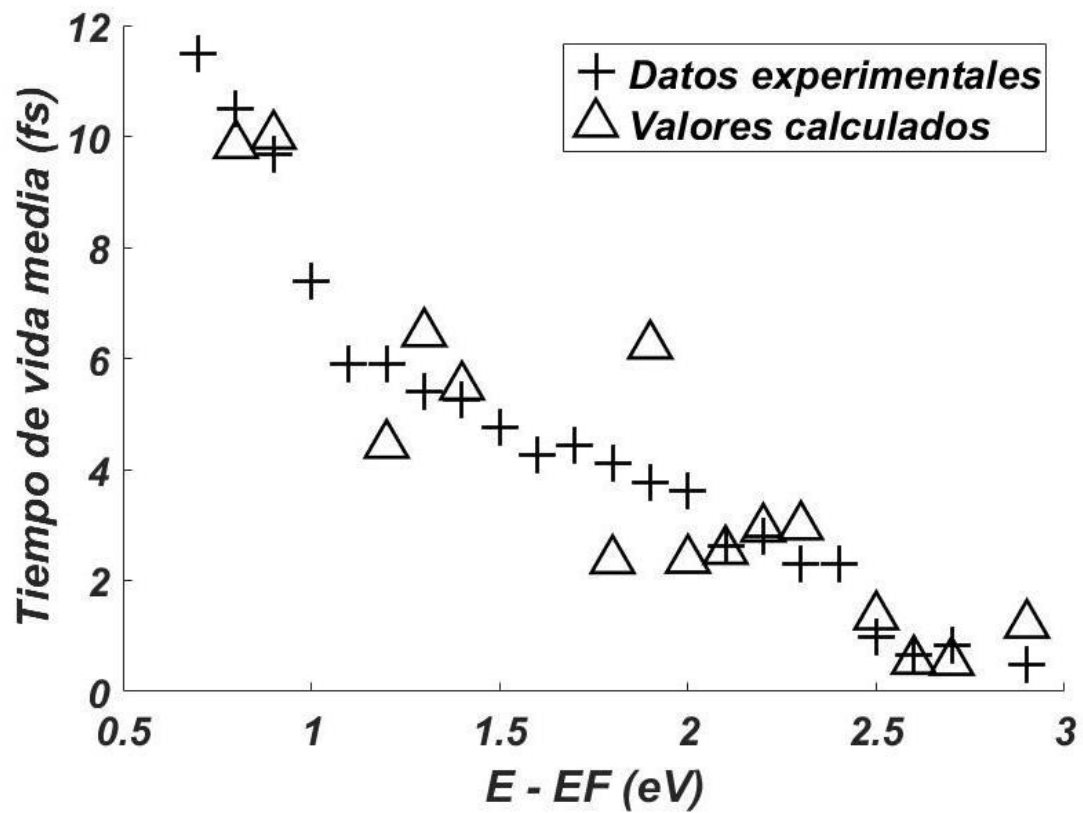


Figura 45: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	11,48		
0,8	10,49		
0,9	9,67		
1	7,38	5,67	-23,17
1,1	5,9		
1,2	5,9	3,86	-34,58
1,3	5,41	3,22	-40,48
1,4	5,25	4,43	-15,62
1,5	4,75		
1,6	4,26		
1,7	4,43	2,02	-54,40
1,8	4,1	5,97	45,61
1,9	3,77	3,52	-6,63
2	3,61	4,61	27,70
2,1	2,62	1,6	-38,93
2,2	2,79	2,1	-24,73
2,3	2,3	1,77	-23,04
2,4	2,3	2,54	10,31
2,5	0,98	0,96	-2,04
2,6	0,66	0,62	-6,06
2,7	0,82	0,46	-43,90
2,9	0,49	1,19	

Tabla 32: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$.

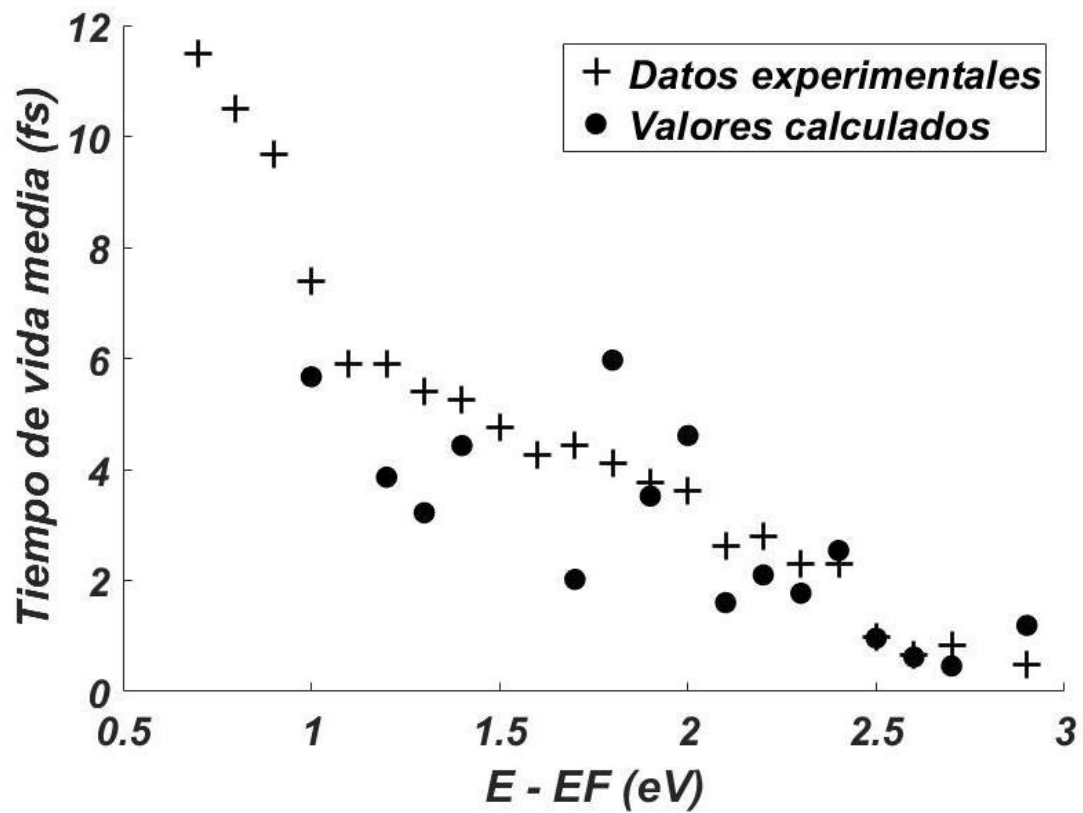


Figura 46: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando

$\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales.

Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	11,48		
0,8	10,49	8,33	-20,59
0,9	9,67		
1	7,38	4,94	-33,12
1,1	5,9		
1,2	5,9	5,06	-14,24
1,3	5,41	4,45	-17,77
1,4	5,25	5,58	6,29
1,5	4,75		
1,6	4,26		
1,7	4,43	2,77	-37,47
1,8	4,1		
1,9	3,77	5,11	35,54
2	3,61	2,86	-20,78
2,1	2,62	2,34	-10,69
2,2	2,79	2,73	-2,15
2,3	2,3	2,8	21,74
2,4	2,3	3,7	60,87
2,5	0,98	1,52	55,57
2,6	0,66	0,64	-3,03
2,7	0,82	0,55	-32,93
2,9	0,49	1,16	

Tabla 33: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$.

