

BIBLIOTECA  
D.I.F.U.S.- UNISON

**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**  
**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA**

**PARES DE ELECTRONES CORRELACIONADOS POR UN  
POTENCIAL ARMÓNICO Y LA INTERACCIÓN  
ELECTRÓN-FONÓN FUERTE**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICA**

**PRESENTA:**

**CARLOS FIGUEROA NAVARRO**

**Hermosillo, Sonora. México**

**Julio de 2003.**

71074

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

*A Griselda e Ingrid, por el amor y la ternura.*

## *Testimonio de gratitud*

*Deseo expresar mi profundo agradecimiento en primer término a nuestra Alma Mater, noble institución educativa que me dio la oportunidad de culminar el postgrado.*

*Quiero también dejar constancia de la colaboración de los maestros: Dr. Raúl Riera Aroche, Dr. José Luis Marín Flores, Dr. Rodrigo A. Rosas Burgos y Dr. Felipe Ramos Mendieta; ellos fueron parte fundamental para la culminación de este proyecto.*

*Así mismo, a todos los maestros del postgrado, por su comprensión y paciencia, mil gracias.*

*Finalmente, agradezco a Dios su generosidad por permitirme cumplir una meta más de mi vida,*

*A todos, muchas gracias.*

*“Cumplir los sueños es vital,  
pero ¿No será la vida un  
sueño muy bello?”*

*Carlos Figueroa Navarro*

## Contenido

Contenido .....	3
Introducción .....	5
Capítulo 1. Dinámica de los electrones en el sólido. Método variacional .....	9
1.1. Funciones de Wannier y sus propiedades.....	10
1.2. Hamiltoniano efectivo .....	16
1.3. Método Variacional .....	23
1.4. Descripción general del método .....	23
Capítulo 2. Dinámica de la red. Fonones .....	26
2.1. Introducción.....	26
2.2. Oscilaciones de la red .....	29
2.3. Concepto de fonones .....	33
2.4. Fonones en cristal covalente en una red unidimensional (1-D).....	35
2.5. Fonones en un cristal 1-D con dos átomos por celda elemental.....	50
Capítulo 3. Dos electrones en un potencial de oscilador armónico externo.....	62
3.1. Solución aproximada de la parte radial de la ecuación de Schrödinger .....	66
3.2. Solución Exacta .....	69
3.3. Resultados.....	72
3.4. Conclusiones y discusión de resultados .....	73
Capítulo 4. Pares de electrones correlacionados mediante la interacción electrón-fonón fuerte .....	77

4.1.	Interacción electrón-fonón por medio del potencial de deformación.....	77
4.2.	Interacción del electrón con las deformaciones de la red en las condiciones del acoplamiento fuerte.....	84
4.3.	Pares de electrones correlacionados por la interacción electrón-fonón fuerte	87
4.4.	Método Variacional .....	90
4.5.	Conclusiones y discusión de los resultados.....	94
	Conclusiones.....	98
	Referencias .....	101

## Introducción

El estudio de las excitaciones elementales y de las cuasi-partículas en los sólidos representa una de las temáticas más importante dentro de la Física de la Materia Condensada y abarca el mayor contenido de ésta. En general, cuando nos referimos a la Física del Estado Sólido nos estamos refiriendo a los metales, semiconductores, dieléctricos y superconductores, considerando el estudio de sus propiedades electrónicas, ópticas y de transporte de diferentes cantidades físicas como electricidad, calor, radiación, sonido, etc. El sólido, dentro de este contexto, puede ser definido como un conjunto de átomos enlazados químicamente, donde juegan un papel importante los electrones que rodean los núcleos de los átomos.

En general los sólidos, por la organización y disposición de sus átomos, se clasifican en cristalinos y amorfos, siendo de gran interés los sólidos cristalinos en los cuales los núcleos atómicos forman un retículo o red cristalina bien definida por planos de núcleos que están oscilando alrededor de posiciones fijas y muy cerca de ellos se encuentran electrones que pueden estar muy ligados y otros que se encuentran en un estado cuasi-libre. La disposición de los núcleos y el estado de los electrones nos permite clasificar los sólidos como mencionamos anteriormente.

Un concepto más físico de un sólido puede ser considerado teniendo en cuenta que las oscilaciones de los núcleos alrededor de sus posiciones de equilibrio están cuantizadas de forma tal que el intercambio de energía se realiza a través de fonones que representan el quantum de las oscilaciones de los núcleos. Entonces, un sólido puede ser definido como una caja en la cual existen fonones y electrones que están en interacción. De esta definición

podemos concluir que todos los fenómenos que se dan en un sólido tienen que ver con los fonones, los electrones o su interacción, conocida como acoplamiento electrón-fonón. Otros fenómenos son causados por la respuesta de electrones, fonones y su acoplamiento a un campo externo de tipo eléctrico, magnético, radiación o temperatura.

Entre las excitaciones elementales más importante en los Sólidos tenemos: fonón, polarón, polaritón, plasmón, magnón, excitón, pares de Cooper, etc. Las investigaciones en los sólidos en el estudio de otro tipo de excitaciones elementales o cuasi-partículas revisten una gran importancia tanto desde el punto de vista científico como de sus aplicaciones tecnológicas. En este sentido son muy importantes las investigaciones relacionadas con pares correlacionados de electrones que son los portadores microscópicos del fenómeno de la superconductividad cuando media en la correlación la interacción electrón-fonón, para dar lugar a los llamados pares de Cooper; esto último es algo aún no muy bien entendido dentro del marco del conocimiento científico.

Es nuestro propósito en este trabajo tratar de explicar la correlación de electrones por diversos métodos, con la finalidad de describir fenómenos nuevos que generen este tipo de cuasi-partícula. Por lo general otras cuasi-partículas como los excitones, los polarones y los plasmones, etc., son bien comprendidas desde el punto de vista del conocimiento científico; sin embargo, cuando tratamos de correlacionar partículas cargadas, en las cuales la interacción coulombiana es repulsiva, con un carácter fuerte y donde su intensidad depende del inverso del cuadrado de la distancia que las separa, el problema es totalmente diferente y complicado. No es fácil encontrar en los sólidos interacciones mediadoras que superen la repulsión coulombiana para mantener unidos dos electrones o dos huecos.



Muchos esfuerzos se han dedicado a estudiar las condiciones necesarias para que dos electrones puedan ser correlacionados en los metales y otras aleaciones, a través de la interacción electrón-fonón, para dar lugar a la superconductividad a temperaturas críticas altas; sin embargo, existe aún duda de cómo funciona. Si se tuviese claridad en esta cuestión, se podría diseñar artificialmente el superconductor de excelencia, el cual tendría una alta temperatura crítica, así como el campo magnético crítico, la corriente crítica y las cualidades mecánicas adecuadas para hacer alambres superconductores. Otros fenómenos producidos por pares de electrones correlacionados no son conocidos, pero pueden ser predichos teóricamente a partir de los mecanismos de correlación de dos electrones en metales y de dos electrones o dos huecos en semiconductores, así como de dos huecos en dieléctricos.

Es claro que el fenómeno de la superconductividad es mucho más complicado que obtener los pares de electrones correlacionados, ya que de una forma u otra los pares deben moverse libremente sin sentir o intervenir la resistencia del medio, es decir, el proceso de formación de los pares debe eliminar la resistencia del medio, para que de esa manera el movimiento de los pares sea con resistencia eléctrica nula. Además, debe considerarse el papel fundamental que juega la temperatura en la variación de los parámetros críticos.

El objetivo de este trabajo es investigar dos vías diferentes para obtener pares de electrones correlacionados, primero a través de un potencial armónico sin tener en cuenta la causa física de la procedencia de este potencial y segundo, considerando cuáles son las condiciones que debe cumplir la interacción electrón-fonón fuerte para que exista la correlación de los electrones.

Los fundamentos físicos utilizados en este trabajo, en la elaboración de los cálculos, son la aproximación de la función envolvente o de la masa efectiva y el método variacional, dentro del marco de la aproximación de la función envolvente. Además, el trabajo se desarrolló dentro del cálculo de los estados electrónicos de los pares, donde se resuelve la ecuación fundamental de la Mecánica Cuántica para un par en el contexto de la teoría del campo autoconsistente de la Física de la Materia Condensada.

Consideramos que este trabajo tiene valor tanto metodológico como científico; ambos valores permiten que como resultado final de la tesis, se logró obtener un material metodológico y didáctico de orientación y conocimiento para los estudiantes de postgrado e investigadores y científicos. Consideramos también que los resultados obtenidos podrían ser publicados en alguna revista de circulación internacional, como un aporte al conocimiento de la Física de correlación de partículas.

La organización del trabajo es de la siguiente forma. En el capítulo 1 se presentan las funciones de Wannier y el método de la masa efectiva; en el capítulo 2 se describe la dinámica de la red y el concepto de fonones donde se ilustra el caso de una cadena monoatómica y otra biatómica; el capítulo 3 trata acerca de la correlación de pares de electrones bajo un potencial de oscilador armónico; el capítulo 4 incluye dos aspectos: la interacción electrón fonón y la correlación de pares de electrones bajo un potencial de deformación. Finalmente se presentan las conclusiones.

## Capítulo 1. Dinámica de los electrones en el sólido. Método variacional

El objetivo de este capítulo es estudiar las principales herramientas utilizadas en la solución del movimiento de electrones en un campo periódico perturbado. El método más conocido y universalmente utilizado es la llamada Aproximación de la Masa Efectiva, también conocida como la Aproximación de la Función Envolvente. El fundamento físico de esta teoría radica en sustituir el efecto del campo periódico cristalino por un tensor de masa efectiva cuyos elementos son determinados por la estructura de banda no perturbada. Las componentes del tensor de masa efectiva son medibles experimentalmente y en esto radica la importancia y fuerza del método.

La Aproximación de la Masa Efectiva o también Aproximación de la Función Envolvente es un método que nos permite estudiar el problema dinámico del movimiento de los electrones en el sólido de forma que se pueda llegar a soluciones analíticas, o muy avanzadas, que nos permita realizar diversas interpretaciones físicas, que son a veces imposibles de hacer a través de los métodos tradicionales como: el electrón fuertemente ligado, el de ondas planas ortonormalizadas (seudo potencial) y el  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , los cuales se complican fuertemente por la presencia de un campo considerado como externo, lo cual hace que se tenga que resolver el problema, desde su inicio, numéricamente, utilizando técnicas sofisticadas de cómputo.

Es en este contexto en el cual nosotros vamos a resolver el problema de los pares de electrones correlacionados; esto es, los pares se forman en un sólido cristalino donde existe un potencial periódico y como interacciones externas, vamos a considerar, en un primer caso, el potencial armónico y en segundo caso, la interacción electrón-fonón fuerte.

Es muy conocido que el movimiento de una partícula en un campo de potencial periódico se describe por una función de Bloch. Sin embargo, cualquier perturbación externa rompe parcial o totalmente la periodicidad, por lo tanto las funciones de Bloch en este caso no son las más adecuadas para describir el movimiento de una partícula, por lo que introduciremos las llamadas funciones de Wannier, las cuales son más útiles para describir el problema dinámico de electrones en el campo periódico perturbado por un campo externo.

### 1.1. Funciones de Wannier y sus propiedades

Recordemos que el estado del electrón en el campo periódico en el marco de la teoría del campo autoconsistente se describe por una función de Bloch:

$$\phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k},n}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

la cual es periódica en el espacio “ $\vec{k}$ ”.

$$\phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}+\vec{g},n}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

donde  $\vec{g}$  es un vector de la red recíproca y recordemos que  $n$  es el conjunto de números cuánticos que caracterizan la banda (índice de banda). Por lo tanto, esta función se puede desarrollar en una serie de Fourier en dicho espacio:

$$\phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} a_n(\vec{r}, \vec{l}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} \quad (1.3)$$

donde  $\vec{l}$  es un vector de la red directa.

El coeficiente de este desarrollo [1]:

$$a_n(\vec{r}, \vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{l}} \quad (1.4)$$

se denomina función de Wannier, y también se puede escribir como

$$a_n(\vec{r}, \vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} u_{\vec{k},n}(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{l})} \quad (1.5)$$

$N$  es la cantidad de posibles valores de  $\vec{k}$  para la banda  $n$ -ésima, en el esquema reducido, o sea todas las bandas replegadas en la primera zona de Brillouin (ZB).

Como se puede apreciar, la función de Wannier (FW) no depende del vector de onda  $\vec{k}$ ; además, demostraremos que tiene las siguientes propiedades:

Hay tantas funciones de Wannier como puntos en la red directa y, por lo tanto, como valores de  $\vec{k}$  en la ZB, para cada banda.

Efectivamente en (1.4) hay tantos términos como valores de  $\vec{k}$  en la ZB y, consecuentemente, valores de  $a_n(\vec{r}, \vec{l})$  como valores distintos de  $\vec{l}$ , que son precisamente  $N$ .

Las FW están localizadas en las cercanías de cada nodo  $\vec{l}$  de la red directa.

Supongamos que la aproximación del electrón fuertemente ligado (TBA “tight binding approximation”) es buena

$$\phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{l}} \psi_{b,n}(\vec{r} - \vec{l}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{l}} \quad (1.6)$$

entonces ya resuelta, por simple comparación con (1.3)

$$a_n(\vec{r}, \vec{l}) = \psi_{b,n}(\vec{r} - \vec{l}) \quad (1.7)$$

y como es sabido, los estados atómicos  $\psi_{b,n}(\vec{r} - \vec{l})$  están localizados alrededor de  $\vec{l}$ . Parecería que esta demostración está “prejuiciada” por la propia TBA, pero no es así. Consideremos una aproximación radicalmente contraria como la del electrón libre:

$$\phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.8)$$

entonces (1.4) resulta, considerando que  $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{l}$

$$a_n(\vec{r}, \vec{l}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{l})} = \frac{\sin \frac{\pi}{a_1} \xi_1}{\frac{\pi}{a_1} \xi_1} \frac{\sin \frac{\pi}{a_2} \xi_2}{\frac{\pi}{a_2} \xi_2} \frac{\sin \frac{\pi}{a_3} \xi_3}{\frac{\pi}{a_3} \xi_3} \quad (1.9)$$

cuyos máximos se obtienen para  $\xi_1 = 0$ ,  $\xi_2 = 0$ ,  $\xi_3 = 0$ ; o sea, la FW está localizada en  $\vec{l}$ .

La FW tiene la forma siguiente:

$$a_n(\vec{r}, \vec{l}) = a_n(\vec{r} - \vec{l}) \quad (1.10)$$

lo cual es casi evidente si se tiene presente la periodicidad de  $u_{\vec{k},n}(\vec{r})$  en (1.5)

La WF satisface la relación:

$$a_n(\vec{r} - \vec{s}, \vec{l}) = a_n(\vec{r}, \vec{l} + \vec{s}) \quad (1.11)$$

lo cual se obtiene de inmediato aplicando (1.10).

Las FWs son ortonormales

$$\int a_n^*(\vec{r}, \vec{l}') a_n(\vec{r}, \vec{l}) d\vec{r} = \delta_{nn'} \delta_{\vec{l}\vec{l}'} \quad (1.12)$$

Veamos esta última propiedad:

$$\begin{aligned} \int a_{n'}^*(\vec{r}, \vec{l}') a_n(\vec{r}, \vec{l}) d\vec{r} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}'} \sum_{\vec{k}} e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{l} - \vec{k}' \cdot \vec{l}')} \int \phi_{\vec{k}', n'}^*(\vec{r}) \phi_{\vec{k}, n}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N} \delta_{nn'} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{l} - \vec{l}')} = \delta_{nn'} \delta_{\vec{l}\vec{l}'} \end{aligned}$$

Calculemos de manera aproximada la FW para un cristal de simetría cúbica simple.

Aceptemos que:

$$u_{\vec{k}, n}(\vec{r}) \cong u_n(\vec{k}) \quad (1.13)$$

o sea, independiente de  $\vec{k}$ . Entonces (1.5) resulta:

$$a_n(\vec{r}, \vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{N}} u_n(\vec{r}) \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\xi}} \quad (1.14)$$

donde  $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{l}$ . Veamos la sumatoria:

$$\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\xi}} = \sum_{k_x} e^{ik_x \xi_x} \sum_{k_y} e^{ik_y \xi_y} \sum_{k_z} e^{ik_z \xi_z} \quad (1.15)$$

Ahora bien

$$k_x = \frac{\gamma_x}{N_x} b_x = \frac{\gamma_x}{N_x} \frac{2\pi}{a_x}; \quad a_x = a \quad (1.16)$$

donde  $-\left(\frac{N_x}{2} - 1\right) \leq \gamma_x \leq \frac{N_x}{2}$ , suponemos  $N_x$  es par y grande.

Calculemos

$$\sum_{\gamma_x} e^{i \frac{2\pi \xi_x}{N_x a} \gamma_x} = \sum_{|\gamma_x|=0}^{\frac{N_x}{2}-1} e^{-i \frac{2\pi \xi_x}{N_x a} |\gamma_x|} + \sum_{\gamma_x=1}^{\frac{N_x}{2}} e^{i \frac{2\pi \xi_x}{N_x a} \gamma_x} \quad (1.17)$$

El primer término es una serie geométrica:

$$\sum_{\substack{\gamma_x=0 \\ |\gamma_x|=0}}^{\frac{N_x-1}{2}} e^{-i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}|\gamma_x|} = e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} \frac{1 - e^{-i\frac{\pi\xi_x}{a}}}{e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} - 1} \quad (1.18)$$

El segundo término es:

$$\begin{aligned} \sum_{\gamma_x=1}^{\frac{N_x}{2}} e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}\gamma_x} &= \sum_{\gamma_x=0}^{\frac{N_x}{2}-1} e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}\gamma_x} + e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a} \frac{N_x}{2}} - 1 \\ &= \frac{1 - e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}\gamma_x}}{1 - e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}}} + e^{i\frac{\pi\xi_x}{a}} - 1 \\ &= \frac{e^{i\frac{\pi\xi_x}{a}} - 1}{e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} - 1} + \frac{\left( e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} - 1 \right) \left( e^{i\frac{\pi\xi_x}{a}} - 1 \right)}{e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} - 1} \\ &= \frac{e^{i\frac{\pi\xi_x}{a}} - 1 + e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} e^{i\frac{\pi\xi_x}{a}} - e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} - e^{i\frac{\pi\xi_x}{a}} + 1}{e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} - 1} \end{aligned} \quad (1.19)$$

Así, sumando (1.18) y (1.19)

$$\sum_{\gamma_x} e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}\gamma_x} = e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} \frac{e^{i\frac{\pi\xi_x}{a}} - e^{-i\frac{\pi\xi_x}{a}}}{e^{i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} - 1} = \frac{e^{i\frac{\pi\xi_x}{a}} - e^{-i\frac{\pi\xi_x}{a}}}{1 - e^{-i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}}} \quad (1.20)$$

Pero:

$$\xi_x < a \quad y \quad N_x \gg 1 \Rightarrow \frac{2\pi\xi_x}{N_x a} \ll 1, \text{ o sea, pequeño} \quad (1.21)$$

o sea, pequeño. Por lo tanto:

$$e^{-i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} = 1 - i\frac{2\pi\xi_x}{N_x a} \quad (1.22)$$



y obtenemos (1.20) como sigue

$$\sum_{\gamma_x} e^{-i \frac{2\pi\xi_x}{N_x a} \gamma_x} = \frac{2i \sin \frac{\pi\xi_x}{a}}{i \frac{2\pi\xi_x}{N_x a}} = N_x \frac{\sin \frac{\pi\xi_x}{a}}{\frac{\pi\xi_x}{a}} \quad (1.23)$$

En caso de que  $\xi_x$  sea la componente de un vector de la red directa, como lo es  $l_x$

resulta

$$\sum_{\gamma_x} e^{i \frac{2\pi}{N_x a} l_x \gamma_x} = N_x \delta_{0, l_x} \quad (1.24)$$

De esta manera, para (1.14) obtenemos:

$$a_n(\xi) = \sqrt{N} u_n(\vec{r}) \frac{\sin \frac{\pi\xi_x}{a}}{\frac{\pi\xi_x}{a}} \frac{\sin \frac{\pi\xi_y}{a}}{\frac{\pi\xi_y}{a}} \frac{\sin \frac{\pi\xi_z}{a}}{\frac{\pi\xi_z}{a}} \quad (1.25)$$

para la FW en el origen de coordenadas  $\vec{l} = \vec{0}$ :

$$a_n(\vec{r}) = \sqrt{N} u_n(\vec{r}) \frac{\sin \frac{\pi x}{a}}{\frac{\pi x}{a}} \frac{\sin \frac{\pi y}{a}}{\frac{\pi y}{a}} \frac{\sin \frac{\pi z}{a}}{\frac{\pi z}{a}} \quad (1.26)$$

donde  $N = N_x N_y N_z$  [2].

El desarrollo de la función de Bloch en FW (1.3) es exacto, lo que requiere aproximación es el cálculo de las FW. (ver Figura 1).

