



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
de México

FACULTAD DE QUÍMICA

CÁLCULO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE SÓLIDOS:
APLICACIÓN A FIERRO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

Jesús Gerardo Soto Campos



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Indice.

	Página
CAPITULO I: Introducción Teórica	1
I.1.- La función dieléctrica	1
I.2.- Teoría de Bandas	7
I.3.- Modelos Opticos	9
I.3a.- Modelos Clasicos	9
I.3a.1.- El Modelo de Lorentz	9
I.3a.2.- El Modelo de Drude	10
I.3b.- Modelos Cuánticos	11
I.4.- La Aproximación de Campo Autoconcistente	15
CAPITULO II: Metodología	22
II.1.- Generalidades	22
II.2a.- El Programa Crys/Deri	24
II.2b.- La subrutina LOGDER	27
II.3.- El Programa Crys/Deri Transic _{io} nes	29
II.4a.- Metodología para el cálculo de probabilidades de transición	32
II.4b.- Normalización de la Función de Onda Radial	34
CAPITULO III: Resultados	35
CAPITULO IV: Conclusiones	47
APENDICES:	49
A1) SOLUCION DE LA ECUACION DE SCHRO DINGER DEPENDIENTE DEL TIEMPO	50
A2) INTEGRACION EN EL PLANO COMPLEJO	51
A3) ESTADISTICA DE FERMI-DIRAC	52
A4) GRADIENTE EN COORDENADAS ESFERICAS POLARES	54
A5) LA FUNCION BESSEL	55
A6) LOS FONONES COMO EXCITACION CRISTALINA	56
BIBLIOGRAFIA:	57

I N T R O D U C C I O N . . .

El proposito de ésta tesis es, fundamentalmente implementar un programa de cómputo capaz de calcular las probabilidades de transición interbanda en sólidos. Surge como resultado de un trabajo relacionado con el departamento de Química Teórica (3) y su alcance puede ser plausible en la medida que sea apto para predecir propiedades comparables con las mediciones experimentales (p.ej. 4,5,56).

El formalismo está dado por Schoenes (5) y se contemplan dos posibilidades de cálculo.

Una de ellas consiste en hacer cálculos de bandas de energía electrónica y utilizar la teoría de campo autoconsistente del artículo clásico de Ehrenreich y Cohen (6) para poder calcular constante dieléctricas, Nautiyal y Auluck ya lo han hecho para hierro paramagnético (7). La otra posibilidad es utilizar los resultados de un cálculo de densidad de estados en lugar de bandas de energía electrónica y así calcular propiedades ópticas (3,5,8,9,10).

Ambos métodos necesitan de las probabilidades de transición interbanda para el computo de propiedades como constante dieléctrica, en el presente trabajo haremos una parte de la primera aproximación al cálculo de propiedades ópticas que consiste en calcular las probabilidades de transición interbanda con la aproximación del campo autoconsistente pero no haremos el cálculo de bandas, es decir no llegaremos a calcular constantes dieléctricas, aunque si a la mitad del camino que es necesario andar para predecir resultados experimentales.

La metodología para efectuar los cálculos es:

a) Primero se genera una tabla de densidades electrónicas con un programa con que cuenta el Departamento de Química Teórica, denominado HEX (29).

b) Con el cálculo de densidad electrónica proveniente de HEX se implementa otro programa denominado CRYSDERI que entre otras cosas nos proporciona la parte radial de la ecuación de Schrödinger¹ la que resuelve numéricamente (11).

1.- La descripción detallada de los programas CRYSDERI será dada en el capítulo. II.

Precisamente la parte radial de la solución de la ecuación de Schrödinger es la que nos interesa del programa CRYSDER1 ya que en el formalismo de Ehrenreich y Cohen es justo esa función radial la utilizada para el cálculo de los elementos de matriz² interbanda que son parte fundamental del trabajo.

Este trabajo está dividido en cuatro partes, las que constituyen la estructura del mismo.

La parte I es una fundamentación teórica; es el capítulo más largo del trabajo pero a mi juicio el más importante, se inicia con los principios más elementales de la teoría electromagnética³ y se introduce la función dieléctrica, posteriormente se habla de la teoría de bandas (aproximación de un electrón) de la que se necesita solamente su terminología sobre las transiciones electrónicas y su efecto sobre las propiedades ópticas.

Se da seguidamente algo así como el desarrollo histórico de los modelos que han surgido como necesidad de explicar propiedades de materiales, es decir se contemplan modelos clásicos como el de Drude-Lorentz en los que se considera a los átomos como osciladores armónicos clásicos de los que se obtiene su ecuación de movimiento y en aproximación de respuesta lineal se calculan su momento dipolar, polarizabilidad, polarización y constante dieléctrica; es importante mencionar que este modelo describe muy bien a ciertos materiales semiconductores como silicio o germanio (41).

Los modelos cuánticos son hoy por hoy la herramienta más adecuada para el estudio de las propiedades electrónicas de sistemas físicos, razón que nos indujo a introducir un apartado sobre este tipo de modelos.

El capítulo termina con la aproximación de campo autoconsistente al problema de muchos electrones, en realidad puede hacerse una analogía con diagramas de Feynman para describir propiedades ópticas (39), pero esto queda fuera del contexto del trabajo.

El capítulo II trata sobre los programas de cómputo empleados en general para el cálculo de diversas propiedades electrónicas, y en particular para elementos de matriz interbanda en el hierro

2.- A éstos elementos de matriz también se les denomina probabilidades de transición.

3.- El nivel necesario no es más alto que el del libro de Resnick (40).

b.c.c. ferromagnético. Se dan explícitamente los detalles sobre la constitución de los programas y se hace referencia a los trabajos donde pueden consultarse las características de manejo de los mismos .

Los resultados del cálculo constituyen lo que es el capítulo III y se integran el tablas y gráficas que ahí aparecen.

Finalmente las conclusiones son expuestas en el capítulo IV.

CAPITULO I .

(Introducción Teórica).

I.1. La Función Dieléctrica.

En el tratamiento de la propiedades ópticas de los sólidos, en general, se comienzan estableciendo relaciones entre las-- propiedades macroscópicas de la materia con propiedades micros-- cópicas. La manera en la cual éstas se establecen está dada -- por la leyes de Maxwell en forma microscópica (32), pero en vir-- tud de que en un elemento de volumen de las dimensiones de la longitud de onda del visible al cubo existen una gran cantidad de átomos, al trabajar con sólidos se los puede considerar como continuos respecto a medidas ópticas¹, razón que nos permite promediar volumétricamente las ecuaciones microscópicas-- para establecer una forma explícita conocida como forma macros-- cópica de las ecuaciones de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi \rho^{tot} \quad \dots (I.1.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -1/c \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \dots (I.1.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \dots (I.1.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = 1/c \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi/c \vec{J}^{tot} \quad \dots (I.1.4)$$

Los campos \vec{E} y \vec{B} son obtenidos a partir de un potencial vec-- torial (33). Es importante señalar que los campos electromag-- néticos cumplen con una ecuación de ondas, esto es, son on-- das electromagnéticas. Para demostrar esto recurrimos a un -- "truco" algebraico conocido como la norma de Coulomb el cual consite en exigir que

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad \dots (I.1.5)$$

donde \vec{A} es un potencial vectorial que satisface la ley de Gauss para el campo magnético (de la ecuación I.1.3). Si elegimos $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ tendremos

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \dots (I.1.6)$$

El vector \vec{A} no es único, cualquier vector que difiera de \vec{A} por un nuevo vector $\vec{\nabla} \psi$ es decir

$$\vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \psi \quad \dots (I.1.7)$$

1.- Si las longitudes de onda incidentes sobre un sólido fueran del orden de los rayos X podría presentarse el fenómeno de difracción regido por la ley de Bragg, $2d \sin \theta = n\lambda$, pero las longitudes de onda de los rayos X son 3000 veces más pequeñas que las del visible.

Utilizando la norma de Coulomb podemos demostrar que cumple la ecuación de Poisson:

La ecuación (I.1.6) implica como ya habíamos dicho que

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad \dots (I.1.8)$$

sustituyendo en I.1.2 obtenemos

$$\nabla \times (\vec{E} + 1/c \partial \vec{A} / \partial t) = 0 \quad \dots (I.1.9)$$

y recordando que el rotacional de un gradiente es cero tendremos que

$$\vec{E} + 1/c \partial \vec{A} / \partial t = -\nabla \phi \quad \dots (I.1.10)$$

donde ϕ es un potencial escalar. Ahora, sustituyendo I.1.10 en I.1.1 obtendremos

$$\nabla^2 \phi + 1/c \partial / \partial t (\nabla \cdot \vec{A}) = -4\pi \rho^{tot} \quad \dots (I.1.11)$$

y mediante la norma de Coulomb (ec. I.1.5) llegamos finalmente a

$$\nabla^2 \phi = -4\pi \rho^{tot} \quad \dots (I.1.12)$$

que es precisamente la ecuación de Poisson. Aquí ϕ es el potencial electrostático.

Algo útil y necesario para el análisis de las propiedades ópticas de sólidos es el descomponer la densidad total de corriente y la densidad total de carga como sumas de distintas contribuciones por ejemplo:

$$\vec{J}^{tot} = \vec{J}^{libre} + \vec{J}^{inducida} \quad \dots (I.1.13)$$

$$\rho^{tot} = \rho^{ext} + \rho^{ext} \quad \dots (I.1.14)$$

donde \vec{J}^{libre} es la densidad de corriente libre sobre la superficie del material y \vec{J}^{ind} es la densidad de corriente de los electrones de carozo²; ρ^{ext} se refiere a la densidad de carga producida por un campo eléctrico externo y ρ^{ext} es la densidad de carga resultante producida por la perturbación del campo eléctrico. Si este último depende del tiempo también las densidades de carga lo haran.

Otra contribución que es necesario mencionar es $\vec{J}^{inducida}$ que se refiere a la densidad de corriente inducida por el espín electrónico, pero en vista de su pequeña magnitud, para los fenómenos ópticos no se tomará en cuenta.

Ahora es preciso que descompongamos \vec{J}^{libre} como

$$\vec{J}^{libre} = \vec{J}^{ind} + \vec{J}^{ext} \quad \dots (I.1.15)$$

2.-Del ingles "core". De aquí en adelante se utilizará carozo en lugar de electrones de no-valencia.

donde \underline{J}^{ind} es la densidad de corriente producida por los electrones de conducción de un material como resultado de una perturbación externa y \underline{J}^{ext} es la densidad de corriente del campo externo.

Definimos los vectores desplazamiento \underline{D} y campo magnetizante \underline{H} como

$$\underline{D} = \underline{E} + 4\pi \underline{P} \quad \dots \text{ (I.1.16)}$$

donde \underline{P} es la polarización y

$$\underline{H} = \underline{B} - 4\pi \underline{M} \quad \dots \text{ (I.1.17)}$$

donde \underline{M} es la magnetización.

Teniendo en cuenta que $\rho^{ind} = -\nabla \cdot \underline{P}$ y que $\nabla \times \underline{B} = 4/c \partial \underline{E} / \partial t + 4\pi/c \partial \underline{P} / \partial t + 4\pi \nabla \times \underline{M} + 4\pi \underline{J}^{ext} + 4\pi \underline{J}^{ind}$ podemos reescribir las ecuaciones de Maxwell ya en su forma común

$$\nabla \cdot \underline{D} = 4\pi \rho^{ext} \quad \dots \text{ (I.1.18)}$$

$$\nabla \times \underline{E} = -4/c \partial \underline{D} / \partial t \quad \dots \text{ (I.1.19)}$$

$$\nabla \cdot \underline{B} = 0 \quad \dots \text{ (I.1.20)}$$

$$\nabla \times \underline{H} = 4/c \partial \underline{D} / \partial t + 4\pi/c \underline{J}^{ext} + 4\pi \underline{J}^{ind} \quad \dots \text{ (I.1.21)}$$

Si ahora establecemos relaciones entre propiedades macroscópicas intrínsecas de un material con los campos eléctrico y magnético y dentro de la aproximación de respuesta lineal, llegamos a

$$\underline{P} = \chi_e \underline{E} \quad \dots \text{ (I.1.22)}$$

$$\underline{M} = \chi_m \underline{H} \quad \dots \text{ (I.1.23)}$$

$$\underline{J}^{ind} = \sigma \underline{E} \quad \dots \text{ (I.1.24)}$$

$$\underline{D} = \epsilon \underline{E} \quad \dots \text{ (I.1.25)}$$

$$\underline{B} = \mu \underline{H} \quad \dots \text{ (I.1.26)}$$

donde χ_e , χ_m , σ , ϵ y μ son: la susceptibilidad eléctrica, susceptibilidad magnética, conductividad, constante dieléctrica y permeabilidad magnética.

Nuevamente reescribimos las ecuaciones de Maxwell con base en el conjunto de ecuaciones (I.1.18-I.1.19) llegando a

$$\nabla \cdot (\epsilon \underline{E}) = 4\pi \rho^{ext} \quad \dots \text{ (I.1.27)}$$

$$\nabla \times \underline{E} = -\mu/c \partial \underline{H} / \partial t \quad \dots \text{ (I.1.28)}$$

$$\nabla \cdot (\mu \underline{H}) = 0 \quad \dots \text{ (I.1.29)}$$

$$\nabla \times \underline{H} = 1/c \partial / \partial t (\epsilon \underline{E}) + 4\pi \sigma / c \underline{E} + 4\pi/c \underline{J}^{ext} \quad \dots \text{ (I.1.30)}$$

Este conjunto de ecuaciones puede ser reducido nuevamente si imponemos dos condiciones, a saber ...

a) Que solo la luz interactue con el medio, esto es, no habrá

más campos que el de la luz; entonces $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$.

b) Materiales isotrópicos, y en consecuencia la respuesta del material no tendrá dependencia espacial³.

Con las anteriores consideraciones vemos que:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad \dots \text{(I.1.31)}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\mu/c \partial \mathbf{H} / \partial t \quad \dots \text{(I.1.32)}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad \dots \text{(I.1.33)}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = c/c \partial \mathbf{E} / \partial t + 4\pi\sigma/c \mathbf{E} \quad \dots \text{(I.1.34)}$$

Hasta este momento solo hemos hecho formalismos respecto a las ecuaciones de Maxwell y a propiedades físicas tales como polarización, magnetización etc., aunque ya en el conjunto de ecuaciones (I.1.31-I.1.34) se han impuesto condiciones específicas. En lo sigue se ha de definir propiamente una función dieléctrica compleja, para lo cual es preciso que se hable de una ecuación de ondas para el campo eléctrico.

Usaremos la identidad vectorial

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \quad \dots \text{(I.1.35)}$$

con las ecuaciones I.1.32, I.1.33 y la I.1.31 llegamos a

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \epsilon \mu / c^2 \partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2 + 4\pi\sigma\mu/c^2 \partial \mathbf{E} / \partial t \quad \dots \text{(I.1.36)}$$

Para el caso de luz monocromática que es la utilizada en experimentos ópticos de metales debemos estudiar a las ondas planas

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp i(\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad \dots \text{(I.1.37)}$$

introduciendo I.1.37 en I.1.36 se llega a:

$$\hat{\mathbf{q}}^2 = \mu \omega^2 / c^2 (\epsilon + i 4\pi\sigma / \omega) \quad \dots \text{(I.1.38)}$$

donde $\hat{\mathbf{q}}$ es el vector de ondas complejo que podemos definir como

$$\hat{\mathbf{q}} = \omega/c \hat{\mathbf{n}} = \omega/c (n + ik) \quad \dots \text{(I.1.39)}$$

$\hat{\mathbf{n}}$ es el índice de refracción complejo y k es el coeficiente de extinción. Esta definición implica

$$\epsilon = (n^2 - k^2) / \mu \quad \dots \text{(I.1.40)}$$

$$4\pi\sigma / \omega = 2nk / \mu \quad \dots \text{(I.1.41)}$$

Definimos ahora una función dieléctrica compleja como

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \hat{\mathbf{n}}^2 / \mu \quad \dots \text{(I.1.42)}$$

con lo que finalmente llegamos a

$$\epsilon_1 = (n^2 - k^2) / \mu \quad \dots \text{(I.1.43)}$$

$$\epsilon_2 = 2nk / \mu \quad \dots \text{(I.1.44)}$$

$\epsilon_1, \epsilon_2, n, k$ están conectados por las relaciones de Kramers y Kronig (35).

3.- También supondremos aquí que la constante dieléctrica no depende del tiempo.

En general cuando se aplican campos electromagnéticos sobre un material lo que se observa, son desdoblamientos de dichos campos en distintas contribuciones. Un resumen de dichos desdoblamientos se da en la tabla I.1.1

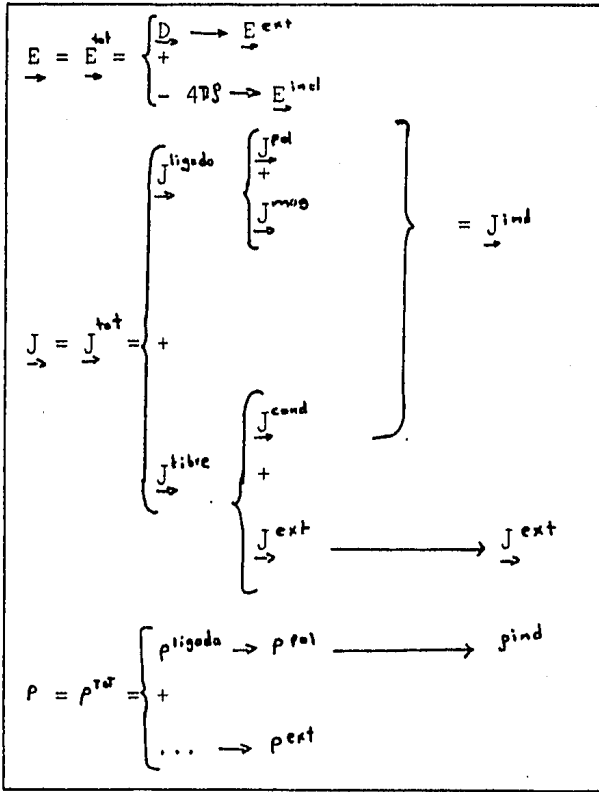


TABLA I.1.1

Un problema común es que en mediciones de laboratorio obtenemos las propiedades mencionadas, como dependientes del vector de onda y la frecuencia; para solucionar el conflicto con nuestras ecuaciones de Maxwell escritas como función de la distancia r y el tiempo, tomar la transformada de Fourier $E(q, \omega)$ y encontramos $E(r, t)$, es

$$\vec{E}(\underline{r}, t) = \int d\underline{q} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \vec{E}(\underline{q}, \omega) \exp i[(\underline{q} \cdot \underline{r}) - \omega t] \dots \quad (I.1.45)$$

su transformada como

$$\vec{E}(\underline{q}, \omega) = 1/(2\pi)^4 \int d\underline{r} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \vec{E}(\underline{r}, t) \exp i(-\underline{q} \cdot \underline{r} + i\omega t) \dots \quad (I.1.46)$$

Al aplicar estas transformaciones sobre las ecuaciones -- (I.1.27) a (I.1.30) llegamos a

$$i \underline{q} \cdot \vec{E}^{ext}(\underline{q}, \omega) = 4\pi \vec{J}^{ext}(\underline{q}, \omega) \dots \quad (I.1.47)$$

$$\underline{q} \times \vec{E}^{tot}(\underline{q}, \omega) = (\omega/c) \vec{B}(\underline{q}, \omega) \dots \quad (I.1.48)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{B}(\vec{q}, \omega) = 0 \quad \dots \text{ (I.1.49)}$$

$$i \vec{q} \times \vec{B}(\vec{q}, \omega) = -i \frac{\omega \mu \epsilon}{c} \vec{E}^{(1)}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi\sigma \mu}{c} \vec{E}^{(1)}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi M}{c} \vec{J}^{(1)}(\vec{q}, \omega) \quad \dots \text{ (I.1.50)}$$

se ha abreviado ϵ y σ por $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ y $\sigma(\vec{q}, \omega)$.

Antes de terminar este apartado es necesario que se mencione algo importante:

Se ha hablado de una aproximación de respuesta lineal. Esta aproximación consiste en considerar que las diversas propiedades de un material son directamente proporcionales a los campos magnéticos o eléctricos (ver p.ej. las ecuaciones I.1.22 a I.1.26) pesadas por una constante, sin embargo el tratamiento formal de las diversas propiedades de los materiales debe llevarse a cabo mediante tensores, que nos describirán el comportamiento anisotrópico del material.

Para medios no isotrópicos es preciso definir por ejemplo un tensor dieléctrico. La parte real de este tensor es simétrica razón por la cual puede ser diagonalizada (ver p.ej. (33)).

Para cristales con simetría ortorrómbica (para una amplia - discusión sobre estructuras cristalinas ver por ejemplo (17)) es posible escribir un tensor dieléctrico de la forma

$$\hat{\epsilon}(\vec{q}, \omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx}(\vec{q}, \omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{yy}(\vec{q}, \omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{zz}(\vec{q}, \omega) \end{pmatrix}$$

Es posible encontrar las componentes transversal y longitudinal de este tensor mediante el uso de diádicas (tensor de orden dos) (54) que reducen nuestro trabajo al manejo de matrices de 3 x 3 y en el mejor de los casos, para materiales con la simetría suficiente (al menos ortorrómbica), en el límite de longitudes de onda grandes ($q \rightarrow 0$), dichas componentes coinciden.

Existen ciertos límites de tipo experimental. Así la determinación de propiedades mediante medidas ópticas queda restringida a un intervalo de trabajo por encima del U.V. y debajo de los 15 eV. donde ya son manipulables los experimentos de ELS. Sucintamente, estos consisten en mandar un haz de electrones monoenergéticos a una muestra y analizar la energía del haz reflejado o transmitido. Se encuentra que los electrones pierden energía en cantidades discretas, una discusión muy acertada y reciente sobre experimentos que utilizan la técnica de ELS está dada en (36) para hierro.

I.2 Teoría de Bandas.

La teoría de bandas de sólidos se basa en la aproximación de un electrón. Es decir, un electrón se supone afectado por el campo de los carozos más un campo promedio que surge de la -- distribución de carga de todo el resto de electrones de valen--
cia.

Cuando el sólido es un cristal perfecto, el potencial $V(\underline{r})$ ten--
drá la periodicidad del cristal.

