

00382  
5  
19

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS



ABSORCION DE RADIACION  
EN POLVOS METALICOS

**TESIS CON  
TALA DE ORIGEN**

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS  
( FISICA )  
P R E S E N T A

GUILLERMO MONSIVAIS GALINDO <sup>301039</sup>

XC8 / M65 a 1980

1980



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

C O N T E N I D O .

	pág.
INTRODUCCION . . . . .	4
CAPITULO I PRESENTACION DEL PROBLEMA . . . . .	8
CAPITULO II MODELOS DE POLARIZACION . . . . .	22
CAPITULO III GENERALIZACION DEL METODO DE LUSHNIKOV Y SIMONOV CALCULO DE LA ABSORCION . . . . .	38
CONCLUSIONES . . . . .	75
APENDICES	
AI.- DISCUSION SOBRE LOS RESULTADOS DE SIMANEK . . . . .	78
AII.- DISCUSION SOBRE LOS RESULTADOS DE GLICK Y YORKE . . . . .	80
AIII.-RELACION ENTRE LA POLARIZABILIDAD DE UN GRANO DE POLVO Y EL COEFI- CIENTE DE ABSORCION DEL SISTEMA. . . . .	88

AIV.-	CONSTRUCCION DE LA TABLA I-1	95
AV.-	DENSIDAD DE CARGA INDUCIDA Y CAMPO PRODUCIDO POR ELLA	97
AVI.-	CALCULO DE LA POLARIZABILIDAD Y LA SUSCEPTIBILIDAD	121
AVII.-	DISCUSION SOBRE LOS CONCEPTOS DE SUSCEPTIBILIDAD Y POLARI- ZABILIDAD	151
AVIII.-	DETERMINACION SOBRE LA FUNCION HAMILTONIANA DEL SISTEMA PERTURBADO	155
AIX.-	CALCULO DE LA POLARIZABILIDAD ESTATICA SEGUN EL MODELO LS	161
AX.-	MATRIZ DENSIDAD DE LAS CUASIPARTICULAS	165
AXI.-	MATRIZ DENSIDAD EN LA REPRESENTACION $\lambda$	174
AXII.-	EXPRESION PARA LA COORDENADA EFECTIVA EN LA REPRESENTA- CION $\lambda$	177
AXIII.-	CALCULO DE LA COORDENADA EFECTIVA SEGUN EL MODELO L.S.	186

AXIV.-	CALCULO DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ ( $\bar{R}_{ij} - \bar{r}_{ij}$ )	193
AXV.-	DETERMINACION DE LA FUNCION $\bar{S}(x)$	229
REFERENCIAS		233

## INTRODUCCION

Entre los dominios de la física molecular y la del estado sólido existe un campo intermedio que es el de pequeños agregados de materia o partículas de polvo que ha adquirido una creciente importancia en los últimos años.

Los experimentos han mostrado que estos sistemas tienen propiedades diferentes a las del material macroscópico, lo cual permite una infinidad de aplicaciones. Por ejemplo, el estudio de estos sistemas es de gran importancia en el tratamiento de la cinética de los cambios de fase; además de que en casi todas las técnicas que se utilizan para producir polvos, éstos aparecen como el resultado de un cambio de fase. Por lo tanto, existe una interdependencia en la cual las propiedades físicas de los polvos son importantes para hacer predicciones teóricas sobre la cinética de un cambio de fase e, inversamente, un entendimiento de la cinética de los cambios de fase es importante para la producción de polvos<sup>(1)</sup>. Esta situación tiene a su vez diversas aplicaciones. Por ejemplo, la nucleación y crecimiento de partículas metálicas sobre sustratos es muy importante para fabricar películas fotográficas y microcircuitos electrónicos. Muchos cambios de fase atmosféricos, tales como la condensación del agua, la formación de aerosoles sólidos, la del granizo, etc., requieren de pequeños núcleos para iniciar el proceso. En la referencia (1) aparece una lista de las aplicaciones derivadas de la relación que existe entre los cambios de fase y las

partículas pequeñas. Otra de las características importantes de algunos polvos son sus propiedades catalíticas, las cuales se usan por ejemplo para producir combustibles de alto octanaje, etc. (ver referencia 1 y 2).

Aparte de la importancia que tiene el estudio de las partículas de polvo por toda esta serie de aplicaciones, está el aspecto teórico que es el que a nosotros más nos interesa.

El hecho de que los sistemas pequeños presenten un comportamiento anómalo plantea una serie de problemas que la física teórica debe responder. Algunas de las causas de este comportamiento son totalmente desconocidas, pero otras supuestamente sí se conocen, como son por ejemplo: el carácter decididamente discreto del espectro de energías (3,4); el valor grande de la relación  $\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}}$  (1,2,5) y el hecho de que la posición de equilibrio de cada uno de los átomos que forman un grano de polvo es en general distinta de la que se observa en el material macroscópico, observándose en ocasiones simetrías pentagonales u otras que son imposibles en dimensiones grandes (6,7). Sin embargo, la forma en que estas características determinan el comportamiento anómalo es muchas veces desconocido.

En la actualidad existe una buena cantidad de artículos en los que se intenta describir teóricamente el comportamiento de los polvos bajo distintas circunstancias; sin embargo, los resultados no son muy satisfactorios. (Ver por ejemplo las referencias 8-15 en donde se trata el fenómeno de absorción de luz, o las referencias 16-26 en donde se tratan fenómenos magnéticos). Esta situación nos

6

hace ver que en algunos aspectos tenemos una imagen equivocada de la naturaleza, y por lo tanto es necesario modificar o rehacer gran parte de la física del estado sólido para sistemas pequeños.

En particular, el fenómeno que intentamos describir en este trabajo es el de absorción de energía electromagnética por un conjunto de partículas de polvo distribuidas al azar. En realidad nos vamos a restringir al caso de partículas metálicas porque, como veremos en el capítulo I, solo nos interesará estudiar la absorción debida a la polarización de los polvos, la cual solo es significativa en metales. Además se verá que entre todo espectro de radiación electromagnética, la región más importante en nuestro caso es la del infrarrojo, debido a que la energía de esta radiación es del mismo orden que el espaciamiento promedio entre los niveles de energía de los granos de polvo.

En el capítulo I se presenta el problema y se hace ver la importancia que tiene el encontrar una expresión apropiada para el momento dipolar eléctrico de los granos de polvo metálico.

En el capítulo II se discuten varias expresiones alternativas para el momento dipolar eléctrico estático y después de analizar las diversas posibilidades, se concluye que el modelo propuesto por A.A. Lushnikov y A.J. Simonov<sup>(51)</sup> es el más apropiado para nuestros propósitos.

En el capítulo III se generaliza el modelo de Lushnikov y Simonov para derivar una expresión para el momento dipolar dinámico, es decir se calcula el dipolo eléctrico que resulta de introducir un grano de polvo en un campo electromagnético de frecuencias



Finalmente, a partir de esta expresión, se calculan las propiedades  
 de absorción de un conjunto de granos que forman el polvo y se  
 comparan los resultados obtenidos con los experimentos.

En el caso de un conjunto de granos, se debe considerar el efecto de  
 la absorción mutua entre los granos, lo que se hace considerando el  
 coeficiente de absorción de un conjunto de granos,  $K_{total}$ , que se  
 calcula a partir de la expresión (1) considerando que el coeficiente  
 de absorción de un conjunto de granos es la suma de los coeficientes  
 de absorción de los granos individuales,  $K_{total} = \sum K_i$ , donde  
 $K_i$  es el coeficiente de absorción de un grano individual. Este  
 coeficiente de absorción de un grano individual se calcula a partir  
 de la expresión (1) considerando que el coeficiente de absorción  
 de un grano individual es la suma de los coeficientes de absorción  
 de los componentes de un grano individual,  $K_i = \sum K_{ij}$ , donde  
 $K_{ij}$  es el coeficiente de absorción de un componente de un grano  
 individual. Este coeficiente de absorción de un componente de un grano  
 individual se calcula a partir de la expresión (1) considerando que  
 el coeficiente de absorción de un componente de un grano individual  
 es la suma de los coeficientes de absorción de los componentes de un  
 componente de un grano individual,  $K_{ij} = \sum K_{ijk}$ , donde  $K_{ijk}$  es  
 el coeficiente de absorción de un componente de un componente de un  
 grano individual.

En el caso de un conjunto de granos, se debe considerar el efecto de  
 la absorción mutua entre los granos, lo que se hace considerando el  
 coeficiente de absorción de un conjunto de granos,  $K_{total}$ , que se  
 calcula a partir de la expresión (1) considerando que el coeficiente  
 de absorción de un conjunto de granos es la suma de los coeficientes  
 de absorción de los granos individuales,  $K_{total} = \sum K_i$ , donde  
 $K_i$  es el coeficiente de absorción de un grano individual.

En el caso de un conjunto de granos, se debe considerar el efecto de  
 la absorción mutua entre los granos, lo que se hace considerando el  
 coeficiente de absorción de un conjunto de granos,  $K_{total}$ , que se  
 calcula a partir de la expresión (1) considerando que el coeficiente  
 de absorción de un conjunto de granos es la suma de los coeficientes  
 de absorción de los granos individuales,  $K_{total} = \sum K_i$ , donde  
 $K_i$  es el coeficiente de absorción de un grano individual. Este  
 coeficiente de absorción de un grano individual se calcula a partir  
 de la expresión (1) considerando que el coeficiente de absorción  
 de un grano individual es la suma de los coeficientes de absorción  
 de los componentes de un grano individual,  $K_i = \sum K_{ij}$ , donde  
 $K_{ij}$  es el coeficiente de absorción de un componente de un grano  
 individual. Este coeficiente de absorción de un componente de un grano  
 individual se calcula a partir de la expresión (1) considerando que  
 el coeficiente de absorción de un componente de un grano individual  
 es la suma de los coeficientes de absorción de los componentes de un  
 componente de un grano individual,  $K_{ij} = \sum K_{ijk}$ , donde  $K_{ijk}$  es  
 el coeficiente de absorción de un componente de un componente de un  
 grano individual.

En el caso de un conjunto de granos, se debe considerar el efecto de  
 la absorción mutua entre los granos, lo que se hace considerando el  
 coeficiente de absorción de un conjunto de granos,  $K_{total}$ , que se  
 calcula a partir de la expresión (1) considerando que el coeficiente  
 de absorción de un conjunto de granos es la suma de los coeficientes  
 de absorción de los granos individuales,  $K_{total} = \sum K_i$ , donde  
 $K_i$  es el coeficiente de absorción de un grano individual. Este  
 coeficiente de absorción de un grano individual se calcula a partir  
 de la expresión (1) considerando que el coeficiente de absorción  
 de un grano individual es la suma de los coeficientes de absorción  
 de los componentes de un grano individual,  $K_i = \sum K_{ij}$ , donde  
 $K_{ij}$  es el coeficiente de absorción de un componente de un grano  
 individual. Este coeficiente de absorción de un componente de un grano  
 individual se calcula a partir de la expresión (1) considerando que  
 el coeficiente de absorción de un componente de un grano individual  
 es la suma de los coeficientes de absorción de los componentes de un  
 componente de un grano individual,  $K_{ij} = \sum K_{ijk}$ , donde  $K_{ijk}$  es  
 el coeficiente de absorción de un componente de un componente de un  
 grano individual.

## CAPITULO I

### PRESENTACION DEL PROBLEMA.

Específicamente lo que se intenta describir teóricamente es la absorción de radiación electromagnética por un sistema como el mostrado en la siguiente figura:

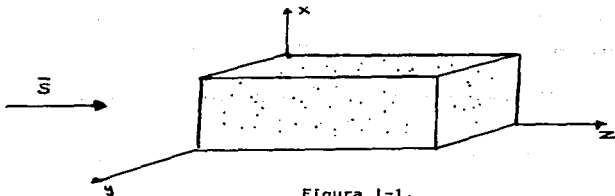


Figura 1-1.

El prisma rectangular representa un sólido que absorbe un mínimo de radiación en comparación con la que absorben los granos de polvo, de tal manera que la contribución del sustrato puede despreciarse. Los puntos de la figura representan granos de polvo y a cada uno de ellos le asociaremos una longitud "x" de tal forma que  $\frac{4}{3} \pi \left(\frac{x}{2}\right)^3$  sea igual al volumen efectivo de ese grano. Por brevedad diremos que x es el diámetro del grano y que  $a = \frac{x}{2}$  es su radio aunque no tenga forma esférica. Denotaremos por  $\mathcal{S}(x)$  la distribución respecto al tamaño de las partículas de polvo, definida en la siguiente forma

(1-1)

$$\mathcal{S}(x) dx = \frac{\text{número de partículas con diámetros entre } x \text{ y } x+dx \text{ que hay en el vol. } V}{V}$$

Supondremos que la función  $\mathcal{S}(x)$  es una constante en todos los puntos del sólido y que, por lo tanto, las partículas se encuentran

distribuidas uniformemente en todo el sólido. En la figura anterior  $\vec{S}$  representa el vector de Poynting correspondiente a una onda plana de frecuencia  $\omega$  que incide paralelamente al eje  $z$ . La situación mostrada en la figura anterior es una idealización de la configuración real que se tiene en el laboratorio cuando se han hecho este tipo de experimentos (12,13).

La descripción que se haga, debe explicar cuando menos los cuatro siguientes resultados experimentales (9,10,12,13):

1.-) La polarizabilidad estática  $\alpha_0$  de un grano, definida a través de

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \quad (1,2)$$

donde  $\vec{p}$  es el momento dipolar del grano

y  $\vec{E}_0$  es el campo eléctrico externo uniforme y estático, es del orden o menor que  $a^3$ :

$$\alpha_0 \leq a^3 \quad (1,3)$$

2.-) El coeficiente de absorción  $A$  de un sistema como el mostrado en la figura 1, definido a través de la relación

$$I_2 = I_1 e^{-\epsilon_2 \cdot z_1} A \quad (1,4)$$

siendo  $I_1 = |\vec{S}_1|$  la intensidad de la radiación en el punto  $z_1$ , es proporcional al cuadrado de la frecuencia de la radiación:

$$a = k \omega^2 \quad (1,5)$$

3.-) El factor  $k$  de la ecuación anterior es proporcional al tamaño promedio de las partículas:

$$k \propto \langle x \rangle \quad (1,6)$$

4.-) El factor  $k$  es del orden de  $10^{-3} \text{ cm}$  cuando la frecuencia  $\omega$  y el coeficiente  $a$  se miden en  $\text{cm}^{-1}$ :

$$k \approx 10^{-3} \text{ cm}. \quad (1,7)$$

Por ejemplo, para partículas de aluminio con diámetro promedio  $\langle x \rangle = 48 \text{ \AA}$  se tiene que (13):

$$k = 9 \times 10^{-4} \text{ cm} \quad (1,8)$$

y para  $\langle x \rangle = 150$

$$k = 2.96 \times 10^{-3} \text{ cm} \quad (1,8)$$

Los valores de  $k$  para otros materiales se pueden ver al final del capítulo III. Existen otras referencias en donde también se reportan experimentos de absorción de energía electromagnética pero en los cuales la frecuencia de la radiación no está en la región del espectro que a nosotros nos interesa estudiar (ver por ejemplo referencias 27, 28 y 29).

Para lograr uno de los principales objetivos de este trabajo (hallar una expresión para el coeficiente de absorción  $\alpha$ ), debemos resolver los dos problemas siguientes:

- a.-) Describir cómo absorbe radiación cada grano individualmente.
- b.-) Hallar una expresión que relacione el coeficiente  $\alpha$  con las propiedades de absorción de cada grano.

El primer paso para resolver estos problemas es el de proponer uno o varios mecanismos mediante los cuales un grano de polvo pueda absorber energía electromagnética. Hasta la fecha se han propuesto tres de ellos y cada uno da resultados bastante diferentes. Para el primero de ellos, propuesto por Gor'kov y Ellashberg (8), existen a su vez varios trabajos en donde el mismo mecanismo se describe en formas distintas.

Con el objeto de ubicar este trabajo, a continuación haremos un breve resumen de los intentos que se han hecho en esta dirección.

1.-) En 1965 P. Gor'kov y G. M. Ellashberg<sup>(8)</sup>, proponen que el mecanismo de absorción en partículas metálicas es a través de los electrones de valencia, los cuales se suponen libres. Los resultados de este trabajo, publicados antes de que se realizaran los primeros experimentos<sup>(9,10)</sup>, están en desacuerdo con el primero de los resultados experimentales, pues obtienen  $\alpha \approx 100 a^3$ . Este valor tan alto para la polarizabilidad implica un valor negativo para la susceptibilidad y nos impide obtener en forma coherente concordancia con los

otros resultados del laboratorio. La razón por la cual esta teoría falla, se discutirá en el capítulo II.

2.-) En 1972 S. Strässler, M. J. Rice y P. Wyder<sup>(11)</sup> suponen que el mecanismo de absorción sigue siendo a través de los electrones de valencia, pero ahora toman en cuenta la interacción entre ellos. Los resultados de este trabajo fueron usados posteriormente para calcular las cantidades reportadas en los experimentos obteniéndose acuerdo con los dos primeros puntos<sup>(12,13,30)</sup>. En cambio en los puntos (3) y (4) se obtuvo diferencias notables entre los resultados teóricos y los experimentales, en particular para el caso del aluminio se tiene que

$$k \propto \frac{1}{\langle x \rangle} \quad (1,9)$$

y

$$k = 4.5 \times 10^{-7} \text{ cm} \quad (1,10)$$

que deben compararse con las ecuaciones (1,6) y (1,8). Por lo tanto, la conclusión de esta teoría es que la contribución electrónica a la absorptividad es 2000 veces menos que la que se observa en los experimentos. Sin embargo en el capítulo II mostraremos que la forma en que estos autores toman en cuenta la interacción electrónica no es válida y que por lo tanto sus predicciones no son correctas. De hecho en el capítulo III encontraremos que la contribución electrónica es casi mil veces más grande que la que encuentran estos autores y que su valor está cercano al experimental. Además veremos que en nuestro tratamiento se obtiene que  $k$  es efectivamente proporcional a  $\langle x \rangle$ .

3.-) En 1977 E. Šimánek<sup>(15)</sup> propone que la absorción es debida a la capa de óxido que rodea a cada partícula. Esta teoría predice "casi" correctamente los puntos 2, 3 y 4 (ver apéndice 1), y para el primero no se aplica. Sin embargo, aunque esta teoría está más de acuerdo con los experimentos, la situación experimental propuesta por Šimánek no corresponde a la realidad. Este autor supone que la muestra experimental es una colección de cilindros muy largos de material aislante amorfo en los cuales se encuentra incrustada una latiz cúbica de pequeñas partículas de metal. Es más, si se aplica la teoría de Šimánek a una situación en la que las partículas aparezcan separadas, de tal forma que el modelo de cilindro largo no sea aplicable, lo que se obtiene es que  $k$  decrece cuando  $(x)$  aumenta<sup>(15)</sup>, lo cual está en desacuerdo con el tercer punto experimental.

En los reportes de los experimentos realizados por Tanner, Sievers y Buhrman<sup>(12)</sup>, vemos que se permitió que las partículas se oxidaran pero no que se agruparan de modo que simularan largos cilindros. Además, en un artículo que publicaron posteriormente algunos de estos autores<sup>(31)</sup>, describen las técnicas que usaron para la preparación de sus muestras y mencionan los intentos que han hecho para mantener a las partículas aisladas, de tal forma que el modelo del cilindro no es justificable.

4.-) En 1978 A. J. Glick y E.D. Yorke<sup>(14)</sup> proponen que el mecanismo de absorción es a través de los fonones en el grano de polvo. En este caso los iones en la superficie oscilan debido a la acción del campo electromagnético, creándose así fonones. Posteriormente éstos son amortiguados por la interacción fonón-electrón de tal forma que se.

produce la absorción de energía. Esta teoría predice "casi" correctamente los puntos 2 y 4 (ver apéndice II), pero falla drásticamente en el punto 3 pues se obtiene  $K \propto \frac{1}{\lambda^2}$  en contradicción con la ecuación (1.6):

En vista de lo anterior, es claro que el problema de absorción en partículas pequeñas no ha sido resuelto y es posible que el mecanismo de absorción sea una combinación de varios fenómenos. Además vemos la necesidad de que los experimentos se hagan con un control más preciso sobre los posibles agentes que contribuyen al valor de  $\alpha$ , y si fuera posible diseñar experimentos en donde sólo uno de los factores que supuestamente contribuye esté presente.

De acuerdo con los resultados de las teorías que acabamos de mencionar, el mecanismo de absorción debido a los electrones es despreciable en comparación a los otros ( $10^3$  veces menor). El objetivo principal de este trabajo es mostrar que esto no es así y que la contribución electrónica es casi mil veces mayor de lo que se había encontrado. Los resultados que obtenemos están de acuerdo con los tres primeros puntos experimentales y muy cerca del cuarto punto. Actualmente no sabemos si la discrepancia con el último punto se debe a que el coeficiente  $\alpha$  tiene contribuciones adicionales a la electrónica o si se debe a otras causas. Inclusive puede suceder que esta discrepancia sea el resultado de las aproximaciones que hemos hecho a lo largo del trabajo. Al final del capítulo III se encuentra una lista de todas las aproximaciones que hicimos en nuestro tratamiento.

Sea cual sea el caso, nuestros resultados parecen ser una descripción



más apropiada para el comportamiento de los electrones que los trabajos citados anteriormente.

Siguiendo con los dos problemas fundamentales mencionados en la página 11 una vez que se han propuesto los mecanismos mediante los cuales cada grano absorbe radiación, el segundo paso es el describir cuantitativamente estos procesos. En particular nosotros nos restringiremos a la absorción debida a los electrones. En este caso la absorción se debe a que el grano se polariza bajo la acción del campo electromagnético, pero el dipolo así creado no está en fase con el campo. Este componente desfasada del dipolo es precisamente la que produce la absorción de energía. En lenguaje matemático, esto significa que debemos encontrar una expresión para el dipolo eléctrico inducido y luego tomar su parte imaginaria (ver apéndice II). Este mecanismo es significativo sólo en los granos metálicos puesto que sólo en los metales los electrones de valencia se pueden desplazar con relativa facilidad de un lado a otro del material. En consecuencia nuestros resultados sólo serán aplicables a partículas metálicas.

El objetivo de los capítulos II y III será el de hallar una expresión para el dipolo eléctrico inducido y para la energía absorbida en cada grano.

Como la absorción de un grano se puede describir en términos de por ejemplo la susceptibilidad  $\chi$ , la polarizabilidad  $\alpha$  o la potencia absorbida  $\langle P \rangle$ , entonces según sea el caso, deberemos hallar una expresión que relacione a  $\chi$ ,  $\alpha$  o  $\langle P \rangle$  con el coeficiente de absorción de todo el sistema. En las referencias 12, 14 y apéndice A III se tratan cada uno de estos casos respectivamente.

Posteriormente, en el capítulo III, veremos que nuestra formulación nos permite obtener una expresión para la polarizabilidad  $\alpha$  del grano, y que la relación que necesitamos es

$$a = \frac{4\pi\omega}{cn} \int_0^{\infty} g(x) \operatorname{Im} [\alpha(x, \omega)] dx \quad (1.11)$$

En esta expresión  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $n$  es el índice de refracción del medio que rodea a los polvos,  $\operatorname{Im} [\alpha(x, \omega)]$  es la parte imaginaria de la polarizabilidad a la frecuencia  $\omega$  correspondiente a un grano de polvo con diámetro  $x$  y  $g(x)$  es la función de distribución definida en la ecuación (1-1).

Finalmente, antes de terminar este capítulo, veremos cuál es la razón por la cual sólo nos interesa estudiar la región del infrarrojo de la radiación electromagnética.

Como ya se dijo en la Introducción, una de las características más importantes de las partículas pequeñas es que tienen un espectro de energías discreto. Además, debido a que el fenómeno que vamos a describir consiste en el comportamiento de los electrones de valencia de una partícula de polvo metálico cuando ésta interactúa con una onda electromagnética, podemos suponer que, bajo este tipo de interacciones, las únicas excitaciones que ocurren en el grano son precisamente las excitaciones del sistema formado sólo por los electrones de valencia. Estos sistemas son tales que el espaciamiento promedio entre sus niveles de energía está entre  $10^{-5}$  y 1 eV dependiendo del material y tamaño del grano.

En la tabla I-1 se muestran los valores del espaciamiento promedio entre niveles de energía (denotado por  $\bar{\delta}$ ) para algunos materiales y para algunos tamaños de grano y en la tabla I-2 aparece el número de electrones de valencia que tiene cada grano. Con el objeto de comparaciones posteriores, en las tablas también se ha incluido al carbono aunque éste no es un metal. En este caso se le está considerando como un elemento con cuatro electrones de valencia. En realidad las tablas I-1 sólo muestra los ordenes de magnitud para el espaciamiento  $\bar{\delta}$  y los detalles de la manera en que se construyó esta tabla se presentan en el apéndice AIV.

Entonces, debido a que  $\bar{\delta}$  es distinto de cero†, lo interesante es irradiar los polvos con luz cuya energía sea del orden de este espaciamiento o menor, que es precisamente el infrarrojo o el infrarrojo lejano. Obviamente si la energía de radiación es muy grande no "notará" que el espectro es discreto y no ocurrirá esencialmente nada diferente a lo que ocurre en el material macroscópico.

En la tabla I-3 hemos reproducido la figura de la página 20 de la referencia 38, en donde se muestra una clasificación del espectro electromagnético de acuerdo con su energía, frecuencia, longitud de onda, etc.

† La frase " $\bar{\delta}$  distinta de cero" significa en realidad que el espaciamiento  $\bar{\delta}$  no es mucho más pequeño que cualquiera de las energías involucradas en el sistema. Esto de paso restringe nuestro estudio al caso en el que la energía térmica  $KT$  sea muy pequeña ( $T$  del orden del  $1^\circ K$ ), puesto que si  $KT$  es mucho mayor que  $\bar{\delta}$  entonces el sistema puede excitarse térmicamente y absorber energía distinta a la que nos interesa estudiar.

RESUMEN.- En este capítulo se presentó el problema de absorción de radiación en partículas metálicas y se vio que para poder calcular el coeficiente de absorción del sistema mostrado en la figura 1-1, es necesario calcular antes el dipolo eléctrico inducido en los granos de polvo, cuando éstos están en presencia de un campo electromagnético cuya frecuencia corresponde al infrarrojo. Este problema será tratado en los dos capítulos siguientes.

TABLA DE VALORES DEL ESPACIAMIENTO PROMEDIO ENTRE NIVELES DE ENERGIA  $\bar{\delta}$  PARA DISTINTOS MATERIALES Y DISTINTOS TAMAÑOS.

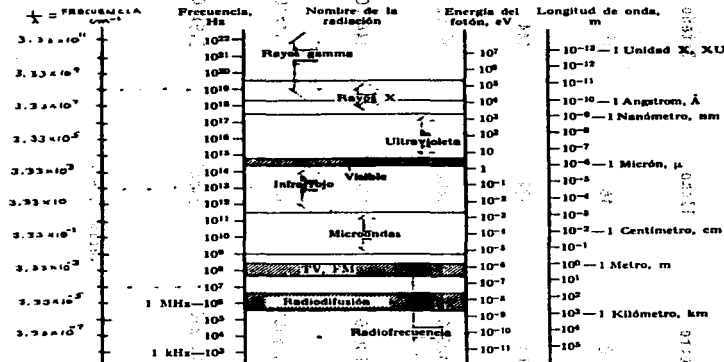
	ALUMINIO	COBRE	PLOMO	ESTAÑO	CARBONO
	valencia 3 $\frac{\# \text{ de elec.}}{\text{Å}^3} = 18.06 \times 10^{23}$ $E_F = 11.63 \text{ eV}$ $\bar{\delta} = \frac{0.566}{L^2} \text{ eV}$	valencia 2 $\frac{\# \text{ de elec.}}{\text{Å}^3} = 8.42 \times 10^{23}$ $E_F = 7 \text{ eV}$ $\bar{\delta} = \frac{110.95}{L^2}$	valencia 4 $\frac{\# \text{ de elec.}}{\text{Å}^3} = 13.2 \times 10^{23}$ $E_F = 9.37 \text{ eV}$ $\bar{\delta} = \frac{94.64}{L^2}$	VALENCIA 4 $\frac{\# \text{ de elec.}}{\text{Å}^3} = 14.48 \times 10^{23}$ $E_F = 10.03 \text{ eV}$ $\bar{\delta} = \frac{93.32}{L^2}$	VALENCIA 4 $\frac{\# \text{ de elec.}}{\text{Å}^3} = 70.4 \times 10^{23}$ $E_F = 28.84$ $\bar{\delta} = \frac{57.62}{L^2}$
L = 5 Å	.68 eV	.88 eV	.757 eV	.738 eV	.438 eV
L = 10 Å	.085 "	.11 "	.094 "	.092 "	.054 "
L = 50 Å	$6.8 \times 10^{-4} \text{ eV}$	$8.83 \times 10^{-4} \text{ eV}$	$7.57 \times 10^{-4} \text{ eV}$	$7.38 \times 10^{-4} \text{ eV}$	$4.36 \times 10^{-4} \text{ eV}$
L = 100 Å	.85 "	1.1 "	.94 "	.92 "	.54 "
L = 200 Å	.1 "	.13 "	.118 "	.115 "	.068 "
L = 300 Å	.03 "	.04 "	.035 "	.034 "	.02 "

TABLA I-1

NUMERO DE ELECTRONES DE VALENCIA POR PARTICULA.

	Aluminio	Cobre	Plomo	Estafio	"Carbono"
$L=5 \text{ \AA}$	23	10	16	18	88
$L=10 \text{ \AA}$	180	84	132	144	704
$L=50 \text{ \AA}$	23000	10000	16000	18000	22000
$L=100 \text{ \AA}$	180000	84000	132000	144000	704000
$L=200 \text{ \AA}$	$1.4 \times 10^6$	$.6 \times 10^6$	$10^6$	$1.1 \times 10^6$	$5.6 \times 10^6$
$L=300 \text{ \AA}$	$4.8 \times 10^6$	$2.2 \times 10^6$	$3.5 \times 10^6$	$3.9 \times 10^6$	$19 \times 10^6$

Table I - 2



El espectro electromagnético.

TABLA I - 3

MARCO DE REFERENCIA DE ENERGIA POR FRECUENCIA

ATOMICO

## CAPITULO II

## MODELOS DE POLARIZACION

En este capítulo se analizarán las posibilidades de algunos modelos o aproximaciones para describir el fenómeno de polarización eléctrica para un conjunto de polvos metálicos.

Como se indicó, la absorción que nos interesa describir se debe al defasamiento del dipolo inducido respecto al campo de excitación. La relación entre la energía absorbida y el dipolo eléctrico se puede escribir explícitamente si utilizamos la notación compleja para representar las magnitudes que varían con el tiempo. En estas condiciones la diferencia de fase entre  $\vec{p}$  y  $\vec{E}_0$  se puede tomar en cuenta a través de una polarizabilidad compleja  $\alpha$ . En este caso la polarizabilidad y la sección de absorción  $\sigma$  están relacionadas mediante la fórmula (ver ec. 7 del apéndice III),

$$\sigma = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}(\alpha)$$

Por lo tanto, lo primero que haremos será calcular el momento dipolar de los polvos.

Obviamente el requerimiento mínimo para las expresiones teóricas que utilizemos, es que describan correctamente el fenómeno de polarizabilidad en presencia de un campo eléctrico estático. El objeto de este capítulo es, pues, estudiar el caso en el que la frecuencia de la radiación incidente es igual a cero.

Nuestro problema ahora es describir el mecanismo mediante el cual se forma el dipolo eléctrico en cada grano. Es claro que no



esperamos encontrar una solución exacta, pues incluso en granos diminutos de unos cuantos angstroms el número de electrones es muy grande. Por ejemplo, para un grano de aluminio con  $5 \text{ \AA}$  de radio, se tendrían 31 átomos y un total de 403 electrones, 93 de los cuales son de valencia. La solución exacta de este problema está lejos de nuestro alcance y al mismo tiempo sería demasiado particular. Por lo tanto no vamos en la necesidad de proponer un modelo.

Si el campo externo es suficientemente débil y el grano es de metal, podemos suponer que sólo los electrones de valencia van a reaccionar bajo la acción del campo externo, mientras que el resto de los electrones, al igual que los iones, se mantienen en sus estados originales dentro del grano. La reacción de los electrones de valencia al campo externo consistirá en desplazarse en la dirección contraria al campo de tal forma que en un lado del grano se crea un exceso de carga negativa y en el otro un exceso de carga positiva. Esta nueva configuración de carga es el dipolo que nos interesa describir. Nuestro sistema consiste entonces en un conjunto de  $N$  electrones confinados en un recipiente con la forma del grano y que se mueven sobre un fondo de carga positiva uniforme.

La aproximación más simple para describir el comportamiento de estos  $N$  electrones consiste en despreciar por completo la interacción entre ellos. Pero en el caso de interés esta aproximación resulta muy mala, como veremos ahora. Posiblemente la forma más transparente de hacer ver por que esta aproximación no es buena, sea calculando la cantidad de carga desplazada por la acción del campo

externo y luego el campo producido a su vez por esta carga. En el apéndice V mostramos que al ignorar la repulsión entre los electrones se permite una concentración excesiva de éstos en un extremo del polvo, de tal forma que el dipolo formado es mucho mayor que el valor máximo permitido por la electrodinámica clásica. Nuestro tratamiento en el apéndice V se hace de acuerdo a la mecánica cuántica pero sus resultados se pueden explicar en términos clásicos. Lo que se obtiene es que se desplaza mucho más carga de la necesaria para anular el campo  $E_0$  dentro del polvo, debido a que la carga desplazada no se repale entre sí y por lo tanto no hay ningún desplazamiento en sentido contrario. Además, el campo inducido dentro del grano resulta ser decenas de veces más intenso que el campo de perturbación  $E_0$ . Es claro que esta situación no puede ocurrir en la realidad y en consecuencia debemos buscar otro modelo.

El hecho de que se desplace demasiada carga explica el por qué Gor'kov y Eliashberg<sup>(8)</sup> obtuvieron una polarizabilidad muy grande. Estos autores obtienen una polarizabilidad del orden de  $100 a^3$  para partículas con  $\lambda \approx 50 \text{ \AA}$ , lo cual está en completo desacuerdo con los resultados de los primeros experimentos que se realizaron 7 años después de la publicación de su trabajo. Los resultados de estos experimentos<sup>(9,10)</sup> están resumidos en el primer punto de la página 9.

En realidad Gor'kov y Eliashberg no trabajan directamente con electrones libres, sino que tratan de tomar en cuenta la interacción trabajando con cuasipartículas de masa  $m^*$ . Pero a fin de cuentas lo único que logran es una modificación del orden de  $\frac{m}{m^*}$ , donde  $m$  es la masa electrónica. Pero como  $m \approx m^*$ , sus resultados son prácticamente iguales

a los del modelo de electrones libres.

Concluimos entonces que es necesario tomar en cuenta la repulsión entre los electrones de manera más precisa. Una forma de hacerlo es usando la llamada aproximación de Hartree-Fock dependiente del TIEMPO a la que nos referimos mediante las iniciales AHFDT. A esta aproximación se le conoce también con otros nombres dependiendo de la forma en que se derivan las ecuaciones (ver pág. 138 de la referencia 42).

En el apéndice VI se indican las hipótesis que llevan a esta aproximación y se discute detalladamente en qué sentido esta aproximación es mejor que la de los electrones libres.

La deducción que hemos hecho en ese apéndice es distinta a la que hacen otros autores<sup>(42,43)</sup> debido a que nos interesa mostrar explícitamente la forma en que se toma en cuenta la interacción electrónica. Además nuestra derivación es bastante más complicada, debido a que hemos trabajado en la representación  $(r, \omega)$  con el objeto de comparar directamente nuestras expresiones con las de las referencias 11, 12, 13 y 30.

En la aproximación HFDT se encuentra que el momento dipolar inducido  $\bar{p}$  está dado por (Apéndice VI ec. A VI-1<sup>†††</sup>)

$$\langle \bar{p} \rangle_H = \int_V d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \phi(\vec{r}, \omega) \chi(\vec{r}', \vec{r}'') \quad (11-1)$$

donde  $\phi(\vec{r}, \omega)$  es la transformada de Fourier del potencial total  $\phi(\vec{r}, t)$  que es la suma de  $\phi_e(\vec{r}, t)$  y el potencial producido por el gas de electrones  $\phi_{eL}(\vec{r}, t)$ . La fun-

<sup>†††</sup> En la representación  $k, \omega$  la aproximación HFDT se reduce a igualar la susceptibilidad con la polarizabilidad de los electrones libres  $\chi_{\text{libres}} = \chi_0$  ver apéndice VI.

ción  $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$  está dada por (ec. AVI-1') en donde hemos absorbido el factor 2 en los símbolos  $\sum_{mn}$  y se ha supuesto que el sistema es isotrópico)

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_n - \eta_m}{\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega} \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_m(\vec{r}') \varphi_m^*(\vec{r}') \varphi_n(\vec{r}) \quad (11-2)$$

A esta función se le llama función respuesta densidad-densidad y es relativamente fácil de calcular, pero en cambio el cálculo del potencial  $\Phi(\vec{r}, t)$  es en general complicado.

Algunos autores han introducido una simplificación adicional a la aproximación HFDT que consiste en suponer que  $\Phi(r, t)$  produce un campo uniforme y por lo tanto

$$\Phi(\vec{r}, t) = -\vec{E} \cdot \vec{r}$$

A esta aproximación la llamaremos aproximación Hartre-Fock local dependiente del tiempo (AHFLDT).

Bajo estas condiciones se encuentra que (ver ec. AVI-3')

$$\vec{P} = K(x, \omega) \vec{E} \quad (11-3)$$

donde  $\vec{E}$  es la T. de Fourier del campo total uniforme  $\vec{E}(x, t)$  (suma del campo externo  $\vec{E}_0$  y del campo producido para el propio dipolo) y  $K(x, \omega)$  es una función que depende del diámetro  $x$  de la partícula y de la frecuencia del campo  $\omega$ . La expresión para  $K(x, \omega)$  es

$$K(x, \omega) = \int \vec{r} d\vec{r} \int \vec{r}' d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}')$$

y cuando  $\omega = 0$  se encuentra que es igual a (ver ec. AVI-4).

$$K(x, \omega) = -\frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_n - \eta_m}{\epsilon_n - \epsilon_m} \bar{T}_{mn} \cdot \bar{Y}_{nm} \quad (11-4)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_n$  es la energía del estado  $n$  del modelo de partícula independiente,  $\eta_n$  es el número de ocupación de ese estado y  $\bar{T}_{mn}$  son los elementos de matriz del operador de posición  $\bar{T}$  correspondiente a un solo electrón.

Si comparamos la expresión 11-3 con la relación bien conocida de la electrodinámica clásica

$$\bar{P} = \chi \bar{E}$$

donde  $\bar{P}$  es el momento dipolar por unidad de volumen y  $\chi$  es la susceptibilidad, vemos que en la aproximación HFLDT

$$\chi_{\text{HFLDT}} = -\frac{e^2}{3V} \sum_{mn} \frac{\eta_n - \eta_m}{\epsilon_n - \epsilon_m} \bar{T}_{mn} \cdot \bar{Y}_{nm} = \frac{K(x, \omega)}{V} \quad (11-5)$$

y por tanto  $\chi_{\text{HFLDT}}$  es una constante en el interior del grano.

Por otro lado, en la aproximación de electrón libre que denotaremos por A.E.L. se encuentra que (ver también apéndice VI):

$$\bar{P} = K(x, \omega) \bar{E}_0,$$

y comparando con la ecuación que define a la polarizabilidad:

$$\bar{P} = \alpha \bar{E}_0$$

vemos que en la aproximación E.L.

$$\alpha_{\text{el}} = -\frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_n - \eta_m}{\epsilon_n - \epsilon_m} \bar{T}_{mn} \cdot \bar{Y}_{nm} = K(x, \omega) \quad (11-6)$$

Las ecuaciones 11-5 y 11-6 implican que la magnitud  $k(x, \omega)$  es igual a la polarizabilidad  $\alpha_{\text{E.L.}}$  o bien a la sus-

ceptibilidad,  $\chi_{\text{HFLDT}}$ , dependiendo de la aproximación que se esté haciendo. Vemos también que en esencia la aproximación HFLDT consiste en identificar la susceptibilidad con la polarizabilidad de los electrones libres, o sea

$$\chi_{\text{HFLDT}} = \frac{\alpha_{\text{el}}}{V} = \frac{K(x,0)}{V} \quad (11-7)$$

En el apéndice VI mostramos que en esta aproximación cada electrón se mueve en un campo promedio producido por el resto de los electrones y esto equivale a introducir un campo de depolarización que limita el desplazamiento excesivo de electrones como ocurría en la aproximación del electrón libre. De esta manera se evita que el momento dipolar sea demasiado grande. De hecho se puede demostrar que la polarizabilidad que corresponde a un sistema con una susceptibilidad dada por  $\chi = \frac{K(x,\omega)}{V}$ , está efectivamente por debajo del valor  $a^3$  lo que está de acuerdo, ahora sí, con primer resultado experimental de la página 9†.

A pesar del éxito de esta aproximación respecto a la primera parte de los resultados experimentales, ello no es una

† La demostración de esta afirmación se puede ver en la referencia 30, aunque desde un punto de vista más general, puesto que se trabaja dentro del contexto de la aproximación HFDT y por lo tanto no se supone que  $X$  sea una constante en el interior del grano. Una demostración más cualitativa se puede ver en el apéndice VII, en donde se ve en un caso particular que para cualquier valor positivo de  $X$ ,  $\chi \alpha$  siempre resulta ser menor o igual que  $a^3$  (en la referencia 8 se muestra que  $K(x,0)/V$  siempre es positiva y del orden de  $\frac{4}{15} \frac{e^2 m P r a^3}{h^3 \pi^2 V}$

razón suficiente<sup>†</sup> para suponer a priori que el campo de depolarización que se está introduciendo implícitamente al tomar  $\chi = \frac{k(x, \omega)}{\sqrt{V}}$  es justo el que se requiere para tomar en cuenta correctamente la interacción electrónica. Una forma de investigar la validez de esta suposición es aplicar la teoría para explicar los otros tres puntos experimentales. Esto es precisamente lo que se ha hecho en las referencias 11, 12, 13 y 30<sup>††</sup>, donde se muestra que la teoría falla drásticamente en sus predicciones para los puntos 3 y 4 de la página 10.

Se podría argumentar, sin embargo, que las propiedades de absorción reportadas en los experimentos se deben a otros fenómenos distintos de la polarizabilidad electrónica, como por ejemplo la oxidación o la excitación de los iones de la superficie, y pensar entonces que la absorción de luz debida a los electrones si está correctamente descrita por la aproximación HFLDT pero que su contribución es opacada por la de los otros procesos. Sin embargo, aunque resultara cierto que la contribución principal no se debe a la polarización de la densidad de carga electrónica, pueden hacerse dos observaciones acerca de la aproximación HFLDT que nos hacen pensar que no describe apropiadamente el comportamiento de los electrones<sup>†††</sup>.

† Al identificar  $X$  con  $k(x, \omega)/\sqrt{V}$  se obtendrá siempre un valor aceptable para  $\alpha$  independientemente del valor de  $X \in (0, \infty)$  (ver apéndice VII).

†† En realidad la  $X$  de estos autores no es exactamente  $\frac{k(x, \omega)}{\sqrt{V}}$  sino una ligeramente modificada por el factor  $m/m^*$ ; pero esto, desde el punto de vista práctico, no tiene importancia puesto que  $m \approx m^*$ .

††† Cabe mencionar otra objeción de tipo conceptual que hacemos en el apéndice VI hoja (132) sobre el trabajo de Strässler, etc. (11, 30) cuando escriben  $X = k(x, \omega)/\sqrt{V}$ , que es la esencia de la aproximación HFLDT

La primera de ellas se refiere a que desde el punto de vista de la electrodinámica clásica el tomar  $X = \frac{\alpha}{\sqrt{\epsilon}}$  es una aproximación sumamente mala en conductores. En el apéndice VII se muestra que una de las implicaciones de la aproximación HFLDT es poner el campo total  $\vec{E}$  en las expresiones en donde debe ir  $\vec{E}_0$  (o equivalentemente poner el potencial total  $\phi$  en vez de  $\phi_0$  ( Ver referencia 42 pág. 139), de modo que se considera que la perturbación introducida al sistema es el campo  $\vec{E}$  en vez de  $\vec{E}_0$ †. Pero en ese apéndice mostramos que la hipótesis  $\vec{E} = \vec{E}_0$  puede resultar totalmente errónea, principalmente en conductores, ya que en este caso  $\vec{E}$  es rigurosamente nulo mientras que  $\vec{E}_0$  puede ser muy diferente de cero. También se muestra que sólo cuando  $\alpha \ll a^3$  la aproximación  $\vec{E} = \vec{E}_0$  (o  $X = \frac{\alpha}{\sqrt{\epsilon}}$ ) es adecuada, pero esto no ocurre en los conductores pues en éstos  $\alpha \rightarrow a^3$  y la susceptibilidad no está definida (en la ecuación AVII-5 se muestra que X tiende a infinito).

Un comentario importante a este respecto es el siguiente: al suponer que los electrones responden a  $\vec{E}$  en vez de a  $\vec{E}_0$  se está considerando al sistema bajo la acción de un campo mucho menor que el real (pues en los conductores  $\vec{E} = 0$ ), y esto puede traer como consecuencia que el cálculo del dipolo

† Obviamente en el sistema físico los electrones sienten y responden al campo total (y esto no es ninguna aproximación), pero este hecho está tomando en cuenta en la formulación matemática exacta. Por lo tanto en las expresiones en donde aparece  $\vec{E}_0$  no debe ponerse  $\vec{E}$  argumentando que es a este último al que los electrones responden (por ejemplo en la expresión exacta  $\vec{p} = \alpha \vec{E}_0$  no debe usarse  $\vec{E}$  ver apéndices VI, VII y VIII). Es claro también que en algunos casos será permisible hacer la aproximación  $\vec{E} = \vec{E}_0$  que es precisamente en lo que consiste la aproximación HFLDT, pero debe tomarse sólo como una aproximación y no como una corrección a una teoría errónea como proponen algunos autores (referencia 11).



Inducido dé lugar a un resultado mucho más pequeño que el que corresponde a la realidad, de modo que la absorción calculada es menor que la observada. Dicho en otras palabras, esta aproximación limita excesivamente el desplazamiento de carga.

La segunda razón que tenemos para dudar de la validez de la aproximación HF $\underline{L}$ DT es que, al haber utilizado una aproximación que toma en cuenta la interacción electrónica en forma más adecuada, llegamos a predicciones muy distintas. Este es en nuestra opinión uno de los resultados más importantes de este trabajo, ya que esta conclusión es independiente de que el factor principal que contribuyen al valor del coeficiente de absorción, sea o no la polarizabilidad electrónica. Podemos mencionar sin embargo que nuestros resultados están en completo acuerdo con los resultados experimentales 1, 2 y 3 y están muy cerca de coincidir con los del cuarto punto.

Debido a estas consideraciones vemos que es necesario utilizar otro método más conveniente de atacar el problema de polarización en los polvos.

Una posibilidad sería trabajar con la aproximación HFDT pero sin hacer la suposición  $\phi(\bar{r};t) = -\bar{E}\cdot\bar{r}'$  que llevó a la aproximación local HF $\underline{L}$ DT.

Como se menciona en el apéndice VI (pág. 131), para aplicar la aproximación HFDT se requiere resolver la ecuación 11-1, pero para esto es necesario conocer el potencial total  $\phi(\bar{r};t)$ , que en general es un problema complicado.

Obviamente si se logra determinar correctamente  $\phi(\bar{r}',t)$  entonces AHFDT será más exacta que AHF $\underline{L}$ DT y es posi-

ble que sus predicciones se acerquen más a los experimentos.

Sin embargo debido a la dificultad para determinar  $\Phi(\vec{r}, t)$  hemos elegido otro método. Lo llamaremos método de LUSHNIKOV y SIMONOV (51,52,53) y nos referiremos a él mediante las iniciales MLS.

En el método de Lushnikov y Simonov se llega a que el momento dipolar estático está dado por la expresión

$$\vec{p} = -\frac{e^2}{3} \sum_{\lambda\lambda'} \frac{\eta_{\lambda} - \eta_{\lambda'}}{\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'}} \bar{T}_{\lambda\lambda'} \cdot \bar{R}_{\lambda\lambda'} \quad (11.8)$$

donde  $\bar{R}$  es un operador que satisface una ecuación de Dyson de la forma

$$\bar{R} = \bar{\gamma} + T^w A R \quad (11.9)$$

que, escrita en la representación de las coordenadas, se lee

$$\bar{R} = \bar{\gamma} + e^2 \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{\lambda\lambda'} \psi_{\lambda}(\vec{r}') \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}) \frac{\eta_{\lambda} - \eta_{\lambda'}}{\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'}} R_{\lambda\lambda'} \quad (11.10)$$

La forma en que se llega a estas ecuaciones y el significado preciso de las cantidades que en ellas aparecen se discutirá en el capítulo III, puesto que las ecuaciones anteriores se pueden obtener como casos particulares de otras más generales que deduciremos en ese capítulo y que corresponden al caso de frecuencia del campo distinta de cero. Por lo pronto sólo veremos la forma en que Lushnikov y Simonov calculan la polarizabilidad estática a partir de ellas.

Sin embargo antes de hacer esto conviene discutir brevemente la diferencia entre la aproximación HFDT y el método LS.