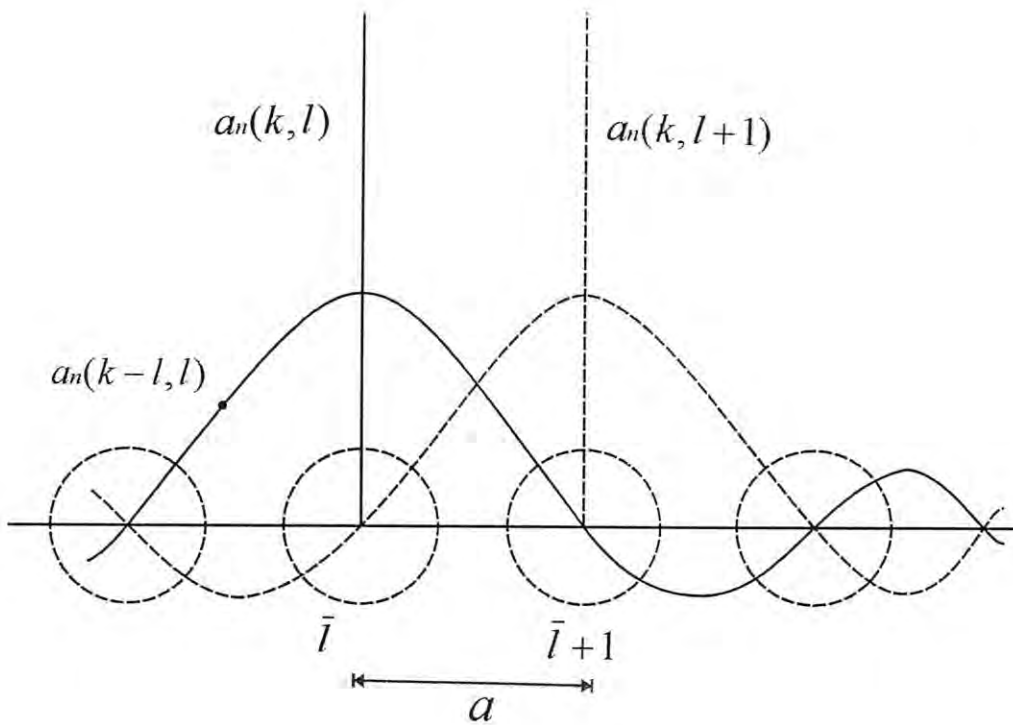


Figura 1

## 1.2. Hamiltoniano efectivo

Presentamos la Aproximación de la Masa Efectiva para el caso de un sólido con una banda simple y no degenerada; en este caso la interacción spin-órbita no altera la ecuación de masa efectiva, por lo que no es necesario considerarla. La interacción spin-órbita juega un papel importante en el caso de varias bandas degeneradas. Una Teoría de la Masa Efectiva más general para el movimiento de una partícula en un campo periódico con la presencia de un potencial externo como una impureza y un campo magnético, puede ser consultada en el trabajo de Luttinger y Kohn [3]. En nuestro caso de pares de electrones correlacionados, sólo consideraremos como potencial externo la interacción electrón-fonón y un potencial armónico, por lo que adaptaremos la Aproximación de la Masa Efectiva a nuestro trabajo.

Hallemos la solución de la ecuación de Schrödinger no estacionaria para el electrón del cristal que se mueve en el potencial de un campo externo:

$$[\hat{H} + \hat{U}]\phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.27)$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano del electrón en el campo periódico del cristal y  $\hat{U}$  el potencial perturbador del campo externo.

Busquemos la solución en la forma:

$$\phi(\vec{r}, t) = \sum_n \sum_{\vec{l}} f_n(\vec{l}, t) a_n(\vec{r} - \vec{l}) \quad (1.28)$$

donde  $f_n(\vec{l}, t)$  se denomina función envolvente de la banda  $n$ -ésima. Notemos que la solución involucra a todas las bandas.

Sustituyendo (1.28) en (1.27) y teniendo en cuenta (1.12), multiplicamos por  $a_n^*(\vec{r} - \vec{l}')$  e integramos

$$\begin{aligned} \sum_n \sum_{\vec{l}} \int a_n^*(\vec{r} - \vec{l}') [\hat{H} + \hat{U}] a_n(\vec{r} - \vec{l}) f_n(\vec{l}, t) d\vec{r} = \\ = i\hbar \sum_n \sum_{\vec{l}} \frac{\partial f_n(\vec{l}, t)}{\partial t} \underbrace{\int a_n^*(\vec{r} - \vec{l}') a_n(\vec{r} - \vec{l}) d\vec{r}}_{\delta_{n,n} \delta_{\vec{l}, \vec{l}'}} \end{aligned} \quad (1.29)$$

de donde

$$\sum_n \sum_{\vec{l}} f_n(\vec{l}, t) \int a_n^*(\vec{r} - \vec{l}') [\hat{H} + \hat{U}] a_n(\vec{r} - \vec{l}) d\vec{r} = i\hbar \frac{\partial f_n(\vec{l}', t)}{\partial t} \quad (1.30)$$

Recordemos que para el electrón en el cristal no perturbado:

$$\hat{H} \phi_{\vec{k}, n}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) \phi_{\vec{k}, n}(\vec{r}) \quad (1.31)$$

Aplicamos el operador  $\hat{H}$  a la FW dada en (1.4), teniendo en cuenta (1.31) y luego (1.3):

$$\begin{aligned}
\hat{H}a_n(\vec{r}-\vec{l}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) \phi_{\vec{k},n}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{l}} \sum_{\vec{l}'} a_n(\vec{r}-\vec{l}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}'} \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{l}'} a_n(\vec{r}-\vec{l}') \sum_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{l}'-\vec{l})} \\
&= \sum_{\vec{l}'} \varepsilon_{n,\vec{l}-\vec{l}'} a_n(\vec{r}-\vec{l}')
\end{aligned} \tag{1.32}$$

donde introducimos:

$$\varepsilon_{n,\vec{l}-\vec{l}'} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \varepsilon_n(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{l}-\vec{l}')} \tag{1.33}$$

que no es más que la transformada de Fourier de la energía en el espacio  $\vec{k}$  y refleja la integral de traslape de  $\hat{H}$  entre dos FW en  $\vec{l}$  y  $\vec{l}'$  pues

$$\begin{aligned}
\int a_{n'}^*(\vec{r}-\vec{l}) \hat{H} a_n(\vec{r}-\vec{l}) d\vec{r} &= \sum_{\vec{l}'} \varepsilon_{n,\vec{l}-\vec{l}'} \int a_{n'}^*(\vec{r}-\vec{l}') a_n(\vec{r}-\vec{l}) d\vec{r} \\
&= \sum_{\vec{l}'} \varepsilon_{n,\vec{l}-\vec{l}'} \delta_{nn'} \delta_{\vec{l}\vec{l}'} = \varepsilon_{n,\vec{l}-\vec{l}'} \delta_{nn'}
\end{aligned} \tag{1.34}$$

Colocando (1.34) en (1.30) se obtiene

$$\sum_n \sum_{\vec{l}} \{ \delta_{nn'} \varepsilon_{n,\vec{l}-\vec{l}'} + U_{nn'}(\vec{l},\vec{l}') \} f_n(\vec{l},t) = i\hbar \frac{\partial f_{n'}(\vec{l}',t)}{\partial t} \tag{1.35}$$

donde introducimos:

$$U_{nn'}(\vec{l},\vec{l}') = \int a_{n'}^*(\vec{r}-\vec{l}') \hat{U} a_n(\vec{r}-\vec{l}) d\vec{r} \tag{1.36}$$

el elemento matricial del potencial perturbador.

Veamos ahora lo siguiente: el desarrollo de Fourier de la energía en el espacio  $\vec{k}$  es:

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \sum_{\vec{l}} \varepsilon_{n\vec{l}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{l}} \quad (1.37)$$

donde los coeficientes  $\varepsilon_{n\vec{l}}$  vienen dado por (1.33).

Consideramos formalmente que:

$$\vec{k} \rightarrow -i\nabla \quad (1.38)$$

Entonces el producto según (1.37) y (1.38):

$$\varepsilon_n(\vec{k})f(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} \varepsilon_{n\vec{l}} e^{i(-i\nabla)\vec{l}} f(\vec{r}) = \sum_{\vec{l}} \varepsilon_{n\vec{l}} e^{\vec{l}\cdot\nabla} f(\vec{r}) \quad (1.39)$$

Pero:

$$e^{\vec{l}\cdot\nabla} = 1 + \vec{l} \cdot \nabla + \frac{1}{2}(\vec{l} \cdot \nabla)^2 + \dots \quad (1.40)$$

así:

$$\begin{aligned} \varepsilon_n(-i\nabla)f(\vec{r}) &= \sum_{\vec{l}} \varepsilon_{n\vec{l}} \left\{ f(\vec{r}) + \vec{l} \cdot \nabla f(\vec{r}) + \frac{1}{2}l^2 \nabla^2 f(\vec{r}) + \dots \right\} \\ &= \sum_{\vec{l}} \varepsilon_{n\vec{l}} f(\vec{r} + \vec{l}) \end{aligned} \quad (1.41)$$

teniendo presente que  $\{ \}$  es el desarrollo de Taylor de la función  $f(\vec{r} + \vec{l})$ .

Notemos que en (1.35) tenemos, usando (1.41)

$$\sum_{\vec{l}} \varepsilon_{n',\vec{l}-\vec{l}'} f_{n'}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{l}} \varepsilon_{n',\vec{l}-\vec{l}'} f_{n'}(\vec{l}' + \vec{l} - \vec{l}', t) = \varepsilon_{n'}(-i\nabla) f_{n'}(\vec{r}, t) \Big|_{\vec{r}=\vec{l}'} \quad (1.42)$$

Entonces (1.35) se puede escribir como sigue:

$$\left[ \varepsilon_{n'}(-i\nabla) f_{n'}(\vec{r}, t) - i\hbar \frac{\partial f_{n'}(\vec{r}, t)}{\partial t} \right]_{\vec{r}=\vec{l}'} + \sum_n \sum_{\vec{l}} U_{nn'}(\vec{l}, \vec{l}') f_n(\vec{l}, t) = 0 \quad (1.43)$$

que es la ecuación para las funciones envolventes, llamada ecuación de Schrödinger en la representación de Wannier.

Por ejemplo para un electrón libre resulta:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - i \frac{\partial}{\partial t} \right] f_{n'}(\vec{r}, t) + \sum_n \sum_{\vec{l}} U_{nn'}(\vec{l}, \vec{l}') f_n(\vec{l}, t) = 0 \quad (1.44)$$

que es como la conocida ecuación de Schrödinger no estacionaria en la cual  $f_{n'}(\vec{r}, t)$  sería la función de onda del electrón en el espacio, fuera del cristal.

Para seguir adelante es preciso hacer ciertas aproximaciones. Supongamos que:

a) el electrón se mueve en una sola banda.

Esto significa que el potencial externo es lo suficientemente débil para no inducir transiciones interbandas, de aquí que:

$$U_{nn'}(\vec{l}, \vec{l}') = \delta_{nn'} U_{nn}(\vec{l}, \vec{l}') \quad (1.45)$$

b) el potencial cambia lentamente con la posición, o sea:

$$a \frac{\Delta U}{U} \ll 1 \quad (1.46)$$

siendo  $a$  del orden de la constante de la red, entonces:

$$U_{nn}(\vec{l}, \vec{l}') = U(\vec{r}, t) \delta_{\vec{l}\vec{l}'} \quad (1.47)$$

Teniendo presente (1.36) y (1.12)

$$U_{nn}(\vec{l}', \vec{l}') = U(\vec{r}, t)_{\vec{r}=\vec{l}'} \quad (1.48)$$

y sustituyendo (1.45) y (1.47) en (1.43) obtenemos

$$\left[ \varepsilon_n(-i\nabla) + U(\vec{r}, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] f_n(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.49)$$

donde debe quedar claro que  $\vec{r} = \vec{l}'$ . Formalmente  $f_n(\vec{r}, t)$  se trata como una función continua que cambia lentamente con la posición alrededor de  $\vec{l}'$  (en correspondencia con (1.46)).

Efectivamente, comparamos (1.28) con (1.3), teniendo en consideración (1.10). Veamos:

En presencia de un campo externo aplicado débil y que varía lentamente en distancias del orden de la constante de la red (ver (1.45) y (1.46)) la función de onda del electrón en una banda determinada se expresa como sigue: (de acuerdo con (1.28))

$$\phi_{k,n}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{l}} a_n(\vec{r} - \vec{l}) f_n(\vec{l}, t) \quad (1.50)$$

donde  $f_n(\vec{l}, t)$  se define a partir de (1.49), teniendo en cuenta que debe cumplirse:

$$f_n(\vec{r}, t)|_{\vec{r}=\vec{l}} = f(\vec{l}, t) \quad (1.51)$$

y donde formalmente se ha pasado de la variable discreta  $\vec{l}$  a la continua  $\vec{r}$ , lo cual es aceptable si  $f_n(\vec{r}, t)$  cambia lentamente en distancias del orden de la constante de la red alrededor del nodo  $\vec{l}$ .

En ausencia de campo externo ( $U(\vec{r}, t) = 0$ ) sencillamente se obtiene:

$$f_n^0(\vec{l}, t) = e^{i\left(\vec{k}\cdot\vec{l} - \frac{\varepsilon(\vec{k})}{\hbar}t\right)} \quad (1.52)$$

que sustituida en (1.50) conduce a (1.3).

Notemos que en lugar de la ecuación original (1.27) tenemos ahora una ecuación de Schrödinger para las funciones envolventes en la cual el Hamiltoniano  $\hat{H} + \hat{U}$  ha sido sustituido por el Hamiltoniano efectivo:

$$\hat{H}_{ef} = \varepsilon_n(-i\nabla) + \hat{U} \quad (1.53)$$

que, como se puede apreciar, depende de la ley de dispersión  $\varepsilon_n(\vec{k})$ .

Consecuentemente la función envolvente se puede entender como la función de onda efectiva del electrón en el cristal.

Afortunadamente, en la mayoría de los fenómenos físicos en semiconductores y metales intervienen los electrones que se encuentran en el fondo o en el tope de las bandas, o sea en sus extremos, por lo que conviene introducir la masa efectiva, y entonces el Hamiltoniano efectivo se puede escribir como sigue sin asumir isotropía:

$$\hat{H}_{ef} = -\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \nabla^2 + \hat{U} \quad (1.54)$$

donde, por sencillez asumimos que el cristal es isótropo,  $m_n^*$  es la masa efectiva de los electrones en la banda  $n$ .

En este caso se dice que la banda es parabólica, pues la ley de dispersión es

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (1.55)$$

además de ser isótropa.



Al alejarse del extremo, se suele mantener el concepto de masa efectiva, pero perdiendo la parabolicidad de la ley de dispersión. Sencillamente el desarrollo en serie no se limita al segundo orden, sino que sigue a ordenes superiores.

Si para un potencial constante en el tiempo se puede escribir la ecuación efectiva de Schrödinger :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \nabla^2 + \hat{U}(\vec{r}) \right] f_n(\vec{r}) = \varepsilon_n f_n(\vec{r}) \quad (1.56)$$

Este método se suele llamar Aproximación de la Masa Efectiva. Algo que debemos notar es que hemos supuesto que no hay degeneración de la banda.

### 1.3. Método Variacional

Cuando la ecuación de Schrödinger para un sistema cuántico dado es no separable, entonces algunas técnicas de aproximaciones deben ser utilizadas en el estudio de su solución. El método variacional es un enfoque muy atractivo desde el punto de vista físico ya que nos permite calcular con gran factibilidad la energía del sistema, fundamentalmente la del estado base y el primer estado excitado. Su precisión depende de qué tan buena se escoge la función de prueba que cumpla con la física del problema y las condiciones de contorno impuesta.

### 1.4. Descripción general del método

Por el momento, asumimos que en un sistema cuántico dado, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es la siguiente:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (1.57)$$

donde  $\hat{H} = -(1/2)\nabla^2 + V(q)$  es el Hamiltoniano asociado al sistema,  $\{q\}$  es el conjunto de coordenadas de la cual depende  $V$  y  $\hbar = m = 1$ .

Una solución aproximada de la Eq. (1.57) puede ser obtenida sustituyendo  $\psi_n$  por una función de onda de prueba  $\chi_n$ , la cual posee un comportamiento similar en el origen, así como asintóticamente en el infinito. Una estimación de la energía del sistema es obtenida minimizando el funcional

$$\int \chi_n^* \hat{H} \chi_n d\tau, \quad (1.58)$$

o bien

$$\varepsilon_n = \min \int \chi_n^* \hat{H} \chi_n d\tau = \delta_{n,n'}. \quad (1.59)$$

con la restricción adicional

$$\int \chi_n^* \chi_n d\tau = \delta_{n,n'}. \quad (1.60)$$

Como se muestra en cualquier libro de texto de mecánica cuántica, podemos encontrar que

$$\varepsilon_n = \min \int \chi_n^* \hat{H} \chi_n d\tau \geq E_n, \quad (1.61)$$

i.e., una pobre suposición de  $\chi_n$  nos lleva a una pobre estimación de  $\varepsilon_n$ , lo cual significa que no tuvimos en cuenta todo el conocimiento cualitativo sobre el sistema bajo estudio.

En los cálculos la función  $\chi_n$  depende de las coordenadas, es decir  $\{q_1, q_2, \dots, q_s\}$  y de el conjunto de parámetros desconocidos  $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k\}$  de tal forma que

$\varepsilon_n = \varepsilon_n\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k\}$ . Para determinar el conjunto  $\{\alpha_k\}$  debemos de resolver el sistema de ecuaciones

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \alpha_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (1.62)$$

a partir del cual,  $\varepsilon_n$  puede ser correctamente obtenido. Al hacer esto obtenemos  $\varepsilon_n$  y  $\chi_n$  como una energía aproximada y una función de onda, para el estado  $n$ , respectivamente.

## Capítulo 2. Dinámica de la red. Fonones

### 2.1. Introducción

Para encontrar el Hamiltoniano del cristal debemos tener presente los dos sistemas que componen un sólido: los electrones de las capas más externas de los átomos y los corazones iónicos que consisten de los núcleos y los electrones que están en las capas internas o fuertemente ligados. La aproximación adiabática nos permite separar el problema de los electrones de valencia (en términos de electrones, huecos y excitones) del problema de los corazones iónicos que forman la red cristalina. Sin embargo, esta aproximación no conduce a resolver las excitaciones elementales producidas por la interacción entre los electrones y los iones, bien conocida como la interacción electrón-fonón.

En este capítulo presentaremos un panorama de la red, teniendo presente que ésta determina el carácter de los sólidos; así, podemos apreciar que las fuerzas que ligan entre sí los átomos e iones dividen a los sólidos en cristales moleculares, covalentes, iónicos y metálicos. A pesar de esta división, entre ellos no existe una delimitación clara pero es conveniente, ya que refleja el tipo de fuerzas predominantes que actúan entre las unidades estructurales principales.

En los cristales covalentes y moleculares las unidades estructurales fundamentales son objetos neutros: átomos y moléculas, entre las cuales actúan fuerzas de radio pequeño covalentes o de Van der Waals. Cuando las fuerzas son covalentes la energía de interacción disminuye exponencialmente al aumentar la distancia. Si las fuerzas son de Van der Waals la energía es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia.

En los cristales iónicos desempeñan un gran papel las interacciones de Coulomb, de gran radio de acción, que actúan entre los iones que forman el cristal. El movimiento de los iones con carga eléctrica en estos cristales va acompañado de la aparición de un campo electromagnético dentro del cristal. Por esto la teoría del movimiento oscilatorio de los iones en los cristales iónicos es más compleja que la teoría del movimiento de los átomos en los cristales covalentes y moleculares.

Recordemos que la atracción coulombiana entre los electrones y los núcleos es totalmente responsable de la cohesión de los sólidos, las fuerzas magnéticas tienen un efecto débil y las gravitatorias son despreciables.

Clasificación de los cristales (Kittel, "ISSP", pag.98 [4])

- Moleculares. Generalmente son dieléctricos (diamantes, gases nobles, sustancias orgánicas)
- Covalentes. Semiconductores (silicio, germanio, etc.)
- Iónicos. dieléctricos (NaCl, etc.)
- Metálicos (metales)
- "Mezclados". Son aquellos que tienen una fracción iónica y otra covalente, semiconductores polares (GaAs).

Para los cristales mezclados podemos definir una fracción de carácter iónico del enlace, lo cual, es característico de cristales binarios como:

<i>Si</i>	0.00
<i>Ge</i>	0.00
<i>InSb</i>	0.32
<i>GaAs</i>	0.32
<i>ZnO</i>	0.61
<i>ZnTe</i>	0.61
<i>CdO</i>	0.79
<i>CdTe</i>	0.67
<i>MgO</i>	0.84
<i>NaCl</i>	0.94

Evidentemente el resto hasta llegar a uno es la fracción de carácter covalente (Kittel ISSP 56-64 [4]).

El concepto de fonón parece sencillo de intuir: los átomos (corazones iónicos) oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio en la red (nodos), por lo tanto se propaga una onda en el cristal. De manera análoga a como se introduce el concepto de fotón para una onda luminosa, cabe esperar que se introduzca el del fonón. Sin embargo, no es tan fácil pues:

Hay que expresar la energía de la red cristalina como la suma de los aportes de diferentes modos de oscilación colectiva.

El aporte de cada modo hay que darlo a través de sus coordenadas normales, éstas tienen que ver con el movimiento colectivo de todos los átomos que son independientes de las coordenadas normales de los restantes modos de oscilación.

Las coordenadas normales están determinadas en una aproximación armónica, la cual es buena para pequeñas oscilaciones de los átomos.