De acuerdo a este modelo la ecuación de Schrödinger se verá como

$$\hbar^2/2m \nabla^2 \Psi + [E - V(\underline{r}_0)] \Psi = 0 \quad \dots (I.2.1)$$

donde las funciones de onda cumplen con el teorema de Bloch⁴ es decir

$$\Psi(\underline{r}, \underline{r}_0) = U_k(\underline{r}_0) \exp i \underline{k} \cdot \underline{r} \quad \dots (I.2.2)$$

Cuando el potencial es cero en la ecuación (I.2.1) tenemos el caso más simple y la expresión para la energía⁵ es

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m \quad \dots (I.2.3)$$

Si incluimos la periodicidad de la malla, y suponemos que el potencial producido por átomos vecinos es muy débil, podremos escribir la energía de un electrón como

$$E = (\hbar^2 / 2m) | \underline{k} + \underline{G} | \quad \dots (I.2.4)$$

es obvia la dependencia de la energía como función del momento del cristal en la ecuación I.2.4; \underline{G} representa un vec--
tor de la malla recíproca, y por tanto podemos hacer gráficas de la energía como función del vector \underline{k} ó momento del cristal.

Para el caso de hierro ferromagnético, Tawil y Callaway (23, 24) reportan un cálculo de enlace fuerte con diferentes tipos de potenciales.

Aunque en principio no hay ninguna restricción sobre el vec--
tor \underline{k} en la ecuación (I.2.3) se acostumbra hacer diagramas de la energía como función del momento en la primera zona de Bri--
llouin ya que en virtud de la periodicidad del cristal se obtiene la misma información del diagrama en esta zona que gra--
ficando la energía como función del momento para valores de \underline{k} , distintos a los de la primera zona de Brillouin; las gráficas

4.- Esto es, que son invariantes ante translaciones, ver (17) pg. 190

5.- La solución de un problema muy similar puede verse muy detalladamen--
te en (22).

6.- Generalmente se conoce como "tight binding".

y su forma para un sistema unidimensional es la de la figura I.2.1

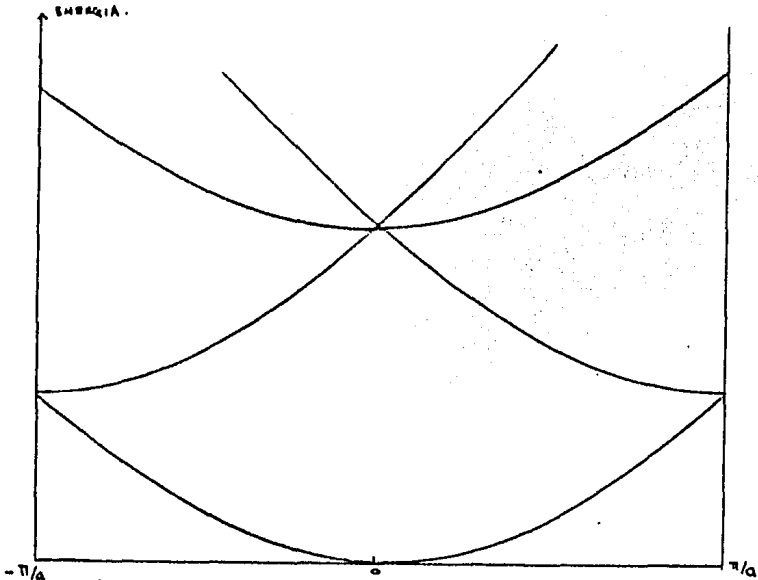


FIGURA I.2.1. Diagrama de zona reducida para un sistema unidimensional.

Los diagramas de bandas también se pueden mapear experimentalmente de manera aproximada por experimentos de fotoemisión (25) o de radiación de sincrotrón (26) los cuales fundamentalmente son lo mismo.

En el proceso de fotoemisión, el electrón se excita desde un estado ocupado debajo de la energía de Fermi a un estado vacío. Su energía final se diferencia de la inicial por una cantidad igual a la energía del fotón absorbido, $h\nu$. La distribución de los electrones analizados fuera del sólido será igual a la distribución dentro del sólido menos la energía del fotón incidente, es decir $h\nu$. La gráfica del número de fotoelectrones como función de su energía cinética para una energía ($h\nu$) de fotones fija, se llama curva de distribución de energía. A éstas curvas también se les llama de densidad de estados.

Para el caso de hierro ferromagnético Pessa emplea como fuente de fotones, rayos X débiles (25). Es decir fotones con energía entre 11.8 y 21.2 eV..

I.3 Modelos Ópticos.

I.3a. (modelos Clásicos)

I.3a.1 El Modelo de Lorentz.

Un modelo simple del átomo es concebirlo como una masa m_1 unida a una masa m_2 por medio de un resorte y donde se cumple que $m_2 \gg m_1$. Entonces exigimos que

$$m_1 = \text{masa del electrón}$$

$$m_2 = \text{masa nuclear}$$

Si deseamos simular un sólido, decimos que m_2 es la masa de la malla y, por razones obvias, podemos considerarla como infinita respecto a la del electrón. Al iluminar dicho sólido con luz monocromática, lo que hacemos es aplicar un campo eléctrico dependiente del tiempo y obligar al electrón a oscilar de acuerdo a la frecuencia impuesta por el campo eléctrico externo (proveniente de la luz). Como se recordará, cuando la frecuencia externa coincide con la frecuencia natural del oscilador, se presenta el fenómeno de resonancia (12).

La ecuación diferencial que describe el movimiento de un oscilador armónico forzado es una ecuación lineal no homogénea de segundo orden (49) que se obtiene por un balance de fuerzas entre la del campo eléctrico con la ecuación de equilibrio del oscilador armónico amortiguado. Su forma explícita viene dada por

$$m (d^2 \underline{r} / dt^2) + m \Gamma (d \underline{r} / dt) + m \omega_0 \underline{r} = -e \underline{E}_{loc} \quad \dots (I.3a.1.1)$$

donde m es la masa del oscilador (en nuestro caso el electrón), Γ es el término que describe el impedimento viscoso y proviene de la ley de Rayleigh (32.a) ω_0 es la frecuencia natural de oscilación de un electrón y $-eE_{loc}$ es la fuerza del campo eléctrico externo.

Suponiendo una dependencia sinusoidal respecto al tiempo para \underline{E}_{loc} y también que las oscilaciones son pequeñas podemos encontrar expresiones explícitas para \underline{r} , \underline{p} y $\hat{\alpha}(\omega)$ (34) es decir, la posición, momento dipolar y polarizabilidad respectivamente. Aunque es preciso aclarar que estas propiedades serán de naturaleza compleja.

La polarización del medio producida por un campo eléctrico \underline{E}_{loc} se puede encontrar como función de un momento dipolar promedio, donde dicho promedio se lleva a cabo sobre sitios atómicos. Cabe señalar que esta suposición es válida solo para ma

teriales isotrópicos⁷, y físicamente significa que

$$\langle \underline{E}_{loc} \rangle = \underline{E} \quad \dots \text{ (I.3a.1.2)}$$

donde \underline{E} es el campo macroscópico y $\langle \underline{E}_{loc} \rangle$ un promedio sobre sitios atómicos.

Si resolvemos la ecuación (I.3a.1.1) encontramos que

$$\underline{\zeta} = [-e \underline{E}_{loc} / m] / [(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma m] \quad \dots \text{ (I.3a.1.3)}$$

dado que el momento dipolar se define como $\hat{p} = -e \underline{r}$, tendremos

$$\hat{P} = [e^2 \underline{E}_{loc} / m] 1 / [(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma m] \quad \dots \text{ (I.3a.1.4)}$$

En aproximación de respuesta lineal (3) se recordará de la electrostática que

$$\hat{P} = \hat{\alpha}(\omega) \underline{E}_{loc} \quad \dots \text{ (I.3a.1.5)}$$

luego entonces

$$\hat{\alpha}(\omega) = [e^2 / m] 1 / [(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma m] \quad \dots \text{ (I.3a.1.6)}$$

También recordando que

$$\underline{P} = N \hat{\alpha} \underline{E} \quad \dots \text{ (I.3a.1.7)}$$

donde N es el número de átomos ó moléculas que constituyen el material y \underline{P} la polarización

$$\underline{D} = \hat{\epsilon} \underline{E} = \underline{E} + 4\pi \underline{P} \quad \dots \text{ (I.3a.1.8)}$$

o bien

$$\underline{D} = (1 + 4\pi N \hat{\alpha}) \underline{E} \quad \dots \text{ (I.3a.1.9)}$$

de donde se deduce fácilmente que

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi N e^2 / m \{ 1 + [(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma m] \} \quad \dots \text{ (I.3a.10)}$$

racionalizando el denominador obtendremos $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ es decir

$$\epsilon_1 = 1 + 4\pi N e^2 \{ (\omega_0^2 - \omega^2) / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - \Gamma^2 \omega^2] \} \quad \dots \text{ (I.3a.1.11)}$$

$$\epsilon_2 = 4\pi N e^2 / m \{ (\Gamma \omega) / [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2] \} \quad \dots \text{ (I.3a.1.12)}$$

Es decir hemos obtenido expresiones para la constante dieléctrica a partir de un enfoque meramente clásico.

El modelo de Lorentz fundamentalmente nos permite predecir propiedades de materiales dieléctricos (41)

I.3a.2. El Modelo de Drude

Para el caso de metales necesitamos eliminar la fuerza de restitución en la ecuación I.3a.1.1 llegando a una del tipo

$$m d^2 \underline{r} / dt^2 + m \Gamma d \underline{r} / dt = -e \underline{E}_{loc} \quad \dots \text{ (I.3a.2.1)}$$

Por razonamientos completamente análogos a los de la sección I.3a.1 encontramos expresiones para la constante dieléctrica de la forma⁸.

7.- Para una clara y bella discusión sobre isotropía y anisotropía ver (4) y (5).

8.- Es preciso señalar que el término de restitución $m r$ en la ecuación I.3a.1.1 tiene un sentido físico muy palpable; pues en el modelo de Lorentz este se utili-

$$\epsilon_1 = \{-4\pi Ne^2/m \{1/[\omega^2 + \Gamma^2]\} \dots (I.3a.2.2)$$

$$\epsilon_2 = 4\pi Ne^2/m \{\Gamma/[\omega(\omega^2 + \Gamma^2)]\} \dots (I.3a.2.3)$$

I.3b. Modelos Cuánticos.

Pasamos ahora al análisis de la interacción de un átomo con el campo electromagnético, desde el punto de vista de la mecánica cuántica.

Cuando hemos tratado el problema de oscilaciones forzadas de un oscilador armónico clásico, hemos encontrado expresiones para las distintas propiedades ópticas que nos interesan. Ahora bien, básicamente lo que hemos de hacer desde el enfoque de la mecánica cuántica es también llegar a expresiones explícitas para las distintas propiedades ópticas razón por la cual empleamos el formalismo de la teoría de perturbaciones aclarando en este punto que solo se han de considerar perturbaciones de primer orden. En nuestro caso el Hamiltoniano adquiere la forma

$$H^0 = H_0 + H'(t) \dots (I.3b.1)$$

Tenemos que resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (ya que el término H' en la ec. I.3b.1, depende explícitamente del tiempo) a saber

$$i\hbar \partial/\partial t \psi = (H_0 + H') \psi \dots (I.3b.2)$$

cuyas soluciones son combinaciones lineales de la forma⁹

$$\psi(\underline{r}, t) = \sum_n a_n(t) \phi_n(\underline{r}) e^{-i\epsilon_n t/\hbar} \dots (I.3b.3)$$

los ϕ_n cumplen la condición $H_0 \phi_n = \epsilon_n \phi_n$ es decir son soluciones del Hamiltoniano no perturbado.

Sustituyendo las soluciones propuestas en la ecuación I.3b.2

$$i\hbar \partial/\partial t \left\{ \sum_n a_n \phi_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} \right\} = \{H_0 + H'\} \left\{ \sum_n a_n \phi_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} \right\}$$

o bien

$$i \sum_n \phi_n (\partial/\partial t a_n) (e^{-i\epsilon_n t/\hbar}) + \sum_n \phi_n \epsilon_n a_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} = \sum_n \epsilon_n \phi_n a_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} + \sum_n H' a_n \phi_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar}$$

por lo que

$$i\hbar \sum_n \phi_n \partial a_n / \partial t (e^{-i\epsilon_n t/\hbar}) = \sum_n H' a_n \phi_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} \dots (I.3b.4)$$

si ahora multiplicamos a la izquierda esta última ecuación por

$$\phi_m^* e^{i\epsilon_m t/\hbar}$$

e integramos sobre todo el espacio tendremos

$$i\hbar \sum_n \int \phi_m^* (da_n/dt) \phi_n d\mathcal{V} = \sum_n \int a_n \phi_m^* H' \phi_n e^{i(\epsilon_m - \epsilon_n)t/\hbar}$$

za para significar que el material es dieléctrico es decir que sus electrones están ligados al núcleo y esto constituye una fuerza de restitución. En cambio en el modelo de Drude los electrones se consideran libres y entonces dicho término es cero.

9.- Para verificar esto, consúltese el apéndice I.

tomando en cuenta la ortogonalidad de las ϕ_i y haciendo que

$$\int \phi_m^* H' \phi_n d\Omega \equiv H'_{mn} \quad \dots (I.3b.5)$$

llegamos a otra expresión de la forma

$$i\hbar da_m/dt = \sum_n a_n H'_{mn} e^{i(\epsilon_m - \epsilon_n)t/\hbar} \quad \dots (I.3b.6)$$

imponiendo la condición de que el átomo está en su estado basal de manera que

$$a_n = \delta_{n0} \quad , \quad t=0 \quad \dots (I.3b.7)$$

de acuerdo con la teoría de perturbaciones de primer orden

$$i\hbar da_m/dt = H'_{m0} e^{i(\epsilon_m - \epsilon_0)t/\hbar}$$

$$i\hbar da_m/dt = H'_{m0} e^{i\omega_{m0}t} \quad \dots (I.3b.8)$$

elegimos

$$H' = e \vec{E}_{loc} \cdot \vec{r} \quad \dots (I.3b.9)$$

por comodidad tomamos

$$\vec{E}_{loc} = E_x \cos \omega t = 1/2 E_x (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad \dots (I.3b.10)$$

y entonces I.3b.5 se ve como

$$H'_{mn} = 1/2 e E_x \chi_{m0} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad \dots (I.3b.11)$$

donde

$$\chi_{m0} = \int \phi_m^* x \phi_0 d\Omega \quad \dots (I.3b.12)$$

integrando la ecuación I.2b.8 desde $t=0$ hasta $t = t$ es fácil ver que

$$a_m = \frac{e E_x \chi_{m0}}{2\hbar} \left\{ \frac{1 - e^{i(\omega + \omega_{m0})t}}{\omega + \omega_{m0}} + \frac{1 - e^{i(\omega_{m0} - \omega)t}}{\omega_{m0} - \omega} \right\} \quad \dots (I.3b.13)$$

Para encontrar expresiones de propiedades ópticas de forma análoga a la sección I.3a. Escribimos el momento dipolar inducido por el campo \vec{E}_{loc} como el valor esperado del producto $-e x$, esto es

$$P = \langle -ex \rangle = \int \Psi^* (-ex) \Psi d\Omega \quad \dots (I.3b.14)$$

donde las funciones de onda se dan explícitamente en la ecuación

$$I.3b.3 \quad P = \sum_{k,l} \int a_k^* \phi_k^* e^{i\epsilon_k t/\hbar} (ex) a_l \phi_l e^{-i\epsilon_l t/\hbar} d\Omega \quad \dots (I.3b.15)$$

Para proseguir con nuestro análisis hacemos una aproximación consistente en suponer que para $t = 0$, $a_n \equiv \delta_{n0}$ y utilizando un solo índice en la suma de la ecuación I.3b.15 por lo que llegamos a

$$P = - \sum_m \int [a_m^* \phi_m^* e^{i\epsilon_m t/\hbar} (ex) a_0 \phi_0 e^{-i\epsilon_0 t/\hbar} + a_0^* \phi_0^* e^{i\epsilon_0 t/\hbar} (ex) a_m \phi_m e^{-i\epsilon_m t/\hbar}] d\Omega \quad \dots (I.3b.16)$$

que como resultado de nuestra aproximación para a_0

$$a_0 \equiv \delta_{n0} \quad \text{o bien} \quad a_0 \equiv 1 \quad \dots (I.3b.17)$$

tomando $a_0^* = a_0 = 1$ y $(E_m - E_0) = \hbar \omega_{m0}$ nos da

$$P = - \sum_m \int [a_m^* \phi_m^*(ex) \phi_0 e^{i(\epsilon_m - \epsilon_0)t/\hbar} + a_m \phi_0^*(ex) \phi_m e^{-i(\epsilon_m - \epsilon_0)t/\hbar}] \dots (I.3b.18)$$

recordando la definición de x_{m0} dada en la ecuación (I.3b.12) y sustituyendo

$$P = -e \sum_m (x_{m0} a_m^* e^{i\omega_{m0}t} + x_{0m} a_m e^{-i\omega_{m0}t}) \dots (I.3b.19)$$

utilizando la ecuación I.3b.13 para reescribir a_m y a_m^* y sustituyendo en I.3b.19 se tendrá

$$P = (e^2 E_x / z \hbar) \sum_m |x_{m0}|^2 \left\{ [e^{-i\omega t} + e^{i\omega_{m0}t}] / (\omega_{m0} + \omega) + [e^{i\omega t} - e^{i\omega_{m0}t}] / (\omega_{m0} - \omega) + [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}] / (\omega_{m0} + \omega) + [e^{-i\omega t} - e^{-i\omega t}] / (\omega_{m0} - \omega) \right\} \dots (I.3b.20)$$

tomando solo los términos que oscilan con la misma frecuencia que el campo externo tendremos que nuestra ecuación I.3b.20 se transforma en

$$P = [e^2 E_x / z \hbar] \sum_m |x_{m0}|^2 \left\{ \frac{1}{\omega_{m0} + \omega} + \frac{1}{\omega_{m0} - \omega} \right\} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \dots (I.3b.21)$$

recordando la definición de momento dipolar en aproximación de respuesta lineal (ec. I.3a.1.5), vemos claramente que

$$\hat{\alpha} = \sum_m \frac{ze^2 |x_{m0}|^2}{\hbar} \left\{ \frac{\omega_{m0}}{\omega_{m0}^2 - \omega^2} \right\} \dots (I.3b.22)$$

esta polarizabilidad es real ya que no se han incluido efectos de absorción de energía. En consecuencia este análisis nos dará una expresión real para la constante dieléctrica:

$$\epsilon = 1 + \sum_m [\text{BTR} N e^2 |x_{m0}|^2] / \hbar \left\{ \omega_{m0} / (\omega_{m0}^2 - \omega^2) \right\} \dots (I.3b.23)$$

es importante señalar que el denominador de la ecuación I.3b.23 no se hace cero nunca ya que hemos impuesto la condición de que ω sea la frecuencia del campo externo y hemos despreciado los términos con frecuencia ω_{m0} .

El significado físico de que $\omega_{m0} = \omega$ es una resonancia el-sentido clásico (12).

Si en la ecuación I.3b.3 escribimos E_m como

$$E_m \rightarrow E_m + 1/2 i \hbar \Gamma_m \dots (I.3b.24)$$

estaremos incluyendo un proceso de absorción de energía y debemos notar que ya nuestra E_m es compleja por lo que en este nuevo análisis obtendremos propiedades ópticas con parte real e imaginaria.

Procediendo de modo exactamente análogo al caso real ya desarrollado, se encuentra que el momento dipolar estará dado por

$$P = (e^2 E_x / z \hbar) \sum_m |x_{m0}|^2 \left\{ \left[\frac{1}{\omega_{m0} + \omega + 1/2 i \Gamma} + \frac{1}{\omega_{m0} - \omega - 1/2 i \Gamma} \right] e^{i\omega t} + \left[\frac{1}{\omega_{m0} - \omega + 1/2 i \Gamma} + \frac{1}{\omega_{m0} + \omega - 1/2 i \Gamma} \right] e^{-i\omega t} \right\} \dots (I.3b.24a)$$

bien

$$P = (e^2 E_x / z \hbar) \sum_m |\chi_{m0}|^2 \left[\frac{2\omega_{m0} e^{i\omega t}}{\omega_{m0}^2 - \omega^2 + (1/4)\Gamma^2 - i\Gamma\omega} + \frac{2\omega_{m0} e^{-i\omega t}}{\omega_{m0}^2 - \omega^2 + (1/4)\Gamma^2 + i\Gamma\omega} \right] \dots \text{(I.3b.24b)}$$

donde la absorción de luz está incluida en el factor Γ , que representa impedimento viscoso.

Si en la ecuación I.3b.24b despreciamos $1/4\Gamma^2$ (suponiendo que Γ es pequeño) frente al resto de los términos del denominador además de escribir $e^{i\omega t}$ y $e^{-i\omega t}$ en su forma de Euler--tendremos.

$$P = (ze^2 E_x / \hbar) \sum_m |\chi_{m0}|^2 \left[\frac{\omega_{m0}(\omega_{m0}^2 - \omega^2)\omega\cos\omega t}{(\omega_{m0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} + \frac{\omega_{m0}\Gamma\omega\sin\omega t}{(\omega_{m0}^2 - \omega^2)^2} \right] \dots \text{(I.3b.25)}$$

como se recordará, estamos incluyendo un proceso de absorción de energía por lo que nuestra expresión para el momento dipolar será compleja. La parte real será el coeficiente de $\cos\omega t$ y la parte imaginaria el coeficiente de $\sin\omega t$; luego, si nuestro campo varía como

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \dots \text{(I.3b.26)}$$

la polarizabilidad vendrá dada por

$$\hat{\alpha} = (ze^2 / \hbar) \sum_m |\chi_{m0}|^2 \left[\frac{\omega_{m0}(\omega_{m0}^2 - \omega^2)}{(\omega_{m0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} + i \frac{\omega_{m0}\Gamma\omega}{(\omega_{m0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \right] \dots \text{(I.3b.27)}$$

y en consecuencia las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica (ϵ_1 y ϵ_2) se verán como

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi Ne^2}{\hbar^2} \sum_m \left[\frac{|\chi_{m0}|^2 \omega_{m0}(\omega_{m0}^2 - \omega^2)}{(\omega_{m0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \right] \dots \text{(I.3b.28)}$$

y

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi Ne^2}{\hbar^2} \sum_m \left[\frac{|\chi_{m0}|^2 \omega_{m0}\Gamma\omega}{(\omega_{m0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \right] \dots \text{(I.3b.29)}$$

es importante ver que si hacemos la sustitución

$$f_{m0} = (2m\hbar\omega_{m0} / \hbar^2) |\chi_{m0}|^2 \dots \text{(I.3b.30)}$$

podemos describir la constante dieléctrica como

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_m \left[\frac{f_{m0}}{\omega_{m0}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \right] \dots \text{(I.3b.31)}$$

por el momento solo diremos que f_{m0} se denomina fuerza de oscilador, pero es necesario tener presente que será muy utilizado cuando hablemos de probabilidades de transición que es en sí la parte esencial de este trabajo¹⁰.

10.- Es muy útil aclarar que las probabilidades de transición no son numéricamente iguales a las fuerzas de oscilador, las que siguen (por ejemplo) la regla de las sumas.