En el apéndice VI se demuestra que el momento dipolar se puede expresar alternativamente como (ecs. AVI-1 y AVI-1''')

$$\langle \vec{p} \rangle_{N_1} = \begin{cases} - \int_V \vec{r} d\vec{r} \int_V d\vec{r}' \cdot \phi_0(\vec{r}, \omega) \frac{1}{\hbar} \int_0^{\infty} \langle [S(\vec{r}, t), S(\vec{r}', t')] \rangle_{N_1} e^{-\omega t} dt \\ \int_V \vec{r} d\vec{r} \int_V d\vec{r}' \cdot \phi(\vec{r}, \omega) \chi(\vec{r}, \vec{r}') \end{cases}$$

En el método LS se trabaja esencialmente con la expresión de arriba en donde se aprovecha el hecho de que  $\phi_0(\vec{r}, \omega)$  es de la forma  $\phi_0 = -\vec{E}_0 \cdot \vec{r}'$  y por lo tanto se puede sacar el campo  $\vec{E}_0$  fuera de la integral, sin embargo el factor restante depende de las coordenadas de todas las partículas que forman al sistema y debe usarse teoría de muchos cuerpos para calcularlo.

Por otro lado, la aproximación HFDT trabaja con la expresión de abajo en donde ahora la función  $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$  depende únicamente de las coordenadas de una sola partícula y por lo tanto puede determinarse con relativa facilidad. En cambio el cálculo de  $\phi(\vec{r}, t)$  puede resultar muy complicado.

Continuemos ahora con el cálculo de la polarizabilidad estática de acuerdo con método LS.

Si recordamos la definición de la polarizabilidad, se concluye de la ecuación 11-8 que

$$\alpha_0 = -\frac{e^2}{3} \sum_{\lambda\lambda'} \frac{\eta_{\lambda} - \eta_{\lambda'}}{E_{\lambda} - E_{\lambda'}} \bar{r}_{\lambda\lambda'} \bar{R}_{\lambda\lambda'} \quad (11.11)$$

Esta ecuación tiene la misma forma que la ecuación 11.4 que es la que se usó en la aproximación EL para la polarizabilidad  $\alpha_{EL}$  y en la aproximación HFLDT para la susceptibilidad  $\chi_{HFLDT}$ . Además, las cantidades que aparecen en ambas ecuaciones tienen el mismo significado excepto por  $\bar{R}_{\lambda\lambda'}$  que sustituye a  $\bar{r}_{nm}$ . En el capítulo III veremos que  $\bar{R}_{\lambda\lambda'}$  hace las veces de una coordenada efectiva y que el método LS consiste en trabajar con un campo efectivo que toma en cuenta el efecto del campo  $\bar{E}_0$  junto con la interacción electrónica, lo cual finalmente se traduce en la modificación de la coordenada  $\bar{r}$ .

Para calcular la polarizabilidad  $\alpha$  primero se debe calcular la coordenada  $\bar{r}$  a partir de la ecuación 11.10 y luego sustituirla en 11.11. Lushnikov y Simonov<sup>(51)</sup> resolvieron la ecuación 11.10 en forma aproximada y obtuvieron que el operador  $\bar{R}$  en la representación de las coordenadas está dado por

$$\bar{R} = \bar{r} \left( \frac{3\sqrt{3r}}{\sinh \sqrt{3r}} \right) \left( \frac{\cosh \sqrt{3r} \frac{r}{a}}{(\sqrt{3r} \frac{r}{a})^2} - \frac{\sinh \sqrt{3r} \frac{r}{a}}{(\sqrt{3r} \frac{r}{a})^3} \right) \quad (11.12)$$

donde

$$r = \frac{4 e^2 m P_f a^2}{3 \hbar^3 \pi}$$

y

$$r = |\bar{r}|$$

Llevando esta ecuación a la 11.11 y después de varias aproximaciones se obtiene que (ver apéndice IX)

$$\alpha_0 = a^3 \left( 1 + \frac{1}{\gamma} - \sqrt{\frac{2}{\gamma}} \coth \sqrt{3\gamma} \right) \quad (11.13)$$

Como  $\gamma$  es proporcional al cuadrado del radio  $a$ , esta ecuación indica que los valores de  $\alpha_0$  van desde un valor mínimo  $\alpha_0 = 0$  cuando  $a = 0$ , hasta un valor máximo  $\alpha_0 = a^3$  cuando  $a \rightarrow \infty$ .

Lushnikov y Simonov han graficado la expresión

$$\frac{\alpha_0}{a^3} = 1 + \frac{1}{\gamma} - \sqrt{\frac{2}{\gamma}} \coth \sqrt{3\gamma}$$

como función de  $\gamma$ , obteniendo una curva creciente y limitada superiormente por el valor  $\frac{\alpha_0}{a^3} = 1$ , que corresponde al valor  $\gamma = \infty$ . Esta gráfica se reproduce en la figura 11.1.

Estos resultados están de acuerdo con el primer punto experimental y eran de esperarse a partir de argumentos cualitativos. En efecto, como hemos mencionado, la electrodinámica clásica predice un valor máximo para conductores de  $\alpha_0 = a^3$ , lo cual corresponde al caso en el que las cargas internas se distribuyen de tal forma que el campo externo  $\vec{E}_0$  es apantallado completamente dentro del conductor y por lo tanto  $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{0}$ . Sin embargo cuando el sistema es muy pequeño las cargas internas no alcanzan a apantallar al campo externo y por lo tanto  $\vec{E}(\vec{r}) \neq \vec{0}$ , de modo que  $\alpha_0$  toma un valor menor que el máximo.

RESUMEN.- En este capítulo presentamos varios métodos para describir el fenómeno de polarización estática y encontramos que el más apropiado es el HLS. Una vez que se ha comprobado que este método

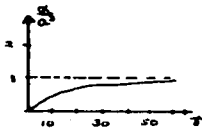
satisface el requerimiento mínimo para campos estáticos, el siguiente paso es calcular la polarizabilidad dinámica y a partir de ella el coeficiente de absorción. Estos cálculos se harán en el capítulo siguiente.



Fig. 1. Diagrama de coordenadas.

Fig. 2. Diagrama de coordenadas.

y de la  $\frac{dV}{dt}$ , en función de  $V$  y  $t$ , para el caso de un sistema  
 de un solo grado de libertad. La ecuación de movimiento del sistema se puede  
 escribir en la forma de un problema de valores en los límites.



[t] no tiene unidades

FIGURA II-1  
 [GRAFICA DE  $\frac{dV}{dt}$  - V - t]  
 TOMADA DE LA RESONANCIA 51

## CAPITULO III

GENERALIZACION DEL METODO DE LUSHNIKOV Y SIMONOV PARA EL CASO  $\omega \neq 0$  Y CALCULO DE LA ABSORCION.

En este capítulo calcularemos la polarización de los granos de polvo en presencia de campos variables con el tiempo utilizando una generalización del MLS. Posteriormente calcularemos el coeficiente de absorción para varios materiales de polvo metálico.

La forma en que LS<sup>(51)</sup> calculan la polarizabilidad estática fue derivada a partir de los trabajos de A.B. Migdal<sup>(54,55,56,57,58)</sup>, los cuales fueron aplicados por este autor al estudio de los núcleos atómicos. Estos trabajos fueron presentados posteriormente en los libros de A.B. Migdal "Theory of finite Fermi Systems and Applications to Atomic Nuclei"<sup>(59)</sup> y "Qualitative Methods in Quantum Theory"<sup>(60)</sup>.

Lo que hicieron LS<sup>(51)</sup> fue tomar los resultados de Migdal<sup>(54)</sup> pero cambiando la interacción nuclear por la coulombiana y restringirse al caso de frecuencia igual a cero. Nosotros haremos ahora lo mismo que LS pero sin restringirnos al caso  $\omega = 0$ .

A continuación se desarrollará esta nueva aproximación. Esta teoría está basada en los métodos de la teoría de campo aplicados a la mecánica estadística y al problema de muchos cuerpos. El punto de partida es suponer que las excitaciones del sistema se pueden describir por cuasipartículas cuya dinámica está determinada por una matriz densidad  $\rho$ . Cuando aplicamos un campo electromagnético sobre el sistema, el elemento de matriz  $(m, n)$  del operador  $\hat{S}$  se puede escribir



como +

$$\hat{g}_{mn} = (\hat{g}_0 + \delta \hat{g})_{mn}$$

donde  $\delta \hat{g}$  es el cambio en la matriz densidad provocado por el potencial de perturbación  $V'(\vec{r}, t)$  que se ha aplicado al sistema originalmente descrito por  $\hat{g}_0$ . Entonces

$$\langle \hat{p} \rangle = \sum_{mn} \hat{g}_{mn} \hat{p}_{nm}$$

donde

$$\hat{p} = e_q \hat{r} \quad (III, 1)$$

y donde  $\hat{r}$  son las coordenadas de la cuasipartícula y  $e_q$  su carga. Por lo tanto

$$\langle \hat{p} \rangle = e_q \sum_{mn} (\hat{g}_{0mn} \hat{r}_{nm} + \delta \hat{g}_{mn} \hat{r}_{nm})$$

Pero si originalmente el dipolo del sistema es nulo, entonces

$$\sum_{mn} \hat{g}_{0mn} \hat{r}_{nm} = 0 \quad \text{y tenemos}$$

$$\langle \hat{p} \rangle = e_q \sum_{mn} \delta \hat{g}_{mn} \hat{r}_{nm} \quad (III, 1')$$

Más adelante veremos que el operador  $\hat{g}$  no es diagonal.

En el apéndice X se demuestra que el operador  $\hat{\mathcal{S}}$  es igual a

$$\mathcal{S} = \frac{1}{i\alpha^2} G V G \Big|_{t=t'}=0 \tag{III,2}$$

donde

$$V = \epsilon_0 V^0 + T^{\omega} A V \tag{III,2'}$$

El significado preciso de cada una de las cantidades que aparecen arriba se indica en el apéndice mencionado, pero aquí baste decir que G es el operador asociado a la función de Green,  $T^{\omega}$  es la amplitud de dispersión entre dos partículas debida a la interacción coulombiana, A es el producto de la parte polar de dos funciones de Green y V es el potencial efectivo que siente la cuasipartícula debido a la polarización del sistema. En otras palabras, al haber una redistribución de las cargas, el campo dentro del sistema ya no es  $v^0$  sino V. Para determinar V debemos resolver la ecuación III,2'.

En el apéndice XI demostramos que cuando el potencial de perturbación  $v^0$  varía armónicamente con el tiempo, es decir, cuando los elementos de matriz asociados al operador  $\hat{V}^0$  son de la forma

$$\begin{aligned} \langle \lambda t | \hat{V}^0 | \lambda' t' \rangle &= \langle \lambda | V^0(t) | \lambda' \rangle \delta(t-t') = \langle \lambda | V^0 | \lambda' \rangle e^{-i\omega t} \\ &= V_{\lambda\lambda'} e^{-i\omega t} \delta(t-t'), \end{aligned}$$

entonces el elemento de matriz (m,n) de la ecuación III,2 es:

$$\mathcal{S}_{mn}(t) = \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \omega} V_{mn}' e^{-i\omega t}$$

con

$$V_{mn}(t) \equiv V'_{mn} e^{-i\omega t}$$

y

$$V_{mn}^0(t) = V'_{mn} e^{-i\omega t},$$

o, en la representación  $E$

$$\delta S_{mn} = \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \omega} V'_{mn}$$

Si además el potencial  $\langle \bar{\gamma} | V_0' | \bar{\gamma}' \rangle = V_0'(\bar{\gamma}) \delta(\bar{\gamma} - \bar{\gamma}')$  es tal que produce un campo uniforme  $\bar{E}_0$  entonces  $V_0'(\bar{\gamma}) = -\bar{\gamma} \cdot \bar{E}_0$  y el potencial efectivo  $\langle \bar{\gamma} | V' | \bar{\gamma}' \rangle = V'(\bar{\gamma}) \delta(\bar{\gamma} - \bar{\gamma}')$  también será de la forma

$$V(\bar{\gamma}) = -e q \bar{R} \cdot \bar{E}_0 \quad (11,3)$$

donde ahora  $\bar{R}$  son las coordenadas efectivas que deben determinarse de la ecuación que resulta de sustituir (11,3) en (11,2)', o sea

$$\bar{R} = \bar{\gamma} + T^{-1} A \bar{R} \quad (11,4)$$

Bajo estas condiciones el cambio en la matriz densidad será

$$\delta S_{mn} = -e q \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \omega} \bar{R}_{mn} \cdot \bar{E}_0 \quad (11,5)$$

Si sustituimos la ecuación III,5 en la expresión III,1' para el momento dipolar tenemos (la carga efectiva  $e_q$  que aparece en la expresión III,1 para  $\bar{p}$  es por definición la que aparece en III,3):

$$\langle \hat{p} \rangle = -e_q^2 \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \omega} \bar{R}_{mn} \bar{Y}_{nm} \cdot \bar{E}_0$$

Para el caso de la interacción de Coulomb la carga  $e_q$  se puede tomar igual a la del electrón (pág. 187, ref. 59).

La ecuación anterior nos da una expresión para el tensor de polarizabilidad  $\vec{\alpha}$  definido a través de  $\bar{p} = \vec{\alpha} \bar{E}_0$ , o sea:

$$\vec{\alpha} = -e^2 \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \omega} \bar{R}_{mn} \bar{Y}_{nm}$$

donde  $\bar{R}_{mn} \bar{Y}_{nm}$  es una díada. Sin embargo, si el sistema es isotrópico,  $\vec{\alpha}$  es paralelo a  $\bar{E}_0$  y la polarizabilidad es simplemente una matriz escalar cuyo elemento distinto de cero es

$$\alpha = -\frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \omega} \bar{Y}_{nm} \cdot \bar{R}_{mn} \quad (III,6)$$

Las coordenadas efectivas  $\bar{R}$  deben determinarse a partir de la ecuación III,4 que, escrita en la representación  $\bar{r}$  es<sup>†</sup>

$$\bar{R} = \bar{r} + e^2 \int \frac{d\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \sum_{\lambda\lambda'} \frac{\varphi_{\lambda\lambda'}^*(\bar{r}; \bar{r}')}{E_\lambda - E_{\lambda'} - \omega - i\delta} \bar{R}_{\lambda\lambda'} \quad (III,7)$$

<sup>†</sup>En realidad es una representación híbrida, ver apéndice XII.

Estas son las ecuaciones que deseábamos obtener. Las ecuaciones 11,10 y 11,11 que usaron LS son un caso particular de ellas. Estas expresiones serán ahora las ecuaciones de partida que nos servirán para calcular las magnitudes reportadas en los experimentos.

Como puede verse, la estructura de estas ecuaciones es tal que difícilmente podemos esperar resolverlas exactamente. Esto es particularmente cierto en la ecuación 111,7, en donde la incógnita  $\bar{R}$  aparece en ambos lados. Debemos contentarnos pues con resolverlas aproximadamente y aceptar que los datos experimentales podrán predecirse sólo hasta una cierta aproximación. No hemos podido determinar el error en nuestros resultados, pero al final del capítulo haremos una lista de todas las aproximaciones que se han hecho.

La primera aproximación que vamos a hacer será transformar la ecuación 111,6 en una más simple.

Haciendo uso de la identidad

$$\frac{1}{A-B} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A(A-B)}$$

podemos separar en la ecuación 111,6 la parte que no depende explícitamente de la frecuencia  $\omega$ . Procediendo tenemos:

$$\alpha = -\frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n} \bar{\gamma}_{mn} \cdot \bar{R}_{mn} - \frac{e^2 \omega \hbar}{3} \sum_{mn} \frac{(\eta_m - \eta_n) \bar{\gamma}_{mn} \cdot \bar{R}_{mn}}{(\epsilon_m - \epsilon_n) [\epsilon_m - \epsilon_n + (\omega + i\delta)\hbar]}$$

Denotando por  $\alpha_0$  la primera suma y multiplicando por cada término de la segunda suma, tenemos

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_n + (\omega + i\delta)\hbar}{\epsilon_m - \epsilon_n + (\omega + i\delta)\hbar}$$

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{e^2 \omega \hbar}{3} \left\{ \sum_n \left[ \frac{(\eta_m - \eta_n) \bar{T}_{mn} \cdot \bar{R}_{mn}}{(\epsilon_m - \epsilon_n)^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2} \right] + \sum_n \left[ \frac{\omega \hbar (\eta_m - \eta_n) \bar{T}_{mn} \cdot \bar{R}_{mn}}{(\epsilon_m - \epsilon_n) [(\epsilon_m - \epsilon_n)^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2]} \right] \right\}$$

Ahora tomaremos un promedio de los dos últimos términos sobre un conjunto estadístico de espectros. Para esto multiplicamos por la probabilidad de que un nivel esté entre  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_1 + d\epsilon_1$  y el otro entre  $\epsilon_2$  y  $\epsilon_2 + d\epsilon_2$ , e integramos sobre  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ . Además si en cada nivel hay dos partículas debemos sumar sobre los espines.

Denotemos por  $D(\epsilon_1 - \epsilon_2)$  la densidad de probabilidad correspondiente a un espaciamento promedio entre niveles igual a 1. Entonces la probabilidad antes mencionada está dada por

$$D(\epsilon_1 - \epsilon_2) d\epsilon_1 d\epsilon_2$$

donde  $\delta^{-1}$  es el espaciamento de niveles promedio correspondiente al tamaño del grano. El valor de  $\delta^{-1}$  puede obtenerse si se lleva el valor de  $N$  dado en la ecuación AIV-2 a la ecuación AIV-1. Así obtenemos

$$\delta^{-1} = \nu^{-1} = \frac{2\pi^2 \hbar^3}{V_m \rho_F} \quad (III, 7)$$

donde se supone que en cada nivel hay dos partículas.

Por lo tanto

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{e^2 \omega \hbar v^2}{3} \left\{ \sum_{s_1, s_2, s_1'}^2 \int \frac{(n_{1s_1} - n_{2s_2}) \bar{R}_{1s_1, 2s_2} - \bar{Y}_{2s_2, 1s_1}}{(E_1 - E_2)^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2} D(E_1 - E_2) dE_1 dE_2 \right. \\ \left. + \omega \hbar \sum_{s_1, s_2, s_1'}^2 \int \frac{(n_{1s_1} - n_{2s_2}) \bar{R}_{1s_1, 2s_2} - \bar{Y}_{2s_2, 1s_1}}{(E_1 - E_2) [(E_1 - E_2)^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2]} D(E_1 - E_2) dE_1 dE_2 \right\}$$

Pero como los operadores  $\hat{r}$  y  $\hat{R}$  no dependen del espín,  $\bar{Y}_{2s_2, 1s_1} = \bar{Y}_{2s_2, 1s_2}$ .

y por lo tanto

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{e^2 \hbar \omega v^2}{3} \left\{ \sum_{s_1, s_1'}^2 \int \frac{(n_1 - n_2) \bar{R}_{12} - \bar{Y}_{21}}{(E_1 - E_2)^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2} D(E_1 - E_2) dE_1 dE_2 \right. \\ \left. + \omega \hbar \sum_{s_1, s_1'}^2 \int \frac{(n_1 - n_2) \bar{R}_{12} - \bar{Y}_{21}}{(E_1 - E_2) [(E_1 - E_2)^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2]} D(E_1 - E_2) dE_1 dE_2 \right\}$$

Si pedimos que  $\omega$  sea mucho menor que la frecuencia promedio  $\frac{v_1^2}{R}$

con la que las partículas van de una pared a otra del grano de polvo,

entonces para todos los estados que satisfagan  $E_1 - E_2 \approx \hbar \omega < \hbar \frac{v_1^2}{R}$ .

podremos aproximar los valores de los elementos de matriz  $\bar{R}_{12}$  y  $\bar{Y}_{21}$ ,

por una expresión que sólo dependa de la diferencia  $E_1 - E_2 \approx v^{-1}$

y, por lo tanto, se tendrá que para estos estados el producto  $\bar{R}_{12} - \bar{Y}_{21}$ ,

es casi una constante que denotaremos por  $(\bar{R}_{12} - \bar{Y}_{21})_0$ .

Pero vemos además que son precisamente estos estados ( $E_1 - E_2 \approx \hbar \omega$ )

los que más contribuyen el valor de la integral, en consecuencia podemos

sacar la constante  $(\bar{R}_{12} - \bar{Y}_{21})_0$  y escribir

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{e^2 \hbar \omega^2}{3} (\bar{R}_{12} \cdot \bar{r}_{21})_0 \left\{ \sum_{s_1, s_2} \int \frac{(\eta_1 - \eta_2) D(|\epsilon_1 - \epsilon_2|) d\epsilon_1 d\epsilon_2}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2} + \omega \hbar \sum_{s_1, s_2} \int \frac{(\eta_1 - \eta_2) D(|\epsilon_1 - \epsilon_2|) d\epsilon_1 d\epsilon_2}{(\epsilon_1 - \epsilon_2) [(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2]} \right\}$$

El valor de  $(\bar{R}_{12} \cdot \bar{r}_{21})_0$  se determinará en el apéndice XIV.

Sea ahora

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_1 \\ \epsilon &= \epsilon_1 - \epsilon_2 \end{aligned}$$

y haciendo  $\frac{\eta_1 - \eta_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \approx \frac{d\eta_1}{d\epsilon_1}$  tenemos

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{1}{3} e^2 \hbar \omega^2 (\bar{R}_{12} \cdot \bar{r}_{21})_0 \left\{ \sum_{s_1, s_2} \int_{-\omega}^{\omega} \frac{\epsilon D(|\epsilon|) d\epsilon}{\epsilon^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2} \int_{-\omega}^{\omega} \frac{d\eta_1}{d\epsilon_1} d\epsilon_1 + \omega \hbar \sum_{s_1, s_2} \int_{-\omega}^{\omega} \frac{D(|\epsilon|) d\epsilon}{\epsilon^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2} \int_{-\omega}^{\omega} \frac{d\eta_1}{d\epsilon_1} d\epsilon_1 \right\}$$

Como el integrando en la primera integral es una función impar, ese término desaparece, con lo cual

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{e^2 (\bar{R}_{12} \cdot \bar{r}_{21})_0 \nu^2 \hbar^2 \omega^2}{3} \sum_{s_1, s_2} \int_{-\omega}^{\omega} \frac{D(|\epsilon|) d\epsilon}{\epsilon^2 - (\omega + i\delta)^2 \hbar^2}$$

Esta expresión es muy semejante a la que obtuvieron los autores de la referencia 8. La diferencia principal es que ahora aparece la coordenada efectiva  $\bar{R}$  en lugar de  $\bar{r}$  (la coordenada efectiva  $\bar{R}$  aparece tanto en  $\alpha_0$  como en el segundo término).



Para seguir adelante necesitamos proponer alguna forma para la función  $D(\epsilon E)$ . Si suponemos que no hay ninguna correlación entre la posición de un cierto nivel y sus vecinos entonces

$$D(\epsilon E) = \delta E = 1 \quad \text{y veremos que esto da precisamente la}$$

dependencia  $\omega^2$  del coeficiente de absorción que muestran los experimentos. Si por otra parte proponemos para  $D(\epsilon E)$  las expresiones que resultan de la teoría de matrices estocásticas entonces el coeficiente de absorción ya no dependerá de  $\omega^2$  excepto cuando  $\nu\omega \gg 1$  en cuyo caso se llega a expresiones equivalentes al caso  $D(\epsilon E) = 1$

Haciendo  $D(\epsilon E) = 1$  en la integral de la ecuación anterior se obtiene

$$\sum_{s=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE D(\epsilon E)}{E^2 - (\omega + iS)^2 \hbar^2} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{[E + (\omega + iS)\hbar][E - (\omega + iS)\hbar]}$$

$$= \frac{2\pi i}{\omega \hbar}$$

y por lo tanto

$$\alpha = \alpha_0 + i \frac{2}{3} \pi e^2 \nu^2 \hbar \omega (\bar{R}_{12} - \bar{T}_{21})_0 \quad (III,6')$$

Esta expresión es la versión simplificada de la ecuación III,6 que deseábamos obtener. En principio el paso siguiente sería hallar  $\bar{R}$  de la ecuación III,7 y sustituir en III,6' sin embargo, como ya mencionamos, la ecuación III,7 es mucho más difícil de tratar que la que acabamos de trabajar, y por lo tanto también es conveniente hallar una versión simplificada. Si observamos la ecuación III,6' notamos que

las cosas se nos facilitan un poco puesto que en realidad lo que necesitamos es un promedio del producto  $\bar{R}_{1,2} \cdot \bar{Y}_{1,2}$ . Entonces vamos a suponer que el valor de  $(\bar{R}_{1,2} \cdot \bar{Y}_{1,2})_0$  es independiente de  $\omega$  y para calcularlo vamos a tomar como valor único de  $\bar{R}$  el correspondiente a  $\omega = 0$ .

Para determinar esta  $\bar{R}$  hacemos  $\omega = 0$  en la ecuación III,7. Sin embargo, la ecuación que resulta es aún lo suficientemente complicada como para que se pueda obtener una solución exacta; por lo tanto, será necesario hacer simplificaciones adicionales. En el capítulo II mencionamos que Lushnikov y Simonov<sup>(51)</sup> obtuvieron una solución aproximada para  $\bar{R}$  correspondiente a este caso ( $\omega = 0$ ) y será la que nosotros usaremos en lo que sigue. Estos autores encuentran que (ver apéndice X(II))

$$\bar{R} = \bar{Y} \left( \frac{3\sqrt{3r}}{\sinh \sqrt{3r}} \right) \left( \frac{\cosh \sqrt{3r} \frac{r}{2}}{(\sqrt{3r} \frac{r}{2})^2} - \frac{\sinh \sqrt{3r} \frac{r}{2}}{(\sqrt{3r} \frac{r}{2})^3} \right) \quad (III,8)$$

donde

$$r = \frac{4e^2 m P_f a^2}{3 h^3 \pi} \quad \text{y} \quad r = |r|$$

Ahora lo que tenemos que hacer es sustituir la ecuación III,8 en los dos términos de la ecuación III,6', la cual se escribe explícitamente como

$$\alpha = - \frac{e^2}{3} \sum_{m,n} \frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n} \bar{Y}_{m,n} \cdot \bar{R}_{m,n} + i \frac{2}{3} \pi e^2 \nu^2 h \omega (\bar{R}_{1,2} \cdot \bar{Y}_{1,2})_0 \quad (III,6')$$

Como la  $\bar{R}$  que aquí aparece corresponde al caso  $\omega = 0$ , la primera suma representa la polarizabilidad estática y hemos visto que Lushnikov y Simonov mostraron que su valor es siempre menor o igual a  $a^3$  lo cual está de acuerdo con el primero de los resultados experimentales. Esta primera suma no tiene ninguna parte imaginaria y por lo tanto no da ninguna contribución a la absorción que es el fenómeno que nosotros deseamos describir.

En vista de lo anterior sólo procederemos a sustituir la ecuación III,8 en la expresión  $(\bar{R}_{12} \cdot \bar{Y}_{21})_0$  del segundo término de la ecuación III,6'. Sin embargo nuevamente será necesario hacer ciertas aproximaciones.

Al igual que GE<sup>(8)</sup> usaremos el método que desarrolló E.A. Shapoval<sup>(61,62)</sup> para calcular en general expresiones de la forma  $(f_{K2} g_{2K})_0$ . En nuestro caso haremos  $f = \bar{R}$  y  $g = \bar{Y}$ .

La aplicación de este método a nuestro problema resulta muy laboriosa pero el resultado final se puede escribir en forma compacta de la siguiente manera (ver apéndice AXIV).

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{Y}_{21}) = \beta I(\gamma)$$

donde

$$\beta = \frac{1}{2\pi D n} a^3 \frac{\partial}{\partial \epsilon}$$

$$\gamma = \frac{41}{3} \frac{m e^2 P_F a^2}{h^3 \pi}$$

y donde  $I(\tau)$  es una integral que se ha evaluado numéricamente para varios valores de  $\tau$  (ver tabla del apéndice A XIV). La integral que define a  $I(\tau)$  es la siguiente

$$I(\tau) = \frac{12}{5} \sqrt{3\tau} \int_0^1 \int_0^1 u T du \left[ \frac{4y^2 + (15y^3 - 8y^4)(1-T) + 15(3T^2 - 2T^3)y^2}{3\tau D} \right] \quad (111,9)$$

$$\frac{e^{-\frac{1}{3\tau(1-\sqrt{D})}} - e^{-\frac{1}{3\tau(1+\sqrt{D})}}}{1 + \frac{1}{3\tau D}} \left( 1 - \frac{1}{3\tau D} \right) + \frac{e^{-\frac{1}{3\tau(1+\sqrt{D})}} - e^{-\frac{1}{3\tau(1-\sqrt{D})}}}{1 + \frac{1}{3\tau D}} \left( 1 + \frac{1}{3\tau D} \right)$$

donde

$$D = 1 - 4y^2 T + 4y^2 T^2$$

Sustituyendo en la ecuación 111,6' obtenemos por fin una expresión para la polarizabilidad que puede evaluarse directamente

$$\alpha = \alpha_0 + i \frac{2}{3} \pi e^2 v^2 \hbar \omega \beta I(\tau) \quad (111,10)$$

Como era de esperarse, esta expresión depende únicamente de la frecuencia, del diámetro y del tipo de material (a través de  $P_F$ ). Por lo tanto, dados  $\omega$ ,  $x$  y  $P_F$  obtendremos un valor numérico para la polarizabilidad y estos a su vez nos permitirán calcular la cantidad de energía que absorbe ese grano (ec. AIII,7). Además, si se conoce la función  $S(x)$  definida en la ec. I-1 para un conjunto de granos,

podremos calcular el coeficiente de absorción  $\alpha$  de ese sistema usando  
**AIII-8**. En efecto, combinando las ecuaciones **AIII-8** y **III-10** obtenemos finalmente la expresión que nos permitirá calcular las magnitudes medidas experimentalmente

$$\alpha = \frac{8\pi^2}{3} \frac{c' \omega' \hbar}{c n} \int_0^{\omega} \nu^2 \beta I(\nu) \rho(x) dx$$

Si trabajamos en el sistema CGS, suponemos que el índice de refracción del medio que rodea a los polvos es igual a uno y medimos la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$  (la cual denotaremos por  $\bar{\nu}$ ,  $\bar{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c}$ ), entonces

$$\alpha = 2.6834 \times 10^{18} \bar{\nu}^2 \int_0^{\omega} x^4 I(\nu) \rho(x) dx \quad (\text{III,11})$$

donde:

la constante  $2.6834 \times 10^{18}$  tiene unidades de  $\text{cm}^{-2}$ .

$x$  = diámetro en  $\text{cm}$

$\bar{\nu}$  = frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$

$\rho(x)$  está definida en la ecuación I-1 y se mide en  $\text{cm}^{-3}$

$I(\nu)$  está definida en la ecuación III,9 y es adimensional

$\alpha$  = coeficiente de absorción medido en  $\text{cm}^{-1}$

$\gamma$  =  $20.0502 \times 10^6 k_F x^2$  y no tiene unidades, aunque la constante  $20.0502 \times 10^6$  tiene unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

Debido a la forma en que están dados los datos experimentales, conviene expresar la ecuación III,11 de tal manera que las cantidades

$\alpha$  y  $\bar{\nu}$  se den en  $\text{cm}^{-1}$  pero el diámetro  $x$  se exprese en nanómetros ( $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ ). Entonces

$$a = 2.6834 \times 10^{-3} \int_0^{\infty} x^4 I(x) g(x) dx \quad (111,12)^\dagger$$

$$\gamma = 20.0502 \times 10^{-6} K_F x^2 \quad (111,13)$$

Todo lo que falta es conocer la función  $g(x)$  asociada a cada muestra del laboratorio, pero frecuentemente en la descripción de los experimentos, la función  $g(x)$  no se indica explícitamente y lo único que se da es el diámetro promedio  $\bar{x}$  (por ejemplo en todas las muestras de la referencia 12 y en una de las muestras de la referencia 13).

En los casos en los que la función  $g(x)$  sí se indica, tiene la forma (13, apéndice XV):

$$g(x) = \frac{W}{\sqrt{2\pi} \ln V} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln \bar{x})^2}{\ln^2 V}\right] \frac{1}{x} \quad (111,14)$$

donde  $\bar{x}$  es el diámetro promedio de los polvos en nm,  $V$  es la desviación estándar y  $W$  es una constante que se determina en el apéndice AXV.

† Ahora las unidades de las magnitudes que aparecen en estas ecuaciones son:

$x$  en nm

$K_F$  en  $1/\text{cm}$

$\int g(x) dx$  en  $1/\text{nm}^3$

2.6834 en  $\text{cm}/\text{nm}^3$

20.0502 en  $\text{cm}/\text{nm}^2$

Sin embargo en otros trabajos publicados posteriormente (31,63,64), los mismos autores de las referencias 12 y 13, mencionan que en general la función  $\varphi(x)$  correspondiente a las muestras producidas con su técnica está dada siempre por la ecuación III,14, con

$$1.36 \leq \nabla \leq 1.6$$

Por lo tanto en todos los casos supondremos que  $\varphi(x)$  tiene esa forma, aunque vamos a indicar en cada caso si los valores de  $\nabla$  y de  $W$  son datos experimentales o si se han elegido arbitrariamente, con la única restricción de que el valor de  $\nabla$  quede dentro del intervalo indicado en la expresión anterior. En el apéndice AXV se demuestra que

$$W = \frac{f}{\bar{v}}$$

donde  $\bar{v}$  es el volumen promedio de los granos de polvo y  $f$  es el factor de llenamiento definido en dicho apéndice.

Combinando la ecuación III,12 con la AXV-5 y la AXV-5' obtenemos finalmente

$$a = 1.07 \times 10^{-3} \bar{v}^2 \frac{f}{\nabla \ln \nabla} \int_0^{\infty} x^5 I(x) e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln x - \ln \bar{x}}{\ln \nabla} \right)^2} dx \quad (III,15)$$

donde  $\bar{v}$  está dado por la ecuación AXV-4, o sea

$$\bar{v} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{72} \ln \nabla} \int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln x - \ln \bar{x}}{\ln \nabla} \right)^2} x^2 dx \quad (III,16)$$

Si todas las partículas fueran del mismo tamaño tendríamos

$$Q = 2.6834 \times 10^{-3} \frac{f}{\bar{v}} x^4 I(r) \bar{v}^2 \quad (III,15')$$

donde

$$\bar{v} = \frac{f}{\bar{v}} \bar{x}^3 \quad (III,16')$$

La evaluación de las integrales que aparecen en las ecuaciones III,15 y III,16 debe hacerse numéricamente. Además, para conocer los valores de la función  $I(r(x))$  que se requieren en III,15, debe integrarse también numéricamente la ecuación III,9.

Por otro lado las ecuaciones III,15' y III,16' se pueden evaluar inmediatamente con sólo hacer uso de la tabla AXIV-1 para los valores de  $I(r(x))$ . Sin embargo estas ecuaciones se refieren a una situación experimental que no corresponde a la realidad, pero puede servir como una guía aproximada del orden de magnitud.

Los valores teóricos del coeficiente de absorción que predice la fórmula III,15 se han vaciado en las tablas de la III,1 a la III,6 para algunos materiales y para algunos tamaños de grano. En realidad en estas tablas se muestran los valores del factor D

$$D = \frac{1.07 \times 10^{-1}}{\bar{v} \ln \nabla} \int_0^{\infty} x^5 I(r) e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln x - \ln \bar{x}}{\ln \nabla} \right)^2} dx \quad (III,17)$$



que aparece en la fórmula III,15 y por lo tanto el coeficiente de absorción será igual a:

$$\alpha = 10^{-2} \bar{v}^2 f D \quad (\text{III},18)$$

Los valores que aparecen en las tablas III,1 a la III,4 corresponden a valores del volumen promedio  $\bar{v}$  calculados con la ecuación III,16 y los de las tablas III,5 y III,6 a valores de  $\bar{v}$  calculados con III,16'. Como se indica en el apéndice AXV, el volumen promedio se define correctamente a través de la ecuación III,16, sin embargo, en ocasiones Granqvist ha usado III,16' para relacionar  $\bar{v}$  con  $\bar{x}$  (63). Esto hace que los resultados teóricos varíen apreciablemente como puede verse al comparar las tablas III,1 con la III,5 y la III,2 con la III,6.

La tabla III,4 corresponde al caso del carbono al cual se le ha considerado como un metal de valencia 4 con el objeto de hacer comparaciones. La energía de Fermi de este elemento se calculó con la fórmula AIV-2.

Algunos de estos datos se han graficado sobre las curvas que representan los valores experimentales del coeficiente de absorción. Las curvas experimentales se tomaron de las referencias 12,33 y 64. Al pie de cada gráfica se ha escrito la expresión teórica que se deriva de la ecuación III,15 y la expresión que ajusta los valores experimentales. Las primeras 4 figuras corresponden a la ecuación III,16 y las dos siguientes a la III,16'.

En la figura 111,7 se han graficado los valores experimentales de la expresión

$$\frac{a}{D^2 f}$$

en función del diámetro promedio, y en la figura 111,8 los teóricos. (tomando  $\sqrt{1.6}$ ).

1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Figura 111,7

VALORES DEL FACTOR D DEFINIDO EN LA ECUACION III-17 PARA EL CASO DEL ALUMINIO Y TOMANDO A  $\bar{\nu}$  DE LA ECUACION III-16 . EL COEFICIENTE DE ABSORCION EN  $\text{cm}^{-1}$  ES IGUAL A

$$D = 10^{-3} \bar{\nu}^2 f D$$

	$\bar{\nu}=1.3$	$\bar{\nu}=1.4$	$\bar{\nu}=1.5$	$\bar{\nu}=1.6$	$\bar{\nu}=1.7$	$\bar{\nu}=1.8$
$\bar{X}=4.8$	.324	.37	.454	.554	.685	.857
$\bar{X}=7$	.474	.55	.663	.808	.999	1.25
$\bar{X}=9$	.61	.71	.853	1.03	1.28	1.6
$\bar{X}=14$	.95	1.1	1.32	1.61	1.99	2.49
$\bar{X}=15$	1.01	1.18	1.42	1.73	2.14	2.67
$\bar{X}=27$	1.83	2.13	2.55	3.11	3.84	4.8
$\bar{X}=37.5$	2.54	2.96	3.54	4.32	5.33	6.65
$\bar{X}=40$	2.71	3.16	3.78	4.6	5.69	7.09

X y  $\bar{\nu}$  en nanómetros y la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$ .

VALORES DEL FACTOR D DEFINIDO EN LA ECUACION III-17 PARA EL CASO DEL COBRE Y TOMANDO A  $\bar{\nu}$  DE LA ECUACION III-16. EL COEFICIENTE DE ABSORCION EN  $\text{cm}^{-1}$  ES IGUAL A

$$a = 10^{-2} \bar{\nu}^2 f D$$

	$\bar{\nu}=1.3$	$\bar{\nu}=1.4$	$\bar{\nu}=1.5$	$\bar{\nu}=1.6$	$\bar{\nu}=1.7$	$\bar{\nu}=1.8$
$\bar{X}=4.8$	.416	.487	.584	.712	.881	1.1
$\bar{X}=7$	.61	.713	.853	1.04	1.21	1.6
$\bar{X}=9$	.785	.917	1.09	1.33	1.65	2.06
$\bar{X}=14$	1.22	1.42	1.7	2.08	2.57	3.21
$\bar{X}=15$	1.31	1.52	1.82	2.22	2.75	3.44
$\bar{X}=27$	2.35	2.75	3.28	4	4.95	6.19
$\bar{X}=37.5$	3.27	3.81	4.56	5.56	6.87	8.58
$\bar{X}=40$	3.48	4.07	4.86	5.93	7.33	9.14

X y  $\bar{\nu}$  en nanómetros y la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$ .

VALORES DEL FACTOR D DEFINIDO EN LA ECUACION III-17 PARA EL CASO DEL ESTAÑO Y TOMANDO A  $\bar{\nu}$  DE LA ECUACION III-16. EL COEFICIENTE DE ABSORCION EN  $\text{cm}^{-1}$  ES IGUAL A

$$A = 10^{-3} \bar{\nu}^2 f D$$

	$\bar{\nu}=1.3$	$\bar{\nu}=1.4$	$\bar{\nu}=1.5$	$\bar{\nu}=1.6$	$\bar{\nu}=1.7$	$\bar{\nu}=1.8$
$\bar{X}=4.8$	.35	.409	.47	.548	.74	.926
$\bar{X}=7$	.512	.599	.716	.873	1.08	1.35
$\bar{X}=9$	.659	.770	.921	1.12	1.33	1.73
$\bar{X}=14$	1.02	1.19	1.43	1.74	2.15	2.64
$\bar{X}=15$	1.09	1.28	1.53	1.87	2.31	2.89
$\bar{X}=27$	1.97	2.3	2.76	3.36	4.15	5.19
$\bar{X}=37.5$	2.74	3.2	3.83	4.66	5.76	7.19
$\bar{X}=40$	2.92	3.41	4.08	4.97	6.15	7.67

X y  $\bar{\nu}$  en nanómetros y la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$ .

LOS VALORES DEL FACTOR D DEFINIDO EN LA ECUACION III-17 PARA EL CASO DEL CARBONO Y TOMANDO A  $\bar{\nu}$  DE LA ECUACION III-16 EL COEFICIENTE DE ABSORCION EN  $\text{cm}^{-1}$  ES IGUAL A

$$Q = 10^{-2} \bar{\nu}^2 f D$$

	$\bar{\nu}=1.3$	$\bar{\nu}=1.4$	$\bar{\nu}=1.5$	$\bar{\nu}=1.6$	$\bar{\nu}=1.7$	$\bar{\nu}=1.8$
$\bar{X}=4.8$	.228	.267	.319	.384	.461	.602
$\bar{X}=7$	.333	.389	.466	.568	.702	.878
$\bar{X}=9$	.429	.501	.599	.73	.903	.912
$\bar{X}=14$	.667	.774	.932	1.13	1.4	1.75
$\bar{X}=15$	.715	.835	.998	1.21	1.5	1.88
$\bar{X}=27$	1.28	1.50	1.79	2.18	2.70	3.37
$\bar{X}=37.5$	1.78	2.08	2.49	3.03	3.74	4.66
$\bar{X}=40$	1.9	2.22	2.67	3.23	3.99	4.96

X y  $\bar{\nu}$  en nanómetros y la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$ .

23. VALORES DEL FACTOR D DEFINIDO EN LA ECUACION III-17 PARA EL CASO DEL ALUMINIO Y TOMANDO A  $\bar{\nu}$  DE LA ECUACION III-16 EL COEFICIENTE DE ABSORCION EN  $\text{cm}^{-1}$  ES IGUAL A

$$a = 10^2 \bar{\nu}^2 f D$$

	$\bar{\nu}=1.3$	$\bar{\nu}=1.4$	$\bar{\nu}=1.5$	$\bar{\nu}=1.6$	$\bar{\nu}=1.7$	$\bar{\nu}=1.8$
$\bar{X}=4.8$	.422	.63	.952	1.49	2.43	4.05
$\bar{X}=7$	.646	.92	1.39	2.18	3.54	5.91
$\bar{X}=9$	.832	1.24	1.78	2.61	4.56	7.6
$\bar{X}=14$	1.29	1.84	2.78	4.36	7.09	11.8
$\bar{X}=15$	1.38	1.97	2.97	4.68	7.6	12.6
$\bar{X}=27$	2.49	3.55	5.35	8.42	13.6	22.7
$\bar{X}=37.5$	3.46	4.94	7.44	11.6	18.9	31.5
$\bar{X}=40$	3.69	5.21	7.93	12.4	20.2	33.5

X y  $\bar{\nu}$  en nanómetros y la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$ .

VALORES DEL FACTOR D DEFINIDO EN LA ECUACION III-17 PARA EL CASO DEL COBRE Y TOMANDO A  $\bar{\nu}$  DE LA ECUACION III-16. EL COEFICIENTE DE ABSORCION EN  $\text{cm}^{-1}$  ES IGUAL A

	$\bar{\nu}=1.3$	$\bar{\nu}=1.4$	$\bar{\nu}=1.5$	$\bar{\nu}=1.6$	$\bar{\nu}=1.7$	$\bar{\nu}=1.8$
$\bar{X}=4.8$	.568	.811	1.22	1.72	3.13	5.22
$\bar{X}=7$	.831	1.18	1.78	2.61	4.56	7.61
$\bar{X}=9$	1.07	1.52	2.3	3.61	5.87	9.78
$\bar{X}=14$	1.66	2.37	3.57	5.62	9.12	15.2
$\bar{X}=15$	1.78	2.54	3.83	6.02	9.78	16.3
$\bar{X}=27$	3.21	4.57	6.89	10.83	17.5	29.3
$\bar{X}=37.5$	4.45	6.35	9.57	15.0	24.4	40.6
$\bar{X}=40$	4.75	6.78	10.2	16.0	26.0	43.3

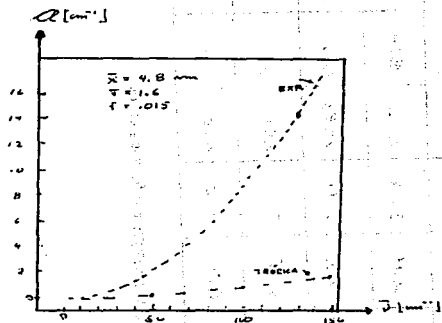
X y  $\bar{\nu}$  en nanómetros y la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$ .

TABLA III-6



# ALUMINIO

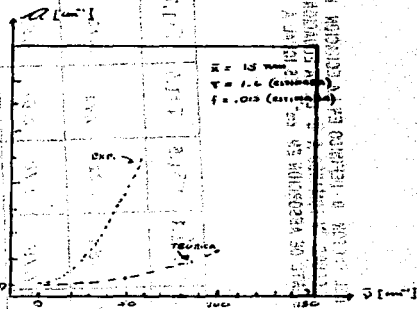
GRAFICAS DEL COEFICIENTE DE ABSORCION PARA DOS MUESTRAS DE ALUMINIO DE DISTINTOS TAMAÑOS. LAS CURVAS TEORICAS SE CONSTRUERON CON LAS ECUACIONES III-15 y III-16. LAS CURVAS EXPERIMENTALES SE TOMARON DE LAS REFERENCIAS 13 y 64.



$$A_{exp} = 9 \times 10^{-4} D^3$$

$$A_{teo} = 0.831 \times 10^{-4} D^3$$

$$\frac{A_{exp}}{A_{teo}} = 10.83$$



$$A_{exp} = 24.6 \times 10^{-4} D^3$$

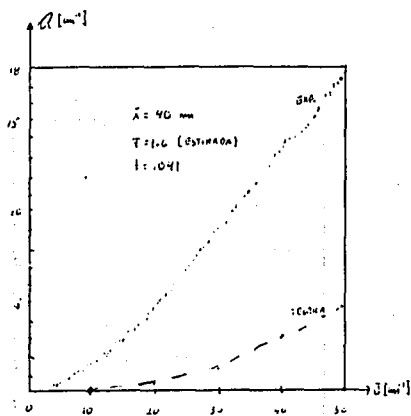
$$A_{teo} = 2.59 \times 10^{-4} D^3$$

$$\frac{A_{exp}}{A_{teo}} = 11.42$$

FIGURA III-1

## ALUMINIO

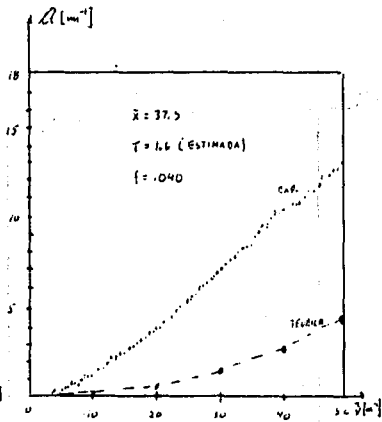
GRAFICAS DEL COEFICIENTE DE ABSORCION PARA DOS MUESTRAS DE ALUMINIO DE DISTINTOS TAMAÑOS.  
 LAS CURVAS TEORICAS SE CONSTRUYERON CON LAS ECUACIONES III-15 y III-16.  
 LAS CURVAS EXPERIMENTALES SE TOMARON DE LA REFERENCIA 12.



$$A_{exp} \approx 7.2 \times 10^{-4} \theta^2$$

$$A_{Teo} = 18.46 \times 10^{-4} \theta^2$$

$$\frac{A_{exp}}{A_{Teo}} = 3.81$$



$$A_{exp} \approx 5.4 \times 10^{-4} \theta^2$$

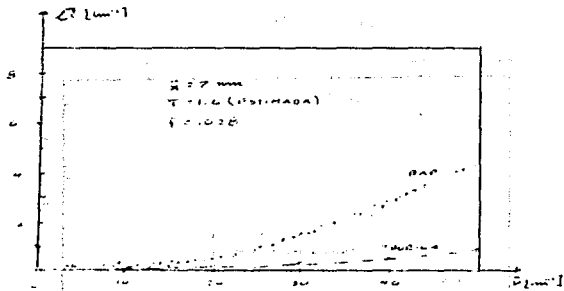
$$A_{Teo} = 17.2 \times 10^{-4} \theta^2$$

$$\frac{A_{exp}}{A_{Teo}} = 3.13$$

FIGURA III-2

# COBRE

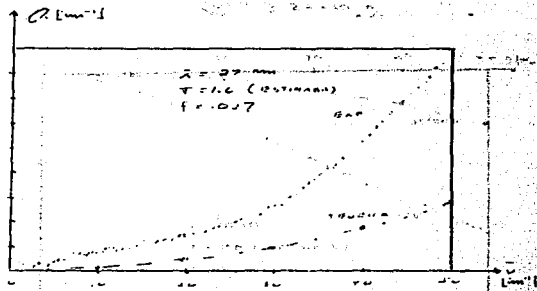
GRAFICAS DEL COEFICIENTE DE ABSORCION PARA DOS MESTRAS DE COBRE DE DISTINTOS TAMAÑOS.  
 LAS CURVAS TEORICAS SE CONSTRUYERON CON LAS ECUACIONES III-15 y III-16.  
 LAS CURVAS EXPERIMENTALES SE TOMARON DE LA REFERENCIA 12.