De esta manera, en el cristal se propagan “oscilaciones normales” de frecuencias  $\omega_{\vec{q},s}$  con vector de onda  $\vec{q}$  y pertenecientes a la rama  $s$ , a las cuales corresponden “cuantos de energía”  $\hbar\omega_{\vec{q},s}$ , cada uno de los cuales constituye un fonón.

Debe quedar claro que el fonón es una cuasi-partícula que refleja una excitación colectiva, al igual que el “hueco” al cual se le asocia:

- una energía  $\hbar\omega_{\vec{q},s}$
- un cuasi-momento  $\hbar\vec{q}$  cuya existencia sólo se revela en la interacción con: electrones, fotones, huecos; y que no tiene sentido fuera del cristal.

La consideración de términos anarmónicos, para oscilaciones no pequeñas de los átomos de la red, puede considerarse como la interacción fonón-fonón. Sólo así es posible entender:

- establecimiento del equilibrio termodinámico en el gas fonónico
- conductividad térmica de la red
- dilatación del sólido (Davidov, “TS” 54 [5])

## 2.2. Oscilaciones de la red

Los corazones iónicos en el cristal experimentan oscilaciones continuas cerca de sus posiciones de equilibrio que coinciden con los sitios de la red. Las amplitudes de esas oscilaciones incrementan con el aumento de la temperatura, pero permanecen inferiores al período de la red

En un cristal de  $N$  celdas elementales con  $n$  átomos en cada una de ellas existen  $(3nN - 6)$  oscilaciones elementales, las cuales son llamadas modos normales. Este número

representa la suma de todos los grados de libertad de todas las partículas,  $3nN - 6$  grados de libertad inherentes a un cuerpo sólido, o sea 3 traslacionales y 3 rotacionales del cristal como un todo. Las oscilaciones elementales son independientes una de otra, aunque pueden coexistir. Todo los estados de la red pueden describirse por una superposición de modos normales. Como el valor  $N$  es muy grande en un cristal, podemos omitir el 6 en la suma. Los  $3nN$  modos normales pueden ser clasificados en términos de  $3n$  grupos diferentes llamadas ramas, las cuales contienen  $N$  oscilaciones cada una de ellas. Tres de ellas son llamadas acústicas, mientras que las restantes  $(3n - 3)$  son llamadas ramas ópticas.

Para mostrar la diferencia entre las ramas acústicas y ópticas consideraremos un modelo de una red iónica formada por una cadena lineal de partículas conectada elásticamente (como unidas por resortes). Si todas las partículas son idénticas (cadena monoatómica, ver Figura 2) existe una partícula simple por celda elemental. Este sistema tiene sólo un grado de libertad, por lo tanto, solamente existe una rama fonónica, la cual tiene la siguiente ley de dispersión.

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad (2.1)$$

donde  $\gamma$  es una constante de fuerza que representa el carácter armónico de las oscilaciones bajo el modelo considerado y  $m$  es la masa atómica. Notemos que  $\omega = 0$  para  $q = 0$ .





Figura 2

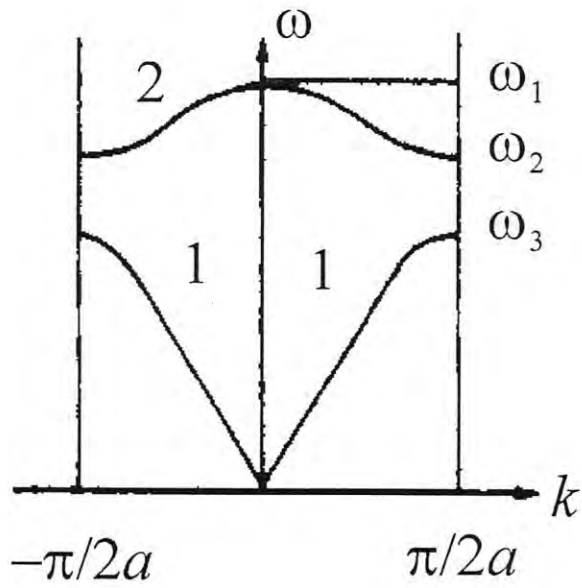


Figura 3

En la cadena biatómica [ver Figura 4] la celda elemental tiene dos átomos ( $n = 2$ ) con masas diferentes,  $m$  y  $M$ .

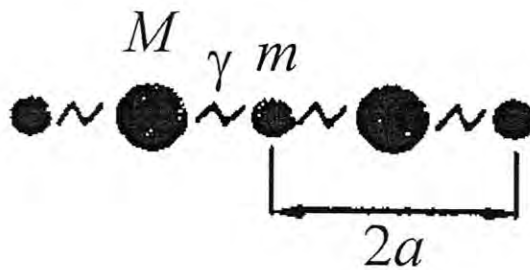


Figura 4

Ésta posee dos ramas de oscilaciones con una ley de dispersión más complicada

$$\omega_{op}^2 = \gamma \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) + \gamma \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2 qa \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

y

$$\omega_{ac}^2 = \gamma \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) - \gamma \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2 qa \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

las cuales son presentadas en la Figura 5 dentro de la primera zona de Brillouin,

$$\left( -\frac{\pi}{2a} < q < \frac{\pi}{2a} \right). \quad (2.4)$$

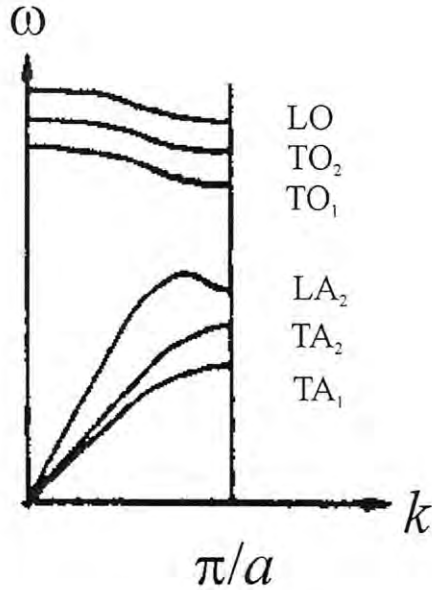


Figura 5

La Eq. (2.2) describe la rama óptica, mientras que la Eq. (2.3) corresponde a la rama acústica. La principal diferencia entre las dos ramas está relacionada con su

comportamiento cuando  $q \rightarrow 0$ . La rama óptica cuando  $q = 0$  toma la frecuencia el valor finito

$$\omega_1 = \sqrt{2\gamma \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)}, \quad (2.5)$$

mientras, que la acústica  $\omega = 0$ . En la rama óptica la energía diferente de cero en  $q = 0$  se debe a que los átomos diferentes oscilan en fases opuestas. En la frontera de la primera zona de Brillouin ( $q = \pm \pi/2a$ ) se tiene

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2\gamma}{m}}, \quad (2.6)$$

esto significa que solamente el átomo ligero oscila. En el caso de los modos acústicos en la frontera de la primera zona de Brillouin solamente el átomo pesado oscila, resultando

$$\omega_3 = \sqrt{\frac{2\gamma}{M}}. \quad (2.7)$$

Si los dos iones en la celda elemental son cargados, entonces sus oscilaciones pueden ser descritas por un dipolo eléctrico oscilante. Como tenemos automodos para  $q$  no nulo, esos modos pueden ser generados por fotones por vía de absorción resonante. De aquí la justificación del nombre de rama “óptica”.

En una red tridimensional con un átomo por celda elemental existen tres tipos de ramas acústicas y tres tipos de ramas ópticas: una longitudinal y dos transversales.

### 2.3. Concepto de fonones

En términos de la Mecánica Cuántica en el contexto del oscilador armónico, el Hamiltoniano de la red atómica puede ser escrito como

$$\hat{H} = \sum_i \left( \frac{P_i^2}{2M} + \frac{M\omega_i^2}{2} x_i^2 \right). \quad (2.8)$$

Por lo tanto, la ecuación general de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi, \quad (2.9)$$

se reduce al conjunto de ecuaciones

$$\left( \frac{P_i^2}{2M} + \frac{M\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) \varphi(x_i) = \varepsilon_i \varphi(x_i), \quad (2.10)$$

donde

$$\psi = \prod_i \varphi(x_i), \quad \varepsilon = \sum_i \varepsilon_i. \quad (2.11)$$

La Eq. (2.10) es la ecuación estándar de un oscilador armónico, la cual tiene el espectro de energía

$$\varepsilon_i = \hbar\omega_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.12)$$

El estado de un oscilador correspondiente a un modo normal de oscilación de una rama dada es determinado por el número cuántico  $n_i$ . Un conjunto de números  $n_i$  para los modos de toda las ramas identifican los estados de la red.

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i + \sum_i n_i \hbar\omega_i. \quad (2.13)$$

El primer término en la Eq. (2.13) es la llamada energía de las oscilaciones nulas, la cual es constante, mientras que el segundo término es variable y describe las excitaciones del sistema. Diferentes conjuntos de  $n_i$  describen los diferentes estados excitados. Es decir, todo los estados de la red pueden ser descritos en términos del estado de un gas ideal de

cuasi-partículas no interactuantes llamadas fonones. El número de fonones en cualquier estado puede tomar cualquier valor. En otras palabras, el gas de fonones puede ser descrito por la estadística de Bose-Einstein. El número de fonones en el cristal no es fijo debido a que está dado por la suma de todo los  $n_i$ . Entonces, un ensemble de fonones tiene potencial químico cero y la función de distribución que lo representa está dada por la conocida expresión de Plank

$$n_i = \left( \exp \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} - 1 \right)^{-1}, \quad (2.14)$$

para los fotones. Similarmente a los fotones, la probabilidad de procesos de absorción de fonones tiene como coeficientes los  $n_i$  mientras que los procesos de emisión de fonones tiene como coeficientes a  $(n_i + 1)$ . Las Eqs. (2.13) y (2.14) combinadas con la ley de dispersión se utilizan en los cálculos de todas las propiedades termodinámicas de la red en el término de un gas ideal de bosones. En este caso las oscilaciones no armónicas de un gas de fonones pueden ser descrita por un gas no ideal.

## 2.4. Fonones en cristal covalente en una red unidimensional (1-D)

### 2.4.1. Caso de un átomo por celda elemental

Sea la red cristalina 1-D constituida por átomos iguales de masa  $m$ , cuyas posiciones de equilibrio son: ( ver Figura 2)

$$\bar{n} = n\bar{a}; \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (2.15)$$

Supongamos que los desplazamientos longitudinales son independientes. Sea  $\xi_n$ , uno de estos desplazamientos.

La energía potencial en la aproximación de átomos vecinos y la aproximación armónica, la cual implica oscilaciones pequeñas es

$$U = \frac{1}{2} \gamma \sum_{\bar{n}} (\xi_{\bar{n}} - \xi_{\bar{n}-\bar{a}})^2 \quad (2.16)$$

donde  $\gamma$  es la constante elástica del medio.

Por otro lado la energía cinética puede ser escrita como:

$$T = \frac{1}{2} m \sum_{\bar{n}} \dot{\xi}_{\bar{n}}^2 \quad (2.17)$$

Introduzcamos las condiciones cíclicas, análogas a las de Born-Karman

$$\xi_{\bar{n}+N\bar{a}} = \xi_{\bar{n}} \quad (2.18)$$

A la red 1-D le corresponde en el espacio  $\bar{q}$ , la primera zona de Brillouin

$$-\pi < \bar{q} \cdot \bar{a} \leq \pi \quad (2.19)$$

dentro de la cual se encuentran  $N$  vectores de onda no equivalentes:

$$\bar{q} = \mu \frac{2\pi}{Na^2} \bar{a} \quad \mu = 0, \pm 1, \dots, \frac{N}{2} \quad (2.20)$$

Conviene pasar a las coordenadas generalizadas  $A_{\bar{q}}$  que caracterizan el movimiento colectivo de los átomos correspondientes a los distintos valores de  $\bar{q}$ .

Hagamos la transformación

$$\xi_{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{q}} A_{\bar{q}} e^{i\bar{q} \cdot \bar{n}}, \quad \xi_{\bar{n}}^* = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{q}} A_{\bar{q}}^* e^{-i\bar{q} \cdot \bar{n}} \quad (2.21)$$

Para que  $\xi_{\bar{n}}$  sea real debe cumplirse:

$$\xi_{\bar{n}} = \xi_{\bar{n}}^* \Rightarrow A_{\bar{q}} = A_{-\bar{q}}^* \quad (2.22)$$

A partir de (2.15) y (2.20) se puede demostrar que:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\bar{n}} e^{i(q-\bar{q}')\bar{n}} &= \delta_{q\bar{q}'} \\ \frac{1}{N} \sum_{\bar{q}} e^{i\bar{q}\cdot(n-\bar{n}')} &= \delta_{\bar{n}\bar{n}'} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Por el propio concepto de desarrollo de Fourier, lo que puede demostrarse con (2.23), tenemos:

$$A_{\bar{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{n}} \xi_{\bar{n}} e^{-i\bar{q}\cdot\bar{n}} \quad (2.24)$$

Sustituyendo (2.21) en (2.16) y teniendo presente que  $\xi_{\bar{n}} = \xi_{\bar{n}}^*$

$$U = \frac{1}{2} \gamma \sum_{\bar{n}} (\xi_{\bar{n}}^2 - 2\xi_{\bar{n}}\xi_{\bar{n}-\bar{a}} + \xi_{\bar{n}-\bar{a}}^2) = \gamma \sum_{\bar{q}} A_{\bar{q}} A_{-\bar{q}} \{1 - e^{i\bar{q}\cdot\bar{a}}\} \quad (2.25)$$

donde tuvimos en cuenta (2.22) y (2.23).

Como el potencial tiene que ser real, resulta

$$U = 2\gamma \sum_{\bar{q}} \sin^2 \frac{\bar{q}\cdot\bar{a}}{2} A_{\bar{q}} A_{-\bar{q}} \quad (2.26)$$

Introduzcamos  $\omega_{\bar{q}}$  como sigue:

$$m\omega_{\bar{q}}^2 = 4\gamma \sin^2 \frac{\bar{q}\cdot\bar{a}}{2} \quad (2.27)$$

además, como la frecuencia no puede depender del sentido de propagación

$$\omega_{\bar{q}} = \omega_{-\bar{q}} \quad (2.28)$$

lo cual será demostrado posteriormente con más rigor.

Entonces, la energía potencial resulta

$$U = \frac{1}{2} m \sum_{\bar{q}} \omega_{\bar{q}}^2 A_{\bar{q}} A_{-\bar{q}} \quad (2.29)$$

Como se aprecia,  $\omega_{\bar{q}}$  tiene características de frecuencia.

De manera análoga, y casi evidente, se obtiene que la energía cinética en las nuevas coordenadas es:

$$T = \frac{1}{2} m \sum_{\bar{q}} \dot{A}_{\bar{q}} \dot{A}_{-\bar{q}} \quad (2.30)$$

Entonces la función clásica de Lagrange toma la forma de: (Landau, Mechanics, 24 [6])

$$L = T - U = \frac{1}{2} m \sum_{\bar{q}} \left\{ \dot{A}_{\bar{q}} \dot{A}_{-\bar{q}} - \omega_{\bar{q}}^2 A_{\bar{q}} A_{-\bar{q}} \right\} \quad (2.31)$$

Los impulsos generalizados son (Landau, Mechanics, 16 [6])

$$P_{\bar{q}} = \frac{\partial L}{\partial \dot{A}_{\bar{q}}} = m \dot{A}_{-\bar{q}} \quad (2.32)$$

El factor  $\frac{1}{2}$  desaparece porque la sumatoria implica dos términos,  $\bar{q}$  y  $-\bar{q}$ , los cuales son iguales a  $m \dot{A}_{\bar{q}} / 2$ .

La energía total resulta

$$E = T + U = \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} \left\{ \frac{1}{m} P_{\bar{q}} P_{-\bar{q}} + m \omega_{\bar{q}}^2 A_{\bar{q}} A_{-\bar{q}} \right\} \quad (2.33)$$

Sustituyamos (2.24) en (2.32)



$$P_q = \frac{m}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{n}} \dot{\xi}_{\bar{n}} e^{iq \cdot \bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\bar{n}} P_{\bar{n}} e^{iq \cdot \bar{n}} \quad (2.34)$$

donde introducimos el impulso

$$P_{\bar{n}} = m \dot{\xi}_{\bar{n}} \quad (2.35)$$

El paso a la Mecánica Cuántica se reduce a sustituir  $\xi_{\bar{n}}$  y  $P_{\bar{n}}$  por los correspondientes operadores que satisfagan la relación de conmutación: (Davidov, QM, 16)

$$[\hat{\xi}_{\bar{n}}, \hat{P}_{\bar{n}'}] = \hat{\xi}_{\bar{n}} \hat{P}_{\bar{n}'} - \hat{P}_{\bar{n}'} \hat{\xi}_{\bar{n}} = i\hbar \delta_{\bar{n}\bar{n}'} \quad (2.36)$$

Las coordenadas y los impulsos generalizados pasan a los correspondientes operadores

$$\begin{aligned} [\hat{A}_q, \hat{P}_{q'}] &= \frac{1}{N} \sum_{\bar{n}} \xi_{\bar{n}} e^{-iq \cdot \bar{n}} \sum_{\bar{n}'} P_{\bar{n}'} e^{iq' \cdot \bar{n}'} - \frac{1}{N} \sum_{\bar{n}} P_{\bar{n}} e^{iq' \cdot \bar{n}} \sum_{\bar{n}'} \xi_{\bar{n}'} e^{-iq \cdot \bar{n}'} \\ &= i\hbar \sum_{\bar{n}} e^{i(q' - q) \cdot \bar{n}} \end{aligned} \quad (2.37)$$

donde tuvimos en cuenta (2.36) y (2.23). O sea:

$$[\hat{A}_q, \hat{P}_{q'}] = i\hbar \delta_{qq'} \quad (2.38)$$

Así, a la energía total (2.33) corresponde el operador de energía (Hamiltoniano)

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_q \left\{ \frac{1}{m} \hat{P}_q \hat{P}_{-q} + m\omega_q^2 \hat{A}_q \hat{A}_{-q} \right\} \quad (2.39)$$

Introduzcamos los operadores  $\hat{b}_q$  y  $\hat{b}_q^+$  como sigue:

$$\begin{aligned}\hat{A}_q &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_q}} (\hat{b}_q + \hat{b}_{-q}^+) \\ \hat{P}_q &= i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_q}{2}} (\hat{b}_q^+ - \hat{b}_{-q})\end{aligned}\tag{2.40}$$

Calculemos el conmutador

$$\begin{aligned}[\hat{A}_q, \hat{P}_{q'}] &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_q}} (\hat{b}_q + \hat{b}_{-q}^+) i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_q}{2}} (\hat{b}_{q'}^+ - \hat{b}_{-q'}) \\ &\quad - i\sqrt{\frac{m\hbar\omega_q}{2}} (\hat{b}_{q'}^+ - \hat{b}_{-q'}) \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_q}} (\hat{b}_q + \hat{b}_{-q}^+) \\ &= i\frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\omega_{q'}}{\omega_q}} \{ [\hat{b}_q, \hat{b}_{q'}^+] - [\hat{b}_q, \hat{b}_{-q'}] + [\hat{b}_{-q}^+, \hat{b}_{q'}^+] - [\hat{b}_{-q}^+, \hat{b}_{-q'}] \}\end{aligned}\tag{2.41}$$

para que se cumpla (2.38) los nuevos operadores tienen que satisfacer las relaciones

$$[\hat{b}_q, \hat{b}_{q'}^+] = \delta_{qq'}; \quad [\hat{b}_q, \hat{b}_{q'}] = 0; \quad [\hat{b}_q^+, \hat{b}_{q'}^+] = 0\tag{2.42}$$

que son propios de los operadores de Bose, recordemos que tenemos fijo  $j$ , de no ser así, en la primera relación de conmutación (2.42) aparecería  $\delta_{jj'}$  (Davidov MC, 561 [7])

Sustituyendo (2.40) en (2.39) obtenemos

$$\hat{H} = \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{2} \{ \hat{b}_q^+ \hat{b}_q + \hat{b}_{-q} \hat{b}_{-q}^+ \}\tag{2.43}$$

Ahora bien fijémonos en que

$$\sum_q \frac{\hbar\omega_q}{2} \hat{b}_{-q} \hat{b}_{-q}^+ = \sum_{-q} \frac{\hbar\omega_q}{2} \hat{b}_{-q} \hat{b}_{-q}^+ = \sum_q \frac{\hbar\omega_q}{2} \hat{b}_q \hat{b}_q^+\tag{2.44}$$

pues el cambio en el signo del índice de la sumatoria sólo implica que el orden en que se van sumando los términos es el contrario, lo cual no afecta, ya que la suma aquí es conmutativa.

De modo que podemos escribir:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{2} \{\hat{b}_{\vec{q}}^+ \hat{b}_{\vec{q}} + \hat{b}_{\vec{q}} \hat{b}_{\vec{q}}^+\} = \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_{\vec{q}} \left\{ \hat{b}_{\vec{q}}^+ \hat{b}_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right\} \quad (2.45)$$

que como se puede apreciar no es más que la suma de los Hamiltonianos de  $N$  osciladores armónicos, cada uno de los cuales se denota por  $\vec{q}$  (Davidov, MC,554 [7]).

A cada oscilador corresponde un modo de oscilación de la red  $\vec{q}$ . En otras palabras, el oscilador  $\vec{q}$  refleja el movimiento colectivo de todos los átomos de la red en un modo dado y un estado de polarización determinado, pues  $j$  está fijo.