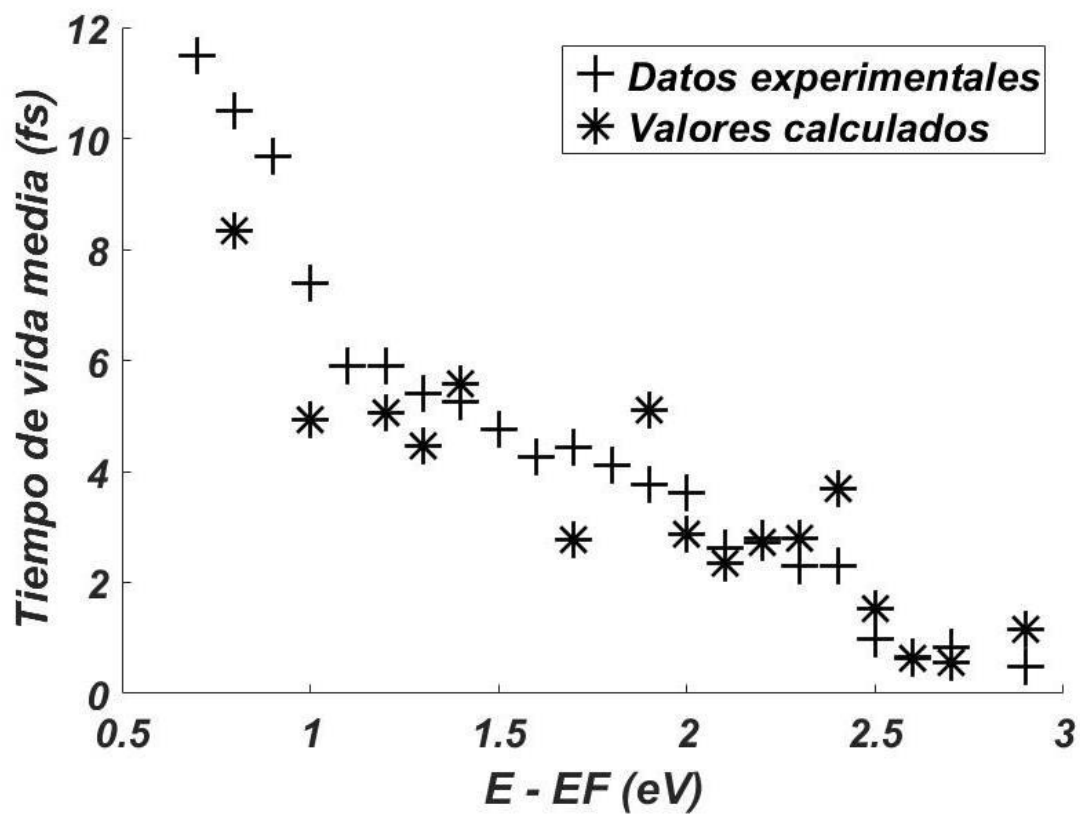


Figura 47: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado con 1200 ondas planas (fs)	error porcentual
0,7	11,48		
0,8	10,49	11,47	9,32
0,9	9,67	7,68	-20,53
1	7,38		
1,1	5,9		
1,2	5,9	4,91	-16,78
1,3	5,41	6,46	19,45
1,4	5,25	5,55	5,76
1,5	4,75		
1,6	4,26		
1,7	4,43	3,03	-31,60
1,8	4,1	2,2	-46,34
1,9	3,77	4,89	29,68
2	3,61	2,95	-18,36
2,1	2,62	2,37	-9,54
2,2	2,79	3,21	15,05
2,3	2,3	2,69	16,96
2,4	2,3		
2,5	0,98	1,25	27,55
2,6	0,66	0,56	-15,15
2,7	0,82	0,72	-12,20
2,9	0,49	1,24	

Tabla 34: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los

cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$.

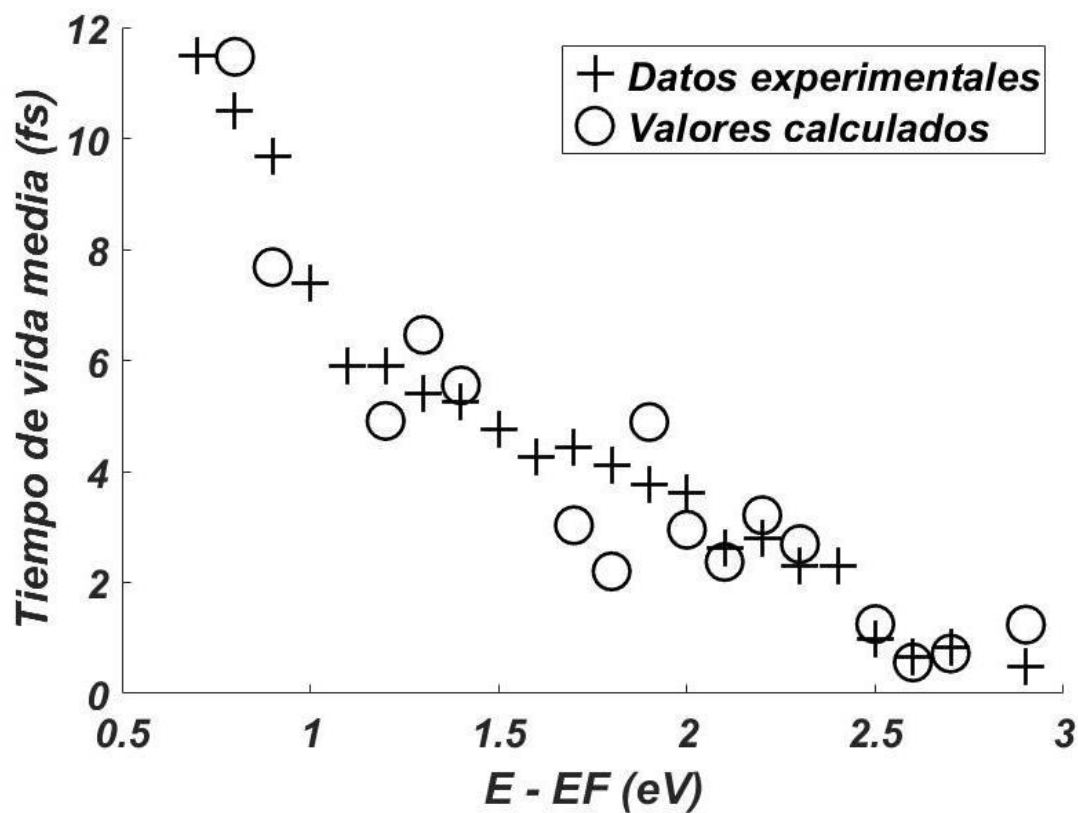


Figura 48: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son cercanos a los datos experimentales.

