

BIBLIOTECA
C.I.F.-U.S.
UNIVERSIDAD DE SONORA

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física

Respuesta Lineal y Efectos de la Estructura Cristalina: Densidad
Inducida por un Protón en Aluminio

TESIS

que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

Presenta:

Sergio Gutiérrez López

17- Oct - 1997

TM059

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

Contenido

	Página
Lista de Figuras.	1
Lista de Tablas.	4
Introducción.	5
1 Estado Fundamental de un Metal.	8
1.1 Teoría de Sommerfeld de los Metales.	9
1.2 Estado Fundamental de un Metal Tomando en Cuenta su Estructura Cristalina.	17
1.2.1 Teorema de Bloch.	17
1.2.2 Ecuaciones de Hartree y Ecuaciones de Hartree-Fock.	19
1.2.3 Teoría Funcional de la Densidad.	25
2 Apantallamiento en un Gas de Electrones Libres.	31
2.1 Teoría General.	32
2.2 Teoría de Thomas-Fermi del Apantallamiento.	35
2.3 Teoría de Linhard del Apantallamiento.	39
2.4 Ecuación Integral para la Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$	46
3 Función de Respuesta y Densidad Inducida Tomando en en Cuenta la Estructura Cristalina del Metal.	52
3.1 Función de Respuesta $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$	53
3.2 Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$	57
3.3 Densidad Inducida.	59
4 Resultados del Cálculo de la Densidad Inducida.	62
4.1 Convergencia en el Cálculo de la Densidad Inducida.	63

4.2 Dependencia de la Densidad Inducida con Respecto a la Posición de la Impureza.	64
4.3 Densidad Inducida a lo largo de Diferentes Direcciones del Cristal.	65
4.4 Efecto de la Estructura Cristalina en el Valor de la Densidad Inducida.	76
4.5 Influencia de los Efectos de Correlación e Intercambio en el valor de la Densidad Inducida.	76
4.6 Efecto del Campo Local en el Valor de la Densidad Inducida.	81
Conclusiones.	85
Apéndices.	87
A Función de Respuesta de Linhard.	87
B Ecuación Integral para la Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ en un Gas de Electrones Libres.	93
C Transformada de Fourier de la Ecuación Integral para la Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ de un Gas de Electrones Libres.	96
D Transformada de Fourier de la Función de Respuesta $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$ de un Sólido Cristalino.	101
E Evaluación de los Coeficientes $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q})$.	104
F Ecuación Integral para la Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ de un Sólido Cristalino.	113
G Transformada de Fourier de la Ecuación Integral para la Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ de un Sólido Cristalino.	116
Bibliografía.	120

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Densidad numérica inducida, en función de la distancia a la impureza, calculada con la teoría de Thomas-Fermi.....	40
2.2 Densidad numérica inducida, en función de la distancia a la impureza, calculada con la teoría de Linhard.	50
2.3 Comparación entre la densidad numérica inducida obtenida con la teoría de Thomas-Fermi y la obtenida con la teoría de Linhard.....	51
4.1 Convergencia de la densidad numérica inducida, como función del número de vectores de la red recíproca usados en el cálculo.	63
4.2 Densidad numérica inducida, en función de la distancia a la impureza, a lo largo de la diagonal de una de las caras de la red <i>f.c.c.</i> , calculada para cuatro posiciones de la impureza.	65
4.3 Densidad numérica electrónica en el estado base, a lo largo de la diagonal de una de las caras de la red <i>f.c.c.</i>	66
4.4 Densidad numérica inducida, en función de la distancia a la impureza, a lo largo de la diagonal de una de las caras, con la impureza colocada sobre la diagonal.	67
4.5 Densidad numérica inducida, en función de la distancia a la impureza, calculada sobre la misma cara, en dirección perpendicular a la diagonal sobre la que está colocada la impureza.	68
4.6 Densidad electrónica en el estado base, calculada sobre la misma cara, en dirección perpendicular a la diagonal.	69
4.7 Densidad numérica inducida en función de la distancia a la impureza, a lo largo de la dirección perpendicular a la misma cara, con la impureza colocada sobre la diagonal.	70

Figura	Página
4.8 Densidad electrónica en el estado base, a lo largo de la dirección perpendicular a la misma cara.	71
4.9 Densidad numérica inducida, en función de la distancia a la impureza, a lo largo de la diagonal principal del cubo de la red <i>f.c.c.</i> , con la impureza en el punto medio de la diagonal.	72
4.10 Densidad electrónica en el estado base, a lo largo de la diagonal principal del cubo de la red <i>f.c.c.</i>	73
4.11 Densidad numérica inducida, en función de la distancia a la impureza, a lo largo de una de las aristas del cubo de la red <i>f.c.c.</i> , con la impureza colocada en el punto medio de la arista.	74
4.12 Densidad electrónica en el estado base, a lo largo de una de las aristas del cubo de la red <i>f.c.c.</i>	75
4.13 Efecto de la estructura cristalina en el valor de la densidad inducida, a lo largo de la diagonal de una de las caras, con la impureza sobre la diagonal.	77
4.14 Efecto de la estructura cristalina en el valor de la densidad inducida, en dirección perpendicular a la misma cara, con la impureza sobre la diagonal.	78
4.15 Influencia de los efectos de correlación e intercambio en el valor de la densidad numérica inducida, a lo largo de la diagonal de una de las caras, con la impureza colocada sobre la diagonal.	79
4.16 Influencia de los efectos de correlación e intercambio en el valor de la densidad numérica inducida, en dirección perpendicular a la misma cara, con la impureza sobre la diagonal.	80
4.17 Efecto del campo local en el valor de la densidad numérica inducida, a lo largo de la diagonal de una de las caras de la red <i>f.c.c.</i> , con la impureza colocada sobre la diagonal.	82
4.18 Efecto del campo local en el valor de la densidad numérica inducida,	

Figura	Página
a lo largo de la diagonal principal del cubo de la red <i>f.c.c.</i> , con la impureza colocada en el punto medio de la diagonal.	83
4.19 Densidad numérica inducida, calculada a lo largo de la diagonal de una de las caras y a lo largo de la diagonal principal del cubo, sin incluir los efectos del campo local.	84

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
4.1	Número de vectores en las primeras capas de la red recíproca y energías de corte	64

INTRODUCCION

En el estudio de los sólidos, éstos se ven sometidos a un agente externo (radiación electromagnética o partículas) a través del cual conocemos la respuesta del sólido.

El agente externo produce modificaciones en la distribución electrónica del sólido dando lugar a campos inducidos que constituyen la respuesta de éste.

En el caso de metales la respuesta principal proviene de los electrones de valencia del átomo, por lo cual la cantidad física de interés central es la densidad de carga inducida. Cuando el agente externo es una partícula con carga positiva (impureza), ésta atrae a los electrones de valencia; el exceso de carga negativa inducida por la impureza en su vecindad, reduce la intensidad de su campo; este fenómeno se llama apantallamiento electrostático.

Desde el punto de vista básico, el estudio del apantallamiento es importante, por que contribuye al entendimiento de las interacciones electrón-electrón. Desde el punto de vista aplicado, el cálculo de la densidad de carga inducida, es necesario para obtener el potencial de interacción entre los átomos del metal y entre los átomos del metal y la impureza.

La adsorción disociativa del Hidrógeno molecular en la superficie de un metal y la subsecuente difusión de volumen⁽¹⁾, proporciona un ejemplo de apantallamiento electrostático, ya que en el interior del metal, el Hidrógeno se disocia en un electrón y en protón, produciendo éste un potencial, que modifica la densidad electrónica del metal y provoca cambios en sus propiedades.

En el caso particular de Hidrógeno en Aluminio, a partir del cálculo de la densidad de carga inducida y de los potenciales de interacción, se han obtenido las constantes de fuerza entre el ion Hidrógeno y los átomos de Aluminio, y entre pares de átomos de Aluminio⁽³⁾, y el calor de solución del Hidrógeno⁽⁴⁾. El valor de la densidad de carga inducida por la impureza, que se utilizó en estos trabajos, se obtuvo con el formalismo de la Teoría funcional de la densidad (TFD) de Hohenberg-Konh-Sham, pero considerando al metal como un gas de electrones sobre un fondo de carga positiva, esto es, sin tomar en cuenta el efecto de la estructura cristalina del

metal.

Por otro lado, el cálculo de la densidad de carga inducida por una impureza es importante en el estudio microscópico de problemas de interés tecnológico tales como las fracturas que se presentan en un metal debido a la presencia de iones de Hidrógeno en su interior⁽¹⁾.

El principal objetivo de este trabajo es el estudio del efecto de la estructura cristalina sobre el apantallamiento de un proton en Aluminio; con este propósito. se calcula la densidad de carga inducida por el protón, utilizando respuesta lineal a partir del estado fundamental autoconsistente del sólido cristalino, obtenido con la TFD; esta teoría se ha utilizado los últimos treinta años para calcular el estado fundamental de sólidos cristalinos (estructura de bandas).

Los resultados de esta trabajo se comparan con los que se han obtenido utilizando la teoría semiclassical del apantallamiento de Thomas-Fermi y la teoría de Linhard del apantallamiento, que utiliza teoría de perturbaciones a primer orden a partir del estado fundamental del gas de electrones libres e independientes del modelo de Sommerfeld; de esta manera estimamos el efecto de la estructura cristalina del metal en el valor de la densidad de carga inducida.

Se estudian los efectos de correlación e intercambio, comparando los resultados que se obtienen al calcular la densidad de carga inducida en presencia del potencial cristalino, pero despreciando el potencial de correlación e intercambio (RPA), con los resultados que se obtienen al calcular la densidad de carga inducida, tomando en cuenta el potencial periódico de los iones y el potencial de correlación e intercambio (LDA).

Al expresar la función de respuesta dieléctrica $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ en el espacio de Fourier para un cristal, se obtiene una matriz $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q})$ en los vectores de la red recíproca. Los efectos del campo local están relacionados con los elementos fuera de la diagonal, es decir, $\vec{G} \neq \vec{G}'$. Estudiamos estos efectos comparando los cálculos de la densidad de carga inducida realizados con la matriz completa y con la parte diagonal. La importancia de estos efectos ha sido estudiada en el caso de cristales covalentes⁽⁵⁾.

En el primer capítulo se estudia el estado base de un metal con el modelo de Sommerfeld, que considera al metal como un gas de electrones libres e independientes sobre un fondo de carga positiva. En el mismo capítulo, se emplea la Teoría funcional de la densidad para determinar el estado base del metal, tomando en cuenta la interacción entre los electrones y la presencia del potencial cristalino de los iones.

En el segundo capítulo, se presenta la teoría del apantallamiento electrostático en un gas de electrones. Se trata el caso de un gas de electrones libres e independientes, obteniéndose la función de respuesta del metal con la teoría de Thomas-Fermi y con la teoría de Linhard. En los dos casos se calcula la densidad de carga inducida.