En la representación de los números de ocupación la función de onda correspondiente al oscilador  $\vec{q}$  es: (Davidov, QM, 120 y 554 [7])

$$|\gamma_{\vec{q}}\rangle \equiv |0,0,\dots,\gamma_{\vec{q}},\dots,0,0\rangle \quad (2.46)$$

y para que se cumplan las reglas de conmutación (2.42) la acción de los operadores  $\hat{b}_{\vec{q}}$  y  $\hat{b}_{\vec{q}}^+$  se define como sigue:

$$\begin{aligned} \hat{b}_{\vec{q}} |\gamma_{\vec{q}}\rangle &= \sqrt{\gamma_{\vec{q}}} |\gamma_{\vec{q}} - 1\rangle \\ \hat{b}_{\vec{q}}^+ |\gamma_{\vec{q}}\rangle &= \sqrt{\gamma_{\vec{q}} + 1} |\gamma_{\vec{q}} + 1\rangle \end{aligned} \quad (2.47)$$

Esta definición se obtiene rigurosamente gracias a relaciones de recurrencia que satisfacen los polinomios de Hermite, quienes constituyen un factor de la función de onda del oscilador armónico (Davidov, QM, 118 [7]).

Estas funciones están normalizadas por la condición

$$\langle \gamma_q | \gamma_{q'} \rangle = \delta_{qq'} \quad (2.48)$$

en general debería añadirse  $\delta_{jj'}$ .

Fácilmente se verifica que

$$\hat{b}_q^+ \hat{b}_q | \gamma_q \rangle = \gamma_q | \gamma_q \rangle \quad (2.49)$$

o sea que estas funciones son las autofunciones del operador “número de ocupación”:

$$\hat{n}_q = \hat{b}_q^+ \hat{b}_q \quad (2.50)$$

cuyos autovalores son precisamente  $\gamma_q$

El estado fundamental de la red cristalina se determina por el estado vacío:

$$|0\rangle = |0, 0, \dots, 0, \dots, 0, 0\rangle \quad (2.51)$$

tal que

$$\begin{aligned} \hat{b}_q |0\rangle &= 0 \\ \hat{b}_q^+ |0\rangle &= |1\rangle \end{aligned} \quad (2.52)$$

Fácilmente se comprueba que

$$| \gamma_q \rangle = \frac{1}{\sqrt{\gamma_q!}} (\hat{b}_q^+)^{\gamma_q} |0\rangle \quad (2.53)$$

El estado fundamental de la red es aquel que no tiene excitado ningún modo de oscilación  $\vec{q}$ , y su energía es fácil de obtener:

$$\varepsilon_0 = \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} \quad (2.54)$$

de acuerdo con (2.45) y (2.52).

Esta conclusión de que en el estado fundamental  $\varepsilon_0 \neq 0$ , cuando la temperatura es  $T = 0K$ , los átomos no deberían oscilar, tiene un carácter puramente cuántico y no le es posible una imagen clásica. Se suele hablar en este caso de “oscilaciones nulas”.

Veamos

$$\langle \gamma_q | = \frac{1}{\sqrt{\gamma_q!}} \langle 0 | (\hat{b}_q)^{\gamma_q} \quad (2.55)$$

así:

$$\begin{aligned} \langle \gamma_q | \gamma_q \rangle &= \frac{1}{\gamma_q!} \langle 0 | (\hat{b}_q)^{\gamma_q} (\hat{b}_q^+)^{\gamma_q} | 0 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{\gamma_q!}} \langle 0 | (\hat{b}_q)^{\gamma_q} | \gamma_q \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{\gamma_q!}} \langle 0 | (\hat{b}_q)^{\gamma_q-1} \sqrt{\gamma_q} | \gamma_q - 1 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{\gamma_q!}} \langle 0 | (\hat{b}_q)^{\gamma_q-2} \sqrt{\gamma_q(\gamma_q-1)} | \gamma_q - 2 \rangle \\ &= \frac{\sqrt{\gamma_q!}}{\sqrt{\gamma_q!}} \langle 0 | 0 \rangle = 1 \end{aligned} \quad (2.56)$$

En el estado fundamental

$$\langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \sum_q \hbar \omega_q \left\{ \langle 0 | \hat{b}_q^+ \hat{b}_q | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | 0 \rangle \right\} = \frac{1}{2} \sum_q \hbar \omega_q \quad (2.57)$$

como dijimos.

En el estado  $|\gamma_q\rangle$  la energía es

$$\varepsilon_{\gamma_q} = \langle \gamma_q | \hat{H} | \gamma_q \rangle = \sum_{q'} \hbar \omega_{q'} \left\{ \langle \gamma_q | \hat{b}_q^+ \hat{b}_q | \gamma_q \rangle + \frac{1}{2} \langle \gamma_q | \gamma_q \rangle \right\} \quad (2.58)$$

o sea,

$$\varepsilon_{\gamma_q} = \varepsilon_0 + \gamma_q \hbar \omega_q \quad (2.59)$$

a la energía del estado fundamental se le añade la energía del oscilador  $\bar{q}$ , cuyo número de ocupación es  $\gamma_q$ .

Veamos cómo se expresa el operador desplazamiento. Sustituyendo (2.40) en (2.21):

$$\xi_n = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_q}} (\hat{b}_q + \hat{b}_{-q}^+) e^{iq \cdot n} \quad (2.60)$$

Su valor medio es:

$$\begin{aligned} \langle \gamma_q | \xi_n | \gamma_q \rangle &= \sum_{q'} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_q}} e^{iq' \cdot n} \left\{ \langle \gamma_q | \hat{b}_q | \gamma_{q'} \rangle \delta_{qq'} + \langle \gamma_q | \hat{b}_{-q'}^+ | \gamma_{q'} \rangle \delta_{qq'} \right\} \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_q}} \left\{ \sqrt{\gamma_q} e^{iq \cdot n} \langle \gamma_q | \gamma_q - 1 \rangle + \sqrt{\gamma_q + 1} e^{iq \cdot n} \langle \gamma_q | \gamma_q + 1 \rangle \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

Notemos que teniendo en cuenta que

$$\sum_q \frac{1}{\sqrt{\omega_q}} \hat{b}_{-q}^+ e^{iq \cdot n} = \sum_{-q} \frac{1}{\sqrt{\omega_q}} \hat{b}_{-q}^+ e^{-i(-q) \cdot n} = \sum_{q'} \frac{1}{\sqrt{\omega_{q'}}} \hat{b}_{q'}^+ e^{-iq' \cdot n} \quad (2.62)$$

donde  $\bar{q}'$  sólo indica la sumatoria, podemos escribir (2.60) como sigue:

$$\xi_n = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_q}} (\hat{b}_q e^{iq \cdot n} + \hat{b}_{-q}^+ e^{-iq \cdot n}) \quad (2.63)$$

Notemos que:

$$\xi_n^+ = \sum_{\bar{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega_{\bar{q}}}} (\hat{b}_{\bar{q}}^+ e^{-i\bar{q}\cdot\vec{n}} + \hat{b}_{\bar{q}} e^{i\bar{q}\cdot\vec{n}}) \quad (2.64)$$

como era de esperar  $\xi_n = \xi_n^+$ , o sea, el operador desplazamiento es autoconjugado o hermítico, como corresponde a todo operador cuyo valor medio corresponde a una magnitud física real. Calculemos ahora:

$$\begin{aligned} \langle \gamma_{\bar{q}} | \xi_n^2 | \gamma_{\bar{q}} \rangle &= \langle \gamma_{\bar{q}} | \xi_n \xi_n^+ | \gamma_{\bar{q}} \rangle \\ &= \sum_{\bar{q}'} \frac{\hbar}{2mN\omega_{\bar{q}'}} \langle \gamma_{\bar{q}} | \left\{ (\hat{b}_{\bar{q}'}^+)^2 e^{2i\bar{q}'\cdot\vec{n}} + \hat{b}_{\bar{q}'} \hat{b}_{\bar{q}'}^+ + \hat{b}_{\bar{q}'}^+ \hat{b}_{\bar{q}'} + (\hat{b}_{\bar{q}'}^+)^2 e^{-2i\bar{q}'\cdot\vec{n}} \right\} | \gamma_{\bar{q}'} \rangle \delta_{\bar{q}\bar{q}'} \end{aligned} \quad (2.65)$$

Teniendo en cuenta (2.42) y (2.47)-(2.49)

$$\begin{aligned} \langle \gamma_{\bar{q}} | \xi_n^2 | \gamma_{\bar{q}} \rangle &= \sum_{\bar{q}'} \frac{\hbar}{2mN\omega_{\bar{q}'}} \left\{ \sqrt{\gamma_{\bar{q}'}(\gamma_{\bar{q}'} - 1)} e^{2i\bar{q}'\cdot\vec{n}} \langle \gamma_{\bar{q}} | \gamma_{\bar{q}} - 2 \rangle \delta_{\bar{q}\bar{q}'} + \langle \gamma_{\bar{q}} | \gamma_{\bar{q}'} \rangle \delta_{\bar{q}\bar{q}'} \right. \\ &\quad \left. + 2\gamma_{\bar{q}'} \langle \gamma_{\bar{q}} | \gamma_{\bar{q}'} \rangle \delta_{\bar{q}\bar{q}'} + \sqrt{(\gamma_{\bar{q}'} + 1)(\gamma_{\bar{q}'} + 2)} e^{-2i\bar{q}'\cdot\vec{n}} \langle \gamma_{\bar{q}} | \gamma_{\bar{q}'} + 2 \rangle \delta_{\bar{q}\bar{q}'} \right\} \end{aligned} \quad (2.66)$$

o sea:

$$\langle \gamma_{\bar{q}} | \xi_n^2 | \gamma_{\bar{q}} \rangle = \frac{\hbar\gamma_{\bar{q}}}{mN\omega_{\bar{q}}} + \sum_{\bar{q}' \neq 0} \frac{\hbar}{2mN\omega_{\bar{q}'}} \quad (2.67)$$

El segundo término es el aporte de las “oscilaciones nulas”.

El sumando con  $\bar{q}' = 0$  se ha excluido porque le correspondería el desplazamiento de la red en su conjunto (vea que el valor medio (2.67) sería el mismo, constante, para cualquier  $\vec{n}$ ), además, según (2.27)  $\omega_0 = 0$ , lo que haría divergir esta expresión (2.67); esto significa que la intensidad de las oscilaciones del modo  $\bar{q}$  es constante.

Notemos que en todo el análisis anterior tratamos un estado estacionario de la red cristalina, lo que significa que su energía es constante,  $\hat{H}$  no depende de  $t$ .

No nos detendremos en hallar la dependencia temporal, sólo aclararemos que en la representación de Heisenberg (Davidov, QM, 104 [7])

$$i\hbar \frac{d\hat{b}_q(t)}{dt} = [\hat{b}_q(t), \hat{H}] \quad \hat{b}_q(0) = \hat{b}_q \quad (2.68)$$

y usando (2.45) aquí el  $\hat{H}$  sigue siendo constante y (2.42) se obtiene (Davidov, TS, 41 [5])

$$\hat{b}_q(t) = \hat{b}_q e^{-i\omega_q t} \quad (2.69)$$

Sustituyendo (2.69) en (2.63) se obtiene fácilmente que la dependencia temporal del desplazamiento es  $e^{-i\omega_q t}$  y por tanto el valor medio (2.61) no se altera. Esto es muy razonable. Por otra parte, (2.67) es proporcional a la intensidad de la onda, o sea a la energía. Notemos que para el modo  $\vec{q}$  de la onda (oscilaciones colectivas) es constante, independiente del nodo. Esto significa que la energía está repartida uniformemente por toda la red cristalina. Por analogía con el fotón se introduce el fonón de energía  $\varepsilon_q = \hbar\omega_q$  y vector de onda  $\vec{q} = \frac{2\pi \vec{a}}{\lambda a}$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la onda de oscilaciones colectivas establecida en la red.

Los operadores  $\hat{b}_q^+$  y  $\hat{b}_q$  definidos en (2.47) son los de creación y aniquilación de un fonón en el estado  $\vec{q}$ . El número  $\gamma_q$  es el número de fonones en el estado  $\vec{q}$ . Su promedio



estadístico viene dado por la distribución de Bose-Einstein, por supuesto (pues  $\hat{b}_{\vec{q}}$  y  $\hat{b}_{\vec{q}}^+$  son operadores bosónicos):

$$\langle \gamma_{\vec{q}} \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T}} - 1} \quad (2.70)$$

El fonón es un bosón, no tiene nada que ver con el átomo, lo sea o no. Los fonones no interactúan entre sí, constituyen un gas ideal en equilibrio. Los  $\gamma_{\vec{q}}$  fonones del estado  $\vec{q}$  corresponden al oscilador  $\vec{q}$  con número de ocupación  $\gamma_{\vec{q}}$ , o sea, reflejan el modo de oscilación  $\vec{q}$  de la onda. Y por supuesto, que en conjunto tienen la misma energía. Es por ello que se dice que el fonón es una excitación colectiva.

Excitación porque en el estado fundamental,  $\gamma_{\vec{q}} = 0$ , no hay fonones, sólo están las “oscilaciones nulas”; y colectiva porque refleja el movimiento del conjunto de átomos como un todo.

De acuerdo con (2.27) y (2.28), la frecuencia del fonón es:

$$\omega_{\vec{q}} = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \sin \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \right| = \omega_{-\vec{q}} \quad (2.71)$$

gráficamente (Figura 6 [5]).

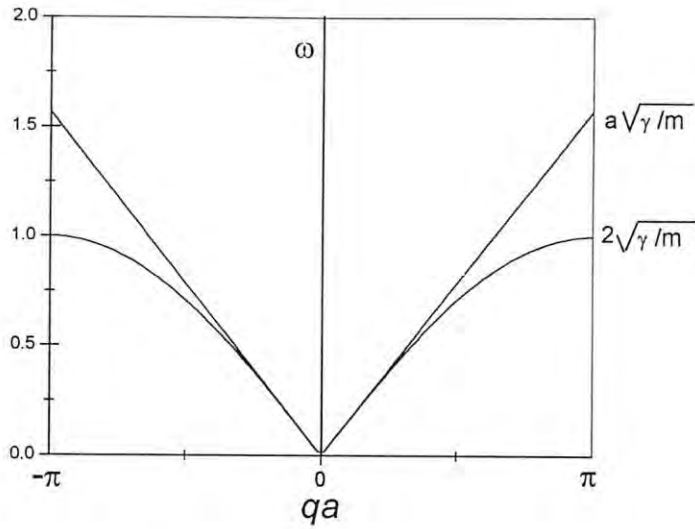


Figura 6

Calculemos las velocidades de fase y de grupo, asociadas con la onda, o sea, con el fonón:

$$v_f = \frac{\omega_q}{q} = \frac{2}{q} \sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \sin \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \right| \quad (2.72)$$

$$v_g = \frac{d\omega_q}{dq} = a \sqrt{\frac{\gamma}{m}} \left| \cos \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \right|$$

Para excitaciones (colectivas) de onda larga:

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1 \quad (2.73)$$

tenemos, desarrollando en serie de Taylor,

$$\left| \sin \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \right| = \left| \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} - \frac{1}{3!} \left( \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \right)^3 + \dots \right| \quad (2.74)$$

$$\left| \cos \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \right| = \left| 1 - \frac{1}{2!} \left( \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \right)^2 + \dots \right|$$

de modo que

$$\begin{aligned}\omega_q &= qa\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \\ v_f = v_g &= a\sqrt{\frac{\gamma}{m}}\end{aligned}\tag{2.75}$$

o sea,

$$\omega_q = qv_g\tag{2.76}$$

Recordemos que para la onda elástica que se propaga en la red cristalina (considerada como un medio continuo) la velocidad de propagación es

$$v_{ac} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma}{m}}a\tag{2.77}$$

pues la densidad  $\rho = m/a$  y el módulo de Young es

$$E = \frac{\gamma(\xi_n - \xi_{n-a})}{\frac{\xi_n - \xi_{n-a}}{a}} = \gamma a\tag{2.78}$$

Así, en el límite de onda larga las excitaciones elementales (ondas estacionarias) coinciden con las ondas elástica (acústicas) que se pueden establecer en el medio. De aquí que se denominen fonones acústicos. Recordemos que ya desde (2.16) y (2.17) fijamos el estado (o modo) de polarización  $j$  de la onda. Como sabemos, en una cadena lineal se pueden distinguir 3 estados de polarización: 1 longitudinal ( $j = l$ ) y 2 transversales ( $j = t$ ), perpendiculares entre sí.

Correspondientemente se tienen tres modos de polarización de los fonones acústicos. Por último, notemos que según (2.72), en los límites de la zona de Brillouin,

$$q \rightarrow \frac{\pi}{a} \begin{cases} v_f \rightarrow \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\gamma}{m}} \\ v_g \rightarrow 0 \end{cases} \quad (2.79)$$

Renunciando a la aproximación de vecinos cercanos, pero manteniendo la aproximación armónica, en vez de (2.16) debemos escribir:

$$U = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{l \neq n} \gamma_l (\xi_n - \xi_{n-l})^2 \quad (2.80)$$

Procediendo igual que obtuvimos (2.27), fácilmente se obtiene:

$$m\omega_q^2 = 4 \sum_l \gamma_l \sin^2 \frac{\vec{q} \cdot \vec{l}}{2}, \quad \text{con } \vec{l} = l\vec{a}; \quad l = 1, 2, \dots, N \quad (2.81)$$

Esta serie converge rápido. Por ejemplo para la interacción de Van der Waals, el aporte del segundo término no llega a 2% del primero (Davydov, TS, 43 [5]). Evidentemente se mantienen iguales todos los resultados anteriores. Lo cual implica que si en lugar de condiciones de contorno cíclicas (2.18) se toman fronteras fijas:

$$\xi_0 = \xi_{(N+1)a} = 0 \quad (2.82)$$

los resultados principales (2.45), (2.54) y (2.59) permanecen iguales, mientras que (2.67) sí cambia, no obstante sigue reflejando una onda (estacionaria) (Davydov, TS, 43 [5]).

## 2.5. Fonones en un cristal 1-D con dos átomos por celda elemental

Consideremos que, en una red unidimensional, en cada celda elemental hay dos átomos neutros cuyas masas son  $m_1$  y  $m_2$ . Los desplazamientos de los átomos de la

posición de equilibrio 0 y  $\bar{a}/2$  en la celda elemental del vector  $\bar{n}$  los designaremos con la letras  $\xi_{n,1}$  y  $\xi_{n,2}$  (ver Figura 4).

En la aproximación armónica y de átomos vecinos, la energía potencial de las desviaciones de los átomos de las posiciones de equilibrio se expresa por la expresión cuadrática:

$$U = \frac{\gamma}{2} \sum_{\bar{n}} \left\{ 2(\xi_{\bar{n},1} - \xi_{\bar{n},2})^2 + (\xi_{\bar{n},1} - \xi_{\bar{n}-\bar{a},2})^2 + (\xi_{\bar{n}+\bar{a},1} - \xi_{\bar{n},2})^2 \right\} \quad (2.83)$$

y la energía cinética

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\bar{n}} \left\{ m_1 \dot{\xi}_{\bar{n},1}^2 + m_2 \dot{\xi}_{\bar{n},2}^2 \right\} = \frac{1}{2} \sum_{\bar{n}} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\xi}_{\bar{n},\alpha}^2 \quad \alpha = 1,2 \quad (2.84)$$

donde  $\alpha$  indica el tipo de átomo. Otra vez  $\xi_{\bar{n},\alpha}$  es el desplazamiento correspondiente a un estado de polarización determinado; o sea, que  $j$  está fijo. Es una de las tres coordenadas cartesianas.

Tomando condiciones de contorno cíclicas:

$$\xi_{\bar{n},\alpha} = \xi_{\bar{n}+N\bar{a},\alpha} \quad (2.85)$$

donde  $N$  es la cantidad de celdas elementales del cristal. Pasemos a las coordenadas generalizadas colectivas  $\bar{e}_{q,\alpha} A_q$  como sigue:

$$\xi_{\bar{n},\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_{\alpha} N}} \sum_q \bar{e}_{q,\alpha} A_q e^{iq \cdot \bar{n}} \quad (2.86)$$

donde

$$\bar{e}_{q,\alpha} = \bar{e}_{q,\alpha}^* = cte \quad (2.87)$$

son funciones reales constantes que definiremos más adelante, además

$$A_{\bar{q}} = A_{-q}^* \quad (2.88)$$

para garantizar que  $\xi_{\bar{n},\alpha}$  sea real.