Al igual que el Molibdeno, el Tantalio también es un metal de transición y tiene 2 electrones de valencia. Aquí debemos considerar nuevamente el potencial de Hubbard (U). Aquí el potencial de Hubbard usado es $U = 3,0$ eV, pues también con este valor se obtiene una densidad de estados cercana a la experimental. Se calcularon las nuevas funciones de onda con este potencial y se obtienen los siguientes resultados

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.7	11.48				
0.8	10.49	11.3	7.72	10.06	-4.10
0.9	9.67				
1	7.38	5.92	-19.78	6.64	-10.03
1.1	5.9				
1.2	5.9			6.08	3.05
1.3	5.41	3.65	-32.57		
1.4	5.25	5.14	-2.10	4.68	-10.86
1.5	4.75			3.82	-19.58
1.6	4.26			3.96	-7.04
1.7	4.43	2.33	-47.40		
1.8	4.1	6.63	61.71		
1.9	3.77	3.91	3.71		
2	3.61	4.8	32.96	4.11	13.85
2.1	2.62	1.63	-37.77	1.68	-35.88
2.2	2.79	2.24	-19.71		
2.3	2.3	1.85	-19.68		
2.4	2.3	2.81	21.96	1.84	-20.00
2.5	0.98	1.11	13.60	1.15	17.35
2.6	0.66	0.61	-6.94	1.32	
2.7	0.82	0.49	-40.24	0.90	9.76
2.9	0.49	1.37		0.93	

Tabla 35: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,8 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

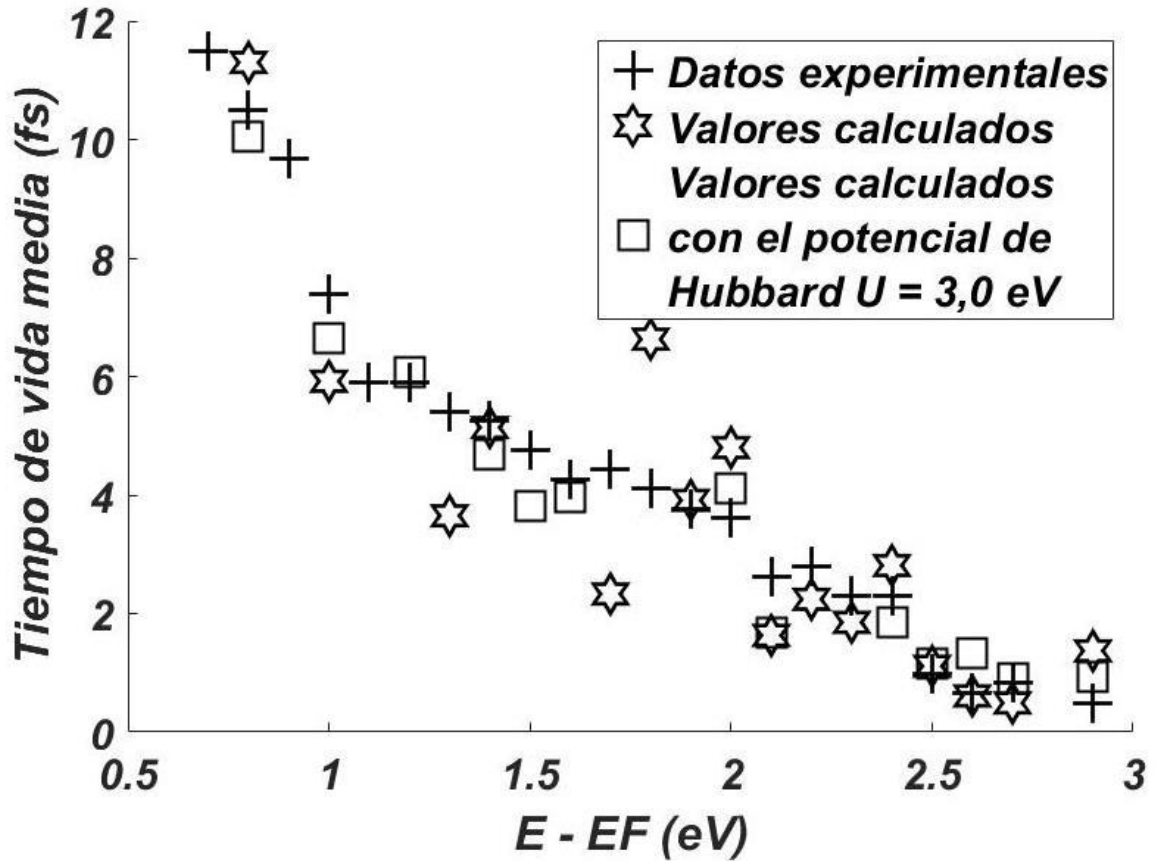


Figura 49: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.7	11.48				
0.8	10.49	6.88	-34.41	9.81	-6.48
0.9	9.67				
1	7.38	5.47	-25.89	6.02	-18.43
1.1	5.9				
1.2	5.9	5.12	-13.22	5.94	0.68
1.3	5.41	4.70	-13.13		
1.4	5.25	5.07	-3.42	6.00	14.29
1.5	4.75			4.14	-12.84
1.6	4.26			3.91	-8.22
1.7	4.43	2.3	-48.08		
1.8	4.1	2.01	-50.98		
1.9	3.77	5.72	51.72		
2	3.61	3.29	-8.96	3.94	9.14
2.1	2.62	2.02	-22.90	2.13	-18.70
2.2	2.79	2.73	-2.33		
2.3	2.3	2.73	18.48		
2.4	2.3	1.03	-55.22	2.20	-4.35
2.5	0.98	1.41	43.95	1.60	
2.6	0.66	0.64	-3.03	0.52	-21.21
2.7	0.82	0.58	-29.27	0.75	-8.54
2.9	0.49	1.39		0.94	

Tabla 36: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,8 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