En el tercer capítulo, se estudia el apantallamiento en un gas de electrones en presencia del potencial cristalino de los iones, para lo cual se construye una ecuación integral para la función de respuesta y se obtiene una expresión para la densidad de carga inducida. Los resultados del cálculo de la densidad de carga inducida a lo largo de las direcciones más importantes del cristal se presentan en el capítulo cuatro.

Capítulo 1

Estado Fundamental de un Metal

Introducción

En este capítulo, el objetivo principal es mostrar cómo se determina el estado fundamental de un metal, para utilizarlo (capítulos 2 y 3) en el cálculo de su función de respuesta dieléctrica. Se revisa el modelo de Sommerfeld de los metales que considera a un metal como un gas de electrones libres e independientes. Enseguida se presenta el modelo más realista que considera a un metal como un sólido cristalino perfecto, se revisa el teorema de Bloch que establece las propiedades más importantes de los estados estacionarios de un electrón en un potencial que tiene la periodicidad de la red de Bravais del metal y se introducen las ecuaciones de Hartree y de Hartree-Fock para los estados de un electrón ocupados, en el cristal. Este material es el de las presentaciones usuales de los textos de Física del Estado Sólido que se utilizan en el nivel de Maestría.

Debido a que las ecuaciones de Hartree-Fock sólo incluyen los efectos de intercambio y no incluyen los efectos de correlación, al final del capítulo se obtiene el estado fundamental de un metal considerado como un sólido cristalino perfecto, aplicando a los electrones del metal, la Teoría Funcional de la Densidad (en la aproximación de densidad local), que trata con sistemas electrónicos interactuantes en su estado base, en términos de su densidad numérica $n(\vec{r})$.

1.1 Teoría de Sommerfeld de los Metales

En el modelo de Sommerfeld se considera a un metal como un gas de electrones libres e independientes encerrados en un volumen V , sobre un fondo de carga positiva que equilibra la carga negativa de los electrones. Como en este modelo se considera que los electrones no interactúan, el estado base de un sistema de N electrones, puede obtenerse, determinando primero los estados de un electrón encerrado en el volumen V y después llenando estos estados en forma consistente con el principio de exclusión de Pauli que permite que cada estado sea ocupado a lo más por un electrón.

Un electrón en el modelo de Sommerfeld puede describirse especificando su función de onda $\Psi(\vec{r})$ y el valor de su espín, donde la función de onda es solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) = \varepsilon\Psi(\vec{r}). \quad (1.1)$$

Las condiciones de frontera de periodicidad o de Born-von Karman

$$\begin{aligned}\Psi(x+L, y, z) &= \Psi(x, y, z), \\ \Psi(x, y+L, z) &= \Psi(x, y, z), \\ \Psi(x, y, z+L) &= \Psi(x, y, z),\end{aligned} \quad (1.2)$$

donde $L = V^{1/3}$, expresan que el electrón está encerrado en el volumen V . Una solución de la ecuación de Schrödinger (1.1) es

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (1.3)$$

donde la energía está dada por

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.4)$$

y \vec{k} es un vector independiente de la posición de la partícula. Se ha escogido la constante de normalización en (1.3) de modo que la probabilidad de que el electrón se encuentre en algún lugar del volumen V sea uno, esto es

$$\int d\vec{r} |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 = 1. \quad (1.5)$$

La función de onda $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ es una eigenfunción del operador momento lineal $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ con eigenvalor $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ya que

$$\hat{p}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar \vec{k} \frac{\exp i(\vec{k} \cdot \vec{r})}{\sqrt{V}},$$

por lo tanto un electrón en el nivel $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ tiene un momento lineal definido

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad (1.6)$$

y una velocidad

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}. \quad (1.7)$$

Usando la ecuación (1.6) en la ecuación (1.3) podemos expresar la energía como

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2. \quad (1.8)$$

Como la onda $\exp i(\vec{k} \cdot \vec{r})$ es constante en cualquier plano perpendicular a \vec{k} y es periódica en la dirección \vec{k} con longitud de onda

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}, \quad (1.9)$$

conocida como longitud de onda de De Broglie, concluimos que \vec{k} es un vector de onda.

Aplicando las condiciones de frontera (ec.(1.2)) a las funciones de onda (1.3) obtenemos

$$\exp ik_x L = \exp ik_y L = \exp ik_z L = 1,$$

de aquí se sigue

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi n_x}{L}, \\ k_y &= \frac{2\pi n_y}{L}, \\ k_z &= \frac{2\pi n_z}{L}, \end{aligned} \quad (1.10)$$

donde n_x, n_y, n_z son enteros. Así en un espacio con ejes cartesianos k_x, k_y, k_z (llamado espacio-k) los vectores de onda permitidos son aquellos cuyas componentes a lo largo de los tres ejes son múltiplos enteros de $\frac{2\pi}{L}$. Podemos usar las condiciones de cuantización (1.10) para determinar el número de vectores de onda \vec{k} permitidos que están contenidos en una región del espacio-k que es muy grande en la escala $\frac{2\pi}{L}$, ya que en este caso una buena aproximación al número de vectores \vec{k} permitidos, se obtiene dividiendo el volumen del espacio-k que ocupa la región, entre el volumen que le corresponde a cada vector \vec{k} permitido, así el número de \vec{k} permitidos contenidos en una región del espacio-k de volumen Ω es

$$\frac{\Omega}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3}, \quad (1.11)$$

de aquí el número de vectores \vec{k} permitidos por unidad de volumen del espacio-k es

$$\frac{V}{8\pi^3}, \quad (1.12)$$

que también se llama densidad de niveles en el espacio-k.

Para construir el estado fundamental de los N electrones a temperatura $T=0^\circ \text{K}$, comenzamos poniendo dos electrones (uno por cada uno de los dos posibles valores del espín) en el estado correspondiente a $\vec{k} = 0$, que tiene la energía más baja $\varepsilon = 0$ y continuamos agregando electrones, llenando sucesivamente de menor a mayor energía los estados que aún no están ocupados. Como la energía de un electrón es directamente proporcional a k^2 , cuando N es muy grande, la región ocupada será indistinguible de una esfera cuyo radio se denota por k_F (F de Fermi) y cuyo volumen es $\frac{4\pi K_F^3}{3}$. Usando la ecuación (1.12) obtenemos que el número de vectores de onda \vec{k} permitidos dentro de la esfera es

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right)\left(\frac{V}{8\pi^3}\right) = \frac{k_F^3}{6\pi^2}V. \quad (1.13)$$

Para un electrón hay dos estados por cada valor de \vec{k} (uno por cada valor del espín), por lo tanto para acomodar N electrones debe cumplirse

$$N = 2\frac{k_F^3}{6\pi^2}V = \frac{k_F^3}{3\pi^2}V, \quad (1.14)$$

de aquí obtenemos que el vector de onda de Fermi, está dado en términos de la densidad numérica de electrones $n = \frac{N}{V}$ por

$$k_F = \left(\frac{n}{3\pi^2}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1.15)$$

Así, si tenemos N electrones en un volumen V , el estado fundamental a $T=0^\circ K$ se construye ocupando todos los niveles de un electrón con k menores o iguales a k_F y dejando desocupados todos aquellos con k mayores que k_F , donde k_F está dado por (1.15).

En este modelo a la esfera de radio k_F se le llama esfera de Fermi, a la superficie de esta esfera superficie de Fermi; al momento $\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F$ correspondiente al nivel de energía ocupado más alto se le llama momento de Fermi, la energía de este nivel, $\varepsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ se llama energía de Fermi y la velocidad $v_F = \frac{\vec{p}_F}{m}$ velocidad de Fermi.

La energía del estado fundamental del sistema de N electrones en el volumen V a $T=0^\circ K$, se obtiene sumando las energías de los N electrones que están dentro de la esfera de Fermi

$$E = 2 \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (1.16)$$

Para evaluar expresiones como la que aparece en la ecuación (1.16), en la que una función $F(\vec{k})$ suave, se suma sobre todos los valores permitidos de \vec{k} , escribimos

$$\sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) \Delta \vec{k}, \quad (1.17)$$

donde $\Delta \vec{k} = \frac{8\pi^3}{V}$ es el volumen ocupado por cada valor permitido de \vec{k} en el espacio- k . De (1.17) obtenemos

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \frac{1}{8\pi^3} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) \Delta \vec{k},$$

si $V \rightarrow \infty$ entonces $\Delta \vec{k} \rightarrow 0$, así

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \int_{k \leq k_F} \frac{d\vec{k}}{8\pi^3} F(\vec{k}). \quad (1.18)$$

Usando la ecuación (1.18) para evaluar (1.16) obtenemos

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k \leq k_F} d\vec{k} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^2}{10m} \quad (1.19)$$

que es la densidad de energía del gas de electrones. De la ecuación (1.19) se sigue

$$\frac{E}{N} = \frac{V}{N} \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^2}{10m}.$$

además de (1.15) obtenemos

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2},$$

por lo tanto

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} = \frac{3}{5} \epsilon_F, \quad (1.20)$$

que es la energía por electrón en el estado fundamental a $T=0^\circ K$. Podemos reescribir la ecuación (1.20) como

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{5} K_B T_F,$$

donde

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{K_B}, \quad (1.21)$$

se llama temperatura de Fermi.

A continuación se trata el caso del gas de N electrones en equilibrio térmico a temperatura T diferente de cero.

De acuerdo a la Mecánica Estadística, las propiedades de un sistema de N partículas en equilibrio térmico a temperatura T , se calculan promediando sobre todos los estados estacionarios del sistema de N partículas, asignando a cada estado de energía E , un peso $P_N(E)$ dado por

$$P_N(E) = \frac{\exp(-\frac{E}{K_B T})}{\sum_{\alpha} \exp(-\frac{E_{\alpha}^N}{K_B T})}, \quad (1.22)$$

donde E_{α}^N es la energía del α -ésimo estado estacionario del sistema de N partículas.

Las partículas del gas N de electrones obedecen el principio de exclusión de Pauli; usando este principio y la ecuación (1.22), obtenemos que el número medio f_i de electrones que se encuentran en el i -ésimo estado de un electrón es

$$f_i = \frac{1}{\exp(\frac{\epsilon_i - \mu}{K_B T}) + 1}, \quad (1.23)$$

donde μ es el potencial químico y ϵ_i es la energía del i -ésimo estado de un electrón.

La distribución (1.23) para T diferente de cero debe ser consistente con la distribución

$$\begin{aligned} f_{\vec{k}} &= 1 \text{ si } \epsilon(k) \leq \epsilon_F, \\ f_{\vec{k}} &= 0 \text{ si } \epsilon(k) > \epsilon_F, \end{aligned} \quad (1.24)$$

obtenida cuando $T = 0^\circ K$.