Sustituyamos (2.86) en (2.83), y teniendo en cuenta (2.23) y (2.88),

$$U = \frac{\gamma}{2} \sum_{\bar{n}} \left\{ 2(\xi_{\bar{n},1}^2 - 2\xi_{\bar{n},1}\xi_{\bar{n},2} + \xi_{\bar{n},2}^2) + \xi_{\bar{n},1}^2 - 2\xi_{\bar{n},1}\xi_{\bar{n}-a,2} + \xi_{\bar{n}-a,2}^2 \right. \\ \left. + \xi_{\bar{n}+a,1}^2 - 2\xi_{\bar{n}+a,1}\xi_{\bar{n},2} + \xi_{\bar{n},2}^2 \right\} \quad (2.89)$$

$$= \frac{\gamma}{2} \sum_{\bar{q}} \left\{ \frac{4}{m_1} \bar{e}_{\bar{q},1} \bar{e}_{\bar{q},1} - \frac{4}{\sqrt{m_1 m_2}} (1 + e^{i\bar{q} \cdot a}) \bar{e}_{\bar{q},1} \bar{e}_{\bar{q},2} + \frac{4}{m_2} \bar{e}_{\bar{q},2} \bar{e}_{\bar{q},2} \right\} A_{\bar{q}} A_{-\bar{q}} \quad (2.90)$$

Introduzcamos la matriz de fuerza  $D_{\alpha\beta}(\bar{q})$  cuyos elementos son:

$$D_{11}(\bar{q}) = \frac{4\gamma}{m_1}, \quad D_{22}(\bar{q}) = \frac{4\gamma}{m_2} \\ D_{12}(\bar{q}) = -\frac{2\gamma}{\sqrt{m_1 m_2}} (1 + e^{i\bar{q} \cdot a}) = D_{21}^*(\bar{q}) \quad (2.91)$$

Notemos que

$$D_{12}^*(-\bar{q}) = D_{12}(\bar{q}) \\ D_{21}^*(-\bar{q}) = D_{21}(\bar{q}) \quad (2.92)$$

garantiza que la energía potencial sea real:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} \sum_{\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(\bar{q}) \bar{e}_{\bar{q},\alpha} \bar{e}_{\bar{q},\beta} A_{\bar{q}} A_{-\bar{q}} \quad (2.93)$$

Sustituyendo (2.86) en (2.84) se encuentra fácilmente que la energía cinética es

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} \sum_{\alpha} \bar{e}_{\bar{q},\alpha} \bar{e}_{\bar{q},\alpha} \dot{A}_{\bar{q}} \dot{A}_{-\bar{q}} \quad (2.94)$$

Las masas  $m_1$  y  $m_2$  desaparece por la forma en que escogimos (2.86). La lagrangiana resulta:

$$\begin{aligned} L = T - U &= \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} \sum_{\alpha} \left\{ \bar{e}_{\bar{q},\alpha} \bar{e}_{\bar{q},\alpha} \dot{A}_{\bar{q}} \dot{A}_{-\bar{q}} - \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\bar{q}) \bar{e}_{\bar{q},\alpha} A_{\bar{q}} \bar{e}_{\bar{q},\beta} A_{-\bar{q}} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\bar{q}} \sum_{\alpha} \left\{ \mathcal{Q}_{\bar{q},\alpha} \mathcal{Q}_{-\bar{q},\alpha} - \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\bar{q}) \mathcal{Q}_{\bar{q},\alpha} \mathcal{Q}_{-\bar{q},\beta} \right\} \end{aligned} \quad (2.95)$$

donde introdujimos las coordenadas generalizadas, complejas conjugadas de las usadas en (2.86)

$$\mathcal{Q}_{\bar{q},\alpha} = \bar{e}_{\bar{q},\alpha} A_{-\bar{q}} = \bar{e}_{\bar{q},\alpha} A_{\bar{q}}^* \quad (2.96)$$

Y tuvimos presente (2.87) y (2.88). Las ecuaciones de Lagrange (Landau, Mechanics, 10 [6])

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathcal{Q}}_{\bar{q},\alpha}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \mathcal{Q}_{\bar{q},\alpha}} = 0 \quad (2.97)$$

en este caso resultan:

$$\bar{e}_{\bar{q},\alpha} \ddot{A}_{\bar{q}} + \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\bar{q}) \bar{e}_{\bar{q},\beta} = 0 \quad (2.98)$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales se transforma aceptando que  $A_{\bar{q}}$  varía armónicamente

$$\ddot{A}_{\bar{q}} = -\omega_{\bar{q}}^2 A_{\bar{q}} \quad (2.99)$$

con frecuencia  $\omega_{\bar{q}}$ , obteniéndose un sistema de ecuaciones algebraicas: (sustituyendo

(2.99) en (2.98))

$$-\bar{e}_{\bar{q},\alpha}\omega_{\bar{q}}^2 + \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\bar{q})\bar{e}_{\bar{q},\beta} = 0 \quad (2.100)$$

para las incógnitas  $\bar{e}_{\bar{q},\alpha}$ , cuya solución no es trivial si y sólo si

$$\det\|D_{\alpha,\beta}(\bar{q}) - \omega_{\bar{q}}^2\delta_{\alpha\beta}\| = 0 \quad (2.101)$$

o sea,

$$\begin{vmatrix} D_{11}(\bar{q}) - \omega_{\bar{q}}^2 & D_{12}(\bar{q}) \\ D_{21}(\bar{q}) & D_{22}(\bar{q}) - \omega_{\bar{q}}^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.102)$$

o mejor,

$$\omega_{\bar{q}}^4 - [D_{11}(\bar{q}) + D_{22}(\bar{q})]\omega_{\bar{q}}^2 + [D_{11}(\bar{q})D_{22}(\bar{q}) - D_{21}(\bar{q})D_{12}(\bar{q})] = 0 \quad (2.103)$$

ecuación cuadrática que tiene dos soluciones:

$$\omega_{\bar{q},\pm}^2 = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(D_{11} + D_{22})^2 - 4(D_{11}D_{22} - D_{21}D_{12})} \quad (2.104)$$

Teniendo en cuenta (2.91) y (2.92)

$$D_{11} + D_{22} = 4\gamma \frac{m_2 + m_1}{m_1 m_2} = 4\gamma \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \quad (2.105)$$

$$D_{11} \cdot D_{22} = \frac{(4\gamma)^2}{m_1 m_2} \quad (2.106)$$

$$D_{21}D_{12} = D_{12}(\bar{q})D_{21}(\bar{q}) = D_{12}(\bar{q})D_{21}^*(-\bar{q}) = \frac{4\gamma^2}{m_1 m_2} (1 + e^{iq\cdot a})(1 + e^{-iq\cdot a}) \quad (2.107)$$

$$D_{11} \cdot D_{22} - D_{21}D_{12} = \frac{(4\gamma)^2}{m_1 m_2} \left[ 1 - \frac{1}{4}(1 + e^{iq\cdot a})(1 + e^{-iq\cdot a}) \right] \quad (2.108)$$



e introduciendo  $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ , obtenemos

$$\omega_{q,\pm}^2 = 2\gamma \left\{ \frac{1}{\mu} \pm \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{m_1 m_2} \left[ 1 - \frac{1}{4} (1 + e^{iq \cdot a})(1 + e^{-iq \cdot a}) \right]} \right\} \quad (2.109)$$

Veamos

$$(1 + e^{iq \cdot a})(1 + e^{-iq \cdot a}) = 4 \cos^2 \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2} \quad (2.110)$$

fácilmente se ve que resulta

$$\omega_{q,\pm}^2 = 2\gamma \left\{ \frac{1}{\mu} \pm \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2 \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2}} \right\} \quad (2.111)$$

En el centro de la primera zona de Brillouin  $\vec{q} = 0$  tenemos:

$$\begin{aligned} \omega_{q,+}^2 &= \frac{4\gamma}{\mu} \\ \omega_{q,-}^2 &= 0 \end{aligned} \quad (2.112)$$

mientras que en las fronteras  $q = \pm \pi/a$

$$\omega_{q,+}^2 = 2\gamma \left\{ \frac{1}{\mu} + \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{m_1 m_2}} \right\} \quad (2.113)$$

$$\omega_{q,-}^2 = 2\gamma \left\{ \frac{1}{\mu} - \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{m_1 m_2}} \right\} \quad (2.114)$$

En el límite de ondas largas  $qa \ll 1$  y recordando (2.74), así como

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x + \dots$$

obtenemos

$$\omega_{q,\pm}^2 = \frac{2\gamma}{\mu} \left\{ 1 \pm \left[ 1 - \frac{1}{4} \frac{\mu^2}{m_1 m_2} (\bar{q} \cdot \bar{a})^2 \right] \right\} \quad (2.115)$$

o sea

$$\omega_{q,\pm}^2 = \frac{2\gamma}{\mu} \left[ 2 - \frac{1}{4} \frac{\mu^2}{m_1 m_2} (\bar{q} \cdot \bar{a})^2 \right] \quad (2.116)$$

$$\omega_{q,\pm}^2 = \frac{2\gamma}{\mu} \left[ \frac{1}{4} \frac{\mu^2}{m_1 m_2} (\bar{q} \cdot \bar{a})^2 \right] = \frac{\gamma}{2(m_1 m_2)} (\bar{q} \cdot \bar{a})^2 \quad (2.117)$$

En conclusión

$$\omega_+(\bar{q}) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{\mu}} \quad (\text{rama óptica}) \quad (2.118)$$

$$\omega_-(\bar{q}) = \frac{\bar{q} \cdot \bar{a}}{2} \sqrt{\frac{2\gamma}{m_1 + m_2}} \quad (\text{rama acústica}) \quad (2.119)$$

Notemos que (2.119) coincide con (2.75) si allí se toma  $m = 2(m_1 + m_2)$  por lo que se dice que esta solución corresponde a la rama acústica de las excitaciones colectivas,

mientras que (2.118) se dice que corresponde a la rama óptica.

Notemos que en general: (ver (2.112)-(2.114))

$$\omega_+(0) > \omega_+\left(\frac{\pi}{a}\right) > \omega_-\left(\frac{\pi}{a}\right) > \omega_-(0) \quad (2.120)$$

Sea  $m_1 \ll m_2$ , entonces: (ver (2.113))

$$\omega_+\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{4\gamma}{m_1} \quad (2.121)$$

de aquí:

$$\omega_+ \left( \frac{\pi}{a} \right) = 2 \sqrt{\frac{\gamma}{m_1}} \quad (2.122)$$

También considerando que  $\sqrt{1-x} \approx 1 - x/2$ , tenemos

$$\omega_-^2 \left( \frac{\pi}{a} \right) = \frac{4\gamma}{m_2} \quad (2.123)$$

de aquí que para  $m_1 \ll m_2$

$$\omega_- \left( \frac{\pi}{a} \right) = 2 \sqrt{\frac{\gamma}{m_2}} \quad (2.124)$$

gráficamente (Davidov TS pag. 48 fig. 12).

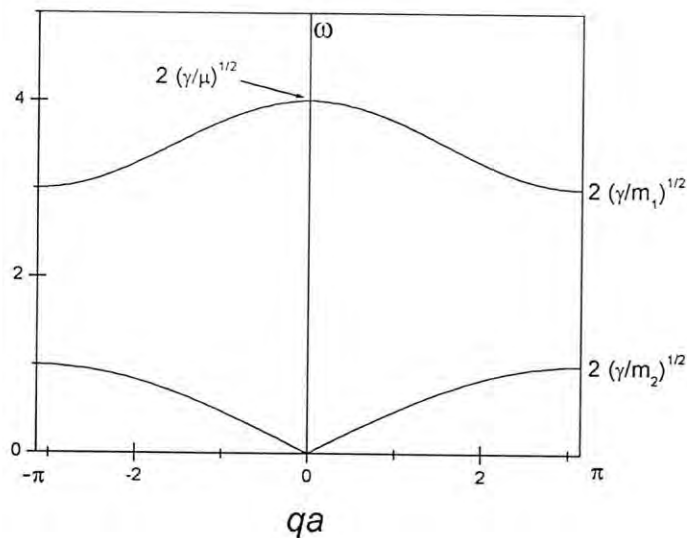


Figura 7

Rescribimos la ecuación (2.100) como sigue

$$\bar{e}_{\alpha s}(\vec{q}) \omega_s^2(\vec{q}) - \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}) \bar{e}_{\beta s}(\vec{q}) = 0 \quad (2.125)$$

distinguiendo ahora las ramas:

$$S = \begin{cases} + & \text{rama óptica} \\ - & \text{rama acústica} \end{cases} \quad (2.126)$$

Las soluciones deben ser ortogonales y además pueden ser normalizadas, o sea:

$$\sum_{\alpha} \bar{e}_{\alpha S}(\vec{q}) e_{\alpha S'}(\vec{q}) = \delta_{SS'} \quad (2.127)$$

Escribamos (2.125) explícitamente

$$\begin{aligned} [\omega_S^2(\vec{q}) - D_{11}(\vec{q})] e_{1S}(\vec{q}) - D_{12}(\vec{q}) e_{2S}(\vec{q}) &= 0 \\ -D_{12}(\vec{q}) e_{1S}(\vec{q}) + [\omega_S^2(\vec{q}) - D_{22}(\vec{q})] e_{2S}(\vec{q}) &= 0 \end{aligned} \quad (2.128)$$

de aquí

$$\frac{e_{1S}(\vec{q})}{e_{2S}(\vec{q})} = \frac{D_{12}(\vec{q})}{\omega_S^2(\vec{q}) - D_{11}(\vec{q})} = \frac{\omega_S^2(\vec{q}) - D_{22}(\vec{q})}{D_{21}(\vec{q})} \quad (2.129)$$

según (2.91)

$$\frac{e_{1S}(\vec{q})}{e_{2S}(\vec{q})} = \frac{2\gamma \sqrt{(1 + e^{iq \cdot \vec{a}})^2}}{\sqrt{m_1 m_2} \left[ \frac{4\gamma}{m_1} - \omega_S^2(\vec{q}) \right]} = \frac{4\gamma \cos \frac{\vec{q} \cdot \vec{a}}{2}}{\sqrt{m_1 m_2} \left[ \frac{4\gamma}{m_1} - \omega_S^2(\vec{q}) \right]} \quad (2.130)$$

En el límite de ondas largas  $\vec{q} \cdot \vec{a} \ll 1$  para la rama óptica tenemos

$$\frac{e_{1+}(\vec{q})}{e_{2+}(\vec{q})} = -\sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \quad (2.131)$$

lo cual indica, de acuerdo con (2.86), que los desplazamientos de los átomos vecinos  $\xi_{n,1}$  y  $\xi_{n,2}$  ocurren en sentidos contrarios, o sea, las oscilaciones de átomos vecinos están en oposición de fase.

Para la rama acústica

$$\frac{e_{1-}(\vec{q})}{e_{2-}(\vec{q})} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad (2.132)$$

lo cual indica que según (2.86),  $\xi_{n,1}$  y  $\xi_{n,2}$  ocurren en el mismo sentido; o sea, 1 y 2 oscilan en fase.

En los cristales iónicos las oscilaciones ópticas implican oscilaciones del momento dipolar de la celda elemental, lo que determina el comportamiento óptico del cristal en el rango de frecuencias  $\omega_+(\vec{q})$ . De aquí la denominación de rama óptica.

De acuerdo con todo lo visto, hay que distinguir entre  $e_{\alpha+}(\vec{q})$  y  $e_{\alpha-}(\vec{q})$ , por lo que con todo rigor, en lugar de (2.86) debe aparecer:

$$\xi_{n,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_\alpha N}} \sum_{\vec{q}} \sum_S \bar{e}_{\alpha S}(\vec{q}) A_{\vec{q}S} e^{i\vec{q}\cdot\vec{n}} \quad (2.133)$$

Por lo tanto se obtiene, de manera igual que (2.93), la energía potencial:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha\beta} \sum_{SS'} D_{\alpha\beta}(\vec{q}) e_{\alpha S}(\vec{q}) e_{\beta S'}(\vec{q}) A_{\vec{q},S} A_{-\vec{q},S'} \quad (2.134)$$

y de manera igual que (2.94), la energía cinética

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha\beta} \sum_{SS'} e_{\alpha S}(\vec{q}) e_{\beta S'}(\vec{q}) \dot{A}_{\vec{q},S} \dot{A}_{-\vec{q},S'} \quad (2.135)$$

Valiéndose de la condición de ortonormalidad (2.127) fácilmente obtenemos para la energía cinética

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}} \sum_S \dot{A}_{\vec{q},S} \dot{A}_{-\vec{q},S} \quad (2.136)$$

Veamos la energía potencial, según (2.125) en (2.134)

$$U = \frac{1}{2} \sum_q \sum_{\alpha\beta} \sum_{SS'} \omega_s^2(\bar{q}) e_{\alpha S'}(\bar{q}) e_{\alpha S}(\bar{q}) A_{q,S} A_{-q,S'} = \frac{1}{2} \sum_q \sum_S \omega_s^2(\bar{q}) A_{q,S} A_{-q,S} \quad (2.137)$$

El lagrangiano es:

$$L = \frac{1}{2} \sum_q \sum_S \{ \dot{A}_{q,S} \dot{A}_{-q,S} - \omega_s^2(\bar{q}) A_{q,S} A_{-q,S} \} \quad (2.138)$$

El impulso generalizado es:

$$P_{q,S} = \frac{\partial L}{\partial \dot{A}_{q,S}} = \dot{A}_{-q,S} \quad (2.139)$$

Así la función de Hamilton clásica (energía) es:

$$E = \frac{1}{2} \sum_q \sum_S \{ P_{q,S} P_{-q,S} + \omega_s^2(\bar{q}) A_{q,S} A_{-q,S} \} \quad (2.140)$$

(note que es casi igual que (2.33) si allí hacemos  $m = 1$  ).

Por analogía con (2.40) introducimos los operadores:

$$\hat{A}_{q,S} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s(\bar{q})}} (\hat{b}_q + \hat{b}_{-q}^+) \quad (2.141)$$

$$\hat{P}_{q,S} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_s(\bar{q})}{2}} (\hat{b}_q^+ - \hat{b}_{-q}) \quad (2.142)$$

El paso a la Mecánica Cuántica se obtiene

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow \hat{A} \\ P \rightarrow \hat{P} \end{array} \right\} \Rightarrow E \rightarrow \hat{H} \quad (2.143)$$

y se obtiene el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_q \sum_S \{ \hat{P}_{q,S} \hat{P}_{-q,S} + \omega_s^2(\bar{q}) \hat{A}_{q,S} \hat{A}_{-q,S} \} \quad (2.144)$$

completamente análogo a (2.39) y transformándolo igual que aquél obtenemos:

$$\hat{H} = \sum_s \sum_q \left\{ \hat{b}_{q,s}^+ \hat{b}_{q,s} + \frac{1}{2} \right\} \hbar \omega_s(\bar{q}) \quad (2.145)$$

completamente análoga a (2.43).

De igual manera se obtiene la energía del estado fundamental (ver (2.54))

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_s \sum_q \hbar \omega_{q,s} \quad (2.146)$$

mientras que la de un estado excitado: (ver (2.59))

$$E_{\partial_{q,s}} = E_0 + \partial_{q,s} \hbar \omega_{q,s} \quad (2.147)$$

El operador desplazamiento se obtiene sustituyendo (2.141) en (2.86)

$$\xi_{n,\alpha}^{(s)} = \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_\alpha}} \sum_q \frac{e_{\alpha s}(\bar{q})}{\sqrt{\omega_s(\bar{q})}} (\hat{b}_q e^{iq \cdot n} + \hat{b}_q^+ e^{-iq \cdot n}) \quad (2.148)$$

los valores medios de  $\xi_{n,\alpha}^{(s)}$  y  $(\xi_{n,\alpha}^{(s)})^2$  quedan completamente análogos a (2.61) y (2.67) respectivamente.

La variación con el tiempo de  $\hat{b}_{q,s}(t)$  es igual que (2.69). La interpretación de los valores medios de los operadores  $\xi_{n,\alpha}^{(s)}$  (amplitud) y  $(\xi_{n,\alpha}^{(s)})^2$  (cuadrado de la amplitud  $\approx$  intensidad de oscilaciones) es análoga, sólo hay que tener cuidado con la  $S$ : la energía total de la red cristalina incluye los dos valores de  $S$ ).

En total hay tres modos acústicos y tres ópticos. El concepto de fonón se introduce igual que antes.

### Capítulo 3. Dos electrones en un potencial de oscilador armónico externo

En este capítulo se aborda el problema de la ecuación de Schrödinger para dos electrones que interactúan entre sí a través de un potencial de repulsión coulombiano; además consideramos que este sistema se encuentra sometido a un potencial de oscilador armónico externo. La idea es resolver dicho problema para un conjunto particular no numerable de frecuencias de oscilación. Las soluciones que se obtienen son para el estado base y algunos estados excitados en la configuración simple y triplete del spin. Los cálculos se realizan siguiendo el método desarrollado en [8].

Por lo general son pocos los problemas de una partícula simple en la Mecánica Cuántica que pueden ser resueltos analíticamente, entre los más conocidos podemos encontrar por ejemplo, el átomo de hidrogeno y el oscilador armónico. Asimismo también tiene solución analítica el problema de muchos cuerpos que interactúan en un potencial de oscilador armónico.

El hecho esencial de este capítulo radica en que hay sistemas correlacionados coulombianamente, los cuales tienen solución analítica, como es el caso de dos electrones sometidos a un potencial del tipo oscilador armónico.

Algunos trabajo anteriores similares al presentado que aparecen en la literatura pueden ser encontrados en: la solución analítica para el estado base de una partícula con un potencial de oscilador [9]; soluciones con un potencial interpartícula el cual necesariamente tiene un término lineal [10] ; tratamiento en base a la teoría de perturbaciones [11]; y con varios cálculos numéricos [12-14]. Un estudio similar de los efectos de correlación fue realizado por Bryant [15] en un sistema de dos dimensiones de barrera infinita, el cual fue



resuelto, a través de la ecuación de Schrodinger numéricamente. En [16] se estudió la cristalización de Wigner en una fase de pares con dos electrones por sitio de la red. El tratamiento realizado en este trabajo puede ser aplicado también al caso bidimensional, donde un campo magnético homogéneo puede ser aplicado [17].

Hay que aclarar que por solución analítica (exacta) en este caso, entendemos la forma de reducir el problema de ecuaciones diferenciales parciales de seis dimensiones a sólo encontrar la raíz real de un polinomio.