1.4 La Aproximación de Campo Autoconsistente.

La aproximación de campo autoconsistente de Ehrenreich y Cohen (6) es la base para fundamentar la parte teórica de este trabajo, así que el mecanismo a seguir en esta sección será como el esquema de este artículo.

La aproximación de Campo Autoconsistente.

Si vemos la ecuación I.3a.1.8 de la sección anterior encontraremos que la constante dieléctrica tiene una expresión de la forma

$$\hat{\epsilon} = 1 + 4\pi P / \epsilon \quad \dots (I.4.1)$$

si elegimos $\vec{E}^{ext} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$ y sustituimos, podremos verificar que

$$1/\hat{\epsilon} = [E^{ext} - 4\pi P] / E^{ext} \quad \dots (I.4.2)$$

debido a que

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_{loc} \quad \dots (I.4.3)$$

donde se recordará que α y \vec{E}_{loc} son la polarizabilidad y el campo eléctrico local dentro del material, entonces la ecuación I.4.3 se verá como

$$[1/\hat{\epsilon}] = [E^{ext} - 4\pi\alpha E_{loc}] / E^{ext} \quad \dots (I.4.4)$$

Así pues estamos ante la posibilidad de hacer varias aproximaciones para encontrar expresiones de $1/\hat{\epsilon}$. Una de estas posibilidades es suponer que $\vec{E}_{loc} \approx \vec{E}^{ext}$, proceder de esta manera nos lleva a una ecuación conocida como función dieléctrica de Hartree Fock esto es:

$$[1/\hat{\epsilon}_{HF}] = [1 - 4\pi\alpha] \quad \dots (I.4.5)$$

Las consecuencias físicas que tiene la aproximación de Hartree Fock debido a la supuesta igualdad de $\vec{E}^{ext} = \vec{E}_{loc}$, son que se implica necesariamente que la interacción de un electrón con los campos inducidos en el resto del medio (como consecuencia del campo externo \vec{E}^{ext}) es mucho muy débil.

Resulta si no obvio, si razonable, pensar que un grado de aproximación más adecuado es el de tomar en cuenta el efecto de los campos inducidos en el medio. Si ahora elegimos $\vec{E}_{loc} \approx \vec{E}$ sustituyendo en la ecuación I.4.1 tendremos

$$\hat{\epsilon}_{RPA} = 1 + 4\pi\hat{\alpha} \quad \dots (I.4.6)$$

la que se conoce como función dieléctrica en la aproximación de fase aleatoria ("Random-Phase-Approximation") RPA, aunque también es conocida como la función dieléctrica en la aproximación de campo autoconsistente (SCF).

Hacemos la derivación de la función dieléctrica longitudinal.

La idea básica es que alguna perturbación externa causa una redistribución de carga dentro del sistema. La carga redistribuida produce un potencial inducido que apantalla al potencial externo original, el potencial total autoconsistente ϕ^{tot} consiste en la suma del potencial externo original más el potencial inducido

$$\phi^{tot} = \phi^{ext} + \phi^{ind} \quad \dots \text{ (I.4.7)}$$

la distribución final de carga será consistente con el potencial total.

Haremos ahora el análisis para un gas de electrones libres tipo Fermi. Partiendo de la ecuación de movimiento de Liouville para el operador densidad, ρ_{op} .

$$i\hbar \partial \rho_{op} / \partial t = [H, \rho_{op}] \quad \dots \text{ (I.4.8)}$$

donde el Hamiltoniano para una partícula lo tomaremos como

$$H_{op} = H_0^{op} + V(r, t) \quad \dots \text{ (I.4.9)}$$

y sabemos que el Hamiltoniano para un sistema estacionario no perturbado cumple que

$$H_0 |k\rangle = E_k |k\rangle \quad \dots \text{ (I.4.10)}$$

donde

$$|k\rangle = \Omega^{-1/2} \exp i \underline{k} \cdot \underline{r}$$

Ω = volumen del sistema

tenemos que para el operador de densidad electrónica

$$\rho_{op} = \rho_{op}^0 + \rho_{op}^1 \quad \dots \text{ (I.4.11)}$$

donde

ρ_{op}^0 es el operador de densidad electrónica del sistema no-perturbado y ρ_{op}^1 es el término perturbativo a primer orden desarrollando el potencial $V(r, t)$ como una serie de Fourier

$$V(\underline{r}, t) = \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}, t) \exp i (\underline{q} \cdot \underline{r}) \quad \dots \text{ (I.4.12)}$$

sustituyendo en la ecuación I.4.8

$$i\hbar \partial / \partial t (\rho_{op}^0 + \rho_{op}^1) = [H_0 + \sum_{\underline{q}} V(\underline{q}, t) \exp i \underline{q} \cdot \underline{r}, \rho_{op}^0 + \rho_{op}^1] \dots \text{ (I.4.13)}$$

si se desarrolla el conmutador podremos ver que

$$i\hbar \partial \rho_{op}^1 / \partial t = [H_0, \rho_{op}^1] + [\sum_{\underline{q}} V(\underline{q}, t) \exp i \underline{q} \cdot \underline{r}, \rho_{op}^0 + \rho_{op}^1] \quad \dots \text{ (I.4.14)}$$

tomaremos ahora los elementos de matriz entre los estados \underline{k} y $\underline{k} + \underline{q}$, conservando solo términos lineales

$$\begin{aligned} \langle \underline{k} + \underline{q} | i\hbar \partial \rho_{op}^1 / \partial t | \underline{k} \rangle &= \langle \underline{k} + \underline{q} | [H_0, \rho_{op}^1] | \underline{k} \rangle + \\ &\langle \underline{k} + \underline{q} | [\sum_{\underline{q}'} V(\underline{q}', t) \exp i \underline{q}' \cdot \underline{r}, \rho_{op}^0] | \underline{k} \rangle \quad \dots \text{ (I.4.15)} \end{aligned}$$

Simplificamos ahora los términos del lado derecho de esta última ecuación I.4.15 para el primer término

$$\langle k+q | [H_0, \rho_0^i] | k \rangle = \langle k+q | H_0 \rho_0^i | k \rangle - \langle k+q | \rho_0^i H_0 | k \rangle$$

$$= \epsilon_{k+q} \langle k+q | \rho_0^i | k \rangle - \epsilon_k \langle k+q | \rho_0^i | k \rangle$$

$$= [\epsilon_{k+q} - \epsilon_k] \langle k+q | \rho_0^i | k \rangle \quad \dots \text{ (I.4.16)}$$

para el segundo término

$$\langle k+q | [\sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r], \rho_0^i | k \rangle =$$

$$\langle k+q | (\sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r) \rho_0^i | k \rangle$$

$$- \langle k+q | \rho_0^i (\sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r) | k \rangle \quad \dots \text{ (I.4.17)}$$

La matriz de densidad no perturbada (Dirac o von Neumann) tiene la propiedad de que

$$\rho_0^i | k \rangle = f_0(\epsilon_k) | k \rangle \quad \dots \text{ (I.4.18)}$$

donde $f_0(\epsilon_k)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac. En tonces nuestra ecuación I.4.17 se verá como

$$\langle k+q | [\sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r], \rho_0^i | k \rangle =$$

$$f_0(\epsilon_k) \langle k+q | (\sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r) | k \rangle$$

$$- f_0(\epsilon_{k+q}) \langle k+q | \sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r | k \rangle$$

$$= [f(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q})] \langle k+q | \sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r | k \rangle \quad \dots \text{ (I.4.19)}$$

recordando que las soluciones de un gas de electrones libres son ondas planas de la forma

$$| k \rangle = \Omega^{-1/2} \exp i \underline{k} \cdot \underline{r} \quad \dots \text{ (I.4.20)}$$

en consecuencia

$$\langle k+q | = \Omega^{-1/2} \exp -i (\underline{k} + \underline{q}) \cdot \underline{r} \quad \dots \text{ (I.4.21)}$$

sustituyendo

$$\langle k+q | [\sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r] | k \rangle =$$

$$\Omega^{-1/2} \int \{ \exp [-i (\underline{k} + \underline{q}) \cdot \underline{r}] \} [\sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r] \Omega^{-1/2} \exp i (\underline{k} \cdot \underline{r}) d\underline{r}$$

$$= \sum_{q'} V(q', t) \int \Omega^{-1} \exp i (q' - \underline{q}) \cdot \underline{r} d\underline{r}$$

$$= \sum_{q'} V(q', t) \delta_{q'q} = V(q, t) \quad \dots \text{ (I.4.22)}$$

en consecuencia nuestra ecuación I.4.19 se podrá escribir como

$$\langle k+q | [\sum_{q'} V(q', t) \exp i q' \cdot r], \rho_0^i | k \rangle =$$

$$\{ f_0(\epsilon_k) - f(\epsilon_{k+q}) \} V(q, t) \quad \dots \text{ (I.4.23)}$$

Nos conviene establecer una constante dieléctrica compleja esto es una que podamos descomponer en un término real y en un término imaginario, para esto introducimos un potencial externo ϕ^{ext} con dependencia temporal de la forma

$$\phi^{ext}(\underline{r}, t) = \phi^{ext}(\underline{r}, \omega) e^{-i\omega t} e^{\alpha t} \quad \dots \text{ (I.4.24)}$$

donde el término $e^{\alpha t}$ es un término que simula un mecanismo de pérdida de energía. Al final haremos que $\alpha \rightarrow 0$ y calcularemos la constante dieléctrica en el límite, matemáticamente esta técnica

ca se conoce como aproximación adiabática.

Dado que el potencial de apantallamiento, el potencial total y las correspondientes fluctuaciones de densidad todos tienen la misma dependencia temporal $e^{-i\omega t}$ e e^t igual que el potencial externo actuando sobre el sistema esto es

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle k+q | \rho_{op} | k \rangle = i\hbar (-i\omega + \eta) \langle k+q | \rho_{op} | k \rangle \quad \dots \text{ (I.4.25)}$$

de las ecuaciones I.4.15, I.4.16 y I.4.23 tendremos que la ecuación de Schrödinger implica

$$\langle k+q | \rho_{op} | k \rangle = \frac{f(E_{k+q}) - f(E_k)}{(E_{k+q} - E_k) - \hbar\omega - i\hbar\eta} V(q, t) \quad \dots \text{ (I.4.26)}$$

en términos de energías potenciales

$$V(q, t) = V^{ind}(q, t) / [1 - \epsilon(q, \omega)] \quad \dots \text{ (I.4.27)}$$

por otro lado la ecuación de Poisson establece que

$$\nabla^2 V^{ind}(q, t) = -4\pi e^2 \delta n \quad \dots \text{ (I.4.28)}$$

el operador densidad está definido por

$$\rho_{op} = \sum_m |m\rangle P_m \langle m| \quad \dots \text{ (I.4.29)}$$

P_m = probabilidad de encontrar al sistema en uno de los estados $|m\rangle$.

La densidad de carga en el medio es

$$n = \text{Tr} [\rho_{op} \delta(r_e - r)] \quad \dots \text{ (I.4.30)}$$

$\delta(r_e - r)$ = operador de posición electrónica.

Como estamos trabajando en el modelo de partícula independiente evaluamos la traza en la representación de ondas planas apropiadas para un gas de electrones libres.

$$\begin{aligned} n &= \sum_l \langle l | \rho_{op} \delta(r_e - r) | l \rangle \\ &= \sum_{l,m} \langle l | \rho_{op} | m \rangle \langle m | l \rangle \langle l | \delta(r_e - r) | l \rangle \\ &= \sum_{l,m} \langle l | \rho_{op} | m \rangle \langle m | l \rangle \quad \dots \text{ (I.4.31)} \end{aligned}$$

dado que $k = \Omega^{-1/2} \exp i\vec{k} \cdot \vec{r}$ son los eigenestados no perturbados para un gas de electrones libres entonces

$$\begin{aligned} |l\rangle &= \Omega^{-1/2} \exp i\vec{l} \cdot \vec{r} \\ \langle m | &= \Omega^{-1/2} \exp -i\vec{m} \cdot \vec{r} \\ \langle m | l \rangle &= \Omega^{-1} \exp -i\vec{m} \cdot \vec{r} \quad \dots \text{ (I.4.32)} \end{aligned}$$

sustituyendo en la ecuación I.4.31

$$n = \sum_{l,m} \Omega^{-1} \exp i(\vec{l} - \vec{m}) \cdot \vec{r} \langle l | \rho_{op} | m \rangle \quad \dots \text{ (I.4.33)}$$

para encontrar los elementos de matriz del término perturbativo ρ'_{op} de la ecuación I.4.25 procedemos de la siguiente forma: se elige $m = k$ y $l = k + q$, entonces

$$n = \Omega^{-1} \sum_{k,q} \exp i(\vec{q} \cdot \vec{r}) \langle k+q | \rho_{op} | k \rangle$$

y

$$n_0 + \delta n = \Omega^{-1} \sum_{k,q} \exp i(\vec{q} \cdot \vec{r}) \langle k+q | \rho'_{op} + \rho_{op} | k \rangle \quad \dots \text{ (I.4.34)}$$

resulta claro que

$$n_0 + \delta n = \Omega^{-1} \sum_{k,q} \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0)) \langle k+q | \rho_{op}^0 | k \rangle + \Omega^{-1} \sum_{k,q} \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0)) \langle k+q | \rho_{op}^1 | k \rangle \quad \dots \text{ (I.4.35)}$$

por lo cual

$$\delta n = \Omega^{-1} \sum_{k,q} \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0)) \langle k+q | \rho_{op}^1 | k \rangle \quad \dots \text{ (I.4.36)}$$

sustituyendo ahora en la ecuación I.4.28

$$\nabla^2 \text{ind}(\mathbf{r}_0, t) = -4\pi e^2 \left\{ \Omega^{-1} \sum_{k,q} \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0)) \langle k+q | \rho_{op}^1 | k \rangle \right\} \quad \dots \text{ (I.4.37)}$$

expresando el potencial como una serie de Fourier

$$V^{\text{ind}}(\mathbf{r}_0, t) = \sum_{\mathbf{q}} V^{\text{ind}}(\mathbf{q}, t) \exp(i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0)) \quad \dots \text{ (I.4.38)}$$

sustituyendo esta ecuación en la I.4.37 llegamos a una expresión de la forma

$$V^{\text{ind}}(\mathbf{q}, t) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \left\{ \sum_k \langle k+q | \rho_{op}^1 | k \rangle \right\} \quad \dots \text{ (I.4.39)}$$

pero recordando la ecuación I.4.26

$$V^{\text{ind}}(\mathbf{q}, t) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \left\{ \frac{f(\epsilon_k + q) - f(\epsilon_k)}{(\epsilon_k + q - \epsilon_k) - \hbar\omega - i\hbar\eta} \right\} V(\mathbf{q}, t) \quad \dots \text{ (I.4.40)}$$

y dado que la constante dieléctrica está dada por la ecuación

$$\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}})}{(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}}) - \hbar\omega - i\hbar\eta} \quad \dots \text{ (I.4.41)}$$

Esta ecuación es la constante dieléctrica para un gas de electrones libres, se debe a Lindhard, aunque también la desarrollaron Nozieres y Pines (37) usando una aproximación de muchas partículas basada sobre la aproximación para un gas de Fermi a temperatura cero.

Para el caso de sólidos reales deben de incluirse las funciones de Bloch en lugar de ondas planas, la forma de estas soluciones es la siguiente

$$|k\rangle = \Omega^{-1/2} (\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_0) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0) \quad \dots \text{ (I.4.42)}$$

Si consideramos que el efecto de los electrones de carozo es despreciable, que no hay efectos de campo local¹¹ y procediendo como en el caso de electrones de Fermi llegamos a

$$\hat{\epsilon}(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{u,v,k} |\langle k+q, u | k \rangle|^2 \times \left[\frac{f(\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, u}) - f(\epsilon_{\mathbf{k}, v})}{\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, u} - \epsilon_{\mathbf{k}, v} - \hbar\omega - i\hbar\eta} \right] \quad \dots \text{ (I.4.43)}$$

Es preciso señalar en este punto la importancia de haber introducido el factor fenomenológico $e^{\eta t}$ en la dependencia temporal de las fluctuaciones de densidad, observando la ecuación I.4.43 podemos darnos cuenta fácilmente que tenemos denominador con parte real y parte imaginaria.

11.- Los análisis para constantes dieléctricas con efectos de campo local pueden verse en (38).

De acuerdo al teorema de variable compleja¹² que nos dice

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x-i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x} + i\pi \delta(x) \quad \dots \text{ (I.4.44)}$$

en la que denota el valor principal.

Y como nosotros estamos haciendo uso de la aproximación adiabática en la que la constante dieléctrica se evalúa en el límite cuando $\eta \rightarrow 0$, tendremos que el término $\left\{ \frac{f(\epsilon_{k+q, l}) - f(\epsilon_{k, l})}{\epsilon_{k+q, l} - \epsilon_{k, l} - \hbar\omega - i\hbar\eta} \right\}$ de nuestra ecuación I.4.43 se descompondrá en dos partes, es decir

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{f(\epsilon_{k+q, l}) - f(\epsilon_{k, l})}{\epsilon_{k+q, l} - \epsilon_{k, l} - \hbar\omega - i\hbar\eta} = \mathcal{P} \left\{ \frac{f(\epsilon_{k+q, l}) - f(\epsilon_{k, l})}{\epsilon_{k+q, l} - \epsilon_{k, l} - \hbar\omega} \right\}$$

$$+ i\pi [f(\epsilon_{k+q, l}) - f(\epsilon_{k, l})] \delta(\epsilon_{k+q, l} - \epsilon_{k, l} - \hbar\omega) \quad \dots \text{ (I.4.45)}$$

si miramos la ecuación I.1.40 podemos deducir que el valor principal de la ecuación I.4.44 corresponde a la parte real de la función dieléctrica y la parte imaginaria será obviamente la parte imaginaria de la función dieléctrica.

Hay otra cosa muy importante de señalar en la ecuación I.4.45 y es que tenemos dos índices para bandas, a saber l y l' . Indicar de esta manera nuestros estados de energía resulta conveniente cuando trabajamos con las transiciones interbanda ya que los índices l y l' nos hablan de distinta banda de energía, y dado que estamos haciendo transiciones de un estado l a otro l' es preciso diferenciarlos.

Es razonable pensar que cuando $l = l'$ tenemos transiciones dentro de la misma banda, es decir transiciones interbanda. De todo esto hay que entender que la constante dieléctrica tendrá las siguientes contribuciones

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad \dots \text{ (I.4.46)}$$

$$\hat{\epsilon}_1 = \epsilon_1^{\text{INTRABANDA}} + \Delta\epsilon_1^{\text{INTERBANDA}} \quad \dots \text{ (I.4.47)}$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_2^{\text{INTRABANDA}} + \Delta\epsilon_2^{\text{INTERBANDA}} \quad \dots \text{ (I.4.48)}$$

Para sólidos reales, procediendo exactamente como en el caso del gas de electrones libres y sin considerar efectos de campo local tendremos

$$\epsilon_1^{\text{INTRABANDA}}(q, \omega) = 1 - \left(\frac{e^2}{\pi^2 \hbar \omega} \right) \sum_l \int d\mathbf{k} f(\epsilon_{k, l}) \frac{\partial^2 \epsilon_{k, l}}{\partial k_x^2} \quad \dots \text{ (I.4.49)}$$

$$\Delta\epsilon_1^{\text{INTERBANDA}}(q, \omega) = \frac{e^2}{m\hbar^2} \sum_{l, l'} \int d\mathbf{k} \frac{f(\epsilon_{k, l}) - f(\epsilon_{k, l'})}{\omega_{l, l'} - \omega^2} \quad \dots \text{ (I.4.50)}$$

$$\epsilon_2^{\text{INTRABANDA}}(q, \omega) = \left(\frac{e^2}{\pi^2 \hbar \omega} \right) \sum_l \int d\mathbf{k} f(\epsilon_{k, l}) \times [\delta(\epsilon_{k+q, l} - \epsilon_{k, l} - \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{k+q, l} - \epsilon_{k, l} + \hbar\omega)] \quad \dots \text{ (I.4.51)}$$

$$\Delta\epsilon_2^{\text{INTERBANDA}}(q, \omega) = \left(\frac{e^2}{\pi^2 m^2 \omega} \right) \sum_{l, l'} \int d\mathbf{k} [f(\epsilon_{k, l}) - f(\epsilon_{k, l'})] \delta(\epsilon_{k, l} - \epsilon_{k, l'} - \hbar\omega) \quad \dots \text{ (I.4.52)}$$

¹² Ver por ejemplo (39) pp 26

el símbolo $\sum_{l'}$ significa que los estados con $l = l'$ no se suman.
 En estas ecuaciones $f_{l'l}^M$ son las fuerzas de oscilador $f_{l'l}^M = (2/\hbar \omega_{ll'}) |\rho_{ll'}|^2$
 En la siguiente sección se dará una visión global del cálculo realizado y el porque fue necesario resolver un problema en el que aparecieron constantes dieléctricas.

Pero lo más fundamental, es que en éste análisis aparecieron (para el gas de electrones libres) los términos que son justamente las fuerzas de oscilador.

CAPITULO (I I)
(Metodología)

II.1 Generalidades.

El cálculo del presente trabajo está basado en el artículo de Ehrenreich (6), que en la aproximación de campo autoconsistente describe, en el límite de longitudes de onda grandes ($q \rightarrow 0$), expresiones para la constante dieléctrica de la forma

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm}^{\text{interbanda}}(\omega, q=0) - 1 = & - \left[\frac{e}{\pi \hbar \omega} \right]^2 \sum_L \int d^3k f_0(\epsilon_{kL}) \partial^2 \epsilon_{kL} / \partial k^2 + \\ & 2 \left(\frac{e}{m\hbar} \right)^2 \sum_{L \neq L'} \mathcal{P} \int \frac{d^3k f_0(\epsilon(k_0)) |M_{LL'}|^2}{\hbar \omega_{LL'} (\omega_{LL'} - \omega^2)} \dots (II.1.1) \\ \epsilon_{\pm}^{\text{interbanda}}(\omega, q=0) = & \left[\frac{e^2}{q^2 \pi} \sum_L \int d^3k f_0(\epsilon_{kL}) [\delta(\epsilon_{k+q, L} - \epsilon_{kL} - \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{k-q, L} \right. \\ & \left. - \epsilon_{kL} + \hbar\omega)] + \left[\frac{e^2}{\pi m^2 \omega^2} \right] \sum_{L \neq L'} \int d^3k [f_0(\epsilon_{kL}) - f_0(\epsilon_{kL'})] |M_{LL'}|^2 \right. \\ & \left. \delta(\epsilon_{kL} - \epsilon_{kL'} - \hbar\omega) \right] \dots (II.1.2) \end{aligned}$$

donde se entiende que \mathcal{P} denota el valor principal de la integral ya que esta se hace en el plano complejo pues existen polos en el denominador¹, $f_0(\epsilon_{kL})$ es la distribución de Fermi-Dirac² y $M_{LL'}$ son los elementos de matriz para transiciones interbanda, los que tienen una forma explícita dada por

$$M_{LL'} = | \langle u_{kL} | \nabla | u_{kL'} \rangle | \dots II.1.3)$$

donde u_{kL} representa la parte espacialmente periódica de la función de onda, ∇ es el operador gradiente en coordenadas polares³ k el momento y l el número cuántico que denota momento angular.