$\alpha_{BAP} = 17 \cdot 10^{-3} d^2$   
 $\alpha_{TEO} = 0.41 \cdot 10^{-3} d^2$

$\alpha_{BAP} = 3.24$

FIGURA III-3: MESTRAS DE COBRE DE DISTINTOS TAMAÑOS. LAS CURVAS TEORICAS SE CONSTRUYERON CON LAS ECUACIONES III-15 y III-16. LAS CURVAS EXPERIMENTALES SE TOMARON DE LA REFERENCIA 12.

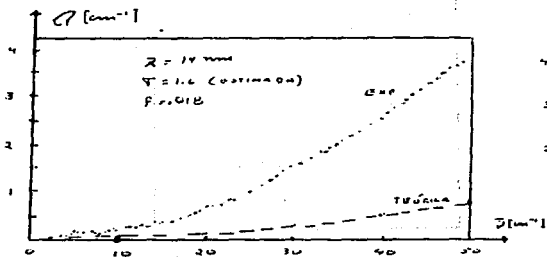


$\alpha_{BAP} = 3 \cdot 10^{-3} d^2$   
 $\alpha_{TEO} = 10.8 \cdot 10^{-3} d^2$

$\alpha_{BAP} = 3.24$

ESTAÑO

GRAFICA DEL COEFICIENTE DE ABSORCION PARA UNA MUESTRA DE ESTAÑO. LA CURVA TEORICA SE CONSTRUYO CON LAS ECUACIONES III-15 y III-16. LA CURVA EXPERIMENTAL SE TOMO DE LA REFERENCIA 12.



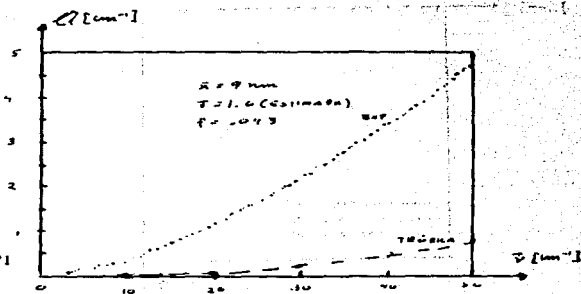
$$\alpha_{\text{EXP}} = 15 \times 10^{-4} \nu^2$$

$$\alpha_{\text{TEOR}} = 3.13 \times 10^{-4} \nu^2$$

$$\frac{\alpha_{\text{EXP}}}{\alpha_{\text{TEOR}}} = 4.79$$

CARBONO

GRAFICA DEL COEFICIENTE DE ABSORCION PARA UNA MUESTRA DE CARBONO. LA CURVA TEORICA SE CONSTRUYO CON LAS ECUACIONES III-15 y III-16. LA CURVA EXPERIMENTAL SE TOMO DE LA REFERENCIA 12.



$$\alpha_{\text{EXP}} = 19.0 \times 10^{-4} \nu^2$$

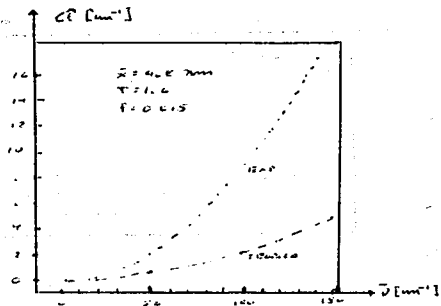
$$\alpha_{\text{TEOR}} = 3.13 \times 10^{-4} \nu^2$$

$$\frac{\alpha_{\text{EXP}}}{\alpha_{\text{TEOR}}} = 6.26$$

FIGURA III-4

# ALUMINIO

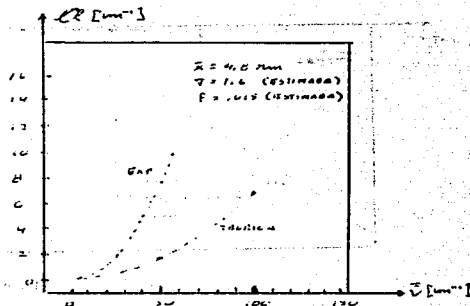
ESTAS GRAFICAS SON EQUIVALENTES A LAS DE LA FIGURA III-1 PERO AHORA SE HA USADO LA ECUACION III-16'



$$Q_{GAP} = 4.110 \cdot D^2$$

$$Q_{Trib} = 2.1110 \cdot D^3$$

$$\frac{Q_{GAP}}{Q_{Trib}} = 4.28$$



$$Q_{GAP} = 29.6 \cdot 110 \cdot D^2$$

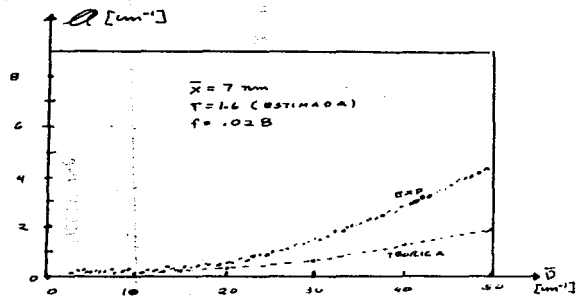
$$Q_{Trib} = 2.02 \cdot 110 \cdot D^3$$

$$\frac{Q_{GAP}}{Q_{Trib}} = 4.21$$

FIGURA III-5

C O B R E

ESTAS GRAFICAS SON EQUIVALENTES A LAS DE LA FIGURA III-3 PERO AHORA SE HA USADO LA ecuacion III-16\*

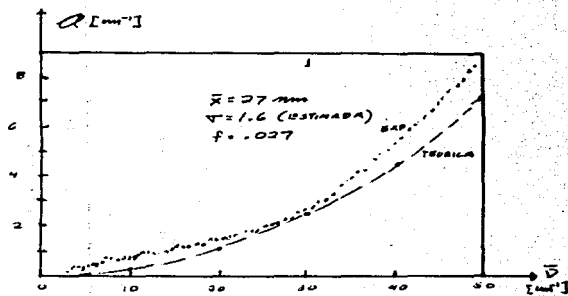


$$Q_{EXP} = 17.4 \times 10^{-9} D^2$$

$$Q_{TEO} = 3.86 \times 10^{-9} D^2$$

$$\frac{Q_{EXP}}{Q_{TEO}} = 2.16$$

Figura III-6



$$Q_{EXP} = 35 \times 10^{-9} D^2$$

$$Q_{TEO} = 29.2 \times 10^{-9} D^2$$

$$\frac{Q_{EXP}}{Q_{TEO}} = 1.19$$

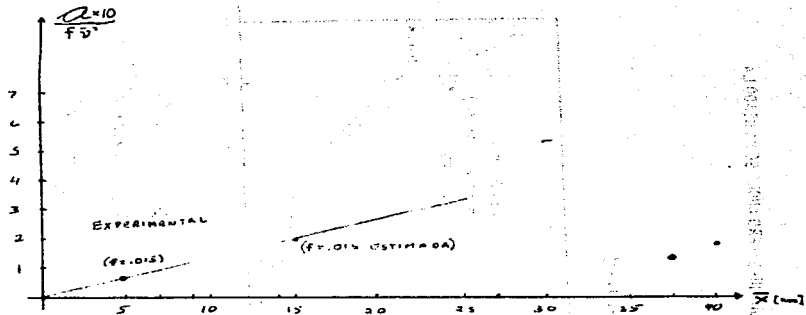


FIGURA III-7

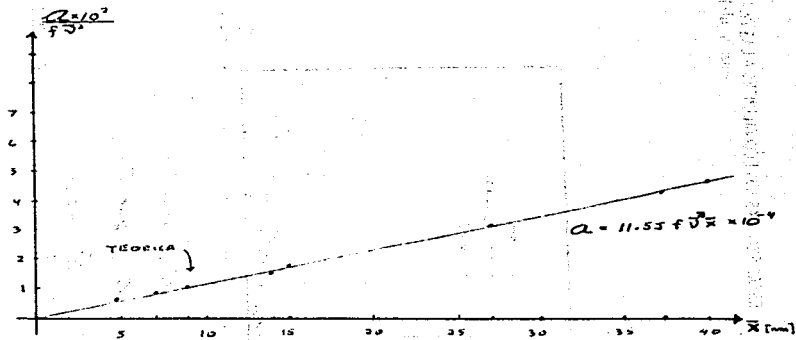


FIGURA III-8

Al comparar nuestros resultados con los experimentos podemos hacer las siguientes observaciones:

a) En primer lugar, en el capítulo II, se vió que los valores del momento dipolar calculados con el método que hemos utilizado están de acuerdo con el primer punto experimental.

b) La ecuación III,15 nos dice que el coeficiente de absorción es proporcional al cuadrado de la frecuencia  $\bar{\nu}$  y por lo tanto también se satisface el segundo punto.

c) Los datos de las tablas III,1 a la III,4 nos indica que  $a$  es proporcional a  $\bar{x}$ , lo cual se ve claramente en la figura III,6 y por lo tanto

$$\frac{a(\bar{x}_1)}{a(\bar{x}_2)} = \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2} \quad (III,19)$$

Este resultado está de acuerdo con el tercero de los puntos experimentales, como puede verse en la figura III,1. Esta figura (tomada de la referencia 13) nos dice que

$$\frac{a(\bar{x}_1 = 4.8)}{a(\bar{x}_2 = 15)} = 3$$



y que

$$\frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2} = \frac{48}{15} = .32$$

y por lo tanto

$$\frac{a(x_1)}{a(x_2)} \approx \frac{\bar{x}_1}{\bar{x}_2}$$

que es nuestra ecuación III,19<sup>+</sup>.

d) Respecto al cuatro y último punto las figuras III,1 a la III,4 nos dicen que en todos los casos nuestras predicciones para el coeficiente de absorción son menores que los valores experimentales. En general nuestros resultados son del orden de seis veces menor que los experimentos, oscilando entre 3.13 veces menor para la mejor predicción (fig. III,2b) y 11.42 veces menor para la peor predicción (fig. III,1b). En las figuras III,5 y III,6 también se ve que aunque se tomara como correcta la ecuación III,16', la predicción sigue siendo menor que la experimental, pero ahora el cociente entre la teoría y el

<sup>+</sup> Notamos sin embargo que al unir los datos de las referencias 12 y 13 encontramos que el comportamiento dado por la ecuación III,19 sólo se presenta en un intervalo restringido del diámetro  $\bar{x}$  y que para valores de  $\bar{x}$  más grandes la dependencia entre  $a$  y  $\bar{x}$  puede ser más complicada, como puede verse claramente en la figura III,5.

experimento oscila entre 3.16 y 4.28.

Aunque en este último punto nuestros resultados estén por debajo del valor esperado es necesario mencionar que están muy por encima de los valores que obtuvieron otros autores usando la aproximación HFLDT. De hecho mejoran por un factor del orden de  $10^3$  los resultados que obtuvieron dichos autores.

También es necesario mencionar que nuestros resultados son muy sensibles al parámetro  $\gamma$  como puede verse en las tablas 1 a la 6, esto es cierto sobre todo en las dos últimas. Por lo tanto que con un pequeño cambio en  $\gamma$  podemos mejorar o empeorar apreciablemente nuestros resultados teóricos.

Para terminar este capítulo daremos una lista de las aproximaciones que se hicieron a lo largo del trabajo para llegar al resultado final dado por la ecuación III,15.

#### Lista de aproximaciones

1. Se trabajó con la hipótesis de que la absorción de energía se debe a la polarización del grano de polvo, la cual se debe únicamente al desplazamiento de los electrones de valencia.
2. Al conjunto de electrones de valencia dentro del grano se le consideró como un sistema de electrones que se mueven sobre un fondo de carga positiva uniforme confinados en un recipiente con la forma del grano. Existe además una interacción coulombiana entre estos electrones.
3. Las excitaciones del sistema de electrones se pueden describir mediante cuasipartículas.

4. Las cuasipartículas son de muy baja energía, de tal forma que en la ecuación que describe su movimiento sólo es significativa la parte polar de las funciones de Green. Bajo estas condiciones las ecuaciones III,6 y III,7,

$$\alpha = -\frac{e^2}{2} \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \omega} \bar{Y}_{nm} \cdot \bar{R}_{nm} \quad (III,6)$$

$$\bar{R} = \bar{Y} + e^2 \int \frac{d\bar{Y}}{1 - \bar{Y}} \sum_{\lambda\lambda'} \varphi_{\lambda\lambda'}^*(\bar{Y}, \bar{Y}) \frac{\eta_\lambda - \eta_{\lambda'}}{E_\lambda - E_{\lambda'} - \omega + i\delta} \bar{R}_{\lambda\lambda'} \quad (III,7)$$

son una buena descripción de la dinámica de las cuasipartículas. El pedir que las excitaciones del sistema sean de baja energía, limita la validez de nuestros resultados a temperaturas muy bajas.

5. Las ecuaciones III,6 y III,7, básicas a todo nuestro trabajo, se resolvieron sólo aproximadamente, obteniéndose las ecuaciones III,8 y III,10

$$\bar{R} = \bar{Y} \left( \frac{3\sqrt{3}\pi}{\sinh(3\pi)} \right) \left( \frac{\cosh\sqrt{3}\pi \frac{\pi}{2}}{(\sqrt{3}\pi \frac{\pi}{2})^2} - \frac{\sinh\sqrt{3}\pi \frac{\pi}{2}}{(\sqrt{3}\pi \frac{\pi}{2})^3} \right) \quad (III,8)$$

$$\alpha = \alpha_0 + i \frac{2}{3} \pi e^2 v^2 \hbar \omega \beta I(\bar{Y}) \quad (III,10)$$

6. Para calcular algunas de las magnitudes asociadas a cada polvo (por ejemplo su energía de Fermi o el espaciamento promedio entre sus niveles de energía) en ocasiones se le consideró a éste como una esfera perfecta o como un prisma rectangular. Además algunas veces se

despreciaron efectos de superficie.

7. Como consecuencia de los puntos 5 y 6 anteriores se obtuvo que la sección de absorción  $\sigma(x, \omega)$  de cada polvo sólo depende de su diámetro  $x$  y de la frecuencia del campo  $\omega$ . Además a cada polvo se le consideró como un sistema isotrópico.

8. Se supuso que los polvos se encuentran distribuidos uniformemente dentro de un sólido como el mostrado en la figura [-], de tal manera que la función  $\rho(x)$  definida en la ecuación [-] sólo depende del diámetro de los polvos.

9. El índice de refracción del medio que rodea a los polvos es igual a 1.

10. El vector de Poynting tiene la misma dirección en todos los polvos del sistema, debido a que suponemos que los polvos no dispersan la luz, sólo la absorben.

## CONCLUSIONES

1. El fenómeno de absorción de luz en partículas pequeñas no se ha descrito a completa satisfacción en ninguno de los trabajos que se han presentado hasta la fecha.

2. Actualmente parece ser que el valor del coeficiente de absorción  $\alpha$  reportado en los experimentos es el resultado de una combinación de varios fenómenos. Algunos de los mecanismos que posiblemente contribuyen a la absorción de energía son: el propuesto originalmente por Gorkov y Ellashberg (a través de los electrones<sup>(8)</sup>), el propuesto por Šimànek (a través de la oxidación<sup>(15)</sup>) y el propuesto por Glick y Yorke (a través de los fonones<sup>(14)</sup>). Por lo tanto si se desea reproducir teóricamente los resultados del laboratorio, será necesario rehacer los experimentos de tal forma que en lo posible se tenga un control más preciso sobre los agentes que supuestamente contribuyen al valor de  $\alpha$ , y si fuera posible, diseñar experimentos en donde se asegure que sólo uno de dichos agentes esté presente. Por ejemplo sería muy útil saber los valores del coeficiente de absorción para muestras con diferentes grados de oxidación.

3. Por lo pronto parece ser que en los experimentos reportados no se llevó un control suficientemente preciso de estos factores.

4. Independientemente de cuál sea el mecanismo que contribuye preponderantemente al valor del coeficiente  $\alpha$ , nuestros cálculos muestran que la contribución electrónica es mucho más importante de lo que se había supuesto anteriormente<sup>(13)</sup>, pues

hemos hallado que esta contribución es del orden de mil veces que la que se había calculado con la aproximación HFLDT.

5. Si el valor experimental de  $\alpha$  se debe a los electrones, entonces nuestros cálculos se aproximan mucho más a la descripción correcta del fenómeno que las otras teorías, pues hallamos que el valor teórico de  $\alpha$  está muy cerca del experimental y que se reproducen correctamente los tres primeros puntos de la pág. 9. En este caso es posible que la discrepancia por un factor del orden de seis sea una consecuencia de todas las aproximaciones que hemos hecho. También es posible que las ecuaciones III.6 y III.7 sean aún correctas y suficientemente exactas, pero que sus soluciones aproximadas III.8 y III.10 no sean apropiadas.

6. En vista de que hemos hallado que la contribución electrónica a la absorción es suficientemente grande creemos que es muy importante buscar otras formas más exactas de atacar este problema y será uno de los pasos a seguir en el futuro. Una posibilidad será por ejemplo intentar resolver en forma más exacta las ecuaciones III.6 y III.7. Otra sería aplicar la aproximación HFDT pero sin hacer la simplificación  $\phi = \bar{E} \cdot F$  que dió lugar a la aproximación local HFLDT, etc.

7. Si el valor experimental de  $\alpha$  se debe principalmente al mecanismo propuesto por Šimánek (el cual supuestamente representa un 60% del valor experimental<sup>(13,15)</sup>), entonces nuestro tratamiento puede ser todavía correcto y nuestros resultados muestran que la contribución electrónica representa aproximadamente un 16% del total. Sin embargo como se mencionó en el apéndice I la situación experimental supuesta por Šimánek no co-

responde a la realidad.

8. El mecanismo propuesto por Glick y Yorke conduce a una dependencia de  $\alpha$  sobre  $x$  de la forma<sup>(14)</sup>

$$\alpha \propto \frac{1}{x} \quad (GY)$$

para todos los valores de  $x$ . Sin embargo, si este fuera el caso, la absorción sólo sería significativa para partículas muy pequeñas y sería despreciable para otras más grandes, pero en experimentos que se han realizado con partículas cuyo diámetro supuestamente corresponde a una absorción significativa, se ha observado una dependencia contraria a la ecuación (GY)<sup>(13,14)</sup>. Además en los experimentos con partículas más grandes<sup>(12)</sup> los resultados son de un orden mucho mayor que los que predice la teoría de Glick y Yorke. Por lo tanto el valor del coeficiente  $\alpha$  no es debido principalmente a la absorción a través de los fonones.

9. Todo nuestro tratamiento se refiere a excitaciones de muy baja energía del sistema y por lo tanto nuestros resultados son válidos sólo para temperaturas muy bajas. Sin embargo sería muy conveniente tener también una descripción para temperaturas más altas pero este es un problema bastante más complicado que por el momento no se piensa atacar.

APENDICE I.

DISCUSION SOBRE LOS RESULTADOS DE ŠIMANEK.

La expresión de Šimanek para el coeficiente de absorción del aluminio es (15): +

$$Q(\bar{\nu}) = \theta \times 10^{-3} f^* R \bar{\nu}^2 \quad (\text{AI},1)$$

donde

$$R = \frac{(1 + \alpha \psi)}{1 - \psi}$$

$$\psi = \frac{\pi}{6} \left(1 + \frac{2t}{\lambda}\right)^{-3}$$

$$f^* = \left(1 + \frac{2t}{\lambda}\right)^3 f$$

t = Espesor de la capa de óxido  $\approx 10 \text{ \AA}$  para todas las partículas.

$$f = \text{Factor de llenamiento} = \frac{V_{fp}}{V}$$

$V_{fp}$  = Suma de los volúmenes de todas las partículas.

V = Volumen de toda la muestra incluyendo a la matriz.

$\bar{\nu}$  = Frecuencia de la radiación medida en  $\text{cm}^{-1}$ .

f\* representa el factor de llenamiento definido en términos del volumen que incluye la capa de óxido.

+ En realidad en el artículo de Šimanek aparece un 4 en vez del 8 de la ecuación (AI,1), pero es fácil ver que es un error de imprenta.



En la ecuación (AI,1) vemos que  $A$  es proporcional a  $\bar{v}^2$  y por lo tanto se satisface el segundo punto experimental. Además si hacemos  $\langle x \rangle = 48 \text{ \AA}$  y  $f = 0.015$  que es el valor con el que se hicieron los experimentos se obtiene:

$$A(\bar{v}) = 5.4 \times 10^{-7} \bar{v}^2$$

que es un poco más de la mitad del valor experimental dado por la ecuación (I.6). Por lo tanto en el cuarto punto sólo se reproduce el orden de magnitud. Para probar la validez de esta teoría respecto al tercer punto es necesario conocer los valores de  $f$  para las muestras de  $\langle x \rangle = 48 \text{ \AA}$  y  $\langle x \rangle = 150 \text{ \AA}$ . Sin embargo en el reporte del experimento sólo se da el valor de  $f$  para  $\langle x \rangle = 48 \text{ \AA}$  (13). Si hacemos la suposición bastante razonable (12) de que  $f$  es la misma independientemente del tamaño, entonces para la muestra de  $\langle x \rangle = 150 \text{ \AA}$  obtenemos

$$A = 4.6 \times 10^{-7} \bar{v}^2$$

que es menor que el de la muestra de  $\langle x \rangle = 48 \text{ \AA}$ . Por lo tanto esta teoría falla en el tercer punto. Como Šimánek hace notar en su artículo, la relación  $\frac{A}{f}$  aumenta cuando aumenta  $\langle x \rangle$ , pero lo que realmente importa es el comportamiento de  $A$  con respecto a  $\langle x \rangle$ .

APENDICE II.

DISCUSION SOBRE LOS RESULTADOS DE GLICK Y YORKE.

La expresión de estos autores para el coeficiente de absorción del aluminio es (14):

$$A(\omega) = \alpha \cdot \frac{f}{r} I(\omega) \quad (\text{AII.1})$$

donde <sup>+</sup>

$$r = x/2$$

f = factor de llenamiento.

$\omega$  = frecuencia medida en rad/seg.

$$I(\omega) = \int_0^{\omega} \frac{D(\omega_x) \gamma_x \omega^3 d\omega_x}{(\omega_x^2 - \omega^2)^2 + \gamma_x^2 \omega^2}$$

$\gamma_x$  = factor de amortiguamiento del modo  $\omega_x \approx 1.15 \times 10^{-2} \omega_x$

$D(\omega_x)$  = densidad de modos fonónicos.

cte. = constante.

Para evaluar la integral que define a  $I(\omega)$  estos autores toman la densidad de modos fonónicos  $D(\omega_x)$  que corresponde al aluminio en bulto, con lo cual  $I(\omega)$  resulta independiente del tamaño de las partículas. En consecuencia, de la ecuación (AII.1), vemos que  $A$  es proporcional a  $1/r$ , que está en completo desacuerdo con el tercer punto experimental.

<sup>+</sup> La integral  $I(\omega)$  es en esencia la suma de las energías absorbidas por los modos normales de vibración (47).

Tomando la función  $D(\omega)$  de la referencia 32 (la cual hemos reproducido en la figura (AII.1), haciendo  $f=0.015$  y  $\langle x \rangle = 48 \text{ \AA}$ , Glick y Yorke obtienen la gráfica de la figura (AII.2) para el coeficiente de absorción

Esta gráfica no representa a ninguna expresión de la forma  $A \cdot k \omega^2$  aunque cualitativamente tiene la misma estructura en el intervalo  $0 < \omega < 2.7 \times 10^{13} \frac{\text{rad}}{\text{seg}}$ . Como referencia, en la misma figura se han graficado con puntos y cruces las ecuaciones  $A \cdot 1.5 \omega^2$  y  $A \cdot 2.6 \omega^2$  respectivamente.

En la figura (AII.3) se ha reproducido la gráfica experimental de la referencia 13 con el objeto de mostrar que los experimentos efectivamente se describen bien mediante la relación  $A = k \omega^2$ . La línea punteada representa la ecuación  $A = 4 \times 10^{-7} \omega^2$  y la línea continua los experimentos.

Estas gráficas nos muestran que el segundo punto experimental se satisface solo cualitativamente, aunque si nos restringimos al intervalo  $0 \leq \omega \leq 2 \times 10^{13}$  entonces el ajuste mediante la parábola es bastante bueno. Sin embargo aún dentro de este intervalo restringido las cosas no funcionan muy bien, pues en este caso el ajuste sería con  $A = 4.1 \times 10^{-7} \omega^2$  mientras que experimentalmente se tiene que  $A = 9 \times 10^{-7} \omega^2$  que es un poco más del doble de lo que predice esta teoría. Por lo tanto el cuarto punto experimental solo se satisface en el orden de magnitud para la muestra correspondiente a la figura (AII.3).

Además, debido a que esta teoría predice una dependencia del coeficiente  $A$  proporcional al inverso de  $\langle x \rangle$ ,

la discrepancia con el experimento será mayor conforme se aumenta el tamaño de las partículas. En efecto, de la ecuación (AII.1) tenemos que:

$$\frac{\alpha \langle x_1 \rangle}{\alpha \langle x_2 \rangle} = \frac{A \int_{\omega_1}^{\omega_2} K(\omega)}{A \int_{\omega_1}^{\omega_2} I(\omega)} = \frac{\langle x_1 \rangle}{\langle x_2 \rangle}$$

de modo que si tomamos por ejemplo los datos de la figura (AII.3) con  $\langle x_1 \rangle = 48 \text{ \AA}$  y hacemos  $\langle x_2 \rangle = 150 \text{ \AA}$  tenemos que

$$\alpha \langle x_1 \rangle = 150 = 1.31 \times 10^{-4} \omega^2$$

que comparado con el resultado experimental de la ecuación (I.8') es una predicción muy mala.

Todas las observaciones anteriores se refieren a resultados que se derivan directamente de la teoría de Glick y Yorke tal y como ellos la propusieron. Sin embargo pueden hacerse algunos comentarios adicionales respecto a algunas modificaciones que es necesario hacer. En primer lugar estos autores no toman en cuenta la distribución de tamaños de partículas que hay en cada muestra. Al hacerlo nosotros encontramos que sus resultados se reducen casi a la mitad. En segundo lugar estos autores asignan valores "razonables" a algunos de los parámetros que aparecen en su desarrollo y que no fueron capaces de determinar más exactamente. Pero como ellos mismos indican, estos valores pueden sobreestimar el valor del coeficiente de absorción  $\alpha$ . Por último podemos mencionar que la densidad fonónica  $D(\omega)$  que ellos toman es la correspondiente a la del material macroscópico<sup>(14,32)</sup> que no necesariamente es igual a la de las partículas pequeñas.

III

Glick y Yorke hacen ver en su trabajo que la forma de la gráfica de  $\alpha - V_3 - \omega$  debe ser cualitativamente la misma que la de la gráfica de  $D(\omega_2) - V_3 - \omega_2$  y es precisamente gracias a este hecho que ellos reproducen cualitativamente la curva experimental (ver las figuras III-1 y III-2 en el intervalo  $0 < \omega < 3$ ). Por lo tanto, si en vez de tomar la gráfica de  $D(\omega_2)$  correspondiente a sistemas grandes tomamos la de partículas pequeñas<sup>(33)</sup>, mostrada en la figura III-4, la gráfica de  $\alpha(\omega)$  reproduciría cualitativamente la forma de esa curva, en donde vemos que ahora ya no es una parábola y que presenta una curvatura negativa en el centro del intervalo de interés. En consecuencia ni siquiera cualitativamente se reproduciría la curva experimental.

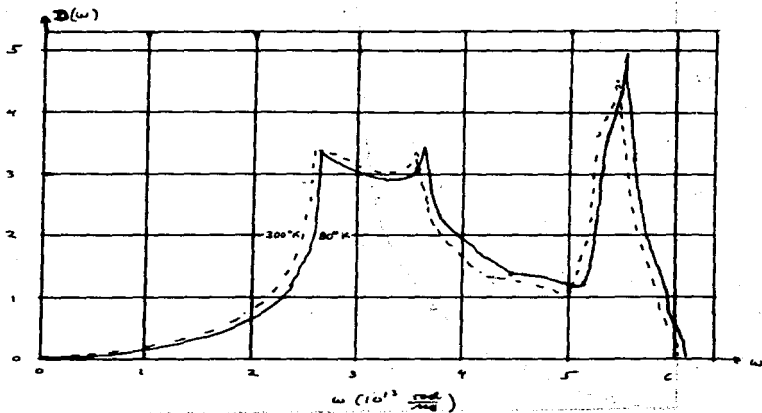


Figure (AII.1).

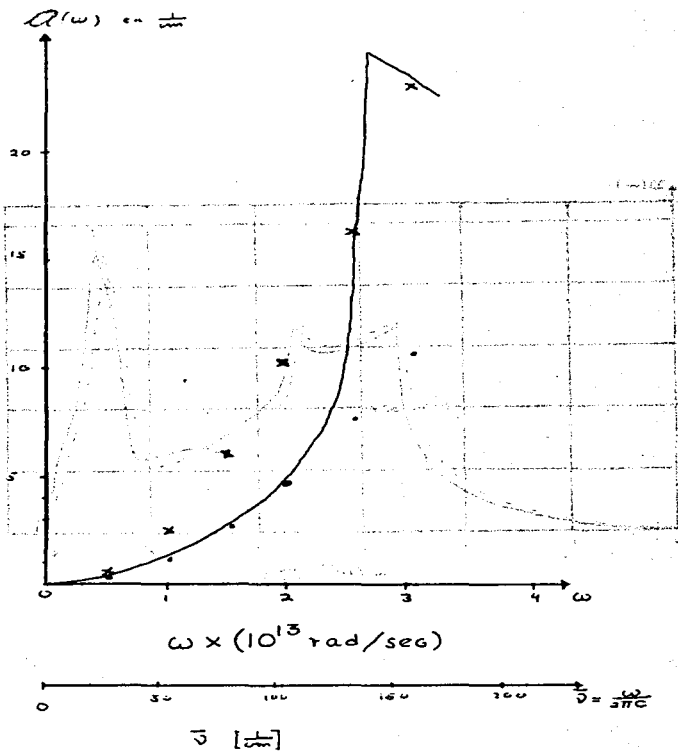
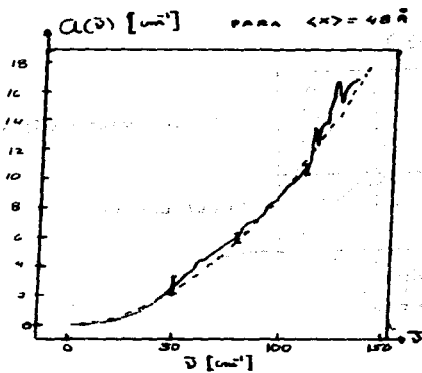


Figura (AII.2)



$$Q(\bar{v}) = 9 \times 10^{-4} \bar{v}^2$$

Figure (AII.3).



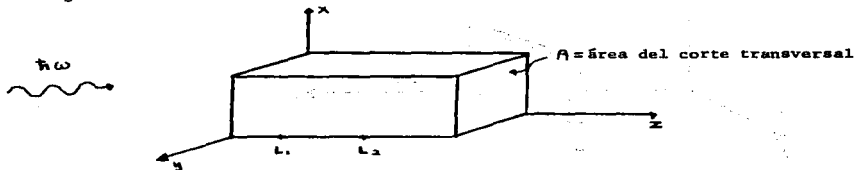


## APENDICE III.

RELACION ENTRE LA POLARIZABILIDAD DE UN GRANO DE POLVO  
Y EL COEFICIENTE DE ABSORCION DE TODO EL SISTEMA.

Antes que nada hallaremos una expresión que relacione la sección de absorción de cada grano  $\sigma(\nu, \omega)$  con el coeficiente  $\alpha$ .

Supongamos que se hace incidir radiación electromagnética en la dirección  $Z$  sobre un sistema como el de la figura.



Sea  $I(L_1)$  la intensidad de la radiación en el plano  $Z=L_1$ , la cual está dada por la magnitud del vector de Poynting en ese plano. Entonces, si experimentalmente se encuentra que

$$I_2 = I_1 e^{-\alpha(L_2-L_1)} \quad (\text{AIII-1})$$

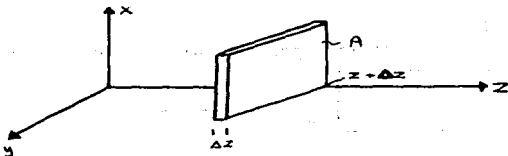
o escrito en otra forma

$$\{S_2\} = \{S_1\} e^{-\alpha(L_2-L_1)} \quad (\text{AIII-1'})$$

donde " $\alpha$ " es un escalar independiente de  $L_1$  y  $L_2$ , al escalar  $\alpha$  se le llama coeficiente de absorción del sistema.

Supongamos ahora que el número de polvos por unidad de volumen con diámetros entre  $x$  y  $x+dx$  está dado por el valor de  $\rho(x) dx$ . La función  $\rho(x)$  se definió en la ecuación (I-1) y se supuso que era una constante en cada punto del prisma y que por lo tanto las partículas de polvo se encuentran distribuidas uniformemente en el prisma.

Consideremos una rebanada del prisma:



el número de partículas absorbente con diámetros entre  $x$  y  $x+dx$  que hay en esa rebanada es:

$$A \Delta z \rho(x) dx$$

Vamos a suponer que no ocurre dispersión y que por lo tanto el vector de Poynting siempre es paralelo al eje Z.

Si tomamos  $\Delta z$  suficientemente pequeño entonces la magnitud del haz incidente, sobre las partículas en esa rebanada, será la misma. Además estas partículas no se harán sombra y

en consecuencia la sección de absorción de esta rebanada debida a las partículas que tienen diámetros entre  $x$  y  $x+dx$  es:

$$\Upsilon(x, \omega) A \Delta z \approx \mathcal{S}(x) dx$$

Donde  $\Upsilon(x, \omega)$  es la sección de absorción de un grano de polvo con diámetro  $x$  y correspondiente a la frecuencia  $\omega$ . En realidad la sección de cada grano dependerá de su forma, pero estamos suponiendo que solo depende de  $x$ .

Si integramos sobre  $x$  la expresión anterior obtendremos la sección de esta rebanada debida a las partículas con radios entre 0 e  $\infty$ .

$$A dz \int_0^{\infty} \Upsilon(x, \omega) \mathcal{S}(x) dx$$

Sea  $S(z)$  el flujo en el punto  $z$  (magnitud del vector de Poynting), entonces la energía absorbida por unidad de tiempo por esa rebanada es:

$$S(x) A dz \int_0^{\infty} \mathcal{S}(x) \Upsilon(x, \omega) dx \quad (\text{AIII.2})$$

Por lo tanto la energía que llega a  $z+dz$  es

$$A S(z+dz) = A S(z) - S(z) A dz \int_0^{\infty} \mathcal{S}(x) \Upsilon(x, \omega) dx$$

$$\frac{dS}{S} = -dz \int_0^{\infty} \mathcal{S}(x) \Upsilon(x, \omega) dx$$

lo cual implica que:

$$S(z_0) = S(z_0) e^{-\int_{z_0}^{\infty} \gamma(x) \tau(x, \omega) dx} \quad (\text{AIII-3})$$

Pero si comparamos con la definición de  $\mathcal{A}$  dada en la ecuación (AIII.1') vemos que:

$$\mathcal{A} = \int_0^{\infty} \gamma(x) \tau(x, \omega) dx \quad (\text{AIII-4})$$

Incidentalmente notamos que la cantidad de energía absorbida por el sistema por unidad de tiempo y hasta una distancia  $L$  se puede calcular a partir de la relación (34):

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= - \int_0^L \bar{n} \cdot \bar{S} da = - \left[ - \int_{z_0}^0 \bar{n} \cdot \bar{S} da + \int_{z=L}^0 \bar{n} \cdot \bar{S} da \right] \\ &= A [ |S|_{z=0} - |S|_{z=L} ] \\ &= A S_0 [ 1 - e^{-\alpha L} ] \end{aligned}$$

este resultado se podría obtener también a partir de la ecuación (AIII-3).

Notamos también que la expresión  $A [ 1 - e^{-\alpha L} ]$  es la sección de absorción de todo el sistema y vemos que:

$$\begin{aligned} \text{cuando } L \rightarrow 0 &\Rightarrow A [ 1 - e^{-\alpha L} ] = 0 \\ \text{y cuando } L \rightarrow \infty &\Rightarrow A [ 1 - e^{-\alpha L} ] = A, \end{aligned}$$

lo cual era de esperarse.

Una vez que hemos obtenido la ecuación AIII-4 debemos ahora obtener la relación entre la sección de absorción de una partícula de polvo  $\nabla(x, \omega)$  y su polarizabilidad.

Se puede demostrar fácilmente<sup>(35)</sup> que la sección de absorción de un sistema en teoría de perturbaciones a primer orden está dada por:

$$\nabla(x, \omega) = \frac{4\pi^2}{k c n} \omega (1 - \bar{c}^{A \hbar \omega}) \sum_{L, M} S_M |\langle L | \bar{E} \cdot \bar{P} | M \rangle|^2 \delta(\omega_{LM} - \omega) \quad (\text{AIII-5})$$

donde  $n$  es el índice de refracción del medio que rodea al sistema,  $\bar{E}$  es un vector unitario en la dirección del campo eléctrico,  $\bar{P}$  es el momento dipolar del sistema,  $S_M$  es la matriz densidad y  $\omega_{LM}$  es igual a la diferencia de las energías  $E_L - E_M$ . Los índices  $L$  y  $M$  cuentan estados de todo el sistema.

Si ahora comparamos con la expresión para la componente  $xx$  del tensor de polarizabilidad en teoría de perturbaciones a primer orden<sup>(36)</sup>, la cual está dada por:

$$\begin{aligned} \alpha_{xx} &= \sum_L P_L \sum_M \frac{2 | \langle P_x \rangle_{LM} |^2 (E_M - E_L)}{(E_L - E_M)^2 - (\hbar \omega + i\delta)^2} \\ &= - \sum_L S_L \sum_M \left( \frac{|\langle M | \bar{E} \cdot \bar{P} | L \rangle|^2}{E_L - E_M - \hbar \omega - i\delta} + \frac{|\langle M | \bar{E} \cdot \bar{P} | L \rangle|^2}{E_L - E_M + \hbar \omega + i\delta} \right) \end{aligned} \quad (\text{AIII-6})$$

en donde todas las cantidades que aquí aparecen significan lo mismo que en la ecuación anterior. Se concluye inmediatamente que cuando la dirección del campo eléctrico es la del eje  $x$  ( $\bar{E} = \bar{I}$ ) entonces

$$\nabla(x, \omega) = \frac{4\pi\omega}{c n} \operatorname{Im}(\alpha_{xx})$$

pero si el sistema es isotrópico el tensor de polarizabilidad es una matriz escalar cuyo elemento distinto de cero se denota por  $\alpha$  y es tal que  $\alpha_{xx} = \alpha$ . Por lo tanto la ecuación anterior se escribe como:

$$\nabla(x, \omega) = \frac{4\pi\omega}{c n} \operatorname{Im}(\alpha) \quad (\text{AIII-7})$$

Combinando las ecuaciones AIII-4 y AIII-7 obtenemos finalmente la relación que buscábamos

$$\mathcal{A} = \frac{4\pi\omega}{c n} \int_0^{\infty} S(x) \operatorname{Im}[\alpha(x, \omega)] dx \quad (\text{AIII-8})$$

en donde hemos escrito  $\alpha(x, \omega)$  en vez de  $\alpha$  para indicar explícitamente su dependencia en  $x$  y  $\omega$ .

Tal vez convenga comprobar rápidamente que la definición AIII-1' que hemos dado para el coeficiente  $\mathcal{A}$  es equivalente a la definición que se da en términos de la parte imaginaria del número de ondas  $k$ . En efecto, sabemos que el vector de Poynting está dado por<sup>(37)</sup>:

$$\vec{S} = \frac{c}{8\pi} \vec{E} \times \vec{H}^*$$

entonces

$$\frac{|S|_z}{|S|_{z=0}} = \frac{|\vec{E} \times \vec{H}^*|_z}{|\vec{E} \times \vec{H}^*|_{z=0}}$$

pero para una onda plana (37)

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\omega t}$$

$$\vec{B} = \sqrt{\mu\epsilon} \frac{\vec{k} \times \vec{E}}{k}$$

con

$$\vec{k} = (0, 0, 1)k$$

y

$$\vec{E}_0 = (1, 0, 0)$$

entonces

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \vec{E}_0 E \quad \text{con} \quad E = E_0 e^{i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\omega t}$$

$$\vec{H}^* = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \vec{E}_0 E_0 e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x} - i\omega t}$$

y

$$\frac{|S|_z}{|S|_{z=0}} = \left| e^{ikz - ik^*z} \right|$$

pero

$$k = k_1 + ik_2$$

por lo tanto

$$|S|_z = |S|_{z=0} e^{-2k_2 z}$$

Comparado con nuestra definición de  $a$  de la ecuación AIII-1' vemos que  $k_2 = \frac{a}{2}$ , que es precisamente la definición que dan algunos autores para el coeficiente  $a$  y por lo tanto ambas definiciones son equivalentes.



## APENDICE IV

## CONSTRUCCION DE LA TABLA I-1:

Los datos de esta tabla se han obtenido a partir de la ecuación

$$\bar{\delta} = \frac{4}{3} \frac{\epsilon_F}{N} = \frac{4}{3} \frac{\epsilon_F}{\rho V} \quad (\text{AIV-1})$$

donde  $N$  es el número de electrones de valencia en el grano,  $V$  es su volumen,  $\rho = \frac{N}{V}$  y  $\epsilon_F$  es la energía de Fermi de este sistema de electrones.

La fórmula anterior es válida para un sistema de electrones sin interacción confinados en una caja cúbica (38). Actualmente nuestro sistema consiste en un conjunto de electrones con interacción confinados en un recipiente cuya forma en general no es cúbica, sin embargo por lo pronto solo interesa tener una idea del orden de magnitud del espaciamento  $\bar{\delta}$  y en estos casos es costumbre tomar la ecuación como válida (3). Inclusive en física nuclear, en donde las interacciones son fuertes y la forma de los núcleos está lejos de ser cúbica, la ecuación AIV-1 es apropiada para muchos propósitos (39).

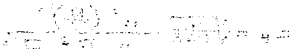
Los valores de la energía de Fermi que se usaron en la ecuación AIV-1 se tomaron de la página 154 de la referencia 40, excepto para el caso del carbono que se determinó a partir de la ecuación (38):

$$\epsilon_F = \sqrt[3]{\frac{9}{128}} \frac{h^2 \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}}{m \pi^{\frac{2}{3}} 2^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{AIV-2})$$

donde  $\frac{N}{V}$  = número de electrones de valencia por unidad de volumen y  $m$  = masa electrónica.

Estos valores de  $\epsilon_p$  corresponden al material macroscópico y son independientes del tamaño y la forma del material, pero para materiales microscópicos los efectos de la superficie alteran las ecuaciones AIV-1 y AIV-2 y es necesario modificarlas (41). Sin embargo nuevamente mencionamos que sólo estamos interesados por lo pronto en el orden de magnitud y por lo tanto las dos ecuaciones anteriores son suficientes.

(Continúa)



This document is the property of the U.S. Government and is loaned to your organization; it and its contents are not to be distributed outside your organization.

## APENDICE V

### DENSIDAD DE CARGA INDUCIDA Y CAMPO PRODUCIDO POR ELLA:

En este apéndice se calcula la densidad de carga dentro de un grano de polvo en presencia de un campo estático externo  $\vec{E}_0$  de acuerdo con el modelo de partícula independiente. Se calcula también el campo producido por esta densidad de carga.

Consideremos un gas de  $N$  electrones confinados en un recipiente en forma de prisma rectangular y que se mueven sobre un fondo de carga positiva uniforme. Supongamos además que este sistema se introduce en un campo estático uniforme  $\vec{E}_0$  en la dirección del eje  $Z$ .

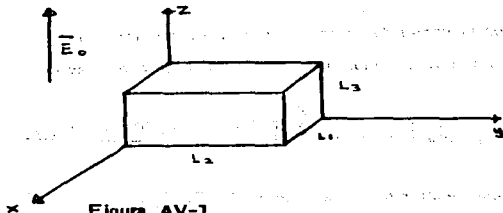


Figura AV-1.

Denotaremos por  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  las dimensiones del prisma y por  $a$  y  $b$  los cocientes

$$a = \frac{L_1}{L_2}$$

$$b = \frac{L_1}{L_3}$$

Calcularemos ahora la densidad de carga dentro del prisma, utilizando teoría de perturbaciones independientes del tiempo.

Sea  $\Phi_K$  la función de onda no perturbada asociada al estado K del sistema de N electrones. Entonces, cuando se aplica el campo, la función de onda perturbada a primer orden es

$$\Psi_K = \Phi_K + \sum_{L \neq K} \frac{\langle \Phi_L | H_1 | \Phi_K \rangle}{E_K - E_L} \Phi_L$$

con

$$\begin{aligned} H_1 &= -\vec{p} \cdot \vec{E}_0 \\ &= -(-e) \sum_{i=1}^N \vec{x}_i \cdot \vec{E}_0 \\ &\equiv e \vec{R} \cdot \vec{E}_0 \end{aligned}$$

(AV-1)

donde  $\vec{x}_i$  es el vector de coordenadas del  $i$ -ésimo electrón.

La magnitud al cuadrado a primer orden de perturbación es

$$|\Psi_K|^2 = |\Phi_K|^2 + 2 \operatorname{Re} \left\{ \Phi_K^* \sum_{L \neq K} \frac{\langle \Phi_L | H_1 | \Phi_K \rangle}{E_K - E_L} \Phi_L \right\} \quad (\text{AV-2})$$

El valor de esta expresión en el "punto"  $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)$  es igual a la densidad de probabilidad de hallar una partícula en el punto  $\vec{x}_1$ , otra en  $\vec{x}_2$ , etc., sin importar la identidad de ellas. Si ahora integramos sobre las coordenadas de todas las partículas excepto la  $\vec{x}_1$ , tendremos una expresión proporcional a la densidad de probabilidad de hallar en  $\vec{x}_1$  una partícula sea cual sea y sin importar donde están las otras. Si  $\Psi_K$  está normalizada a 1 entonces al multiplicar por  $(-eN)$  obtendremos la densidad de carga  $\rho_K(\vec{x}_1)$ :

$$\rho_K(\vec{x}_1) = -eN \int d\vec{x}_2 \int d\vec{x}_3 \dots \int d\vec{x}_N |\Psi_K(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2$$

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$\rho_k(\bar{x}_i) = -eN \int d\bar{x}_0 \dots \int d\bar{x}_n \left[ |\Phi_k|^2 + 2R_0 \left\{ \Phi_k^* \sum_L \frac{\langle \Phi_L | H | \Phi_k \rangle}{E_k - E_L} \Phi_L \right\} \right] \quad (\text{AV-3})$$

Tomando el promedio sobre todos los estados del sistema tenemos

$$\rho(\bar{x}_i) = \sum_K S_K \rho_K(\bar{x}_i)$$

$$= -eN \sum_K S_K \int d\bar{x}_0 \dots \int d\bar{x}_n \left[ |\Phi_K|^2 + 2R_0 \left\{ \Phi_K^* \sum_L \frac{\langle \Phi_L | H | \Phi_K \rangle}{E_K - E_L} \Phi_L \right\} \right] \quad (\text{AV-4})$$

donde  $S_K$  representa la matriz densidad del sistema y no debe confundirse con la densidad de carga  $\rho_K(x_i)$  y  $\rho(x_i)$ .

Notamos que el primer término en la ecuación AV-4 nos da la densidad de carga inicial, la cual vamos a suponer que es uniforme y que queda anulada completamente por los iones positivos de la latiz. Por lo tanto la densidad de carga inducida en el punto  $\bar{y}$  está dada por<sup>†</sup>

$$\rho(\bar{y}) = -2eN R_0 \sum_K S_K \sum_L \frac{\langle \Phi_L | H | \Phi_K \rangle}{E_K - E_L} \int d\bar{x}_0 \dots \int d\bar{x}_n \Phi_K^*(\bar{y}, \bar{x}_0, \dots, \bar{x}_n) \Phi_L(\bar{y}, \bar{x}_0, \dots, \bar{x}_n) \quad (\text{AV-5})$$

<sup>†</sup> El factor que multiplica a  $(-eN)$  en AV-3 es siempre positivo, pues es en esencia la magnitud al cuadrado de una función de onda, pero al quitar los términos  $\Phi_K$  el factor que queda en AV-5 si puede ser negativo.