De la ecuación (1.23) se obtiene

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} f_{\vec{k}} &= 1 \text{ si } \epsilon(k) < \mu, \\ \lim_{T \rightarrow 0} f_{\vec{k}} &= 0 \text{ si } \epsilon(k) > \mu, \end{aligned} \quad (1.25)$$

así para que las distribuciones (1.23) y (1.24) sean consistentes debe cumplirse

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = \varepsilon_F. \quad (1.26)$$

La energía interna U de un gas de electrones libres e independientes se obtiene en la forma

$$U = 2 \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) f(\varepsilon(\vec{k})), \quad (1.27)$$

donde se ha introducido la función de Fermi

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{K_B T}\right) + 1}, \quad (1.28)$$

para enfatizar que $f_{\vec{k}}$ depende de \vec{k} sólo a través de ε . Usando las ecuaciones (1.18) y (1.27) obtenemos la densidad de energía $u = \frac{U}{V}$

$$u = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \varepsilon(\vec{k}) f(\varepsilon(\vec{k})). \quad (1.29)$$

De la ecuación (1.23) obtenemos:

$$N = \sum_i f_i = \sum_i \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{K_B T}\right) + 1}, \quad (1.30)$$

que puede escribirse como

$$N = 2 \sum_{\vec{k}} f(\varepsilon(\vec{k})), \quad (1.31)$$

de esta ecuación y de la ecuación (1.18) obtenemos la densidad numérica electrónica

$$n = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} f(\varepsilon(\vec{k})). \quad (1.32)$$

Las integrales (1.29) y (1.32) son de la forma

$$\int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} F(\varepsilon(k)), \quad (1.33)$$

que puede escribirse usando coordenadas esféricas como

$$\int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} F(\varepsilon(k)) = \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\pi} F(\varepsilon(k)) = \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon g(\varepsilon) F(\varepsilon), \quad (1.34)$$

donde se ha introducido la función

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \text{ si } \varepsilon > 0, \\ g(\varepsilon) &= 0 \text{ si } \varepsilon < 0. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Como la integral (1.33) es una evaluación de $\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} F(\varepsilon(k))$ de (1.34) concluimos que

$$\begin{aligned} &g(\varepsilon)d\varepsilon \\ &= \frac{1}{V} [\text{el número de estados de un electrón en el rango de energía } \varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon], \end{aligned}$$

por eso $g(\varepsilon)$ se conoce como la densidad de estados por unidad de volumen o simplemente densidad de estados.

La densidad de estados puede escribirse en términos de la densidad numérica electrónica n y la energía de Fermi como

$$\begin{aligned} g(\varepsilon) &= \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_F}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ si } \varepsilon > 0, \\ g(\varepsilon) &= 0 \text{ si } \varepsilon < 0. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Una cantidad muy importante es la densidad de estados en el nivel de Fermi, que de acuerdo a las ecuaciones (1.35) o (1.36) es

$$g(\varepsilon_F) = \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2}, \quad (1.37)$$

o bien

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F}. \quad (1.38)$$

Ahora podemos escribir las ecuaciones (1.29) y (1.32) en términos de la densidad de estados como

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) \varepsilon f(\varepsilon), \quad (1.39)$$

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon). \quad (1.40)$$

1.2 Estado Fundamental de un Metal Tomando en Cuenta su Estructura Cristalina

1.2.1 Teorema de Bloch

En esta sección se estudia el estado fundamental de un metal considerándolo un cristal perfecto, en el que los iones están colocados en un arreglo periódico regular, que puede describirse mediante una red de Bravais cuyos vectores denotaremos por \vec{R} .

El estudio de los electrones en un sólido es un problema de muchos cuerpos, ya que el Hamiltoniano del sólido contiene además de los potenciales que representan la interacción de los electrones con los núcleos atómicos, los potenciales que describen la interacción entre los electrones. El problema puede simplificarse representando estas interacciones con un potencial efectivo $U(\vec{r})$ para un electrón, que tenga la periodicidad de la red de Bravais, es decir

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}), \quad (1.41)$$

para todos los vectores \vec{R} de la red. Esta aproximación nos lleva a estudiar las propiedades generales de las soluciones Ψ de la ecuación de Schrödinger para un electrón

$$\hat{H}\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right)\Psi = \varepsilon\Psi, \quad (1.42)$$

en la que el potencial tiene la periodicidad de la red (ec.(1.41)). Los electrones que obedecen la ecuación de Schrödinger (1.42) con un potencial periódico se llaman electrones de Bloch para distinguirlos de los electrones libres del modelo de Sommerfeld. Como consecuencia de la periodicidad del potencial $U(\vec{r})$, los estados estacionarios de los electrones de Bloch tienen una propiedad muy importante a saber:

Las eigenfunciones Ψ pueden expresarse como el producto de una onda plana por una función que tiene la periodicidad de la red de Bravais

$$\Psi_{n,\vec{k}} = \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r})u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.43)$$

donde

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.44)$$

este enunciado se conoce como teorema de Bloch.

Las condiciones de periodicidad macroscópicas o de Born- von Karman

$$\Psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = \Psi(\vec{r}) \text{ con } i = 1, 2, 3 \quad (1.45)$$

donde los \vec{a}_i son los tres vectores primitivos de la red de Bravais y los enteros N_i son del orden $N^{\frac{1}{3}}$, donde $N = N_1N_2N_3$ es el número total de celdas primitivas en el cristal, expresan que los electrones de Bloch, están encerrados en el volumen V . Las condiciones (1.45) son la generalización natural de las condiciones de periodicidad (1.2) impuestas al gas de electrones libres. Las condiciones de periodicidad (1.45) y las funciones de onda de Bloch (1.43) implican que el vector de onda \vec{k} es real y que el número de vectores de onda \vec{k} permitidos en una celda primitiva de la red recíproca es igual al número de sitios en el cristal.

El vector de onda \vec{k} que aparece en las funciones de onda (1.43) puede restringirse siempre a

la primera zona de Brillouin.

El índice n que aparece en las funciones de onda (1.43) se debe a que para cada \vec{k} hay muchas soluciones de la ecuación de Schrödinger (1.42).

Podemos permitir que el vector de onda \vec{k} recorra todo el espacio-k, en este caso se cumple

$$\begin{aligned}\Psi_{n, \vec{k} + \vec{K}}(\vec{r}) &= \Psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}), \\ \varepsilon_{n, \vec{k} + \vec{K}} &= \varepsilon_{n, \vec{k}},\end{aligned}\tag{1.46}$$

donde \vec{K} es un vector de la red recíproca. Esto nos permite una descripción de los niveles de energía de un electrón en un potencial periódico, en términos de un conjunto de funciones continuas $\varepsilon_{n, \vec{k}}$ o $\varepsilon_n(\vec{k})$ del vector \vec{k} , cada una con la periodicidad de la red recíproca; la información contenida en esta descripción se conoce como estructura de bandas del sólido.

1.2.2 Ecuaciones de Hartree y Ecuaciones de Hartree-Fock.

La elección apropiada del potencial $U(\vec{r})$ que aparece en la ecuación de Schrödinger (1.42) de un electrón es muy complicada, ya que esta selección debe ser aquella que mejor represente la interacción electrón-electrón.

Desde el punto de vista fundamental no es posible estudiar correctamente los electrones en un metal con una ecuación tan simple como la ecuación (1.42), debido a que la interacción entre los electrones es muy complicada. En su lugar debemos usar una ecuación de Schrödinger para la función de onda $\Psi(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N \vec{s}_N)$ de los N electrones en un metal

$$\hat{H}\Psi = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \Psi - Ze^2 \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \Psi \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \Psi = E\Psi,\tag{1.47}$$

aquí el término negativo de la energía potencial representa la energía potencial electrostática atractiva con los núcleos fijos en los puntos \vec{R} de la red de Bravais y el último término representa la interacción entre los electrones.

Como no es posible resolver una ecuación como la (1.47) es necesario introducir algunas simplificaciones físicas, proponiendo un potencial $U(\vec{r})$ que haga la ecuación (1.42) más razonable; claramente $U(\vec{r})$ debe contener el potencial de los iones

$$U^{ion}(\vec{r}) = -Ze^2 \sum_{\vec{R}} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} \quad (1.48)$$

Además para incluir la interacción electrón-electrón, se considera que cada electrón está sometido al campo electrostático producido por el resto de los electrones; si éstos se tratan como una distribución suave de carga negativa ρ entonces la energía potencial de cada electrón en este campo es

$$U^{el}(\vec{r}) = -e \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \quad (1.49)$$

La contribución de un electrón que se encuentra en el estado Ψ_i a la densidad de carga es

$$\rho_i(\vec{r}) = -e |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.50)$$

por lo tanto la densidad total de carga total es

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.51)$$

donde la suma es sobre todos los estados de un electrón ocupados. Así escogiendo $U(\vec{r}) = U^{ion}(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r})$ y usando las ecuaciones (1.49) y (1.50) en la ecuación de Schrödinger (1.42) para un electrón obtenemos

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + \\ & \left[e^2 \sum_j \int d\vec{r}' |\Psi_j(\vec{r}')|^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \Psi_i(\vec{r}) \\ & = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \end{aligned} \quad (1.52)$$

Hay una ecuación de estas por cada estado de un electrón $\Psi_i(\vec{r})$ ocupado; al conjunto de estas ecuaciones se le conoce como ecuaciones de Hartree. En la práctica estas ecuaciones se resuelven por iteración proponiendo un potencial electrónico y resolviendo con éste las ecuaciones; con las $\Psi_i(\vec{r})$ obtenidas se calcula un nuevo potencial electrónico y se resuelven otra vez las ecuaciones, idealmente este procedimiento continúa hasta que el potencial obtenido no se altera con más iteraciones.

Las ecuaciones de Hartree tienen un defecto fundamental que se hace evidente si las derivamos con el método variacional, partiendo de la ecuación de Schrödinger exacta (1.47) para los N electrones del metal; según el método variacional, una solución a la ecuación $\hat{H}\Psi = E\Psi$ es aquella Ψ para la cual la cantidad

$$\langle \hat{H} \rangle_{\Psi} = \frac{(\Psi, \hat{H}\Psi)}{(\Psi, \Psi)}, \quad (1.53)$$

es una extremal, donde el producto escalar está dado por

$$\begin{aligned} & (\Psi, \Phi) \quad (1.54) \\ &= \sum_{\vec{s}_1} \dots \sum_{\vec{s}_N} \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N \vec{s}_N) \Phi(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N \vec{s}_N). \end{aligned}$$

En particular el estado base es aquella Ψ que minimiza (1.53); este hecho se aprovecha para construir estados base aproximados, minimizando (1.53) sobre una clase restringida de funciones Ψ en lugar de considerarlas a todas. Si calculamos (1.53) sobre la clase de funciones Ψ de la forma:

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \vec{r}_2 \vec{s}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{s}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{s}_1) \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{s}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N \vec{s}_N), \quad (1.55)$$

donde las Ψ_i son un conjunto de N funciones de un electrón ortonormales obtenemos la energía de Hartree

$$\langle \hat{H} \rangle_\Psi = \sum_i \int d\vec{r} \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U^{ion}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} |\Psi_i(\vec{r})|^2 |\Psi_j(\vec{r}')|^2, \quad (1.56)$$

minimizando (1.56) obtenemos las ecuaciones de Hartree.