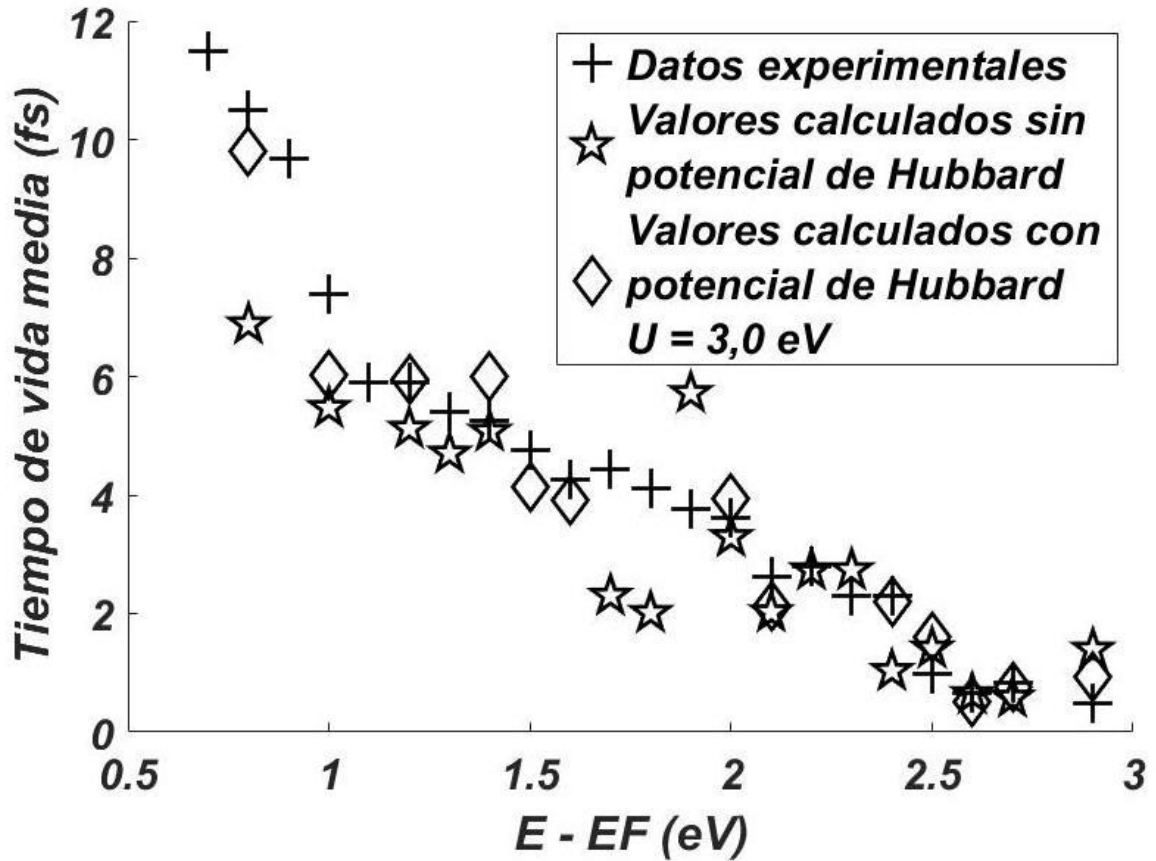


Figura 50: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.7	11.48				
0.8	10.49	9.84	-6.23	8.41	-19.83
0.9	9.67	10.01	3.55	7.56	-21.82
1	7.38			6.66	-9.76
1.1	5.9				
1.2	5.9	4.44	-24.76	4.72	-20.00
1.3	5.41	6.45	19.16		
1.4	5.25	5.49	4.66		
1.5	4.75			4.94	4.00
1.6	4.26			4.55	6.81
1.7	4.43				
1.8	4.1	2.36	-42.44		
1.9	3.77	6.23	65.25	4.00	6.10
2	3.61	2.37	-34.35	3.58	-0.83
2.1	2.62	2.53	-3.44	1.58	-39.69
2.2	2.79	2.93	5.02		
2.3	2.3	2.97	29.13		
2.4	2.3			3.15	36.96
2.5	0.98	1.35	37.76		
2.6	0.66	0.55	-16.67		
2.7	0.82	0.53	-35.37	0.97	18.29
2.9	0.49	1.20		1.10	

Tabla 37: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,8 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

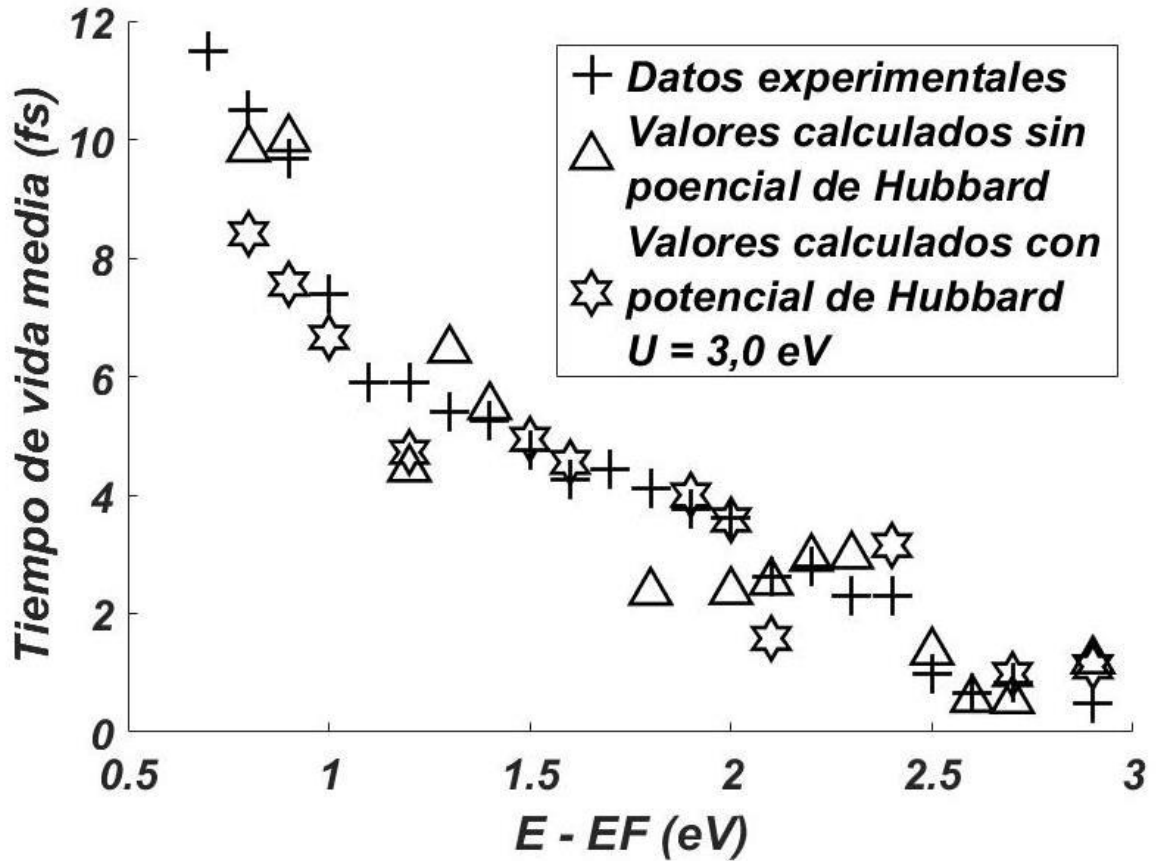


Figura 51: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.7	11.48				
0.8	10.49			11.72	11.73
0.9	9.67			10.93	13.03
1	7.38	5.67	-23.17	5.98	-18.97
1.1	5.9				
1.2	5.9	3.86	-34.58	5.85	-0.85
1.3	5.41	3.22	-40.48		
1.4	5.25	4.43	-15.62	3.91	-25.52
1.5	4.75			3.28	-30.95
1.6	4.26			5.07	19.01
1.7	4.43	2.02	-54.40		
1.8	4.1	5.97	45.61		
1.9	3.77	3.52	-6.63	2.89	-23.34
2	3.61	4.61	27.70	3.63	0.55
2.1	2.62	1.6	-38.93	1.78	-32.06
2.2	2.79	2.1	-24.73		
2.3	2.3	1.77	-23.04		
2.4	2.3	2.54	10.31	1.80	-21.74
2.5	0.98	0.96	-2.04	1.67	
2.6	0.66	0.62	-6.06		
2.7	0.82	0.46	-43.90	0.89	8.54
2.9	0.49	1.19		0.84	

Tabla 38: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,8 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