Antes de seguir adelante conviene hacer notar que la ecuación AV-5 nos permite calcular la polarizabilidad estática en la siguiente forma; por definición

$$\bar{p} = \int \bar{p}(\bar{z}) d\bar{z}$$

y por lo tanto

$$\bar{p} = -\rightarrow e N R_L \sum_K S_K \sum_L \frac{\langle \Phi_L | H_1 | \Phi_K \rangle}{E_K - E_L} \int d\bar{x} \Phi_K^*(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \Phi_L(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \bar{x}_1$$

Pero de la ecuación AV-1 tenemos

$$\langle \Phi_L | H_1 | \Phi_K \rangle = e \langle \Phi_L | \bar{R} | \Phi_K \rangle \cdot \bar{E}_0 = e \bar{R}_{LK} \cdot \bar{E}_0$$

y además

$$N \int d\bar{x} \Phi_K^*(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \bar{x}_1 \Phi_L(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) = \int d\bar{x} \Phi_K^*(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \bar{R} \Phi_L(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) = R_{KL}$$

Entonces

$$\bar{p} = -\rightarrow e^2 \sum_K S_K \sum_L \frac{\bar{R}_{LK} \bar{R}_{KL}}{E_K - E_L} \cdot \bar{E}_0 \quad (AV-6)$$

y por lo tanto el tensor de polarizabilidad estático es

$$\vec{\alpha} = -2e^2 \sum_k \rho_k \sum_L \frac{\bar{R}_{Lk} \bar{R}_{kL}}{E_k - E_L} \quad (\text{AV-7})$$

Vemos que esta ecuación es la misma que la AIII-6 para el caso en el que  $\omega=0$ . Sin embargo la forma en que aquí hemos obtenido AV-6 y AV-7 es mucho más simple y no fue necesario utilizar teoría de perturbaciones dependientes del tiempo como se requiere para obtener AIII-6 (pág. 889 ref. 36).

Regresemos ahora a la ecuación AV-5. Con el objeto de usar los resultados de la referencia 44 de la página 252, introduciremos el operador local de un cuerpo  $O_i$  definido en la representación de coordenadas  $\bar{x}_i$  como

$$O_i = O(\bar{x}_i) = \delta(\bar{y} - \bar{x}_i) \quad \text{para todo } i$$

Si denotamos con  $\varphi_a(\bar{x}_i)$ ,  $\varphi_b(\bar{x}_i)$  las funciones de onda de un solo electrón entonces

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a | O_i | \varphi_b \rangle &= \int d\bar{x}_i \varphi_a^*(\bar{x}_i) O(\bar{x}_i) \varphi_b(\bar{x}_i) \\ &= \varphi_a^*(\bar{y}) \varphi_b(\bar{y}) \end{aligned}$$

y también

$$\begin{aligned}
 & \int d\bar{x}_1 \dots \int d\bar{x}_N \Phi_K^*(\bar{y}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \Phi_L(\bar{y}, \bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) = \\
 \stackrel{(AV-7)}{=} & \int d\bar{x}_1 \dots \int d\bar{x}_N \Phi_K^*(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \Phi_L(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_N) \delta(\bar{y} - \bar{x}_1) \\
 = & \int d\bar{x}_1 \dots \int d\bar{x}_N \Phi_K^* \Phi_L \Theta \\
 = & \langle \Phi_K | \Theta | \Phi_L \rangle \\
 = & \frac{\langle \Phi_K | \sum_{i=1}^N \Theta_i | \Phi_L \rangle}{N}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo esta ecuación en AV-5 y usando AV-1 tenemos que

$$P(\bar{y}) = -2 e^2 R_0 \sum_K \rho_K \sum_L \frac{\langle \Phi_K | \sum_{i=1}^N \bar{x}_i | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | \sum_{i=1}^N \Theta_i | \Phi_L \rangle}{E_K - E_L} \cdot \bar{E}_0 \quad (AV-9)$$

Si ahora despreciamos la interacción entre los electrones y suponemos que los estados  $\Phi_K$ , asociados a todo el sistema, están formados por determinantes de Slater de funciones de onda  $\varphi_k$ , correspondientes a electrones libres confinados en un recipiente con la forma del grano, se puede demostrar que (la demostración es muy semejante a la de la ecuación AVI-31)

$$P(\bar{y}) = -2 e^2 R_0 \sum_K \rho_K \sum_L \frac{\langle \varphi_k | \bar{x}_i | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \Theta_i | \varphi_l \rangle}{E_K - E_L} \cdot \bar{E}_0$$



$$P(\vec{y}) = -2e^2 R_0 \sum_{\kappa} \eta_{\kappa} \sum_{\alpha} \frac{\varphi_{\kappa}^*(\vec{y}) \varphi_{\alpha}(\vec{y}) \vec{z}_{\alpha\kappa} \cdot \vec{E}_0}{E_{\kappa} - E_{\alpha}}$$

(AV-10)

A partir de esta ecuación se podría obtener la expresión II-4 para la polarizabilidad estática correspondiente al modelo de electrones libres, bastaría repetir los pasos que se hicieron de la ecuación AV-5 a la AV-7.

Ahora vamos a evaluar la expresión AV-10 para el caso en el que las funciones  $\varphi_{\kappa}$  son las que corresponden a un electrón libre confinado en un prisma de lados  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$ . Además vamos a suponer que la temperatura del sistema es igual a cero y que el campo  $\vec{E}_0$  es paralelo al eje Z (ver figura AV-1). Entonces

$$\varphi_{\alpha}^*(\vec{x}) = \varphi_{\alpha}(\vec{x}) = \varphi_{n_1 n_2 n_3}(\vec{x}) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin \frac{n_1 \pi x}{L_1} \sin \frac{n_2 \pi y}{L_2} \sin \frac{n_3 \pi z}{L_3}$$

y

$$\begin{aligned} P(\vec{x}) &= -2e^2 \sum_{\kappa=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{z_{\alpha\kappa} \varphi_{\kappa}(\vec{x}) \varphi_{\alpha}(\vec{x})}{E_{\kappa} - E_{\alpha}} E_0 \\ &= -2e^2 \sum_{\kappa=1}^N \sum_{\alpha=N+1}^{\infty} \frac{z_{\alpha\kappa} \varphi_{\kappa}(\vec{x}) \varphi_{\alpha}(\vec{x})}{E_{\kappa} - E_{\alpha}} E_0 \end{aligned} \quad (\text{AV-11})$$

Además

$$E_{\alpha} = E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_1^2} (n_1^2 + a^2 n_2^2 + b^2 n_3^2)$$

(AV-11A)

$$Z_{2K} = \sum_{n_1, n_2, n_3, n_1', n_2', n_3'} = - \frac{4L_3}{\pi^2} \frac{n_3' n_3 (1 - (-1)^{n_3' + n_3})}{(n_3'^2 - n_3^2)^2} \delta_{n_1, n_1'} \delta_{n_2, n_2'}$$

Sustituyendo estas dos ecuaciones en AV-11 se tiene ( como los estados  $\Psi_2$  están doblemente degenerados y el operador  $Z$  no depende del espín, se ha introducido un factor de 2)

$$P(\bar{x}) = - \frac{5/2 \alpha E_0}{\pi^4 b^2 a_0} S(\bar{x}) \quad (\text{AV-12})$$

donde

$$S(\bar{x}) = \sum_{\substack{n_1, n_2, n_3 \\ \text{Cualquiera } \neq 0}} \sum_{\substack{n_3' > n_3 \\ n_3 + n_3' = \text{par}}} \frac{\sin^2\left(\frac{n_1 \pi \bar{x}}{L_1}\right) \sin^2\left(\frac{n_2 \pi \bar{x}}{L_2}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi \bar{x}}{L_3}\right) \sin\left(\frac{n_3' \pi \bar{x}}{L_3}\right) n_3 n_3'}{(n_3'^2 - n_3^2)^2} \quad (\text{AV-13})$$

y

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = .52916 \text{ \AA}$$

El nivel de Fermi que aparece en AV-13 tiene asociados tres índices  $n_{1F}$ ,  $n_{2F}$  y  $n_{3F}$  a través de la relación

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_1^2} (n_{1F}^2 + a^2 n_{2F}^2 + b^2 n_{3F}^2) \quad (\text{AV-14})$$

Mediante el uso de una computadora se evaluaron estas expresiones para valores particulares de  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $\epsilon_F$  y  $\bar{x}$ .

En las figuras AV-2 a la AV-6 se han graficado algunos de estos resultados. Por ejemplo la primera gráfica corresponde a la densidad de carga valuada a lo largo de un eje paralelo al eje Z y que pasa por el punto  $x=L_1/2$  y  $y=L_2/2$ . Los valores de  $L_1, L_2, L_3$  y  $\epsilon_F$  se indican en esa figura <sup>†</sup> y son los mismos para todas las figuras siguientes.

Si se integra la ecuación AV-12 sobre la mitad del prisma correspondiente a  $0 \leq Z \leq L_3/2$  se obtendrá la carga total acumulada en esa sección del prisma. Sin embargo, en las figuras AV-4, AV-5 y AV-6, se ve que para los planos Z igual a constante, la densidad de carga se mantiene casi invariante en todo el plano (al comparar la figura AV-2 con la AV-3 se ve también lo mismo), de tal manera que el cálculo se puede simplificar sustancialmente suponiendo que la densidad de carga sólo depende de Z y obtener un valor aproximado para la carga total acumulada, mediante la expresión

$$Q_{TOT} = L_1 L_2 \int_0^{L_3/2} \rho(z) dz$$

en donde para  $\rho(z)$  se puede tomar el valor de  $\rho(\frac{L_1}{2}, \frac{L_2}{2}, z)$  y entonces la

<sup>†</sup> Estos valores no pueden elegirse arbitrariamente. En realidad primero se eligió el tipo de sustancia y el número de átomos que forman el grano de polvo. Después, con estos datos, se calculó su volumen V. Finalmente, dados a y b (elegidos arbitrariamente) y V se calculó  $L_1, L_2$  y  $L_3$ . Por otro lado, dados a, b y N se calculó  $n1F, n2F$  y  $n3F$  y con ellos  $\epsilon_F$  a través de AV-14. En general este valor de  $\epsilon_F$  no es igual al del material macroscópico.

Integral

$$\int_0^{L_1} P(z) dz$$

es el área bajo la primera mitad de la curva de la figura AV-2 y se encuentra que vale

$$\int_0^{L_1} P(z) dz = \left( -\frac{512 a}{\pi^2 b^2} \frac{E_0}{a_0} \right) (1.338 L_1)$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr ( $a_0 = .52916 \text{ \AA} = \frac{h^2}{m_e \epsilon_0}$ ). Por lo tanto

$$Q_{TOT} = - .4585 \frac{L_1^3 E_0}{a_0} \quad (\text{AV-15})$$

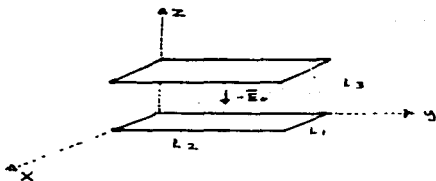
Como en este ejemplo  $L_1 = 41.98 \text{ \AA}$  entonces

$$Q_{TOT} = - 36.37 L_1^3 E_0 \quad (\text{AV-15}')$$

Nos interesa ahora comparar esta carga con la que predice la electrodinámica clásica para el mismo problema. Supongamos que el sistema es un conductor perfecto. Entonces las cargas se acumularán en la superficie del conductor de tal forma que el campo total interno es cero. Esto implica que la densidad de carga inducida en la superficie produce un campo  $-\vec{E}_0$  en el interior del sistema. Esta situación corresponde a la polarizabilidad máxima posible<sup>†</sup>.

<sup>†</sup> Si el sistema fuera una esfera de radio  $r$ , el valor máximo de la polarizabilidad sería  $r^3$  y la densidad de carga sería  $\rho(r, \theta, \phi) = \frac{3 E_0 \cos \theta}{4\pi r^2}$  (pág. 115 ref. 37). Además en este caso el sistema es obviamente isotrópico.

Entonces el problema que debemos resolver es el de hallar la densidad de carga sobre la superficie del prisma que produzca un campo interno  $-\vec{E}_0$ . Para calcular en forma aproximada esta densidad podemos suponer que nuestro sistema consiste en un par de placas paralelas con área  $L_1 L_2$  y separadas una distancia  $L_3$  como se muestra a continuación (considerando al sistema como un condensador en el que se desprecian los efectos de orilla)



$$\frac{L_1}{L_2} = a$$

$$\frac{L_1}{L_3} = b$$

Para que exista un campo  $-\vec{E}_0$  en el espacio entre las placas debe tenerse que

$$V = -(-\vec{E}_0) \cdot \vec{d} = L_3 E_0$$

además

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{L_1 L_2}{L_3} = L_1 \frac{L_2}{L_3}$$

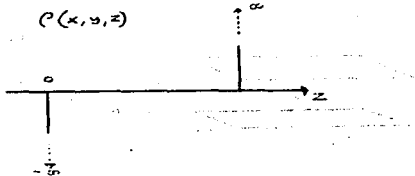
Por lo tanto

$$Q = \pm C V = \pm L_1 L_2 E_0 = \pm \frac{L_1^2 E_0}{a} \quad (\text{AV-16})$$

y la densidad de carga espacial será

$$\rho(\vec{x}) = \begin{cases} E_0 [\delta(z-L_3) - \delta(z)] & 0 \leq x \leq L_1 \text{ y } 0 \leq y \leq L_2 \\ 0 & \text{en otros casos} \end{cases}$$

A diferencia de la situación mostrada en la figura AV-2 ahora las cargas se distribuyen únicamente sobre la superficie de las caras  $L_1L_2$  y el análogo clásico de dicha figura sería



El momento dipolar producido por esta densidad de carga es

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \int \vec{x} \rho(\vec{x}) d\vec{x} \\ &= (0, 0, L_1 L_2 L_3 E_0) \\ &= V \vec{E}_0 \end{aligned}$$

lo cual implica que

$$\alpha = V = L_1 L_2 L_3$$

Por lo tanto los límites clásicos de la polarizabilidad son

$\alpha = r^3$  esfera de radio  $r$

$$\alpha = V = L_1 L_2 L_3 \quad \text{prisma}$$

Notamos que si consideramos una esfera con radio  $r = L_1 \sqrt{2}$  entonces  $V \approx \pi \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right)$ , lo cual nos indica que la polarizabilidad del prisma es aproximadamente el doble que la de la esfera.

Comparando AV-15 con AV-16 vemos que conforme el tamaño del grano crece, más nos separamos del límite clásico AV-16<sup>†</sup>. Este defecto del modelo del electrón libre ya se había hecho evidente en los resultados para la polarizabilidad estática de la referencia 8.

Si evaluamos la ecuación AV-16 para el caso de la partícula de polvo mostrada en la figura AV-2 (partícula de cobre con 5000 átomos y  $a^2 = 1.18$ ,  $b^2 = 1.33$  y  $L_1 = 41.98 \text{ \AA}$ ) se tiene

$$\begin{aligned} Q_{\text{TOT}} &= -.9205 L_1^3 E_0 \\ &= -.011403 \frac{L_1^3}{a_0} E_0 \end{aligned} \quad (\text{AV-17})$$

Comparando AV-17 con AV-15 o AV-15' vemos que al suponer que los electrones no se repelen entre sí, se acumula 39.51 veces más carga que el valor máximo permitido desde

el punto de vista de la electrodinámica clásica.

<sup>†</sup> El cociente  $a = \frac{L_1}{a_0}$  es del orden de 1 y la dimensión  $L_1$  del prisma es mayor que el radio de Bohr  $a_0$ .

Conocida la densidad de carga inducida se puede calcular el campo producido por ella mediante la expresión

$$\vec{E}(\vec{x}) = \int \frac{\rho(\vec{x}') (\vec{x} - \vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|^3} dV' \quad (\text{AV-18})$$

Sin embargo al sustituir la ecuación AV-12 en AV-18 resulta una integral que sólo puede efectuarse numéricamente. Para obtener un valor aproximado de esta integral nuevamente se ha aprovechado el hecho de que en los planos  $Z$  igual a constante, la carga se mantiene casi invariante. Además únicamente vamos a calcular la componente del campo en la dirección del eje  $Z$ . Entonces en vez de AV-18 usaremos

$$E_z(\vec{x}) = \int \frac{\rho(z') (z - z') dV'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2]^{\frac{3}{2}}}$$

en donde los valores de la función  $\rho(z')$  estarán dados por los valores de  $\rho(\frac{L_1}{2}, \frac{L_2}{2}, z)$ , los cuales se han proporcionado en la siguiente forma: se va a dividir el eje  $Z$  en  $m$  subintervalos  $[Z_i, Z_{i+1}]$ , en donde en cada uno de ellos los valores de  $\rho(z)$  se toman como una constante igual al valor de  $\rho[\frac{L_1}{2}, \frac{L_2}{2}, Z_i]$ . Este valor se denotará por  $\rho_i$ .

Entonces el campo estará dado por:

$$E_z(\vec{x}) = \sum_{i=0}^{m-1} \rho_i \int_0^{L_1} dx' \int_0^{L_2} dy' \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} dz' \frac{(z - z')}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2]^{\frac{3}{2}}}$$



donde de acuerdo con la ecuación AV-12 tenemos

$$\rho_i = -\frac{512 a E_0}{\pi^4 b^2 a_0} S\left(\frac{y}{2}, \frac{L^2}{2}, z_i\right)$$

si denotamos la suma  $S(\bar{x}) = S\left(\frac{y}{2}, \frac{L^2}{2}, z_i\right)$  por  $S_i$  se tiene

$$E_z(\bar{x}) = -\frac{512 a E_0}{\pi^4 b^2 a_0} \sum_{i=0}^{m-1} S_i \int_0^{L_1} dx' \int_0^{L_2} dy' \int_{z_i}^{z_{i+1}} \frac{dz'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2]^{\frac{3}{2}}}$$

esta integral si se puede calcular y se encuentra que

$$E_z(\bar{x}) = \frac{512 a E_0}{\pi^4 b^2 a_0} \sum_{i=0}^{m-1} (I_4 - I_5 - I_6 + I_7) S_i \quad (\text{AV-19})$$

donde

$$I_i = \left\{ \begin{aligned} & \left[ \ln \left( \sqrt{(L_1-x)^2 + K^2 + L^2} + L \right) - 1 \right] (L_1-x) - \left[ \ln \left( \sqrt{x^2 + K^2 + L^2} + L \right) - 1 \right] (-x) \\ & + L \ln \left( \sqrt{(L_1-x)^2 + K^2 + L^2} + L_1-x \right) - L \ln \left( \sqrt{x^2 + K^2 + L^2} - x \right) \\ & - K \left[ \text{ang sen} \left( \frac{K^2 + L^2 + L \sqrt{(L_1-x)^2 + K^2 + L^2}}{\sqrt{K^2 + L^2} (\sqrt{(L_1-x)^2 + K^2 + L^2} + L)} \right) - \text{ang sen} \left( \frac{K^2 + L^2 + L \sqrt{x^2 + K^2 + L^2}}{\sqrt{K^2 + L^2} (\sqrt{x^2 + K^2 + L^2} + L)} \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{AV-20})$$

con

$$K = \begin{cases} Z_i - Z & \text{para } i_4, i_5 \\ Z_{i+1} - Z & \text{para } i_6, i_7 \end{cases}$$

(AV-21)

$$Q = \begin{cases} -y & \text{para } i_5, i_7 \\ L_2 - y & \text{para } i_4, i_6 \end{cases}$$

Ahora todo lo que resta es dar valores particulares a los parámetros  $a, b, L_1$  y  $\bar{x}$ , y evaluar estas expresiones. Tomemos por ejemplo el caso de la partícula de cobre con 5000 átomos que se ha considerado anteriormente, entonces los valores de  $S_i$  que aparecen en AV-19 están dados directamente por las alturas de la gráfica de la figura AV-2. Si además los puntos  $\bar{x}$  se escogen sobre un eje paralelo al eje  $Z$  y que pasa por el punto  $x=L_1/2$  y  $y=L_2/2$ , al sustituir en AV-19 y AV-20 se obtiene la gráfica de la figura AV-7. En esta gráfica se muestran los valores del factor

$$\sum_{i=0}^{m-1} S_i (I_{i+1} - I_i - I_c + I_0)$$

(AV-22)

con  $m=160$ , que aparece en AV-19, el cual tiene unidades de longitud y está dado en Angstroms. Para obtener el valor del campo inducido basta multiplicar por

$$\frac{512 \pi a E_0}{\pi^2 b^2 a_0} = 8.1128 E_0$$

Notamos que cuando la expresión AV-22 toma el valor  $\left(\frac{512 a}{\pi^4 b^3 \Omega \omega}\right)^{-1} = .1232 \text{ \AA}$  el campo inducido vale  $E_0$ , y cuando AV-22 alcanza su valor extremo (-20.47) mostrado en el centro de la gráfica, el campo inducido vale

$$E = -100 E_0 \quad (\text{AV-23})$$

En la figura se ha mostrado también el valor de  $E_0$  mediante una línea continua horizontal y se ve que en todos los puntos se tiene que

$$|E| \gg E_0$$

alcanzándose el caso extremo en  $Z=L_3/2$ , que es cuando se tiene la igualdad AV-23.

Este resultado nos dice en otras palabras que cuando se aplica el campo externo  $\vec{E}_0$ , las cargas se desplazan creando un dipolo, el cual es suficientemente grande como para que el campo producido por él sea mucho más intenso que  $\vec{E}_0$  y en sentido contrario<sup>†</sup>. Sin embargo en la realidad esto no es posible, puesto que si el campo interno total es contrario a  $\vec{E}_0$  entonces los electrones se desplazarían en sentido contrario y el momento dipolar disminuiría.

<sup>†</sup> Esto a fin de cuentas está implícito al decir que la polarizabilidad del cuerpo es muy grande.

Estos resultados nos indican que efectivamente no es apropiado el considerar a los electrones sin interacción y que por lo tanto las expresiones que utilizamos para el momento dipolar debe tomar en cuenta la repulsión electrónica.

ES-VA

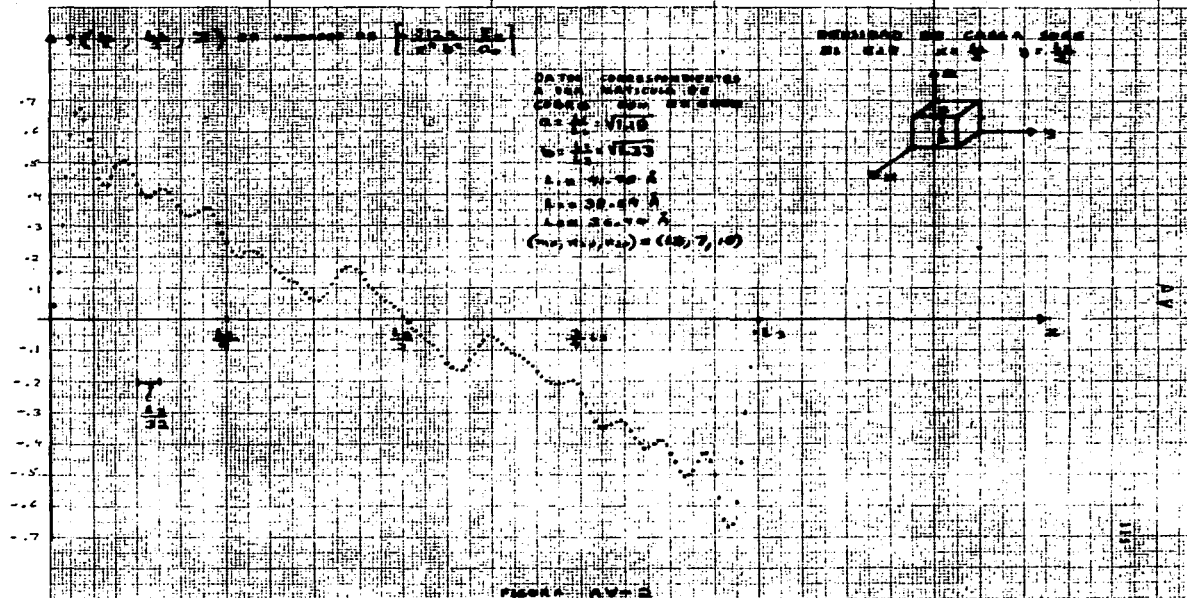
ES-VA

ES-VA

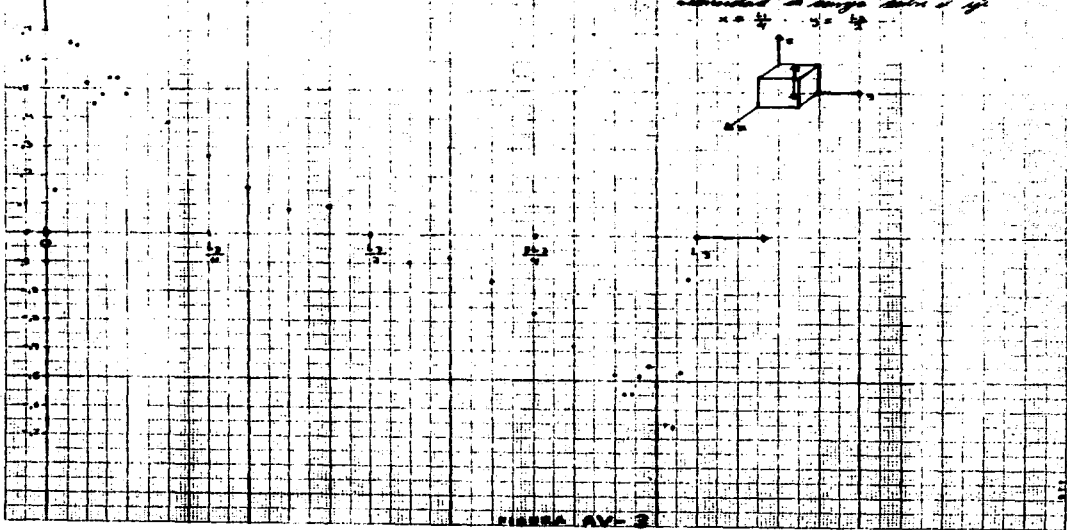
ES-VA

ES-VA

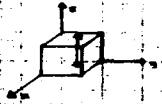
ES-VA



$$S\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, z\right) = \left[ -\frac{1}{2} \frac{z^2}{h^2} + \frac{z}{h} \right]$$



Dimensional analysis of  $z$   
 $x = \frac{1}{4}$      $y = \frac{1}{2}$



AV

FIGURE AV-3

$$g(x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \left[ \frac{500x}{x^2 + 1} \right]$$

Dimensi-kemungkinan  
 di 1/2, 1/2

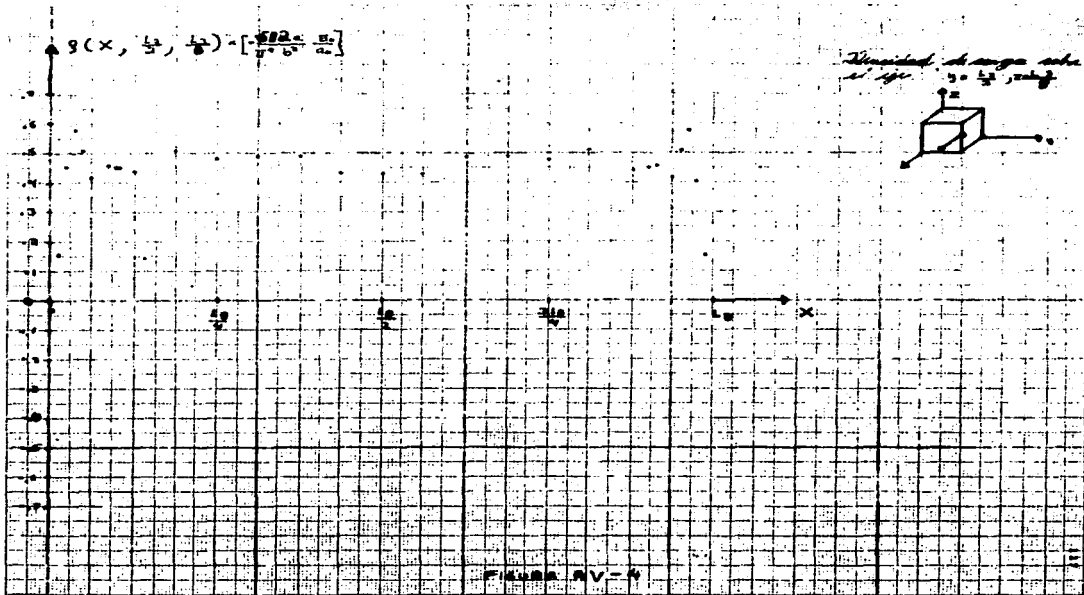
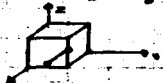
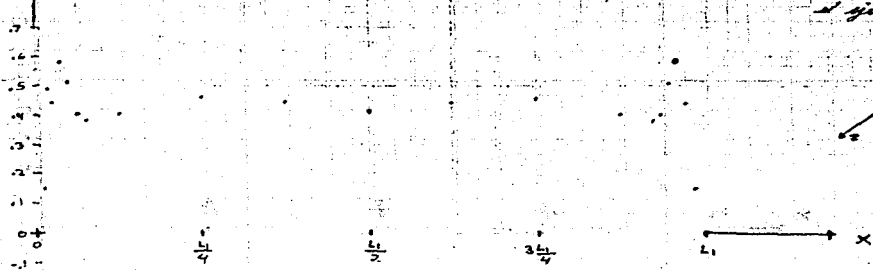


FIGURE AV-4

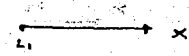
AV

11

$$S(x, \frac{t}{4}, \frac{t}{8}) \cdot \left[ \frac{64a}{\pi^2 b^2} - \frac{E_0}{a_0} \right]$$



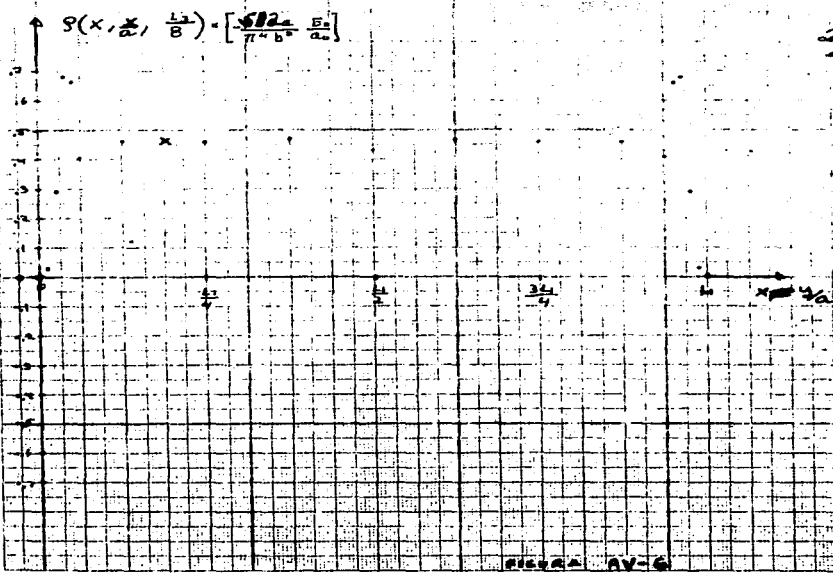
Divided at angle  $\alpha$   
 at  $y_0 = \frac{t}{4}, z = \frac{t}{8}$



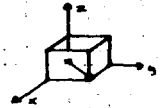
4/4

FIGURA BV-5





Densidad de carga sobre  
 el eje  $x = \frac{3}{4}, z = \frac{1}{2}$



AV

FIGURA AV-6

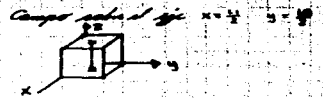
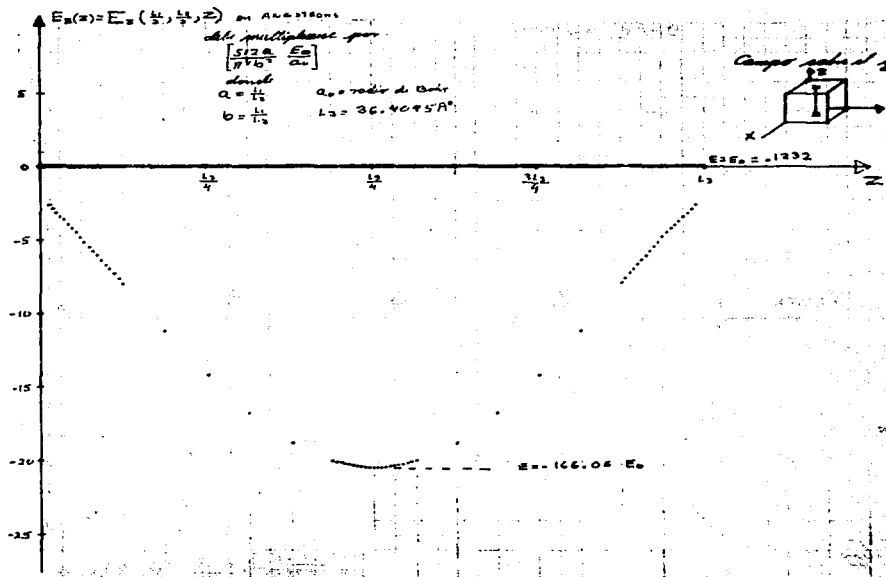


FIGURA AV-7

## APENDICE VI

CALCULO DE LA POLARIZABILIDAD EN LA APROXIMACION DE ELECTRON LIBRE (A.E.L.), CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD EN LA APROXIMACION HARTREE-FOCK DEPENDIENTE DEL TIEMPO (A.H.F.D.T.) Y CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD EN LA APROXIMACION HARTREE-FOCK LOCAL DEPENDIENTE DEL TIEMPO (A.H.F.L.D.T.).

Derivaremos paralelamente las expresiones que resultan para el caso de la aproximación E.L. y las de la aproximación H.F.D.T. A esta última aproximación también se le conoce con el nombre de Random Phase approximation (R.P.A.).

Las expresiones para la A.H.F.L.D.T. se obtendrán como un caso particular de la A.H.F.D.T.

Usaremos los siguientes símbolos:

$\langle \rangle_n$ , denotará promedios sobre un ensamble asociado al sistema completo (un grano) en presencia de la perturbación  $H_1$ .

$\langle \rangle_{n_1}$ , denotará promedios sobre un ensamble asociado al sistema completo (un grano) cuando no hay perturbación  $H_1$ .

$\langle \rangle_{n_1}$ , denotará promedios sobre un ensamble asociado a un sólo electrón en presencia de la perturbación  $h_1$ .

$\langle \rangle_{n_1}$ , denotará promedios sobre un ensamble asociado a un solo electrón cuando no hay perturbación  $h_1$ .

Partiremos de la definición clásica para el momento dipolar de un sistema de cargas. La definición es:

$$\vec{p} = \int \mathcal{S}(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r}$$

y debemos ahora calcular el valor esperado del operador cuántico asociado.

Es decir:

$$\langle \vec{p} \rangle_{H_1} = \left\langle \int \mathcal{S}(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r} \right\rangle_{H_1}$$

pero si suponemos que la matriz densidad de todo el sistema es diagonal podemos usar la ecuación AVI-9 y escribir

$$\langle \vec{p} \rangle_{H_1} = \begin{cases} \int \langle \mathcal{S}(\vec{r}) \rangle_{H_1} \vec{r} d\vec{r} & (\text{A.E.L.}) \\ \int \langle \mathcal{S}(\vec{r}) \rangle_{H_1} \vec{r} d\vec{r} & (\text{A.H.F.O.T.}) \end{cases}$$

como  $\mathcal{S}(\vec{r})$  es una suma de operadores de un cuerpo se tiene que

$$\langle \mathcal{S}(\vec{r}) \rangle_{H_1} = \sum_{i=1}^N \langle \mathcal{S}_i(\vec{r}) \rangle_{H_1} = N \langle \mathcal{S}_1(\vec{r}) \rangle_{H_1}$$

si ahora suponemos que se cumple la ecuación AVI-19 tendremos que

$$\langle \mathcal{S}_i(\vec{r}) \rangle_{H_1} = \langle \mathcal{S}_1(\vec{r}) \rangle_{H_1}$$

La ecuación AVI-19 se cumple exactamente cuando menos en el caso en el que las partículas no interactúan entre sí, lo cual permite expresar a las funciones de onda de todo el sistema como determinantes de Slater. En nuestro caso las partículas sí interactúan pero si esta interacción es suficiente-

mente débil, la ecuación AVI-19 será una buena aproximación y entonces

$$\langle \bar{\Psi} \rangle_{H_0} = \begin{cases} \int_V \langle S(\bar{r}) \rangle_{H_0} \bar{r} d\bar{r} & (AEL) \\ N \int_V \langle S(\bar{r}) \rangle_{H_0} \bar{r} d\bar{r} & (AHFDY) \end{cases}$$

Pero usando teoría de perturbaciones a primer orden se puede demostrar en general que para cualquier sistema de cargas en presencia de un potencial externo a ellas  $\Phi(\bar{r}, t)$  se cumple que (ver ec. AVI-22):

$$\langle S(\bar{r}) \rangle_{\Phi_0} = \frac{1}{N} \int d\bar{r}' \Phi_0(\bar{r}', \omega) \int_0^{\infty} \langle [S(\bar{r}'), S(\bar{r}', t)] \rangle_0 e^{-st} dt$$

donde  $\Phi_0(\bar{r}, \omega)$  es la transformada del potencial  $\Phi_0(\bar{r}, t)$  y  $\langle \rangle_0$  denota un promedio sobre el ensamble en ausencia de la perturbación  $\Phi_0(\bar{r}, t)$ .

Aplicando la ecuación anterior a nuestro caso tendremos que

$$\langle S(\bar{r}) \rangle_{H_0} = \frac{1}{N} \int_V d\bar{r}' \Phi_0(\bar{r}', \omega) \int_0^{\infty} \langle [S(\bar{r}'), S(\bar{r}', t)] \rangle_{H_0} e^{-st} dt$$

y

$$\langle S(\bar{r}) \rangle_{H_0} = \frac{1}{N} \int_V d\bar{r}' \Phi_0(\bar{r}', \omega) \int_0^{\infty} \langle [S(\bar{r}'), S_0(\bar{r}', t)] \rangle_{H_0} e^{-st} dt$$

donde  $H_0$  es el Hamiltoniano de todo el grano en ausencia de la perturbación externa al grano  $\Phi_0(\bar{r}, t)$  y  $H_0$  es el Hamiltoniano de un electrón individual en ausencia de la perturbación externa al electrón  $\Phi(\bar{r}, t)$ . Notamos que el potencial  $\Phi(\bar{r}, t)$  es igual a la suma  $\Phi_0(\bar{r}, t) + \Phi_{eA}(\bar{r}, t)$  siendo  $\Phi_{eA}(\bar{r}, t)$  el potencial producido por el resto de los electrones. Dicho en

otras palabras  $H_0$  es el hamiltoniano de un electrón libre confinado en un recipiente con la forma del grano<sup>+</sup>.

Entonces

$$\langle \hat{P} \rangle_{H_1} = \begin{cases} - \int_V \bar{v} d\bar{v} \int_V d\bar{v}' \phi_0(\bar{v}, \omega) \frac{1}{\hbar} \sum_0^{\infty} \langle [S(\bar{v}'), S(\bar{v}, t)] \rangle_{H_0} e^{-\frac{\omega t}{\hbar}} dt & \text{(AVI-1) (AEL)} \\ -N \int_V \bar{v} d\bar{v} \int_V d\bar{v}' \phi(\bar{v}, \omega) \frac{1}{\hbar} \sum_0^{\infty} \langle [S(\bar{v}'), S_1(\bar{v}, t)] \rangle_{H_0} e^{-\frac{\omega t}{\hbar}} dt & \text{(AVI-1') (ANFDT)} \end{cases}$$

Pero calculando los promedios sobre los estados del sistema no perturbado se encuentra que (ecs. AVI-23 y AVI-24):

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^{\infty} \langle [S(\bar{v}'), S(\bar{v}, t)] \rangle_{H_0} e^{-\frac{\omega t}{\hbar}} dt = -\hbar \sum_{MN} \frac{S_M - S_N}{E_M - E_N - \hbar\omega} [S(\bar{v}')]_{MN} [S(\bar{v})]_{NM}$$

$$\frac{N}{\hbar} \int_0^{\infty} \langle [S(\bar{v}'), S_1(\bar{v}, t)] \rangle_{H_0} e^{-\frac{\omega t}{\hbar}} dt = -\hbar \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} [S_1(\bar{v}')]_{mn} [S_1(\bar{v})]_{nm}$$

donde los índices M y N cuentan los estados del sistema (grano) y  $S_M$  son los elementos diagonales de la matriz densidad de ese sistema. Los índices m y n cuentan los estado de un electron individual y  $\eta_m$  es el número de ocupación del estado m.

Por lo tanto

$$\langle \hat{P} \rangle_{H_1} = \begin{cases} \int_V \bar{v} d\bar{v} \int_V d\bar{v}' \phi_0(\bar{v}, \omega) \sum_{MN} \frac{S_M - S_N}{E_M - E_N - \hbar\omega} [S(\bar{v}')]_{MN} [S(\bar{v})]_{NM} & \text{(AEL)} \\ \int_V \bar{v} d\bar{v} \int_V d\bar{v}' \phi(\bar{v}, \omega) \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} [S_1(\bar{v}')]_{mn} [S_1(\bar{v})]_{nm} & \text{(ANFDT)} \end{cases}$$

<sup>+</sup> El tomar como perturbación a  $\phi_0(\bar{v}, z) + \phi_{\text{gas}}(\bar{v}, z)$  puede ser muy malo, pues en general  $\phi_{\text{gas}}(\bar{v}, t)$  es grande y depende implícitamente de  $S(\bar{v})$  que es justamente la incógnita.

## A VI

Como el operador  $S_i(\bar{v}_i)$  en la representación  $\bar{v}$  tiene la forma

$$\langle \bar{v} | S_i(\bar{v}_i) | \bar{v}' \rangle = e \delta(\bar{v} - \bar{v}_i) \delta(\bar{v} - \bar{v}')$$

entonces los elementos de matriz que aparecen en la expresión correspondiente a la aproximación HFDT se escriben como

$$[S_i(\bar{v}_i)]_{mn} = e \varphi_m^*(\bar{v}_i) \varphi_n(\bar{v}_i)$$

y entonces

$$\langle \bar{P} \rangle_{H_1} = 2 e^2 \int_{\bar{v}} d\bar{v} \int_{\bar{v}'} d\bar{v}' \phi(\bar{v}, \omega) \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega} \varphi_m^*(\bar{v}) \varphi_n(\bar{v}) \varphi_m^*(\bar{v}') \varphi_n(\bar{v}')$$

donde el factor 2 se ha introducido para tomar en cuenta la degeneración del espín. Definiendo

$$\chi(\bar{v}, \bar{v}') = 2 e^2 \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega} \varphi_m^*(\bar{v}) \varphi_n(\bar{v}) \varphi_m^*(\bar{v}') \varphi_n(\bar{v}')$$

podemos escribir

$$\langle \bar{P} \rangle_{H_1} = \int_{\bar{v}} d\bar{v} \int_{\bar{v}'} d\bar{v}' \phi(\bar{v}, \omega) \chi(\bar{v}, \bar{v}')$$

(AVI-1'')

que son las expresiones usuales en la aproximación H.F.D.T. (ver

ecs. 1.6 y 1.7 ref. 30) sin embargo ahora vamos a introducir una hipótesis adicional sobre la aproximación H.F.D.T. que consistirá en suponer que el campo total  $\vec{E}$  en el interior del grano es uniforme, lo cual implica que

$$\Phi(\vec{r}, \omega) = -\vec{E} \cdot \vec{r}'$$

Esta última hipótesis puede ser muy mala, pues en un sistema pequeño el campo total en su interior difícilmente es uniforme.

A esta simplificación adicional sobre la H.F.D.T. la llamaremos aproximación Hartree-Fock Local Dependiente del Tiempo (A.H.F.L.D.T.).

Además, como el campo externo  $\vec{E}_0$  si es uniforme entonces se cumple rigurosamente que

$$\Phi_0(\vec{r}, \omega) = -\vec{E}_0 \cdot \vec{r}'$$

y podemos escribir

$$\langle \hat{P} \rangle_H = \begin{cases} -\vec{E}_0 \cdot \int_V \hat{r} d\vec{r} \int_V \vec{r}' d\vec{r}' \sum_{MN} \frac{S_M - S_N}{E_M - E_N - \hbar\omega} [S(\vec{r}')]_{MN} [S(\vec{r})]_{NM} & (\text{AEL}) \\ -\vec{E} \cdot \int_V \hat{r} d\vec{r} \int_V \vec{r}' d\vec{r}' \sum_{mn} \frac{\gamma_m - \gamma_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} [S(\vec{r}')]_{mn} [S(\vec{r})]_{nm} & (\text{AHFLT}) \end{cases}$$

si el sistema es isotrópico las expresiones anteriores se convierten en:



$$\langle \vec{p} \rangle_{H_1} = \begin{cases} + \sum_{MN} \frac{y_M - y_N}{E_M - E_N - \hbar\omega} \int_V [\psi_M^*]_{NM} \vec{r} d\vec{r} \cdot \int_V [y_M^*]_{MN} \vec{r} d\vec{r} \cdot \vec{E}_0 & \text{(AEL)} \\ - \sum_{mn} \frac{\gamma_m - \gamma_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} \int_V [\psi_m^*]_{nm} \vec{r} d\vec{r} \cdot \int_V [\gamma_m^*]_{mn} \vec{r} d\vec{r} \cdot \vec{E} & \text{(AHFLOT)} \end{cases}$$

pero las ecuaciones AVI-25 y AVI-26 nos dicen que

$$\int_V [\psi_M^*]_{NM} \vec{r} d\vec{r} = e \langle N | \vec{R} | M \rangle = e \vec{R}_{NM}$$

y que

$$\int_V [\gamma_m^*]_{nm} \vec{r} d\vec{r} = e \vec{r}_{nm}$$

donde

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$$

y  $\vec{r}$  es el vector de coordenadas de un electrón. Entonces:

$$\langle \vec{p} \rangle_{H_1} = \begin{cases} - \frac{e^2}{3} \sum_{MN} \frac{y_M - y_N}{E_M - E_N - \hbar\omega} \vec{R}_{NM} \cdot \vec{R}_{MN} \vec{E}_0 & \text{(AEL)} \\ - \frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\gamma_m - \gamma_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} \vec{r}_{nm} \cdot \vec{r}_{mn} \vec{E} & \text{(AHFLOT)} \end{cases}$$

Hasta el momento la expresión de arriba, correspondiente al caso AEL, es exacta en teoría de perturbaciones a primer orden, pues no se ha hecho ninguna aproximación ni se ha usado el hecho de que los electrones sean libres (lo único que se ha supues-

to es que se cumple la ecuación AVI-9)<sup>†</sup>. Sin embargo, si ahora despreciamos la interacción entre los electrones y suponemos que los estados  $\Psi_M$  asociados a todo el sistema, están formados por determinantes de Slater de funciones de onda  $\Psi_m$  correspondientes a electrones independientes confinados en un recipiente con la forma del grano, se puede demostrar que (ver ec. AVI-31'):

$$\sum_{M,N} \frac{S_M - S_N}{E_M - E_N - \hbar\omega} \bar{R}_{NM} - \bar{R}_{MN} = \sum_{m,n} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} \bar{Y}_{nm} - \bar{Y}_{mn}$$

En el miembro derecho de la ecuación anterior todas las cantidades significan lo mismo que las que aparecen en la expresión para la aproximación H.F.L.D.T. Es decir,  $E_m$  es la energía del estado  $\Psi_m$  de electrón libre,  $\eta_m$  es el número de ocupación del estado  $\Psi_m$  y  $\bar{Y}$  son las coordenadas de un electrón.

Por lo tanto tenemos finalmente

$$\langle \bar{P} \rangle_M = \begin{cases} -\frac{e^2}{3} \sum_{m,n} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} \bar{Y}_{nm} \cdot \bar{Y}_{mn} \bar{E}_0 & \text{(ABL)} \\ & \text{(AVI-2)} \\ -\frac{e^2}{3} \sum_{m,n} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} \bar{Y}_{nm} \cdot \bar{Y}_{mn} \bar{E} & \text{(AHFLDT)} \\ & \text{(AVI-2')} \end{cases}$$

La expresión del miembro derecho que aparece multiplicando a los campos  $\bar{E}_0$  y  $\bar{E}$ , dependerá en general de la frecuen-

<sup>†</sup> En realidad también se ha supuesto que el sistema es isotrópico y que el campo  $\bar{E}_0$  es uniforme, pero estas son hipótesis que se pueden lograr satisfactoriamente en los experimentos.

cia  $\omega$  y de la forma del grano a través de las funciones de onda  $\varphi_m$ . Sin embargo debido a todas las aproximaciones que se hacen para evaluar dicha expresión se encuentra que prácticamente sólo depende de  $\omega$  y del diámetro  $x$  de la partícula. Si denotamos por  $k(x, \omega)$  la expresión mencionada podremos escribir<sup>+</sup>:

$$\langle \vec{P} \rangle_{H_1} = \begin{cases} k(x, \omega) \vec{E}_0 & (A \ll L) \\ k(x, \omega) \vec{E} & (A \sim FLDT) \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{(AVI-3)} \\ \text{(AVI-3')} \end{array}$$

donde

$$k(x, \omega) = -\frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega} \vec{r}_{nm} \cdot \vec{r}_{mn} \quad \text{(AVI-4)}$$

Si ahora comparamos con las ecuaciones

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0 \quad (\vec{p} = \text{momento dipolar}) \quad \text{(AVI-5)}$$

y

$$\vec{P} = \chi(\vec{r}) \vec{E} \quad (\vec{P} = \text{polarización}) \quad \text{(AVI-6)}$$

que definen a la polarizabilidad  $\alpha$  y a la susceptibilidad  $\chi$  de un dieléctrico respectivamente, vemos que

<sup>+</sup> Como estamos suponiendo que el sistema es neutro el momento dipolar es independiente del origen de coordenadas.

$$\alpha = k(x, \omega) \quad (\text{A.F.L.}) \quad (\text{AVI-7})$$

$$\chi = \frac{k(x, \omega)}{\sqrt{\quad}} \quad (\text{H.F.L.D.T.}) \quad (\text{AVI-8})$$

Como  $k(x, \omega)$  es una magnitud asociada al grano como un todo, entonces es una constante en todos los puntos interiores al grano y por lo tanto en la aproximación H.F.L.D.T. la susceptibilidad  $\chi(\bar{r})$  es una constante dentro del sistema.