La función (1.55) es incompatible con el principio de exclusión de Pauli que requiere que el signo de Ψ cambie cuando dos cualesquiera de sus argumentos se intercambian

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_i \vec{s}_i, \dots, \vec{r}_j \vec{s}_j, \dots, \dots, \vec{r}_N \vec{s}_N) = -\Psi(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_j \vec{s}_j, \dots, \vec{r}_i \vec{s}_i, \dots, \dots, \vec{r}_N \vec{s}_N). \quad (1.57)$$

La generalización de la aproximación de Hartree para incorporar el requisito de antisimetría (1.57) se hace reemplazando la función de onda de prueba (1.55) por un determinante de Slater con funciones de onda Ψ_i de un solo electrón:

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{s}_1, \dots, \vec{r}_N \vec{s}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N \vec{s}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N \vec{s}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1 \vec{s}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2 \vec{s}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N \vec{s}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.58)$$

Minimizando (1.53) sobre esta clase de funciones obtenemos una generalización de las ecuaciones de Hartree, conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + U^{ion}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) + U^{el}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) - \\
& \sum_j \int d\vec{r}' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}) \delta_{\vec{s}_i, \vec{s}_j} \\
& = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{1.59}$$

Estas ecuaciones difieren de las ecuaciones de Hartree (1.52) en el nuevo término que aparece en el lado izquierdo, conocido como término de intercambio; al igual que el término U^{el} es no lineal en Ψ_i , pero a diferencia de éste que es de la forma $V(\vec{r})\Psi(\vec{r})$, el término de intercambio es un operador integral de la forma $\int d\vec{r}' V(\vec{r}, \vec{r}') \Psi(\vec{r}')$. Debido a esto las ecuaciones de Hartree-Fock son en general difíciles de resolver; el único caso que tiene solución simple es el del gas de electrones libres.

En el caso de electrones libres el potencial es cero o constante, así las ecuaciones de Hartree-Fock pueden resolverse exactamente considerando que las Ψ_i son un conjunto de ondas planas ortonormales

$$\Psi_i(\vec{r}) = \frac{\exp i(\vec{k} \cdot \vec{r})}{\sqrt{V}} \times f(\text{espín}), \tag{1.60}$$

con $k \leq k_F$; cada una de estas ondas planas aparece dos veces en el determinante de Slater ya que por cada \vec{k} hay dos valores del espín. Como las $\Psi_i(\vec{r})$ son ondas planas, la densidad de carga electrónica que determina U^{el} es uniforme, además en el gas de electrones libres los iones están representados por una distribución de carga positiva con la misma densidad que la carga electrónica, por lo tanto el potencial de los iones es cancelado por el potencial electrónico, esto es $U^{ion} + U^{el} = 0$; así el único término diferente de cero en el lado izquierdo de las ecuaciones de Hartree-Fock es el término de intercambio, este término puede evaluarse, expresando la interacción de Coulomb en términos de su transformada de Fourier

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} &= 4\pi e^2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{q^2} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] \rightarrow \\ &4\pi e^2 \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \frac{1}{q^2} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')], \end{aligned} \quad (1.61)$$

si sustituimos (1.61) y las funciones Ψ_i dadas por (1.60), en el término de intercambio de las ecuaciones (1.59), el lado izquierdo de esta ecuación queda como

$$\varepsilon(\vec{k}_i)\Psi_i,$$

donde

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{k}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int_{k \leq k_F} \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\vec{k} - \vec{k}'|^2} \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi} k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \end{aligned} \quad (1.62)$$

y

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \lg n \left| \frac{1+x}{1-x} \right|, \quad (1.63)$$

así aunque las funciones Ψ_i correspondientes a un solo electrón, siguen siendo ondas planas como en el modelo de Sommerfeld, los niveles de energía ahora están dados por $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ más un término que proviene de la interacción electrón-electrón debida al espín. Para calcular la energía E de los N electrones debemos sumar sobre todos los $k \leq k_F$, multiplicando por dos en el primer término del lado derecho de (1.62) debido a los dos valores del espín y multiplicando y dividiendo por dos en el segundo término, para contar sólo una vez a cada electrón

$$E = 2 \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{m} \sum_{k \leq k_F} \left[1 + \frac{k_F^2 - k^2}{2kk_F} \lg n \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| \right], \quad (1.64)$$

cambiando la suma por integrales obtenemos:

$$E = \left[\frac{3}{5} \varepsilon_F - \frac{3}{4} \frac{e^2 k_F}{\pi} \right], \quad (1.65)$$

en términos de rydberg ($\frac{e^2}{2a_0} = 1 \text{ rydberg}$) queda

$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0} \left[\frac{3}{5} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_F a_0) \right], \quad (1.66)$$

como $(k_F a_0)$ es del orden de la unidad, concluimos que el segundo término de (1.65) que representa la energía de interacción entre los electrones libres no puede despreciarse.

1.2.3 Teoría Funcional de la Densidad

Para obtener los autovalores de la energía y las autofunciones de los electrones en el estado base de un metal en presencia del potencial cristalino, aplicaremos la Teoría Funcional de la Densidad. Esta teoría que fue propuesta en 1964 por Hohenberg y Kohn ^{(7),(8),(9)}, trata con sistemas electrónicos interactuantes en su estado base en términos de la densidad $n(\vec{r})$; estos autores demostraron que todos los aspectos de la estructura electrónica de un sistema en un estado base no degenerado están completamente determinados por su densidad electrónica $n(\vec{r})$.

Consideremos un sistema de N electrones encerrados en una caja y moviéndose sometidos a un potencial externo $v(\vec{r})$ y a sus repulsiones coulombianas mutuas. La TFD establece la existencia de la siguiente funcional de energía en la densidad $n'(\vec{r})$

$$E_v[n'(\vec{r})] \equiv \int d\vec{r} v(\vec{r}) n'(\vec{r}) + F[n'(\vec{r})], \quad (1.67)$$

doade $v(\vec{r})$ se considera preescrito y no como funcional de $n'(\vec{r})$ y $F[n'(\vec{r})]$ es una funcional universal de la densidad. De todas las densidades $n'(\vec{r})$ con el mismo número de electrones N , la densidad correcta $n(\vec{r})$ es aquella que minimiza a $E_v[n'(\vec{r})]$

Es costumbre extraer de $F[n]$ la energía de Coulomb y escribir

$$G[n] \equiv F[n] - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (1.68)$$

usando esta ecuación en la funcional fundamental de la energía (1.67) queda

$$E_v[n'] = \int d\vec{r} v(\vec{r})n'(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{n'(\vec{r})n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + G[n']. \quad (1.69)$$

Se ha encontrado conveniente dividir la función $G[n]$ en dos partes

$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (1.70)$$

donde $T_s[n]$ es la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes en su estado base, con densidad $n(\vec{r})$ y el término $E_{xc}[n]$ es llamado energía de correlación e intercambio. Si usamos la ecuación (1.70) en la ecuación (1.69) queda

$$E_v[n'(\vec{r})] = T_s[n'(\vec{r})] + \int d\vec{r} v(\vec{r})n'(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{n'(\vec{r})n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n'(\vec{r})], \quad (1.71)$$

si omitimos el último término, el problema de minimizar E_v con respecto a n' sería idéntico a la minimización de la energía de Hartree (ecuaciones(1.56)), de ahí el nombre de energía de correlación e intercambio.

A continuación deduciremos un conjunto de ecuaciones autoconsistentes cuya solución nos dará los autovalores y las autofunciones del sistema de N electrones en su estado base:

Consideremos un potencial de prueba $v'(\vec{r})$ para una partícula, el cual da lugar a una densidad electrónica en el siguiente sentido:

Resolvamos la ecuación de Schrödinger para una partícula:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v'(\vec{r}) \right] \Psi'_i(\vec{r}) = \epsilon'_i \Psi'_i(\vec{r}) \quad (1.72)$$

y tomemos:

$$n'(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi'_i(\vec{r})|^2 \quad (1.73)$$

donde la suma corre sobre los N autovalores más bajos.

De la ecuación(1.72) obtenemos

$$\sum_i \epsilon'_i = \sum_i \langle \Psi'_i | \hat{H} | \Psi'_i \rangle,$$

esto es

$$\sum_i \epsilon'_i = \sum_i \left[\int d\vec{r} \Psi'^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \Psi'_i(\vec{r}) + \int d\vec{r} \Psi'^*(\vec{r}) v(\vec{r}) \Psi'_i(\vec{r}) \right], \quad (1.74)$$

que puede escribirse como

$$\sum_i \epsilon'_i = \widehat{T}_s[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n'(\vec{r}), \quad (1.75)$$

despejando $\widehat{T}_s[n]$ de esta ecuación y sustituyéndola en la ecuación (1.71) obtenemos

$$\begin{aligned} E_v[n'] &= \sum_i \epsilon'_i - \int d\vec{r} v(\vec{r}) n'(\vec{r}) + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n'(\vec{r}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' d\vec{r} \frac{n'(\vec{r}) n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n']. \end{aligned} \quad (1.76)$$

Ahora es necesario minimizar (1.76) con respecto a $n'(\vec{r})$ sujeta a la restricción:

$$\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N, \quad (1.77)$$

realizando la variación obtenemos

$$\begin{aligned} \delta E_v [n'] = & \delta n'(\vec{r}) \left(\int d\vec{r}'' \frac{\delta v'(\vec{r}'')}{\delta n'(\vec{r})} n'(\vec{r}'') - v'(\vec{r}) \right. \\ & \left. - \int d\vec{r}'' \frac{\delta v'(\vec{r}'')}{\delta n'(\vec{r})} n'(\vec{r}'') + v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} \right), \end{aligned} \quad (1.78)$$

aplicando la condición de mínimo obtenemos que el $v'(\vec{r})$ que minimiza $E_v[n']$ debe satisfacer la condición de autoconsistencia:

$$v'(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} + \text{constante}, \quad (1.79)$$

donde

$$n'(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi'_i(\vec{r})|^2. \quad (1.80)$$

Si denotamos por $\phi(\vec{r})$ la energía de interacción clásica

$$\phi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (1.81)$$

y definimos el potencial de correlación e intercambio

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})}, \quad (1.82)$$

entonces el potencial de prueba autoconsistente queda

$$v'(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}).$$

Las ecuaciones:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v'(\vec{r}) \right] \Psi'_i(\vec{r}) = \epsilon'_i \Psi'_i(\vec{r})$$

$$n'(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi'_i(\vec{r})|^2 \quad (1.83)$$

$$v'(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n']}{\delta n'(\vec{r})} + \text{constante},$$

se llaman ecuaciones de Kohn-Sham (Ecuaciones autoconsistentes).