Es preciso notar que las transiciones interbanda se efectúan bajo conservación de momento, entonces si representamos un diagrama de zona reducida (17) es decir una gráfica de energía contra momento en la primera zona de Brillouin, lo que observaremos será la curva de la figura II.1.1 y la línea quebrada que va del estado inicial 1 al estado final 2 conserva el mismo valor de abscisa. Cosa que no ocurrirá cuando tengamos una transición interbanda esquematizada en la figura por el estado ini

1.- Este tipo de integrales pueden ser consultadas en el apéndice 2.
2.- La distribución de Fermi-Dirac se discute detalladamente en el Apéndice 3
3.- Este ejercicio es resuelto en el apéndice 4.

cial 3 y el final 4, es claro el momento inicial k_i es muy distinto al momento final k_f y por tanto se requiere una segunda excitación simultanea para compensar esta diferencia de momento y así no violar el principio de conservación del momento⁴.

(5,18)

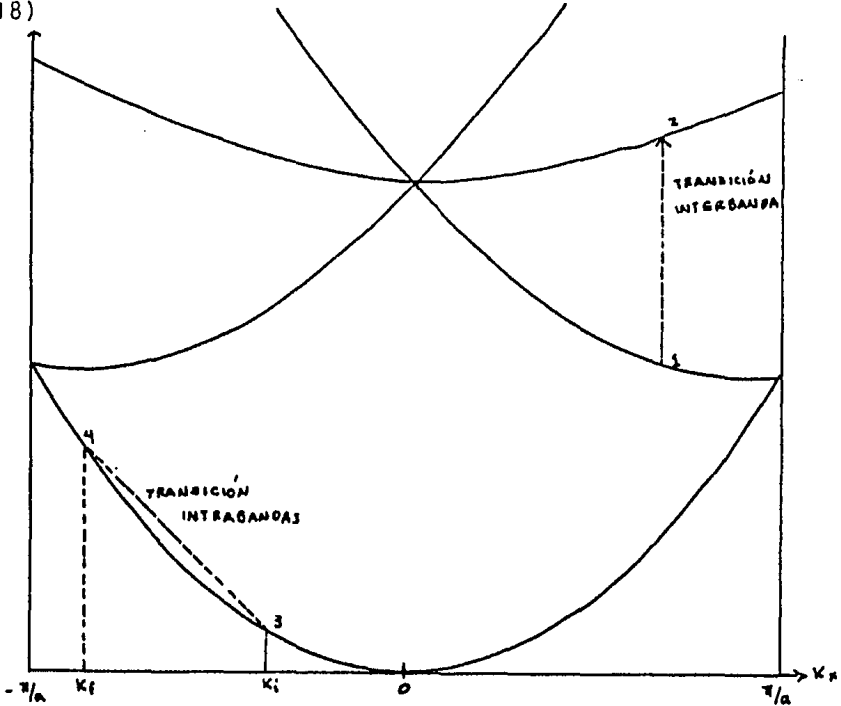


FIGURA (II.1.1). Gráfica de bandas de energía contra momento para la dirección $[100]$. Cada línea continua representa una banda de energías permitida.

Recordando que U_{k1} es la parte espacialmente periódica de la función de onda podremos calcular los elementos de matriz de transiciones interbanda que en realidad coinciden con probabilidades de transición y esto necesariamente implica que tenemos que conocer la parte radial de las funciones de onda. Esta se obtiene del programa Crys/Deri que se mencionará en las dos secciones siguientes.

4.- La segunda excitación que se produce es un fonón, ver el apéndice A6.

II.2 El Programa Crys/Deri.

El programa fundamentalmente está constituido de dos partes, a saber:

Crys donde se contruye un potencial de Muffin-tin (mismo que se ilustra en la figura (II.2a.1) el cual fue sugerido por Mattheis (45). Y se discutirá brevemente líneas abajo.

La segunda parte es Deri en la cual se resuelve numéricamente la ecuación de Schrödinger, y se calculan las derivadas logarítmicas para con ello, calcular corrimientos de fase que permitan hacer el cálculo de densidades de estado, con la subrutina Asil o bien con el programa MSRatios (ambos funcionando actualmente, en el Departamento de Química Teórica).

II.2a. Crys.

El potencial de Muffin-tin modela el potencial real suponiendo que alrededor de los sitios atómicos (núcleos) este es esféricamente simétrico y fuera de ellos se mantiene constante, con la única restricción de que las esferas alrededor de los núcleos no traslapen, es decir que a lo más sean tangentes. Aunque esta aproximación sea pedestre puede utilizarse como punto de partida para hacer cálculos posteriores que converjan al valor real del potencial. Algunas veces los cálculos de simetría no esférica dentro de las esferas tangentes de Muffin-tin pueden ser incluidas mediante la teoría de perturbaciones.

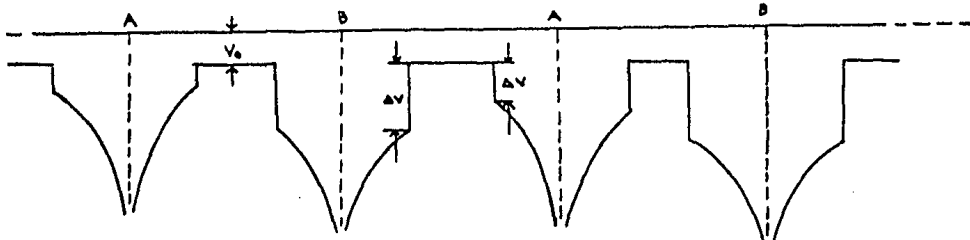


FIGURA (II.2a.1) Potencial bidimensional de Muffin-tin correspondiente a un cristal de la forma ABABAB...

Se considera que en la región central dentro de las esferas, el potencial es fundamentalmente atómico, en tanto que en la zona intersticial (exterior) pueden presentarse efectos de traslape con átomos vecinos siendo esto de mayor importancia con los vecinos más cercanos. En virtud de esto, se utilizan los potenciales atómicos del cálculo de campo autoconsistente de

Hartree-Fock Slater. Para los elementos más pesados se acostumbra utilizar cálculos relativistas provenientes de la solución de la ecuación de Dirac; estos han sido hechos por Liberman et al (46). Cuando se incluyen efectos relativistas en un cálculo autoconsistente hay reajuste en la densidad de cargas cerca del origen lo cual afecta apreciablemente el orden de los niveles más externos⁵.

Los efectos de potenciales vecinos se incluyen desarrollando estos mismos en series de armónicos esféricos alrededor del origen del átomo central, este método se conoce como una expansión alfa de Löwdin (47)⁶.

El potencial de Muffin-tin es únicamente un caso particular muy simple del método de Löwdin, los potenciales atómicamente simétricos son desarrollados en armónicos esféricos y solamente las contribuciones esféricamente simétricas de los primeros vecinos serán retenidas en el Muffin-tin.

En el método de Mattheis, las contribuciones de intercambio y coulombica se consideran separadamente. Esta última tiene la forma

$$V_c = [Z^2/r - u_0(r)] + \sum_i V_0(a_i|r) \quad \dots (II.2a.1)$$

donde Z es la carga nuclear, $u_0(r)$ es la contribución electrónica. Se obtiene al resolver la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 u_0(r) = -8\pi \rho_0(r) \quad \dots (II.2a.2)$$

en la que $\rho_0(r)$ es la densidad electrónica por átomo y proviene de un cálculo de campo autoconsistente

$$\rho_0(r) = \sum_{\substack{\text{Ej.} \\ \text{ocupados}}} |\psi_m|^2 \quad \dots (II.2a.3)$$

El segundo término de la ecuación II.2a.1 corresponde a la contribución de primeros vecinos⁷.

La contribución de intercambio, se trata utilizando la aproximación de intercambio de electrones libres de Slater en una variante conocida como aproximación $\chi\alpha\beta$ (48,65). Su forma viene dada por

$$V_x(r) = \left[1 + \frac{A}{\alpha} G(\rho)\right] \left[-6\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho\right)^{1/3}\right] \quad \dots (II.2a.4)$$

donde $\rho(r)$ es la densidad electrónica del cristal que se obtiene de la superposición de las densidades atómicas

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \sum_{\substack{\text{vecinos} \\ i}} \rho_0(a_i|r) \quad \dots (II.2a.5)$$

5.- A esto se le llama una contracción de Carozo.

6.- Esta aproximación de Löwdin es muy general, en el trabajo de tesis de Renato Lemus (50) puede verse su aplicación a moléculas.

la suma del potencial de intercambio y el potencial coulombi-
co da

$$V_T(\underline{r}) = V_c(\underline{r}) + V_x(\underline{r}) \quad \dots (II.2a.6)$$

Usando el método de APW^b se encuentra en general que dentro
de las esferas el potencial se ve como

$$V(\underline{r}) = V_T(\underline{r}) - V_{AVG} \quad \dots (II.2a.7)$$

donde V_{AVG} es el valor promedio $V_T(r)$ en la región de potencial
constante dentro de las esferas.

En metales monoatómicos es fácil encontrar la forma de V_{AVG} .
Sin embargo en semimetales, semiconductores, cristales iónicos
y aleaciones metálicas esto no es sencillo.

Para metales monoatómicos se tiene que

$$V_{AVG} = \frac{3}{4\pi} \int_S^{r_0} V_T(\underline{r}) r^2 d\underline{r} / (r_0^3 - S^3) \quad \dots (II.2a.8)$$

S es el radio de la esfera de APW y r_0 se define por

$$(4/3\pi)r_0^3 = \text{VOLUMEN / ATOMO} = \Omega_0 / \text{ATOMOS POR CELDA UNITARIA} \quad \dots (II.2a.9)$$

7.- Los detalles sobre este segundo término pueden consultarse
en el libro de Loucks.

8.- El Método APW se da de una manera rigurosa y con notación
de Dirac en el texto de Harrison (62).

II.2b. La Subrutina LOGDER.

La segunda parte del programa es la subrutina LOGDER en la cual se calculan las derivadas logarítmicas evaluadas en una esfera de radio S, su forma matemática es

$$L_i(S, \epsilon) = R'_i(S) / R_i(S) \quad \dots \text{(II.2b.1)}$$

Esta ecuación implica conocer la solución de la parte radial de la ecuación de Schrödinger, razón por la que la subrutina LOGDER resuelve numéricamente esta ecuación, esto es

$$-1/2 \frac{d}{ds} \left[s^2 \frac{dR}{ds} \right] + \left[\frac{1}{s^2} (l+1) + V_v(s) \right] R = \epsilon R \quad \dots \text{(II.2b.2)}$$

En virtud de que esta ecuación contiene términos con primera derivada⁹, nos conviene escribirla de una forma tal que nos permita una solución fácil, para ello haremos dos cambios de variable

$$x = \ln r \quad \dots \text{(II.2b.3)}$$

y

$$Y = \sqrt{r} R \quad \dots \text{(II.2b.4)}$$

Físicamente la ecuación II.2b.3 genera una malla logarítmica que obviamente no es linealmente espaciada.

Introduciendo éstas dos últimas ecuaciones en la ecuación radial (II.2b.1), obtenemos un tipo de ecuación muy conocido en toda la física, una lineal homogénea de segundo orden sin término de primera derivada. La solución completa de este tipo de ecuaciones, son las combinaciones lineales de los exponenciales de la solución de la ecuación característica (49). Nuestra ecuación diferencial será

$$Y'' - \gamma Y = 0 \quad \dots \text{(II.2b.5)}$$

donde

$$\gamma = e^{2x} (\nu - \epsilon) + (l + 1/2)^2 \quad \dots \text{(II.2b.6)}$$

Cerca del origen ($x \rightarrow -\infty$) y el primer término se desprecia, la condición para ello es que $X \ll -9$. Con este tipo de consideraciones la solución II.2b.5 llega a ser

$$Y(x) = Y(x_1) e^{(l+1/2)(x-x_1)} \quad \dots \text{(II.2b.7)}$$

se ha implicado que Y es regular en el origen. Ahora ya podemos escribir las derivadas logarítmicas con base en la nueva representación, tendremos

$$L_i = e^{-x} \left\{ Y'(x) / [Y(x) - 1/2] \right\} \quad \dots \text{(II.2b.8)}$$

Y' significa, derivada con respecto a x, en el valor de x corres

9.- Es decir, términos de la forma dR/dp

pendiente a la esfera de radio S.

Para poder evaluar las derivadas logarítmicas es necesario conocer la solución de la ecuación II.2b.5, la que se resuelve por un método numérico denominado Método de Milne (51,52) para ello es necesario conocer al menos los primeros cuatro valores de la función $Y(x)$ lo cual nos obliga a proponer un valor arbitrario para $Y(X_1)$, en el programa Crys Deri el valor que se propone es $1. E-20$ y para un l fija se utiliza la ecuación II.2b.7 para encontrar los valores restantes Y_2, Y_3 e Y_4 con las que ya se pueden alimentar las ecuaciones de Milne

$$Y_{n+1} = Y_n + Y_{n-2} - Y_{n-3} + \frac{\Delta^2}{4} (5Y_n'' + 2Y_{n-1}'' + 5Y_{n-2}'') \quad \dots \text{ (II.2b.9)}$$

$$Y_{n-1} = 2Y_n - Y_{n-1} + \frac{\Delta^2}{12} (Y_{n+1}'' + 10Y_n'' + Y_{n-1}'') \quad \dots \text{ (II.2b.10)}$$

cuando las ecuaciones II.2b.9 y II.2b.10 son iguales, se supone que ya hemos resuelto la ecuación diferencial y las soluciones se retroalimentan a las ecuaciones de Milne para ir resolviendo punto por punto todos los valores de Y .

A continuación se presenta una parte de la subrutina LOGDER del programa Crys Deri, que es justo la que corresponde a Deri en éste trabajo, se da también un diagrama de flujos para demostrar la autoconsistencia del método de Milne.


```

NL=MAXL+1
DO 5 J=1,NE
  E=E+ES
  DO 5 J=1,NE
    E=E+ES
    EN(J)=E
    YJ1=1, E=2
    YJ=EXP(.5*(NL+.5))*YJ1
    SG1=2+EXP(-17.0)*(AGX(1)-E)
    SG=3+EXP(-17.5)*(AGX(2)-E)
    X=-3
    Y(1)=YJ1
    Y(2)=YJ

```

```

DO 6 K=1,JWS
  X=X+.5
  E=EXP(2.+(X+.5))
  SGP1=2+EF+(AGX(K+2)-E)
  A=1.-DAC*SGP1
  B=-3.-DB*SG
  C=1.-DAC*SG1
  YJP1=-(B*YJ+C*YJ1)/A
  Y(K+2)=YJP1
  YJ1=YJ
  YJ=YJP1
  SGM1=SG
  SG=SGP1
  XJ=X-.5
  XJ=-3.5+.5*(JRI-1.)

```

```

R=RADIAL PART OF THE WAVE FUNCTION
RP=DERIVATIVE OF R
YJRI=FU(Y(JRI),Y(JJRI+1),R(JRI),R(JRI+1),JRI)
R(J,J)=EXP(-1.5*XJ)=YJRI
YPI=(Y(JJRI-1)-2.*Y(JJRI)+Y(JJRI+1)-Y(JJRI+2))/1.5
YP=(Y(JJRI-1)-3.*Y(JJRI)+3.*Y(JJRI+2)-Y(JJRI+3))/1.6
YF=FU(YPI,YPI,R(JI),R(JI+1),JRI)
RP(I,J)=EXP(-1.5*XJ)*(YP-1.5*YJRI)
XKL=2.*NL+1.
KMAX=JWS+5
DO 10 K=1,KMAX
  XK=-3.5+.5*(K-1)
  Y(K)=(Y(K)+2.)*EXP(-XK)

```

```

Y(K) CONTAINS SQUARE OF WAVE FUNCTION
IF(NANAL.EQ.0)GO TO 77
CALL TRAPEZ(45,Y,XNORM,RPW)
DO 11 K=1,KMAX
  Y(K)=(Y(K)+3.)*EXCH(K)
  CALL TRAPEZ(45,Y,EXINT,SPW)
  EXCHIN(I,J)=(1./XNORM)*(EXINT/KNORM)
  CEP(I,J)=XKL*XNORM/R(I,J)+2.
  AN=LOGARITHMIC DERIVATIVES

```

```

CONTINUE
AN(I,J)=RP(I,J)/R(I,J)
NREG=4
READ(5,45)NDEG
IF(NDEG)2,1,2,1,46
46 NDI=NDEG+1
WRITE(6,66)NDEG
66 FOR4AT(15)
DO 75 I=1,NL
DO 47 J=1,NE
  W(J)=1.
  RY(J)=R(I,J)
  RYP(J)=RP(I,J)
  CALL CPLSPA(NDEG,NE,EX,RYP,W,18,C.0)

```

```

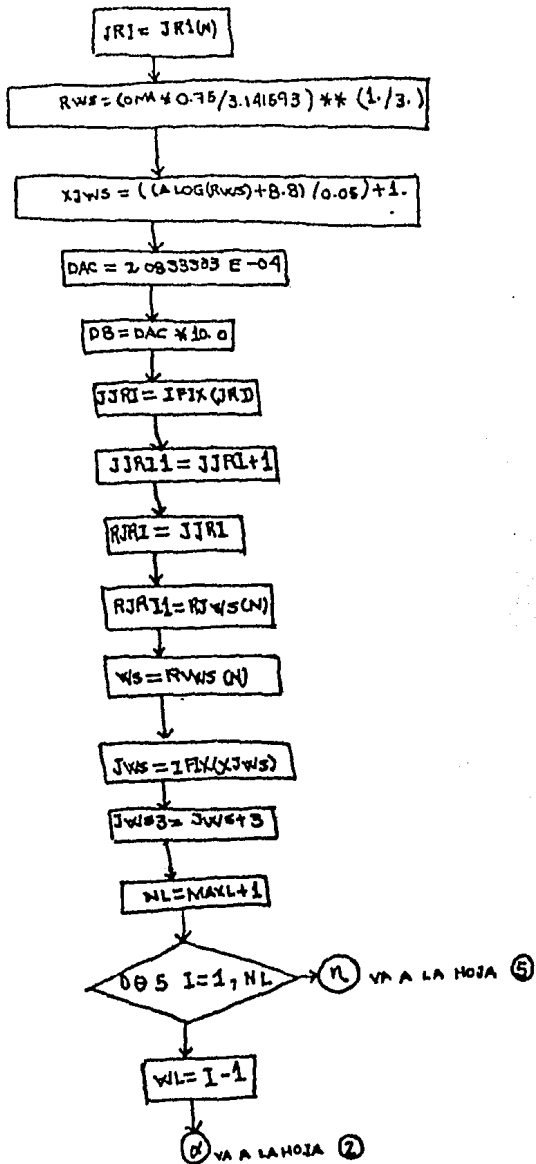
POLYNOMIAL FIT OF R
CALL CPLSPA(NDEG,NE,EX,RYP,W,18,U.0)

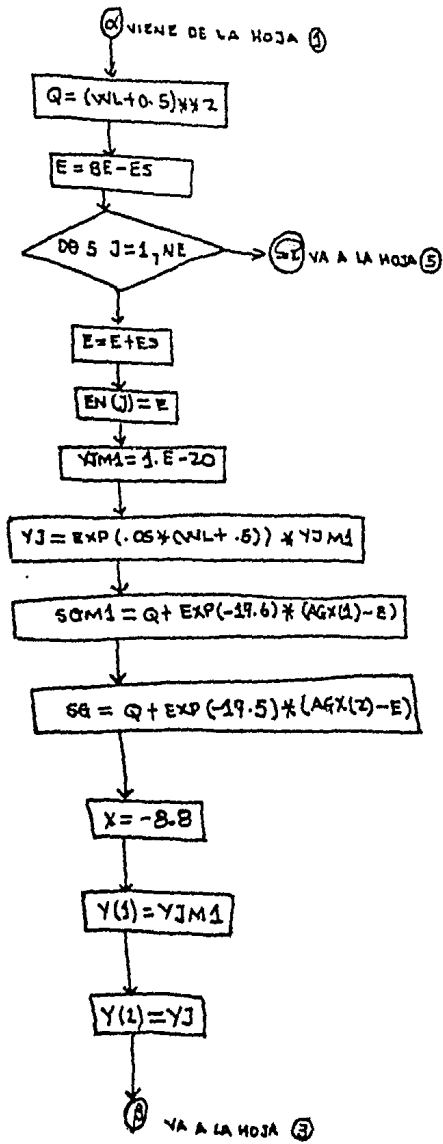
```