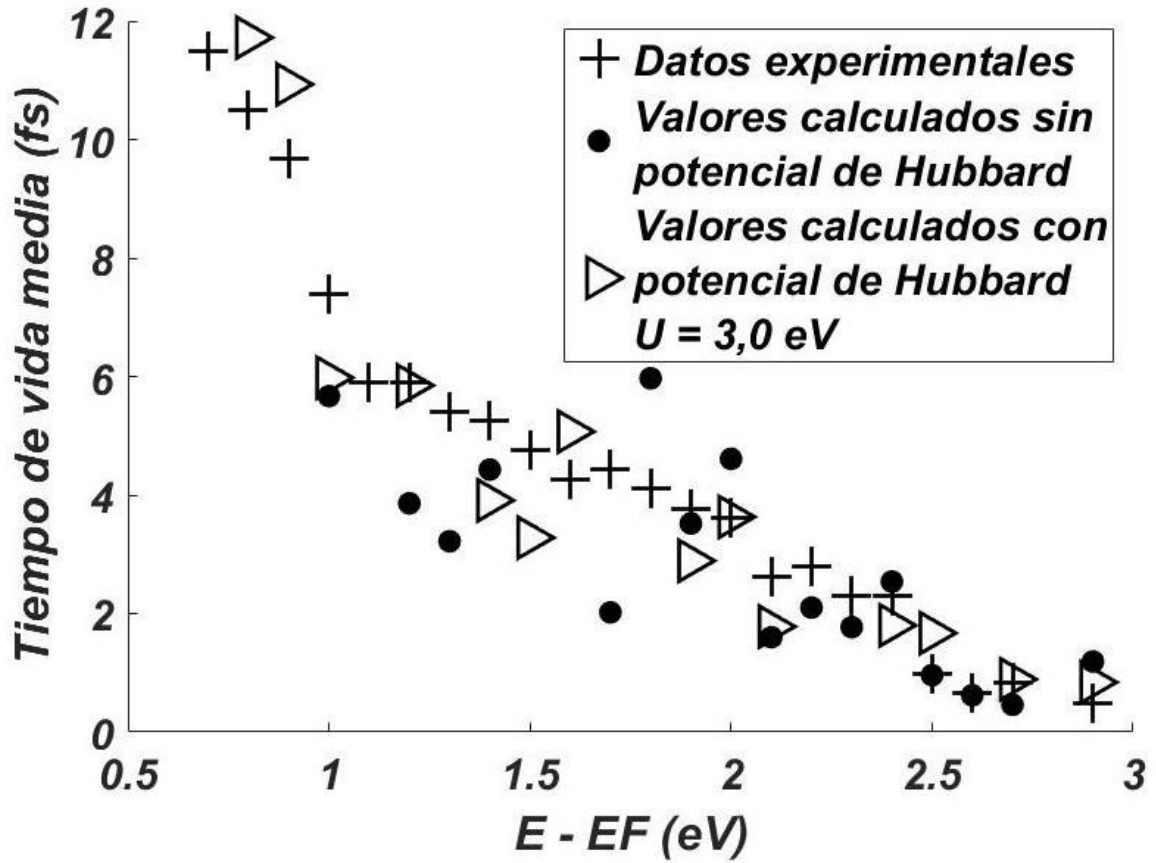


Figura 52: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando

$\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=10$. Estos valores son comparados con los experimentales.

Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.7	11.48				
0.8	10.49	8.33	-20.59	9.76	-6.96
0.9	9.67			9.22	-4.65
1	7.38	4.94	-33.12	5.19	-29.67
1.1	5.9				
1.2	5.9	5.06	-14.24	6.45	9.32
1.3	5.41	4.45	-17.77		
1.4	5.25	5.58	6.29	6.29	19.81
1.5	4.75			4.83	1.68
1.6	4.26			4.24	-0.47
1.7	4.43	2.77	-37.47		
1.8	4.1				
1.9	3.77	5.11	35.54	2.71	-28.12
2	3.61	2.86	-20.78	3.08	-14.68
2.1	2.62	2.34	-10.69	2.18	-16.79
2.2	2.79	2.73	-2.15		
2.3	2.3	2.8	21.74		
2.4	2.3	3.7	60.87	1.99	-13.48
2.5	0.98	1.52	55.57		
2.6	0.66	0.64	-3.03	1.23	
2.7	0.82	0.55	-32.93	0.77	-6.10
2.9	0.49	1.16		1.14	

Tabla 39: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,8 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

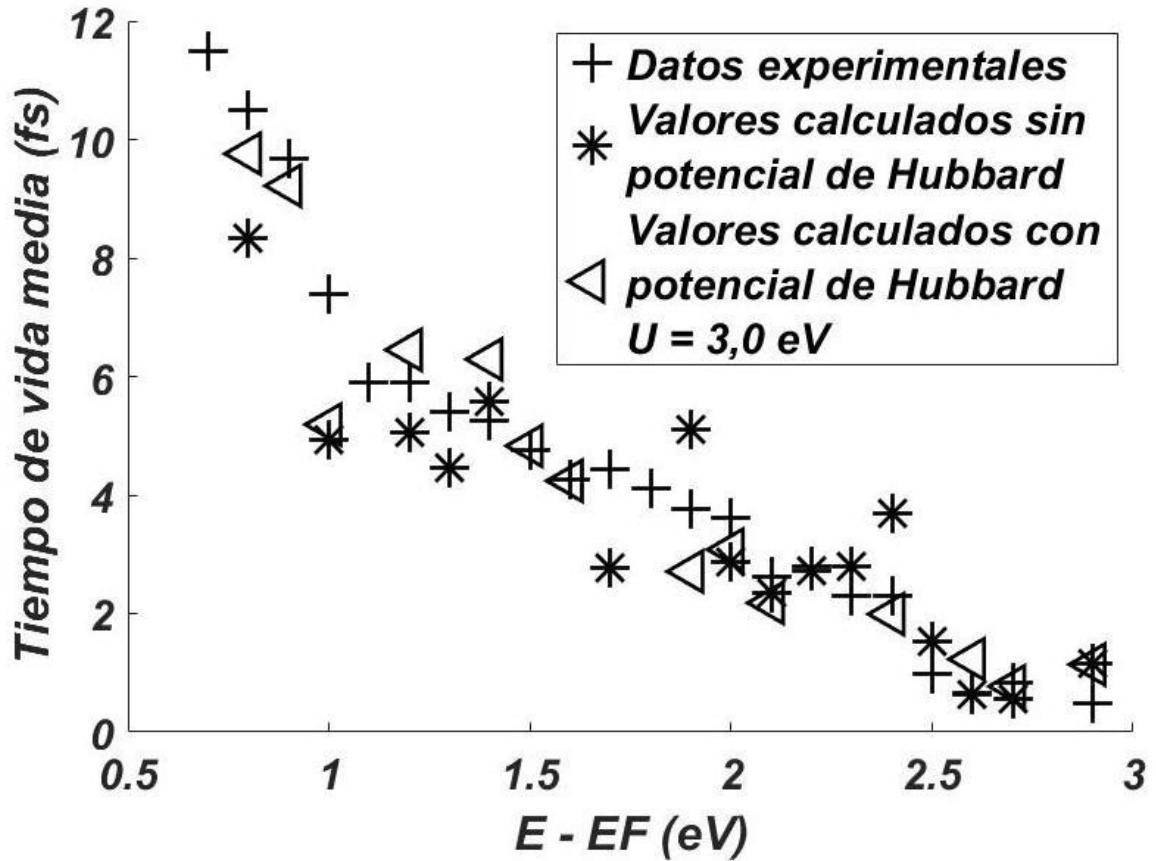


Figura 53: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando

$\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=100$. Estos valores son comparados con los experimentales.

Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

E-EF (eV)	Tiempo de vida media experimental (fs)	Tiempo de vida media calculado sin potencial de Hubbard (fs)	error porcentual	Tiempo de vida media calculado con potencial de Hubbard (fs)	error porcentual
0.7	11.48				
0.8	10.49	11.47	9.32	11.17	6.48
0.9	9.67	7.68	-20.53	11.10	14.79
1	7.38			8.07	9.35
1.1	5.9				
1.2	5.9	4.91	-16.78	4.11	-30.34
1.3	5.41	6.46	19.45		
1.4	5.25	5.55	5.76	6.13	16.76
1.5	4.75			4.71	-0.84
1.6	4.26			3.61	-15.26
1.7	4.43	3.03	-31.60		
1.8	4.1	2.2	-46.34		
1.9	3.77	4.89	29.68		
2	3.61	2.95	-18.36		
2.1	2.62	2.37	-9.54	2.43	-7.25
2.2	2.79	3.21	15.05		
2.3	2.3	2.69	16.96		
2.4	2.3			2.56	11.30
2.5	0.98	1.25	27.55		
2.6	0.66	0.56	-15.15	1.04	
2.7	0.82	0.72	-12.20	0.68	-17.07
2.9	0.49	1.24		0.32	-34.69

Tabla 40: Presentación de los valores del tiempo de vida media de electrones excitados en Tantalio hallados experimentalmente junto con los calculados por primeros principios. Los cálculos se hicieron aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$. Aquí se expandieron las funciones de onda usando una base de 1200 ondas planas y se comparan los tiempos de vida media calculados al no utilizar el potencial de Hubbard con los calculados con el potencial de Hubbard para electrones con energías entre 0,8 y 2,9 eV por encima del Nivel de Fermi

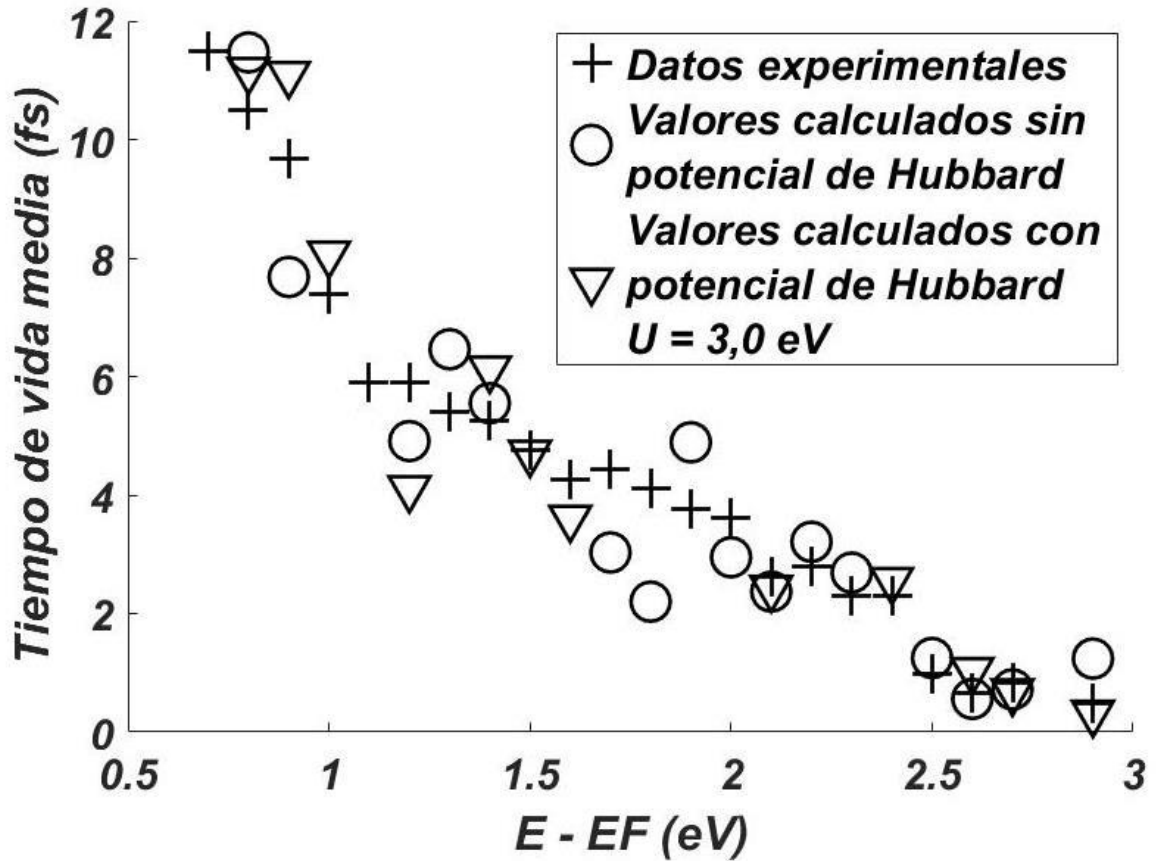


Figura 54: Cálculos del tiempo de vida media de electrones excitados en el Tantalio para diferentes números de divisiones en cada eje de la red recíproca aproximando $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ y usando $n=1000$. Estos valores son comparados con los experimentales. Se observa que algunos de los tiempos de vida media calculados de electrones con energías mayores a 1,0 eV por encima del nivel de Fermi son más cercanos a los datos experimentales considerando el potencial de Hubbard que al realizar los cálculos sin considerarlo.

Capítulo 4

Conclusiones

- A partir de primeros principios y a pesar de la gran cantidad de cálculos involucrados, se ha podido calcular el tiempo de vida media para electrones excitados (hot electrons) con energía por encima al nivel de Fermi, en concordancia con los resultados experimentales reportados en la literatura.

- Los valores calculados del tiempo de vida media de los electrones son similares a los valores obtenidos experimentalmente. Además, el comportamiento experimental del tiempo de la vida media al variar la energía de los electrones asociados a los puntos k por encima del nivel de Fermi reportados en la literatura es reproducido con los cálculos obtenidos.

- Al comparar los valores calculados con los datos experimentales en el Aluminio, vemos en la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ con el parámetro $n = 100$ se obtienen varios resultados con errores porcentuales entre 2% y 10% . Para electrones con energías por encima del nivel de Fermi de:

0,7 eV el error porcentual es de -9,00 %

1,0 eV el error porcentual es de -4,69 %

1,4 eV el error porcentual es de -5,60 %

1,5 eV el error porcentual es de -6,37 %

2,0 eV el error porcentual es de -1,89 %

2,1 eV el error porcentual es de -3,42 %

Para electrones con diferente energía por encima del nivel de Fermi no se observa tal concordancia, pero los valores calculados se mantienen siempre los mismos ordenes de magnitud.

- Al comparar los valores calculados con los datos experimentales en la Plata, vemos en la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ con el parámetro $n = 1000$ se obtienen varios resultados con errores porcentuales entre 4% y 7% . Para electrones con energías por encima del nivel de Fermi de:

2,1 eV el error porcentual es de 5,29 %

2,5 eV el error porcentual es de -6,35 %

2,9 eV el error porcentual es de 4,84 %

Para electrones con diferente energía por encima del nivel de Fermi no se observa tal concordancia, pero los valores calculados se mantienen siempre los mismos ordenes de magnitud.

- Al comparar los valores calculados con los datos experimentales en el Oro, vemos en la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ con el parámetro $n = 100$ se obtienen varios resultados con errores porcentuales entre 1% y 13% . Para electrones con energías por encima del nivel de Fermi de:

1,0 eV el error porcentual es de -1,2 %

1,9 eV el error porcentual es de -10,81 %

2,3 eV el error porcentual es de -13,32 %

3,1 eV el error porcentual es de -25,3 %, aunque en este último caso, el tiempo de vida media experimental es 4,03 fs y el calculado es 3,01 fs.

Para electrones con diferente energía por encima del nivel de Fermi no se observa tal concordancia, pero los valores calculados se mantienen siempre los mismos ordenes de magnitud.

- Al expresar las funciones de onda en una base que contenga más ondas planas, hubo mejoras significativas para el tiempo de vida media de los electrones con energías por encima del nivel de Fermi. Vemos en la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$

con el parámetro $n = 10$ se obtienen varios resultados con errores porcentuales menores al usar mas ondas planas, de esta forma para electrones con energías por encima del nivel de Fermi de:

1,6 eV el error porcentual es de -57,75 % usando 250 ondas planas y de 7,97% con 1200 ondas planas.