En la práctica estas ecuaciones se resuelven haciendo la aproximación de densidad local, válida para sistemas en los que la densidad varía suavemente; en esta aproximación, la energía de correlación e intercambio está dada por

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r} \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}), \quad (1.84)$$

donde $\varepsilon_{xc}(n)$ es la energía de correlación e intercambio por partícula en un gas de electrones de densidad uniforme n . En la aproximación de densidad local, el potencial de correlación e intercambio está dado por

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{d}{dn} \{ \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) \},$$

esto es⁽¹⁰⁾,

$$v_{xc}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{d}{dn} \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) \quad (1.85)$$

Podemos aplicar la TFD, en el cálculo de las autofunciones y autovalores del estado fundamental de un metal, en este caso las ecuaciones de Kohn-Sham quedan⁽¹¹⁾ :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion} + V_H + V_{xc} \right) \Psi_{n, \vec{k}} = \varepsilon_{n, \vec{k}} \Psi_{n, \vec{k}} \quad (1.86)$$

$$n'(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{k}}^{\text{ocupados}} |\Psi'_{n, \vec{k}}(\vec{r})|^2 \quad (1.87)$$

donde V_{ion} es el potencial externo debido a los iones, V_H es el potencial de Hartree, V_{xc} es el potencial de correlación e intercambio (que en la aproximación de densidad local está dado por

(1.85)), en este trabajo, el potencial de correlación e intercambio que se utiliza es el obtenido con la parametrización propuesta por Perdew and Zunger⁽¹²⁾; \bar{k} es el índice para los puntos en el espacio- k y n es el índice de banda. Las ecuaciones (1.86) y (1.87) se resuelven de manera autoconsistente con el programa elaborado por C.T Chan, David Vanderbilt y Steven G. Louis (11).

Capítulo 2

Apantallamiento en un Gas de Electrones Libres.

Introducción

El objetivo principal en este capítulo es calcular usando la teoría de la respuesta lineal, la densidad de carga inducida por un protón en Aluminio, considerando a éste como un gas de electrones libres e independientes. Se estudia el apantallamiento en un gas de electrones libres y se revisan las dos teorías que se utilizan para obtener la función de respuesta dieléctrica del metal: la teoría de Thomas-Fermi o aproximación semiclásica y la teoría de Linhard⁽⁶⁾. En el caso de la teoría de Thomas-Fermi, la densidad de carga inducida se calcula a través de la función de respuesta y del potencial apantallado. En la teoría de Linhard obtenemos la función de respuesta de Linhard $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$ e introducimos la función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ que nos permite calcular la densidad de carga inducida conociendo sólo el potencial externo producido por el protón. La función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$, se calcula a partir de la función de respuesta de Linhard $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$, construyendo y resolviendo una ecuación integral.

2.1 Teoría General.

El fenómeno de apantallamiento es una manifestación muy importante y simple de la interacción electrón-electrón en un metal. En este capítulo se considera el apantallamiento en un gas de electrones libres.

Consideremos una partícula con carga positiva (impureza) que se coloca en una posición dada en el gas de electrones y se mantiene fija ahí; la carga positiva atraerá electrones produciendo un exceso de carga negativa en su vecindad que reduce o apantalla su campo. Para estudiar este apantallamiento es conveniente introducir dos potenciales electrostáticos; el primero de ellos que llamaremos potencial externo $\phi^{ext.}$ proviene únicamente de la carga positiva y satisface la ecuación de Poisson

$$-\nabla^2 \phi^{ext.}(\vec{r}) = 4\pi \rho^{ext.}(\vec{r}), \quad (2.1)$$

donde $\rho^{ext.}(\vec{r})$ es la densidad de carga de la partícula. El segundo potencial es el potencial total ϕ que proviene de la carga positiva y de la nube de electrones que ésta produce a su alrededor; así ϕ satisface la ecuación de Poisson

$$-\nabla^2 \phi(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r}), \quad (2.2)$$

donde $\rho(\vec{r})$ es la densidad de carga total

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{ext.}(\vec{r}) + \rho^{ind.}(\vec{r}). \quad (2.3)$$

De forma semejante a la teoría de medios dieléctricos suponemos aquí que ϕ y $\phi^{ext.}$ están relacionados linealmente mediante una ecuación de la forma

$$\phi^{ext.}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}'). \quad (2.4)$$

En el caso del gas de electrones espacialmente uniforme, $\epsilon(\vec{r}, \vec{r}')$ puede depender únicamente de la separación entre \vec{r} y \vec{r}' pero no de las posiciones absolutas \vec{r} y \vec{r}' esto es,

$$\epsilon(\vec{r}, \vec{r}') = \epsilon(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2.5)$$

sustituyendo en la ecuación (2.4) queda

$$\phi^{ext.}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \epsilon(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}'), \quad (2.6)$$

de aquí usando el teorema de convolución obtenemos la transformada de Fourier de $\phi^{ext.}(\vec{r})$

$$\phi^{ext.}(\vec{q}) = \epsilon(\vec{q}) \phi(\vec{q}), \quad (2.7)$$

donde las transformadas de Fourier están definidas por

$$\epsilon(\vec{q}) = \int d\vec{r} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \epsilon(\vec{r}), \quad (2.8)$$

$$\epsilon(\vec{r}) = \int \frac{1}{(2\pi)^3} d\vec{q} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \epsilon(\vec{q}), \quad (2.9)$$

con ecuaciones similares para ϕ y $\phi^{ext.}$. La cantidad $\epsilon(\vec{q})$ dependiente del vector de onda \vec{q} se llama función dieléctrica del metal.

Podemos reescribir la ecuación (2.7) en la forma

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{\epsilon(\vec{q})} \phi^{ext.}(\vec{q}), \quad (2.10)$$

esta ecuación establece que la \vec{q} -ésima componente de Fourier del potencial total es igual a la \vec{q} -ésima componente de Fourier del potencial externo, reducida por el factor $1/\epsilon(\vec{q})$.

Para calcular la densidad de carga inducida $\rho^{ind.}$ en el gas de electrones, por el potencial total ϕ , supondremos que éste es lo suficientemente débil de modo que $\rho^{ind.}$ y ϕ están relacionados linealmente por una ecuación de la forma

$$\rho^{ind.}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \chi(\vec{r} - \vec{r}') \phi(\vec{r}'), \quad (2.11)$$

la cantidad χ se llama susceptibilidad o función de respuesta dieléctrica del metal. Usando el teorema de convolución, en la ecuación (2.11) obtenemos

$$\rho^{ind.}(\vec{q}) = e^2 \chi(q) \phi(\vec{q}) \quad (2.12)$$

Para obtener una relación entre la respuesta dieléctrica χ y la función dieléctrica ϵ , tomamos la transformada de Fourier de las ecuaciones de Poisson (2.1 y (2.2), obteniendo

$$\begin{aligned} q^2 \phi^{ext.}(\vec{q}) &= 4\pi \rho^{ext.}(\vec{q}), \\ q^2 \phi(\vec{q}) &= 4\pi \rho(\vec{q}), \end{aligned} \quad (2.13)$$

de aquí se sigue

$$\begin{aligned} \rho^{ext.}(\vec{q}) &= \frac{q^2}{4\pi} \phi^{ext.}(\vec{q}), \\ \rho(\vec{q}) &= \frac{q^2}{4\pi} \phi(\vec{q}). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Por otro lado tomando la transformada de Fourier de la ecuación (2.3) obtenemos

$$\rho(\vec{q}) = \rho^{ext}(\vec{q}) + \rho^{ind}(\vec{q}),$$

esto es,

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = \rho(\vec{q}) - \rho^{ext}(\vec{q}),$$

utilizando la ecuación (2.12) en el lado izquierdo y las ecuaciones(2.14) en el lado derecho queda

$$e^2 \chi(q) \phi(\vec{q}) = \frac{q^2}{4\pi} (\phi(\vec{q}) - \phi^{ext.}(\vec{q}))$$

de aquí obtenemos

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{\left(1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(q)\right)} \phi^{ext.}(\vec{q}) \quad (2.15)$$

comparando con la ecuación (2.10) obtenemos

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi(q) = 1 - \frac{4\pi \rho^{ind}(\vec{q})}{q^2 \phi(\vec{q})} \quad (2.16)$$

esta ecuación nos da la relación entre χ y ϵ .

Hasta aquí el estudio del fenómeno de apantallamiento ha sido exacto, salvo por la aproximación que se hace al considerar que la carga externa es lo suficientemente pequeña para producir una respuesta lineal en el gas de electrones. Sin embargo para calcular la respuesta dieléctrica χ es necesario hacer aproximaciones adicionales; para este fin las teorías más utilizadas son las de Thomas-Fermi y la de Linhard que se presentan a continuación.

2.2 Teoría de Thomas-Fermi del Apantallamiento.

Para calcular la densidad de carga en presencia del potencial total $\phi = \phi^{ext} + \phi^{ind}$, en principio debemos resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) - e\phi(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.17)$$

y después construir la densidad de carga electrónica a partir de las funciones de onda de un electrón usando la ecuación

$$\rho(\vec{r}) = -e \sum_{i(\text{ocupados})} |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.18)$$

donde la suma se realiza sobre todos los estados ocupados.

El método de Thomas-Fermi es una simplificación de este procedimiento, en este método la relación entre la energía y el vector de onda \vec{k} de un electrón en la posición \vec{r} es

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\vec{r}), \quad (2.19)$$

esto es, igual al valor de la energía de electrones libres más el valor de la energía potencial en la posición \vec{r} .

La ecuación (2.19) tiene sentido sólo en términos de paquetes de ondas; como un electrón típico en un metal tiene un momento $\hbar \vec{k}_F$, la posición tendrá una dispersión típica al menos del

orden de $1/k_F$ por lo tanto en este método se requiere que el potencial varíe suavemente en la escala de una longitud de onda de Fermi; en términos de componentes de Fourier \vec{q} , esto significa que los cálculos de $\chi(q)$ serán válidos para $q \ll k_F$.

La densidad de carga inducida $\rho^{ind}(\vec{r})$ es

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -en(\vec{r}) + en_0 \quad (2.20)$$

donde $n(\vec{r})$ es la densidad numérica del gas de electrones en presencia del potencial $\phi(\vec{r})$ y n_0 es la densidad numérica del gas de electrones libres.

Para calcular $n(\vec{r})$ usamos la expresión para la densidad numérica de electrones dada por la teoría de Sommerfeld (ec(1.32))

$$n(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (2.21)$$

donde la energía ϵ está dada por

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\vec{r}),$$

esto es

$$n(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi(\vec{r}) - \mu\right)\right] + 1} \quad (2.22)$$

donde $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$.