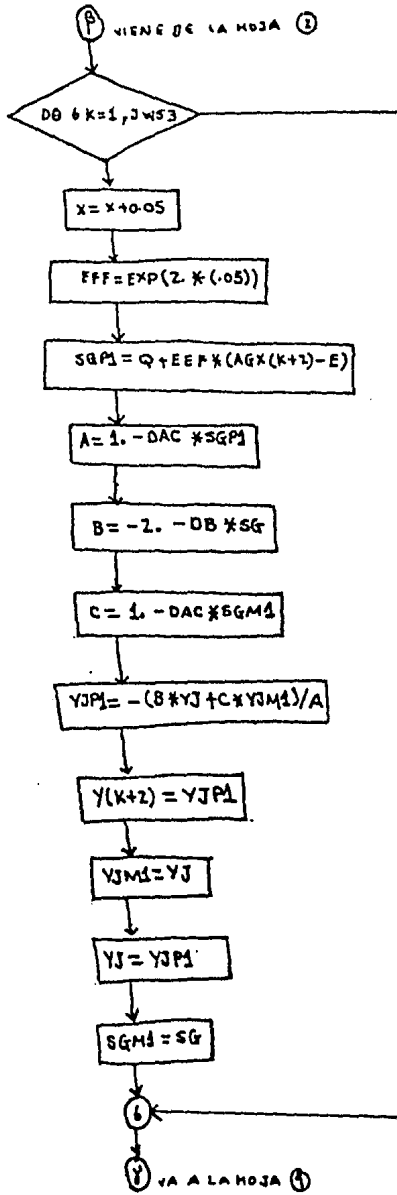
```

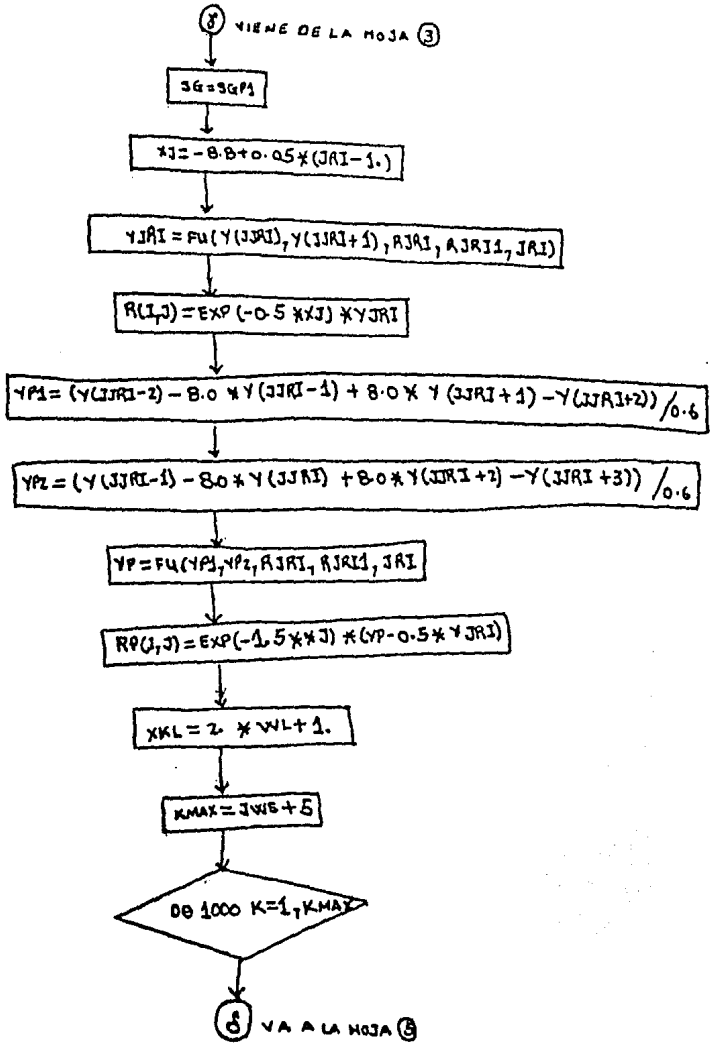
POLYNOMIAL FIT OF RP
DO 50 K1=1,NDI
  QC(K1)=QA(K1)
  QD(K1)=QB(K1)
DO 53 JA=1,NE
  AN=QC(1)
  ANP=QD(1)
DO 55 K=2,NDI

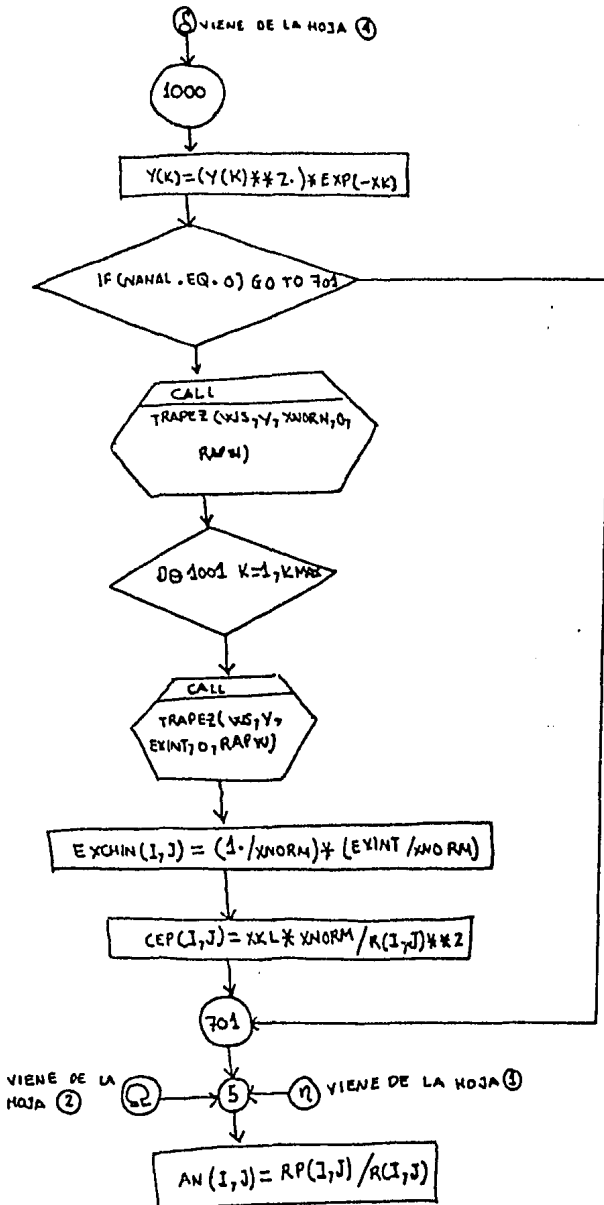
```











II.3 El programa Crys-Deri Transiciones

A continuación se presenta la parte programada del trabajo. Podemos dar un breve resumen a manera de sumario del tipo de adiciones que se hicieron al programa Crys Deri. Para poder calcular los elementos de matriz de transiciones interbanda en hierro ferromagnético mediante la aproximación del campo autoconsistente al problema de muchos cuerpos propuesto por Ehrenreich (6).

Ya se ha descrito en la sección anterior de forma por demás explícita, el modo en que funcionan la subrutina Crys y la subrutina Logder.

Particularmente en nuestro caso, las correcciones se llevaron a cabo sobre la subrutina Logder, pues de la teoría¹⁰ tenemos que los elementos de matriz interbanda están dados por

$$M_{lv} = |\langle u_{k,l} | \nabla | u_{k',v} \rangle| \quad \dots \text{ (II.3.1)}$$

como se ha mencionado ya en la sección II.1, u_{kl} es la parte espacialmente periódica del potencial, k es el momento del cristal y l es el momento angular, que en este caso utiliza l y l' para denotar que se están llevando a cabo transiciones interbanda.

Así pues se dan cronológicamente los pasos empleados:

1.- Se hace el cambio de variable $r = \exp(x)$, se le extrae raíz cuadrada y se toma el inverso, en el programa esto aparece en las columnas

876010-876020

2.- Se encuentra el valor de R despejando de la ecuación II.2b.4 esto es la columna

883010

3.- En virtud de que estamos trabajando dentro de un anidamiento de tres anillos DO con los correspondientes índices K, J, I . En el que K es un índice que corre para puntos de la malla logarítmica J corre para la energía e I corre para número cuántico l . Guardamos el vector $R(r)$ en una matriz $R(r, E, l)$ para valores de J e I constantes. Esto es la columna 886010.

Si observamos la ecuación II.3.1, fácilmente notaremos que

$\nabla |u_{kl}\rangle$ significa aplicar el operador gradiente al vector de estado $|u_{kl}\rangle$, que es justamente la parte espacialmente-periódica de la función de Bloch misma que solo depende de la

10.- Ver por ejemplo las referencias (3,5,6)

variable r , luego el operador gradiente¹¹

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} \quad \dots \text{ (II.3.2)}$$

será simplificado a

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \hat{r} \quad \dots \text{ (II.3.3)}$$

ya que la dependencia angular de u_{kl} , es inexistente.

Luego entonces calcular $|u_{kl}\rangle$, se reduce a derivar respecto a r , una función de una variable.

4.- Ya situados, lo que a continuación sigue es derivar la función radial descrita en la sección tres. Para ello Crys Deri cuenta con una subrutina de derivación numérica denominada DGT3¹² que se empleó para encontrar la derivada de la función radial con J e I constantes. Es conveniente, señalar que para poder emplear esta subrutina hubo necesidad de guardar la matriz $R(r, E, l)$ en un vector $R(r)$ y finalmente la derivada resultante se introdujo nuevamente en un arreglo matricial. La finalidad de este aparente gasto de memoria, será autoexplicada puntos abajo. Todo lo anterior corresponde a las columnas

887010-887100

al terminar este anidamiento, tenemos para cada J e I , todas las funciones radiales y sus derivadas esto es, que separadamente se cuenta con

$$|u_{kl}\rangle \quad \text{y} \quad |u_{kl}'\rangle$$

lo que seguirá a continuación es realizar los productos

$\langle u_{kl}' | \nabla | u_{kl}' \rangle$. Esto es llevado a cabo en un nuevo anidamiento de tres anillo Do dentro de los cuales:

5.- Se realizan los productos mencionados (es decir $\langle u_{kl}' | \nabla | u_{kl}' \rangle$) pero como las funciones no están normalizadas se utiliza una forma de normalización sugerida por el Dr. Jaime Keller¹³ que nos produce una variable llamada DENOM (J, I) que ha sido integrada para todos los puntos de la malla radial. Es preciso señalar aquí que el método de integración utilizado fue la regla trapezoidal, denominada en Crys Deri como TRAPEZ. Otro punto por señalar es que estamos trabajando con arreglos matriciales, entonces sigue siendo necesario introducir las matrices (a J e I constantes) en vectores que solo dependen de K para poder inte

11.- Ver apéndice A1.

12.- Los detalles de este método numérico pueden consultarse en (63).

13.- Por razones meramente organizativas, este punto será tratado en la sección II.4b.

grar con nuestra subrutina TRAPEZ. Columnas de 887130-887240.
6.- Por último se construye un nuevo arreglo denominado NUMER (J,I) y otro de nombre ELMAT(J,I), que coincide precisamente con los valores de las probabilidades de transición es decir, los valores de M_{11} , normalizadas.

También se introduce la variable $EEN(J) = EN(J) * 13.6$, que nos escribirá la energía en Electrones Volt paralelas a los e lementos de matriz para cada I.

Todo esto se ejecuta en las columnas

887290-887430

Ahora se presenta un fragmento del programa Crys Deri Transi ciones junto con un diagrama de flujo para la parte programada y descrita en los anteriores 6 incisos.

CALL LOGDER(N)
NSPINS=NSPINS+1

```
IF (MM.EQ.1) GO TO 311  
IF (MM.EQ.2.AND.NSPINS.EQ.2.AND.LAT.GT.5) GO TO 311  
WRITE(6,312) (NSPINS, NSP2, NSP12, NSP1, NSP13, NSP14, NSP15, NSP16, NSP17, NSP18, NSP19, NSP20, NSP21, NSP22, NSP23, NSP24, NSP25, NSP26, NSP27, NSP28, NSP29, NSP30, NSP31, NSP32, NSP33, NSP34, NSP35, NSP36, NSP37, NSP38, NSP39, NSP40, NSP41, NSP42, NSP43, NSP44, NSP45, NSP46, NSP47, NSP48, NSP49, NSP50, NSP51, NSP52, NSP53, NSP54, NSP55, NSP56, NSP57, NSP58, NSP59, NSP60, NSP61, NSP62, NSP63, NSP64, NSP65, NSP66, NSP67, NSP68, NSP69, NSP70, NSP71, NSP72, NSP73, NSP74, NSP75, NSP76, NSP77, NSP78, NSP79, NSP80, NSP81, NSP82, NSP83, NSP84, NSP85, NSP86, NSP87, NSP88, NSP89, NSP90, NSP91, NSP92, NSP93, NSP94, NSP95, NSP96, NSP97, NSP98, NSP99, NSP100)  
GO TO 313  
311 WRITE(6,314) (MESP(1S), 1S=MSPINS, MSP12, 2), NDIR(MS)  
313 WRITE(6,317) (RE, RD, VE, VOUND  
WRITE(6,311) VENT, J, JRI, LAT, XALPHA, XBETA, RWS, ZI  
RHOUM=RWS(1)  
WRITE(6,315) BCKYT  
DO 72 KK=1, 250  
FAP(KK)=(-BCKYT(KK)-VINT)*RAPH(KK)  
72 BCKYT(KK)=-BCKYT(KK)*VOLFAC(KK,N)  
WRITE(6,316) NAME  
WRITE(6,9997)
```

WRITE(6,315) (FAP(J), J=1, 225)
WRITE(6,319)

C CREATE A TABLE OF POTENTIALS FOR COPE LEVELS IN HEX

```
DO 3144 K=1, NSIG  
REXK=RHEX(K)  
3143 IF (RHEX(K) .EQ. RWS(N)) 3149, 3149, 3143  
SIG(K, NS)=R.  
GO TO 3144  
3149 CONTINUE  
DO 3145 KK=2, 250  
IF (FAP(KK) .EQ. RHEX(K)) 3145, 3146, 3146  
3145 CONTINUE  
3146 FU1=FU(FAP(KK), FAP(KK-1), RAPH(KK), RAPH(KK-1), RHEX(K))  
FU2=FU(FAP(KK+1), FAP(KK), RAPH(KK+1), RAPH(KK), RHEX(K))  
SIG(K, NS)=FU(FU2, FU1, RAPH(KK+1), RAPH(KK-1), RHEX(K)) * (-1)  
3144 CONTINUE
```

```
C  
315 CALL LOGDER(N)  
MM=MM+1  
2599 CONTINUE  
IF (LAT.LE.7) GO TO 2315  
IF (M.EQ.1) GO TO 2315  
DO 221 J=1, JJCHI  
ACCR(J)=AA(J)  
DO 221 NS=1, NSPINS  
STVINT(NS)=VINTA(NS)  
221 ACCR(J, NS)=ABT(J, NS)  
Z=ZZZ(J)  
2315 CONTINUE  
IF (NSPINS.EQ.1.AND.MM.EQ.2) GO TO 216  
IF (NSPINS.EQ.2.AND.MM.EQ.5) GO TO 216  
315 STOP
```

C THESE FINAL CARDS MAKE ZERO THE NUMBER OF NEIGHBOUPS AND, IF
C THE COMMENT ON CARD N=-1 (BEFORE LABEL 5:3) IS RELEASED, THEN
C A CALCULUS IS MADE FOR THE ATOM ALONE. THIS CALCULUS OF POTEN
C TIAL MUST BE SIMILAR TO ONE MADE BY HARTREE-FOCK OR HEX.

END

```
SSRT OWN  
SUBROUTINE LOGDER(N)  
DIMENSION REBTA(9), ZZT(9), DVINT(2), CF(4), ZVAL(2), NUVA(2), NZVAL(2),  
1 2, ZZ(2), RHEF(2), Z(3), Q(3), W(9), RY(5), RYP(6L)  
REAL JR, JRI, NZVAL, NTEF, NUME2  
DIMENSION ELMT(6, 3), DENOM(6, 3), YNTEG(25, 6, 3), YN(25, 3)  
DIMENSION ERL(25, 3), ERF(2(25, 3), EEN(9, 3)  
DIMENSION NUMER(5, 2), YNTEG(25, 6, 3), EPRE(25, 6, 3), YYN(25, 3)  
DIMENSION ZZETA(25, 2), ZETA(25, 3), YN(25, 3), ERL(25, 3), ERIN(25, 3)  
DIMENSION ZETA(25, 2), ZETA(25, 3), YN(25, 3), ERL(25, 3), ERIN(25, 3)
```

```

C01401/SPENP/NRSP/MS,MS,ISSP(1,OVINT),E3ANG(2,2),RNGON,VEACH(25.),R
  1) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  2) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  3) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  4) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  5) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  6) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  7) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  8) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  9) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  10) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  11) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  12) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  13) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  14) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  15) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  16) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  17) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  18) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  19) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  20) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  21) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  22) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  23) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  24) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  25) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  26) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  27) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  28) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  29) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  30) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  31) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  32) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  33) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  34) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  35) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  36) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  37) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  38) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  39) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  40) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  41) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  42) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  43) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  44) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  45) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  46) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  47) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  48) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  49) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  50) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  51) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  52) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  53) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  54) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  55) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  56) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  57) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  58) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  59) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  60) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  61) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  62) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  63) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  64) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  65) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  66) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  67) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  68) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  69) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  70) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  71) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  72) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  73) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  74) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  75) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  76) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  77) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  78) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  79) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  80) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  81) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  82) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  83) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  84) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  85) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  86) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  87) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  88) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  89) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  90) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  91) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  92) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  93) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  94) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  95) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  96) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  97) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  98) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  99) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)
  100) EXCHIE(5),EXCHT(5),AL(5)

```

LOGARITHMIC DERIVATIVES SUBROUTINE, ALSO COMPUTES PHASE SHIFTS.
 FRIEDEL SUM AND FREE ELECTRON ANALYSIS
 SIMPLIFIED VERSION.

```

MAXL=MAXIMUM ANGULAR MOMENT
NE=NUMBER OF ENERGIES
BE=BOTTOM ENERGY
ES=STEP ENERGY
DVINT=ADDITIONAL V INTERSTITIAL
ZVAL=NUMBER OF VALENCE ELECTRONS
IF(MAXL.EQ.3) READ(5,273)RNEF

```

```

PI=3.141593
OMALD=OMA
VMUON=4.*PI*(RMUON**3.)/3.
IF(N.EQ.1.AND.IZZ(N).EQ.1)OMA=VMUON
IF(N.EQ.2.AND.IZZ(N).EQ.1)OMA=OMA*2.-VMUON/6.
AGX=CONDENSED MATTER POTENTIAL (MUFFIN-TIN)
DO 2 I=1,25
  2 AGX(I)=-1/AGX(I)+DVINT(N)
  WRITE(6,5)TEXT
  3 FORMAT(1H,2X,20A4)
  4 FORMAT(//2X,1ADDITIONAL VINT FOR DEBLOG=1, F1,4,/,21X,1LMAX=1,
    1I,/,21X,1NUMBER OF ENERGIES=1, F1,4,/,21X,1BOTTOM ENERGY=1, F1,4,/,
    2X,1STEP ENERGY=1, F1,4,/,21X,1NUMBER OF F ELECTRONS=1, F1,4)

```

NUMERICAL SOLUTION OF SCHRODINGER EQUATION. MILNE'S METHOD

```

1115 FORMAT(5E21.5)
JRI=JRI(N)
RNG=(OMA*.75/3.141593)**(1./3.)
XJ43=(ALOG(R4S)+B.B)/(.5)+1.
DAC=2.333333E-04
D3=DAC*1.1
JJRI=IFIX(JRI)
JJR1=JJRI+1
JJR2=JJRI
JJRI1=JJRI+1.
JWS=RVWS(N)
JWS=IFIX(JWS)
JWS3=JWS+3
NL=MAXL+1
DO 5 I=1,NL
  NL=I-1
  ?=(NL+.5)**2
  E=BE-ES
  DO 5 J=1,NE
    E=+ES
    EW(J)=E
    YJM1=1, E=-21
    YJ=EXP(-1.5*(NL+.5)*YJM1)
    SGM1=1+EXP(-17.5)*(AGX(1)-E)
    SGM=1+EXP(-17.5)*(AGX(2)-E)
    X=-3.3
    Y(1)=YJM1
    Y(2)=YJ

```

```

DO 6 K=1,JWS3
  X=X+C(.5)
  ERRE=EXP(X)
  ER(K+2)=ERRF**5
  ER14(K+2)=1/ER(Y??)
  EFF=EXP(2.*(X+.5))
  SGP1=1+EFF*(AGX(K+2)-E)
  A=1.-DAC*SGP1
  B=-.01*S9...

```

```
Y(1) = Y(1) + (Y(1) - Y(2)) * (AGX(2) - E)
X(1) = X(1) + (X(1) - X(2)) * (AGX(2) - E)
Y(2) = Y(1)
```

```
DO 6 K=1, JWS3
X=X+L*(1-5)
EERE=EXP(X)
ER(K+2)=ERRF**5
ER14(K+2)=1/ER(Y+2)
ELF=X**2*(X+5)
SGP1=1+ERF*(AGX(K+2)-E)
C=1-0.3*SGP1
C=1-0.3*SGP1
YJP1=(3+Y+YJ11)/A
Y(K+2)=Y(K+2)+YJP1
ER(K+2)=Y(K+2)*ER14(K+2)
YJ11=YJ
YJ=YJP1
SG41=SG
EERE(K+2, J, I)=EERE(K+2)
6 SG=SGP1
JJWS3=JWS3-2
DO 111 K=1, JJWS3
YY(K)=EERE(K+2, J, I)
EER(K)=EER(K+2)
1112 CONTINUE
CALL DGT3(EER, YY, ZETA, 250, IER)

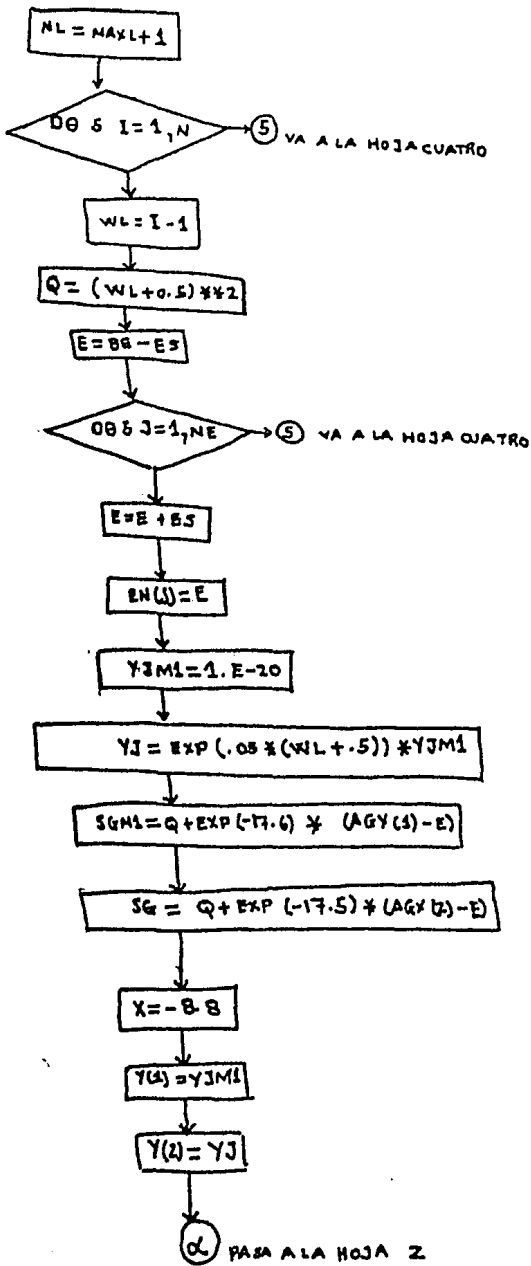
DO 1222 K=1, JWS3
ZZETA(K+2, J, I)=ZETA(K)
1222 CONTINUE
CONTINUE
IS=1
DO 1333 I=1, NL
DO 1336 J=1, NJ
DO 1334 K=1, JWS3
YYNTEG(K+2, J, I)=YYNTEG(K+2, J, I)+EERE(K+2, J, I)+ZZETA(K+2, J, I+IS)
YNTES(K+2, J, I)=YNTES(K+2, J, I)+EERE(K+2, J, I+IS)*ZZETA(K, J, I)
EERE(K, I)=EERE(K+1, J, I)+2
EERE(K, I)=EERE(K+2, J, I+IS)**2
1334 CONTINUE
CALL TRAPEZ(35, EERL1, EL1, C, RAPW)
CALL TRAPEZ(35, EERL2, EL2, C, RAPW)
EEL1=EL1**3
EEL2=EL2**3
DENOM(J, I)=EEL1+EEL2
1335 CONTINUE
IF(I.EQ.2.AND.:S.EQ.1)IG=-1
IF(I.EQ.2.AND.:S.EQ.1)GO TO 1335
1335 CONTINUE
CONTINUE
DO 475 I=1, NL
DO 475 J=1, NJ
DO 479 K=1, JWS3
YIN(K)=YIN(K+2, J, I)
479 YN(K)=YNTES(K+2, J, I)
CALL TRAPEZ(35, YN, ELMAT1, RAPW)
CALL TRAPEZ(35, YN, ELMAT2, RAPW)
XLMR(J, I)=(ABS(ELMAT1)**.5)*(ABS(ELMAT2)**.5)
475 CONTINUE
DO 522 I=1, NL
```