Concluimos entonces que la magnitud  $k(x, \omega)$  es o la polarizabilidad o la susceptibilidad dependiendo de la aproximación que se quiera hacer, y que la aproximación H.F.L.D.T. se reduce operacionalmente a escribir  $\chi_{\text{H.F.L.D.T.}} = \frac{\alpha_{\text{A.F.L.}}}{\sqrt{\quad}}$

Pero sea cual sea el caso la expresión para  $k(x, \omega)$  es solo una aproximación, y resulta que para el problema que nos interesa ninguna de estas dos aproximaciones reproduce correctamente los experimentos.

En este punto considero muy conveniente hacer los siguientes comentarios:

La relación anterior

$$\chi_{\text{H.F.L.D.T.}} = \frac{\alpha_{\text{A.F.L.}}}{\sqrt{\quad}}$$

la hemos obtenido en la representación  $(\bar{r}, \omega)$  y no debe confundirse con la relación (no local)

$$\chi_{\text{H.F.L.D.T.}} = \frac{\alpha_{\text{A.F.L.}}}{\sqrt{\quad}}$$

que es válida en la representación  $(k, \omega)$  (ver ec. 3-147 pág. 138, ref. 42).<sup>†</sup>

La segunda ecuación es más exacta que la primera puesto que para su obtención no es necesario suponer que el campo interior es uniforme. Es decir la primera relación es una aproximación local y la segunda no.

Los trabajos de las referencias 8, 12 y 13 mostraron que las aproximaciones E.L. y H.F.L.D.T. no describen apropiadamente el fenómeno de absorción de luz, sin embargo es posible que la aproximación H.F.D.T. (no local) dé mejores resultados que las otras dos.

Para aplicar esta aproximación se requiere resolver la ecuación AVI-1'' (o la AVI-1' sin suponer  $\phi = -\bar{E} \cdot \bar{r}$ ), pero para esto es necesario determinar el potencial total  $\phi(\bar{r}, \omega)$  lo cual en general puede ser complicado. Sin embargo los factores restantes de la ecuación AVI-1'' (o AVI-1') son relativamente fáciles de determinar.

Por otro lado podemos contrastar la forma en que nosotros hemos atacado el problema. Lo que hemos hecho es partir de la ecuación (AVI-1), en donde ahora el potencial tiene una forma muy sencilla, pero los factores restantes son más complicados de calcular.

En este caso  $H_0$  es el Hamiltoniano de un sistema de  $N$  electrones con interacción y debe usarse teoría de muchos cuerpos para calcular la polarizabilidad.

Otro comentario importante es el siguiente

<sup>†</sup>Según esta referencia, la aproximación H.F.D.T. en la representación  $(k, \omega)$  consiste en hacer  $\lambda_{MFOY} = \infty_{M}$ . Esto se debe a que ahí se ha tomado el volumen igual a 1 como puede verse en la pág. 66.

## AVI

Según S. Strassler y colaboradores<sup>(11)</sup>, M.J. Rice y colaboradores<sup>(30)</sup>, etc.<sup>(12,13)</sup>, el error drástico<sup>+</sup> de Gorkov y Ellashberg<sup>(8)</sup> fue usar  $\phi_0$  en vez de  $\Phi$  en la ecuación AVI-1

$$\langle \Phi \rangle_H = - \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \phi_0(\vec{r}', \omega) f(\vec{r}, \vec{r}')$$

o equivalentemente usar  $\bar{E}_0$  en vez de  $\bar{E}$  en la ecuación AVI-2

$$\langle \Phi \rangle_H = - \frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega} \bar{\gamma}_{nm} - \bar{\gamma}_{mn} \bar{E}_0$$

pero esto no es un error drástico ni mucho menos. La ecuación AVI-1 es correcta como ya se comentó en la página<sup>30</sup> y se discute ampliamente en el apéndice VIII. En realidad el error de Gorkov y Ellashberg está en la forma de calcular la expresión del miembro derecho de la ecuación AVI-1

$$\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \phi_0(\vec{r}', \omega) f(\vec{r}, \vec{r}')$$

y que consistió en suponer que los electrones son libres, lo cual los llevó a la ecuación AVI-2, pero esta suposición sí es muy mala.

Según Strassler, etc. para corregir el error drástico lo que debe hacerse es cambiar  $\bar{E}$  por  $\bar{E}_0$  en la ecuación AVI-2, o sea

<sup>+</sup>Ver por ejemplo la referencia 1 en la pág. 2575 en donde se lee "THESE AUTHORS HAVE MADE A TRIVIAL, YET DRASTIC, ERROR.....". SIC

$$\langle P \rangle_{n_1} = -\frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n - \hbar\omega} \bar{\gamma}_{nm} - \bar{\gamma}_{mn} \bar{\mathbb{E}}$$

que es precisamente la ecuación AVI-2', pero hacemos notar que esto no es ninguna corrección a un error, sino únicamente una aproximación que puede resultar buena en algunos casos y mala en otros.<sup>+</sup> En particular, en nuestro caso, las dos aproximaciones han resultado ser muy malas como se indicó en el capítulo II.

Como complemento a este apéndice demostraremos 6 igualdades que se han utilizado en el trabajo. El significado de muchas magnitudes que aquí aparecen se ha indicado en la parte del texto en donde se les ha utilizado, por lo tanto aquí se hará un mínimo de indicaciones de ese tipo.

1.-) Primero demostraremos la igualdad  $\langle \int \rho(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r} \rangle_{n_1} = \langle \rho(\vec{r}) \rangle_{n_1} \cdot \bar{\vec{r}} d\vec{r}$ .

Tenemos que

$$\begin{aligned} \langle \int \rho(\vec{r}) \vec{r} d\vec{r} \rangle &= \langle n | \int \sum_{\alpha=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \vec{r} d\vec{r} | n \rangle \\ &= \langle n | \sum_{\alpha=1}^N \langle \vec{r}_\alpha | n \rangle | n \rangle \end{aligned}$$

Suponiendo que la matriz densidad del sistema es diagonal podemos escribir

<sup>+</sup> La ecuación (AVI-2') implica tomar la expresión  $\kappa(\alpha, \omega) \sim \alpha$  como la susceptibilidad y se evita de esta manera que el valor de  $\alpha$  sea mayor que  $\alpha^2$ . Esto es equivalente a tomar un cierto campo de depolarización, pero en general no es correcto suponer que es justamente el mismo que aparece si se toma correctamente la interacción entre los electrones.

$$\begin{aligned}
 \left\langle \int_V g(\vec{r}) \bar{r} d\vec{r} \right\rangle_M &= \sum_n g_n \langle n | \sum_{\vec{r}_1}^N c(\vec{r}_1) | n \rangle \\
 &= \sum_n g_n \int \int \Psi_n^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \sum_{\vec{r}_1}^N c(\vec{r}_1 - \vec{r}_1) \bar{r} \Psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \\
 &= \sum_n g_n \int \bar{r} \int \Psi_n^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \sum_{\vec{r}_1}^N \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_1) c \Psi_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\
 &= \sum_n g_n \bar{r} d\vec{r} \langle n | S(\vec{r}) | n \rangle
 \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\left\langle \int_V g(\vec{r}) \bar{r} d\vec{r} \right\rangle_M = \int_V \bar{r} d\vec{r} \langle S(\vec{r}) \rangle_M \quad (\text{AVI-9})$$

2.-) Demostraremos que  $\langle \omega_i \rangle_M = \langle \omega_i \rangle_n$  donde  $\langle \rangle_M$  denota un promedio sobre el ensamble de sistemas. Denotaremos con  $\Psi_M$  los estados de ese sistema y supondremos que son determinantes de Slater de funciones  $\varphi_i$ . El símbolo  $\langle \rangle_n$  denota promedios sobre un ensamble de partícula individual, en donde cada estado de la partícula está descrito por las funciones  $\varphi_i$ , a partir de las cuales se construyen los determinantes que forman los estados  $\Psi_M$ . Además  $\omega_i$  denota un operador de un cuerpo.

Tenemos por definición que (suponiendo que la matriz de densidad es diagonal):

$$\langle \omega_i \rangle_M = \sum_{M=1}^{\omega} S_M \langle \Psi_M | \omega_i | \Psi_M \rangle$$



pero de la referencia 44 ec. (24.16) vemos que

$$\langle \Psi_M | \omega_i | \Psi_M \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k \in M} \langle \varphi_k | \omega_i | \varphi_k \rangle$$

donde el índice k corre sobre todos los estados de partícula individual que forman el estado  $\Psi_M$ . Por lo tanto

$$\langle \omega_i \rangle_M = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{\omega} y_M \sum_{k \in M} \langle \varphi_k | \omega_i | \varphi_k \rangle \quad (\text{AVI-10})$$

Sea  $P_{i_1, i_2, \dots, i_M}$  la probabilidad de que un electrón esté en el estado  $\varphi_{i_1}$ , otro en el  $\varphi_{i_2}$ , etc. Entonces  $P_{i_1, i_2, \dots, i_M}$  tiene las siguientes propiedades:

a.-) Si el estado  $\Psi_M$  está formado con los estados  $\varphi_{i_1}, \varphi_{i_2}, \dots, \varphi_{i_M}$  entonces

$$P_{i_1, i_2, \dots, i_M} = S_M \quad (\text{AVI-11})$$

b.-)

$$P_{i_1, i_2, \dots, i_M} = P_{i_2, i_1, \dots, i_M} = \dots = P_{C(i)} \quad (\text{AVI-12})$$

donde  $C(i)$  denota cualquier permutación de los índices i.

c.-)

$$P_{i_1, i_2, \dots, i_M} = 0 \quad (\text{AVI-13})$$

cuando dos o más índices son iguales.

d.-)

$$\sum_{\substack{A_1 < A_2 < \dots < A_M \\ A_k \in M}} P_{A_1, \dots, A_M} = \sum_M S_M = 1 \quad (\text{AVI-14})$$

e.-)

$$\sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} P_{i_1, \dots, i_N} = N! \quad (\text{AVI-15})$$

f.-)  $\frac{1}{(N-1)!} \sum_{i_2, \dots, i_N} P_{i_1, \dots, i_N}$  = Probabilidad de hallar un electrón en el estado  $\varphi_{i_1}$  sin importar donde están los otros. A esta probabilidad la denotaremos por  $\varphi_{i_1}$  = Número de ocupación del estado  $\varphi_{i_1}$  =  $\varphi_{i_1}$ . (AVI-16)

g.-)  $\sum_{i_1=1}^{\infty} P_{i_1} = \sum_{i_1} \varphi_{i_1} = N$  (AVI-17)

h.-)  $\frac{1}{(N-2)!} \sum_{i_2, \dots, i_N} P_{i_1, \dots, i_N}$  = Probabilidad de hallar un electrón en el estado  $\varphi_{i_1}$  y otro en el estado  $\varphi_{i_2}$  sin importar donde están los otros. A esta probabilidad la denotaremos por  $P_{i_1, i_2}$ . (AVI-18)

Entonces la ecuación AVI-10 se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \langle w_i \rangle_H &= \frac{1}{N} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} P_{i_1, \dots, i_N} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \langle \varphi_k | w_i | \varphi_k \rangle \\ &= \frac{1}{N N!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} P_{i_1, \dots, i_N} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \langle \varphi_k | w_i | \varphi_k \rangle \end{aligned}$$

desarrollando la suma sobre k

$$\langle w_i \rangle_H = \frac{1}{N N!} \sum_{i_1=1}^N \sum_{i_2, \dots, i_N} P_{i_1, \dots, i_N} \langle \varphi_{i_1} | w_i | \varphi_{i_1} \rangle$$

debido a la propiedad indicada en la ecuación AVI-12 podemos sustituir  $\langle \varphi_{i_1} | w_i | \varphi_{i_1} \rangle$  por  $\langle \varphi_{i_1} | w | \varphi_{i_1} \rangle$  y escribir

$$\begin{aligned} \langle \omega_i \rangle_H &= \frac{1}{N!} \sum_{i_1, \dots, i_N} P_{i_1, \dots, i_N} \langle \varphi_{i_1} | \omega_i | \varphi_{i_1} \rangle \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i_1=1}^{\omega} \langle \varphi_{i_1} | \omega_i | \varphi_{i_1} \rangle \sum_{i_2, \dots, i_N} P_{i_2, \dots, i_N} \end{aligned}$$

usando la ecuación AVI-16

$$\langle \omega_i \rangle_H = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{\omega} \langle \varphi_i | \omega_i | \varphi_i \rangle P_i$$

Como  $P_i = \mathcal{P}_i$  es el número de ocupación del estado  $\varphi_i$  entonces será proporcional a la matriz densidad  $S_i$  del sistema consistente en un solo electrón  $P_i = \mathcal{P}_i = N S_i$  por lo tanto

$$\begin{aligned} \langle \omega_i \rangle_H &= \sum_i \langle \varphi_i | \omega_i | \varphi_i \rangle S_i \\ \langle \omega_i \rangle_H &= \langle \omega_i \rangle_n \end{aligned} \quad (\text{AVI-19})$$

3.-) Demostraremos la expresión

$$\langle g(\vec{r}, \omega) \rangle_{\Phi_i} = \frac{i}{\hbar} \int d\vec{r} \cdot \Phi_i(\vec{r}, \omega) \int_0^{\omega} \langle [S(\vec{r}', t), S(\vec{r}, t)] \rangle_0 e^{-st} d^4t$$

donde  $\langle g(\vec{r}, \omega) \rangle_{\Phi_i}$  es la densidad de carga de un sistema de partículas cargadas en presencia del potencial externo  $\Phi_i(\vec{r}, \omega)$ .

Antes de tomar promedios sobre el ensamble calcularemos el valor esperado de  $S(\vec{r})$  con respecto al estado perturbado  $\Psi_H(t)$ .

$$\langle \Psi_M^*(\vec{r}^N, t) | S(\vec{r}) | \Psi_M(t) \rangle = \int \Psi_M^*(\vec{r}^N, t) S(\vec{r}^N, \vec{r}) \Psi_M(\vec{r}^N, t) d\vec{r}^N$$

donde

$$\Psi_M(\vec{r}^N, t) = \Psi_M^0(\vec{r}^N) e^{-i\omega_M t} + \sum_{\kappa \neq M} C_\kappa(t) \Psi_\kappa(\vec{r}^N) e^{-i\omega_\kappa t}$$

donde

$$C_\kappa(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{-i(\omega_\kappa - \omega_M)t'} \langle \Psi_\kappa | H_1(t') | \Psi_M \rangle dt'$$

$\Psi_M^0(\vec{r}^N)$  es la función de onda del sistema de N partículas del sistema no perturbado (N puede ser igual a 1 o mayor)

Tenemos entonces

$$\begin{aligned} \langle \Psi_M(t) | S(\vec{r}) | \Psi_M(t) \rangle &= \langle \Psi_M^0 | S(\vec{r}) | \Psi_M^0 \rangle + \sum_{\kappa \neq M} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \Psi_M^0 | S(\vec{r}) | \Psi_\kappa \rangle \cdot \\ &\cdot e^{-i\omega_M(t-t')} \langle \Psi_\kappa | H_1(t') | \Psi_M^0 \rangle - \sum_{\kappa \neq M} \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \Psi_\kappa | S(\vec{r}) | \Psi_M^0 \rangle e^{-i\omega_{M\kappa}(t-t')} \langle \Psi_M^0 | H_1(t') | \Psi_\kappa \rangle \end{aligned}$$

(AVI-20)

donde

$$\omega_{M\kappa} = \omega_M - \omega_\kappa = \frac{E_M - E_\kappa}{\hbar}$$

Si suponemos que el sistema no perturbado es neutro entonces el primer término es igual a cero. Además la ecuación 4.14 de la referencia 37 nos dice que la expresión exacta que nos da la energía de un sistema con densidad de carga  $S(\vec{r})$

en presencia de un potencial  $\Phi_i(\bar{r}', t')$  ajeno a esta densidad de carga es igual a

$$H_i(t') = \int_V \Phi_i(\bar{r}', t') \rho(\bar{r}') d\bar{r}'$$

es muy importante hacer notar que en la ecuación anterior  $\Phi_i(\bar{r}', t')$  representa el potencial producido por las cargas ajenas a la densidad  $\rho(\bar{r}')$  y por lo tanto no incluye al potencial producido por ella. De modo que si nuestro sistema consiste en todo el grano  $\Phi_i(\bar{r}', t') = \Phi_0(\bar{r}', t')$ , y si nuestro sistema consiste en un solo electrón  $\Phi_i(\bar{r}', t') = \Phi_0(\bar{r}', t') + \Phi_{eas}(\bar{r}', t')$ .

Por lo tanto

$$\begin{aligned} \langle \Psi_M | H_i(t') | \Psi_K \rangle &= \int d\bar{r}' \langle \Psi_M | \Phi_i(\bar{r}', t') \rho(\bar{r}') | \Psi_K \rangle \\ &= \int d\bar{r}' \Phi_i(\bar{r}', t) \langle \Psi_M | \rho(\bar{r}') | \Psi_K \rangle \\ &= \int d\bar{r}' [ \rho(\bar{r}') ]_{MK} \Phi_i(\bar{r}', t) \end{aligned}$$

entonces la ecuación AVI-20 se escribe como:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_M(t) | \rho(\bar{r}') | \Psi_M(t) \rangle &= - \sum_{K \neq M} \frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' [ \rho(\bar{r}') ]_{MK} \int d\bar{r}' [ \rho(\bar{r}') ]_{KM} e^{-i\omega_{KM}(t-t')} \Phi_i(\bar{r}', t') \\ &+ \sum_{K \neq M} \frac{1}{\hbar} \int_0^t dt' [ \rho(\bar{r}') ]_{KM} \int d\bar{r}' [ \rho(\bar{r}') ]_{MK} e^{-i\omega_{MK}(t-t')} \Phi_i(\bar{r}', t') \end{aligned}$$

Para obtener  $\langle \rho \rangle_{\Phi_i}$ , necesitamos multiplicar por la

matriz densidad  $S_M$  del sistema sin perturbar y sumar sobre M.

$$\langle S(\vec{r}, t) \rangle_{\Phi_i} = \frac{1}{N} \sum_M S_M \sum_{K \neq M} \int_{t_0}^t d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \left\{ [S(\vec{r}')]_{KM} [S(\vec{r}'')]_{MK} e^{-i\omega_{KM}(t-t')} - [S(\vec{r})]_{MK} [S(\vec{r}'')]_{KM} e^{-i\omega_{KM}(t-t'')} \right\} \Phi_i(\vec{r}', t')$$

pero

$$[S(\vec{r}, t)]_{KM} = \langle \Psi_K | e^{iHt} S(\vec{r}) e^{-iHt} | \Psi_M \rangle = e^{-i\omega_{KM}t} [S(\vec{r})]_{KM} \quad (\text{AVI-21})$$

por lo tanto

$$\langle S(\vec{r}, t) \rangle_{\Phi_i} = \frac{1}{N} \sum_M S_M \sum_{K \neq M} \int_{t_0}^t d\vec{r}' \int_{t_0}^t d\vec{r}'' \left\{ [S(\vec{r}', t-t')]_{KM} [S(\vec{r}'')]_{MK} - [S(\vec{r}, t-t'')]_{MK} [S(\vec{r}'')]_{KM} \right\} \Phi_i(\vec{r}', t')$$

sumando y restando el término  $k = m$

$$\langle S(\vec{r}, t) \rangle_{\Phi_i} = \frac{1}{N} \int_{t_0}^t d\vec{r}' \int_{t_0}^t d\vec{r}'' \Phi_i(\vec{r}', t') \langle [S(\vec{r}'), S(\vec{r}'', t-t')] \rangle_{\Phi_i}$$

tomando la transformada de Laplace tenemos

$$\langle S(\vec{r}, \omega) \rangle_{\Phi_i} = \frac{1}{N} \int d\vec{r}' \Phi_i(\vec{r}', \omega) \int_{t_0}^{\infty} dt \left\{ [S(\vec{r}'), S(\vec{r}'', t)] \right\}_{\Phi_i} \\ = \frac{1}{N} \int d\vec{r}' \Phi_i(\vec{r}', \omega) \int_{t_0}^{\infty} dt \langle [S(\vec{r}'), S(\vec{r}'', t)] \rangle_{\Phi_i} e^{-st} \quad (\text{AVI-22})$$

donde  $S = \delta + i\omega$

4.-) Cálculo de las expresiones

$$\frac{1}{i} \int_0^{\omega} \langle [S(\tau'), S(\tau, t)] \rangle_{N_0} e^{-St} dt \quad \text{y} \quad \frac{1}{i} \int_0^{\omega} \langle [S(\tau'), S(\tau, t)] \rangle_{N_0} e^{-St} dt$$

nuevamente el cálculo de ambas cantidades sigue los mismos pasos, lo único que cambia es el significado de las funciones de onda, de los estados del sistema y de las energías.

Tenemos entonces que

$$\frac{1}{i} \int_0^{\omega} \langle [S(\tau'), S(\tau, t)] \rangle_0 e^{-St} dt = \frac{1}{i} \int_0^{\omega} \sum_{n,n'} g_n \sum_{m} \left( [S(\tau')]_{n,m} [S(\tau, t)]_{m,n} - [S(\tau, t)]_{n,m} [S(\tau')]_{m,n} \right) e^{-St} dt$$

donde  $g_n$  representa la probabilidad de que el sistema esté en el estado  $n$  y tiene la propiedad  $\sum_n g_n = 1$ .

Usando la ecuación AVI-21 tenemos:

$$\frac{1}{i} \int_0^{\omega} \langle [S(\tau'), S(\tau, t)] \rangle_0 e^{-St} dt = \frac{1}{i} \sum_n g_n \sum_{m} \left\{ [S(\tau')]_{n,m} [S(\tau, t)]_{m,n} e^{i\omega m t} - [S(\tau, t)]_{n,m} [S(\tau')]_{m,n} e^{-i\omega m t} \right\}$$

donde notamos que el término  $n=m$  vale cero. Efectuando las integraciones y recordando que  $S = \delta + i\omega$  entonces

$$\begin{aligned} \frac{1}{i} \int_0^{\omega} \langle [S(\tau'), S(\tau, t)] \rangle_0 e^{-St} dt &= \sum_{n,m} g_n \left[ \frac{[S(\tau')]_{n,m} [S(\tau, t)]_{m,n}}{\omega m n - \omega} + \frac{[S(\tau, t)]_{n,m} [S(\tau')]_{m,n}}{\omega m n + \omega} \right] \\ &= \hbar \sum_{n,m} \frac{g_m - g_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} [S(\tau')]_{n,m} [S(\tau, t)]_{m,n} \end{aligned}$$

Por lo tanto si nuestro sistema consiste en todo el grano tendremos

$$\frac{1}{\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [S(\vec{r}_1), S(\vec{r}_2)] \rangle_{H_0} e^{\pm \lambda t} dt = -\hbar \sum_{MN} \frac{S_M - S_N}{E_M - E_N - \hbar \omega} [S(\vec{r}_1)]_{MN} [S(\vec{r}_2)]_{NM} \quad (\text{AVI-23})$$

y si nuestro sistema consiste en un solo electrón tendremos

$$\pm \int_{-\infty}^{\infty} \langle [S_1(\vec{r}_1), S_1(\vec{r}_2)] \rangle_{H_0} e^{\pm \lambda t} dt = -\frac{\hbar}{N} \sum_{mn} \frac{\mathcal{N}_m - \mathcal{N}_n}{E_m - E_n - \hbar \omega} [S_1(\vec{r}_1)]_{nm} [S_1(\vec{r}_2)]_{mn} \quad (\text{AVI-24})$$

donde  $\mathcal{N}_m = N S_m$  es el número de ocupación del estado  $m$ .

5.-) Cálculo de la expresión

$$\int [S_1(\vec{r}_1)]_{nm} \bar{\psi} d\vec{r}$$

Como el operador  $S_1(\vec{r}_1)$  en la representación  $\bar{\psi}$  tiene la forma

$$\langle \bar{\psi} | S_1(\vec{r}_1) | \bar{\psi} \rangle = e \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \delta(\vec{r} - \vec{r}_1)$$

entonces

$$\begin{aligned} \int [S_1(\vec{r}_1)]_{nm} \bar{\psi} d\vec{r} &= e \int \psi_n^*(\vec{r}_1) \psi_m(\vec{r}_1) \bar{\psi} d\vec{r} \\ &= e \bar{\psi}_{nm} \end{aligned} \quad (\text{AVI-25})$$

Además

$$\begin{aligned} \int [S_1(\vec{r}_1)]_{nm} \bar{\psi} d\vec{r} &= \int \langle \psi_n | S_1(\vec{r}_1) | \psi_m \rangle \bar{\psi} d\vec{r} \\ &= \int \langle \psi_n | \sum_i S_i(\vec{r}_1) | \psi_m \rangle \bar{\psi} d\vec{r} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \int [\rho(\vec{r})]_{NM} \vec{r} d\vec{r} &= e \int \Psi_N^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \sum_i \vec{r}_i \Psi_M(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\
 &= e \langle \Psi_N | \sum_i \vec{r}_i | \Psi_M \rangle \\
 &= e \langle \Psi_N | R | \Psi_M \rangle \\
 &\equiv e R_{NM}
 \end{aligned}$$

donde

$$\bar{R} = \sum_{i=1}^N \vec{r}_i$$

Por lo tanto

$$\int [\rho(\vec{r})]_{NM} \vec{r} d\vec{r} = e \bar{R}_{NM} \quad (\text{AVI-26})$$

6.-) Demostración de la igualdad

$$\sum_{MN} \frac{S_M - S_N}{E_M - E_N - \hbar\omega} |\bar{R}_{MN}|^2 = \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{E_m - E_n - \hbar\omega} |\bar{r}_{mn}|^2$$

Los dos miembros de la ecuación tienen la misma forma, pero en el miembro derecho los símbolos  $m, E_m, \vec{r}$  y  $\eta_m$  representan estados, energías, vectores de posición y números de ocupación correspondientes a una sola partícula. En cambio en el

miembro izquierdo todos los símbolos representan magnitudes de todo el sistema, pero vamos a suponer que el sistema está formado por partículas independientes de tal manera que los estados  $\Psi_M$  son determinantes de Slater construidos con funciones de partícula individual  $\varphi_m$ .

El miembro izquierdo se puede escribir como:

$$I \equiv \sum_{M,L} \frac{S_M - S_L}{E_M - E_L - \hbar\omega} |\bar{R}_{ML}|^2 = - \sum_L S_L \sum_M \left\{ \frac{|\bar{R}_{ML}|^2}{E_M - E_L - \hbar\omega} + \frac{|R_{LM}|^2}{E_M - E_L + \hbar\omega} \right\} \quad (\text{AVI-27})$$

Calculemos primero cuánto vale la suma sobre índice M.

$$S_M \equiv \sum_M \left\{ \frac{|R_{ML}|^2}{E_M - E_M - \omega\hbar} + \frac{|R_{LM}|^2}{E_M - E_L + \omega\hbar} \right\}$$

De las ecuaciones 24.15 y 24.16 de la referencia

44 tenemos que

$$\bar{R}_{ML} = \begin{cases} 0 \\ \bar{T}_{ML} \\ \sum_{\alpha} \bar{T}_{ML\alpha} \end{cases} \quad (\text{AVI-28})$$

si  $\Psi_M$  y  $\Psi_L$  difieren por más de un estado de partícula individual.

si  $\Psi_M$  y  $\Psi_L$  difieren por sólo un estado de part. ind. de tal forma que  $\varphi_m$  es el estado de  $\Psi_M$  que no aparece en  $\Psi_L$  y  $\varphi_n$  es el estado de  $\Psi_L$  que no aparece en  $\Psi_M$ .

si  $\Psi_M = \Psi_L$  y la suma sobre  $\alpha$  es sobre todos los estados que forman a  $\Psi_M$ .

Supongamos que el estado  $\Psi_L$  está construido con

los estados  $\varphi_{i_1}, \varphi_{i_2}, \dots, \varphi_{i_M}$ . Denotaremos por  $\mathcal{L}$  al conjunto de

Indices  $l_1, l_2, \dots, l_N$ .

$$\mathcal{L} = \{l_1, l_2, \dots, l_N\}$$

Supondremos además que el conjunto  $\mathcal{L}$  está ordenado de tal forma que  $l_1 < l_2 < \dots < l_N$ .

En igual forma supongamos que el estado  $\Psi_M$  está construido con los estados  $\varphi_{m_1}, \varphi_{m_2}, \dots, \varphi_{m_N}$  y llamaremos  $\mathcal{M}$  al conjunto ordenado

$$\mathcal{M} = \{m_1, m_2, \dots, m_N\}$$

Usaremos además la notación  $\mathcal{M} \neq \mathcal{L}$  cuando  $\mathcal{M}$  y  $\mathcal{L}$  difieran por más de un índice y  $\mathcal{M} \approx \mathcal{L}$  cuando  $\mathcal{M}$  y  $\mathcal{L}$  difieran por sólo un índice. Entonces la ecuación AVI-28 se puede escribir como<sup>+</sup>:

$$\bar{R}_{ML} = \begin{cases} 0 & \text{si } \mathcal{L} \neq \mathcal{M} \\ \bar{r}_{m_A} & \text{si } \mathcal{L} \approx \mathcal{M} \text{ con } l \in \mathcal{L} - \mathcal{M} \text{ y } m \in \mathcal{M} - \mathcal{L} \\ \sum_{l \in \mathcal{L}} \bar{r}_{lA} & \text{si } \mathcal{L} = \mathcal{M} \end{cases} \quad (\text{AVI-29})$$

Como la expresión para  $S_M$  excluye el término

$L = M$  entonces

$$S_M = \sum_{\substack{m_1 < m_2 < \dots < m_N \\ m_i \neq l_i}} \left\{ \frac{|\bar{R}_{ML}|^2}{E_M - E_L - \hbar\omega} + \frac{|\bar{R}_{LM}|^2}{E_M - E_L + \hbar\omega} \right\}$$

<sup>+</sup> Como los conjuntos  $\mathcal{M}$  y  $\mathcal{L}$  están ordenados,  $\bar{R}_{ML}$  y  $\bar{R}_{LM}$  pueden diferir por un signo, pero como en nuestras expresiones APARECEN AL CUADRADO pasaremos por alto esta posibilidad.

con  $E_M = \sum_{i \in \mathcal{M}} E_i$  y  $E_L = -\sum_{j \in \mathcal{L}} E_j$

$$S_M = \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_N \\ \text{con } m_i \in \mathcal{M}}} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_m|^2}{\sum_{i \in \mathcal{M}} E_i - \sum_{j \in \mathcal{L}} E_j - \omega h} + \frac{|\bar{\gamma}_m|^2}{\sum_{i \in \mathcal{M}} E_i - \sum_{j \in \mathcal{L}} E_j + \omega h} \right\}$$

$$= \sum_{\substack{m_1, m_2, \dots, m_N \\ m_i \in \mathcal{M}}} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_m|^2}{E_m - E_L - \omega h} \quad \frac{|\bar{\gamma}_m|^2}{E_m - E_L + \omega h} \right\} \text{ con } m \in \mathcal{M} - \mathcal{L} \text{ y } i \in \mathcal{L} - \mathcal{M}$$

Llamemos casillero número  $\alpha$  del conjunto  $\mathcal{L}$  al lugar en donde va el índice  $l_\alpha$ . En la misma forma llamaremos casillero número  $\beta$  del conjunto  $\mathcal{M}$  al lugar en donde va el índice  $m_\beta$ . Vemos que cada conjunto tiene exactamente  $N$  casilleros y que el valor del índice  $l_\alpha$  en el casillero  $\alpha$  está acotado por  $l_{\alpha-1}$  y  $l_{\alpha+1}$ . Notamos también que dado  $\alpha$ , el valor de  $l_\alpha$  siempre será mayor o igual que  $\alpha$ . Diremos que el casillero  $S$  queda desacoplado cuando el estado  $\Psi_{s_k}$  que aparece en el estado  $\Psi_L$  es distinto a todos los estados que forman al estado  $\Psi_M$ . Bajo estas condiciones vemos que la suma  $S_M$  solo tiene términos en donde el número de casilleros desacoplados de  $\mathcal{L}$  y  $\mathcal{M}$  es exactamente uno.

Es fácil ver entonces que dado el conjunto  $\mathcal{L}$ , el conjunto  $\mathcal{M}$  se puede escoger de tal forma que quede desacoplado cualquiera de los  $N$  casilleros de  $\mathcal{L}$ . Independientemente de los valores de los índices que van en cada casillero, se tiene que al elegir un casillero desacoplado de  $\mathcal{L}$  hay cuando más  $N$  formas de cubrir los restantes  $N-1$  casilleros de  $\mathcal{L}$  que si están acoplados dependiendo del casillero de  $\mathcal{M}$  que se deje desacoplado.

## A VI

Tomemos un conjunto particular  $\mathcal{L}$  y calculemos su suma  $S_M$  correspondiente. La suma  $S_M$  se puede separar en  $N$  sumandos

$$S_M = \sum_{\alpha=1}^N S_{M\alpha}$$

donde  $S_{M\alpha}$  es la suma de todos los términos que corresponden al caso en el que el casillero  $\alpha$  de  $\mathcal{L}$  esté desacoplado. Para calcular la suma  $S_{M\alpha}$  debemos variar el estado  $\Psi_M$  sobre todas sus probabilidades, y esto se logra recorriendo con el estado desacoplado  $\varphi_m$  de  $\mathcal{M}$  (sin importar su número de casillero) todos los estados disponibles, los cuales constituyen obviamente el espectro completo excepto los  $\varphi_{\beta_1}, \varphi_{\beta_2}, \dots, \varphi_{\beta_N}$  (por ejemplo  $\varphi_m$  no puede ser igual a  $\varphi_{\beta_1}$  porque  $\beta_1$  es precisamente el que está desacoplado. Tampoco puede ser igual a  $\varphi_{\beta_2}$  con  $\beta_2 \neq \alpha$  porque todas estas  $\beta_2$  están acopladas con algún casillero de  $\mathcal{M}$  y como todos los estados  $m_1, m_2, \dots, m_N$  que forman a  $\Psi_M$  son distintos entonces  $\varphi_m$  no puede ser igual a  $\varphi_{\beta_2}$ ). Por lo tanto

$$S_{M\alpha} = \sum_{\substack{m=1 \\ \neq \beta_1 \\ \neq \beta_2 \\ \vdots \\ \neq \beta_N}}^{\infty} \left\{ \frac{|T_{m\alpha}|^2}{E_m - E_{\beta_1} - \omega \hbar} + \frac{|T_{\beta_1 m}|^2}{E_m - E_{\beta_1} + \omega \hbar} \right\}$$

## A VI

y la suma  $S_M$  es igual a

$$S_M = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\substack{\omega=1 \\ \neq L \\ \neq M}}^{\infty} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{M\alpha\omega}|^2}{\epsilon_M - \epsilon_{\alpha\omega} - \omega\hbar} + \frac{|\bar{\gamma}_{\alpha M\omega}|^2}{\epsilon_M - \epsilon_{\alpha\omega} + \omega\hbar} \right\}$$

Entonces la suma  $I$  definida en la ecuación AVI-27 es igual a

$$I = - \sum_L S_L \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\substack{\omega=1 \\ \neq L \\ \neq M \\ \neq N}}^{\infty} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{M\alpha\omega}|^2}{\epsilon_M - \epsilon_{\alpha\omega} - \omega\hbar} + \frac{|\bar{\gamma}_{\alpha M\omega}|^2}{\epsilon_M - \epsilon_{\alpha\omega} + \omega\hbar} \right\} \quad (\text{AVI-30})$$

Sea  $P_{l_1, l_2, \dots, l_N}$  la probabilidad de que un electrón esté en el estado  $l_1$ , otro en  $l_2$ , etc. Entonces  $P_{l_1, l_2, \dots, l_N}$  es la misma función que definimos anteriormente y por lo tanto tiene todas las propiedades que se indican en las ecuaciones AVI-11 a la AVI-18.

Sustituyendo en la ecuación AVI-30 tenemos

$$I = - \sum_{l_1 < l_2 < \dots < l_N} P_{l_1, l_2, \dots, l_N} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\substack{\omega=1 \\ \neq l_1 \\ \neq l_2 \\ \dots \\ \neq l_N}}^{\infty} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{M\alpha\omega}|^2}{\epsilon_M - \epsilon_{\alpha\omega} - \omega\hbar} + \frac{|\bar{\gamma}_{\alpha M\omega}|^2}{\epsilon_M - \epsilon_{\alpha\omega} + \omega\hbar} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \sum_{\substack{1, 2, \dots, N \\ \neq \alpha_1, \dots, \alpha_N}} P_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \sum_{\substack{m=1 \\ \neq \alpha_1, \dots, \alpha_N}}^{\omega} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{m, \alpha_1}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_{\alpha_1} - h\omega} + \frac{|\bar{\gamma}_{m, \alpha_N}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_{\alpha_N} + h\omega} \right\} \\
 &= \frac{-1}{(N-1)!} \sum_{1, 2, \dots, N-1} P_{1, 2, \dots, N-1} \sum_{\substack{m=1 \\ \neq 1, \dots, N-1}}^{\omega} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{m, 1}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_1 - h\omega} + \frac{|\bar{\gamma}_{m, N}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_N + h\omega} \right\} \\
 &= \frac{-1}{(N-1)!} \sum_{1, 2, \dots, N-1} \sum_{\substack{m=1 \\ \neq 1, \dots, N-1}}^{\omega} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{m, 1}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_1 - h\omega} + \frac{|\bar{\gamma}_{m, N}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_N + h\omega} \right\} \sum_{\substack{1, 2, \dots, N \\ 1, 2, \dots, N-1 \\ \neq m}} P_{1, 2, \dots, N}
 \end{aligned}$$

Sumando y restando los términos  $1, 2 = m, \dots, N = m$

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{-1}{(N-1)!} \sum_{1, 2, \dots, N-1} \sum_{\substack{m=1 \\ \neq 1, \dots, N-1}}^{\omega} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{m, 1}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_1 - h\omega} + \frac{|\bar{\gamma}_{m, N}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_N + h\omega} \right\} \left( \sum_{1, 2, \dots, N} P_{1, 2, \dots, N} - (N-1) \sum_{1, 2, \dots, N} P_{1, 2, \dots, N} \right) \\
 &= - \sum_{1, 2, \dots, N-1} \sum_{\substack{m=1 \\ \neq 1, \dots, N-1}}^{\omega} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{m, 1}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_1 - h\omega} + \frac{|\bar{\gamma}_{m, N}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_N + h\omega} \right\} \sum_{1, 2, \dots, N} \sum_{\substack{m=1 \\ \neq 1, \dots, N-1}}^{\omega} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{m, 1}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_1 - h\omega} + \frac{|\bar{\gamma}_{m, N}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_N + h\omega} \right\} P_{1, 2, \dots, N}
 \end{aligned}$$

pero el segundo término vale cero pues

$$\begin{aligned}
 T_2 &\equiv \sum_{1, 2, \dots, N-1} \sum_{\substack{m=1 \\ \neq 1, \dots, N-1}}^{\omega} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{m, 1}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_1 - h\omega} + \frac{|\bar{\gamma}_{m, N}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_N + h\omega} \right\} P_{1, 2, \dots, N} = \\
 &= \sum_{m=1}^{\omega} \sum_{\substack{1, 2, \dots, N \\ \neq m}} \left\{ \frac{|\bar{\gamma}_{m, 1}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_1 - h\omega} - \frac{|\bar{\gamma}_{m, N}|^2}{\epsilon_m - \epsilon_N - h\omega} \right\} P_{1, 2, \dots, N} \\
 &= -T_2
 \end{aligned}$$

## A VI

Por lo tanto

$$I = \sum_L g_L \sum_M \left\{ \frac{|\bar{R}_{ML}|^2}{E_M - E_L - \hbar\omega} + \frac{|\bar{R}_{LM}|^2}{E_M - E_L + \hbar\omega} \right\} = \sum_M \sum_L \left\{ \frac{|\bar{r}_{ML}|^2}{E_M - E_L - \hbar\omega} + \frac{|\bar{r}_{LM}|^2}{E_M - E_L + \hbar\omega} \right\} \quad (\text{AVI-3})$$

O también

$$\sum_{ML} \frac{g_M - g_L}{E_M - E_L - \hbar\omega} |\bar{R}_{ML}|^2 = \sum_{m\ell} \frac{p_m - p_\ell}{E_m - E_\ell - \hbar\omega} |\bar{r}_{m\ell}|^2 \quad (\text{AVI-3'})$$



## APENDICE AVII

### DISCUSION SOBRE LOS CONCEPTOS DE SUSCEPTIBILIDAD Y POLARIZABILIDAD

Supongamos que el espacio libre se encuentra inicialmente un campo eléctrico uniforme  $\vec{E}_0$ . Si posteriormente se introduce un cuerpo cualquiera, el nuevo campo eléctrico resultante  $\vec{E}(\vec{r})$  dependerá de las propiedades del cuerpo y en general será diferente de  $\vec{E}_0$ . Sin embargo en algunos tratamientos estos dos campos se usan indistintamente.

Por ejemplo si queremos estudiar ciertos fenómenos dentro de la teoría de respuesta lineal, posiblemente quede justificado el hacer  $\vec{E}(\vec{r}) \approx \vec{E}_0$  con tal de que los resultados no dependan sensiblemente de la elección entre  $\vec{E}(\vec{r})$  y  $\vec{E}_0$ . En nuestro caso parece ser que es crucial hacer una distinción clara entre ellos.

Si el cuerpo en estudio es un dieléctrico polarizable lineal y homogéneo entonces al introducirlo en el campo  $E_0$  se crea un momento dipolar  $\vec{p}$  y una polarización  $\vec{P}(\vec{r})$  definida en cada punto del cuerpo. Se tienen las siguientes definiciones

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_0$$

(para la polarizabilidad  $\alpha$ )

$$\vec{P}(\vec{r}) = \chi(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r})$$

(para la susceptibilidad  $\chi(\vec{r})$ )

La polarizabilidad es una propiedad del cuerpo como un todo y la susceptibilidad es una propiedad definida en cada punto del sistema, pero si éste es homogéneo  $\chi \neq \chi(\vec{r})$ . En cambio,

aunque el sistema sea homogéneo la polarización  $\bar{P}(\vec{r})$  sí depende en general de  $\vec{r}$ .

Particularicemos ahora al caso en el que el material tiene forma esférica. En este caso  $\bar{P} \neq \bar{P}(\vec{r})$  y podemos escribir  $\bar{P} = V \bar{P}$  donde  $V$  es el volumen de la esfera. Las ecuaciones de definición se escriben ahora:

$$\bar{P} = \frac{\alpha}{V} \bar{E}_0$$

y  $\bar{P} = \chi \bar{E}(\vec{r})$  (lo cual implica que  $\bar{E}(\vec{r})$  ya no depende de  $\vec{r}$ ), y se demuestra fácilmente que (pág. 115 de la referencia 37)

$$\bar{P} = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) \bar{E}_0 = \left( \frac{\epsilon-1}{4\pi} \right) \bar{E} = \frac{\alpha}{V} \bar{E}_0 = \chi \bar{E}$$

por lo tanto

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right) V \quad (\text{AVII-1})$$

$$\chi = \frac{\epsilon-1}{4\pi} \quad \text{ó} \quad \epsilon = 1 + 4\pi \chi \quad (\text{AVII-2})$$

$$\bar{E} = \bar{E}_0 - \frac{4\pi}{3} \bar{P} \quad (\text{AVII-3})$$

la ecuación AVII-1 recuerda la ecuación de Clausius-Mossotti

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{3}{4\pi N} \left( \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \right)$$

en donde a  $\chi_{\text{mol}}$  se le conoce indistinta y desafortunadamente con los nombres de polarizabilidad molecular (pág. 119 ref. 37) y susceptibilidad molecular (pág. 858 ref. 36), pero al comparar con la ecuación AVII-1 vemos que es más apropiado el primero.

Las ecuaciones anteriores se combinan para dar (con  $V = \frac{4\pi}{3} a^3$ ):

$$\alpha = \frac{\sqrt{\chi}}{1 + \frac{\sqrt{\chi}}{a}} = \frac{a^2}{\sqrt{\chi} + 1} \quad (\text{AVII-4})$$

$$\chi = \frac{\alpha}{\sqrt{1 - \frac{\alpha}{a}}} = \frac{\alpha}{\frac{\sqrt{\chi}}{a} (a^2 - \alpha)} \quad (\text{AVII-5})$$

$$\bar{E} = \bar{E}_0 (1 - \frac{\alpha}{a}) = \bar{E}_0 (1 - \frac{\alpha^2}{a^2}) \quad (\text{AVII-6})$$

En las ecuaciones AVII-1 y AVII-2 se ve que si  $\epsilon \approx 1$  (o equivalentemente  $\chi \ll 1$  ó  $\chi \ll 1$ ) entonces

$$\frac{\alpha}{a} \approx \chi$$

y de la ecuación AVII-6 resulta que

$$\bar{E} \approx \bar{E}_0$$

En cambio si  $\epsilon \gg 1$  entonces

$$\frac{\alpha}{a} \neq \chi$$

$$\bar{E} \neq \bar{E}_0$$

Por otro lado sabemos que si la esfera es de un material conductor se cumplen las siguientes relaciones

$$\bar{E} = 0$$

$$\bar{E}_0 = \bar{E}_0$$

$$\alpha = a^3$$

las cuales se pueden considerar como casos particulares de las ecuaciones 4 y 6 cuando  $\chi \rightarrow \infty$

En la ecuación AVII-4 vemos que conforme la  $\chi$  varía sobre un amplio intervalo de 0 a  $\infty$ , la  $\alpha$  varía sobre un pequeño intervalo desde 0 hasta un valor máximo  $a^3$ .

De modo que debe tenerse mucho cuidado cada vez que se quiera usar  $\bar{E} \approx \bar{E}_0$  ó  $\chi \approx \frac{\alpha}{a}$ . En particular esto está prohibido cuando  $\alpha = a^3$ .

En la AVII-5 vemos que si se tuviera  $\alpha > a^3$  significaría  $\chi < 0$  y  $\bar{E}$  sería opuesto a  $\bar{E}_0$ . Nuevamente estaría prohibido hacer las aproximaciones anteriores.

En un material de forma arbitraria las relaciones ya no son tan sencillas y el campo dentro del dieléctrico no es uniforme ni tampoco la polarización (excepto si el material es un conductor en cuyo caso  $\bar{E}(\bar{r}) = \bar{0}$  en todos los puntos  $\bar{r}$  interiores al cuerpo).

En la literatura es frecuente ver que se toman indistintamente  $\bar{E}_0$  y  $\bar{E}(\bar{r})$  o  $\chi$  y  $\alpha$  (ver por ejemplo pág. 496 ref. 35 y apéndice VIII). También algunos autores llaman a la susceptibilidad polarizabilidad y viceversa (ver por ejemplo pág. 317 ref. 45). Aunque todos los libros de electrodinámica en el momento de introducir los conceptos de susceptibilidad y polarizabilidad son bien precisos en hacer la distinción entre  $\bar{E}_0$  y  $\bar{E}(\bar{r})$ , en desarrollos posteriores los toman por igual. Por ejemplo el propio Jackson en su segunda edición, inicialmente distingue entre  $\bar{E}_0$  y  $\bar{E}(\bar{r})$ , pero cuando discute la teoría de Drude pasa por alto esta distinción y solo menciona que se podría tomar en cuenta la diferencia entre  $\bar{E}(\bar{r})$  y  $\bar{E}_0$  (ver pp. 285-288 ref. 46).

Como en nuestro caso no sabemos cual es el valor de  $\epsilon(\delta\chi \delta\alpha)$ , no está justificado por lo pronto hacer ese tipo de aproximaciones.

### APENDICE VIII

#### DETERMINACION DE LA FUNCION HAMILTONIANA DEL SISTEMA PERTURBADO.

La determinación de esta función es un problema bastante trivial, sin embargo, debido a que no hay un común acuerdo entre algunos de los autores que han atacado el problema que nos interesa y que los ha llevado a resultados muy distintos, (8, 9, 10, 11, 12, 13, 30) considero conveniente analizar con cierto cuidado la situación.

En primer lugar definiremos cuales son las energías del sistema que nos interesan. Supongamos que en alguna región del espacio se encuentra un cuerpo C el cual tiene una cierta energía (energía interna total)  $U_0$ . Si ahora se aplica un campo eléctrico externo  $\vec{E}_0$  la energía del cuerpo cambiará en una cierta cantidad  $\Delta U$ . La termodinámica nos dice que el cambio total en la energía es (suponiendo que el volumen se mantiene constante):

$$\Delta U = \int dU$$

donde

$$dU = dQ + dW = T ds + \int_V \rho(r) \phi(r) dV \quad (\text{AVIII-1})$$

el segundo término representa el cambio en la energía eléctrica y es de la que se ocupan todos los libros de electrodinámica. Representa el trabajo requerido para traer desde el infinito un incremento de carga  $dq(r)$  al punto  $\vec{r}$  en el cual actúa el

potencial  $\phi(\vec{r})$  que es producido por la carga  $\rho(\vec{r})$  que se encuentra presente en el instante de traer  $dQ(\vec{r})$ . (ver ec. 4.87 de la ref. 37). Se demuestra que

$$dW = \int_V d\rho(\vec{r}) \phi(\vec{r}) dV = \frac{1}{4\pi} \int_V \vec{E} \cdot d\vec{D} dV \quad (\text{AVIII-2})$$

y si  $\vec{E}$  y  $\vec{D}$  están relacionados linealmente a través de un parámetro  $\epsilon$  que se mantenga constante durante el proceso de cargado

$$W = \frac{1}{8\pi} \int_V \vec{E} \cdot \vec{D} dV \quad (\text{AVIII-3})$$

Notamos que para que el parámetro  $\epsilon$  se mantenga constante durante el proceso, se requiere que  $\epsilon$  sea independiente de la temperatura o que ésta se mantenga constante<sup>(48)</sup>.