De cualquier manera, la solución aquí presentada existe para un cierto conjunto de frecuencias de oscilación discretas.

El Hamiltoniano del sistema esta dado por

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \frac{1}{2}\omega^2\vec{r}_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{1}{2}\omega^2\vec{r}_2^2 + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (3.1)$$

donde  $\vec{r}_1, \vec{r}_2$  son los operadores de posición de los electrones. Además estamos considerando unidades atómicas, donde  $\hbar = m = e = 1$ .

Introduciremos las coordenadas relativas y de centro de masa cuyas nuevas variables son:

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ \vec{R} &= \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Para poder tener un sistema de ecuaciones desacopladas, es decir que  $\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_R$ , se requiere hacer un cambio de variables, de tal forma que se tenga a  $\vec{r}_1 = \vec{r}_1(\vec{R}, \vec{r})$  y

$r_2 = (\bar{R}, \bar{r})$  con la misma dependencia. Con este cambio de variables fácilmente se desacoplan los términos sin derivada:

$$\bar{r}_1 = \bar{R} - \frac{1}{2}\bar{r}, \quad \bar{r}_2 = \bar{R} + \frac{1}{2}\bar{r} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{2}\omega^2 \bar{r}_1^2 + \frac{1}{2}\omega^2 \bar{r}_2^2 = \frac{1}{2}\omega^2 \left(\bar{R} - \frac{1}{2}\bar{r}\right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2 \left(\bar{R} + \frac{1}{2}\bar{r}\right)^2 = \omega^2 \bar{R}^2 + \frac{1}{4}\omega^2 \bar{r}^2 \quad (3.4)$$

Ahora se procede con los términos que contienen las derivadas:

$$\nabla_1 = \frac{\partial}{\partial \bar{r}_1} = \frac{\partial \bar{r}_1(\bar{r}, \bar{R})}{\partial \bar{r}} \frac{\partial \bar{r}}{\partial \bar{r}_1} + \frac{\partial \bar{r}_1(\bar{r}, \bar{R})}{\partial \bar{R}} \frac{\partial \bar{R}}{\partial \bar{r}_1} \quad (3.5)$$

$$\nabla_1^2 = \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial \bar{R}^2} + \frac{\partial}{\partial \bar{R}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \quad (3.6)$$

$$\nabla_1^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{4} \nabla_{\bar{R}}^2 + \nabla_r \cdot \nabla_{\bar{R}} \quad (3.7)$$

asimismo:

$$\nabla_2 = \frac{\partial}{\partial \bar{r}_2} = \frac{\partial \bar{r}_2(\bar{r}, \bar{R})}{\partial \bar{r}} \frac{\partial \bar{r}}{\partial \bar{r}_2} + \frac{\partial \bar{r}_2(\bar{r}, \bar{R})}{\partial \bar{R}} \frac{\partial \bar{R}}{\partial \bar{r}_2} \quad (3.8)$$

$$\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}^2} + \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial \bar{R}^2} - \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{R}} \quad (3.9)$$

$$\nabla_2^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{4} \nabla_{\bar{R}}^2 - \nabla_r \cdot \nabla_{\bar{R}} \quad (3.10)$$

$$\nabla_1^2 + \nabla_2^2 = 2\nabla_r^2 + \frac{1}{2}\nabla_R^2 \quad (3.11)$$

Entonces se puede escribir el Hamiltoniano como

$$\hat{H} = -\nabla_r^2 + \frac{1}{4}\omega^2 r^2 + \frac{1}{r} - \frac{1}{4}\nabla_R^2 + \omega^2 R^2 = \hat{H}_r + \hat{H}_R \quad (3.12)$$

Dado que  $\hat{H}$  es independiente del spin, la función de onda puede expresarse de la siguiente forma:

$$\Psi(1,2) = \varphi(\vec{r})\xi(\vec{R})\chi(S_1, S_2) \quad (3.13)$$

El principio de Pauli exige que si  $\chi$  es simétrica ante el intercambio de partículas (estado triplete) entonces  $\varphi$  debe ser antisimétrica, es decir,

$$\varphi(-\vec{r}) = -\varphi(\vec{r}). \quad (3.14)$$

Ahora si  $\chi$  es antisimétrica (estado singlete) entonces se tiene que  $\varphi(-\vec{r}) = \varphi(\vec{r})$ .

En este caso no hay restricción en  $\xi(\vec{R})$  porque  $\vec{R}$  es simétrica, entonces el principio de Pauli hace que no se considere la parte del spin.

Con el Hamiltoniano (3.12) la ecuación de Schrödinger es separable

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + \frac{1}{2}\omega_r^2 r^2 + \frac{1}{r} \right] \varphi(\vec{r}) = \varepsilon' \varphi(\vec{r}) \quad (3.15)$$

$$\omega_r = \frac{1}{2}\omega \quad \text{y} \quad \varepsilon' = \frac{1}{2}\varepsilon \quad (3.16)$$

además

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_R^2 + \frac{1}{2}\omega_R^2 R^2 \right] \xi(\vec{R}) = \eta' \xi(\vec{R}) \quad (3.17)$$

$\omega_R = 2\omega$  y asimismo  $\eta' = 2\eta$  y la energía total  $E = \varepsilon + \eta$

La condición de normalización para  $\psi$  puede ser escrita como

$$\int dr |\varphi(\bar{r})|^2 = 1 \quad (3.18)$$

$$\int dR |\xi(\bar{R})|^2 = 1 \quad (3.19)$$

Se sabe que en coordenadas esféricas es posible separar el módulo de  $\bar{r}$  de la coordenada angular. En efecto, si  $\bar{r} = \frac{\bar{r}}{r}$  y con la función:

$$\varphi(\bar{r}) = \frac{u(\bar{r})}{\bar{r}} Y_{lm}(\bar{r}) \quad (3.20)$$

donde  $Y_{lm}$  son los armónicos esféricos. Asimismo  $u(\bar{r})$  está determinado por la parte radial de la ecuación de Schrödinger, donde el Laplaciano en coordenadas esféricas está dado por

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) \right) + \frac{\hat{L}^2}{r^2} \quad (3.21)$$

donde  $\hat{L}$  es el operador del momento angular con su autovalor respectivo

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.22)$$

entonces al hacer el desarrollo se obtiene

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} \omega_r^2 r^2 + \frac{1}{2r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] u(\bar{r}) = \varepsilon' u(\bar{r}) \quad (3.23)$$

### 3.1. Solución aproximada de la parte radial de la ecuación de Schrödinger

De la expresión (3.23) se define un potencial efectivo dado por la expresión

$$V_{eff} = \frac{1}{2} \omega_r^2 r^2 + \frac{1}{2r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (3.24)$$

el cual es expandido alrededor de su posición mínima  $r_0$  en una serie de Taylor

$$V_{eff} = V_{eff}(r_0) + V'_{eff}(r_0)(r - r_0) + \frac{1}{2}V''_{eff}(r_0)(r - r_0)^2 + \dots \quad (3.25)$$

ahora hacemos que

$$V_0 = V_{eff}(r_0) \quad y \quad \omega_e^2 = V''_{eff}(r_0). \quad (3.26)$$

Cabe aclarar que el segundo término de la expansión es cero dado que es un mínimo, entonces se puede escribir:

$$V_{eff} = V_0 + \frac{1}{2}\omega_e^2(r - r_0)^2 + \dots \quad (3.27)$$

En efecto, si para encontrar el mínimo hacemos

$$\frac{dV_{eff}}{dr} = 0 \quad (3.28)$$

entonces

$$\left. \frac{dV_{eff}}{dr} \right|_{r_0} = \omega_r^2 r_0 - \frac{1}{2r_0^2} - \frac{l(l+1)}{r_0^3} = 0 \quad (3.29)$$

Entonces  $r_0$  es solución de:

$$r_0^4 - \frac{1}{2\omega_r^2} r_0 - \frac{l(l+1)}{\omega_r^2} = 0 \quad (3.30)$$

Se sabe que  $r_0$  puede ser visto como la distancia clásica del electrón en el estado base. Para  $l = 0$  es fácil encontrar que:

$$r_0 = \left(2\omega_r^2\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (3.31)$$

$$V_0 = \frac{3}{2} \left[ \frac{\omega_r}{2} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (3.32)$$

$$\omega_e = \sqrt{3} \omega_r \quad (3.33)$$

En este caso los autovalores aproximados tienen la forma:

$$\varepsilon'_m = V_0 + \omega_e \left[ m + \frac{1}{2} \right], \quad m = 0, 1, \dots, \quad (3.34)$$

donde la función de onda para el estado base (aproximada) esta dada por

$$u_0(r) = \left[ \frac{\omega_e}{\pi} \right]^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\omega_e}{2}(r-r_0)^2} \quad (3.35)$$

con  $V_0$  y  $\omega_r$  dependiendo de  $l$ . La ecuación (3.34) es la mejor solo si  $\omega_r$  es muy pequeña como se ve más adelante. Para  $\omega_r$  muy grandes la densidad del electrón es alta y por tanto aplicable el modelo de partícula independiente (despreciando la interacción electrón-electrón) entonces el autovalor esta dado por

$$\varepsilon' = \omega_r \left[ 2m + \frac{3}{2} \right], \quad m = 0, 1, \dots, \quad (3.36)$$

Las curvas para el estado base en ambos casos son presentadas en la Figura 8. Obviamente el modelo de las partículas independientes (despreciando la interacción coulombiana) falla para describir el movimiento relativo de los electrones para bajas densidades o  $\omega_r$ .

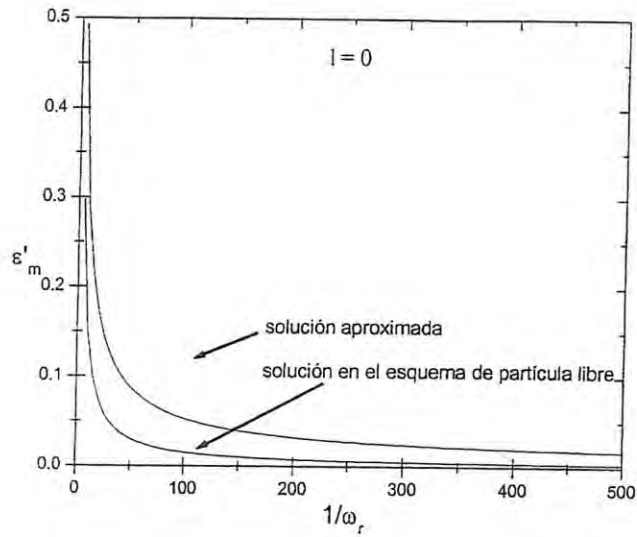


Figura 8

### 3.2. Solución Exacta

Para encontrar la solución exacta se procede con la introducción de variables reducidas en la ecuación y los cambios de variable:

$$\rho = \sqrt{\omega_r} r \quad \varepsilon'' = \frac{2\varepsilon'}{\omega_r} \quad (3.37)$$

Al desarrollar la solución asintótica para  $r \rightarrow \infty$  usamos la función

$$u(\rho) = e^{-\frac{1}{2}\rho^2} t(\rho) \quad (3.38)$$

Al derivar esta función dos veces y al considerar los cambios de variable se puede deducir la expresión

$$\rho^2 t'' - 2\rho^3 t' + \left[ (\varepsilon'' - 1) - \frac{1}{\sqrt{\omega_r}} \rho - l(l+1) \right] t = 0 \quad (3.39)$$

para la cual se propone una solución en series de la forma

$$t(\rho) = \rho^m \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} \rho^{\nu} \quad (3.40)$$

donde  $m = l + 1$ , y despreciando la solución irregular  $m = -1$ . Al encontrar la primera y segunda derivada con respecto a  $\rho$  y recorrer los subíndices de las sumatorias se establecen las relaciones de recurrencia para los coeficientes  $a_{\nu}$ :

$$a_0 \neq 0 \quad (3.41)$$

$$a_1 = \frac{1}{2(l+1)\sqrt{\omega_r}} a_0 \quad (3.42)$$

$$a_{\nu} = \frac{1}{\nu(\nu+2l+1)} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\omega_r}} a_{\nu-1} + [2(l+\nu)-1-\varepsilon''] a_{\nu-2} \right\} \quad \text{para } \nu \geq 2 \quad (3.43)$$

Ahora se definen las condiciones que determinan el espectro de autovalores discretos, pero desafortunadamente esto no es en forma directa para el problema en cuestión debido principalmente al tipo de relación de recurrencia.

En este problema, la serie puede ser lograda de la siguiente forma:

$$a_{\nu} = F(l, \nu, \varepsilon'', \omega_r) a_0 \quad (3.44)$$

con  $\nu$  arbitraria.

Se asume que la serie de  $a_{\nu}$  termina en un cierto valor de  $\nu = n$  de tal manera que

$$a_{n-1} \neq 0, \quad a_n = 0, \quad a_{n+1} = 0 \quad (3.45)$$

En tal caso el orden del polinomio  $t(\rho)$  será  $n+l$ .

Para alcanzar esta situación se debe garantizar que  $a_n = 0$  y  $a_{n+1} = 0$ . La primera condición es plenamente satisfecha si



$$F(l, n, \varepsilon'', \omega_r) = 0 \quad (3.46)$$

y la segunda se satisface sí

$$a_{n+1} = \frac{1}{(n+1)(n+2l+2)} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\omega_r}} a_n + [2(l+n+1)-1-\varepsilon''] a_{n-1} \right\} = 0 \quad (3.47)$$

para que sea igual a cero el término del paréntesis tiene que ser cero. En efecto, si

$$\frac{1}{\sqrt{\omega_r}} a_n + [2(l+n+1)-1-\varepsilon''] a_{n-1} = 0 \quad (3.48)$$

Como  $a_n = 0$ , entonces

$$[2(l+n+1)-1-\varepsilon''] = 0 \quad (3.49)$$

con lo que se obtiene que

$$\varepsilon'' = 2(l+n)+1 \quad (3.50)$$

Las ecuaciones (3.46) y (3.50) pueden ser satisfechas en forma simultánea y ellas definen el espectro de energía. Desafortunadamente no es posible encontrar tal espectro directamente para una frecuencia  $\omega_r$  determinada.

Sin embargo la ecuación (3.50) permite calcular la energía reducida  $\varepsilon''$  para una  $n$  y  $l$  dadas.

Si se sustituye (3.50) en (3.46) obtenemos una expresión para  $\omega_r$ :

$$F[l, n, 2(l+n)+1, \omega_r] = 0 \quad (3.51)$$

Esta ecuación determina cuales frecuencias de oscilación  $\omega_r$  pertenecen a las energías reducidas dadas por (3.50).

### 3.3. Resultados

Para mayor claridad, primero se consideran algunos casos especiales. Para  $n = 2$  y  $l$  arbitraria, (3.50) proporciona la energía reducida:

$$\varepsilon'' = 2l + 5 \quad (3.52)$$

Ahora usando (3.41)-(3.43) y (3.50)

$$F(\omega_r) = \frac{1}{2(2l+3)} \left\{ \frac{1}{2(l+1)} \frac{1}{\omega_r} - 2 \right\} \quad (3.53)$$

la cual tiene un cero para

$$\omega_r = \frac{1}{4(l+1)} \quad (3.54)$$

Entonces la energía reducida para  $n = 2$  y  $l$  arbitraria es:

$$\varepsilon' = \frac{\omega_r}{2} \varepsilon'' = \frac{2l+5}{8(l+1)} \quad (3.55)$$

Si hacemos  $l \rightarrow \infty$  se obtiene  $\varepsilon' = \frac{1}{4}$ .

La correspondiente función de onda radial (sin el factor de normalización):

$$u(r) = r^{l+1} e^{\frac{-r^2}{8(l+1)}} \left[ 1 + \frac{r}{2(l+1)} \right] \quad (3.56)$$

Ahora, para  $n = 3$  y  $l$  arbitraria, la solución es

$$\begin{aligned} \omega_r &= \frac{1}{4(4l+5)} \\ \varepsilon' &= \frac{2l+7}{8(4l+5)} \end{aligned} \quad (3.57)$$

y la función de onda

$$u(r) = r^{l+1} e^{\frac{-r^2}{8(4l+5)}} \left[ 1 + \frac{r}{2(l+1)} + \frac{r^2}{4(l+1)(4l+5)} \right] \quad (3.58)$$

### 3.4. Conclusiones y discusión de resultados

Veamos algunas consecuencias físicas sobre la correlación obtenidas de la interpretación de la función de onda  $\varphi(\vec{r})$ . En la Figura 9 la parte radial  $u(r)$  de  $\varphi(\vec{r})$  es graficada para  $l=0$  y tres valores de  $\omega_r$  ( $0.25$ ,  $9.4828 \times 10^{-4}$ ,  $3.2429 \times 10^{-5}$ ), correspondiente a los valores  $n=2$ , 10 y 30 respectivamente.

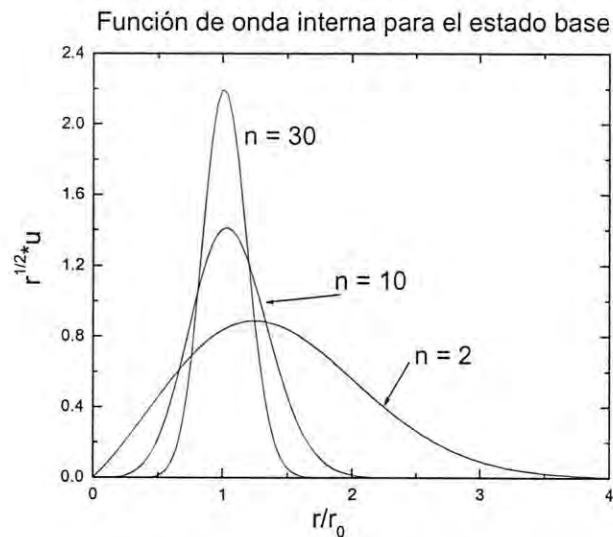


Figura 9

Se observa que la mayor probabilidad para que los electrones estén más correlacionados en los tres casos es alrededor de la distancia clásica  $r_0$ . Además para  $n=2$  al cual corresponde la mayor frecuencia, se obtiene la mayor probabilidad de

correlacionar los electrones a distancia mayores que  $r_0$ , que para los otros dos casos y a medida que  $n$  aumenta entonces la mayor probabilidad de correlación se obtiene a la distancia igual a  $r_0$ , lo cual significa que para pozos de potencial armónicos de mayor frecuencia la probabilidad de encontrar correlación a distancias  $r$  mayores que  $r_0$  es mayor. Para frecuencias menores, es decir  $n$  mayores los valores de la función de onda crecen alrededor de  $r_0$  siendo más localizado el par.

La Figura 10 es similar a la figura anterior, pero para el primer estado excitado  $l = 1$  y los valores de  $n = 2$  y 10, su comportamiento es parecido a las curvas correspondiente en la Figura 9 , sólo se observa un corrimiento pequeño del máximo hacia valores mayores de la distancia de correlación.

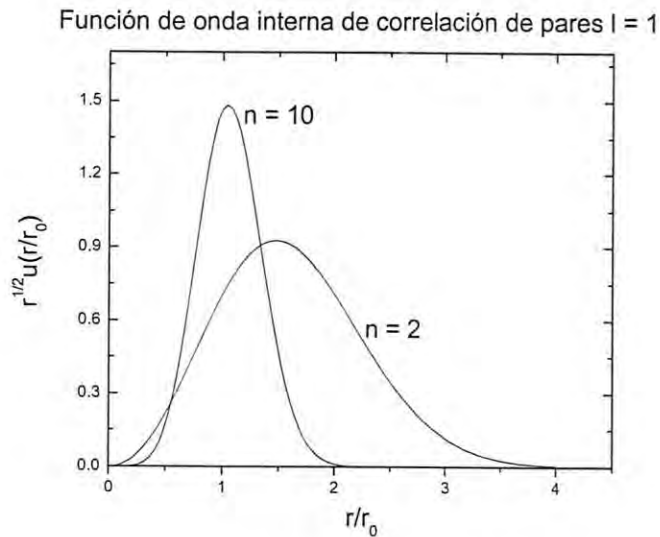


Figura 10

En la Figura 11 mostramos el potencial efectivo

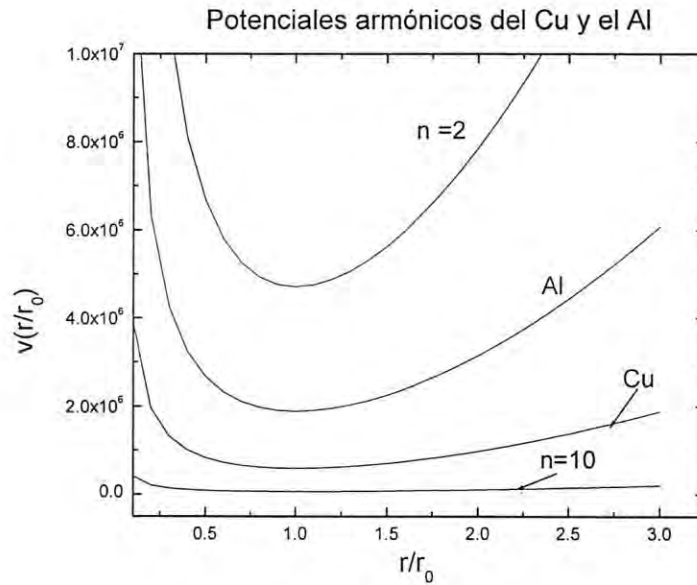


Figura 11

$$V = \frac{1}{4r_0} \left( \frac{r^2}{r_0^2} + \frac{2r_0}{r} \right)$$

en unidades de  $r_0$  para  $n = 2$  y  $n = 10$ , a los cuales corresponden las frecuencias  $\omega_r = 0.25$  y  $\omega_r = 9.48 \times 10^{-4}$  respectivamente. Hemos también trazado las curvas del potencial efectivo para el cobre y el aluminio considerando que el origen del potencial armónico es fonónico y utilizamos las frecuencias longitudinales de las oscilaciones de la red para Cu  $\omega_r = 0.14 \times 10^{-2}$  y para el Al  $\omega_r = 0.56 \times 10^{-2}$  y observamos que se encuentra entre las curvas  $n = 2$  y  $n = 10$ , lo que significa que estos metales tienen capacidad física para permitir la correlación de pares de electrones con la influencia de las

oscilaciones de los iones y otra interacción atractiva adicional que permita el ajuste de la curva fonónica a una de las curvas del problema original con un  $n$  determinado entre dos y veinte.