1,8 eV el error porcentual es de -55,97 % usando 250 ondas planas y de 8,92% con 1200 ondas planas.

1,9 eV el error porcentual es de 21 % usando 250 ondas planas y de -2,81% con 1200 ondas planas.

2,0 eV el error porcentual es de 75,72 % usando 250 ondas planas y de -18,48% con 1200 ondas planas.

2.1 eV el error porcentual es de -77,09 % usando 250 ondas planas y de -24,42% con 1200 ondas planas.

2,5 eV el error porcentual es de 19,22 % usando 250 ondas planas y de -12,72% con 1200 ondas planas.

3,1 eV el error porcentual es de -58,64 % usando 250 ondas planas y de -4,47% con 1200 ondas planas.

- Al comparar los valores calculados con los datos experimentales en el Oro, vemos en la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ con el parámetro $n = 10$ se obtienen varios resultados con errores porcentuales entre 1 % y 9 % . Para electrones con energías por encima del nivel de Fermi de:

1,0 eV el error porcentual es de 3,88 %

1,1 eV el error porcentual es de -4,09 %

1,4 eV el error porcentual es de -8,72 %

2 eV el error porcentual es de 5,39 %

2,5 eV el error porcentual es de 3,14 %

2,8 eV el error porcentual es de 4,02 % ,

- Al comparar los valores calculados con los datos experimentales en el Molibdeno, usando en la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ con el parámetro $n = 100$ y usando 1200 ondas planas para la función de onda se obtienen resultados con errores porcentuales entre 4 % y 15 % . Para electrones con energías por encima del nivel de Fermi

0,4 eV el error porcentual es de 3,28 %

0,5 eV el error porcentual es de 9,67%

0,6 eV el error porcentual es de 11,22 %

0,9 eV el error porcentual es de 7,50%

1,3 eV el error porcentual es de 13,12 %

2,2 eV el error porcentual es de 14,56 %

2,9 eV el error porcentual es de -8,91%

Pero al usar el potencial de Hubbard, algunos de los tiempos de vida media calculados son más cercanos al experimental que si no se calcula con dicho potencial. Considerando la misma aproximacion para la Delta de Dirac y el mismo parametro n , para electrones con energías por encima del nivel de Fermi :

1,1 eV el error porcentual es de -44,32% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de 0,77% cuando se considera dicho potencial.

2,0 eV el error porcentual es de -67,93% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de 2,57% cuando se considera dicho potencial.

2,2 eV el error porcentual es de 14,56% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de 6,88% cuando se considera dicho potencial.

- Al comparar los valores calculados con los datos experimentales en el Molibdeno, usando en la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ con el parámetro $n = 100$ y usando 1200 ondas planas para la función de onda se obtienen resultados con errores porcentuales entre 3% y 13 % . Para electrones con energías por encima del nivel de Fermi

0,4 eV el error porcentual es de 12,06 %
 0,5 eV el error porcentual es de 10,06%
 0,8 eV el error porcentual es de 4,39 %
 0,9 eV el error porcentual es de -3,18%
 1,3 eV el error porcentual es de -11,64 %
 1,9 eV el error porcentual es de 7,38 %
 2,9 eV el error porcentual es de -4,58%

Pero al usar el potencial de Hubbard, algunos de los tiempos de vida media calculados son más cercanos al experimental que si no se calcula con dicho potencial. Considerando la misma aproximación para la Delta de Dirac y el mismo parametro n , para electrones con energías por encima del nivel de Fermi :

1,6 eV el error porcentual es de -55,80% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de -10,32% cuando se considera dicho potencial.
 1,8 eV el error porcentual es de 23,28% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de -8,27% cuando se considera dicho potencial.
 1,9 eV el error porcentual es de 7,38% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de -2,73% cuando se considera dicho potencial.
 2,0 eV el error porcentual es de -60,06% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de -4,08% cuando se considera dicho potencial.
 2,7 eV el error porcentual es de -35,68% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de -14,94% cuando se considera dicho potencial.

- Al comparar los valores calculados con los datos experimentales en el Tantalio, usando en la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ con el parámetro $n = 1000$ y usando 1200 ondas planas para la función de onda se obtienen resultados con errores porcentuales entre 3 % y 7 % . Para electrones con energías por encima del nivel de Fermi

0,8 eV el error porcentual es de -6,23 %
 0,9 eV el error porcentual es de 3,55 %
 1,4 eV el error porcentual es de 4,66 %

2,1 eV el error porcentual es de -3,44 %

2,2 eV el error porcentual es de 5,02 %

Pero al usar el potencial de Hubbard, algunos de los tiempos de vida media calculados son más cercanos al experimental que si no se calcula con dicho potencial. Considerando la misma aproximación para la Delta de Dirac y el mismo parametro n , para electrones con energías por encima del nivel de Fermi :

1,9 eV el error porcentual es de 65,25% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de 6,10% cuando se considera dicho potencial.

2,0 eV el error porcentual es de -34,35% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de -0,83% cuando se considera dicho potencial.

2,7 eV el error porcentual es de -35,37% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de 18,29% cuando se considera dicho potencial.

- Al comparar los valores calculados con los datos experimentales en el Tantalio, usando en

la aproximación de la delta de Dirac $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ con el parámetro $n = 1000$ y usando

1200 ondas planas para la función de onda se obtienen resultados con errores porcentuales entre 5% y 15 % . Para electrones con energías por encima del nivel de Fermi

1,4 eV el error porcentual es de 5,76 %

2,1 eV el error porcentual es de -9,54%

2,2 eV el error porcentual es de 15,05 %

2,6 eV el error porcentual es de -15,15%

2,7 eV el error porcentual es de -12,20 %

Pero al usar el potencial de Hubbard, algunos de los tiempos de vida media calculados son más cercanos al experimental que si no se calcula con dicho potencial. Considerando la misma aproximación para la Delta de Dirac y el mismo parametro n , para electrones con energías por encima del nivel de Fermi :

0,8 eV el error porcentual es de 9,32% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de 6,48% cuando se considera dicho potencial.

0,9 eV el error porcentual es de -20,53% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de 14,79% cuando se considera dicho potencial.

2,1 eV el error porcentual es de -9,54% cuando no se considera el potencial de Hubbard y de -7,25% cuando se considera dicho potencial.

- En los cálculos realizados se ha encontrado que la aproximación $\frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ para la función delta de Dirac se reprodujeron mejor los valores experimentales para el Oro al aumentar el número de ondas planas para expresar las funciones de onda.

- En los cálculos realizados se ha encontrado que la aproximación $\frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ para la función delta de Dirac se reprodujeron mejor los valores experimentales para el Oro cuando $n = 10$.

- En los cálculos realizados se ha encontrado que la aproximación $\frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ para la función delta de Dirac se reprodujeron mejor los valores experimentales para el Molibdeno cuando $n = 100$ y al usar el potencial de Hubbard mejoran los valores calculados significativamente.

- En los cálculos realizados se ha encontrado que la aproximación $\frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ para la función delta de Dirac se reprodujeron mejor los valores experimentales para el Molibdeno cuando $n = 100$ y al usar el potencial de Hubbard mejoran los valores calculados significativamente.

- En los cálculos realizados se ha encontrado que la aproximación $\frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}$ para la función delta de Dirac se reprodujeron mejor los valores experimentales para el Tantalio cuando $n = 1000$ y al usar el potencial de Hubbard mejoran los valores calculados significativamente.