En la ecuación AVIII-1 vemos que sólo en el caso de procesos adiabáticos se puede identificar el incremento de energía eléctrica  $dW$  con el cambio en la energía interna  $dU$ . Pero en procesos de este tipo la temperatura en general cambia y los coeficientes dieléctricos, que son funciones de ella, también cambian (en este caso la ecuación AVIII-3 ya no es válida).

En cambio, si el proceso es isotérmico el material dieléctrico debe estar en contacto con un baño térmico para mantener la temperatura constante y el sistema puede absorber calor (en este caso la ecuación AVIII-3 sí es válida). Por lo tanto  $dQ \neq 0$  y el incremento  $dW$  no puede igualarse a  $dU$ .

La energía  $\frac{1}{8\pi} \int_V \vec{E} \cdot \vec{D} dV$  representa el trabajo máximo que se puede extraer posteriormente del campo electrostático si se mantiene la temperatura constante y bajo estas condiciones

Juega el mismo papel que la energía potencial en un sistema de mecánica (la cual no depende de la temperatura). Esta energía es precisamente la que nos interesa estudiar y se puede demostrar que  $\frac{1}{en} \int \vec{E} \cdot d\vec{V}$  es igual al incremento de la energía libre de Helmholtz  $\Delta F$ .

A continuación veremos que la energía  $\Delta F$  está relacionada directamente con el campo externo  $\vec{E}_0$  y no con el campo total  $\vec{E}(r)$ .

a).— Supongamos que nuestro sistema es un dipolo permanente, entonces desde antes de introducir el campo existe una energía eléctrica de formación de dipolo que forma parte de la energía interna inicial  $U_0$ .

Cuando se aplica el campo externo uniforme  $\vec{E}_0$  el único incremento de energía en el cuerpo es el debido a la energía de interacción  $\Delta W_{INAC}$  entre el dipolo y el campo. Se tiene entonces que (ec. 4.14 ref. 37):

$$\Delta W_{INAC} = \int \rho(\vec{r}) \Phi_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{AVIII-4})$$

donde  $\Phi_0(\vec{r})$  es el potencial externo asociado al campo  $\vec{E}_0$ .

Como el campo es uniforme entonces

$$\Delta W_{INAC} = -\vec{P} \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{AVIII-4}')$$

$$\Delta U = Q - \vec{P} \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{AVIII-5})$$

Estas ecuaciones son válidas aún que  $\vec{E}_0$  no sea uniforme pero con

tal de que el sistema sea un dipolo perfecto\* (o sea que no tenga momentos multipolares de orden mayor). Estos resultados se podrían obtener de AVIII-2, aunque existen formas más sencillas de hacerlo (37,49), pero lo importante es notar que aparece  $\Phi_0(\vec{r})$  o  $\vec{E}_0$  y no  $\Phi(\vec{r})$  o  $\vec{E}(\vec{r})$ .

b).- Supongamos ahora que nuestro sistema es una sustancia polarizable con momento inicial nulo. En este caso podemos usar la ecuación AVIII-3 para calcular el incremento en la energía eléctrica, obteniendo (37,50):

$$\Delta W = -\frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{AVIII-6})$$

esta energía incluye la energía de formación del dipolo  $\Delta W_{dip}$  (o sea la energía de interacción entre las cargas que forman el dipolo) y la energía de interacción del dipolo con el campo, la cual, como indica la ecuación AVIII-4 o AVIII-4' es igual a  $-\vec{p} \cdot \vec{E}_0$ . De acuerdo con estas ecuaciones y la AVIII-6 la energía de formación del dipolo es igual a

$$\Delta W_{dip} = \frac{1}{2} \vec{p} \cdot \vec{E}_0. \quad (\text{AVIII-7})$$

Como  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,v}$  con  $\Delta F = \Delta W$  y  $\Delta U = TS - \vec{p} \cdot \vec{E}_0$  podríamos calcular el cambio en la energía interna U debido al intercambio de calor pero no lo necesitamos.

\* Si el sistema no forma un dipolo perfecto de tal manera que tenga momentos multipolares de orden mayor que dos, entonces en la energía aparecen otros términos distintos a los considerados en estas ecuaciones. Sin embargo, como son del orden de  $E^2$  y siempre podemos tomar el campo suficientemente pequeño, sólo tomaremos en cuenta el término dipolar. Además si el campo varía con el tiempo aparecen otros términos debido al desplazamiento de las cargas, pero también siempre podemos tomar  $\omega$  muy pequeño y despreciar esa contribución.



Pasemos ahora a determinar la forma que adquiere el hamiltoniano al aplicar el campo externo  $\vec{E}_0$  sobre el cuerpo C. Denotaremos por  $H_0$  y por  $H_0 + H_1$  los hamiltonianos del sistema antes y después de introducir el campo respectivamente. Si suponemos que el hamiltoniano cuántico se construye a partir de un hamiltoniano clásico en donde solo aparecen términos de energía potencial y cinética (ambas independientes de la temperatura), entonces el hamiltoniano sólo puede asociarse con la función de Helmholtz y no con la U. Además, independientemente de que el sistema sea un dipolo fijo o inducido, el hamiltoniano  $H_0$  debe incluir la interacción entre las cargas que lo forman (la forma de la función  $H_0$  es la misma sin importar la posición de las cargas, pero su valor sí depende de la posición de ellas; por ejemplo en el caso del dipolo inducido, cuando todavía no se ha introducido el campo la función  $H_0$  evaluada en esa configuración tendrá un cierto valor  $h$ , pero cuando el sistema está en la configuración de dipolo la función  $H_0$  debe valer  $\vec{p} \cdot \vec{E}_0 + h$ ). Entonces  $H_1$  solo debe incluir la interacción entre el campo  $E_0$  y las cargas. Por lo tanto  $H_1$  tiene la misma forma sea el dipolo inducido o fijo. De la ecuación AVIII-4 o AVIII-4' tenemos entonces que (o alternativamente de la AVIII-6 menos la AVIII-7):

$$H_1 = \int \rho(\vec{r}) \Phi_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{AVIII-8})$$

$$H_1 = - \vec{p} \cdot \vec{E}_0 \quad (\text{AVIII-8'})$$

Es muy importante notar que en esta expresión aparece el campo externo  $\vec{E}_0$  y no el campo total  $\vec{E}$  que es la suma  $\vec{E}_0$  y el campo producido por el propio dipolo.

(B-114)

(B-115)

APENDICE IX

Cálculo de la polarizabilidad estática  $\alpha_0$  según la aproximación de Lushnikov y Simonov.

Tenemos que:

$$\alpha_0 = -\frac{e^2}{3} \sum_{mn} \frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n} \bar{\gamma}_{nm} \cdot \bar{R}_{mn} \quad (\text{A IX-1})$$

donde

$$\bar{R} = \bar{\gamma} f(\gamma) \quad (\text{A IX-2})$$

con

$$f(\gamma) = \frac{3\sqrt{3}\gamma}{\sinh \sqrt{3}\gamma} \left( \frac{\cosh \sqrt{3}\gamma \frac{\gamma}{a}}{(\sqrt{3}\gamma \frac{\gamma}{a})^2} - \frac{\sinh \sqrt{3}\gamma \frac{\gamma}{a}}{(\sqrt{3}\gamma \frac{\gamma}{a})^3} \right) \quad (\text{A IX-3})$$

haciendo

$$\frac{\eta_m - \eta_n}{\epsilon_m - \epsilon_n} \approx \frac{d\eta_m}{d\epsilon_m} = -\frac{d\eta_m}{d\epsilon_f}$$

y sustituyendo en 1 tenemos:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{e^2}{3} \frac{d}{d\epsilon_f} \sum_{mn} \bar{\gamma}_{nm} \eta_m \cdot \bar{R}_{mn} \\ &= \frac{e^2}{3} \frac{d}{d\epsilon_f} \sum_{mn} \eta_m \int d\bar{\gamma} d\bar{\gamma}' d\bar{\gamma}'' d\bar{\gamma}''' \langle \eta | \bar{\gamma} \rangle \langle \bar{\gamma}' | \bar{\gamma} \rangle \langle \bar{\gamma}'' | \eta \rangle \langle \bar{\gamma}''' | m \rangle \langle m | \bar{\gamma}'' \rangle \langle \bar{\gamma}'' | \bar{R} | \bar{\gamma}''' \rangle \langle \bar{\gamma}''' | n \rangle \end{aligned}$$

## A IX

FÍSICA QUANTICA

pero  $\langle \vec{r} | \vec{r} | \vec{r} \rangle = \vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$

y lo mismo  $\langle \vec{r} | \vec{r} | \vec{r} \rangle = R(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}')$

entonces

$$\alpha_0 = \frac{e^2}{3} \frac{d}{dE_r} \sum_m \int d\vec{r} d\vec{r}' \langle n | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | m \rangle \langle m | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | n \rangle \vec{r} \cdot \vec{R}(\vec{r})$$

$$= \frac{e^2}{3} \frac{d}{dE_r} \sum_m \int |\varphi_m(\vec{r})|^2 \vec{r} \cdot R(\vec{r}) d\vec{r}$$

pero  $\sum_m |\varphi_m(\vec{r})|^2 = n(\vec{r})$

$$y \quad n(r) = \frac{(2m E_r)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (\text{ver apéndice XIII})$$

Por lo tanto

$$\alpha_0 = \frac{e^2}{3} \int \vec{r} \cdot \vec{R} d\vec{r} \frac{d}{dE_r} \frac{(2m E_r)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

$$= \frac{e^2}{3} \int \vec{r} \cdot \vec{R} d\vec{r} \frac{m P_r}{\pi^2 \hbar^3}$$

como  $\vec{R} = \vec{r} f(r)$  tenemos

$$\alpha_0 = \frac{4}{3} \frac{e^2 m P_r}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^a r^2 f(r) dr$$

## A IX

Haciendo  $Z = \frac{Y}{a^3}$

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= \frac{4}{3} \frac{e^2 m P r a^3}{\pi \hbar^3} \int_0^1 Z^2 + f(aZ) dZ \\ &= r a^3 \int_0^1 Z^2 + f(aZ) dZ\end{aligned}$$

usando (A IX-3) tenemos

$$\alpha_0 = \frac{\sqrt{3r} a^3}{\sinh \sqrt{3r}} \int_0^1 \left( \cosh \sqrt{3r} Z - \frac{\sinh \sqrt{3r} Z}{\sqrt{3r} Z} \right) Z^2 dZ$$

sea  $y = \sqrt{3r} Z$

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= \frac{a^3}{3r \sinh \sqrt{3r}} \int_0^{\sqrt{3r}} (y^2 \cosh y - y \sinh y) dy \\ &= a^3 \left[ 1 - \sqrt{\frac{3}{r}} \operatorname{coth} \sqrt{3r} + \frac{1}{r} \right]\end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\frac{\alpha_0}{a^3} = 1 + \frac{1}{r} - \sqrt{\frac{3}{r}} \operatorname{coth} \sqrt{3r}$$

Si se grafica el valor del miembro derecho de la ecuación anterior como función de  $r$  se obtiene una curva creciente y limitada superiormente por el valor correspondiente a  $r \rightarrow \infty$  (ver figura II-1 en el capítulo II).

A IX

Entonces

$$\frac{\alpha}{a^3} \leq \lim_{r \rightarrow \infty} \left[ 1 + \frac{1}{r} - \sqrt{\frac{3}{r}} \text{ with } \sqrt{3r} \right] = 1$$

$$\boxed{\frac{\alpha}{a^3} \leq 1}$$

APENDICE AX

Deducción de la fórmula para la matriz densidad de las cuasipartículas

$$\delta S = - \frac{1}{2\alpha} G V G \Big|_{t-t'=-\infty}$$

donde

$$V = G_1 V^0 + T^{-1} A V$$

La función de Green de un cuerpo, correspondiente a un sistema de N partículas en interacción, se define por la expresión (pág. 50, Ref. 59):

$$G(\bar{x}, t; \bar{x}', t') = -i \langle \Phi_0 | T \Psi(\bar{x}, t) \Psi^\dagger(\bar{x}', t') | \Phi_0 \rangle = \begin{cases} -i \langle \Phi_0 | \Psi(\bar{x}, t) \Psi^\dagger(\bar{x}', t') | \Phi_0 \rangle & t > t' \\ -i \langle \Phi_0 | \Psi^\dagger(\bar{x}', t') \Psi(\bar{x}, t) | \Phi_0 \rangle & t < t' \end{cases}$$

el signo superior corresponde a bosones y el inferior a fermiones,  $|\Phi_0\rangle$  es el estado base exacto del sistema y  $\Psi(\bar{x}, t) = e^{iHt} \Psi(\bar{x}) e^{-iHt}$  es el operador de segunda cuantización en la representación de Heisenberg.

La función  $G(\bar{x}, t; \bar{x}', t')$  es el elemento de matriz  $(\bar{x}, t; \bar{x}', t')$  del operador  $G$  en la representación  $\bar{x}, t$  y en forma semejante se puede dar la expresión para los elementos de matriz de  $G$  en cualquier otra representación. En efecto, en la representación  $\lambda, \tau$  se tiene (pp. 51 y 66, Ref. 59)

A X

$$G_{\lambda\lambda'}(t, t') = -i \langle \Phi_0 | T a_{\lambda}(t) a_{\lambda'}^{\dagger}(t') | \Phi_0 \rangle = \begin{cases} -i \langle \Phi_0 | a_{\lambda}(t) a_{\lambda'}^{\dagger}(t') | \Phi_0 \rangle & t > t' \\ +i \langle \Phi_0 | a_{\lambda'}^{\dagger}(t') a_{\lambda}(t) | \Phi_0 \rangle & t < t' \end{cases}$$

Se puede demostrar que para calcular el valor esperado de cualquier operador basta conocer la función de Green del sistema; lo cual implica que  $G$  está relacionada con la matriz densidad. Esta relación se puede ver fácilmente notando que  $a_{\lambda}^{\dagger}(t) a_{\lambda}(t)$  es el operador de número y  $\langle \Phi_0 | a_{\lambda}^{\dagger}(t) a_{\lambda}(t) | \Phi_0 \rangle$  es el número de partículas en el estado  $\lambda$  en el tiempo  $t$ . Por lo tanto el elemento de matriz  $\lambda\lambda'$  de la matriz densidad en el tiempo  $t$  será

$$\rho_{\lambda\lambda'}(t) = \langle \Phi_0 | a_{\lambda'}^{\dagger}(t) a_{\lambda}(t) | \Phi_0 \rangle \\ = -i G_{\lambda\lambda'}(t, t') \Big|_{t=t'=-0}$$

Esta ecuación se puede escribir como una ecuación entre operadores,

$$\rho = -i G \Big|_{t=t'=-0}$$

o también

$$\delta \rho = -i \delta G \Big|_{t=t'=-0} \quad (AX-1)$$



Entonces para hallar la variación en la matriz densidad de las cuasipartículas debemos hallar el cambio en la función de Green de dichas cuasipartículas.

Se puede demostrar que el elemento de matriz  $\lambda t, \lambda' t'$  del operador  $\mathcal{G}$  es la amplitud de transición de una partícula desde un estado  $\lambda$  en  $t$  hacia el estado  $\lambda'$  en  $t'$ . Esta propiedad será muy útil en lo que sigue.





Para determinar la función de Green que describe al sistema en presencia de un campo externo  $V$  haremos uso de un método que es muy utilizado en teoría de campo, el cual consiste en representar gráficamente todos los procesos físicos que pueden sufrir las partículas. Más precisamente, cada gráfica representa la amplitud de transición desde un estado en  $t$  hacia otro estado en  $t'$ . El cuadrado de la amplitud de transición da la probabilidad de que ocurra dicha transición. De acuerdo con el principio de superposición, la amplitud de transición total es la suma de todas las amplitudes de transición físicamente posibles. Como  $\mathcal{G}$  representa precisamente una amplitud de transición este método resulta muy apropiado para determinarla.



Aplicando el principio de superposición tenemos entonces que la función de Green  $\tilde{\mathcal{G}} \equiv \text{---}$  que describe al sistema en presencia del potencial externo  $V$  se representa gráficamente como la suma de las siguientes gráficas

$$\tilde{\mathcal{G}} = \text{---} = \text{---} + \text{---}$$

(AX-2)

A X

La primera gráfica  representa la amplitud de transición de un proceso en el que las partículas no interactúan con el campo, es decir representa la función  $G$  sin perturbar. La segunda gráfica representa la amplitud de transición total de todos los procesos que si involucran interacción con el campo. La estructura general de los procesos representados por la segunda gráfica será: en un principio el campo no opera () , después ocurre la interacción con el campo () y finalmente la partícula se mueve en presencia de un campo () , lo cual explica la forma de la segunda gráfica en (AX-2).

La gráfica  representa el conjunto de todas las gráficas que involucran interacción de las partículas con el campo e interacción entre las partículas mismas. Si sustituimos algunas de las gráficas que forman a  en la ecuación (AX-2) tenemos

$$\tilde{G} = \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---} + \text{---}$$


la segunda gráfica representa la amplitud de transición de un proceso en el que la partícula interactúa directamente con el campo externo, la tercera gráfica representa un proceso en el que el campo externo no actúa directamente, sino después de que ha habido una interacción simple entre las partículas, etc.

Si llamamos  $\mathcal{V}^0$  al operador representado por  entonces la ecuación (AX-2) se escribe como

$$\tilde{G} = G + G \mathcal{V}^0 \tilde{G} \quad (\text{AX-3})$$

Cerca de la superficie de Fermi, cuando la función de Green  $G$  puede aproximarse por su parte polar (pág. 82, Ref. 59), o sea

$$G_{\lambda}(E) \approx \frac{a}{E - E_{\lambda} + i\gamma(E_{\lambda})} \quad \text{con } a^{-1} = \left( \frac{\partial G^{-1}}{\partial E} \right)_{E=E_{\lambda}}$$

entonces  $G^{-1} = \frac{1}{a} \left( i \frac{\partial}{\partial t} - H \right)$

donde  $H$  es el Hamiltoniano de la cuasipartícula en ausencia del campo externo  $V^0$

y por lo tanto

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \frac{G}{a} = I \quad (\text{AX-4})$$

Multiplicando a la izquierda (AX-3) por  $G^{-1}$  tenemos

$$\begin{aligned} G^{-1} \tilde{G} - \mathcal{V} V^0 \tilde{G} &= I \\ \left( i \frac{\partial}{\partial t} - H - \alpha \mathcal{V} V^0 \right) \tilde{G} &= I \end{aligned} \quad (\text{AX-5})$$

esta ecuación nos dice que el cambio en el Hamiltoniano de la cuasipartícula es igual a  $\alpha \mathcal{V} V^0$ . Esta cantidad es por lo tanto el campo efectivo actuando sobre la cuasipartícula y se representará por el símbolo  $V = \alpha \mathcal{V} V^0$ .

De las ecuaciones (AX-4) y (AX-5) vemos que  $\frac{G}{a}$  y  $\tilde{G}$  son las funciones de Green de la cuasipartícula en ausencia y presencia del campo externo respectivamente. Entonces el cambio en la función de Green

de la cuasipartícula será

$$\delta G = \frac{1}{2} (\tilde{G} - G)$$

y usando (AX-3)

$$\begin{aligned} \delta G &= \frac{1}{2} G \nabla V^0 \tilde{G} \\ &= \frac{1}{2} G V \tilde{G} \end{aligned}$$

sustituyendo en la ecuación (AX-1) se obtiene

$$\delta \mathcal{E} = - \frac{1}{2} G V \tilde{G}$$

si nos restringimos al primer orden en teoría de perturbaciones sobre el campo externo (aunque continuaremos trabajando la interacción entre las partículas exactamente), obtenemos finalmente:

$$\delta \mathcal{E} = - \frac{1}{2} G V G \quad (\text{AX-6})$$

que es la ecuación que se quería obtener.


Ahora debemos determinar la ecuación que satisface el potencial efectivo  $V = \nabla V^0$

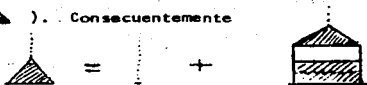
Las gráficas que forman a  $\nabla V^0$  son:

$$\nabla V^0 = \triangle + \triangle + \triangle + \triangle + \dots$$

## A X

Entre estas gráficas hay una que no involucra ninguna interacción de las partículas consigo mismas (y es justamente  $\mathcal{I}$  y se denotará por  $\mathcal{F}_0 V^0$ ).

Todas las gráficas restantes, contienen la interacción con el campo y a todas las posibles interacciones entre las partículas y hollos resultantes. Estas gráficas tienen la siguiente estructura: si nos movemos hacia arriba, partiendo de la base del triángulo hacia su vértice, todas las gráficas empiezan con una interacción entre las partículas. Al subconjunto de todas las gráficas de interacción que no quedan unidas únicamente por dos líneas, las podemos agrupar en una sola gráfica  $\mathcal{U}$  que representaremos por . Después de esta gráfica seguirán dos líneas verticales (una hacia arriba y otra hacia abajo) correspondiente a un movimiento libre. Finalmente seguirá la colección de todas las gráficas que representan el movimiento de una partícula en presencia del campo externo  $V^0$  y en presencia de las otras partículas (o sea  $\mathcal{F}V^0 = \mathcal{I}$ ). Consecuentemente



o escrito en términos de operadores

$$\mathcal{F}V^0 = \mathcal{F}_0 V^0 + \mathcal{U} \mathcal{G} \mathcal{F}V^0 \quad (\text{AX-7})$$

Seguindo con nuestra interpretación de las gráficas vemos que  $\mathcal{U}$  representa la amplitud de transición de un proceso de dispersión (con ciertas restricciones) entre dos partículas.

A X

La amplitud de transición  $\mathcal{U}$  se puede escribir en términos de la amplitud de dispersión usual  $\mathcal{T}$  (ver ecs. 1.5.5. y 1.5.5' de la Ref. 59)

$$\mathcal{T} = \mathcal{U} + \mathcal{U} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{T} = \mathcal{U} + \mathcal{T} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{U} \quad (\text{AX-8})$$

sustituyendo esta ecuación en (AX-7) tenemos

$$\mathcal{T} V^{\circ} = \mathcal{T}_0 V^{\circ} + \mathcal{T} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{T} V^{\circ} - \mathcal{T} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{U} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{T} V^{\circ}$$

sustituyendo (AX-7) en el segundo término se tiene

$$\begin{aligned} \mathcal{T} V^{\circ} &= \mathcal{T}_0 V^{\circ} + \mathcal{T} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{T}_0 V^{\circ} + \mathcal{T} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{U} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{T} V^{\circ} - \mathcal{T} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{U} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{T} V^{\circ} \\ &= \mathcal{T}_0 V^{\circ} + \mathcal{T} \mathcal{G} \mathcal{G} \mathcal{T}_0 V^{\circ} \end{aligned} \quad (\text{AX-9})$$

Cada una de las funciones  $\mathcal{G}$  que aquí aparecen, es la suma de una parte  $\mathcal{G}^R$  que varía lentamente con su argumento y otra parte polar  $\mathcal{G}^T$  que sólo es significativa cerca del polo. Entonces el producto  $\mathcal{G} \mathcal{G}$  se puede escribir  $\mathcal{G} \mathcal{G} = \mathcal{A} + \mathcal{B}$  donde  $\mathcal{B}$  es una función suave y en general distinta de cero pero que no se conoce, y donde  $\mathcal{A}$  es significativa sólo cuando los dos polos de  $\mathcal{G} \mathcal{G}$  son cercanos.

Lejos de los polos  $\mathcal{G} \mathcal{G} = \mathcal{B}$  y entonces las ecuaciones 7, 8 y 9 se escriben como:

$$\mathcal{T}^{\omega} V^{\circ} = \mathcal{T}_0 V^{\circ} + \mathcal{U} \mathcal{B} \mathcal{T}^{\omega} V^{\circ} \quad (\text{AX-7}')$$

$$\mathcal{T}^{\omega} = \mathcal{U} + \mathcal{T}^{\omega} \mathcal{B} \mathcal{U} \quad (\text{AX-8}')$$

$$\mathcal{T}^{\omega} V^{\circ} = \mathcal{T}_0 V^{\circ} + \mathcal{T}^{\omega} \mathcal{B} \mathcal{T}_0 V^{\circ} \quad (\text{AX-9}')$$

donde  $B$ ,  $\mathcal{F}^\omega$  y  $T^\omega$  son los valores de  $GG$ ,  $T$  y  $T$  lejos de los polos. El significado del superíndice  $\omega$  luego se hará evidente pero por lo pronto es notación. Las cantidades  $\mathcal{F}_0$  y  $V^0$  obviamente no se ven afectadas por los polos de  $GG$  y la función  $\mathcal{U}$  tiene la propiedad de que se mantiene casi constante por lo tanto no se ha sustituido por  $\mathcal{U}^\omega$  (ver pág. 118, Ref. 59).

Gracias a esta propiedad de la  $\mathcal{U}$  las ecuaciones 7', 8' y 9' nos pueden servir para sustituir la ecuación (AX-9) por una en la que solo aparezca la parte  $A$  del producto  $GC$ .

Multiplicando la ecuación 7 por  $1+T^\omega B$  se tiene

$$(1+T^\omega B)\mathcal{F}V^\omega = (1+T^\omega B)\mathcal{F}_0V^\omega + (1+T^\omega B)\mathcal{U}GG\mathcal{F}V^\omega$$

usando 8'

$$\begin{aligned} (1+T^\omega B)\mathcal{F}V^\omega &= (1+T^\omega B)\mathcal{F}_0V^\omega + T^\omega GG\mathcal{F}V^\omega \\ &= (1+T^\omega B)\mathcal{F}_0V^\omega + T^\omega A\mathcal{F}V^\omega + T^\omega B\mathcal{F}V^\omega \end{aligned}$$

cancelando  $T^\omega B\mathcal{F}V^\omega$

$$\mathcal{F}V^\omega = \mathcal{F}_0V^\omega + T^\omega B\mathcal{F}_0V^\omega + T^\omega A\mathcal{F}V^\omega$$

usando 9'

$$\mathcal{F}V^\omega = \mathcal{F}^\omega V^\omega + T^\omega A\mathcal{F}V^\omega$$

como  $V = q\mathcal{F}V^\omega$  tenemos

$$V = c_0 V^\omega + T^\omega A V$$

(AX-10)

donde  $c_0 = q\mathcal{F}^\omega$  es la carga de la cuasipartícula con respecto al campo

$V^0$ . Para hallar el potencial efectivo  $V$  debemos resolver la ecuación (AX-10).

APENDICE A XI

Obtención de la fórmula

$$\delta S_{\lambda\lambda'} = \frac{\eta_{\lambda} - \eta_{\lambda'}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda'} - \omega} V_{\lambda\lambda'}$$

donde  $V_{\lambda\lambda'}(t) = V_{\lambda\lambda'} e^{-i\omega t}$

Partiendo de la expresión que se demostró en el apéndice anterior  $\delta S = -\frac{1}{\alpha^2} G V G \Big|_{t=t'=0}$

$$\delta S_{\lambda\lambda'}(t) = \langle \lambda t | \delta S | \lambda' t' \rangle_{t=t'}$$

$$= -\frac{1}{\alpha^2} \lim_{t-t'=0} \sum_{\substack{\lambda_1, t_1 \\ \lambda_2, t_2}} \langle \lambda t | G | \lambda_1 t_1 \rangle \langle \lambda_1 t_1 | V | \lambda_2 t_2 \rangle \langle \lambda_2 t_2 | G | \lambda' t' \rangle$$

pero  $\langle \lambda t | G | \lambda_1 t_1 \rangle = G_{\lambda}(\lambda-t) \delta_{\lambda\lambda_1}$  (pp. 31 y 66, Rev. 59) y además si  $V^0$  tiene la forma

$$\langle \lambda t | V^0 | \lambda' t' \rangle = \langle \lambda | V^0(t) | \lambda' \rangle \delta(t-t') = V_{\lambda\lambda'} e^{-i\omega t} \delta(t-t')$$

entonces también

$$\langle \lambda t | V | \lambda' t' \rangle = V_{\lambda\lambda'}(t) \delta(t-t') = V_{\lambda\lambda'} e^{-i\omega t} \delta(t-t')$$

Por lo tanto<sup>+</sup>

$$\begin{aligned} \delta S_{\lambda\lambda'}(t) &= -\frac{1}{\alpha^2} \lim_{t-t'=0} \int_0^{\omega} dt_1 G_{\lambda}(\lambda-t_1) V_{\lambda\lambda'}(t_1) G_{\lambda'}(t-t_1) \\ &= -\frac{1}{\alpha^2} V_{\lambda\lambda'} e^{-i\omega t} \int_{-\omega}^{\omega} dt_1 G_{\lambda}(\lambda-t_1) G_{\lambda'}(t-t_1) e^{-i\omega t_1} \end{aligned}$$

<sup>+</sup>Tomando la transformada de Fourier como  $G(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\omega} e^{-i\varepsilon t} G(t) dt$



A XI

$$\begin{aligned}
 \delta S_{\lambda\lambda'}(t) &= -\frac{1}{\alpha^2} V_{\lambda\lambda'}(t) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_{\lambda}(\omega) e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon G_{\lambda'}(\epsilon) e^{i\epsilon t} d\epsilon \\
 &= -\frac{1}{\alpha^2} V_{\lambda\lambda'}(t) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon G_{\lambda'}(\epsilon) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_{\lambda}(\omega) e^{i(\omega+\epsilon)t} d\omega \\
 &= -\frac{1}{\alpha^2} V_{\lambda\lambda'}(t) \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon G_{\lambda'}(\epsilon) G_{\lambda}(\omega+\epsilon) \\
 &= -\frac{1}{\alpha^2} V_{\lambda\lambda'}(t) \int_{-\infty}^{\infty} G_{\lambda}(\epsilon) G_{\lambda'}(\epsilon-\omega) d\epsilon
 \end{aligned}$$

pero (pág. 77, Ref. 59)

$$G_{\lambda}(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{a}{\epsilon - E_{\lambda} + i\gamma \operatorname{sgn} \epsilon}$$

en donde sólo se está tomando en cuenta la parte polar de  $G$ . El factor  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$  introducido aquí se debe a que nuestra definición de  $T$ , de Fourier es  $G(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{i\epsilon t} dt$  en contraste con la definición dada en la pág. 31 de la referencia 59.

Entonces

$$\begin{aligned}
 \delta S_{\lambda\lambda'}(t) &= -\frac{1}{\alpha^2} V_{\lambda\lambda'}(t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{[E - E_{\lambda} + i\gamma \operatorname{sgn} \epsilon] [E - \omega - E_{\lambda'} + i\gamma \operatorname{sgn}(\epsilon\omega)]} \\
 &= -\frac{1}{\alpha^2} V_{\lambda\lambda'}(t) \left\{ \begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{(E - E_{\lambda} + i\gamma)(E - \omega - E_{\lambda'} + i\gamma)} \quad \text{si } E_{\lambda} \text{ y } E_{\lambda'} > E_F \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{(E - E_{\lambda} + i\gamma)(E - \omega - E_{\lambda'} - i\gamma)} \quad \text{si } E_{\lambda} > E_F > E_{\lambda'} \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{(E - E_{\lambda} - i\gamma)(E - \omega - E_{\lambda'} + i\gamma)} \quad \text{si } E_{\lambda'} > E_F > E_{\lambda} \\ &\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\epsilon}{(E - E_{\lambda} - i\gamma)(E - \omega - E_{\lambda'} - i\gamma)} \quad \text{si } E_{\lambda} \text{ y } E_{\lambda'} < E_F \end{aligned} \right. \\
 &= V_{\lambda\lambda'}(t) \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{\omega + E_{\lambda'} + 2i\gamma - E_{\lambda}} \\ &\frac{1}{E_{\lambda} + 2i\gamma - E - E_{\lambda'}} \end{aligned} \right\} = V_{\lambda\lambda'}(t) \frac{\eta_{\lambda} - \eta_{\lambda'}}{E_{\lambda} - E_{\lambda'} - \omega - 2i\gamma}
 \end{aligned}$$

Cancelando en ambos miembros el factor  $e^{-i\omega t}$  y si denotamos por  $V_{2\lambda'}$  y  $\delta S_{2\lambda'}$  los factores restantes tenemos

$$\delta S_{2\lambda'} = \frac{\eta_{\lambda'} - \eta_{\lambda}}{\epsilon_{\lambda'} - \epsilon_{\lambda} - \omega} V_{2\lambda'}$$

APENDICE A XII

Obtención de la fórmula

$$\bar{R} = \bar{r} + e^{\int \frac{d\bar{r}}{|\bar{r}-\bar{r}'|} \varphi_{2,2}(\bar{r}; \bar{r}') \frac{n_{\lambda}-n_{\lambda'}}{E_{\lambda}-E_{\lambda'}-\omega-\delta b}} \bar{R}_{2,2} \quad (\text{A XII-1})$$

donde  $\bar{R}$  es una coordenada efectiva y, como puede verse, es función de  $\bar{r}$  o sea  $\bar{R} = \bar{r}(\bar{r})$ .

Partiremos de la igualdad entre operadores

$$V = e_q V^0 + T^{\omega} A V \quad (\text{A XII-2})$$

y supondremos que el potencial externo  $V^0$  produce un campo uniforme de la forma  $\bar{E}_0 \bar{e}^{\omega t}$ .

Bajo estas condiciones los elementos de matriz  $(\alpha, \beta) \equiv (\bar{r}, t; \bar{r}', t')$

de  $V^0$  y  $V$  tendrán la forma

$$\langle \bar{r}, t | V^0 | \bar{r}', t' \rangle = -\bar{r} \cdot \bar{E}_0 \delta(\bar{r}-\bar{r}') \bar{e}^{-i\omega t} \delta(t-t')$$

$$\langle \bar{r}, t | V | \bar{r}', t' \rangle = -e_q \bar{R} \cdot \bar{E}_0 \delta(\bar{r}-\bar{r}') \bar{e}^{-i\omega t} \delta(t-t')$$

donde  $\bar{R}$  es la coordenada efectiva.

Si denotamos por  $\bar{r}$  y  $\bar{R}$  los operadores cuyos elementos de matriz son  $\bar{r} \bar{e}^{-i\omega t} \delta(\bar{r}-\bar{r}') \delta(t-t')$  y  $\bar{R} \bar{e}^{-i\omega t} \delta(\bar{r}-\bar{r}') \delta(t-t')$  respectivamente, entonces

$$V = -e_q \bar{R} \cdot \bar{E}_0$$

y

$$V^0 = -\bar{r} \cdot \bar{E}_0$$

y la ecuación entre operadores  $2$  se escribirá como

$$\bar{R} = \bar{r} + T^{\omega} A \bar{R}$$

(A XII-3)

## A XII

para obtener la ec. 1 debemos calcular el elemento de matriz de la ec. 3 en la representación  $\alpha = (\bar{\psi}, \epsilon)$ , o sea

$$\langle \bar{\psi} | \bar{R} | \bar{\psi}, \epsilon \rangle = \langle \bar{\psi} | \bar{I} | \bar{\psi}, \epsilon \rangle + \langle \bar{\psi} | \bar{I} T^w A \bar{R} | \bar{\psi}, \epsilon \rangle \quad (\text{A XII-4})$$

donde el término  $\langle \alpha | \bar{I} T^w A \bar{R} | \alpha \rangle$  debe expresarse a su vez en términos de los elementos de matriz de los operadores  $T^w$ ,  $A$  y  $\bar{R}$ ; sin embargo hay aparentemente un problema, pues  $T^w$  y  $A$  tienen 4 índices en cambio el operador  $\bar{R}$  solo tiene dos, y por lo tanto no se puede aplicar la regla usual de multiplicación de matrices.


Para saber cual es la forma correcta de proceder recordemos que la ecuación 3 es una forma de escribir la ecuación para el potencial efectivo (ver ec. 7 apéndice A X)

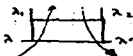
$$V = a \mathcal{G}_0 V^0 + \mathcal{Z} G G V \quad (\text{A XII-5})$$

y que presenta el mismo problema aparente que la ec. 3. La ecuación 5 escrita en forma gráfica es:



$$\text{Diagrammatic equation: } V = \text{triangle} + \text{rectangle} \quad (\text{A XII-5})$$

En primer lugar notamos que el bloque  representa el conjunto de todas las gráficas que involucran interacción entre la partícula que entra por  $\lambda$  y sigue hacia arriba, con la partícula que sale por  $\lambda'$  y que proviene de arriba o sea



## A XII

La segunda partícula se puede considerar como un hollo que entra por  $\lambda'$  y sale por  $\lambda_2$ . El elemento de matriz asociado a este operador se escribe como  $\langle \lambda \lambda' | \mathcal{Z} | \lambda, \lambda \rangle$  en donde los índices de entrada se ponen a la izquierda y los de salida a la derecha (pp. 116 y 132 ref. 59).

Notamos además que el segundo término de la ecuación 5 representa la suma de todas las amplitudes de transición posibles que llevan del estado  $\lambda$  al  $\lambda'$  en presencia del campo externo.

Cada una de las amplitudes parciales que forman este segundo término se pueden clasificar con los índices  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  y  $\lambda_4$  que son los estados con los que se sale del rectángulo y se entra al segundo triángulo (los índices  $\lambda$  y  $\lambda'$  de  $\mathcal{Z}$  se mantienen fijos). Por lo tanto si el segundo término ha de representar la suma indicada, su expresión analítica deberá consistir en una suma sobre  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  y  $\lambda_4$ , o sea, la amplitud de transición  $\langle \lambda | \mathcal{Z} G G^T | \lambda' \rangle$  será igual a la suma

$$\begin{aligned} S_{\lambda \lambda'} &= \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4} \langle \lambda \lambda' | \mathcal{Z} | \lambda, \lambda \rangle \langle \lambda \lambda_0 | G G^T | \lambda_2, \lambda_3 \rangle \langle \lambda_3 | V | \lambda_4 \rangle \\ &= \sum_{\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4} \langle \lambda \lambda' | \mathcal{Z} | \lambda, \lambda \rangle \langle \lambda, \lambda_1 | G G^T | \lambda_2, \lambda_3 \rangle \langle \lambda_3 | V | \lambda_4 \rangle \\ &\quad \text{donde } \langle \lambda | G^T | \lambda' \rangle = \langle \lambda' | G | \lambda \rangle \end{aligned}$$

(A XII-6)

Incidentalmente vemos que si denotamos por  $i$  al par de índices  $\lambda \lambda'$ , por  $j$  al par  $\lambda, \lambda_2$  y por  $k$  a  $\lambda_3, \lambda_4$  entonces la suma anterior se puede escribir en forma compacta como:

$$S_i = \sum_{j, k} \langle i | \mathcal{Z} | j \rangle \langle j | G G^T | k \rangle V_k$$

A XII

$$S_i = \sum_K \langle i | \alpha G G^\dagger | K \rangle V_K$$

$$= \sum_K (\alpha G G^\dagger)_{iK} V_K \quad (\text{A XII-7})$$

lo cual tiene la forma de la multiplicación usual entre una matriz  $(\alpha G G^\dagger)$  y un vector  $(V)$ .

Ahora aplicaremos la ec. 7 al problema que nos interesa.

De la ecuación 4 tenemos (A representa la parte polar de  $G G^\dagger$ ):\*

$$\langle \bar{\nu} E | \hat{R} | \bar{\nu} E' \rangle = \langle \bar{\nu} E | \hat{\nu} | \bar{\nu} E' \rangle + i \sum_{\substack{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \\ E_2 E_3 E_4 E_5}} \langle \bar{\nu} E \bar{\nu} E' | T^\dagger | \lambda_2 E_2 \lambda_3 E_3 \rangle$$

$$\cdot \langle \lambda_2 E_2 \lambda_3 E_3 | A | \lambda_4 E_4 \lambda_5 E_5 \rangle \langle \lambda_4 E_4 | \hat{R} | \lambda_5 E_5 \rangle$$

$$= \langle \bar{\nu} E | \hat{\nu} | \bar{\nu} E' \rangle + i \sum_{\substack{\lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \lambda_5 \\ E_2 E_3 E_4 E_5}} \langle \bar{\nu} E \bar{\nu} E' | T^\dagger | \lambda_2 E_2 \lambda_3 E_3 \rangle$$

$$\cdot \langle \lambda_2 E_2 | G | \lambda_3 E_3 \rangle \langle \lambda_4 E_4 | G | \lambda_5 E_5 \rangle \langle \lambda_4 E_4 | \hat{R} | \lambda_5 E_5 \rangle$$

(A XII-8)

\* la aparición del factor  $i$  que multiplica al operador  $T^\dagger$  se debe a lo siguiente: En las páginas 38-42 de la Ref. 59 se demuestra que si se define el operador  $T$  a través de  $K = K_0 + K_0 T K_0$  entonces sus elementos de matriz nos dan exactamente la amplitud de dispersión. Por lo tanto si  $T^\dagger$  se define como  $K = K_0 - K_0 T^\dagger K_0$  (que es como hemos definido el operador que aparece en la ecuación 4), entonces para obtener la amplitud de dispersión debemos multiplicar por  $i$ .

## A XII

Pero cada uno de los elementos de matriz que aquí aparecen tienen las siguientes propiedades:

Como

$$\langle \bar{\tau} t | \bar{R} | \bar{\tau} t' \rangle = \langle \bar{\tau} | \bar{R} | \bar{\tau} \rangle e^{-i\omega t} \delta(t-t') = \bar{R} \delta(\bar{\tau}-\bar{\tau}') e^{-i\omega t} \delta(t-t')$$

entonces

$$\begin{aligned} \langle \bar{\tau} \epsilon | \bar{R} | \bar{\tau} \epsilon' \rangle &= \int \langle \epsilon | t \rangle \langle \bar{\tau} | \bar{R} | \bar{\tau} \rangle e^{-i\omega t} \delta(t-t') dt' dt \langle t' | \epsilon \rangle \\ &= \langle \bar{\tau} | \bar{R} | \bar{\tau} \rangle \delta(\epsilon - \epsilon' - \omega) \end{aligned} \quad (\text{A XII-9})$$

$$\langle \lambda_3 \epsilon_3 | \bar{R} | \lambda_4 \epsilon_4 \rangle = \langle \lambda_3 | \bar{R} | \lambda_4 \rangle \delta(\epsilon_3 - \epsilon_4 - \omega) \quad (\text{A XII-9}')$$

Además  $\langle \bar{\tau} t \bar{\tau}' t' | T^{-1} | \lambda_2 t_2 \lambda_3 t_3 \rangle = \langle \bar{\tau} \bar{\tau}' | T^{-1} | \lambda_2 \lambda_3 \rangle \delta(t-t') \delta(t_2-t_3) \delta(t-t_2)$   
entonces (recordando que  $E'$  y  $E''$  son variables asociadas a un cuasi-hollo)

$$\begin{aligned} \langle \bar{\tau} \bar{\tau}' \epsilon' | T^{-1} | \lambda_2 \epsilon_2 \lambda_3 \epsilon_3 \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^2} \langle \bar{\tau} \bar{\tau}' | T^{-1} | \lambda_2 \lambda_3 \rangle \int e^{i\epsilon(t-t') - \epsilon_2 + \epsilon_3} dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \langle \bar{\tau} \bar{\tau}' | T^{-1} | \lambda_2 \lambda_3 \rangle \delta(\epsilon - \epsilon' - \epsilon_2 + \epsilon_3) \end{aligned} \quad (\text{A XII-10})$$

y también  $\langle \lambda_2 t_2 | G | \lambda_3 t_3 \rangle = G_{\lambda_2 \lambda_3} \delta(t_2 - t_3)$  entonces

$$\langle \lambda_2 \epsilon_2 | G | \lambda_3 \epsilon_3 \rangle = \int \langle \epsilon_2 | t_2 \rangle \langle \lambda_2 t_2 | G | \lambda_3 t_3 \rangle \langle t_3 | \epsilon_3 \rangle dt_2 dt_3$$

## A XII

$$\begin{aligned}
 \langle \lambda^2 \varepsilon^2 | G | \lambda_2 \varepsilon_2 \rangle &= \frac{1}{2\pi} \int e^{i\varepsilon_2 t_2} G_{\lambda_2 \lambda_2}(t_2 - t_3) e^{-i\varepsilon_2 t_3} d t_2 d t_3 \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\varepsilon_2 - \varepsilon_2) t_2} G_{\lambda_2 \lambda_2}(t_2 - t_3) e^{-i(\varepsilon_2 - \varepsilon_2) t_3} d t_2 d t_3 \\
 &= \int e^{i\varepsilon_2 \sigma} G_{\lambda_2 \lambda_2}(\sigma) d \sigma \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \\
 &= \sqrt{2\pi} G_{\lambda_2 \lambda_2}(\varepsilon_2) \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)
 \end{aligned}$$

Además los estados  $\lambda$  son tales que diagonalizan al operador de Green. (pp. 31 y 66 ref. 59)

$$\langle \lambda^2 \varepsilon_2 | G | \lambda_2 \varepsilon_2 \rangle = \sqrt{2\pi} G_{\lambda_2}(\varepsilon_2) \delta_{\lambda_2 \lambda_2} \delta(\varepsilon_2 - \varepsilon_2) \quad (\text{A XII-11})$$

Sustituyendo 9, 9', 10 y 11 en 8 tenemos:

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{\gamma} | \bar{R} | \bar{\gamma} \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \omega) &= \langle \bar{\gamma} | \bar{\gamma} | \bar{\gamma} \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \omega) + i \sum_{\lambda_2 \lambda_4} \frac{1}{\varepsilon_2} \langle \bar{\gamma} | \bar{\gamma} | T | \lambda_2 \lambda_4 \rangle \\
 &\quad \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \omega) G_{\lambda_2}(\varepsilon_2) G_{\lambda_4}(\varepsilon_2 - \omega) \langle \lambda_2 | \bar{R} | \lambda_4 \rangle
 \end{aligned}$$

sumando sobre  $\varepsilon$  tenemos:



## A XII

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{R} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle + i \sum_{\lambda, \lambda'} \langle \tilde{\psi} \tilde{\psi}' | T^{-1} | \lambda, \lambda' \rangle \langle \lambda, \lambda' | \tilde{R} | \lambda, \lambda' \rangle \sum_{\epsilon_2} G_{\lambda_1}(\epsilon_2) G_{\lambda'}(\epsilon_2 - \omega)$$

\* Calculemos aparte la suma sobre  $\epsilon_2$

$$\begin{aligned} \sum_{\epsilon_2} G_{\lambda_1}(\epsilon_2) G_{\lambda'}(\epsilon_2 - \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a^2 d\epsilon_2}{(\epsilon_2 - E_{\lambda_1} + i\gamma)(\epsilon_2 - E_{\lambda'} - i\gamma)} (\epsilon_2 - \omega - E_{\lambda_1} + i\gamma)(\epsilon_2 - \omega - E_{\lambda'} - i\gamma) \\ &= i a^2 \frac{\eta_{\lambda_1} - \eta_{\lambda'}}{E_{\lambda_1} - E_{\lambda'} - \omega - i\gamma} \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\langle \tilde{\psi} | \tilde{R} | \tilde{\psi} \rangle = \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle - \sum_{\lambda, \lambda'} \langle \tilde{\psi} \tilde{\psi}' | a^2 T^{-1} | \lambda, \lambda' \rangle \frac{\eta_{\lambda} - \eta_{\lambda'}}{E_{\lambda} - E_{\lambda'} - \omega - i\gamma} \tilde{R}_{\lambda, \lambda'}$$

$$= \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle - \sum_{\lambda, \lambda'} \langle \tilde{\psi} \tilde{\psi}' | a^2 T^{-1} | \lambda, \lambda' \rangle \frac{\eta_{\lambda} - \eta_{\lambda'}}{E_{\lambda} - E_{\lambda'} - \omega - i\gamma} \tilde{R}_{\lambda, \lambda'}$$

(A.XII-12)

Antes de seguir adelante mencionaremos lo siguiente: hasta el momento no se ha usado el hecho de que  $|\tilde{\psi}\rangle$  sean las eigenfunciones de la posición y por lo tanto la ecuación anterior es igualmente

\* la función  $G_{\lambda}(\epsilon)$  está dada en la pág. 77 de la Ref. 59, pero hemos multiplicado por  $1/\sqrt{2\pi}$  debido a que nuestra definición de transformada de Fourier es distinta a la de dicha referencia (ver apéndice A XI en donde también se calcula la integral sobre  $\epsilon_2$ ).

## A XII

válida si sustituimos  $|\bar{\gamma}\rangle$  y  $|\bar{\gamma}'\rangle$  por  $|\lambda, \lambda\rangle$ ,  $|\lambda, \lambda'\rangle$ . Entonces la ecuación se podría escribir como (suponiendo que  $\langle \lambda, \lambda_1 | T^w | \lambda_2, \lambda_2 \rangle$  está antisimetrizada):

$$\bar{R}_{\lambda, \lambda_2} = \bar{\gamma}_{\lambda, \lambda_2} + \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{\langle \lambda, \lambda_1 | a^w T^w | \lambda, \lambda' \rangle}{\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'} + w + i\delta} \bar{R}_{\lambda, \lambda'}$$

que es precisamente la ecuación 2.1.8 de la Referencia 59\*.