## **Capítulo 4. Pares de electrones correlacionados mediante la interacción electrón-fonón fuerte**

### **4.1. Interacción electrón-fonón por medio del potencial de deformación**

El desplazamiento de los átomos de sus posiciones de equilibrio en la red provoca una alteración de la rigurosa periodicidad del campo de potencial, la cual va acompañada de una variación local del estado electrónico. Y, viceversa, una variación local del estado electrónico ocasiona un cambio local de las fuerzas de interacción entre los átomos y, por consiguiente, una deformación local de la red y la excitación de oscilaciones de los átomos-fonones. En relación con esto se dice que entre los electrones y los fonones existe una interacción. Esta interacción electrón-fonón se manifiesta incluso a la temperatura del cero absoluto. Al aumentar la temperatura crece considerablemente su papel.

La interacción electrón-fonón condiciona una serie de fenómenos en el cristal: 1) el movimiento de los electrones en el cristal va siempre acompañado por el movimiento del campo de deformación (efecto polarónico); 2) los electrones, emitiendo y absorbiendo fonones, pasan de unos estados de movimiento a otros; 3) en algunos casos especiales la interacción de los electrones con los fonones conduce a la aparición de la superconductividad y otros fenómenos del estado sólido.

En los cristales covalentes (no iónicos), en particular en los semiconductores del tipo del germanio y el silicio, la interacción de los electrones con los fonones puede describirse por medio del potencial de deformación, introducido por Bardeen y Shockly [18]. El potencial de deformación caracteriza la variación de los estados energéticos de los electrones al variar la distancia entre los átomos del cristal.

Entre las excitaciones elementales del cristal, el papel más importante lo desempeña las de onda larga. Al estudiar estas excitaciones, el cristal puede considerarse como un medio continuo.

Recordaremos cómo se describe la deformación en un medio continuo [19]. Supongamos que un campo de vectores de desplazamiento  $\vec{u}(\vec{r})$  caracteriza el pequeño desplazamiento de un punto  $\vec{r}$  en la nueva posición  $\vec{r}'$ , es decir,

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}(\vec{r}). \quad (4.1)$$

El campo de vectores de desplazamiento  $\vec{u}(\vec{r})$  hace que varíe la distancia entre dos puntos próximos. En particular, la variación del cuadrado de la distancia entre dos puntos próximos puede escribirse de la forma

$$\sum_{i=1}^3 (\overline{\delta x_i})^2 = \sum_{i=1}^3 \left( \delta x_i + \sum_{j=1}^3 \xi_{ji}(\vec{r}) \delta x_j \right)^2, \quad (4.2)$$

donde

$$\xi_{ij}(\vec{r}) \equiv \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (4.3)$$

es el tensor de deformación simétrico real. Este tensor puede reducirse a los ejes principales. Entonces, las variaciones de las longitudes pequeñas a lo largo de los ejes principales se determinarán por las expresiones

$$\overline{\delta x_\nu} = (1 + \xi_{\nu\nu}) \delta x_\nu \quad \nu = 1, 2, 3, \quad (4.4)$$

donde

$$\xi_{\nu\nu} \equiv \frac{\partial u_\nu}{\partial x_\nu}. \quad (4.5)$$



son los valores principales del tensor de deformación. La variación del volumen en la deformación (4.1) es

$$\overline{\delta V} = (1 + \xi_{11})(1 + \xi_{22})(1 + \xi_{33})\delta V \approx \left(1 + \sum_{\nu} \xi_{\nu\nu}\right)\delta V. \quad (4.6)$$

La variación relativa del volumen se expresa mediante el tensor de deformación

$$\rho \equiv \frac{\overline{\delta V} - \delta V}{\delta V} = \sum_{\nu} \xi_{\nu\nu} = \text{Tr} \xi. \quad (4.7)$$

De la definición (4.5) se deduce la igualdad

$$\text{Tr} \xi = \text{div} \vec{u}(\vec{r}), \quad (4.8)$$

por lo que la variación relativa del volumen puede expresarse directamente por medio de los vectores de desplazamiento  $\vec{u}(\vec{r})$ .

En los cristales del sistema cúbico, cerca del centro de la zona de Brillouin del espacio  $\vec{k}$ , las superficies isoenergéticas tienen forma esférica. En la aproximación de la masa efectiva, en el cristal ideal, la ley de dispersión tiene una forma sencilla

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (4.9)$$

Supongamos que como resultado de una deformación elástica del cristal se crea en él una región de densidad más elevada y, por consiguiente, de mayor polarizabilidad. Un electrón de conducción será atraído hacia el sitio de polarizabilidad elevada. De este modo, la región de mayor densidad actúa sobre el electrón de conducción como un pozo de potencial que, debido a la remanencia del desplazamiento de los átomos, no tiene tiempo de seguir al movimiento del electrón.

La atracción por parte del pozo hace que disminuya la energía del electrón. En rigor, esta energía viene determinada por la deformación del cristal no sólo en el sitio en que se halla el electrón, sino también en la región próxima. En las deformaciones que varían poco dentro de los límites de varias constantes de la red puede considerarse que la disminución de la energía del electrón (variación de la ley de dispersión) en algún punto del cristal se determina por la deformación en el mismo punto.

En las deformaciones pequeñas caracterizadas por un tensor de deformación  $\xi$ , la ley de dispersión toma la forma

$$E(\vec{k}, \xi(\vec{r})) = E(\vec{k}) - \sigma \text{Tr} \xi(\vec{r}), \quad (4.10)$$

donde  $\sigma$  es un parámetro que depende débilmente de  $\vec{k}$  cuando las  $\vec{k}$  son pequeñas. Su magnitud puede apreciarse suponiendo que la ley de dispersión (4.9) conserva su forma hasta llegar a la energía de Fermi

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (4.11)$$

Al cambiar el volumen, esta energía varía en la magnitud

$$\delta E_F = -\frac{2}{3} E_F \frac{\delta V}{V} = -\frac{2}{3} E_F \text{Tr} \xi. \quad (4.12)$$

Por consiguiente, el parámetro  $\sigma$  se determina por la igualdad

$$\sigma = \frac{2}{3} E_F \quad (4.13)$$

En algunos cristales las superficies isoenergéticas, en la aproximación de la masa efectiva, son las superficies de segundo orden

$$E(\vec{k}) = \frac{1}{2} \hbar^2 \sum_{\nu, \mu} k_\nu k_\mu (m_{\nu\mu}^*)^{-1} \quad (4.14)$$

En estos cristales, cuando se produce una deformación, la variación de  $E(\vec{k})$  está condicionada no sólo por el cambio relativo de volumen  $\rho = Sp \xi$ , sino también por el tensor de deformación por desplazamiento

$$\eta_{\nu\mu} = \xi_{\nu\mu} - \frac{1}{3} \delta_{\nu\mu} Tr \xi, \quad (4.15)$$

que caracteriza la variación de la forma sin que cambie el volumen.

En el caso general, la variación de  $E(\vec{k})$  en las deformaciones pequeñas puede escribirse de la forma

$$E(\vec{k}, \xi_{\nu\mu}) - E(\vec{k}) = -\sigma Tr \xi + \beta \sum_{\nu, \mu} k_\nu k_\mu \eta_{\nu\mu}(r) (m_{\nu\mu}^*)^{-1} \quad (4.16)$$

donde  $\sigma$  y  $\beta$  son dos parámetros.

Si la deformación no es homogénea, el tensor de deformación  $\xi_{\nu\mu}(\vec{r})$  depende de  $\vec{r}$ .

Se supone que la expresión (4.16) conserva su forma para las deformaciones no homogéneas que varían suavemente. De acuerdo con la aproximación adiabática, dicha expresión puede considerarse como una energía potencial, adicional al potencial cristalino, de los electrones en la red que recibe el nombre de potencial de deformación

$$W_d(\vec{r}) = -\sigma Tr \xi(\vec{r}) + \beta \sum_{\nu, \mu} k_\nu k_\mu \eta_{\nu\mu}(\vec{r}) (m_{\nu\mu}^*)^{-1}. \quad (4.17)$$

En los cristales isótropos esta expresión se simplifica:

$$W_d(\vec{r}) = -\sigma Tr \xi(\vec{r}) = -\sigma div \vec{u}(\vec{r}). \quad (4.18)$$

El potencial de deformación (4.18) determina en la representación por coordenadas el operador de la energía de interacción de los electrones con las oscilaciones acústicas de onda larga.

El operador del vector de desplazamiento  $\vec{u}(\vec{r})$  del átomo del nudo  $\vec{n}$ , en la representación de los números de ocupación, tiene la forma

$$\vec{u}(\vec{n}) = \sum_{s,q} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_s(\vec{q})}} e_s(\vec{q}) (\hat{b}_{qs} + \hat{b}_{-q,s}^+) e^{iq \cdot \vec{n}}, \quad (4.19)$$

donde  $\omega_s(\vec{q}) = qc_s$  es la frecuencia;  $c_s$  es la velocidad de los fonones acústicos de onda larga de la rama  $S$ ;  $e_s(\vec{q}) = e_s(-\vec{q})$  es el vector unidad de polarización de los fonones;  $M$  es la masa total de los átomos que entran en la composición de una celda elemental, y  $N$  es el número de celdas elementales que hay en el cristal.

Sustituyendo el valor (4.18) en (4.19), hallamos el operador del potencial de deformación en la representación de los números de ocupación de fonones acústicos

$$W_d(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q F_a(\vec{q}) (\hat{b}_{qa} - \hat{b}_{-qa}) e^{iq \cdot \vec{r}}, \quad (4.20)$$

donde

$$F_a(\vec{q}) = -i\sigma \sqrt{\frac{\hbar|\vec{q}|}{2Mc_a}}. \quad (4.21)$$

Si las oscilaciones de la red se dividen en longitudinales y transversales, el subíndice  $a$  caracteriza la rama longitudinal de las oscilaciones acústicas. Las ramas transversales de dichas oscilaciones no hacen aportaciones a (4.20).

Para continuar la transformación del operador (4.20) a la representación de los números de ocupación de los estados monoeléctronicos en la banda de conducción con energía y funciones de onda

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (4.22)$$

introducimos, las funciones operacionales

$$\hat{\Psi}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.23)$$

donde  $a_{\vec{k}}$  y  $a_{\vec{k}}^+$  son los operadores de Fermi de aniquilamiento y creación del electrón en los estados (4.22). Entonces el operador de la interacción de los electrones con los fonones acústicos longitudinales (4.20) toma la forma

$$H_{\text{int}} \equiv \int \hat{\Psi}^+(\vec{r}) W_d(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) d^3r = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} F_a(\vec{q}) a_{\vec{k}+\vec{q}}^+ a_{\vec{k}} (b_{\vec{q}a} - b_{-\vec{q}a}^+). \quad (4.24)$$

En la expresión obtenida se ha omitido el operador

$$H_{\text{int}}^{(u)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \vec{g} \neq 0} F(\vec{q} + \vec{g}) a_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{g}}^+ a_{\vec{k}} (b_{\vec{q}a} - b_{-\vec{q}a}^+), \quad (4.25)$$

donde  $\vec{g}$  son los vectores distintos de cero de la red recíproca. El operador (4.25) describe los procesos de transferencia, a diferencia del operador (4.24), que define los de dispersión normal. En los procesos de transferencia incluso los fonones de onda larga pueden dispersar al electrón en ángulos muy grandes. Al mismo tiempo en la dispersión participan tanto los fonones longitudinales como los transversales hasta en el caso en que se dividen en puramente longitudinales y puramente transversales. La dispersión con transferencia no difiere en principio de la dispersión normal, pero se produce únicamente en el caso en que el vector de onda del electrón es igual o mayor que la distancia mínima entre

las superficies de Fermi vecinas en el campo  $\vec{k}$  ampliado. Por esto, a temperatura suficientemente baja, cuando sólo están excitados los fonones de onda larga, los procesos de dispersión con transferencia no tienen importancia. Pero al elevarse la temperatura los procesos de transferencia pueden dar la principal aportación a la resistividad.

En el operador (4.24) cada sumando caracteriza los procesos de emisión y absorción de un fonón por un electrón.

#### **4.2. Interacción del electrón con las deformaciones de la red en las condiciones del acoplamiento fuerte**

Los resultados obtenidos anteriormente se basaron en la aplicación de la teoría de perturbaciones. Se plantea, sin embargo, el siguiente problema: no pueden existir cristales que tengan módulos de elasticidad tan pequeños y masas efectivas de los electrones tan grandes para los cuales la interacción de un electrón de conducción con las oscilaciones acústicas longitudinales ocasione una deformación local de la red suficiente para que se forme un pozo de potencial profundo, en el cual pueda el electrón efectuar un movimiento estacionario con energía discreta. De ser así, el movimiento de traslación adicional del electrón iría acompañado de la traslación de la deformación local y la masa del electrón, con respecto a dicho movimiento, crecería mucho.

Para estudiar este proceso emplearemos el método variacional y la aproximación adiabática. Para justificar la condición de aplicabilidad de la aproximación adiabática es necesario que la energía cinética del movimiento de los átomos de la red sea mucho menor que la energía cinética del movimiento de los electrones. En este caso el movimiento de los átomos puede considerarse clásico, y el de los electrones, mecánico-cuántico. Para simplificar estudiaremos los estados energéticos más bajos del electrón omitiendo el

movimiento de traslación. El cristal ópticamente isotrópico se considera como un medio continuo.

La interacción del electrón con las oscilaciones acústicas longitudinales se caracteriza por la energía potencial (potencial de deformación (4.18))

$$W(\vec{r}) = -\sigma\rho(\vec{r}), \quad (4.26)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  es la variación relativa del volumen (4.7), y  $\vec{r}$ , la coordenada del electrón. Despreciando la energía cinética de la red, de acuerdo con el orden cero de la teoría adiabática de perturbaciones, se puede escribir la energía del sistema (electrón + red) en forma de integral

$$E\{\psi, \rho\} = \int \left\{ \frac{\hbar^2}{2m^*} [\nabla \psi(\vec{r})]^2 - \sigma\rho(\vec{r})\psi(\vec{r})^2 + \frac{1}{2} \beta\rho^2(\vec{r}) \right\} d^3r \quad (4.27)$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva del electrón;  $\beta$ , una constante elástica;  $\psi(\vec{r})$ , la función de onda real de los electrones que satisface la condición de normalización

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int |\psi(\vec{r})|^2 d^3r = 1 \quad (4.28)$$

El primer sumando de (4.27) caracteriza la energía cinética del electrón (ver (4.39)); el segundo, su interacción con la energía de deformación de la red, y el tercero, la energía de la deformación elástica.

Si la deformación  $\rho(\vec{r})$  se fija, la minimización de la funcional respecto de  $\psi(\vec{r})$ , con la condición adicional (4.28), conduce a la ecuación

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \sigma\rho(\vec{r}) - E(\rho) \right] \psi(\vec{r}) = 0. \quad (4.29)$$

Si la solución de esta ecuación,  $\psi_0(\vec{r})$ , correspondiente al estado más bajo del electrón cuando  $\rho$  permanece fijo, la sustituimos en (4.27), obtenemos la energía potencial adiabática

$$E\{\rho\} = \int \left\{ \frac{\hbar^2}{2m^*} [\nabla \psi_0(\vec{r})]^2 - \sigma \rho(\vec{r}) \psi_0^2(\vec{r}) + \frac{1}{2} \beta \rho^2(\vec{r}) \right\} d^3 r, \quad (4.30)$$

cuya minimización determina la deformación  $\rho(\vec{r})$ .

El mínimo absoluto de la funcional (4.27) puede hallarse variando primero respecto de  $\rho(\vec{r})$  y después respecto de  $\psi(\vec{r})$ . Como resultado de la variación respecto de  $\rho$  obtenemos

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\sigma}{\beta} \psi^2(\vec{r}). \quad (4.31)$$

La sustitución de (4.31) en (4.27) da una funcional que sólo depende de  $\psi(\vec{r})$ :

$$E\{\psi\} = \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla \psi(\vec{r}))^2 - \frac{\sigma^2}{2\beta} \psi^4(\vec{r}) \right] d^3 r. \quad (4.32)$$

La minimización de esta funcional la efectuamos valiéndonos de la función de prueba

$$\psi(\vec{r}) = \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ -\pi \left( \frac{\mu}{a} r \right)^2 \right] \quad (4.33)$$

que satisface la condición de normalización (4.28);  $\mu$  es un parámetro variacional positivo adimensional, y  $a$ , la constante de la red.

Sustituyendo (4.33) en (4.32), hallamos

$$E(\mu) = \frac{3\pi\hbar^2}{2m^*a^2} \mu^2 - \frac{\sigma^2}{2\beta a^3} \mu^3. \quad (4.34)$$



Aquí el primer sumando define la energía cinética, que aumenta al ser localizada, y el segundo, la energía potencial del sistema.

La función  $E(\mu)$  tiene los valores extremos  $E_1 = 0$  y  $E_2 = 2\pi^3\hbar^6\beta^2/m^*\sigma^4$ , respectivamente, para los valores  $\mu_1 = 0$  y  $\mu_2 = 2\pi\hbar^2\beta a/m^*\sigma^2$ . Para los valores  $\mu > 1.5\mu_2$  la función  $E(\mu)$  se hace negativa. La teoría simplificada que hemos desarrollado sólo es aplicable a los valores  $\mu < 1$ . Cuando  $\mu$  crece (al disminuir el radio de la región de localización) se hace inaplicable el método de la masa efectiva del electrón; la deformación del cristal no será una función suave de las coordenadas; producto de la variación de la energía potencial (4.26) de la interacción del electrón con la deformación [20].

La densidad del cristal y su polarizabilidad crecen al disminuir el radio de la región de deformación únicamente en el caso en que el último supera en mucho la constante de la red. Cuando los radios de la región de deformación y de la localización del estado electrónico se igualan con la constante de la red, su disminución sólo puede llevar a un aumento de la energía. Si al aumentar  $\mu$  el crecimiento de  $E(\mu)$  comienza con valores negativos, el estado localizado será más conveniente, desde el punto de vista energético, que el no localizado  $\mu = 0$ . Si el crecimiento de  $E(\mu)$  empieza con valores positivos, el estado localizado será metaestable. En ambos casos, sin embargo, estos estados localizados están separados de los no localizados por una gran barrera de potencial.

#### 4.3. Pares de electrones correlacionados por la interacción electrón-fonón fuerte

Veamos cómo una deformación de la red debida a la interacción de dos electrones con las oscilaciones acústicas longitudinales influye en la obtención de la correlación de los

electrones. Aquí vamos a exponer una teoría simple, basada en la aproximación adiabática y en el modelo continuo del cristal.

Supongamos que en el cristal existen dos electrones que interactúan, a través de la energía potencial  $U(\vec{r})$ . La energía del sistema (cristal y electrón) en el estado  $\psi(\vec{r})$  que interactúa con la deformación relativa  $\rho(\vec{r})$  se representa por medio de la integral

$$E\{\psi, \rho\} = \int \left\{ \frac{\hbar^2}{2m^*} [\nabla \psi(\vec{r})]^2 - \sigma \rho(\vec{r}) \psi^{21}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \beta \rho^2(\vec{r}) + U(\vec{r}) \psi^2(\vec{r}) \right\} d^3 r \quad (4.35)$$

Analicemos todos los términos. Para el primero se sabe que es la energía cinética:

$$T = \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} \quad (4.36)$$

El valor medio de la energía cinética está dado por

$$E = \int \psi^* \left( \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} \right) \psi d^3 r \quad (4.37)$$

Integramos (4.37) por partes

$$\begin{aligned} u = \psi^* & & dv = \frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi d^3 r \\ du = \nabla \psi^* d^3 r & & v = \frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla \psi \end{aligned} \quad (4.38)$$

luego,

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left( \frac{-\hbar^2}{2m^*} \right) \psi d^3 r = \psi^* \left( \frac{-\hbar^2 \nabla}{2m^*} \right) \psi \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int \frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla \psi^* (\nabla \psi) d^3 r \quad (4.39)$$

El primer término es cero por propiedades de la función de onda, entonces se tiene que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \left( \frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \right) \psi d\mathbf{r}^3 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla \psi)^2 d\mathbf{r}^3 \quad (4.40)$$

Veamos el segundo término  $\sigma\rho(\vec{r})$ , donde  $\sigma = \frac{2}{3}E_F$ ,  $E_F$  es la energía de Fermi y

$\rho = \frac{\delta V}{V}$  es el potencial de deformación de la red.