- En los cálculos realizados se ha encontrado que la aproximación $\frac{\text{Sen}(nx)}{\pi x}$ para la función delta de Dirac se reprodujeron mejor los valores experimentales para el Tantalio cuando $n = 1000$ y al usar el potencial de Hubbard mejoran los valores calculados significativamente.
- Los resultados obtenidos se pueden interpretar que para ciertos valores de n , los valores que toma la función que aproxima a la delta de Dirac son compatibles con los intervalos de integración en la red recíproca.
- Estos cálculos en los metales de transición como son el Molibdeno y el Tantalio requirieron como mínimo 1200 ondas planas para representar las funciones de onda de los electrones y para obtener resultados más cercanos al experimental se debe utilizar el potencial de Hubbard que toma en cuenta la interacción entre los spines de los electrones de valencia.
- Los tiempos de vida media para electrones con energías entre 0,5 y 1,0 eV experimentalmente son los más altos, pero el tiempo de vida media se estima como la inversa de la rapidez de probabilidad, entonces esta probabilidad es pequeña. Por ello nuestro cálculo reproduce los casos más probables, donde el tiempo de vida media es más pequeño.

Bibliografia

- [1] Tunable Nonthermal Distribution of Hot Electrons in a Semiconductor Injected from a Plasmonic Gold Nanostructure. Scott Kevin Cushing, Chih-Jung Chen, Chung Li Dong, Xiang-Tian Kong, Alexander O. Govorov, Ru-Shi Liu, and Nianqiang Wu *ACS Nano*, 2018, 12 (7), pp 7117–7126
- [2] Hot Plasma Effects on the Cyclotron-Resonant Pitch-Angle Scattering Rates of Radiation Belt Electrons Due to EMIC Waves Binbin Ni, Xing Cao, Yuri Y. Shprits, Danny Summers, Xudong Gu, Song Fu, Yuequn Lou, December 2017
- [3] Hot-Hole Cooling Controls the Initial Ultrafast Relaxation in Methylammonium Lead Iodide Perovskite, Gordon J. Hedley, Claudio Quarti, Jonathon Harwell, Oleg V. Prezhdo, David Beljonne & Ifor D. W. Samuel *Scientific Reports* volume 8, Article number: 8115 (2018)
- [4] Hot carrier dynamics in plasmonic transition metal nitrides, Adela Habib, Fred Florio, and Ravishankar Sundararaman Published 15 May 2018, *Journal of Optics*, Volume 20, Number 6
- [5] Towards femtosecond on-chip electronics based on plasmonic hot electron nano-emitters, Christoph Karnetzky, Philipp Zimmermann, Christopher Trummer, Carolina Duque Sierra, Martin Wörle, Reinhard Kienberger & Alexander Holleitner *Nature Communications* volume 9, article number: 2471 (2018)
- [6] Dependence of hot electron transfer on surface coverage and adsorbate species at semiconductor–molecule interfaces, Lesheng Li and Yosuke Kanai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018,20, 12986-12991
- [7] Coherent Electron Transfer at the Ag/Graphite Heterojunction Interface Shijing Tan, Yanan Dai, Shengmin Zhang, Liming Liu, Jin Zhao, and Hrvoje Petek, *Phys. Rev. Lett.* 120, 126801 – Published 21 March 2018
- [8] R. Haight, *Surf. Sci. Rep.* 1995, 21, 275.
- [9] M. Wolf, G. Ertl, *Science* 2000, 288, 1352.
- [10] H. Nienhaus, *Surf. Sci. Rep.* 2002, 45, 1.
- [11] G. Grimvall, in: E. P. Wohlfarth (Ed.), *The Electron-Phonon Interaction in Metals, Selected Topics in Solid State Physics*, Vol. 16, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [12] A. Eiguren, B. Hellsing, G. Nicolay, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hufner, P. M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* 2002, 88, 66805.

- [13] J. C. Fuggle, J. E. Inglesfield (Eds.), Unoccupied Electronic States, Topics in Applied Physics, Vol. 69, Springer, Berlin, 1992.
- [14] Fotoemision Inversa de Nanotubos de Carbono, Wladimir Ibañez.Rodrigo Segura.Patricio Häberle. Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Física, Av. España 1680, Valparaíso, Chile,
- [15] R. Matzdorf, *Surf. Sci. Rep.* 1998, 30, 153.
- [16] Stöhr, J., Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999. 200: p. 470-497
- [17] Virginia Pantin García, Tesis doctoral: Caracterización electrónica y estructural de superficies e intercaras mediante técnicas espectroscópicas, Universidad Autónoma de Madrid Facultad de Ciencias Departamento de Física Aplicada, 2012
- [18] Th. Fauster, W. Steinmann, in: P. Halevi (Ed.), *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [19] Theory of two-photon photoemission spectroscopy of surfaces H. Ueba, B. Gumhalter Department of Electronics, University of Toyama, 930-8555 Toyama, Japan b Institute of Physics, HR-10000 Zagreb, Croatia.
- [20] J. M. Pitarke, I. Campillo, *Nucl. Instrum. Methods B* 2000, 164, 147
- [21] En la práctica habitual, todas las funciones y energías de onda de una sola partícula típicamente se obtienen al resolver la ecuación de Kohn-Sham para partículas simples de la teoría de densidad funcional usando la denominada aproximación de densidad local (LDA)
- [22] The Hubbard model for the transition metals and the anomalies in their specific heat and magnetic susceptibility Yu. P. Irkhin 1974, Institute of Metal Physics, Ural Scientific Center, USSR Academy of Sciences
- [23] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin *Solid State Physics* [1 ed.] 1976 pg 685
- [24] <https://www.cond-mat.de/events/correl16/manuscripts/scalettar.pdf>
- [25] THE HUBBARD HAMILTONIAN M. CYROT Laboratoire de Magnétisme, CNRS, S. Grenobles 38042, France
- [26] *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 276, No. 1365 (Nov. 26, 1963), pp. 238-257. J. Hubbard
- [27] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981)
- [28] D.M. Ceperley and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980)
- [29] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981)

- [30] V.I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43, 7570 (1991)
- [31] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 (1991)
- [32] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48, 16929 (1993)
- [33] I.V. Solovyev, P.H. Dederichs, and V.I. Anisimov, *Phys. Rev. B* 50, 16861 (1994)
- [34] I. Campillo, J. M. Pitarke, A. Rubio, E. Zarate, P. M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 2230 Heidelberg. pp. 155–178.
- [35] <https://www.vasp.at/vasp-workshop/slides/k-points.pdf>
- [36] Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission M. Bauer, A. Marienfeld, M. Aeschlimann (2015).
- [37] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A.I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 767 (1997)
- [38] M. Bauer and M. Aeschlimann, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 124, 225 (2002).
- [39] I. G. Gurtubay, J. M. Pitarke, and P. M. Echenique *Phys. Rev. B* 69, 245106 (2004)
- [40] A. Mönnich, J. Lange, M. Bauer, M. Aeschlimann, I.A. Nechaev, V.P. Zhukov, P.M. Echenique, E.V. Chulkov, Experimental time-resolved photoemission and ab initio study of lifetimes of excited electrons in Mo and Rh, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 035102.
- [41] Zhukov, V. P., Andreyev, O., Hoffmann, D., Bauer, M., Aeschlimann, M., Chulkov, E. V., & Echenique, P. M. (2004). Lifetimes of excited electrons in Ta: Experimental time-resolved photoemission data and first-principles GW+Ttheory. *Physical Review B*, 70(23).