Denotemos con n_0 el valor que toma la densidad numérica electrónica cuando ϕ^{ext} y en consecuencia ϕ se anulan esto es

$$n_0(\mu) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp\left[\beta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\right] + 1} \quad (2.23)$$

Así de las ecuaciones (2.20), (2.22) y (2.23) obtenemos

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e[n_0(\mu + e\phi(\vec{r})) - n_0(\mu)] \quad (2.24)$$

esta es la ecuación básica de la teoría de Thomas-fermi no lineal.

En el caso de la respuesta lineal, las ecuaciones contienen sólo términos de primer orden en ϕ , así, desarrollando el lado derecho de la ecuación (2.24) hasta primer orden en el potencial $\phi(\vec{r})$ obtenemos

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e \left[n_0(\mu) + \frac{\partial n_0}{\partial \mu} (e\phi(\vec{r})) + \dots - n_0(\mu) \right]$$

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \phi(\vec{r}) \quad (2.25)$$

Tomando la transformada de Fourier de la ecuación (2.25) obtenemos

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \phi(\vec{q}) \quad (2.26)$$

comparando las ecuaciones (2.26) y (2.12):

$$\chi(\vec{q}) = -\frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (2.27)$$

Sustituyendo $\chi(\vec{q})$ en la ecuación (2.16) obtenemos la función dieléctrica:

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (2.28)$$

si definimos el vector de onda de Thomas- Fermi \vec{k}_0 de manera que:

$$k_0^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \quad (2.29)$$

entonces la función dieléctrica queda:

$$\epsilon(\vec{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} \quad (2.30)$$

Consideremos el caso en el que la impureza es una carga puntual e , el potencial externo es por lo tanto

$$\phi^{ext}(\vec{r}) = \frac{e}{r}, \quad (2.31)$$

tomando la transformada de Fourier

$$\phi^{ext}(\vec{q}) = \int d\vec{r} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \frac{e}{r},$$

obtenemos

$$\phi^{ext}(\vec{q}) = \frac{4\pi e}{q^2}. \quad (2.32)$$

Usando las ecuaciones (2.30) y (2.32) en la ecuación (2.10) obtenemos el potencial total $\phi(\vec{q})$

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{1 + \frac{k_0^2}{q^2}} \frac{4\pi e}{q^2},$$

que puede escribirse como

$$\phi(\vec{q}) = \frac{4\pi e}{q^2 + k_0^2}. \quad (2.33)$$

Invirtiendo la transformada de Fourier obtenemos el potencial total en función de la posición

$$\phi(\vec{r}) = \int d\vec{r} \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^3} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \frac{4\pi e}{q^2 + k_0^2},$$

esto es

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e}{r} \exp(-k_0 r), \quad (2.34)$$

esta expresión que se conoce como el potencial apantallado de Coulomb, es igual al potencial de Coulomb multiplicado por un factor que decae exponencialmente y que se hace despreciable a distancias mayores que $1/k_0$.

Según la teoría de Sommerfeld para un gas de electrones libres, en el caso de temperaturas $T \ll T_F$ se cumple que $\frac{\partial n_0}{\partial \mu}$ es igual a la densidad de estados $g(\epsilon_F)$ en la energía de Fermi, esto es

$$\frac{\partial n_0}{\partial \mu} = g(\epsilon_F) = \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2}, \quad (2.35)$$

sustituyendo en la expresión para k_0^2 (ec(2.29)) obtenemos

$$k_0^2 = 4\left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right) \frac{k_F}{\pi} \quad (2.36)$$

Usando las ecuaciones (2.25), (2.34), (2.35) y (2.36) podemos calcular la densidad de carga inducida

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -e^2 \left(\frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2}\right) \left[\frac{e}{r} \exp\left(-\sqrt{4\left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right) \frac{k_F}{\pi}} r\right) \right],$$

en términos del radio de Bohr $a_0 = \hbar^2/m_e^2$ queda

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -\frac{k_F}{a_0} \left[\frac{e}{r} \exp\left(-\sqrt{\frac{4}{\pi} \left(\frac{k_F}{a_0}\right)} r\right) \right],$$

además $e = \sqrt{2a_0 Ry}$ así

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -\frac{k_F}{a_0} \left[\sqrt{2a_0 Ry} \frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{4}{\pi} \left(\frac{k_F}{a_0}\right)} r\right)}{r} \right]. \quad (2.37)$$

De acuerdo a esta ecuación, en puntos cercanos a la impureza ($r \rightarrow 0$), el valor de la densidad de carga inducida tiende a infinito, en tanto que para puntos muy alejados de la impureza ($r \rightarrow \infty$), el valor de la densidad de carga inducida tiende a cero⁽⁵⁾. Este comportamiento se ilustra en la figura 2.1 en el caso particular del aluminio, para el cual el vector de onda de Fermi tiene magnitud $k_F = 1.75 (\text{Å}^\circ)^{-1}$.

2.3 Teoría de Linhard del Apantallamiento.

En la teoría de Linhard, partimos de la ecuación de Schrödinger (2.17) para un electrón, e imponemos desde el principio la condición de relación lineal entre la densidad de carga inducida y el potencial total ϕ , así en este método a diferencia del de Thomas-Fermi no se hace la aproximación semiclásica que requiere que el potencial $\phi(\vec{r})$ varíe suavemente.

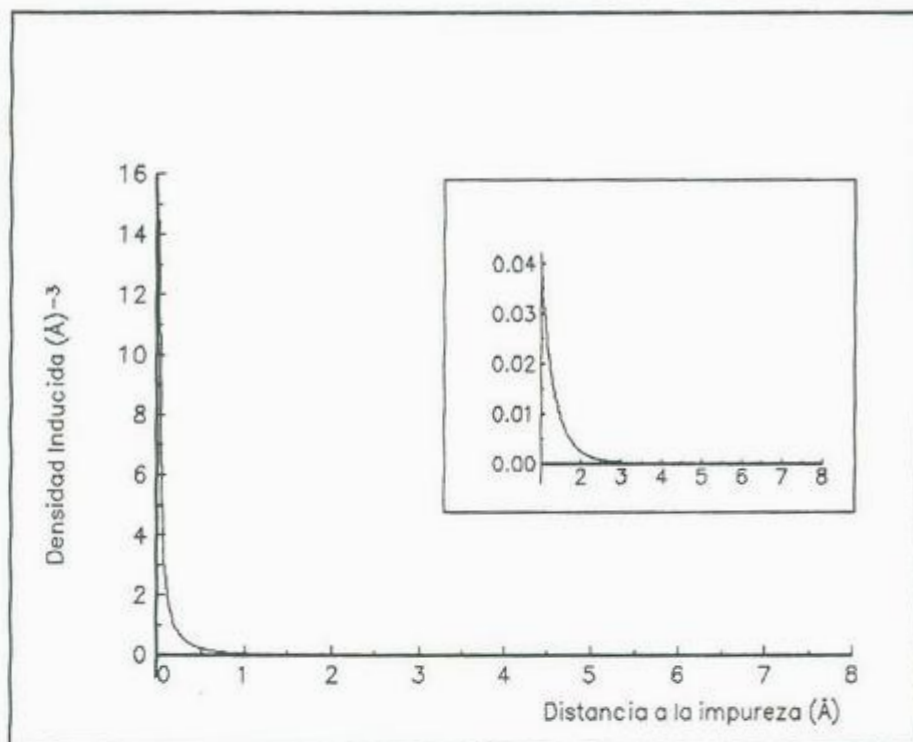


Figura 2-1: Densidad numérica inducida en Al, en función de la distancia a la impureza, calculada con la teoría de Thomas-Fermi

La densidad de carga electrónica está dada por

$$\rho(\vec{r}) = \rho^0(\vec{r}) + \rho^{ind}(\vec{r}), \quad (2.38)$$

donde $\rho^0(\vec{r})$ es la densidad electrónica del gas de electrones cuando no hay carga externa presente, esto es en el estado base.

Por otro lado la densidad de carga electrónica también está dada por

$$\rho(\vec{r}) = -2e \sum_{\vec{k}} f_{|\vec{k}|} |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2, \quad (2.39)$$

donde $f_{|\vec{k}|}$ es la distribución de Fermi en equilibrio y el factor dos se debe a que hay dos valores del espín por cada vector de onda \vec{k} .

Para calcular $|\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2$ utilizamos la fórmula de teoría de perturbaciones a primer orden en el potencial ya que estamos considerando respuesta lineal

$$\Psi_{\vec{k}} = \Psi_{\vec{k}}^0 + \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{k}'|}} (\Psi_{\vec{k}}^0, V \Psi_{\vec{k}'}^0) \Psi_{\vec{k}'}^0, \quad (2.40)$$

donde

$$V = -e\phi. \quad (2.41)$$

Sustituyendo la expresión de $\Psi_{\vec{k}}$ dada por la ecuación (2.40) en la ecuación (2.39) para la densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$ y despreciando términos de orden ϕ^2 obtenemos:

$$\rho(\vec{r}) = -2e \sum_{\vec{k}} f_{|\vec{k}|} |\Psi_{\vec{k}}^0|^2 - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{k}'|}} (\Psi_{\vec{k}}^0, V \Psi_{\vec{k}'}^0) \Psi_{\vec{k}}^0, \Psi_{\vec{k}'}^{0*} \\ - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{q}|}} (\Psi_{\vec{q}}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{q}}^{0*} \Psi_{\vec{k}}^0,$$

considerando que

$$\rho_0(\vec{r}) = -2e \sum_{\vec{k}} f_{|\vec{k}|} |\Psi_{\vec{k}}^0|^2,$$

queda

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{k}'|}} (\Psi_{\vec{k}}^0, V \Psi_{\vec{k}'}^0) \Psi_{\vec{k}}^0, \Psi_{\vec{k}'}^{0*} \\ - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{q}|}} (\Psi_{\vec{q}}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{q}}^{0*} \Psi_{\vec{k}}^0,$$

de esta ecuación y de la ecuación (2.38) obtenemos

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -2e \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{\vec{k}}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{k}'|}} (\Psi_{\vec{k}}^0, V \Psi_{\vec{k}'}^0) \Psi_{\vec{k}}^0, \Psi_{\vec{k}'}^{0*} \\ - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{q}|}} (\Psi_{\vec{q}}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{q}}^{0*} \Psi_{\vec{k}}^0,$$

que puede escribirse como

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' (2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{k}'|}} \Psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}') \phi(\vec{r}')), \quad (2.42)$$

si definimos la función de respuesta de Linhard como

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \Psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}), \quad (2.43)$$

entonces la densidad de carga inducida queda como

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}'). \quad (2.44)$$

En el caso de electrones libres la función de onda no perturbada es

$$\Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (2.45)$$

sustituyendo en la ecuación (2.42) para la densidad de carga inducida obtenemos

$$\begin{aligned} \rho^{ind}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' & \left(2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \frac{1}{V^2} \right. \\ & \left. \exp(-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}') \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}) \phi(\vec{r}'), \right. \end{aligned}$$

tomando la transformada de Fourier obtenemos

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = e^2 \left(- \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{\frac{\hbar^2}{m}(\vec{k} \cdot \vec{q})} \right) \phi(\vec{q}), \quad (2.46)$$

de aquí obtenemos

$$\chi^0(\vec{q}) = - \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{\frac{\hbar^2}{m}(\vec{k} \cdot \vec{q})}. \quad (2.47)$$

Para una derivación detallada de la función de Linhard (ecs. (2.43) y (2.47)), ver Apéndice A.