Para el tercer término  $\frac{1}{2}\beta\rho^2(\vec{r})$  es la interacción de la energía de deformación elástica.

Sea  $\psi(\vec{r})$  un estado fijo, entonces:

$$-\sigma\rho(\vec{r})\psi^2(\vec{r}) + \frac{1}{2}\beta\rho^2(\vec{r})\psi^2(\vec{r}) = 0 \quad (4.41)$$

La energía respecto a  $\psi, \rho$  es  $E(\psi, \rho)$ . El mínimo absoluto determina el estado estacionario del electrón ( $\psi(\vec{r})$ ) y la correspondiente deformación del cristal  $\rho(\vec{r})$ .

Es decir la variación de  $E(\psi, \rho)$  respecto a una variación de  $\rho(\vec{r})$ ,

$$\frac{\delta E(\psi, \rho)}{\delta \rho} = -\sigma + \beta\rho = 0 \quad (4.42)$$

Entonces se tiene que:

$$\rho = \frac{\sigma}{\beta}\psi^2(\vec{r}) \quad (4.43)$$

Ahora se puede escribir

$$E(\psi) = \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla \psi(\vec{r}))^2 - \frac{\sigma^2}{2\beta} \psi^4(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi^2(\vec{r}) \right] d^3r \quad (4.44)$$

En el potencial se considera un par de electrones de tal forma que

$$U(r) = \frac{e^2}{\varepsilon r} \quad (4.45)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante de permitividad del cristal.

Para poder encontrar el mínimo de  $E(\psi)$  por el método variacional haremos uso de una función de prueba:

$$\psi(\vec{r}) = \left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\pi\left(\frac{\mu}{a}r\right)^2\right] \quad (4.46)$$

donde  $\mu$  es el parámetro variacional.

Primero se demuestra que la función de prueba es ortonormal.

En efecto, si cumple que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi^* \Phi d^3r = 1 \quad (4.47)$$

entonces

$$\int \left(\frac{\mu\sqrt{2}}{a}\right)^3 \exp\left[-2\pi\left(\frac{\mu}{a}r\right)^2\right] d^3r = 1 \quad (4.48)$$

#### 4.4. Método Variacional

De la expresión de la energía vemos que se tienen tres integrales:

$$E(\psi) = \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m^*} (\nabla \psi(\vec{r}))^2 - \frac{\sigma}{2\beta} \psi(\vec{r})^4 + \frac{e}{\varepsilon r} \psi(\vec{r})^2 \right] d^3r \quad (4.49)$$

Para la primera integral se tiene que

$$I_1 = \int \frac{\hbar^2}{2m^*} [\nabla \psi(\vec{r})]^2 d r^3 \quad (4.50)$$

la cual requiere primero desarrollar el gradiente:

$$\nabla \psi(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial r} \psi(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\pi \left( \frac{\mu}{a} r \right)^2} \quad (4.51)$$

Para esta operación otra vez usamos el cambio de variable

$$\alpha = 2\pi \left( \frac{\mu}{a} \right)^2 \quad (4.52)$$

entonces

$$\frac{\partial}{\partial r} \psi(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha}{2} r^2} = \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^{\frac{3}{2}} (-\alpha) r e^{-\frac{\alpha}{2} r^2} \quad (4.53)$$

Luego:

$$[\nabla \psi(\vec{r})]^2 = \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^3 \alpha^2 r^2 e^{-\alpha r^2} \quad (4.54)$$

usando coordenadas esféricas:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \int [\nabla \psi(\vec{r})]^2 d r^3 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^3 \alpha^2 4\pi \int_0^\infty r^4 e^{-\alpha r^2} d r \quad (4.55)$$

Así obtenemos:

$$I_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*} 4\pi \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^3 \frac{1}{2} \sqrt{2\pi} \frac{\mu}{a} \frac{1}{2\pi} \left( \frac{a}{\mu} \right)^2 \frac{6}{8} \sqrt{\pi} \quad (4.56)$$

Entonces la primera integral da como resultado:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} \int [\nabla \psi]^2 dr^3 = \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{3\pi}{a^2} \mu^2 \quad (4.57)$$

Para la segunda integral se tiene que (en coordenadas esféricas)

$$I_2 = \int \frac{\sigma^2}{2\beta} \psi^4(\vec{r}) d r^3 = \frac{\sigma^2}{2\beta} 4\pi \int_0^\infty r^2 \psi^4(\vec{r}) d r \quad (4.58)$$

Considerando la función de prueba:

$$\psi^4(\vec{r}) = \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^6 e^{-4\pi \left( \frac{\mu}{a} r \right)^2} \quad (4.59)$$

Ahora, si  $\alpha = 4\pi \left( \frac{\mu}{a} \right)^2$ , entonces la integral a resolver es

$$I_2 = \frac{\sigma^2}{2\beta} 4\pi \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^6 \int_0^\infty r^2 e^{-\alpha r^2} d r \quad (4.60)$$

y se tiene como solución:

$$I_2 = \frac{\sigma^2}{2\beta} 4\pi \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^6 \frac{\sqrt{\alpha}}{2\alpha^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{\sigma^2}{2\beta} \left( \frac{\mu}{a} \right)^3 \quad (4.61)$$

En efecto el segundo resultado es

$$\int \frac{\sigma^2}{2\beta} \psi^4(\vec{r}) d r = \frac{\sigma^2}{2\beta a^3} \mu^3 \quad (4.62)$$

Para el tercer término hay que resolver

$$I_3 = \int \frac{e^2}{\epsilon r} \psi^2(\vec{r}) d \vec{r} \quad (4.63)$$

del resultado de usar coordenadas esféricas rescribimos

$$I_3 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon r} \int_0^{\infty} \psi^2(\bar{r}) r^2 dr \quad (4.64)$$

Al sustituir la función de prueba

$$\psi^2(\bar{r}) = \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^3 e^{-2\pi\left(\frac{\mu}{a}r\right)^2} \quad (4.65)$$

$$I_3 = 4\pi \frac{e^2}{\varepsilon} \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^3 \int_0^{\infty} r e^{-2\pi\left(\frac{\mu}{a}r\right)^2} dr \quad (4.66)$$

$$I_3 = 4\pi \frac{e^2}{\varepsilon} \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^3 \int_0^{\infty} r e^{-\alpha r^2} dr \quad (4.67)$$

$$I_3 = 4\pi \frac{e^2}{\varepsilon} \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^3 \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{u}}{\sqrt{\alpha}} e^{-\alpha \frac{\mu}{\alpha} \frac{\sqrt{\alpha}}{2\alpha} \frac{1}{\sqrt{u}}} du = 4\pi \frac{e^2}{\varepsilon} \left( \frac{\mu\sqrt{2}}{a} \right)^3 \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} e^{-u} du \quad (4.68)$$

Como la integral resultante es uno, entonces solamente queda sustituir los cambios de variables; esto es,

$$I_3 = 4\pi \frac{e^2}{\varepsilon} \left( \frac{\mu}{a} \right)^3 \frac{2^{3/2}}{2} \left( \frac{a}{\mu} \right)^2 \frac{1}{2\pi} \quad (4.69)$$

Entonces la tercera integral tiene como resultado:

$$\int \frac{e^2}{\varepsilon r} \psi^2(\bar{r}) dr^3 = 2 \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{\sqrt{2}}{a} \mu \quad (4.70)$$

Al agrupar los tres resultados anteriores se puede escribir ahora la energía como

$$E(\mu) = A\mu^2 + B\mu^3 + c\mu \quad (4.71)$$

donde

$$A = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \frac{3\pi}{a^2} \right) \quad B = -\frac{\sigma^2}{2\beta a^3} \quad C = \frac{e^2}{\epsilon} \frac{2^{3/2}}{a} \quad (4.72)$$

Continuando con el proceso del método variacional ahora se requiere obtener

$$\frac{dE(\mu)}{d\mu} = \frac{d}{d\mu} (A\mu^2 - B\mu^3 + C\mu) = 2A\mu - 3B\mu^2 + C = 0 \quad (4.73)$$

Al resolver esta última,

$$\mu = \frac{-(-2A) \pm \sqrt{4A^2 + 4(3B)(C)}}{6B} = \frac{A \pm \sqrt{A^2 + 3BC}}{3B} \quad (4.74)$$

Al sustituir

$$\mu = \frac{\frac{\hbar^2}{2m^*} \pm \sqrt{\frac{\hbar^4}{2m^{*2}} + \left( \frac{3\sigma^2}{2\beta a^3} \right) \frac{e^2}{\epsilon} \frac{2^{3/2}}{a}}}{\frac{3\sigma^2}{2\beta a^3}} \quad (4.75)$$

#### 4.5. Conclusiones y discusión de los resultados

En la Figura 12 se muestran los resultados obtenidos, donde se han trazado dos curvas correspondientes a la energía  $E$  en unidades de  $C^2/4A$

$$\frac{E}{C^2} = \frac{4A^2}{C^2} \mu^2 - \frac{4AB}{C^2} \mu^3 + \frac{4A}{C} \mu$$

para diferentes valores del parámetro variacional  $\mu$  en unidades de  $2C/A$ ,

$$\frac{\mu}{2A} = \frac{2A}{C} \mu$$



para  $B = 0$

$$\frac{E}{4A} = \frac{4A^2}{C^2} \mu^2 + \frac{4A}{C} \mu$$

y  $B = A^2 / 4C$ ,

$$\frac{E}{4A} = \frac{4A^2}{C^2} \mu^2 - \frac{A^3}{C^3} \mu^3 + \frac{4A}{C} \mu$$

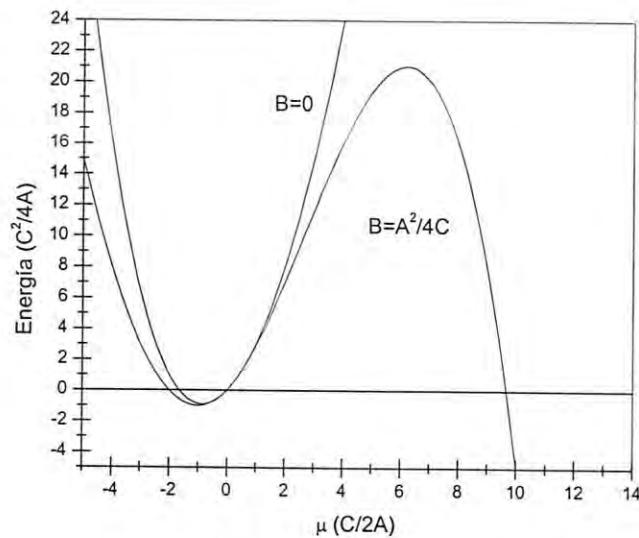


Figura 12

Como podemos observar sólo existe mínimo para valores de  $\mu$  menores que cero, por lo que podemos concluir que para valores de  $\mu$  mayores que cero no se puede correlacionar los electrones, sin embargo tenemos que tener en cuenta el significado físico  $\mu < 0$ . Desde el punto de vista de la función de onda de prueba utilizada los valores de  $\mu$  pueden ser positivos como negativos, pero considerando las Eqs. (4.87) y (4.88) considerar

$\mu < 0$  prácticamente invierte el carácter de la interacción electrón-fonón y la repulsión coulombiana de tal forma que el parámetro variacional se comporta como "una función dieléctrica de anti-apantallamiento".

En la tabla siguiente

### MAGNITUDES PARA SEMICONDUCTORES Y METALES

Elemento	Energía de Fermi $E_F$ (eV)	Masa Atómica $M$	Parámetro del cristal $a$	Velocidad del sonido $c/a$ (cm/s)	Constante dieléctrica $\epsilon$	Masa efectiva $m^*$
Si	0.56	28.06	5.43	$5 \times 10^5$	11.7	0.98
Ge	0.37	72.59	5.65	$5 \times 10^5$	15.8	1.58
C	2.7	12.00	3.56	$5 \times 10^5$	5.5	1
Cu	7.0	63.54	3.61	$5 \times 10^5$	1	1.3
Al	11.68	26.98	4.05	$6.4 \times 10^5$	1	1.4
Ag	5.48	107.86	4.09	$3.65 \times 10^5$	1	1.1

se presentan las magnitudes físicas utilizadas en el cálculo de los parámetros

$$A = \frac{\hbar^2 3\pi}{2m^* a^2}, \quad B = \frac{\sigma^2}{2\beta a^3}, \quad C = \frac{e^2 2^{3/2}}{\epsilon a}$$

las magnitudes  $\sigma$  y  $\beta$  se calcularon según las siguientes relaciones [5]

$$\sigma = \frac{2}{3} E_F \quad \text{y} \quad \beta = \frac{M c_a^2}{a^3}$$

donde  $E_F$  es la energía de Fermi,  $M$  la masa de los átomos,  $c_a$  la velocidad del sonido en el sólido y  $a$  el parámetro de la red.

En la tabla siguiente se presenta el cálculo de los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y de los parámetros variacional  $\mu_1$  y  $\mu_2$  y la energía  $E(\mu_1)$ , para los semiconductores Silicio, Germanio y Carbono y los metales Cobre, Aluminio y Plata.

#### CALCULOS PARA SEMICONDUCTORES [21-24]

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	$\mu_1$	$\mu_2$	$E(\mu_1)$	$E(\mu_2)$
<b>Si</b>	$1.992 \times 10^{-12}$	$1.533 \times 10^{-14}$	$1.022 \times 10^{-12}$	87.05	-0.255	3060 eV	$-8.18 \times 10^{-2}$ eV
<b>Ge</b>	$1.141 \times 10^{-12}$	$2.064 \times 10^{-15}$	$7.278 \times 10^{-13}$	294	-0.31	20440 eV	$-7.24 \times 10^{-2}$ eV
<b>C</b>	$4.54 \times 10^{-12}$	$8.257 \times 10^{-13}$	$3.318 \times 10^{-12}$	4.0	-0.33	20.39 eV	$-3.56 \times 10^{-1}$ eV

#### CÁLCULOS PARA METALES

<b>Cu</b>	$3.39 \times 10^{-12}$	$1.05 \times 10^{-12}$	$1.799 \times 10^{-11}$	3.68	-1.48	37.2 eV	-9.87 eV
<b>Al</b>	$2.5 \times 10^{-12}$	$4.20 \times 10^{-12}$	$1.60 \times 10^{-11}$	1.34	-0.94	9.88 eV	-5.84 eV
<b>Ag</b>	$3.12 \times 10^{-12}$	$7.16 \times 10^{-13}$	$1.58 \times 10^{-11}$	4.5	-1.6	43.15 eV	-9.04 eV

Como se puede observar todos los valores positivos de  $\mu$  son mayores que la unidad y esto trae como consecuencia una localización fuerte del par y para este caso no se cumple la aproximación de la masa efectiva utilizada, por lo que tenemos que escoger los valores negativos del parámetro variacional.

## Conclusiones

En este trabajo nosotros nos propusimos obtener pares de electrones correlacionados por dos vías, a través de un potencial armónico, sin tener en cuenta su procedencia u origen físico y considerando la interacción electrón-fonón fuerte por potencial de deformación, característico de los cristales covalentes y moleculares. En el primer caso el pozo de potencial armónico es caracterizado por su frecuencia de oscilación  $\omega$  y en el segundo caso por el potencial de deformación. En ambos casos los cálculos se realizaron según el enfoque de la función envolvente o aproximación de la masa efectiva, en el primer caso se buscó la solución exacta resolviendo la ecuación de Schrödinger en coordenadas relativas, introduciendo el potencial efectivo y utilizando el método de Frobenius para resolver el problema de la coordenada relativa  $r$ . En el segundo caso se utilizó el método variacional para buscar los estados ligados del par.

Los resultados obtenidos en el caso del potencial armónico muestran que existe correlación de los electrones para un conjunto de frecuencias que corresponden a los pozos producidos en el material; sin embargo estas frecuencias no coinciden exactamente con las frecuencias de la rama acústica para los metales y los semiconductores, por lo tanto podemos concluir que en ningún material real los fonones pueden servir para correlacionar pares de electrones. Así, para lograr ese objetivo en un material real, debemos considerar una segunda interacción que permita sintetizar artificialmente un material en el cual los fonones puedan permitir pares de electrones correlacionados.

Los resultados obtenidos en el segundo caso, al intentar correlacionar pares de electrones considerando la interacción electrón-fonón fuerte por potencial de deformación, nos muestran que el parámetro variacional tiene que ser negativo y pequeño, lo cual es difícil de interpretar ya que los valores negativos de  $\mu$  son compatibles con la función de onda de prueba utilizada y, desde el punto de vista del Hamiltoniano inicial, no contradice en nada el carácter de ninguna de las interacciones tomadas en consideración. Es decir, no cambia el signo, pues el parámetro variacional sólo afecta la función de onda y no el Hamiltoniano.

Sin embargo, en la formulación final de la energía Eq. (4.87) y Eq. (4.88) ésta sí depende directamente del parámetro variacional por lo que, interpretando los tres términos que aparecen en la Eq. (4.87), el primero, que depende del cuadrado del parámetro variacional, se identifica con la energía cinética del par; el segundo término, que es negativo y depende del cubo del parámetro variacional, se identifica con la interacción electrón-fonón fuerte cuyo carácter físico es atractivo y al tomar el parámetro variacional negativo cambia el signo de este término y, de hecho, el carácter de la interacción pudiéndose interpretar como un cambio de la interacción de atractiva a repulsiva; el tercer término se identifica con la repulsión coulombiana de los dos electrones, es positivo, y depende linealmente del parámetro variacional y si éste es negativo también podemos pensar que cambia el signo de la interacción a negativo e igualmente se puede considerar que la interacción pasa a ser atractiva.

Debido a que no existe, en principio, contradicción al tomar el parámetro variacional negativo, ni existe contradicción en el Hamiltoniano y la función de onda de prueba, los resultados obtenidos no pueden ser considerado como erróneos y debe interpretarse que el

parámetro variacional vincula las dos interacciones como una nueva interacción, comportándose como una función dieléctrica que anti-apantalla esta interacción resultante. Las tablas presentadas muestran los valores de los parámetros utilizados en el cálculo para varios metales y semiconductores, con el propósito de evidenciar la posibilidad de que se logre correlación de pares de electrones por esta vía.

De todos es conocido que la Teoría de la Superconductividad se fundamenta en el transporte de pares de electrones como el portador físico microscópico responsable del fenómeno y por ello las investigaciones relacionadas con la formación de pares correlacionados son muy importantes, aunque debemos de tener en cuenta que el simple hecho de lograr pares correlacionados no implica lograr un superconductor. La superconductividad es un fenómeno más complicado que lograr en un material pares correlacionados, pero obtener los pares correlacionados teniendo en consideración las partículas e interacciones típicas de los sólidos como los electrones, fonones y la interacción coulombiana y la interacción electrón-fonón, pueden crear expectativas sobre la posibilidad de que estos materiales puedan ser superconductores.

## Referencias

1. C. Kittel, "Quantum Theory of Solids", Edit. John Wiley & Sons, Inc., New York. London. Sydney, 1963.
2. John M. Ziman, "Principles of the Theory of Solids", Edit. Cambridge University Press, New York 1972
3. J.M. Luttinger and W. Kohn, Phys Rev **4**, 869 (1954)
4. C. Kittel, "Introduction to Solid State physics" Edit. John Wiley & Sons Inc., New York, 1953
5. A. S. Davidov, "Teoría del Sólido", Editorial Mir Moscú, 1981
6. L.D. Landau, E.M. Lifshitz "Mechanics", Edit. Pergamon Press , Oxford, 1963
7. A.S. Davydov, "Quantum Mechanics", Edit. Neo Press, Detroit, 1966
8. M. Taut, Phys Rev A **48**, 3561 (1993)
9. S. Kais, D.R. Herschbach, and R. D. Levine, J. Chem. Phys. **91**, 7791 (1989)
10. S. K. Gosh and A. Samanta, J. Chem. Phys. **94**, 517 (1991)
11. R. J. White and W. Byers Brown, J. Chem. Phys. **53**, 3869 (1970); J. M. Benson and W. Byers Brown, *ibid.* **53**, 3880 (1970); D. Fu-tai Tuan, *ibid.* **50**, 2740 (1969)
12. N. R. Kestner and O. Sinanoglu, Phys Rev **128**, 2687 (1962)
13. P.M. Laufer and J. B. Krieger, Phys Rev A **33**, 1480 (1986)
14. U. Merkt, J. Huser, and M. Wagner, Phys Rev B **43**, 7320 (1991)
15. B. W. Bryant, Phys Rev Lett **59**, 1140 (1987)
16. M. Taut, Solid State Comm. **89**, 189 (1994)

17. M. Taut, J Phys A-Math Gen **27**, 1045 (1994)
18. J. Bardeen, W. Shockly, Phys. Rev. **80**, 72 (1950)
19. L.D. Landau, E.M. Lifshitz "Continuum Media Mechanics", Edit. Pergamon Press ,  
Oxford
20. M. F. Deiguen, S. I. Pekar, JETP **21**, 803 (1951)
21. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin "Solids State Physics", Edit.Harcourt College Publishers  
,Florida 1976
22. C.P. Poole, "Handbook of Superconnductivity", Edit. Academic Press, San Diego, CA  
2000
23. D.R. Lide , "Handbook of Chemistry and Physics", Edit CRC Press, Boca Raton, Fl  
1993
24. R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", Edit CRC Press, Boca Raton, Fl  
1983