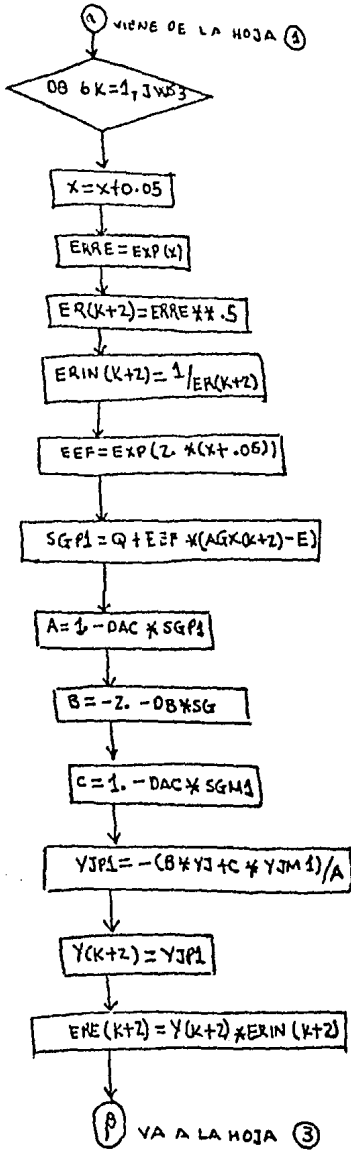


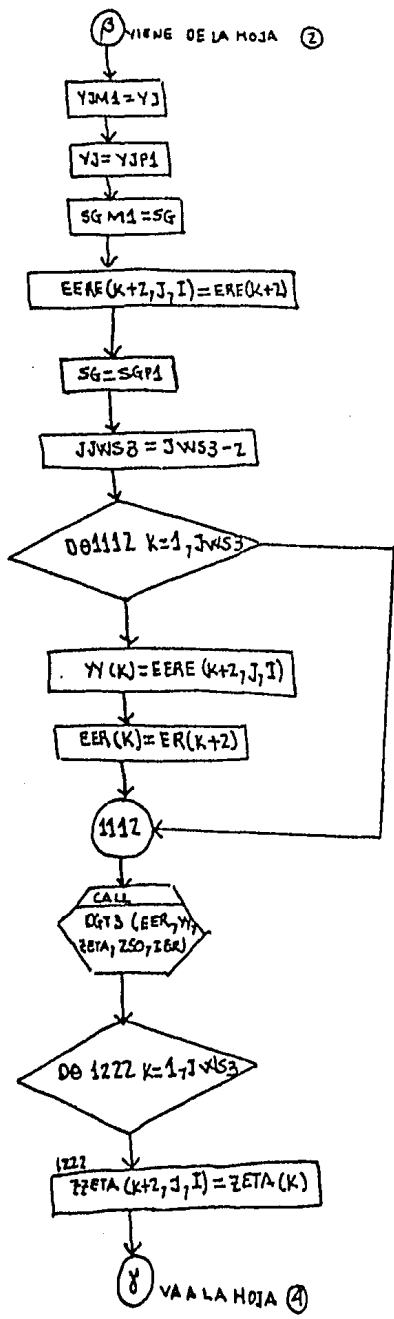
```

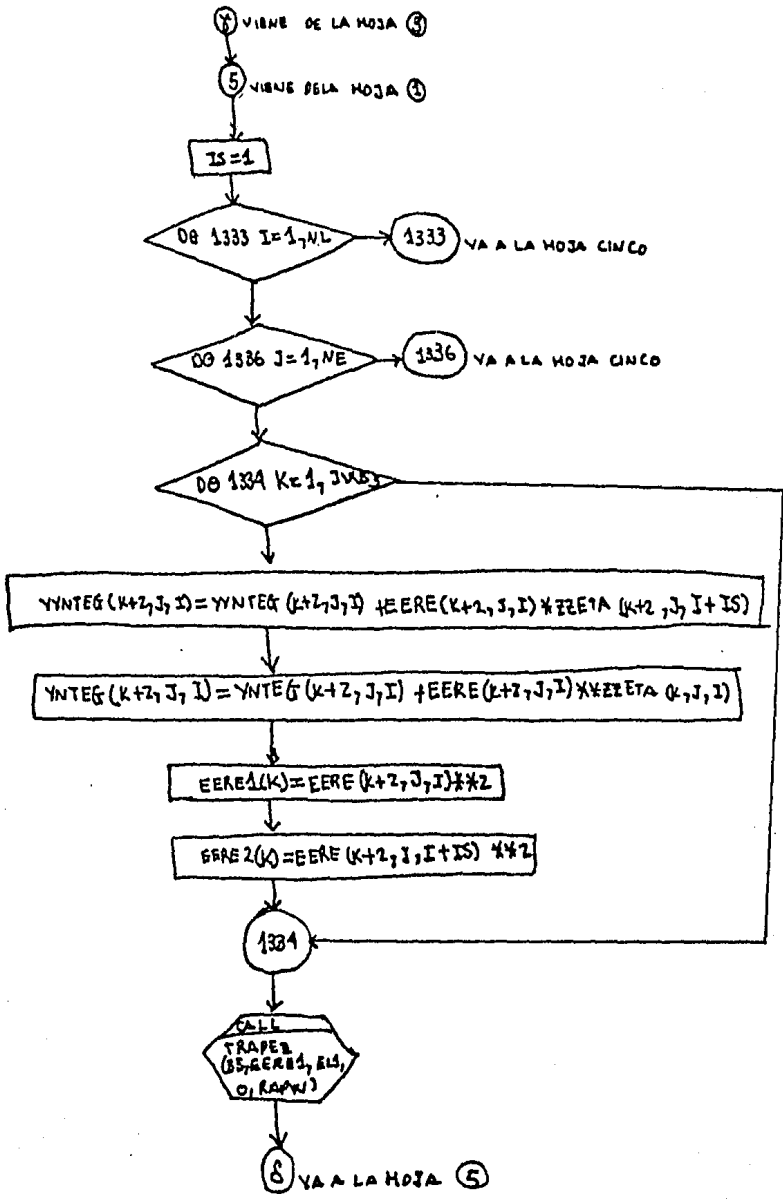
      EN(J)=EN(J)*1.5
      EN(J)=EN(J)/DENOM(J)
      WRITE(6,*)EN(J)
      FORMAT(1H1,20A4,2X,J='13,EN,ENERGIA',15.5,2A,
1)ENMAT=1,15.5)
175 CONTINUE
C
  XJ=X-1.5
  XJ=-3.5+0.5*(JRI-1.)
C
  RP=RADIAL PART OF THE WAVE FUNCTION
  RP=DERIVATIVE OF R
  YJR1=FU(Y(JJRI),Y(JJRI+1),RJR1,RJR1,JRI)
  R(1,J)=EXP(-0.5*XJ)*YJR1
  YP1=(Y(JJRI+2)-0.5*Y(JJRI+1)+3.1*Y(JJRI+1)-Y(JJRI+2))/3.5
  YP2=(Y(JJRI+1)-0.5*Y(JJRI)+3.1*Y(JJRI+2)-Y(JJRI+3))/3.5
  YP=U(YP1,YP2,RJR1,JRI)
  RP(I,J)=EXP(-1.5*XJ)*(YP-1.5*YJR1)
  XKL=0.5*NL+1.
  KMAX=JWS+5
  DO 100 K=1,KMAX
  XK=0.5*(K-1)
  Y(K)=(Y(K)+2.)*EXP(-XK)
C
  Y(K) CONTAINS SQUARE OF WAVE FUNCTION
  IF(NANAL.EQ.1)GO TO 7:1
  CALL TRAPEZ(45,Y,X,ORM,1,RAPW)
  DO 1001 K=1,KMAX
  Y(K)=(Y(K)+2.)*VEXCH(K)
  CALL TRAPEZ(45,Y,EXINT,1,RAPW)
  EXCH=4(I,J)=(1./XNORM)*(EXINT/XNORM)
  CEP(I,J)=XKL*YORM/R(I,J)*2.
C
  AN=LOGARITHMIC DERIVATIVES
7:1 CONTINUE
  AN(I,J)=RP(I,J)/R(I,J)
2(K)
  NDEG=4
C
  READ(5,43)NDEG
  IF(NDEG)1,2,1,43
  45 NDI=NDEG+1
  WRITE(6,50)NDEG
  66 FORMAT(15)
  DO 75 I=1,NL
  DO 47 J=1,NE
  W(J)=1.
  RY(J)=R(I,J)
  RYP(J)=RP(I,J)
  CALL OPLSPA(NDEG,NE,EX,RYP,W,QB,0.0)
C
  POLYNOMIAL FIT OF R
  CALL OPLSPA(NDEG,NE,EX,RYP,W,QB,0.0)
C
  POLYNOMIAL FIT OF RP
  DO 51 K1=1,NDI
  GC(K1)=QA(K1)
  51 ZD(K1)=ZB(K1)
  DO 53 JA=1,NE
  ANR=ZC(J)
  ANP=ZD(J)
  DO 56 K=2,NDI
  XE=EX(JA)+QC(K-1)
  ANR=ANR+QC(K)*XE
  56 ANP=ANP+ZD(K)*XE
  ANS(JA)=ANP/ANR
C
  LOGARITHMIC DERIVATIVE FROM POLYNOMIAL FIT
  53 DIF(JA)=AN(I,JA)-ANS(JA)
  WRITE(6,6)TEXT
  61 FORMAT(1H1,20A4)
  ZA=1-1
C
  PRINTS AND PUNCHES POLYNOMIAL COEFFICIENTS
75 CONTINUE
2(1) CONTINUE

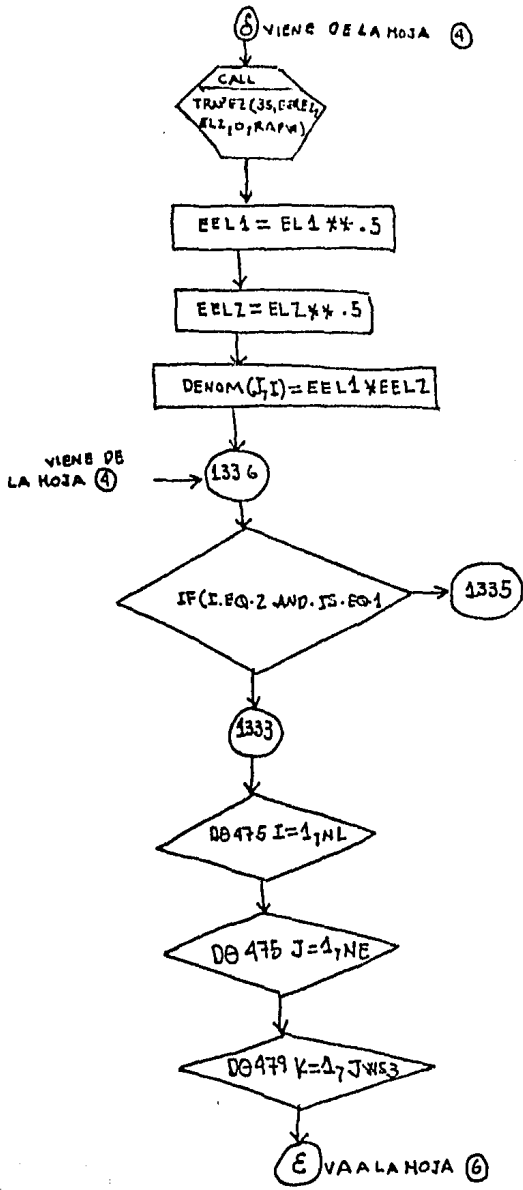
```

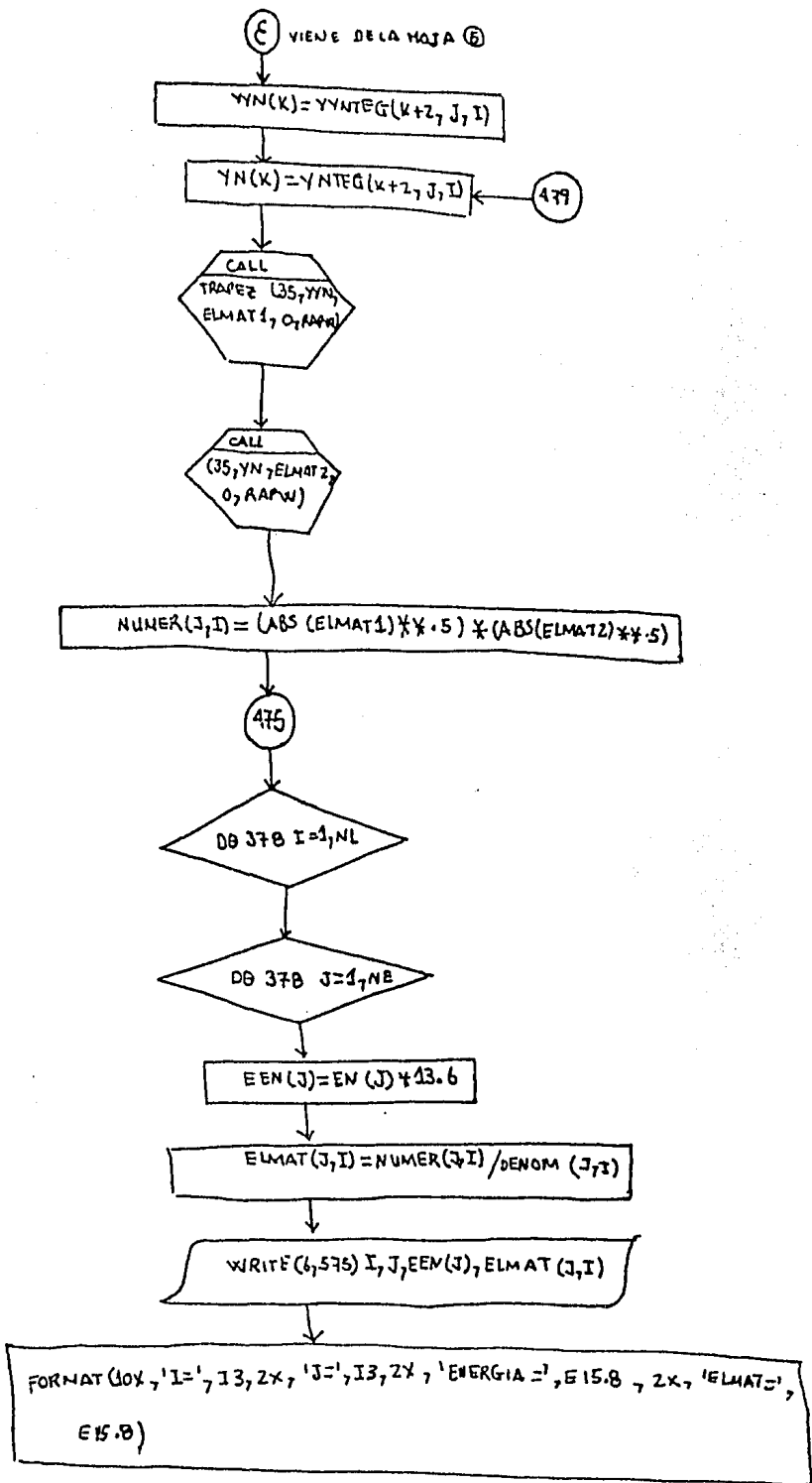












II.4a. Metodología para el cálculo de probabilidades de Transición.

Para el cálculo de las probabilidades de transición interbanda procedemos de la siguiente forma.

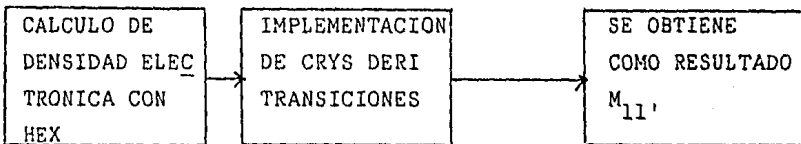
Primero se debe generar una tabla de densidades electrónicas para el elemento de estudio¹⁴, misma que se obtiene de un programa relativista de campo autoconsistente denominado HEX (64) posteriormente se implementa el programa Crys Deri Transiciones que resuelve la ecuación radial de Schrödinger y calcula los elementos de matriz para transiciones interbanda (M_{11}) en la aproximación de Ehrenreich y Cohen (6)¹⁵, los resultados de una corrida de este tipo son presentados en el capítulo III de este trabajo para hierro b.c.c. ferromagnético.

El instructivo de manejo del programa HEX se puede encontrar explícitamente tratado en el trabajo de Arango (29):

Por otro lado el manejo del programa Crys Deri, se da en el apéndice I del trabajo de Tesis de Ma. del Carmen de Teresa (42) o en el libro de Loucks (11).

Realmente no existen variantes de manejo entre el programa Crys Deri Transiciones, esto es, que las referencias dadas anteriormente, como instructivos de operación del programa Crys Deri son completamente aplicables al programa Crys Deri Transiciones.

Recapitulando, podemos esquematizar este apartado de la manera siguiente:



Es conveniente señalar que en el cálculo de las densidades electrónicas del hierro ferromagnético con el programa HEX de Liberman utilizando los valores propios de Hermann/Skilman (53) se utilizó una ocupación fraccional reportada en el artículo de Amador et al (44).

La ocupación reportada es:

$$3d^{1.362\uparrow + 2.178\downarrow} \quad 4s^{0.344\uparrow + 0.402\downarrow} \quad 4p^{0.396\uparrow + 0.305\downarrow}$$

14.- En realidad el programa Crys Deri Transiciones puede ser utilizado para diverso metales en este caso el material estudiado es hierro b.c.c ferromagnético.
 15.- Esta aproximación también es de campo autoconsistente.

esta configuración nos da un total de 8.007 electrones de valencia. Corregimos este problema haciendo un promedio del exceso de carga entre todos los orbitales y restando este de cada valor de la configuración, con este procedimiento se obtuvo la siguiente configuración

$$3d^{4.360831 + 7.176834} 4s^{0.362831 + 0.400834} 4p^{0.399831 + 0.30384}$$

Número de valencia de electrones igual a 8. Los resultados obtenidos con esta corrección producen una integral de densidad de carga de 25.999919.

En realidad el número de electrones de valencia es 7.99997 pero el error cometido con el redondeo es solo de 0.003%.

II.4b. Normalización de la función de Onda Radial

Ya se ha descrito en la sección II.2 la forma en la que funciona Crys/Deri. Y la manera en la que este resuelve la función de onda radial es partiendo de un valor fijo para la función de onda a saber $Y_{M1} = 1.E-20$ (que se puede ver en la columna 864000 del mismo programa) este valor es absolutamente arbitrario y nada se dice sobre la normalización de dicha función.

Proceder de esta manera es completamente válido pues el programa Crys/Deri como tal, calcula derivadas logarítmicas que son de la forma (11)

$$D_L(\sigma, E) = R_{L'}(\sigma) / R_L(\sigma) \quad \dots \text{(II.4b.1)}$$

donde $R_L(\sigma)$ y $R_{L'}(\sigma)$ son las soluciones de la ecuación de Schrödinger en la superficie del Muffin-tin y pueden escribirse como

$$R_L(r) = A_L [i_L(kr) - \epsilon g_{L, \eta_L}(kr)] \quad \dots \text{(II.4b.2)}$$

$$R_{L'}(r) = A_{L'} [j_{L'}(kr) - \epsilon g_{L', \eta_{L'}}(kr)] \quad \dots \text{(II.4b.3)}$$

donde $j_L(kr)$ y $n_L'(kr)$ son las funciones esféricas de Bessel¹⁶ y Neumann respectivamente. Sin embargo lo importante en nuestro caso es que las componentes del cociente de la ecuación (II.4a.1) no necesitan estar normalizadas pues el cociente cancela la constante de normalización.

Es por eso que el programa Crys/Deri no toca el problema de calcular una constante de normalización, sin embargo para el cálculo de las probabilidades de transición precisamos de funciones de onda normalizadas ya que las constantes de oscilador deben cumplir con la regla de las sumas esto es, que necesitamos valores de probabilidad relativos y para ello es preciso tener funciones de onda normalizadas, entonces escribimos las probabilidades de transición como:

$$M_{L'L} = \{ \langle u_{kL} | \sigma | u_{kL'} \rangle \langle u_{kL'} | \nabla | u_{kL} \rangle \} / \{ \langle u_{kL} | u_{kL} \rangle \langle u_{kL'} | u_{kL'} \rangle \} \dots \text{(II.4b.4)}$$

Esta parte se encuentra programada en Crys/Deri corregido, en las columnas

887130-887421

16.- Ver el apéndice A5.

C A P I T U L O I I I

(Resultados)

A continuación se presentan los resultados resumidos en tablas y gráficas. Así pues la gráfica III.1 presenta una curva de densidad electrónica contra distancia para hierro ferromagnético, esta corresponde al programa HEX, cuyas densidades electrónicas son necesarias para implementar posteriormente Crys/Deri o bien Crys/Deri Transiciones según sean los requerimientos de cálculo.

La tabla III.1 muestra los resultados del programa HEX para el caso presente. Pueden verse la ocupación fraccional por orbital y los valores propios correspondientes para cada n , l y j . Donde j es el momento angular total.