A continuación se calcula $\chi^0(\vec{q})$ cuando la temperatura es $T = 0^\circ K$. Como $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ podemos reescribir el denominador del integrando de la ecuación (2.47) como

$$\frac{\hbar^2}{m}(\vec{k} \cdot \vec{q}) = -(\varepsilon_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - \varepsilon_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|})$$

así:

$$\chi^0(\vec{q}) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{(\varepsilon_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - \varepsilon_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|})}$$

que puede escribirse como:

$$\chi^0(\vec{q}) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \left\{ \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|}}{(\varepsilon_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - \varepsilon_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|})} - \frac{f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{(\varepsilon_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - \varepsilon_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|})} \right\}$$

si hacemos los cambios de índices $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \frac{1}{2}\vec{q}$ y $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \frac{1}{2}\vec{q}$ en el primero y segundo término del integrando respectivamente obtenemos:

$$\chi^0(\vec{q}) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \left(\frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}+\vec{q}|}} - \frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}-\vec{q}|} - \varepsilon_{|\vec{k}|}} \right)$$

haciendo el cambio de índice $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$ en el primer término del integrando queda:

$$\chi^0(\vec{q}) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \left(\frac{f_{|-\vec{k}|}}{\varepsilon_{|-\vec{k}|} - \varepsilon_{|-\vec{k}+\vec{q}|}} - \frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}-\vec{q}|} - \varepsilon_{|\vec{k}|}} \right)$$

además como $f_{|\vec{k}|} = f_{|-\vec{k}|}$, $\varepsilon_{|-\vec{k}|} = \varepsilon_{|\vec{k}|}$ y $\varepsilon_{|-\vec{k}+\vec{q}|} = \varepsilon_{|\vec{k}-\vec{q}|}$ queda:

$$\chi^0(\vec{q}) = \frac{1}{4\pi^3} \int d\vec{k} \frac{2f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}-\vec{q}|}}$$

usando coordenadas polares esféricas obtenemos:

$$\chi^0(\vec{q}) = \frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{f_{\vec{k}}}{(2kq \cos \theta - q^2)} k^2 \sin \theta dk d\theta$$

como $T = 0^\circ K$ se cumple:

$$f_{|\vec{k}|} = 1 \text{ si } k \leq k_F$$

$$f_{|\vec{k}|} = 0 \text{ si } k > k_F$$

así:

$$\chi^0(\vec{q}) = \frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} \int_0^\pi \int_0^{k_F} \frac{k^2 \sin \theta}{(2kq \cos \theta - q^2)} dk d\theta$$

evaluando estas integrales obtenemos

$$\begin{aligned} \chi^0(\vec{q}) = & \frac{m}{\pi^2 \hbar^2} \left(-\frac{k_F}{2} + \frac{q}{8} \ln \left| \frac{1 + \frac{q}{2k_F}}{1 - \frac{q}{2k_F}} \right| \right. \\ & \left. + \frac{k_F^2}{2q} \ln \left| \frac{\frac{q}{2k_F} - 1}{\frac{q}{2k_F} + 1} \right| \right), \end{aligned}$$

haciendo el cambio de variable

$$x = \frac{q}{2k_F}$$

obtenemos finalmente

$$\chi^0(\vec{q}) = -\left(\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2}\right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right). \quad (2.48)$$

A continuación calculamos el potencial total en la teoría de Linhard. Para calcular el potencial total ϕ , usamos la ecuación (2.15)

$$\phi(\vec{q}) = \frac{1}{\left(1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi^0(q)\right)} \phi^{ext.}(\vec{q}),$$

en este caso

$$\phi^{ext.}(\vec{q}) = \frac{4\pi e}{q^2},$$

así

$$\phi(\vec{q}) = \frac{4\pi e}{q^2 - 4\pi\chi^0(q)},$$

tomando la transformada de Fourier inversa y usando la ecuación (2.48) con $x = q/2k_F$ obtenemos

$$\phi(\vec{r}) = \int \frac{1}{(2\pi)^3} d\vec{q} \frac{q \text{sen}(qr)}{r \left(q^2 + 4\pi \left(\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1-q^2/4k_F^2}{2k_F} \ln \left| \frac{1+\frac{q}{2k_F}}{1-\frac{q}{2k_F}} \right| \right) \right)}$$

usando coordenadas polares esféricas obtenemos:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{2e}{\pi} \int dq \frac{q \text{sen}(qr)}{r \left(q^2 + 4\pi \left(\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1-q^2/4k_F^2}{2k_F} \ln \left| \frac{1+\frac{q}{2k_F}}{1-\frac{q}{2k_F}} \right| \right) \right)}. \quad (2.49)$$

2.4 Ecuación Integral para la Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$.

Como se vió en la teoría de Linhard, la densidad de carga inducida está dada por

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}'),$$

donde

$$\phi(\vec{r}') = \phi^{ext}(\vec{r}') + \phi^{ind}(\vec{r}'),$$

es el potencial total.

Como

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -en^{ind}(\vec{r}),$$

y:

$$\phi(\vec{r}') = \frac{V(\vec{r}')}{-e},$$

donde $V(\vec{r}')$ es la energía potencial total obtenemos

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \quad (2.50)$$

Ahora buscamos una función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ tal que

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}'), \quad (2.51)$$

de las ecuaciones (2.50) y (2.51) se sigue

$$\int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}') = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}'),$$

considerando además que

$$V^{ind}(\vec{r}') = e^2 \int d\vec{r}'' \frac{n^{ind}(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|}, \quad (2.52)$$

obtenemos:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') + e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\chi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (2.53)$$

esta es una ecuación integral para la función $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ (apéndice B).

Introduciendo la representación de Fourier

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{r}') \chi(\vec{q}, \vec{q}') \quad (2.54)$$

donde V es el volumen que ocupa el gas de electrones, y considerando la condición de homogeneidad del gas de electrones libres

$$\chi(\vec{r} + \vec{r}_0, \vec{r}' + \vec{r}_0) = \chi(\vec{r}, \vec{r}'),$$

obtenemos la transformada de Fourier de la ecuación (2.54)

$$\chi(\vec{q}) = \chi^0(\vec{q}) + \frac{4\pi e^2 \chi^0(\vec{q}) \chi(\vec{q})}{q^2},$$

(apéndice C) de aquí obtenemos finalmente

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi^0(\vec{q})}{1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi^0(\vec{q})}, \quad (2.55)$$

esta ecuación da la función de respuesta $\chi(\vec{q})$ en términos de la función de respuesta de Linhard $\chi^0(\vec{q})$.

Para calcular la densidad de carga inducida $\rho^{ind}(\vec{r})$ partimos de la ecuación

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = e^2 \chi(\vec{q}) \phi^{ext}(\vec{q}),$$

usando la ecuación (2.55) queda

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = e^2 \frac{\chi^0(\vec{q})}{1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi^0(\vec{q})} \phi^{ext}(\vec{q}),$$

cuando la impureza es un protón con carga e el potencial externo es

$$\phi^{ext}(\vec{q}) = \frac{4\pi e}{q^2},$$

así

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = e^2 \frac{4\pi e \chi^0(\vec{q})}{q^2 - 4\pi e^2 \chi^0(\vec{q})},$$

para obtener $\rho^{ind}(\vec{r})$ tomamos la transformada de Fourier inversa

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{q} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) e^2 \frac{4\pi e \chi^0(\vec{q})}{q^2 - 4\pi e^2 \chi^0(\vec{q})},$$

usando coordenadas polares esféricas obtenemos

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \frac{2e}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{1}{r} \frac{qe^2 \chi^0(\vec{q}) \text{sen}(qr)}{q^2 - 4\pi e^2 \chi^0(\vec{q})},$$

haciendo el cambio de variable $x = q/2k_F$ queda

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \frac{8k_F^2 e}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{1}{r} \frac{xe^2 \chi^0(\vec{q}) \text{sen}(2k_F r x)}{4k_F^2 x^2 - 4\pi e^2 \chi^0(\vec{q})},$$

usando la expresión para $\chi^0(\vec{q})$ (ec.(2.48)) obtenemos

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -\frac{8k_F^2 e}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{1}{r} \frac{x \text{sen}(2k_F r x) \left(\frac{e^2 m k_F}{\pi^2 \hbar^2} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \lg \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right)}{4k_F^2 x^2 + 4 \left(\frac{e^2 m k_F}{\pi^2 \hbar^2} \right) \left(\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \lg \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right)}. \quad (2.56)$$

En la figura 2.2 se muestra la densidad inducida $n^{ind}(\vec{r})$ en función de la distancia r a la impureza; como puede verse en esta figura, en puntos cercanos a la impureza ($r \rightarrow 0$), el valor de $n^{ind}(\vec{r})$ permanece finito y su valor decrece al aumentar la distancia a la impureza; a varios angstroms de distancia a la impureza, la densidad de carga inducida presenta oscilaciones con amplitud decreciente y longitud de onda $\lambda \cong 1.7A^\circ$ esto es $\lambda \cong \lambda_F/2$, llamadas oscilaciones de Friedel^{(12),(13)}.

Los resultados obtenidos al calcular la densidad de carga inducida con las teorías de Thomas-Fermi y de Linhard presentan diferencias importantes. Como puede verse en la figura 2.3, a distancias muy pequeñas de la impureza el valor de $n^{ind}(\vec{r})$ dado por el método de Thomas-Fermi tiende a infinito, mientras que en la teoría de Linhard el valor de $n^{ind}(\vec{r})$ permanece finito; por otro lado al aumentar la distancia a la impureza el valor de $n^{ind}(\vec{r})$ es siempre decreciente en la teoría de Thomas-Fermi a diferencia de la teoría de Linhard en la que se presentan las oscilaciones de Friedel.