Continuemos ahora con nuestro problema y usemos el hecho de que  $|\bar{\gamma}\rangle$  son las eigenfunciones de la posición. La ecuación (A XII-12) se escribe ahora como

$$\bar{R} \delta(\bar{\gamma} - \bar{\gamma}') = \bar{\gamma} \delta(\bar{\gamma} - \bar{\gamma}') - \sum_{\lambda, \lambda'} \sum_{\bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2} \langle \bar{\gamma}' | a^w T^w | \bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2 \rangle \langle \bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2 | \lambda, \lambda \rangle \frac{n_{\lambda} - n_{\lambda'}}{\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'} + w + i\delta} \bar{R}_{\lambda, \lambda'}$$

sumando sobre  $\bar{\gamma}'$

$$\bar{R} = \bar{\gamma} - \sum_{\bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2} \sum_{\lambda, \lambda'} \langle \bar{\gamma}_1 | a^w T^w | \bar{\gamma}_2 \rangle \langle \bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2 | \lambda, \lambda \rangle \frac{n_{\lambda} - n_{\lambda'}}{\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'} + w + i\delta} \bar{R}_{\lambda, \lambda'}$$

Cuando la interacción entre las partículas es de la forma

$$\langle \bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2 | V_C | \bar{\gamma}_3, \bar{\gamma}_4 \rangle = \frac{e^2}{|\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_3|} \delta(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_3) \delta(\bar{\gamma}_2 - \bar{\gamma}_4)$$

que es el caso de la interacción de Coulomb, entonces  $a = 1$  (pág. 123, Ref. 59). Además la amplitud de dispersión  $T^w$  simetrizada es de la forma (pág. 215, Rev. 59).

\* las ecuaciones 2.1.8 y 2.1.11 de dicha referencia representan lo mismo pero, la ecuación 2.1.11 tiene un error en el signo de  $\omega$

$$\langle \bar{\gamma}_1, z_1, \bar{\gamma}_2, z_2 | T^{-1} | \bar{\gamma}_3, z_3, \bar{\gamma}_4, z_4 \rangle = \frac{e^2}{|\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2|} \left[ \delta(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_3) \delta(\bar{\gamma}_2 - \bar{\gamma}_4) - \alpha(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_4) \delta(\bar{\gamma}_2 - \bar{\gamma}_3) \right] \left( \delta(z_1 - z_3) \delta(z_2 - z_4) \delta(z_1 - z_2) \right)$$

lo cual implica que

$$\langle \bar{\gamma}, \bar{\gamma}_2 | T^{-1} | \bar{\gamma}_3, \bar{\gamma}_4 \rangle = \frac{e^2}{|\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2|} \left[ \delta(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_3) \delta(\bar{\gamma}_2 - \bar{\gamma}_4) - \delta(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_4) \delta(\bar{\gamma}_2 - \bar{\gamma}_3) \right]$$

Por lo tanto

$$\bar{R} = \bar{\gamma} + \sum_{\bar{\gamma}'} \sum_{\lambda'} \frac{e^2}{|\bar{\gamma} - \bar{\gamma}'|} \left[ \langle \bar{\gamma}' | \bar{\gamma} | \lambda' \rangle - \langle \bar{\gamma} | \bar{\gamma}' | \lambda' \rangle \right] \frac{n_\lambda - n_{\lambda'}}{\epsilon_\lambda - \epsilon_{\lambda'} - \omega - i\delta} \bar{R}_{\lambda' \lambda}$$

Notamos que independientemente de que las funciones  $\langle \bar{\gamma}' | \bar{\gamma} | \lambda' \rangle$  estén antisimetrizadas o no, el paréntesis cuadrado es proporcional a la función antisimetrizada, la cual representaremos por  $\Psi_{\lambda' \lambda}(\bar{\gamma}', \bar{\gamma})$ .

Recordemos además que el estado  $\lambda'$  representa una partícula y el estado  $\lambda$  representa un hollo y por lo tanto la función  $\Psi_\lambda$  debe escribirse como conjugada (pág. 132, Ref. 59) y por lo tanto escribiremos  $\Psi_{\lambda' \lambda}(\bar{\gamma}', \bar{\gamma})$ .

Entonces la ecuación para  $\bar{R}$  se escribe como (cambiando  $\lambda \rightarrow \lambda'$ )

$$\bar{R} = \bar{\gamma} + e^2 \sum_{\bar{\gamma}'} \sum_{\lambda'} \frac{\Psi_{\lambda \lambda'}(\bar{\gamma}, \bar{\gamma}')}{|\bar{\gamma} - \bar{\gamma}'|} \frac{n_\lambda - n_{\lambda'}}{\epsilon_\lambda - \epsilon_{\lambda'} - \omega - i\delta} \bar{R}_{\lambda \lambda'}$$

o también

$$\bar{R} = \bar{\gamma} + e^2 \int \frac{d\bar{\gamma}'}{|\bar{\gamma} - \bar{\gamma}'|} \sum_{\lambda \lambda'} \Psi_{\lambda \lambda'}(\bar{\gamma}, \bar{\gamma}') \frac{n_\lambda - n_{\lambda'}}{\epsilon_\lambda - \epsilon_{\lambda'} - \omega - i\delta} \bar{R}_{\lambda \lambda'} \quad (\text{A XII-13})$$

que es la ecuación que se quería obtener.

Esta ecuación nos muestra claramente que  $\bar{R}$  es una función de  $\bar{\gamma}$  y podemos escribir  $\bar{R} = \bar{f}(\bar{\gamma})$ . Y si el sistema es isotrópico  $\bar{R} = \bar{f}(r)$

APENDICE XIII

Obtención de la expresión de A.A. Lushnikov y A.J. Simonov

$$\bar{R} = \bar{r} \left( \frac{3\sqrt{r}}{\sinh\sqrt{r}} \right) \left( \frac{\cosh\sqrt{r} \frac{z}{r}}{(\sqrt{r} \frac{z}{r})^2} - \frac{\sinh\sqrt{r} \frac{z}{r}}{(\sqrt{r} \frac{z}{r})^3} \right) \quad (\text{A XIII-1})$$

con  $\gamma = \frac{4e^2 m P_0 a^2}{3 \hbar^2 \pi}$ ,  $\gamma = |\bar{r}|$  y  $a = \frac{z}{r} =$  radio del grano de polvo.

Esta expresión nos da las coordenadas efectivas  $\bar{R}$  en función de  $\bar{r}$ .

Partiremos de la ecuación (A XII-13) del apéndice anterior y la resolveremos en forma aproximada. Lo primero que se hará, será

trabajar con funciones de onda no simetrizadas y tomar  $\omega = 0$ ,

obteniéndose así la ecuación de la que parten Lushnikov y Simonov. O

sea:

$$\bar{R} = \bar{r} + e^2 \int \frac{d\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \sum_{\lambda, \lambda'} \varphi_{\lambda}(\bar{r}') \varphi_{\lambda'}^*(\bar{r}) \frac{n_{\lambda} - n_{\lambda'}}{\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'}} \bar{R}_{\lambda, \lambda'}$$

haciendo  $\frac{n_{\lambda} - n_{\lambda'}}{\epsilon_{\lambda} - \epsilon_{\lambda'}} \approx \frac{d n_{\lambda'}}{d \epsilon_{\lambda'}} = - \frac{d n_{\lambda'}}{d \epsilon_F}$  tenemos

$$\begin{aligned} \bar{R} &= \bar{r} - e^2 \int \frac{d\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \frac{d}{d \epsilon_F} \sum_{\lambda'} \langle \lambda' | \bar{r} \rangle n_{\lambda'} \sum_{\lambda} \langle \bar{r} | \lambda \rangle \langle \lambda | \bar{R} | \lambda \rangle \\ &= \bar{r} - e^2 \int \frac{d\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \frac{d}{d \epsilon_F} \sum_{\lambda'} \langle \lambda' | \bar{r} \rangle n_{\lambda'} \int d\bar{r}'' \langle \bar{r}' | \bar{R} | \bar{r}'' \rangle \langle \bar{r}'' | \lambda \rangle \end{aligned}$$

pero

$$\langle \bar{r}' | \bar{R} | \bar{r}'' \rangle = \bar{R} \delta(\bar{r}' - \bar{r}'')$$

donde  $\bar{R}$  es una función de  $\bar{r}$ .

A XIII

$$\bar{R} = \bar{r} - \epsilon^2 \int \frac{d\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \bar{R} \frac{d\epsilon_r}{\lambda} \sum_{\lambda} \varphi_{\lambda}^*(\bar{r}) \varphi_{\lambda}(\bar{r}') n_{\lambda}$$

veamos que la contribución más importante a la integral es cuando

$\bar{r} = \bar{r}'$ , lo cual nos permite escribir

$$\bar{R} = \bar{r} - \epsilon^2 \frac{d\epsilon_r}{\lambda} \sum_{\lambda} |\varphi_{\lambda}(\bar{r})|^2 n_{\lambda} \int \frac{d\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \bar{R}$$

pero obviamente  $\sum_{\lambda} |\varphi_{\lambda}(\bar{r})|^2 n_{\lambda} = n(\bar{r})$

donde  $n(\bar{r})$  es la densidad de partículas en el punto  $\bar{r}$ . (ref. 59 pág. 114) y podemos aproximar su valor por el correspondiente al de un sistema de partículas en una caja cúbica. En este caso el número total de partículas es

$$\frac{16\pi V}{3 h^3} (\alpha m \epsilon_F)^{\frac{3}{2}} \epsilon_F^{\frac{3}{2}} = \frac{V}{3\pi^2 h^3} (\alpha m \epsilon_F)^{\frac{3}{2}}$$

por lo tanto la densidad promedio de partículas será

$$\bar{n}(\bar{r}) = \frac{(\alpha m \epsilon_F)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 h^3}$$

Entonces

$$\begin{aligned} \frac{d\epsilon_r}{\lambda} \sum_{\lambda} |\varphi_{\lambda}(\bar{r})|^2 n_{\lambda} &= \frac{d\epsilon_r}{\lambda} \frac{(\alpha m \epsilon_F)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 h^3} = \frac{3}{3\pi^2 h^3} (\alpha m)^{\frac{3}{2}} \epsilon_F^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{m P_F}{\pi^2 h^3} \end{aligned}$$

sustituyendo en la ecuación para  $\bar{R}$  tenemos

$$\bar{R} = \bar{r} - \frac{\epsilon^2 m P_F}{\pi^2 h^3} \int \frac{d\bar{r}'}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \bar{R}$$

haciendo  $\bar{R} = \bar{r} f(\bar{r})$  y multiplicando escalarmente por  $\frac{\bar{r}}{r^2}$

## A XIII

$$f(r) = 1 - \frac{e^2 m P_F}{\pi \hbar^2 r^2} \int \frac{d\vec{r}' f(\vec{r}' \cdot \vec{0} \vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

si ahora suponemos que la forma del grano es esférica con radio  $a$  y si colocamos el eje  $z$  en la dirección de  $\vec{r}$ , entonces

$$f(r) = 1 - \frac{e^2 m P_F}{\pi \hbar^2 r} \int_0^a r'^2 f(r') dv' \int_0^\pi \frac{\cos \theta \sin \theta d\theta}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

sean  $\bar{z} = \frac{r}{a}$     y     $\bar{y} = \frac{r'}{a}$

$$\begin{aligned} f(\bar{z}) &= 1 - \frac{e^2 m P_F a^2}{\pi \hbar^2 \bar{z}} \int_0^1 dy f(\bar{y}) y^2 \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta d\theta \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^l}{y^{\dots}} P_l(\cos \theta) \\ &= 1 - \frac{e^2 m P_F a^2}{\pi \hbar^2 \bar{z}} \left[ \int_0^{\bar{z}} dy f(\bar{y}) y^2 \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^l}{z^{\dots}} P_l(\cos \phi) + \int_{\bar{z}}^1 dy f(\bar{y}) y^2 \int_{-\pi}^{\pi} d\phi \sum_{l=0}^{\infty} \frac{y^l}{y^{\dots}} P_l(\cos \phi) \right] \\ &= 1 - \frac{4e^2 m P_F a^2}{3 \hbar^2 \pi} \left[ \frac{1}{\bar{z}} \int_0^{\bar{z}} y^4 f(\bar{y}) dy + \int_{\bar{z}}^1 y f(\bar{y}) dy \right] \end{aligned}$$

haciendo  $\gamma = \frac{4e^2 m P_F a^2}{3 \hbar^2 \pi}$  y dividiendo la ecuación entre la constante  $1 - \gamma \int_0^1 y f(\bar{y}) dy \equiv 1 - \gamma I$

$$\frac{f(\bar{z})}{1 - \gamma I} = \frac{1}{1 - \gamma I} - \frac{\gamma}{1 - \gamma I} \left[ \frac{1}{\bar{z}} \int_0^{\bar{z}} y^4 f(\bar{y}) dy + \int_0^{\bar{z}} f(\bar{y}) dy - \int_{\bar{z}}^1 f(\bar{y}) dy \right]$$

## A XIII

$$\begin{aligned} \frac{f(zx)}{1-rx} &= \frac{1}{1-rx} - \frac{r}{1-rx} \left[ \frac{1}{z^3} \int_0^z y^2 f(ay) dy - \int_0^z y f(ay) dy \right] = \frac{rx}{1-rx} \\ &= 1-r \left[ \frac{1}{z^3} \int_0^z y^2 \frac{f(ay)}{1-ry} dy - \int_0^z y \frac{f(ay)}{1-ry} dy \right] \end{aligned}$$

definiendo  $g(x) = \frac{f(ax)}{1-rx}$

tenemos

$$g(x) = 1-r \left[ \frac{1}{z^3} \int_0^z y^2 g(y) dy - \int_0^z y g(y) dy \right]$$

proponiendo  $g(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n z^n$

y sustituyendo en

la ecuación anterior se encuentra que

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} b_n z^n &= 1-r \left[ z^{-3} \int_0^z y^2 \sum_{n=0}^{\infty} b_n y^{2n} dy - \int_0^z y \sum_{n=0}^{\infty} b_n y^{2n} dy \right] \\ &= 1-r \sum_{n=0}^{\infty} b_n \left[ \frac{1}{2n+3} - \frac{1}{2n+2} \right] z^{2n+2} \end{aligned}$$

sea  $2m = 2n+2$ 

$$\sum_{n=0}^m b_n z^n - 1 + r \sum_{n=2}^m b_{n-1} \left[ \frac{1}{2m+3} - \frac{1}{2m} \right] z^m = 0$$

$$b_0 - 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[ b_n + \gamma b_{n-1} \left( \frac{1}{2n+3} - \frac{1}{2n} \right) \right] z^{2n} = 0$$

por lo tanto

$$b_0 = 1$$

$$b_n = \frac{3\gamma b_{n-1}}{(2n+3)2n}$$

$$= \frac{(3\gamma)^n b_{n-n}}{(2n+3) \dots (2[n-(n-1)]+3) 2n \dots (2[1-(1-1)]+3)}$$

$$= \frac{(3\gamma)^n b_0}{(2n+3)!! (2n+2)!!}$$

$$= \frac{(3\gamma)^n 3(2n+2)}{(2n+3)!}$$

Por lo tanto

$$g(z) = 3 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n+2)(3\gamma)^n}{(2n+3)!} z^{2n}$$

$$= 3 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{3\gamma} z)^{2n}}{(2n+3)!} - 3 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{3\gamma} z)^{2n}}{(2n+3)!}$$



## A XIII

sea  $m = n + 1$ 

$$\begin{aligned}
 g(z) &= \frac{3}{(\sqrt{3r}z)^3} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{3r}z)^{3m}}{(3m)!} - \frac{3}{(3r z)^2} - \frac{3}{(\sqrt{3r}z)^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{3r}z)^{3m+1}}{(3m+1)!} + \\
 &\quad + \frac{3\sqrt{3r}}{(\sqrt{3r}z)^2} z \\
 &= \frac{3}{(\sqrt{3r}z)^2} \cosh \sqrt{3r}z - \frac{3}{(\sqrt{3r}z)^2} \sinh \sqrt{3r}z
 \end{aligned}$$

Además como

$$f(az) = (1 - rI) g(z) \quad (\text{A XIII-2})$$

con  $I = \int_0^1 y f(ay) dy$ , entonces si multiplicamos la ecuación 2 por  $z$  e integramos de 0 a 1 obtenemos

$$\begin{aligned}
 I &= (1 - rI) \int_0^1 z g(z) dz \\
 &= (1 - rI) \int_0^{\sqrt{3r}} \left( \frac{\cosh z}{z} - \frac{\sinh z}{z^2} \right) dz
 \end{aligned}$$

$$rI = (1 - rI) \left( \frac{\sinh \sqrt{3r}}{\sqrt{3r}} - 1 \right)$$

$$rI = 1 - \frac{\sinh \sqrt{3r}}{\sqrt{3r}}$$

## A XIII

sustituyendo en (A IX-2) tenemos

$$f(az) = \frac{\sqrt{3r}}{\operatorname{senh}\sqrt{3r}} g(z) \\ = \frac{3\sqrt{3r}}{\operatorname{senh}\sqrt{3r}} \left( \frac{\operatorname{cosh}\sqrt{3r} z}{(\sqrt{3r} z)^2} - \frac{\operatorname{senh}\sqrt{3r} z}{(\sqrt{3r} z)^3} \right)$$

además como  $az = r = |\bar{\gamma}|$  entonces

$$f(r) = \frac{3\sqrt{3r}}{\operatorname{senh}\sqrt{3r}} \left( \frac{\operatorname{cosh}\sqrt{3r} \frac{r}{z}}{(\sqrt{3r} \frac{r}{z})^2} - \frac{\operatorname{senh}\sqrt{3r} \frac{r}{z}}{(\sqrt{3r} \frac{r}{z})^3} \right) \quad (\text{A XIII-3})$$

Finalmente, como  $\bar{R} = \bar{\gamma} f(r)$ , al multiplicador por  $\bar{\gamma}$  obtenemos la expresión de Lushnikov y Simonov para la coordenada efectiva.

$$\bar{R} = \bar{\gamma} \left( \frac{3\sqrt{3r}}{\operatorname{senh}\sqrt{3r}} \right) \left( \frac{\operatorname{cosh}\sqrt{3r} \frac{r}{z}}{(\sqrt{3r} \frac{r}{z})^2} - \frac{\operatorname{senh}\sqrt{3r} \frac{r}{z}}{(\sqrt{3r} \frac{r}{z})^3} \right)$$

con

$$\gamma = \frac{4 e^2 m P_F a^2}{3 \hbar^3 \pi}$$

## APENDICE XIV

Calculo del factor  $(\bar{R}_{12} \cdot \bar{V}_{21})_0$

Partiremos de la expresión de Gorkov, Énashberg y Shapoval (80,61,62), la cual permite calcular en general promedios de productos de elementos de matriz en forma cuasiclásica. Sean  $f$  y  $g$  dos observables físicos, entonces dicha expresión dice que

$$(f_{kz} g_{zk})_0 = \frac{1}{2\pi v \hbar} \frac{1}{\sigma T} \int_{-T}^T dt \int_{-v}^{+v} d\tau e^{i\omega_{kz}\tau} f(z)g(z+\tau) \quad (\text{A XIV-1})$$

La integración sobre  $\tau$  corresponde a un promedio a lo largo de una trayectoria dada, y la barra sobre el signo de integral denota un promedio sobre todas las posibles trayectorias de la cuasipartícula.

$\omega_{kz}$  es igual a  $\frac{E_k - E_A}{\hbar}$  y por hipótesis es mucho menor que  $\frac{v}{\lambda}$ .

Ahora aplicaremos la expresión 1 a nuestro caso. Haremos la identificación  $f = \bar{R}$ ,  $g = \bar{V}$  y el producto  $f_{kz} g_{zk}$  con el producto escalar  $\bar{R}_{12} \cdot \bar{V}_{21}$ .

Además supondremos que cada trayectoria de la cuasipartícula consiste en una serie de desplazamientos rectilíneos que solo son alterados cuando la partícula choca con las paredes del grano. Después de cada choque la partícula rebota dentro de un ángulo sólido  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  con una probabilidad igual a  $\frac{\cos\theta}{\pi} d\Omega$ , donde  $\theta$  se mide sobre la normal a la superficie en el punto de choque. Notamos además que la expresión 1 es par con respecto a  $\tau$  y por lo tanto

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{V}_{21})_0 = \frac{1}{2\pi v \hbar} \int_{-T}^T dt \int_0^{\infty} d\tau \cos(\omega_{12}\tau) \bar{R}(z) \cdot \bar{V}(z+\tau)$$

Sean  $t_0=0, t_1, t_2, \dots, t_n$  los tiempos de colisión de la partícula contra las paredes correspondientes a una trayectoria particular. Sea  $\bar{t}$  el tiempo promedio que le toma a la cuasipartícula para ir de una colisión a otra, entonces si tomamos  $\Delta T \gg \bar{t}$  tendremos

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{v}_{21})_0 = \frac{N}{\nu \pi \hbar \Delta T} \int_0^{\Delta T} dt \int_0^{\omega} dz \cos(\omega_1 z) \bar{R}(t) \cdot \bar{v}(t+z)$$

donde  $N$  es el número de veces que contiene el período  $\Delta T$  al tiempo promedio  $\bar{t}$ .

Notamos que, cuando  $z \in [0, t_1 - t]$  el tiempo  $t+z$  está entre  $t_0$  y  $t_1$ , cuando  $z \in [t_1 - t, t_2 - t]$  el tiempo  $t+z$  está entre  $t_1$  y  $t_2$  etc. Por lo tanto nos conviene escribir

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{v}_{21})_0 = \frac{1}{\nu \pi \hbar \bar{t}} \int_0^{\Delta T} dt \bar{R}(t) \cdot \left\{ \int_0^{t_1-t} \cos(\omega_1 z) \bar{v}(t+z) dz + \int_{t_1-t}^{t_2-t} \cos(\omega_2 z) \bar{v}(t+z) dz + \dots \right\}$$

puesto que ahora sobre cada integral la trayectoria es una línea recta.

Si una trayectoria dada empieza en el punto  $\bar{P}_0$  con probabilidad  $\frac{dS}{S}$  y sale con una dirección inicial  $d\Omega_0$  con probabilidad  $\frac{\cos \Theta_0 d\Omega_0}{\pi}$ , etc., entonces la probabilidad de esa trayectoria completa será

$$\frac{dS}{S} \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{\cos \Theta_\alpha}{\pi} d\Omega_\alpha$$

Por lo tanto, para obtener el promedio sobre todas las trayectorias posibles, necesitamos integrar sobre todos los  $\Omega_\alpha$  y sobre  $S$ . O sea:

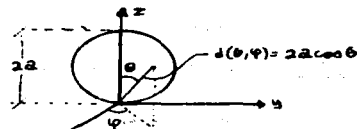
$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{v}_{21})_0 = \frac{1}{\nu \pi \hbar \bar{t}} \int \frac{dS}{S} \int \dots \int \left( \prod_{\alpha=0}^{\infty} \frac{\cos \Theta_\alpha}{\pi} d\Omega_\alpha \right) \int_0^{\Delta T} dt \bar{R}(t) \cdot \left\{ \int_0^{t_1-t} \cos(\omega_1 z) \bar{v}(t+z) dz + \int_{t_1-t}^{t_2-t} \cos(\omega_2 z) \bar{v}(t+z) dz + \dots \right\}$$

## A XIV

Sea  $\bar{d}$  la distancia recorrida promedio entre dos colisiones sucesivas sobre la superficie de una esfera, entonces

$$\bar{d} = \int d(\theta, \varphi) P(\theta, \varphi) d\Omega$$

donde  $P(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{\cos^2 \theta}{\pi} d\Omega$  es la probabilidad de que la partícula se vaya por  $d\Omega$  y  $d(\theta, \varphi)$  está definida en la figura



$$\bar{d} = \frac{2R}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$= \frac{4}{3} R$$

$$= \frac{4V}{5}$$

y por lo tanto

$$\bar{t} = \frac{4V}{5v_F}$$

(A XIV-2)

Ademas como  $\omega_{12} \ll \frac{v_F}{a} \approx \bar{t}^{-1}$  entonces  $\cos(\omega_{12} z)$  es casi una constante dentro de cada integral y podemos escribir

$$\left( \bar{R}_{12} - \bar{v}_{21} \right)_0 = \frac{v_F}{4\pi v_F V} \int d\Omega \dots \left\{ \int_0^{t_1} \left( \prod_{i=1}^n \frac{\cos \omega_i z_i}{\pi} d\Omega_i \right) \int_0^{t_1} \bar{R}(t) dt \right\}$$

$$\left. \cos \omega_{12} z_1 (t_1 - z_1) \int_0^{t_1 - z_1} \bar{r}(t+z) dz + \cos \omega_{12} z_2 (t_1 - z_2) \int_0^{t_1 - z_2} \bar{r}(t+z) dz + \dots \right\}$$

## A XIV

$$\begin{aligned}
 (\bar{R}_{12} \cdot \bar{v}_{12})_0 &= \frac{v_F}{4\pi D^2 \Delta V} \int d\Omega \left( \prod_{i=1}^n \frac{\cos \theta_i}{\pi} d\Omega_i \right) \int_0^{t_1} dt \bar{R}(t) \cdot \left\{ \int_0^{t_1-t} \bar{v}(t+z) dz + \sum_{i=1}^n \cos \theta_i (\omega_i) \omega_{i+1} \int_{t_i-t}^{t_{i+1}-t} \bar{v}(t+z) dz \right\} \\
 &\equiv \frac{v_F}{4\pi D^2 \Delta V} \int d\Omega \left( \prod_{i=1}^n \frac{\cos \theta_i}{\pi} d\Omega_i \right) \int_0^{t_1} dt \bar{R}(t) \cdot \bar{A}
 \end{aligned}$$

Calculemos primero el valor de  $\bar{A}$  definido como

$$\bar{A} = \int_0^{t_1-t} \bar{v}(t+z) dz + \sum_{i=1}^n \cos \theta_i (\omega_i) \omega_{i+1} \int_{t_i-t}^{t_{i+1}-t} \bar{v}(t+z) dz$$

sean  $\bar{P}_0, \bar{P}_1, \dots$  los puntos de colisión en  $t_0, t_1, \dots$  etc. y sean  $\bar{v}_0, \bar{v}_1, \dots$  las velocidades con las que se sale después de cada colisión ( $\bar{v}_i = v_F \hat{v}_i$ ), entonces

$$\bar{v}(t) = \bar{P}_0 + \bar{v}_0(t-t_0) \quad \text{cuando} \quad t_0 \leq t \leq t_1$$

$$\bar{v}(t) = \bar{P}_1 + \bar{v}_1(t-t_1) \quad \text{cuando} \quad t_1 \leq t \leq t_2$$

$$\bar{P}_{i+1} = \bar{P}_i + v_i(t_{i+1}-t_i)$$

$$\bar{A} = \int_0^{t_1-t} [\bar{P}_0 + \bar{v}_0(t+z)] dz + \sum_{i=1}^n \cos \theta_i (\omega_i) \omega_{i+1} \int_{t_i-t}^{t_{i+1}-t} (\bar{P}_i + \bar{v}_i(t+z-t_i)) dz$$

$$\begin{aligned}
 &= \bar{P}_0(t_1-t) + \bar{v}_0 \left[ -t^2 + \frac{t_1^2+t^2}{2} \right] + \sum_{i=1}^n \cos \theta_i (\omega_i) \omega_{i+1} \left[ \bar{P}_i(t_{i+1}-t_i) + \bar{v}_i \left[ t_i(t_1-t_{i+1}) + \frac{t_1^2+t^2}{2} - \frac{t_i^2-t^2}{2} \right] \right]
 \end{aligned}$$

$$= \bar{P}_0(t_1-t) + \bar{v}_0 \left[ \frac{t_1^2-t^2}{2} \right] + \sum_{i=1}^n \cos \theta_i (\omega_i) \omega_{i+1} \left[ \bar{P}_i(t_{i+1}-t_i) + \frac{\bar{v}_i}{2} (t_{i+1}-t_i)^2 \right]$$

Por lo tanto

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{v}_1)_0 = \frac{\partial F}{4\pi r^2 hV} \int dS \left( \prod_{i=1}^n \frac{\cos \theta_i}{n} d\Omega_i \right) \int_0^{t_1} dt \bar{R}(t) \cdot \left\{ \bar{p}_0(t, -t) + \bar{v}_0 \left[ \frac{t_1^2 - t^2}{2} \right] + \sum_{i=1}^n \cos \omega_{12}(t_i - t) \left[ \bar{p}_2(t_{i+1} - t_i) + \frac{\bar{v}_2}{2} (t_{i+1} - t_i)^2 \right] \right\} \quad (\text{A XIV-3})$$

sea  $B$  la integral sobre  $t$  y calculemosla por separado

$$B = \int_0^{t_1} dt \bar{R}(t) \cdot \left\{ \bar{p}_0(t, -t) + \bar{v}_0 \left[ \frac{t_1^2 - t^2}{2} \right] + \sum_{i=1}^n \cos \omega_{12}(t_i - t) \left[ \bar{p}_2(t_{i+1} - t_i) - \frac{\bar{v}_2}{2} (t_{i+1} - t_i)^2 \right] \right\}$$

como  $\omega_{12} \ll \frac{\partial F}{2r}$  y como  $t \leq t_1$ , entonces  $\cos(\omega_{12}(t_i - t)) \approx \cos(\omega_{12} t_i)$

o también  $\cos(\omega_{12}(t_i - t)) \approx \cos(\omega_{12} t_i)$ , y podemos escribir

$$B = \bar{p}_0 \cdot \int_0^{t_1} (t_i - t) \bar{R}(t) dt + \bar{v}_0 \cdot \int_0^{t_1} \left( \frac{t_1^2 - t^2}{2} \right) \bar{R}(t) dt + \sum_{i=1}^n \cos(\omega_{12} t_i) \left[ \bar{p}_2(t_{i+1} - t_i) + \frac{\bar{v}_2}{2} (t_{i+1} - t_i)^2 \right] \cdot \int_0^{t_1} \bar{R}(t) dt$$

sustituyendo la expresión para la coordenada efectiva  $\bar{R}$  que se obtuvo en el apéndice A XIII

$$\bar{R} = \bar{v} f(\gamma)$$

con

$$f(\gamma) = \frac{\partial \sqrt{1-\beta^2}}{\sinh \sqrt{1-\beta^2}} \left( \frac{\cosh \sqrt{1-\beta^2} \frac{\bar{z}}{2}}{(\sqrt{1-\beta^2} \frac{\bar{z}}{2})^2} - \frac{\sinh \sqrt{1-\beta^2} \frac{\bar{z}}{2}}{(\sqrt{1-\beta^2} \frac{\bar{z}}{2})^3} \right),$$

donde ahora  $\bar{v} = \bar{v}_2 + \bar{v}_2(t - t_i)$  cuando  $t_i \leq t \leq t_{i+1}$ ,

y denotando por  $(\bar{s}_1 + \bar{s}_2)$  la suma

$$\sum_{i=1}^n \cos(\omega_{12} t_i) \left[ \bar{p}_2(t_{i+1} - t_i) + \frac{\bar{v}_2}{2} (t_{i+1} - t_i)^2 \right]$$

tenemos que:

$$B = \bar{P}_0 \cdot \int_0^{t_1} (\bar{v}_0 \cdot \bar{v}_0 t) f(\bar{P}_0 + \bar{v}_0 t) dt + \bar{v}_0 \cdot \int_0^{t_1} \frac{t_1^2 - t^2}{2} (\bar{P}_0 + \bar{v}_0 t) \cdot f(\bar{P}_0 + \bar{v}_0 t) dt + (\bar{S}_1 + \bar{S}_2) \cdot \int_0^{t_1} (\bar{P}_0 + \bar{v}_0 t) f(\bar{P}_0 + \bar{v}_0 t) dt$$

sea  $f = f(\bar{P}_0 + \bar{v}_0 t)$

$$B = P_0^2 \int_0^{t_1} (t_1 - t) f dt + \bar{P}_0 \cdot \bar{v}_0 \int_0^{t_1} (t_1 - t) t f dt + \bar{v}_0 \cdot \bar{P}_0 \int_0^{t_1} \frac{t_1^2 - t^2}{2} f dt + \bar{v}_0^2 \int_0^{t_1} \frac{t_1^2 - t^2}{2} t f dt + (\bar{S}_1 + \bar{S}_2) \cdot P_0 \int_0^{t_1} f dt + (\bar{S}_1 + \bar{S}_2) \cdot \bar{v}_0 \int_0^{t_1} t f dt$$

denotando por  $f_n$  la integral  $f_n = \int_0^{t_1} t^n f dt$

$$B = P_0^2 t_1 f_0 - P_0^2 f_1 + \bar{P}_0 \cdot \bar{v}_0 t_1 f_1 - \bar{P}_0 \cdot \bar{v}_0 f_2 + \bar{v}_0 \cdot \bar{v}_0 \frac{t_1^2}{2} f_0 - \frac{\bar{v}_0 \cdot \bar{P}_0}{2} f_2 + \frac{\bar{v}_0^2 t_1^2}{2} f_1 - \frac{\bar{v}_0^2}{2} f_3 + (\bar{S}_1 + \bar{S}_2) \cdot \bar{P}_0 f_0 + (\bar{S}_1 + \bar{S}_2) \cdot \bar{v}_0 f_1$$

$$= f_0 [P_0^2 t_1 + \bar{v}_0 \cdot \bar{P}_0 \frac{t_1^2}{2} + (\bar{S}_1 + \bar{S}_2) \cdot \bar{P}_0] + f_1 [-P_0^2 + \bar{P}_0 \cdot \bar{v}_0 t_1 + \frac{\bar{v}_0^2 t_1^2}{2} + (\bar{S}_1 + \bar{S}_2) \cdot \bar{v}_0] - f_2 (\frac{3}{2} \bar{P}_0 \cdot \bar{v}_0) - f_3 (\frac{\bar{v}_0^2}{2})$$



## A XIV

aunque las integrales  $f_0, f_1, f_2$  y  $f_3$  no pueden evaluarse numéricamente y por lo tanto  $B$  no puede simplificarse más, podemos sustituir  $B$  en (A XIV-3) y evaluar el resto de las integrales

$$\begin{aligned}
 (\bar{P}_{1,2} - \bar{z}_2)_0 &= \frac{v_0}{4\pi D h v} \int d\Omega \int \left( \prod_{i=0}^n \frac{\cos \theta_i}{r} d\Omega_i \right) \left\{ -f_3 \left( \frac{v_0^2}{2} \right) \right. \\
 &\quad - f_2 \left( \frac{3}{2} \bar{p}_0 \cdot \bar{v}_0 \right) + f_1 \left( -p_0^2 + \bar{p}_0 \cdot \bar{v}_0 z_1 + \frac{v_0^2 z_1^2}{2} + (\bar{s}_1 + \bar{s}_2) \cdot \bar{v}_0 \right) \\
 &\quad \left. + f_0 \left( p_0^2 z_1 + \bar{v}_0 \cdot \bar{p}_0 \frac{z_1^2}{2} + (\bar{s}_1 + \bar{s}_2) \cdot \bar{p}_0 \right) \right\}
 \end{aligned}$$

para evaluar esta expresión debemos recordar que  $(\bar{s}_1 + \bar{s}_2)$  depende de  $\bar{z}_1, \bar{v}_1$  y  $\bar{p}_1$  con  $i = 1, 2, \dots, n, \dots$  y por lo tanto los productos escalares  $(\bar{s}_1 + \bar{s}_2) \cdot \bar{p}_0$  dependerán de todos los ángulos  $\theta_i$ . Además los tiempos  $z_i$  son también función de los ángulos  $\theta_i$ .

Pasaremos ahora a determinar estas dependencias con los ángulos.

Veamos primero el caso de  $z_1$ . Considérese la siguiente

figura.



donde  $P_0$  es el punto de colisión en el tiempo  $z_1$

$$z_i = v_0 (z_{i+1} - z_i)$$

pero  $l_1 = 2a \cos \theta_1$  y  $\bar{z} = \frac{4V}{V_1 S} = \frac{4}{3} \frac{a}{v_1}$

por lo tanto

$$z_{11} - z_1 = \frac{2a \cos \theta_1}{v_1}$$

$$z_{11} - z_1 = \frac{2}{3} \bar{z} \cos \theta_1 \quad \forall \theta_1 = 0, \dots, \pi \quad (\text{A XIV-4})$$

con  $z_1 = 0$

si colocamos el origen de coordenadas en el centro de la esfera entonces  $\vec{v}_0 \cdot \vec{p}_0 = -|\vec{v}_0| |\vec{p}_0| \cos \theta_0 = -2v_1 \cos \theta_0$  y tenemos

$$\begin{aligned} (\bar{R}_{12} - \bar{r}_{11})_0 &= \frac{v_1}{4\pi a^2 v_1} \int dS \int \left( \frac{\vec{p}_0 \cos \theta_0}{r} d\Omega_0 \right) \left\{ \left( \frac{2}{3} a^2 \bar{z} \cos \theta_0 - \frac{2}{3} a v_1 \bar{z} \cos^2 \theta_0 \right. \right. \\ &+ (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) \cdot \vec{p}_0 \Big) f_0 \\ &+ \left( -a^2 - \frac{2}{3} a v_1 \bar{z} \cos \theta_0 + \frac{2}{3} \bar{z}^2 v_1^2 \cos^2 \theta_0 + (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) \cdot \vec{v}_0 \right) f_1 \\ &\left. + \frac{2}{3} \cos \theta_0 f_2 + 2v_1 - \frac{v_1^2}{2} f_3 \right\} \end{aligned}$$

Como se verá mas adelante, los integrandos de  $f_2$  solo dependen del ángulo  $\theta_0$ , entonces podemos integrar respecto a los ángulos restantes en todos los términos, excepto en dos de ellos, y como

$$\int_{\Delta=K}^{\Delta=\pi} \frac{\cos \theta_0}{\pi} d\Omega_0 = 1 \quad \forall K, L$$

entonces

$$\begin{aligned} (\bar{R}_{12} - \bar{r}_{11})_0 &= \frac{v_1}{4\pi a^2 v_1} \int dS \int \frac{\cos \theta_0}{\pi} d\Omega_0 \left\{ \frac{2}{3} \cos \theta_0 a v_1 f_2 - \frac{v_1^2}{2} f_3 \right. \\ &+ f_0 \left[ \frac{2}{3} a^2 \bar{z} \cos \theta_0 - \frac{2}{3} a v_1 \bar{z} \cos^2 \theta_0 + \int \left( \frac{\vec{p}_0 \cos \theta_0}{\pi} \right) (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) \cdot \vec{p}_0 \right] \\ &\left. - f_1 \left( -a^2 - \frac{2}{3} a v_1 \bar{z} \cos \theta_0 + \frac{2}{3} \bar{z}^2 v_1^2 \cos^2 \theta_0 + \int \left( \frac{\vec{p}_0 \cos \theta_0}{\pi} \right) (\vec{s}_1 + \vec{s}_2) \cdot \vec{v}_0 \right) \right\} \end{aligned}$$

(A XIV-5)

Los términos que no se pudieron integrar directamente respecto a los ángulos restantes son:

$$T_1 \equiv \int \prod_{i=1}^n \frac{\cos \theta_i}{r} d\Omega_i (\vec{x}_1 + \vec{x}_2) \cdot \vec{P}_0$$

y

$$T_2 \equiv \int \prod_{i=1}^n \frac{\cos \theta_i}{r} d\Omega_i (\vec{x}_1 + \vec{x}_2) \cdot \vec{U}_0$$

escrito en forma explícita :

$$\begin{aligned} T_1 &= \int \left( \prod_{i=1}^n \frac{\cos \theta_i}{r} d\Omega_i \right) \sum_{i=1}^n \cos \omega_i \lambda \vec{e} \left[ \vec{P}_i \cdot \vec{P}_0 (z_{i1} - z_i) + \frac{P_i \cdot \vec{U}_0 (z_{i1} - z_i)^2}{2} \right] \\ &= \int \left( \prod_{i=1}^n \frac{\cos \theta_i}{r} d\Omega_i \right) \sum_{i=1}^n \cos \omega_i \lambda \vec{e} \left[ \frac{1}{2} \vec{e} \cos \theta_i \vec{P}_i \cdot \vec{P}_0 + \frac{e}{2} \vec{e}^2 \cos^2 \theta_i \vec{P}_0 \cdot \vec{U}_0 \right] \end{aligned}$$

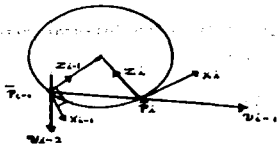
como los productos escalares  $\vec{P}_i \cdot \vec{P}_0$ , etc., solo podrán depender de los ángulos  $\theta_k, \varphi_k$  con  $k \neq i$  entonces

$$T_1 = \sum_{i=1}^n \cos \omega_i \lambda \vec{e} \left( \int \prod_{k \neq i} \frac{\cos \theta_k}{r} d\Omega_k \right) \left[ \vec{P}_i \cdot \vec{P}_0 \frac{1}{2} \vec{e} \cos \theta_i + \vec{P}_0 \cdot \vec{U}_0 \frac{e}{2} \vec{e}^2 \cos^2 \theta_i \right] \quad (\text{A XIV-6})$$

y en forma semejante

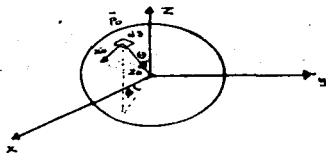
$$T_2 = \sum_{i=1}^n \cos \omega_i \lambda \vec{e} \left( \int \prod_{k \neq i} \frac{\cos \theta_k}{r} d\Omega_k \right) \left[ \vec{U}_0 \cdot \vec{P}_0 \frac{1}{2} \vec{e} \cos \theta_i + \vec{U}_0 \cdot \vec{U}_0 \frac{e}{2} \vec{e}^2 \cos^2 \theta_i \right] \quad (\text{A XIV-7})$$

Para calcular los productos escalares  $\vec{P}_0 \cdot \vec{P}_i$ ,  $\vec{U}_0 \cdot \vec{U}_i$ ,  $\vec{P}_0 \cdot \vec{U}_i$  que aparecen en estas ecuaciones, haremos las siguientes consideraciones geométricas. Definamos en cada punto de colisión  $\vec{P}_i$  un sistema de referencia  $X_i Y_i Z_i$  de tal forma que su eje  $Z_i$  apunte hacia el centro de la esfera, y el eje  $X_i$  quede en el plano definido por  $Z_i$  y  $\vec{U}_i$ . (ver figura siguiente).



notamos que  $x_i$  está en el plano del papel, pero  $x_{i-1}$  no lo está ( $x_{i-1}$  está en el plano  $z_{i-1}$ ,  $v_{i-2}$ ).

Cuando  $i=0$  necesitamos definir en otra forma el sistema de referencia  $i=0$ . En este caso el eje  $z_0$  apunta hacia el centro de la esfera y el eje  $x_0$  estará contenido en el plano  $xz$  ( $0 < x < z$ ) del sistema de referencia del laboratorio, el cual, está colocado en el centro de la esfera, y es sobre el que están referidos los vectores  $\bar{v}(t)$



sea  $[\bar{P}_i]^i$  el vector coordenado de  $\bar{P}_i$  en el sistema  $i$ . Vemos que

$$[\bar{P}_i]^i = (0, 0, -a)$$

$$[v_i]^i = v_i (\sin \theta_i \cos \phi_i, \sin \theta_i \sin \phi_i, \cos \theta_i) \quad \forall i = 0, 1, \dots, \omega$$

$$[v_i]^{i+1} = v_i (\sin \theta_i, 0, -\cos \theta_i)$$

Ahora necesitamos expresar los vectores  $\bar{P}_0$  y  $\bar{v}_0$  en el sistema de referencia  $i$ . Para esto, necesitamos las matrices  $[T]_x^{i+1}$

## A XIV

que dan las coordenadas de un vector en el sistema  $R_{k+1}$ , cuando se conocen sus coordenadas en el sistema  $R_k$ .

Es fácil ver que

$$[T]_k^{k+1} = [T(\theta_k, \phi_k)]_k^{k+1} = \begin{pmatrix} -\cos \phi_k \cos^2 \theta_k + \cos \phi_k \sin^2 \theta_k & -\sin \phi_k \cos^2 \theta_k + \sin \phi_k \sin^2 \theta_k & 0 \\ 0 & \cos \phi_k & 0 \\ -2 \cos \phi_k \sin \theta_k \cos \theta_k & -2 \sin \phi_k \sin \theta_k \cos \theta_k & 2 \sin \theta_k \cos \theta_k \\ 0 & 0 & 0 \\ -\cos^2 \theta_k + \sin^2 \theta_k & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Entonces

$$[\bar{P}_0]^s = [T]_{k-1}^s \cdot [P_0]^{s-k+1} = \left( \prod_{k=0}^{s-1} [T(\theta_k, \phi_k)]_k^{k+1} \right) [P_0]^s$$

$$[\bar{P}_0]^s = \left( \prod_{k=0}^{s-1} [T(\theta_k, \phi_k)]_k^{k+1} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}^s \quad (\text{A XIV-8})$$

$$[\bar{V}_0]^s = \left( \prod_{k=0}^{s-1} [T(\theta_k, \phi_k)]_k^{k+1} \right) [\bar{V}_0]^s = \left( \prod_{k=0}^{s-1} [T(\theta_k, \phi_k)]_k^{k+1} \right) [\bar{V}_0]^s$$

$$[\bar{V}_0]^s = \left( \prod_{k=0}^{s-1} [T(\theta_k, \phi_k)]_k^{k+1} \right) \begin{pmatrix} \sin \theta_0 \\ 0 \\ -\cos \theta_0 \end{pmatrix} v^s \quad (\text{A XIV-9})$$

Al revisar la forma de las matrices  $[T(\theta_k, \phi_k)]_k^{k+1}$  vemos que los ángulos  $\phi_k$  siempre aparece en funciones  $\sin \phi_k$ ,  $\cos \phi_k$  o constante. Por lo tanto también pasará lo mismo en las expresiones para  $[\bar{P}_0]^s$  y  $[\bar{V}_0]^s$ . Esto a su vez implica que en los productos

escalares que necesitamos los ángulos  $\phi_k$  nunca aparecen en funciones distintas de  $\sin \phi_k$ ,  $\cos \phi_k$  o  $\mathcal{I}$ .

El hecho anterior trae como consecuencia que al integrar sobre  $\phi_k$  de 0 a  $2\pi$  la integral valdrá cero. Por lo tanto basta trabajar con las componentes de  $[T(\theta_k, \phi_k)]_k^{k+1}$  en donde no aparece  $\phi_k$  y por lo tanto solo necesitamos trabajar con matrices  $[T'(\theta_k)]_k^{k+1}$  definidas como

$$[T'(\theta_k)]_k^{k+1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \cos \theta_k \sin \theta_k \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k \end{pmatrix}$$

Esta expresión nos permite simplificar las ecuaciones 8 y 9.