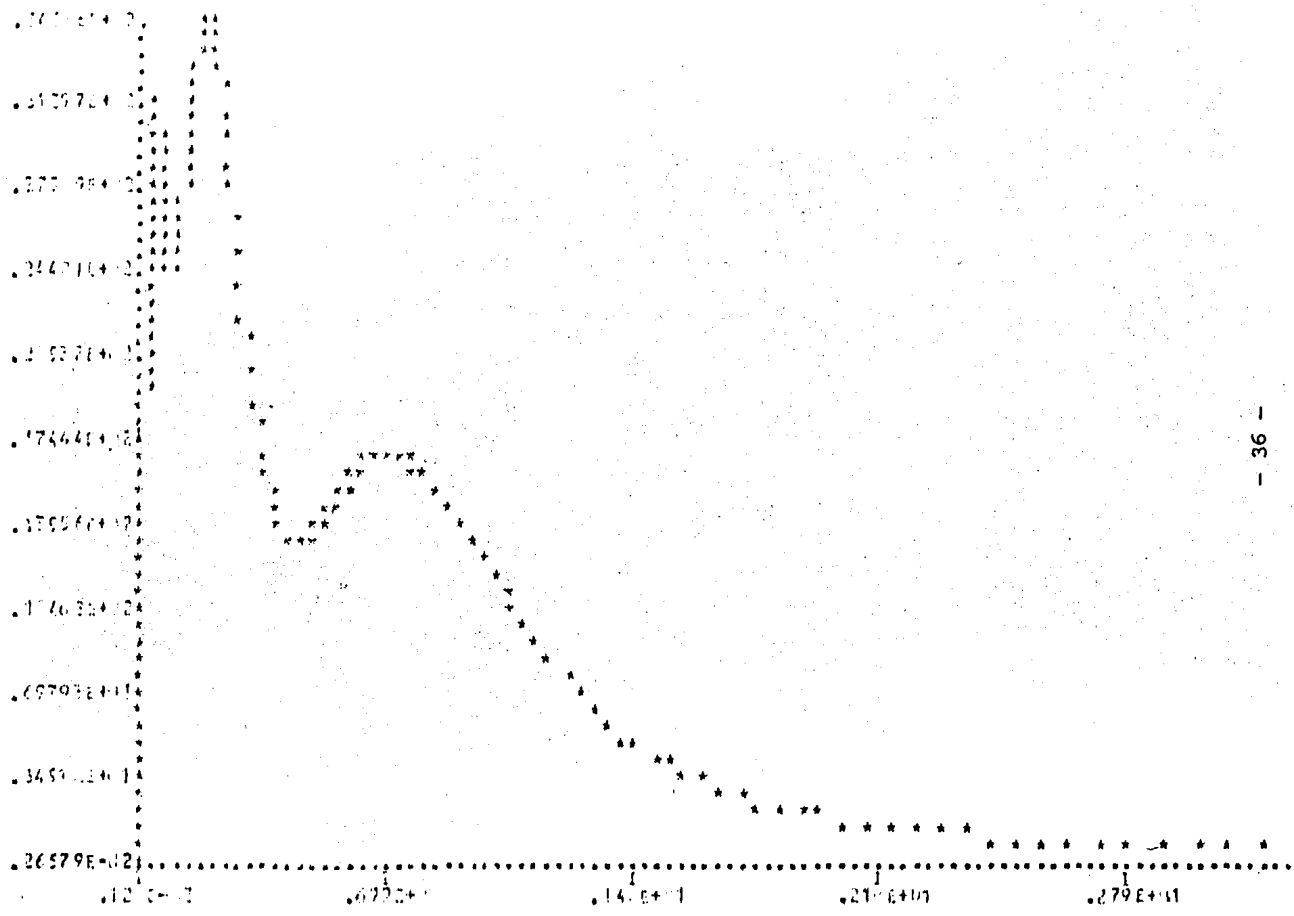
La tabla III.2 muestra los elementos de matriz para transiciones interbanda en hierro ferromagnético (b.c.c.), así como la energía (en electrones-volt) para cada uno de los índices J e I .

La tabla III.3 muestra los resultados de un cálculo de dispersión múltiple con el programa M/S/Ratios que muestra para cada l y cada energía (en Ridbergs) los valores de relaciones de dispersión múltiple y densidades de estado (son las cantidades entre paréntesis) para spin up y spin down.

Gráfica III.2, relaciones de dispersión múltiple contra energía para hierro ferromagnético (spin up).

Gráfica III.3, relaciones de dispersión múltiple contra energía para hierro ferromagnético (spin down).

Gráfica III.4, densidades de estado contra energía para hierro ferromagnético spin up y spin down.



Gráfica m.1

EXCHANGE COEFFICIENTS
ALPHA = 0.000000

FERRO PARAHYDROLYTIC

JULIO 1984

ORBITAL	M	L	J	ELECTRONS	EIGENVALUE	PV
1S1/2	0	0	1/2	2	1.74437E+02	1
2S1/2	0	0	1/2	2	1.14131E+01	1
3S1/2	0	0	1/2	2	2.89279E+00	1
4S1/2	0	0	1/2	2	4.32719E+00	1
5S1/2	0	0	1/2	2	4.45344E+00	1
6S1/2	0	0	1/2	2	4.31111E+00	1
7S1/2	0	0	1/2	2	4.12672E+00	1
8S1/2	0	0	1/2	2	3.91877E+00	1
9S1/2	0	0	1/2	2	3.68517E+00	1
10S1/2	0	0	1/2	2	3.42797E+00	1
11S1/2	0	0	1/2	2	3.14749E+00	1
12S1/2	0	0	1/2	2	2.84554E+00	1
13S1/2	0	0	1/2	2	2.52715E+00	1
14S1/2	0	0	1/2	2	2.19322E+00	1
15S1/2	0	0	1/2	2	1.84814E+00	1
16S1/2	0	0	1/2	2	1.49735E+00	1
17S1/2	0	0	1/2	2	1.14595E+00	1
18S1/2	0	0	1/2	2	8.00000E-01	1
19S1/2	0	0	1/2	2	5.67799E-01	1
20S1/2	0	0	1/2	2	4.37799E-01	1
21S1/2	0	0	1/2	2	3.22579E-01	1
22S1/2	0	0	1/2	2	2.24572E-01	1
23S1/2	0	0	1/2	2	1.52200E-01	1
24S1/2	0	0	1/2	2	1.00000E-01	1
25S1/2	0	0	1/2	2	6.66667E-02	1
26S1/2	0	0	1/2	2	4.54545E-02	1
27S1/2	0	0	1/2	2	3.12500E-02	1
28S1/2	0	0	1/2	2	2.17391E-02	1
29S1/2	0	0	1/2	2	1.51176E-02	1
30S1/2	0	0	1/2	2	1.05427E-02	1
31S1/2	0	0	1/2	2	7.29927E-03	1
32S1/2	0	0	1/2	2	5.11111E-03	1
33S1/2	0	0	1/2	2	3.57143E-03	1
34S1/2	0	0	1/2	2	2.53968E-03	1
35S1/2	0	0	1/2	2	1.78571E-03	1
36S1/2	0	0	1/2	2	1.26984E-03	1
37S1/2	0	0	1/2	2	9.09091E-04	1
38S1/2	0	0	1/2	2	6.45161E-04	1
39S1/2	0	0	1/2	2	4.59877E-04	1
40S1/2	0	0	1/2	2	3.30909E-04	1
41S1/2	0	0	1/2	2	2.37037E-04	1
42S1/2	0	0	1/2	2	1.70370E-04	1
43S1/2	0	0	1/2	2	1.23457E-04	1
44S1/2	0	0	1/2	2	8.82273E-05	1
45S1/2	0	0	1/2	2	6.31672E-05	1
46S1/2	0	0	1/2	2	4.54545E-05	1
47S1/2	0	0	1/2	2	3.26087E-05	1
48S1/2	0	0	1/2	2	2.34375E-05	1
49S1/2	0	0	1/2	2	1.69135E-05	1
50S1/2	0	0	1/2	2	1.21951E-05	1
51S1/2	0	0	1/2	2	8.76743E-06	1
52S1/2	0	0	1/2	2	6.28930E-06	1
53S1/2	0	0	1/2	2	4.52674E-06	1
54S1/2	0	0	1/2	2	3.27869E-06	1
55S1/2	0	0	1/2	2	2.36986E-06	1
56S1/2	0	0	1/2	2	1.71429E-06	1
57S1/2	0	0	1/2	2	1.24706E-06	1
58S1/2	0	0	1/2	2	9.00000E-07	1
59S1/2	0	0	1/2	2	6.45161E-07	1
60S1/2	0	0	1/2	2	4.59877E-07	1
61S1/2	0	0	1/2	2	3.30909E-07	1
62S1/2	0	0	1/2	2	2.37037E-07	1
63S1/2	0	0	1/2	2	1.70370E-07	1
64S1/2	0	0	1/2	2	1.23457E-07	1
65S1/2	0	0	1/2	2	8.82273E-08	1
66S1/2	0	0	1/2	2	6.31672E-08	1
67S1/2	0	0	1/2	2	4.54545E-08	1
68S1/2	0	0	1/2	2	3.26087E-08	1
69S1/2	0	0	1/2	2	2.34375E-08	1
70S1/2	0	0	1/2	2	1.69135E-08	1
71S1/2	0	0	1/2	2	1.21951E-08	1
72S1/2	0	0	1/2	2	8.76743E-09	1
73S1/2	0	0	1/2	2	6.28930E-09	1
74S1/2	0	0	1/2	2	4.52674E-09	1
75S1/2	0	0	1/2	2	3.27869E-09	1
76S1/2	0	0	1/2	2	2.36986E-09	1
77S1/2	0	0	1/2	2	1.71429E-09	1
78S1/2	0	0	1/2	2	1.24706E-09	1
79S1/2	0	0	1/2	2	9.00000E-10	1
80S1/2	0	0	1/2	2	6.45161E-10	1
81S1/2	0	0	1/2	2	4.59877E-10	1
82S1/2	0	0	1/2	2	3.30909E-10	1
83S1/2	0	0	1/2	2	2.37037E-10	1
84S1/2	0	0	1/2	2	1.70370E-10	1
85S1/2	0	0	1/2	2	1.23457E-10	1
86S1/2	0	0	1/2	2	8.82273E-11	1
87S1/2	0	0	1/2	2	6.31672E-11	1
88S1/2	0	0	1/2	2	4.54545E-11	1
89S1/2	0	0	1/2	2	3.26087E-11	1
90S1/2	0	0	1/2	2	2.34375E-11	1
91S1/2	0	0	1/2	2	1.69135E-11	1
92S1/2	0	0	1/2	2	1.21951E-11	1
93S1/2	0	0	1/2	2	8.76743E-12	1
94S1/2	0	0	1/2	2	6.28930E-12	1
95S1/2	0	0	1/2	2	4.52674E-12	1
96S1/2	0	0	1/2	2	3.27869E-12	1
97S1/2	0	0	1/2	2	2.36986E-12	1
98S1/2	0	0	1/2	2	1.71429E-12	1
99S1/2	0	0	1/2	2	1.24706E-12	1
100S1/2	0	0	1/2	2	9.00000E-13	1

INTEGRAL OF NUCLEAR CHARGE = 36.292916
 SUM OF THE ENERGY EIGENVALUES = -720.000000
 TOTAL ENERGY = -127.077110
 SCALAR ENERGY = -127.077110
 SPIN POTENTIAL ENERGY = -0.000000
 EXC POTENTIAL ENERGY = -0.000000
 HEX ORBITAL TOTAL ENERGY = -127.077110
 HEX ORBITAL EXCHANGE ENERGY = 51.0109

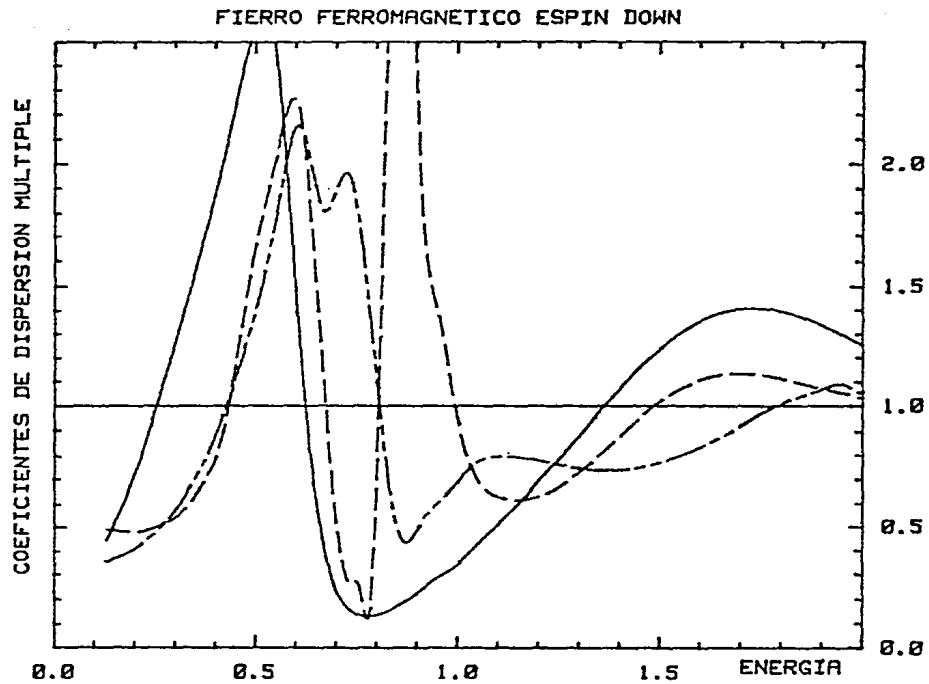
Table III.1

TABLA III.3
 FIERRO FERROMAGNETICO ESPIN HACIA ARRIBA.

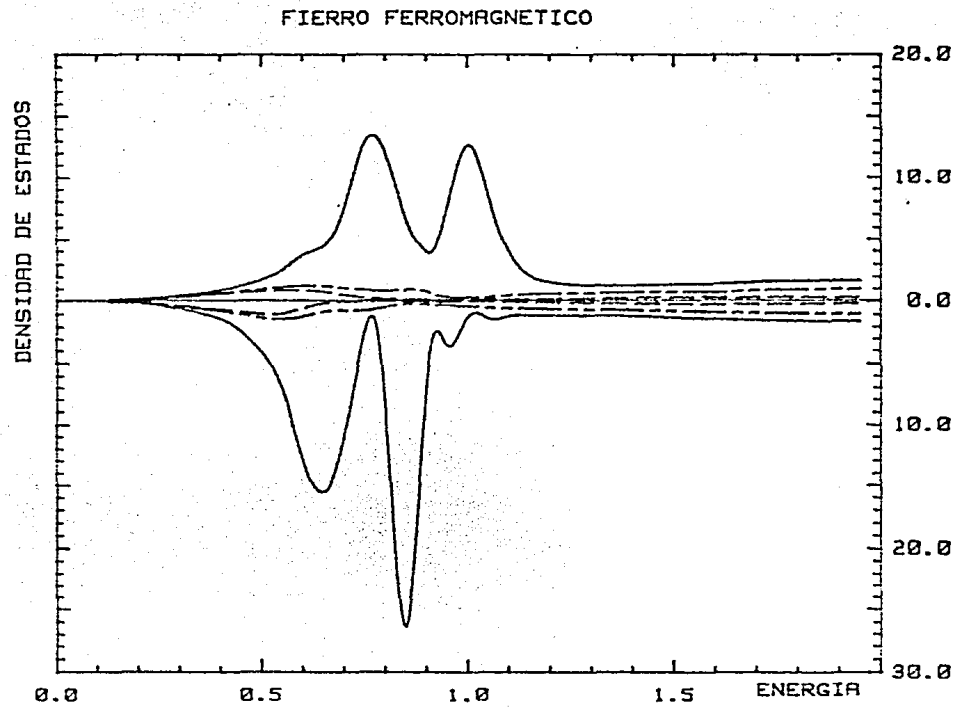
ENERGIA	L = 0	L = 1	L = 2
0.10	0.2676(0.0063)	0.2768(-0.0186)	0.4368(-0.0029)
0.15	0.3866(0.0571)	0.2928(0.0350)	0.4143(0.0639)
0.20	0.5534(0.1258)	0.3287(0.1091)	0.4072(0.1560)
0.25	0.7795(0.2184)	0.3843(0.2107)	0.4155(0.2829)
0.30	1.0487(0.3334)	0.4619(0.3400)	0.4410(0.4499)
0.35	1.3363(0.4602)	0.5658(0.4894)	0.4885(0.6589)
0.40	1.6162(0.5860)	0.7003(0.6490)	0.5691(0.9177)
0.45	1.8792(0.7038)	0.8688(0.8156)	0.6931(1.2619)
0.50	2.2126(0.8095)	1.0705(0.9891)	0.8897(1.7697)
0.55	2.2994(0.8847)	1.2983(1.1522)	1.1684(2.5660)
0.60	2.2742(0.8752)	1.5382(1.2498)	1.4496(3.7241)
0.70	1.2482(0.4721)	1.8823(1.0653)	1.6569(7.3770)
0.75	0.6914(0.2574)	1.8214(0.8926)	1.9504(12.8915)
0.80	0.3668(0.1303)	1.7685(0.8038)	1.0894(11.9319)
0.85	0.1974(0.0705)	2.0586(0.9171)	0.3388(6.6078)
0.89	0.1467(0.0513)	1.8827(0.8700)	0.2107(4.2547)
0.91	0.1376(0.0476)	1.2870(0.6209)	0.2283(3.8810)
0.95	0.1414(0.0479)	0.5359(0.2982)	0.7008(7.5160)
1.00	0.1743(0.05733)	0.3654(0.2372)	1.9770(12.65)
1.05	0.2275(0.0726)	0.4570(0.3081)	2.0342(8.3954)
1.10	0.2952(0.09114)	0.6206(0.4245)	1.2980(3.9264)
1.15	0.3744(0.1117)	0.7320(0.5200)	0.7780(2.0416)

1.20	0.4634(0.1336)	0.7638(0.5734)	0.6238(1.5097)
1.25	0.5612(0.1561)	0.7524(0.6020)	0.5896(1.3150)
1.35	0.7772(0.2010)	0.7104(0.6424)	0.6593(1.2248)
1.40	0.8913(0.2220)	0.7007(0.6658)	0.7299(1.2445)
1.50	1.1152(0.2576)	0.7159(0.7251)	0.8988(1.3423)
1.65	1.3728(0.2316)	0.8220(0.7843)	1.0974(1.4750)
1.70	1.4214(0.2828)	0.8724(0.8731)	1.1270(1.5800)
1.8	1.4535(0.2691)	0.9754(0.9340)	1.1351(1.6472)
1.85	1.4403(0.2575)	1.0203(0.9540)	1.1225(1.6663)
1.95	1.3728(0.2295)	1.0860(0.9697)	1.0837(1.6771)
2.00	1.3270(0.2148)	1.1060(0.9666)	1.0625(1.6716)
ESPIN HACIA ABAJO FIERRO FERROMAGNETICO			
ENERGIA	L = 0	L = 1	L = 2
0.01			
0.07			
0.13	0.4452(0.06180)	0.3560(0.04531)	0.4926(0.0820)
0.19	0.6736(0.1621)	0.3994(0.1551)	0.4812(0.2240)
0.25	0.9742(0.2946)	0.4780(0.3043)	0.5000(0.4260)
0.31	1.3170(0.4504)	0.5965(0.4878)	0.5561(0.7047)
0.37	1.6758(0.6160)	0.7678(0.6985)	0.6848(1.1180)
0.43	2.0768(0.7950)	1.0071(0.9500)	0.9681(1.8880)
0.49	2.5145(0.9826)	1.3321(1.2500)	1.5680(3.7503)
0.55	2.4636(0.9690)	1.6636(1.4004)	2.0116(7.1300)
0.61	1.2870(0.5040)	2.1530(1.1244)	2.2060(13.9000)
0.67	0.4162(0.1610)	1.8090(0.7600)	1.1022(14.7000)

0.73	0.1610(0.0611)	1.9600(0.7861)	0.2700(5.8141)
0.79	0.1315(0.0500)	1.3000(0.5710)	0.2580(4.4000)
0.85	0.1716(0.0620)	0.5052(0.2860)	0.6411(26.4000)
0.91	0.2365(0.0825)	0.5170(0.3290)	1.9581(5.0190)
0.95	0.2870(0.0980)	0.6045(0.3981)	1.4086(3.5780)
1.00	0.3415(0.1128)	0.6902(0.4723)	0.9598(1.2519)
1.05	0.4308(0.1380)	0.7748(0.5590)	0.6990(1.3680)
1.10	0.5112(0.1581)	0.7973(0.6077)	0.6300(1.1830)
1.15	0.6000(0.1800)	0.7025(0.6401)	0.6183(1.1086)
1.35	0.9762(0.2520)	0.7375(0.7243)	0.8010(1.1450)
1.40	1.0703(0.2655)	0.7384(0.7475)	0.8810(1.1926)
1.45	1.1584(0.2764)	0.7497(0.7730)	0.9535(1.2485)
1.50	1.2372(0.2840)	0.7703(0.8004)	1.0200(1.3100)
1.55	1.3034(.2878)	0.8000(0.8300)	1.0712(1.3700)
1.60	1.3545(0.2880)	0.8365(0.8600)	1.1080(1.4240)
1.65	1.3890(0.2841)	0.8784(0.8900)	1.1280(1.4743)
1.80	1.3940(0.2551)	1.0100(0.9534)	1.1123(1.5783)
1.85	1.3690(0.2416)	1.0418(0.9642)	1.0935(1.6000)
1.90	1.3353(0.2261)	1.0700(1.0000)	1.0730(1.6070)
1.95	1.2960(0.2135)	1.0910(0.9672)	1.0514(1.6104)
2.00	1.2536(0.2000)	1.0540(0.9610)	1.0311(1.6100)
2.05	1.2106(0.1870)	1.1144(0.9505)	1.0123(1.6046)



Gráfica III.3



Gráfica III.4

C A P I T U L O I V

(Conclusiones)

El principal objetivo de el presente trabajo, fue el de tomar la parte radial de la ecuación de Schrödinger y hacer que que esta función de alguna manera nos proporcionara (de acuerdo con (3), (5) y (6)) como resultado inmediato, los elementos de matriz para transiciones interbanda en hierro ferromagnético con un momento $\mu = 2.0$ y una ocupación óptima reportada en (44). En realidad el trabajo en este sentido puede presumirse terminado aunque un objetivo mediato que era el de calcular - constantes dieléctricas, no ha sido terminado.

Los valores que se han reportado en la tabla III.2 para elementos de matriz, desgraciadamente por si mismos no nos proporcionan información explícita. En la literatura únicamente se reportan probabilidades de transición en (55) para elementos ligeros y eso imposibilita una comparación directa.

Probablemente en (56) se encuentra información sobre probabilidades de transición para elementos pesados pero la metodología usada es calcular probabilidades en estado gaseoso para átomos. Y nosotros trabajamos con materia condensada¹.

Como crítica personal, yo diría que este es un trabajo incompleto que nos permite llegar a hacer cálculos teóricos de constantes dieléctricas de sólidos, dentro de la aproximación de campo autoconsistente, procediendo de la siguiente manera:

Se hace un cálculo de la estructura electrónica de bandas de energía de hierro ferromagnético o bien se toma de la literatura (p.ej. (23),(24)). Posteriormente se programan las ecuaciones explícitas para la función dieléctrica dadas en la sección II.1. Los valores obtenidos para esta constante se podrían comparar con los resultados experimentales, por ejemplo, con Moravec (4) que reporta una gráfica de la función dieléctrica contra energía, aunque proceder de esta manera nos crea un problema a saber: .