En efecto, es fácil demostrar que si se tiene un producto de matrices

de la forma  $\begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & z \end{pmatrix}$  se cumple lo siguiente

$$\prod_{k=0}^{s-1} \begin{pmatrix} 0 & 0 & a_{k+1} \\ 0 & 0 & a_{k+2} \\ 0 & 0 & a_{k+3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a_{s+1} \\ 0 & 0 & a_{s+2} \\ 0 & 0 & a_{s+3} \end{pmatrix}$$

Por lo tanto

$$\left( \prod_{k=0}^{s-1} [T'(\theta_k)]_k^{k+1} \right) = \left[ \prod_{k=0}^{s-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \cos \theta_{s-1} \sin \theta_{s-1} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \theta_{s-1} - \cos^2 \theta_{s-1} \end{pmatrix}$$

Esta expresión es válida  $\forall l \geq 1$  y obviamente cuando  $l=1$  el paréntesis cuadrado debe ser igual a 1. Las ecuaciones 8 y 9 se escriben como

$$[\bar{P}_0]^s = a \left[ \prod_{k=0}^{l-2} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \cos \theta_{l-1} \sin \theta_{l-1} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \theta_{l-1} - \cos^2 \theta_{l-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$[\bar{P}_0]^s = a \left[ \prod_{k=0}^{l-2} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} -2 \cos \theta_{l-1} \sin \theta_{l-1} \\ 0 \\ -\sin^2 \theta_{l-1} + \cos^2 \theta_{l-1} \end{pmatrix} \quad (\text{A XIV-10})$$

$$[\bar{u}_0]^s = v_F \left[ \prod_{k=1}^{l-2} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \cos \theta_{l-1} \sin \theta_{l-1} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \theta_{l-1} - \cos^2 \theta_{l-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \theta_0 \\ 0 \\ -\cos \theta_0 \end{pmatrix}$$

$$= v_F \cos \theta_0 \left[ \prod_{k=1}^{l-2} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} 2 \cos \theta_{l-1} \sin \theta_{l-1} \\ 0 \\ \sin^2 \theta_{l-1} - \cos^2 \theta_{l-1} \end{pmatrix} \quad (\text{A XIV-11})$$

Ahora ya podemos calcular los cuatro productos escalares que nos interesan

$$\begin{aligned} \bar{P}_0 \cdot \bar{P}_l &= [\bar{P}_0]^s \cdot [\bar{P}_l]^s = a^2 \left[ \prod_{k=0}^{l-2} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} -2 \cos \theta_{l-1} \sin \theta_{l-1} \\ 0 \\ -\sin^2 \theta_{l-1} + \cos^2 \theta_{l-1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \\ &= a^2 \left[ \prod_{k=0}^{l-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \end{aligned}$$

A XIV

$$\bar{P}_0 \cdot \bar{V}_i = [\bar{P}_0]^t \cdot [\bar{V}_i]^t = a \nu_F \left[ \prod_{k=0}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} -2 \cos \theta_{i-1} \sin \theta_{i-1} \\ 0 \\ -\sin^2 \theta_{i-1} + \cos^2 \theta_{i-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cos \theta_i \end{pmatrix}$$

$$= -2 \nu_F \cos \theta_i \left[ \prod_{k=0}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right]$$

en donde recordamos que si  $i = 1$ , el paréntesis cuadrado vale 1.

$$\bar{V}_0 \cdot \bar{P}_i = [\bar{V}_0]^t \cdot [\bar{P}_i]^t = -\nu_F \cos \theta_0 \left[ \prod_{k=1}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} 2 \cos \theta_{i-1} \sin \theta_{i-1} \\ 0 \\ \sin^2 \theta_{i-1} - \cos^2 \theta_{i-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -2 \end{pmatrix}$$

$$= 2 \nu_F \cos \theta_0 \left[ \prod_{k=1}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right]$$

$$\bar{V}_0 \cdot \bar{V}_i = [\bar{V}_0]^t \cdot [\bar{V}_i]^t = -\nu_F^2 \cos \theta_0 \left[ \prod_{k=1}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \begin{pmatrix} 2 \cos \theta_{i-1} \sin \theta_{i-1} \\ 0 \\ \sin^2 \theta_{i-1} - \cos^2 \theta_{i-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \cos \theta_i \end{pmatrix}$$

$$= -\nu_F^2 \cos \theta_0 \cos \theta_i \left[ \prod_{k=1}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right]$$

sustituyendo en (A XIV-6)

$$T_i = \sum_{k=1}^i \cos(\omega_i + \bar{\epsilon}) \left( \prod_{k=1}^i \frac{\cos \theta_k + D}{\pi} \right) \left[ \prod_{k=0}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \frac{2}{3} \bar{\epsilon} \cos \theta_i$$

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -2 \end{pmatrix} \left( \dots - 2 \nu_F \left[ \prod_{k=0}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \bar{\epsilon}^2 \cos^2 \theta_i \left( \frac{g}{2} \right) \right)$$



$$\begin{aligned}
 T_1 &= \sum_{\lambda=1}^{\infty} \cos \omega_{\lambda} x \int \frac{\cos \theta_{\lambda}}{\pi} d\Omega_{\lambda} \left( \prod_{k=1}^{\lambda-1} \frac{\cos \theta_k}{\pi} d\Omega_k \right) \left[ \frac{12}{6} \frac{\theta^3}{V_F} \cos \theta_{\lambda} (\sin^2 \theta_{\lambda} - \cos^2 \theta_{\lambda}) \right] \\
 &\quad \prod_{k=1}^{\lambda-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) - \\
 &\quad - 2 \frac{\theta^3}{V_F} \cos^3 \theta_{\lambda} (\sin^2 \theta_{\lambda} - \cos^2 \theta_{\lambda}) \prod_{k=1}^{\lambda-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \\
 &= 2 \frac{\theta^3}{V_F} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \cos \omega_{\lambda} x \int \frac{\cos \theta_{\lambda}}{\pi} d\Omega_{\lambda} \left( \prod_{k=1}^{\lambda-1} \frac{\cos \theta_k}{\pi} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right) \left[ \right. \\
 &\quad \left. \cos \theta_{\lambda} (\sin^2 \theta_{\lambda} - \cos^2 \theta_{\lambda}) - \cos^3 \theta_{\lambda} (\sin^2 \theta_{\lambda} - \cos^2 \theta_{\lambda}) \right] \\
 &= 2 \frac{\theta^3}{V_F} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \cos \omega_{\lambda} x \int \frac{\cos \theta_{\lambda}}{\pi} d\Omega_{\lambda} \left( \cos \theta_{\lambda} (\sin^2 \theta_{\lambda} - \cos^2 \theta_{\lambda}) - \cos^3 \theta_{\lambda} (\sin^2 \theta_{\lambda} - \cos^2 \theta_{\lambda}) \right) \\
 &\quad \int \left[ \prod_{k=1}^{\lambda-1} \frac{\cos \theta_k (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k)}{\pi} \right] d\Omega_k \}
 \end{aligned}$$

Y recordamos que el valor del paréntesis cuadrado cuando  $\lambda=1$  debe ser igual a 1

$$T_1 = 4 \frac{\theta^3}{V_F} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \cos \omega_{\lambda} x \left( \frac{\sin^2 \theta_{\lambda} - \cos^2 \theta_{\lambda}}{3} - \frac{\sin^2 \theta_{\lambda} - \cos^2 \theta_{\lambda}}{5} \right) \prod_{k=1}^{\lambda-1} \left( \frac{\cos \theta_k (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k)}{\pi} \right)$$

$$T_1 = \frac{B}{15} \frac{\partial^3}{\partial F^3} \sum_{i=1}^n \cos \omega_{12} i \bar{t} \left( \frac{\sin^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_0}{15} \right) \left[ \int \frac{\cos \theta (1 - 2 \cos^2 \theta) d\theta}{\pi} \right]^{i-1}$$

$$= \frac{B}{15} \frac{\partial^3}{\partial F^3} \sum_{i=1}^n \cos \omega_{12} i \bar{t} (\sin^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_0) [1-1]^{i-1}$$

nuevamente recordamos que el paréntesis cuadrado vale 1 cuando  $i=1$   
y por lo tanto

$$T_1 = \frac{B}{15} \frac{\partial^3}{\partial F^3} (\sin^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_0) \sum_{i=1}^n \cos \omega_{12} i \bar{t} \delta_{i1}$$

$$= \frac{B}{15} \frac{\partial^3}{\partial F^3} (\sin^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_0) \cos \omega_{12} \bar{t}$$

pero como  $\omega_{12} \ll \frac{v_F}{a}$  entonces  $\cos \omega_{12} \bar{t} \approx 1$  y

$$T_1 = \frac{B}{15} \frac{\partial^3}{\partial F^3} (\sin^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_0)$$

(A XIV-12)

Sustituyendo ahora los productos escalares en (A XIV-7)

tenemos

$$T_2 = \sum_{i=1}^{15} \cos \omega_{12} i \bar{t} \left( \prod_{k=1}^i \frac{\cos \theta_k d \Omega_k}{\pi} \right) \left[ \frac{3}{5} \bar{t} \cos \theta_i \partial v_F \cos \theta_0 \left[ \prod_{k=1}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right] \right]$$

$$- \frac{9}{8} \bar{t}^2 \cos^3 \theta_i v_F^2 \cos \theta_0 \left[ \prod_{k=1}^{i-1} (\sin^2 \theta_k - \cos^2 \theta_k) \right]$$

$$T_2 = \sum_{i=1}^n \cos \omega_i \cdot i \bar{t} \int \frac{\cos \theta_i}{\pi} d\Omega_i \left[ \prod_{j=1}^{i-1} \frac{\cos \theta_j}{\pi} (\sin^2 \theta_j - \cos^2 \theta_j) d\Omega_j \right] \left[ 2a^2 \cos \theta_i \cos \theta_0 - 2a^2 \cos^3 \theta_i \cos \theta_0 \right]$$

$$= \sum_{i=1}^n \cos \omega_i \cdot i \bar{t} (4a^2) \left( \frac{\cos \theta_0}{2} - \frac{\cos \theta_0}{2} \right) \left[ \prod_{j=1}^{i-1} \frac{\cos \theta_j}{\pi} (\sin^2 \theta_j - \cos^2 \theta_j) d\Omega_j \right]$$

$$= \frac{8}{15} a^2 \cos \theta_0 \sum_{i=1}^n \cos \omega_i \cdot i \bar{t} \left( \int \frac{\cos \theta}{\pi} (\sin^2 \theta - \cos^2 \theta) d\Omega \right)^{i-1}$$

$$= \frac{8}{15} a^2 \cos \theta_0 \sum_{i=1}^n \cos \omega_i \cdot i \bar{t} (1-1)^{i-1}$$

$$= \frac{8}{15} a^2 \cos \theta_0 \cos \omega_1 \bar{t}$$

pero  $\omega_1 \ll \frac{\pi}{2} \approx \frac{1}{2}$  y por lo tanto

$$T_2 = \frac{8}{15} a^2 \cos \theta_0$$

(A XIV-13)

sustituyendo estos valores de  $T_1$  y  $T_2$  en la ecuación (A XIV-5), tenemos:

$$\begin{aligned}
 (\overline{R}_{12}, \overline{V}_{21})_0 &= \frac{U_0}{4\pi \nu R V} \int ds \int \frac{\cos \theta_0}{r} d\Omega_0 \left\{ \frac{\beta \partial^3}{\nu r} \cos \theta_0 - \frac{3}{2} \frac{\beta^2}{\nu r} \cos^2 \theta_0 + \right. \\
 &\quad \left. \frac{\beta}{15} \frac{\partial^2}{\nu r} (\cos^2 \theta_0 - \cos^2 \alpha) \right\} f_0 + (\partial^2 - 2\partial^2 \cos^2 \theta_0 + 3\partial^2 \cos^2 \theta_0 + \frac{\beta}{15} \partial^2 \cos^2 \theta_0) f_1 \\
 &\quad + \left\{ 3\partial^2 \nu r \cos \theta_0 f_2 - \frac{U_0^2}{2} f_3 \right\} \\
 &= \frac{3}{2} \frac{U_0 \partial^2}{\nu R V} \int \cos \theta_0 \sin \theta_0 d\theta_0 \left\{ \frac{3\beta^2}{\nu r} (\cos \theta_0 - \cos^2 \theta_0 + \frac{4}{15} - \frac{\beta}{15} \cos^2 \theta_0) f_0 \right. \\
 &\quad \left. - \partial^2 (\frac{\beta}{15} \cos \theta_0 - 1) f_1 + 3\partial^2 \nu r \cos \theta_0 f_2 - \frac{U_0^2}{2} f_3 \right\}
 \end{aligned}$$

(A XIV-14)

incidentalmente notamos que si  $\overline{R} = \overline{V}$  o sea cuando  $f(x) = 1$

entonces

$$f_0 = \int_0^{t_1} dt = \frac{3\beta}{\nu r} \cos \theta_0$$

$$f_1 = \int_0^{t_1} t dt = \frac{3\beta^2}{\nu r^2} \cos^2 \theta_0$$

$$f_2 = \int_0^{t_1} t^2 dt = \frac{4}{3} \frac{\beta^3 \cos^3 \theta_0}{\nu r^3}$$

$$f_3 = \int_0^{t_1} t^3 dt = 4 \frac{\beta^4}{\nu r^4} \cos^4 \theta_0$$

y al sustituir en la ecuación de arriba y evaluarla se obtiene el resultado de Gor'kov y Éliashberg  $\left( \frac{139}{150} \frac{\beta^2}{2\pi \nu R V r} \right)$

Con el objeto de simplificar aún más la ecuación (A XIV-14) definamos unas nuevas funciones  $F_n$  en la siguiente forma.

Tenamos que

$$f_n = \int_0^{t_1} f(|\vec{p}_0 + \vec{v}_0 t|) dt t^n$$

$$\begin{aligned} \text{pero } |\vec{p}_0 + \vec{v}_0 t| &= \sqrt{p_0^2 + 2\vec{p}_0 \cdot \vec{v}_0 t + v_0^2 t^2} \\ &= \sqrt{a^2 - 2av_r \cos \theta_0 t + v_0^2 t^2} \end{aligned}$$



Por lo tanto

$$f_n = \int_0^{t_1} t^n f(\sqrt{a^2 - 2av_r \cos \theta_0 t + v_0^2 t^2}) dt$$

sea  $T = t/t_1$

$$f_n = \int_0^1 T^n t_1^n f(\sqrt{a^2 - 2av_r \cos \theta_0 t_1 T + v_0^2 T^2 t_1^2}) t_1 dT$$

pero  $t_1 = \frac{2}{v_r} \frac{a}{\cos \theta_0} = \frac{2a}{v_r \cos \theta_0}$

$$\begin{aligned} f_n &= 2^{n+1} \left(\frac{a}{v_r}\right)^{n+1} (\cos \theta_0)^{n+1} \int_0^1 T^n f(\sqrt{a^2 - 4a^2 \cos \theta_0 T + 4v_0^2 T^2}) dT \\ &= \left(2 \frac{a}{v_r} \cos \theta_0\right)^{n+1} \int_0^1 T^n f(2\sqrt{1 - 4 \cos \theta_0 T + 4T^2 \cos^2 \theta_0}) dT \\ &= \left(2 \frac{a}{v_r} \cos \theta_0\right)^{n+1} F_n(\cos \theta_0) = \left(2 \frac{a}{v_r} \cos \theta_0\right)^{n+1} F_n \end{aligned}$$

donde

$$F_n = F_n(\cos \theta_0) = \int_0^1 T^n f(2\sqrt{1 - 4 \cos \theta_0 T + 4T^2 \cos^2 \theta_0}) dT$$

notamos que ahora ni  $F_n$  ni  $T$  tienen unidades.

Sustituyendo en (A XIV-14) y haciendo  $y = \cos \theta_0$

$$\begin{aligned} (\vec{R}_{1,2} \cdot \vec{r}_{1,2})_0 &= \frac{2v_r a^2}{\sqrt{hV}} \int_0^1 y dy \left\{ \frac{2a^2}{v_r^2} (y^2 - y^4 + \frac{2}{3}y^6 - \frac{1}{5}y^8) F_0 \right. \\ &\quad \left. + \frac{4a^4}{v_r^2} y^2 \left(\frac{1}{18}y - 1\right) F_1 + 12 \frac{a^4}{v_r^2} y^4 F_2 - 8 \frac{a^4}{v_r^2} y^4 F_3 \right\} \end{aligned}$$

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{r}_{21})_0 = \frac{B a^6}{k \nu \nu_F} \int_0^1 dy \left[ y^2 (4-y^2) - \frac{B}{15} y^2 + \frac{4}{15} \right] F_0 + \left[ \frac{B}{15} y - 1 \right] y^3 F_1 + 3 y^5 F_2 - 3 y^2 F_3$$

$$\text{sea } \beta = \frac{B a^6}{12 k \nu \nu_F} = \frac{1}{2n \nu n} a^2 \frac{B}{\nu_F}$$

reemplazando las expresiones para los  $F_n$ 's

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{r}_{21})_0 = 12 \beta \int_0^1 \int_0^1 dT dy f(2\sqrt{1-4y^2 T + 4y^2 T^2}) \left\{ \frac{4}{15} y^2 + y^3 - \frac{B}{15} y^4 - y^5 - (y^3 - \frac{B}{15}) T + 3y^5 T^2 - 3y^5 T^3 \right\}$$

$$= \frac{4}{3} \beta \int_0^1 \int_0^1 dT dy \left[ 4y^2 + (5y^3 - 8y^4)(1-T) + \right.$$

$$\left. - (15(3T^2 - 3T^3 - 1) y^5) \right] f(2\sqrt{1-4y^2 T + 4y^2 T^2})$$

sustituyendo la expresión (A XIII-3) para  $f$  del apéndice IX, tenemos finalmente

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{v}_{11})_0 = \frac{12}{5} \beta \frac{\sqrt{3r}}{\sinh \sqrt{3r}} \int_0^1 \int_0^1 dT dy [4y^2 + (15y^2 - 8y^4)(1-T) + 15(3T^2 - 3T^3 - 1)y^2] \left[ \frac{\cosh \sqrt{3r(1-4y^2+4y^2T)}}{3r(1-4y^2T+4y^2T^2)} - \frac{\sinh \sqrt{3r(1-4y^2T+4y^2T^2)}}{[3r(1-4y^2T+4y^2T^2)]^{3/2}} \right]$$

donde

$$\gamma = \frac{4}{3} \frac{e^2 m P r a^2}{h^2 \pi} = \frac{4}{3} \frac{e^2 m K e a^2}{h^2 \pi}$$

la evaluación de la integral doble debe hacerse numéricamente, para lo cual es necesario dar valores particulares a  $\gamma$ . Sin embargo hay que notar que el denominador se anula en el punto  $y = 1$ ,  $T = -5$  y es necesario ver si el integrando tiene algún límite en ese punto.

Reescribiendo en otra forma la ecuación anterior tenemos

que

$$(\bar{R}_{12} \cdot \bar{v}_{11})_0 = \beta I(\gamma)$$

donde

$$\beta = \frac{1}{2\pi r v h} a^2 \frac{\partial f}{\partial r}$$

y

$$I(\gamma) = \frac{12}{5} \frac{\sqrt{3r}}{\sinh \sqrt{3r}} \int_0^1 \int_0^1 dT dy [4y^2 + (15y^2 - 8y^4)(1-T) + 15(3T^2 - 3T^3 - 1)y^2] \left[ \frac{\cosh \sqrt{3r(1-4y^2+4y^2T)}}{3r(1-4y^2T+4y^2T^2)} - \frac{\sinh \sqrt{3r(1-4y^2T+4y^2T^2)}}{[3r(1-4y^2T+4y^2T^2)]^{3/2}} \right]$$

sean

$$N = N(y, T) = 4y^4 + (15y^3 - 6y^4)(1-T) + 15(3T^2 - 5T^3 - 1)y^5$$

$$D = D(y, T) = 1 - 4y^2T + 4y^2T^2$$

$$K = \frac{12}{5} \sqrt{3} r$$

entonces

$$I(r) = K \int_0^1 \int_0^1 dT dy N \left( \frac{\cosh(\sqrt{3}rD)}{3rD \sinh(\sqrt{3}r)} - \frac{\sinh(\sqrt{3}rD)}{(3rD)^2 \cosh(\sqrt{3}r)} \right)$$

se puede comprobar que en el punto  $(y, T) = (1, .5)$  se anulan  $N$  y  $D$  pero la trayectoria sobre la que se anulan no es la misma y por lo tanto no existe el límite. Sin embargo el factor dentro del parentesis solo depende de  $D$  y si se puede calcular su límite cuando  $D \rightarrow 0$ . Para lo cual conviene escribirlo en otra forma

$$I(r) = K \int_0^1 \int_0^1 dT dy N \left[ \frac{1}{(3rD)^2} \left( \frac{\sqrt{3}rD - 1}{e^{\sqrt{3}rD} - e^{-\sqrt{3}rD}} + \frac{\sqrt{3}rD + 1}{e^{\sqrt{3}rD} - e^{-\sqrt{3}rD}} \right) \right]$$

aplicando L'Hospital dos veces se encuentra que el límite del parentesis cuando  $D \rightarrow 0$  es finito e igual a

$$\frac{3}{e^{\sqrt{3}r} - e^{-\sqrt{3}r}}$$

entonces al multiplicar por  $N$ , que vale cero cuando  $D$  vale cero.

(dentro del intervalo de integración), se tiene que el integrando en  $(y, T) = (1, .5)$  vale cero. En efecto, mas formalmente lo que tenemos es  $\frac{N(y, T) G(D)}{H(D)}$  donde  $G(D)$ ,  $H(D)$ ,  $G'(D)$  y  $H'(D)$  valuadas en  $D = 0$  son iguales a cero. Definamos  $M(D, T) = N(y, T)$

entonces





$$\frac{f(y, T)}{f(y, T_0)} = \frac{I(y, T)}{I(y, T_0)}$$

En las siguientes hojas se muestran varias gráficas de la función  $f(y, T)$ , correspondientes todas ellas al valor  $\gamma = 8.0843 \times 10^2$  que es el valor asociado a un grano de aluminio con  $a = \lambda/2 = 2.4$  nm. También se muestran tres pequeñas tablas de valores de  $I(\gamma)$  para distintos valores de  $\gamma$ .

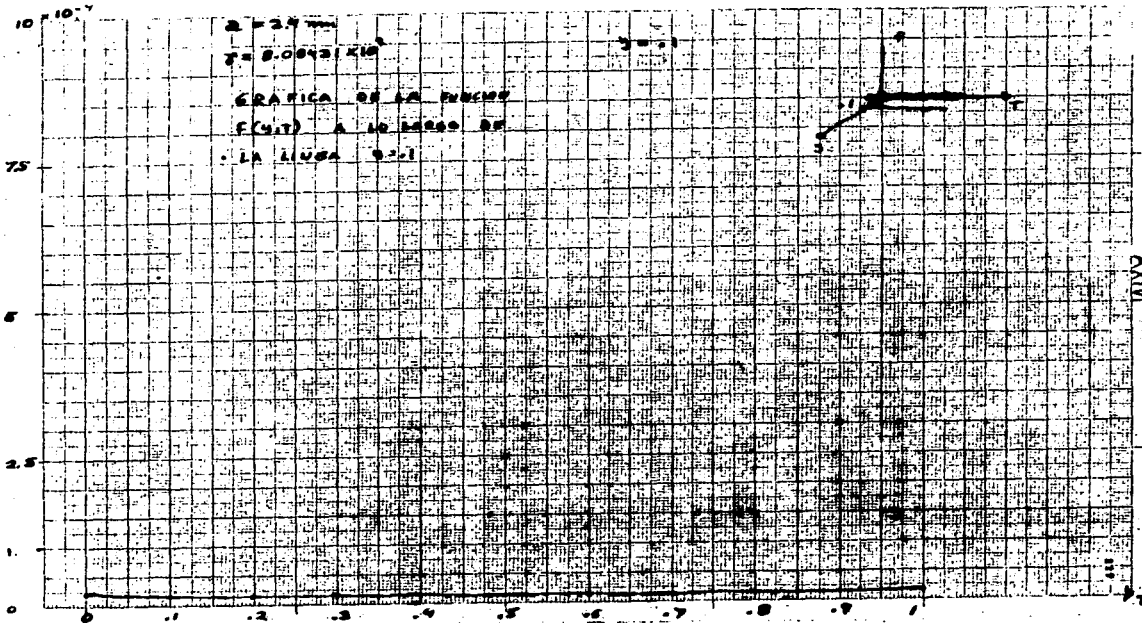
Los observados se han obtenido por interpolación de los gráficos correspondientes a los valores enteros de  $\gamma$  y a sabiendo que por los

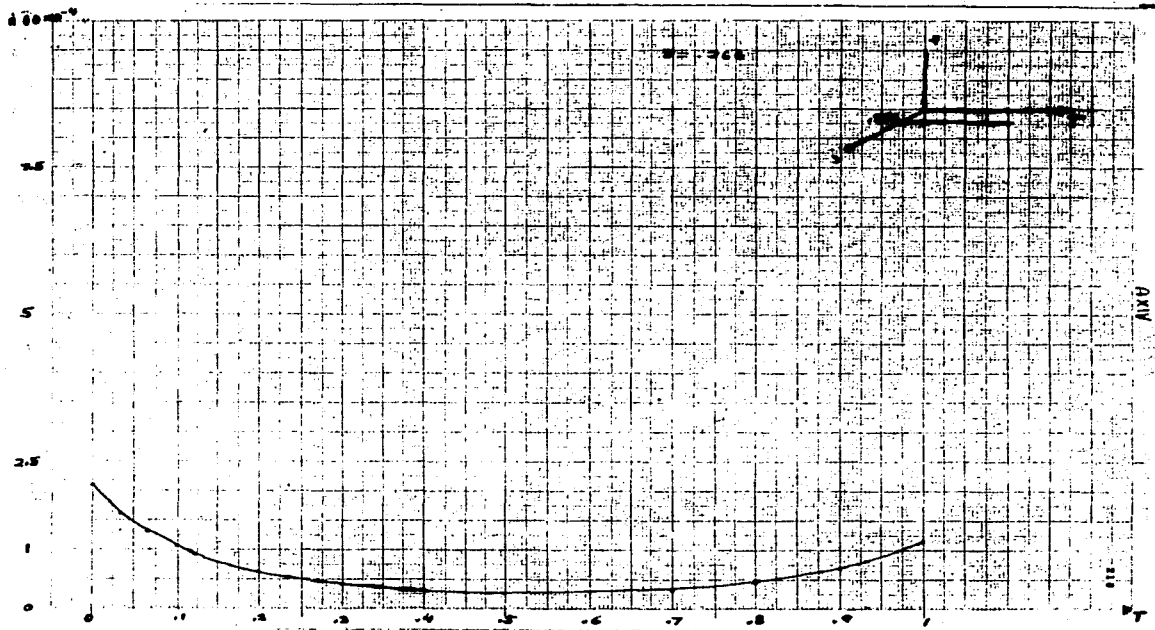
$$I(\gamma) = \frac{1}{\gamma} \int_0^{\gamma} f(y, T) dy$$

$$\left. \begin{aligned} & \frac{f(y, T)}{f(y, T_0)} = \frac{I(y, T)}{I(y, T_0)} \\ & \frac{f(y, T)}{f(y, T_0)} = \frac{I(y, T)}{I(y, T_0)} \\ & \frac{f(y, T)}{f(y, T_0)} = \frac{I(y, T)}{I(y, T_0)} \end{aligned} \right\} = \frac{I(y, T)}{I(y, T_0)}$$

Los observados se han obtenido por interpolación de los gráficos correspondientes a los valores enteros de  $\gamma$  y a sabiendo que por los

$$I(\gamma) = \frac{1}{\gamma} \int_0^{\gamma} f(y, T) dy$$

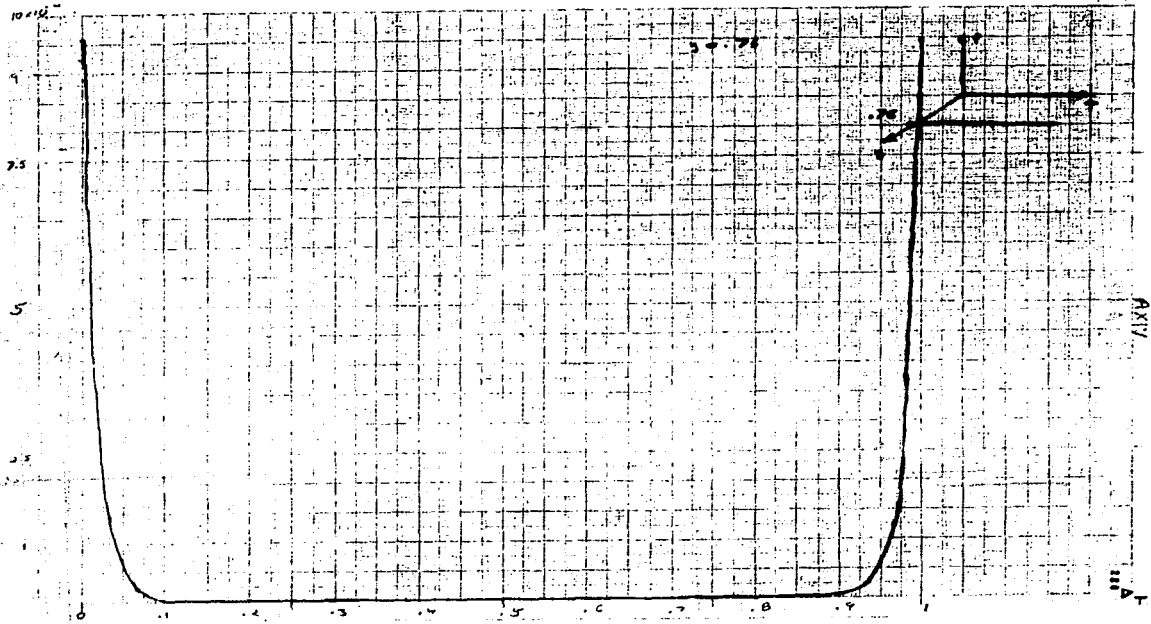




AXIV

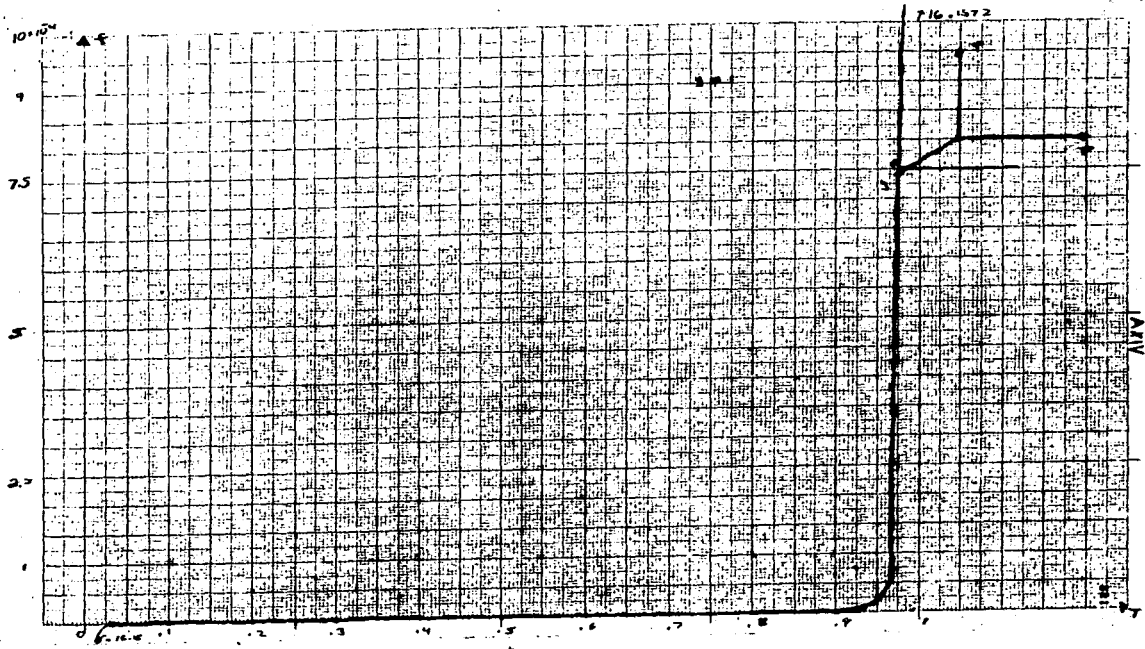
111

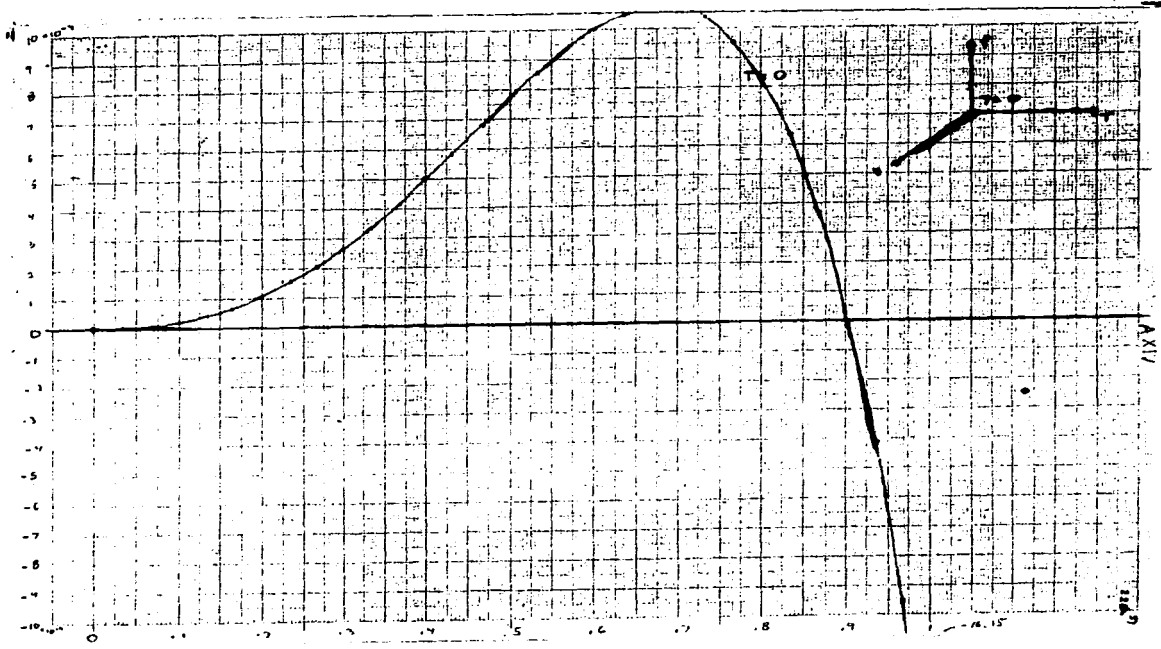




AXIV

A

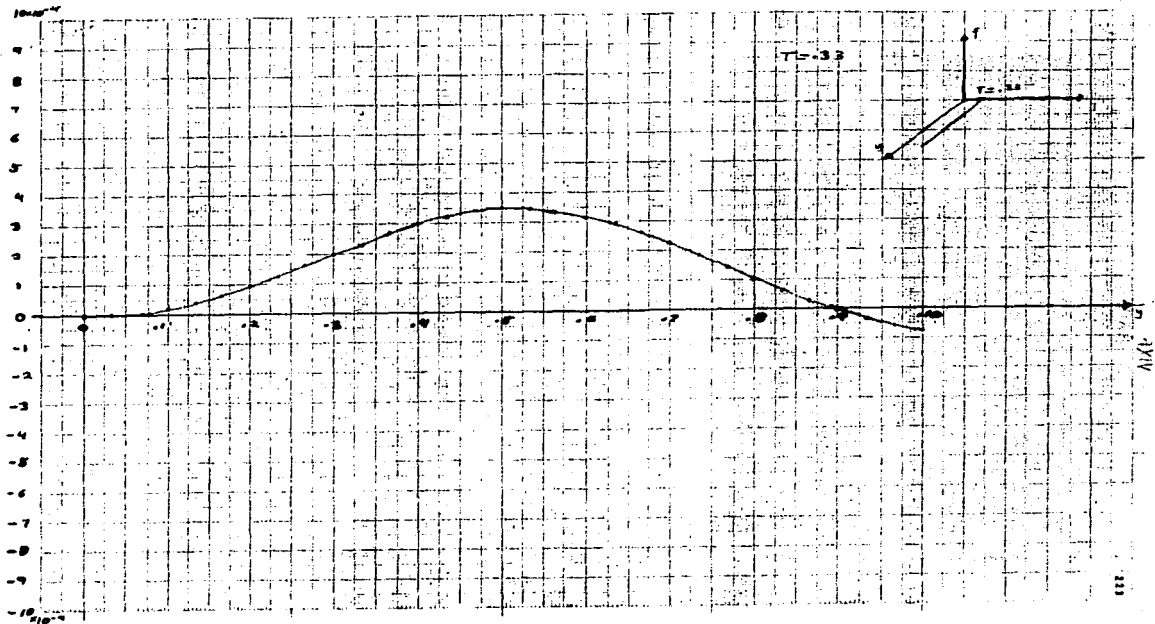




AXIV

114.9





111

111











APENDICE XV

DETERMINACION DE LA FUNCION  $\mathcal{G}(x)$  DEFINIDA EN LA ECUACION 1-1.

De acuerdo con los autores de las referencias 13, 31, 63 y 64 el número  $dn(x)$  de partículas con diámetros entre  $x$  y  $x+dx$  en cualquiera de sus muestras es proporcional a

$$dn(x) \propto f_{LN}(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln V} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln x - \ln \bar{x}}{\ln V} \right)^2} dx$$

donde

$x$  es el diámetro medido en nm

$\bar{x}$  es el diámetro promedio en nm

y  $V$  es la desviación estándar

Como la integral de la expresión anterior es igual a 1, para obtener  $dn(x)$  necesitamos multiplicar por el número total de partículas de la muestra, el cual denotaremos por  $N$ . Además de acuerdo con la definición de  $\mathcal{G}$  tenemos que

$$\mathcal{G}(x) dx = \frac{dn(x)}{V} = \frac{N f_{LN}(x)}{x V} dx$$

donde  $V$  es el volumen total de todo el sistema. Entonces:

$$\mathcal{G}(x) dx = \frac{N}{V} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln V} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{\ln x - \ln \bar{x}}{\ln V} \right)^2} \frac{dx}{x} \quad (\text{AXV-1})$$

## A XV

Conviene hacer notar que si todas las partículas fueran del mismo tamaño se tendría

$$g(x) dx = \frac{N}{V} \delta(x - \bar{x}) dx \quad (\text{A XV-1})$$

El valor de la constante  $\frac{N}{V}$  que aparece en estas dos ecuaciones se puede poner en términos del factor de llenamiento  $f$  definido como

$$f = \frac{V_p}{V}$$

donde  $V_p$  es la suma de todos los volúmenes de los granos de polvo que hay en la muestra. Por lo tanto

$$\frac{N}{V} = \frac{N f}{V_p} \quad (\text{A XV-2})$$

pero

$$V_p = N \bar{v} \quad (\text{A XV-3})$$

donde  $\bar{v}$  es el volumen promedio de las partículas definido como

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{\int_0^{\infty} V g(x) v(x) dx}{\int_0^{\infty} V g(x) dx} = \int_0^{\infty} f_{LN}(x) v(x) \frac{dx}{x} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\infty} f_{LN}(x) x^2 dx \end{aligned} \quad (\text{A XV-4})$$



siendo  $V(x)$  el volumen de una partícula con diámetro  $x$ .  
 Por lo tanto de las ecuaciones A XV-2 y A XV-3 tenemos

$$\frac{N}{V} = \frac{f}{\bar{V}}$$

y sustituyendo este resultado en las ecuaciones A XV-1 y A XV-1' se tiene

$$g(x) dx = \frac{f}{\bar{V}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Delta x} \exp\left(-\frac{(\ln x - \ln \bar{x})^2}{\Delta x^2}\right) \frac{dx}{x} \quad (\text{A XV-5})$$

Si todas las partículas fueran del mismo tamaño se tendría

$$\bar{V} = \frac{f}{g} \bar{x}^3 \quad (\text{A XV-4'})$$

y entonces

$$g(x) dx = \frac{f}{\bar{V}} \delta(x - \bar{x}) dx = \frac{gf}{\pi \bar{x}^3} \delta(x - \bar{x}) dx \quad (\text{A XV-5'})$$

La ecuación A XV-4' se podría tomar como una estimación del valor de  $\bar{V}$  para el caso en que el sistema contiene partículas de distintos tamaños, pero los valores calculados con A XV-4 y A XV-4' difieren por un factor del orden de 3 en general.

En este punto es muy importante hacer notar que la definición de  $\bar{x}$  debe hacerse con toda precisión, pues si  $\bar{x}$  se define a través de

$$\bar{x} \equiv \int_0^{\infty} x f_{LN}(x) d \ln x \quad (\text{A XV-6})$$

se obtienen resultados distintos a cuando se define  $\bar{x}$  como

$$\ln \bar{x} = \ln x = \int_0^{\infty} \ln x f_{LN}(x) dx \quad (\text{AXV-7})$$

También en ocasiones se ha definido  $\bar{x}$  a través de AXV-4' (ver referencia 63) y nuevamente los resultados son diferentes. La relación entre las  $\bar{x}$ 's de las ecuaciones 4', 6 y 7 es

$$\bar{x}_4 = \bar{x}_6 \sqrt{4\pi} = \bar{x}_7 (\sqrt{4\pi})^{\frac{1}{2}}$$

(AXV-8)

(AXV-9)

si se define  $\bar{x}$  como  $\bar{x} = \int_0^{\infty} x f_{LN}(x) dx$  se obtiene

$$\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{\infty} x f_{LN}(x) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{\infty} x f_{LN}(x) dx$$

(AXV-10)

$$\bar{x} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^{\infty} x f_{LN}(x) dx$$

## REFERENCIAS

1. G.D. Stein,  
Atoms and Molecules in Small Aggregates.  
The Physics Teacher, pp. 503-512 (nov. 1979).
2. J. Friedel,  
Introduction to the International meeting on the  
Small Particles and Inorganic Clustes.  
Journal de Physique, 38, C 2-1 (1977).
3. R. Kubo,  
Electronic Properties of Metallic Fine Particles I.  
J. Phys. Soc. Japan 17, 975 (1962).
4. H. Fröhlich,  
Physica 4, 406 (1937).
5. J. M. Dickey and A. Paskin,  
Size and Surface Effects on the Phonon Properties of  
Small Particles.  
Physical Review B 1, 851 (1970).
6. M.J. Yacamán, M.J. Heinemann, C.Y. Yane and H. Poppa,  
The Structure of Shall Vapor-Deposited Particles.  
J. Crystal Growth 47, 187 (1979).
7. M. J. Yacamán, K. Heinemann and H. Poppa,  
The Determination of the Habit Planes of Manometer-Size  
Single Crystal Gold Particles.  
Physics and Chemistry of Solid Surfaces III  
Edited by R. Vanselow CRC. Press 1979
8. L. P. Gor'Kov and G. M. Éliashberg,  
Minute Metallic Particles in an Electromagnetic Field  
Sov. Phys. JETP 21, 940 (1965).
9. R. Dupree and M.A. Smithard,  
The Electronic Properties of Small Metal Particles:  
The Electric Polarizability  
J. Phys. C: Solid State Phys. 5, 408 (1972).

10. F. Meier and P. Wyder,  
Polarizability of Small Metallic Particles in a  
Quasistatic Electric Field.  
Phys. Lett. 39A, 51 (1972).
11. S. Strässler, M. J. Rice and P. Wyder,  
Comment on Gor'kov and Eliashberg's Result for the  
Polarizability of a Minute Metallic Particle,  
Phys. Review B 6, 2575 (1972).
12. D. B. Tanner, A. J. Sievers and R. A. Buhrman,  
Far-Infrared Absorption in Small Metallic Particles.  
Phys. Review B 11, 1330 (1975).
13. C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, J. Wynn and A. J. Sievers,  
Far-Infrared Absorption in Ultrafine Al Particles.  
Physical Review Letters 37, 625 (1976).
14. A. J. Glick and E. D. Yorke,  
Theory of Far Infrared Absorption by Small Metallic  
Particles,  
Physical Review B 18, 2490 (1978).
15. E. Šimánek,  
Far-Infrared Absorption in Ultrafine Al Particles.  
Phys. Rev. Lett. 38, 1161 (1977).
16. W. D. Knight,  
Nuclear Magnetic Resonance Shift in Metals.  
Phys. Rev. 76, 1259 (1949).
17. C. Taupin,  
Résonances Magnétiques de Petites Particules de  
Lithium.  
J. Phys. Chem. Solids 28, 41 (1967).
18. S. Kobayashi, T. Takahashi and W. Sasaki,  
Size Effect of Metallic Fine Particle of Cu.  
J. Phys. Soc. Japan 32, 1234 (1972).
19. F. Meier and P. Wyder,  
Magnetic Moment of Small Indium Particles in the Quantum  
Size-Effect Regime,  
Phys. Rev. Lett. 30, 181 (1973).

20. S. Kobayashi, T. Takahashi and W. Sasaki,  
NMR Properties of Superconducting Fine Particles:  
Al And Sn.  
J. Phys. Soc. Japan 36, 714 (1974).
21. T. Takahashi, S. Kobayashi and W. Sasaki,  
Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Small Superconductors  
in Magnetic Field.  
Solid State Communications 17, 681 (1975).
22. P. Yee and W. D. Knight,  
Quantum Size Effect in Copper: NMR in Small Particles,  
Phys. Rev. B. 11, 3261 (1975).
23. R. Monot and J. L. Millet,  
Electronic Susceptibility of Small Particles of Silver.  
Journal de Physique-Letters 37, L45 (1976).
24. R. F. Marske and W. S. Glaunsinger, M. Bayard,  
Magnetic Susceptibility of Uniform Microcrystals of  
Platinum.  
Solid State Communications 18, 1025 (1976).
25. A. P. Van Gelder,  
Model for the Magnetism of Nearly Spherical Metallic  
Particles.  
Physical Review B, 10, 2144 (1974).
26. R. Denton, B. Mühlischlegel and D. J. Scalapino,  
Thermodynamic Properties of Electrons in Small  
Metal Particles,  
Phys. Rev. B. 7, 3589 (1973).
27. C. G. Granqvist and O. Hunderi,  
Optical Properties of Ultrafine Gold Particles,  
Phys. Rev. B. 16, 3513 (1977).
28. C. G. Granqvist, N. Calander and O. Hunderi,  
Optical Properties of Ultrafine Silver Particles.  
Solid State Communications 37, 249 (1979).

29. L. Genzel and T. P. Martin  
Dielectric Function and Plasma Resonances of Small  
Metal Particles.  
Z. Physik B. 21, 339 (1975).
30. M. J. Rice, W. R. Schneider and S. Strässler,  
Electronic Polarizabilities of Very Small Metallic  
Particles and Thin Films.  
Phys. Rev. B. 8, 474 (1973).
31. C. G. Granqvist and R. A. Buhrman,  
Ultrafine Metal Particles  
Journal of Applied Physics 47, 2200 (1976).
32. G. Gilat and R. M. Nicklow,  
Normal Vibrations in Aluminum and Derived Thermodynamic  
Properties.  
Phys. Rev. 143, 487 (1966).
33. J. M. Dickey and Arthur Paskin,  
Phonon Spectrum Changes in Small Particles  
and Their Implications for Superconductivity.  
Phys. Rev. Lett. 21, 1441 (1968).
34. W. K. H. Panofski, and M. Phillips,  
Classical Electricity and Magnetism.  
2<sup>nd</sup> Edition Addison - Wesley, Readings, Mass, (1962).
35. D. A. McQuarrie,  
Statistical Mechanics.  
Happer and Row, (1976) p.472
36. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird,  
Molecular Theory of Gases and Liquids,  
John Wiley and Sons, Inc. (1964), p. 889.
37. J. D. Jackson,  
Classical Electrodynamics.  
John Wiley & Sons, Inc. (1962), p. 205.
38. M. Alonso y E. J. Finn,  
Fundamentos Cuánticos y Estadísticos.  
Física Vol. III  
Fondo Educativo Interamericano, S.A., (1971), p. 73.

39. A. de Shalit and H. Feshbach,  
Theoretical Nuclear Physics  
Vol. I : Nuclear Structure,  
John Wiley & Sons, Inc. p. 131 (1974)
40. C. Kittel,  
Introduction to Solid State Physics,  
Fifth Edition, John Wiley & Sons. Inc. (1976).
41. V. E. Kenner and R. E. Allen,  
Surface contribution to electronic density of states,  
heat capacity, and spin susceptibility.  
Phys. Rev. B. 11, 2858 (1975).
42. D. Pines,  
Elementary Excitations in Solids,  
Lectures on Phonons, Electrons and Plasmons.  
W. A. Benjamin, Inc, (1963).
43. J. Hubbard,  
On the Interaction of Electrons in Metals.  
Proc. Phys. Soc. LXVIII 5-A, 441 (1955).
44. A. de-Shalit and I. Talmi,  
Nuclear Shell Theory.  
Academic Press, New York and London(1963).
45. M. Parker Givens,  
Optical Properties of Metals.  
Solid State Physics Vol. 6  
Advances in Research and Applications.  
Academic Press Inc Publishers.  
New York and London, (1958).
46. J. D. Jackson  
Classical Electrodynamics.  
Second Edition, John Wiley & Sons. Inc, (1975).
47. K. B. Wolf,  
Integral Transforms in Science and Engineering.  
Plenum Press. New York and London (1979)  
pp 85-88

48. J. R. Reitz y F. J. Milford,  
Fundamentos de la Teoría Electromagnética  
Unión Tipográfica, Editorial Hispano-Americana (1969)  
pp. 128-129.
49. R. P. Feynman,  
Física vol. II  
Fondo Educativo Interamericano, S.A. (1971)  
pp. 11.6.
50. L. D. Landau and E. M. Lifshitz,  
Electrodynamics of Continuous Media  
Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1960)  
p. 7.
51. A. A. Lushnikov and A. J. Simonov,  
The Electric Polarizability of Small Metal Particles  
Phys. Lett. 44 A, 45 (1973).
52. A. A. Lushnikov, V. V. Maksimenko and A. J. Simonov,  
Surface Plasmons in Small Layer Metal Particles  
Solid State Communications 20, 545 (1976).
53. A. A. Lushnikov and A. J. Simonov  
Surface Plasmons in Small Metal Particles,  
Z. Physik 270, 17 (1974).
54. A. B. Migdal, A. A. Lushnikov and D. F. Zaretsky,  
Theory of Dipole Photoabsorption of Nuclei  
Nuclear Physics 66, 193 (1965).
55. A. B. Migdal and A. I. Larkin  
A Phenomenological Approach to the Theory of the Nucleus  
Soviet Physics JETP 18, 717 (1964).
56. A. B. Migdal and A. I. Larkin  
Phenomenological Approach to the Theory of the Nucleus  
Nuclear Physics 51, 561 (1964).
57. A. B. Migdal  
A New Approach to the Theory of Nuclear Structure  
Nuclear Physics 57, 29 (1964).



58. A. B. Migdal  
The Theory of a Fermi Liquid Consisting of Two Kinds of Particles. Application to the Nucleus  
Soviet Physics JETP 16, 1366 (1963).
59. A. B. Migdal  
Theory of Finite Fermi Systems and Applications to Atomic Nuclei Interscience Publishers, A division of John Wiley & Sons, (1967).
60. A. B. Migdal  
Qualitative Methods in Quantum Theory  
W. A. Benjamin, Inc, (1977).
61. E. A. Shapoval  
Electrodynamics of Superconductors Diffusely Reflecting Electrons From Their Surface.  
Soviet Physics JETP 20, 675 (1965).
62. A. I. Rusinov and E. A. Shapoval  
Nonlinear Effects in the Electrodynamics of Superconductors  
Soviet Physics JETP 19, 1504 (1964)
63. C. G. Granqvist  
Size Distributions for Ultraclean Metal Particles  
Journal de Physique 38, c2-147 (1977).
64. C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, J. Wijn, and A. J. Sievers  
Far Infrared Absorption in Ultrafine AL Particles  
Drude Model Versus Gor'kov-Eliashberg Theory  
Journal de Physique 38, C2-93 (1977).