El trabajo de Moravec es un estudio de las constante ópticas de hierro en el ultravioleta, esto es, en intervalos de energía del orden de 10 a 22 eV y probablemente se viole la aproximación de longitudes de onda grandes que se ha hecho en la derivación de las ecuaciones de campo autoconsistente (6). Ya que dichas ecuaciones son válidas para el límite $k \rightarrow 0$ (donde $k = 2\pi / \lambda$).

1.- Desafortunadamente este libro no se encuentra en México.

Otra manera de proceder, válida y aun no explotada en el departamento de Química Teórica, es tomar las densidades de estado de la tabla III.3 reportados por Pisanty et al (57) y programar la constante dieléctrica con la aproximación (3,58).

$$\epsilon_{\infty}(\omega) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} N_{v,c}(\epsilon) N_{v,c}(\epsilon + \hbar\omega) d\epsilon \dots (IV.1)$$

Una desventaja de este procedimiento es que solo calcula el término de transiciones interbanda, y hacer una comparación con los resultados de Moravec no es posible, pues éste da la función dieléctrica completa.

Por último solo quisiera comentar algo sobre dos líneas de trabajo que estrictamente no tienen relación con esta tesis pero que son de los campos de investigación más fecundos para energías inferiores a 15 eV.. Estas líneas son la fotoemisión y la magnetoresistencia que proporcionan muy amplia información sobre estructura electrónica y propiedades deducibles de esta. En el caso de hierro encontramos estudios experimentales y teóricos (25,59) para el caso de fotoemisión.

Los trabajos de Coleman sobre magnetoresistencia (experimental) (60,61) dan amplia información sobre la esfera de Fermi para hierro ferromagnético.

A P E N D I C E S

A P E N D I C E A 1
SOLUCION DE LA ECUACION DE SCHRODINGER DEPENDIENTE DEL TIEMPO

La Forma de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo viene dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\underline{r}) \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad \dots (A1.1)$$

para resolver esta ecuación se emplea el método de separación de variables (Método de Fourier) que consiste en suponer que la solución se puede expresar como un producto de funciones desconocidas cada una de las cuales depende solo de una de las variables independientes (1), suponemos las soluciones como

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) \phi(t) \quad \dots (A1.2)$$

Al sustituir (A1.1) en (A1.2) obtenemos que

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \phi(t) \nabla^2 \psi(\underline{r}) + V(\underline{r}) \phi(t) \psi(\underline{r}) = -\frac{\hbar}{i} \psi(\underline{r}) \frac{d\phi}{dt} \quad \dots (A1.3)$$

dividiendo ahora la ecuación A1.3 por la ec. A1.2 obtendremos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\nabla^2 \psi}{\psi} + V(\underline{r}) = -\frac{\hbar}{i} \left(\frac{1}{\phi} \right) \frac{d\phi}{dt} \quad \dots (A1.4)$$

Se puede observar que el lado izquierdo de la ecuación (A1.4) depende solamente de coordenadas espaciales mientras que el lado derecho solo del tiempo. La única forma de justificar esto es que ambas funciones sean iguales a una constante E, luego entonces llegamos a:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \{ E - V(\underline{r}) \} \psi = 0 \quad \dots (A1.5)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dt} \right) = -\{ i E / \hbar \} \phi(t) = 0 \quad \dots (A1.6)$$

nos interesa esta última ecuación que es de variables separables y queda

$$d\phi/\phi = -\{ i E / \hbar \} dt \quad \dots (A1.7)$$

que al integrarla se ve como

$$\phi(t) = a(t) e^{-iEt/\hbar} \quad \dots (A1.8)$$

al sustituir esta última igualdad en la ecuación (A1.1) llegamos a:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(\underline{r}) a(t) e^{-iEt/\hbar} \quad \dots (A1.9)$$

INTEGRACION EN EL PLANO COMPLEJO.

Tenemos del teorema de Cauchy que

$$\int_C f(z) dz = 0 \qquad \dots (A2.1)$$

supongamos que $f(z)$ es una función analítica dentro de una curva cerrada en el plano de Argand, denotemos por z_0 un punto fijo dentro de C . La función $f(z)/(z - z_0)$ tendrá entonces una singularidad en z_0 y su integral de línea a lo largo de C no será cero. El valor de esta integral sin embargo puede permanecer inalterado si cambiamos C , tal que el contorno no cruce z_0 . Entonces de acuerdo al teorema de Cauchy, la diferencia entre el nuevo valor de la integral y el valor anterior será una integral de línea alrededor de la cual $f(z)/(z - z_0)$ es analítica y entonces se hará cero. Denotando, un círculo infinitamente pequeño de radio r alrededor del punto z_0 , como r evaluamos la integral

$$\int_C \left\{ \frac{f(z)}{z - z_0} \right\} dz \qquad \dots (A2.2)$$

en la ecuación A2.2 z_0 se denomina un polo de la integral, ahora

$$\int_C \frac{f(z)}{z - z_0} dz = \int_{\gamma} \frac{f(z)}{z - z_0} dz = f(z_0) \int_{\gamma} \frac{dz}{z - z_0} = f(z_0) \int_{\gamma} \frac{d(Re^{i\theta})}{Re^{i\theta}} = f(z_0) \int_0^{2\pi} d\theta \dots (A2.3)$$

Resultando el teorema de Laurent¹

$$\frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{f(z)}{z - z_0} dz = f(z_0) \qquad \dots (A2.4)$$

la trayectoria de integración es en el sentido inverso a las manecillas del reloj. Si la trayectoria es en la dirección de las manecillas del reloj el valor de la integral es negativo.

1.- Ver la referencia (64) pp 91

A P E N D I C E A 3
ESTADÍSTICA DE FERMI DIRAC

A diferencia de las estadísticas clásicas (como la de Maxwell Boltzman) la estadística de Fermi y Dirac supone que los diversos tipos de partículas elementales (sobre todo los electrones) cumplen con el principio de exclusión de Pauli.

Las contribuciones que en la estadística clásica provienen de distinguir partículas, en la estadística cuántica desaparecen ya que las partículas son indistinguibles.

En el estado energético i se pueden permutar las N_i partículas entre los diferentes g_i estados cuánticos y el número de maneras distintas de permutarlas, son independientes estadísticamente. El producto de los números posibles de permutaciones de partículas entre los estados cuánticos sobre todos los niveles energéticos del sistema, da entonces el número de formas independientes de efectuar una distribución dada de partículas entre los niveles de energía.

Así pues en el caso de Fermi/Dirac, se supone el cumplimiento del principio de exclusión de Pauli, se permite que haya como máximo una partícula por estado cuántico.

Es fácil ver que la forma de acomodar N_i partículas en el i -ésimo nivel de energía es

$$g_i (g_i - 1) (g_i - 2) \cdots (g_i - N_i + 1) = g_i! / (g_i - N_i)! \quad \dots (A3.1)$$

en virtud de que las partículas son indistinguibles y un arreglo dado de las N_i partículas produce $N_i!$ permutaciones y por tanto en la ecuación (A3.1) tendremos que dividir por $N_i!$

$$g_i / N_i! (g_i - N_i)! \quad \dots (A3.2)$$

entonces de acuerdo a la regla de multiplicación (30) el número total de formas independientes de lograr una distribución será

$$Q_F(N_1, N_2, \dots, N_n) = \prod_{i=1}^n g_i! / N_i! (g_i - N_i)! \quad \dots (A3.3)$$

Y ahora por medio del método de los multiplicadores de Lagrange maximizamos el logaritmo, entonces

$$\ln Q_F(N_1, N_2, \dots, N_n) = \sum_i \ln g_i! - \sum_i \ln N_i! - \sum_i \ln (g_i - N_i)! \quad \dots (A3.4)$$

utilizando la aproximación de Stirling

$$\ln Q_F = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)] \quad \dots (A3.5)$$

de acuerdo al método de los multiplicadores de Lagrange tenemos que maximizar $\ln Q_F$ a condición de que

$$N = \text{constante} = \sum_{i=1}^n N_i \quad \dots (A3.6)$$

$U = \text{constante} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i N_i \quad \dots (A3.7)$
 donde N es el número total de partículas y U es la energía total del sistema.

Elegimos ahora

$$\Phi(N_1, \dots, N_n) = \sum_i N_i = N \quad \dots (A3.8)$$

$$\Psi(N_1, \dots, N_n) = \sum_i \epsilon_i N_i = U \quad \dots (A3.9)$$

$$f(N_1, \dots, N_n) = \ln Q_f \quad \dots (A3.10)$$

entonces para maximizar Q_f ha de cumplirse que

$$\partial f / \partial N_i + \alpha \partial \Phi / \partial N_i + \beta \partial \Psi / \partial N_i = 0, \quad (i=1,2,3, \dots, n) \quad \dots (A3.11)$$

sustituyendo

$$\partial \ln Q_f / \partial N_j + \alpha \partial \Phi / \partial N_j + \beta \partial \Psi / \partial N_j = 0 \quad \dots (A3.12)$$

Sustituyendo (A3.8), (A3.9) y (A3.5) tendremos

$$\partial / \partial N_j \left\{ \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)] + \alpha \sum_i N_i + \beta \sum_i \epsilon_i N_i \right\} \quad \dots (A3.13)$$

llevando a cabo las derivadas es muy directo llegar a

$$\ln (g_i - N_j) - \ln N_j = -\alpha - \beta \epsilon_j \quad \dots (A3.14)$$

Despejando para N_j tendremos que

$$N_j = g_j / \{ 1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_j)} \} \quad \dots (A3.15)$$

que es la expresión de la Distribución de Fermi/Dirac.

Se recordará que N_i = función de distribución y que

g_i = densidad de estados

se sabe que¹

$$\alpha = E_f / kT \quad \text{donde } E_f = \text{Energía de Fermi}$$

o de ocupación máxima.

y $\beta = -1/kT$

luego entonces

$$N_j = g_j / \{ 1 + e^{(\epsilon_j - E_f) / kT} \} \quad \dots (A3.16)$$

1.- Para una discusión clara y sencilla ver por ejemplo (31)

A P E N D I C E A 4

GRADIENTE EN COORDENADAS ESFERICAS POLARES

El gradiente en Coordenadas Esfericas Polares es

$$\nabla f = \hat{e}_r \frac{\partial f}{\partial r} + \hat{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \hat{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi}$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad \dots (A4.1)$$

Para demostrar esto procedemos de la siguiente manera:

Sea una función $f(r, \theta, \varphi)$ que es desplazada a $f(r+\Delta r, \theta + \Delta \theta, \varphi + \Delta \varphi)$ si escribimos la diferencial de la función f como

$$\Delta f = \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right) \Delta r + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \Delta \theta + \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} \right) \Delta \varphi + \dots \quad \dots (A4.2)$$

y consideramos solo los términos de primer orden en el desarrollo de Taylor tendremos que $df = \left(\frac{\partial f}{\partial r} \right) \Delta r + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} \right) \Delta \theta + \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} \right) \Delta \varphi$ si ahora suponemos que Δf es tan pequeña que $\Delta f \cong df$ y en consecuencia

$$\Delta r \cong dr; \quad \Delta \theta \cong d\theta; \quad \Delta \varphi \cong d\varphi$$

entonces

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial r} \Delta r + \frac{\partial f}{\partial \theta} \Delta \theta + \frac{\partial f}{\partial \varphi} \Delta \varphi + \dots \quad \dots (A4.3)$$

Para la función incrementada $f + \Delta f$ tendremos que el elemento diferencial de volumen será $\Delta v \cong \Delta r (r \sin \theta \Delta \varphi) (r \Delta \theta)$ y tendremos que

$$\Delta S = \Delta r \hat{e}_r + r \Delta \theta \hat{e}_\theta + r \sin \theta \Delta \varphi \hat{e}_\varphi \quad \dots (A4.4)$$

si escribimos Δf como

$$\Delta f = \left(\frac{\partial f}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \hat{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \hat{e}_\varphi \right) \cdot (\Delta r, r \Delta \theta, r \sin \theta \Delta \varphi) \quad (A4.5)$$

ponemos ΔS como $\Delta S = \Delta S \cdot u$

y entonces

$$\Delta f = \left(\frac{\partial f}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi} \right) (\Delta S \cdot u) \quad \dots (A4.6)$$

Así $\lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta S} = \nabla f \cdot u = \frac{df}{dS}$

que es la derivada direccional, por lo que podemos concluir que¹

$$\nabla f = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \cdot f \quad \dots (A4.7)$$

1.-Para una discusión sobre la metodología consultar el simpaticísimo libro Grad, Div Curl and all that (27).

A P E N D I C E A 5
LA FUNCION BESSEL

La función de Bessel de primer tipo está dada por¹

$$J_n(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s! (n+s)!} \dots (A5.1)$$

donde la ecuación A5.1 también se cumple cuando $n = 0$

esto es:

$$J_{-n}(x) = \sum_{s=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^s}{s! (n-s)!} \right] \left(\frac{x}{2} \right)^{2s-n} \dots (A5.2)$$

aunque se observa fácilmente que el denominador contendría factoriales con argumento negativo para

$$s = 0, \dots, (n-1)$$

Luego, comenzando la serie de la ec. (A5.2) con la sustitución de s por $s+n$ llegaremos a:

$$J_{-n}(s) = \sum_{s=0}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{s+n}}{s! (s+n)!} \right\} \left(\frac{x}{2} \right)^{n+2s} \dots (A5.3)$$

1.- Ver, Arfken G. Mathematical Methods for Physicists (21).

A P E N D I C E A 6
LOS FONONES COMO EXCITACION CRISTALINA

Frecuentemente ocurre, que los extremos de la banda de valencia y conducción se encuentran localizados en diferentes puntos en espacio k . Una transición óptica entre ellos usualmente requiere, la asistencia de un fonón para suplir el momento adicional. Un proceso semejante, llamado transición indirecta, puede ocurrir de dos maneras:

(1).- Un electrón en una banda de valencia absorbe un fotón y hace una transición a un estado intermedio en la banda de conducción de esencialmente el mismo vector de onda, y entonces un fonón puede ser emitido o absorbido para producir el estado final.

(2).- Alternativamente, el fotón puede excitar un electrón desde una banda de valencia hasta abajo del mínimo de la banda de conducción con el hueco siendo transferido al máximo de la banda de valencia por absorción o emisión de fonones. El estado final en ambos casos es el mismo.

Las transiciones indirectas pueden ser estudiadas con base en la teoría de perturbaciones de segundo orden dependientes del tiempo, si no es que existen contribuciones de primer orden, los elementos de matriz que entran en una transición usual se pueden reemplazar por

$$\sum_i \bar{H}_{fm} \bar{F}_{mi} / (\epsilon_i - \epsilon_m) \quad \dots \text{ (A6.1)}$$

donde m se refiere a estados intermedios¹

1.- Para discusiones explícitas consultar (63).

B I B L I O G R A F I A . .

- (1) Ortega y Gasset En torno a Galileo
colección Austral. Espasa Calpe
- (2) Sagan Carl Cosmos. Ed. Planeta
- (3) Keller J. Optical Properties and Electronic Structure of US. Solid State Communications,
00, pp 000-000 (1979).
- (4) Moravec T.J., Rife J.C. y
Dexter R.N. Optical Constants of Nickel, iron and Nickel-Iron alloys in the vacuum ultraviolet. Phys. Rev. B 13 [8] 3297-3306 (1976).
- (5) Schoenes J. Electron Transitions, Crystal Field Effects and Phonons in UO₂. Physics Reports. 63 [6] 304-308 (1980).
- (6) Ehrenreich H. y
Cohen M. H. Self-Consistent Field Approach to the Many Electron problem. Phys. Rev. B 115 [4] 786-790 (1959).
- (7) Nautiyal T. y
Auluck S. Optical Properties of Paramagnetic iron
J. Phys. F 13 2419-2425 (1983).
- (8) Keller J. Cluster Scattering in Amorphous Semiconductors and Liquid Metals. COMPUTATIONAL METHODS FOR LARGE MOLECULES AND LOCALIZED STATES IN SOLIDS. Eds. F. Herman and A.D. Mc. Lean (plenum Press, 1972).
- (9) Erbudak Mehmet y
Keller Jaime Electronic Structure of Uranium Compounds
Zeitschrift für Physik B 32 281-286 (1979)
- (10) Keller J., Fritz J. y
Garritz A. Cluster Method Multiple Scattering Calculation of Density of States of Liquid - Transition Metals, Rare Earth Metals and they Alloys. Journal de Physique. Clloque c4, supplément au n° 5, Tome 35, Mai '74.

- (11) Loucks T.L. Augmented Plane Wave Method. Ed. Benjamin Inc. (1967).
- (12) Alonso M. y Finn E. Física. Vol. II. Ed. Fondo Educativo Interamericano.
- (13) Symmon Mecánica. Ed. Aguilar (España).
- (14) Reitz J. y Milford F. Fundamentos de la Teoría Electromagnética U.T.H.E.A. segunda edición.
- (15) Callen H.B. Thermodynamics. Chap.13 Wiley and Sons 1th edition.
- (16) Gaylord T.K. Tensor Description of Physical Properties of Crystals. Am. Journal of Phys. 43 10 861-68 (1975).
- (17) Kittel C. Introduction to Solid State Physics 5 th Edition. Wiley
- (18) Resnick y Halliday Física para estudiantes de ciencias e ingeniería. Ed. CECSA vol I.
- (19) Seitz F. The Modern Theory of Solids Mc. Graw Hill, New York 1962 pp. 349.
- (20) Ziman J.M. Principles of the Theory of Solids. Cambridge
- (21) Arfken G. Mathematical Methods for Physicists 2th edition ED. ap.
- (22) Garritz A. Curso del Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. Sn. Miguel Regla (1974) pp 41.
- (23) Tawil R.A. y Callaway J. Energy Bands in Ferromagnetic Iron. Phys RevsB 7 [9] 4242-4252 (1973).
- (24) Callaway J. y Wang C.S. Energy Bands in Ferromagnetic Iron. Phys. revs. B 16 [5] 2095-2105 (1977).
- (25) Pessa M. et al Photoemission and electronic structure of iron, Phys. Revs. B 14 [8] 3488-3493 (1976).
- (26) Weaver J.H. y Margaritondo G. Spectroscopy with Synchrotron Radiation. SCIENCE 206 [4415] 151-156 (1979).
- (27) Shey H.M. Div, Grad, Curl and all that. ED. Norton.
- (28) Husain Zaidi Metodos Matematicos (curso de verano) CINVESTAV I.P.N. pg. 187.

- (29) Arango Jorge D. Tesis Profesional. Facultad de Química (1978).
- (30) Walpole R.E. Probabilidad y Estadística para Ingenieros (2^a Edición) pg 20
- (31) Mc. Kelvey J.P. Física del Estado Sólido y Semiconductores Ed. Limusa (1^a edición).
- (32.a) Feynman R.P. The Feynman Lectures on Physics Addison Wesley. Cap 18 vol. I
- (32.b) The Feynman Lectures on Physics Addison Wesley. vol II.
- (33) Bourne D.E. Análisis Vectorial y Tensores Cartesianos Ed. Limusa.
- (34) Wooten Frederick Optical Properties of Solids. Academic Press (1972).
- (35) Leveque G. Reflectivity Extrapolations in Kramers-Kronig Analysis. J. Phys. C 10 4877-4888 (1977).
- (36) Egert and Panzer Interpretations of ELPS of iron. Journal of Phys. F 11 (1981) L233-9.
- (37) Nozières P. y Pines D. Electron Interaction in Solids General Formulation. Phys. Revs. B 109 3 741-777 (1958).
- (38) Wiser Nathan Dielectric Constants with Local Field Effects Included, Phys. Revs. B 129 1 62-9 (1963).
- (39) Alfors Lars V. Complex Analysis. 2th. Ed. (1966)
- (40) Resnick Física para estudiantes de Ciencias e Ingeniería. Vol.II Ed. CECSA.
- (41) Philipp y Ehrenreich Intrinsic Optical Properties of Alkali Halides. Phys. Revs. B 131 5 2016 (1963).
- (42) De Teresa M^a del Carmen Tesis Profesional (1978).
- (43) Herman F. y Skillman S. Atomic Structure Tables. Radio Corporation of America Structure Laboratories.
- (44) Amador C. et al. Cluster in Condensed Matter Studies of Ferromagnetic Iron. Inst. Phys. Int. Conf. Ser. 55 225-8 (1981)

- (45) Mattheis L.F. Energy Bands for Solid Argon. Phys. Revs. B 133, A1399 (1964).
- (46) Liberman et al. Self-Consistent-Field Dirac Slater Wave Functions for Atoms and Ions I. Comparison with Previous Calculations. Phys. Revs. B 137, A27 (1965).
- (47) Löwdin P.O. Quantum Theory of Cohesive Properties of Solids. Adv. Phys. 5, 1 (1956).
- (48) Slater J. A Simplification of the Hartree-Fock Method. Phys. Revs. 81, 385 (1951).
- (49) Makarenko G. et al. Problemas de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias. pp. 107 Ed. Mir (MOSCU).
- (50) Lemus Casillas
Renato Tesis Profesional. Facultad de Química (1982)
- (51) Milne W.E. Numerical Solution of Differential Equations Wiley 1953, section 76.
- (52) Kunz K.S. Numerical Analysis. Mc. Graw Hill New York (1957).
- (53) Harrison W.A. Solid State Theory. Ed. Dover.
- (54) Hynchey Fred A. Vectores y Tensores. Ed. Limusa. (1979).
- (55) AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS HANDBOOK
3 th. Edition Mc Graw Hill.
- (56) Miles B.M. y
Wiese W.L. Atomic Transition Probabilities. NBS Special Pub. 320 (1970).
- (57) Pisanty et al. Propiedades Opticas de Hierro
Rev. Soc. Quim. Mex. 26 6 347 (1982)
- (58) Berlung C.N. y
Spicer W.E. Phys. Revs. B 136A 1030 (1964).
- (59) Spicer W.E. Possible Non-One-Electron Effects in the Fundamental Optical Excitation Spectra of Certain Crystalline Solids and their Effects on Photoemission. Phys. Revs. 154 2 385-94 (1967).
- (60) Coleman R.V. et al Magnetoresistance in Iron and Cobalt to 150 kOe Phys. Revs. B 8 1 317-331 (1973).
- (61) Coleman R.V. et al Magnetotransport and Fermi Surface of Iron. Phys. Revs. B 23 6 2491-2512.
- (62) Hildebrand F.B. Introduction to Numerical Analysis. Mc Graw Hill, (1956) pp. 64-68

- (63) Callaway J. Quantum Theory of Solid State
Ed. A.P. (1974).
- (64) Margenau H. y
Murphy G.M. The Mathematics of Physics and Chemistry
D. Van Nostran Company, Inc. 2th Edition.
- (65) Herman F. et al. Phys. Revs. Letters 22 807 (1969).