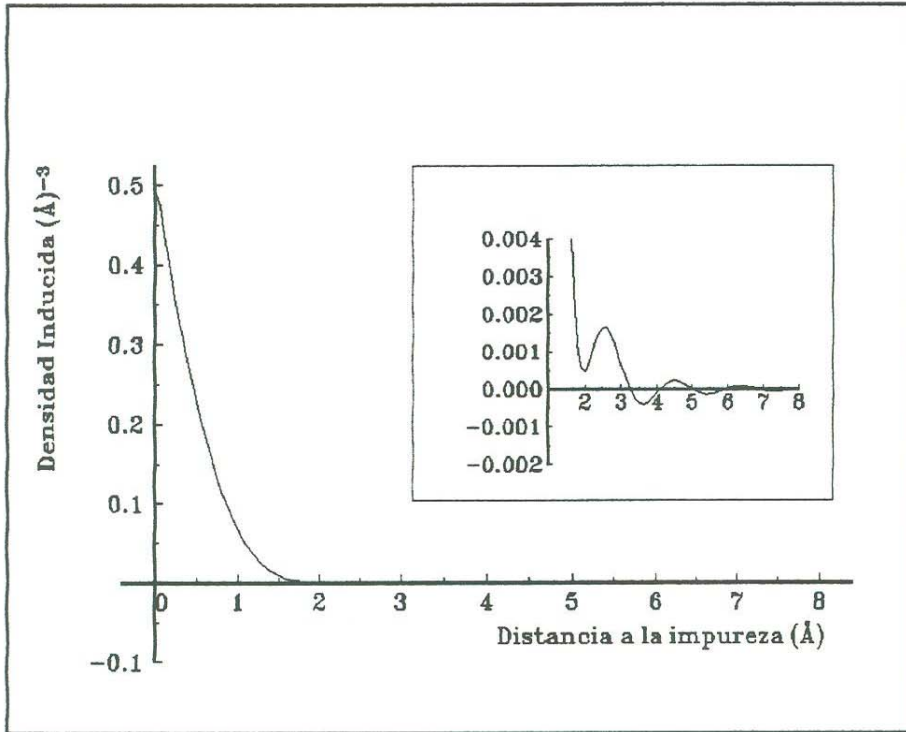


Figura 2-2: Densidad numérica inducida en Al, en función de la distancia a la impureza, calculada con la teoría de Linhard. En la ampliación de la gráfica, se muestran las oscilaciones de Friedel

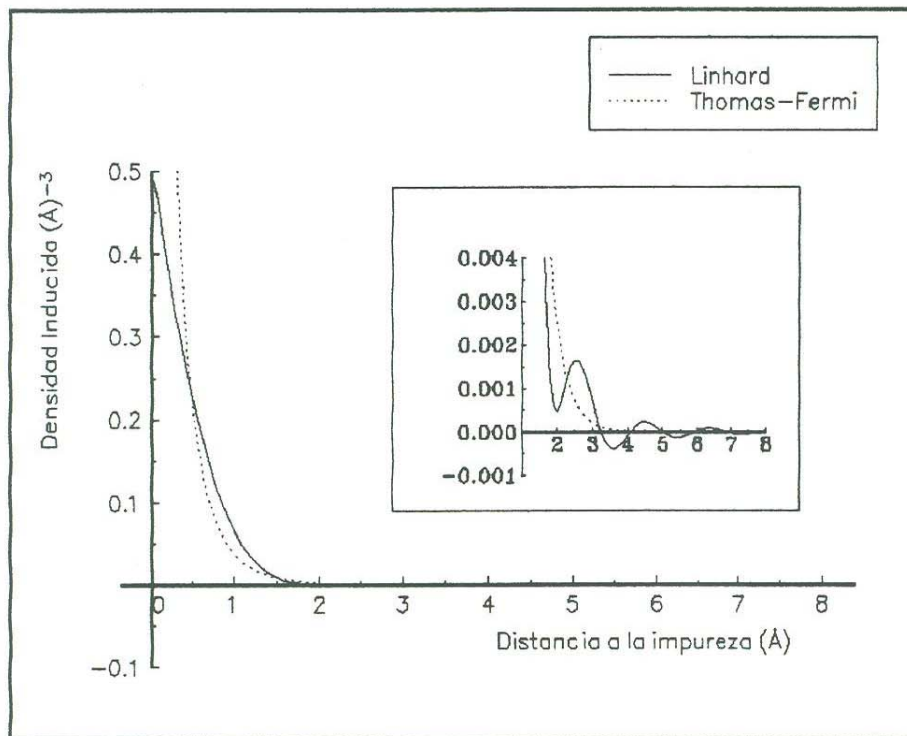


Figura 2-3: Comparacion entre el valor de la densidad numerica inducida, obtenido con la teoría de Thomas-Fermi y el que se obtuvo con la teorá deLinhard.

Capítulo 3

Función de Respuesta y Densidad Inducida Tomando en Cuenta la Estructura Cristalina del Metal.

Introducción

En este capítulo, esencialmente introducimos la periodicidad del cristal en las funciones de respuesta. Primero se obtiene la función de respuesta dielectrica de un metal $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$, a partir del estado fundamental autoconsistente del sólido cristalino que se obtiene con las ecuaciones de Kohn-Sham. Se introduce la función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$, que permite calcular la densidad de carga inducida a partir del potencial externo producido por la impureza. Para calcular $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$, constituimos y resolvemos una ecuación integral. Finalmente se obtiene una expresión para la densidad de carga inducida por una impureza en un metal considerado como un cristal perfecto; esta expresión se utiliza para calcular la densidad de carga inducida por un protón en Aluminio.

3.1 Función de Respuesta $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$.

Al estudiar la teoría del apantallamiento en el capítulo 2, obtuvimos que en el caso del gas de electrones libres e independientes, la densidad numérica inducida está dada por (ec.(2.50))

$$n_{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{eff}(\vec{r}'), \quad (3.1)$$

donde

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \sum \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \Psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}'), \quad (3.2)$$

y las funciones de onda en el estado base están dadas por

$$\Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (3.3)$$

En el caso de un metal considerado como un sólido cristalino perfecto, las autofunciones $\Psi_{n, \vec{k}}$ en el estado base son las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham (1.99), (1.100), en este caso la función de respuesta queda

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{n, n'} \frac{f_{\vec{k}, n} - f_{\vec{k}', n'}}{\varepsilon_{\vec{k}, n} - \varepsilon_{\vec{k}', n'}} \Psi_{\vec{k}, n}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}', n'}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}, n}(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}', n'}^*(\vec{r}'), \quad (3.4)$$

donde la suma sobre los espines está implícita y \vec{k}, \vec{k}' pertenecen a la primera zona de Brillouin (1Zb). Usando la invariancia translacional del cristal podemos escribir

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \chi^0(\vec{r} + \vec{R}, \vec{r}' + \vec{R}), \quad (3.5)$$

donde \vec{R} es un vector de la red de Bravais.

Introduciendo la representación de Fourier, podemos representar $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$ como

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(-i \vec{q}' \cdot \vec{r}') \chi^0(\vec{q}, \vec{q}'), \quad (3.6)$$

donde V es el volumen del metal y el vector de onda \vec{q} satisface las condiciones de Born-von Karman sobre un macrocristal conmensurable con la celda unitaria de la red de Bravais (ec.

(2.45)). De la misma manera

$$\chi^0(\vec{r} + \vec{R}, \vec{r}' + \vec{R}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{R})) \exp(-i\vec{q}' \cdot (\vec{r}' + \vec{R})) \chi^0(\vec{q}, \vec{q}'), \quad (3.7)$$

así para que la condición (3.5) se satisfaga debe cumplirse

$$\exp i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{R} = 1,$$

esto significa, que el vector $\vec{q} - \vec{q}'$ es un vector cualquiera de la red recíproca esto es:

$$\vec{q} - \vec{q}' = -\vec{G}',$$

o bien

$$\vec{q}' = \vec{q} + \vec{G}'. \quad (3.8)$$

Usando la ecuación (3.8) en la ecuación (3.6) queda

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}'} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \chi^0(\vec{q}, \vec{q} + \vec{G}'). \quad (3.9)$$

Para expresar la ecuación (3.9) en forma más simétrica, redefinimos el vector \vec{q}

$$\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}, \quad (3.10)$$

donde el vector de onda \vec{k} pertenece a la primera zona de Brillouin . Sustituyendo (3.10) en (3.9) queda

$$\begin{aligned} \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G} \vec{G}'} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \exp(-i(\vec{k} + \vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \\ &\times \chi^0(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G} + \vec{G}'), \end{aligned}$$

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Zb} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \exp(-i(\vec{k} + \vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \\ \times \chi^0(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G} + \vec{G}'),$$

haciendo

$$(\vec{G} + \vec{G}') \rightarrow \vec{G}',$$

obtenemos

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Zb} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \exp(-i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \\ \times \chi^0(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}'),$$

si introducimos la notación

$$\chi^0(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \equiv \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{k}),$$

queda⁽¹⁵⁾

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Zb} \exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}). \quad (3.11)$$

Para determinar los coeficientes $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q})$ tomamos la transformada de Fourier de la ecuación (3.11) obteniendo (apéndice D)

$$\chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \left\{ \int d\vec{r}' \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \exp(i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \right\}. \quad (3.12)$$

Por otro lado las soluciones $\Psi_{n,\vec{k}}$ de la ecuación de Kohn-Sham pueden escribirse según el teorema de Bloch en la forma

$$\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k},n}(\vec{r}), \quad (3.13)$$

donde la función $u_{\vec{k},n}(\vec{r})$ es tal que

$$u_{\vec{k},n}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k},n}(\vec{r}),$$

usando las ecuaciones (3.13) y (3.4) en la ecuación (3.12) obtenemos (apéndice E)

$$\begin{aligned} \chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0(\vec{q}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{nn'} \frac{f_{\vec{k},n} - f_{\vec{k}+\vec{q},n'}}{\varepsilon_{\vec{k},n} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q},n'}} \{ \\ &< \vec{k}, n | \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \hat{r}) | \vec{k} + \vec{q}, n' \rangle \\ &\times < \vec{k} + \vec{q}, n' | \exp(i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \hat{r}) | \vec{k}, n \rangle \}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde \hat{r} denota el operador asociado con \vec{r} . En la evaluación de los elementos de matriz de la ecuación (3.14), los estados de Bloch pueden expresarse en una base arbitraria, no necesariamente en una base de ondas planas⁽¹⁵⁾. En este trabajo se utilizó una base localizada, en la cual la representación de las funciones de onda $\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r})$ es

$$\Psi_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \sum_i c_i(\vec{k}, n) \phi_{\vec{k},i}(\vec{r}), \quad (3.15)$$

donde:

$$\phi_{\vec{k},i}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) f_i(\vec{r} - \vec{R}),$$

y las $f_i(\vec{r} - \vec{R})$ son funciones localizadas en los sitios de los iones⁽¹¹⁾.

Como se vió en la teoría del apantallamiento, la densidad numérica inducida está dada por

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{eff}(\vec{r}'), \quad (3.16)$$

en el caso del gas de electrones en presencia del potencial cristalino, $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$ está dada por la ecuación (3.11) y el potencial efectivo es

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{ind}(\vec{r}), \quad (3.17)$$

donde

$$V_{ind}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \left[\frac{n^{ind}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{dv_{xc}}{dn_0(\vec{r}')} n^{ind}(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right], \quad (3.18)$$

y $V_{ext}(\vec{r})$ es el potencial producido por la impureza.

3.2 Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$.

Ahora buscamos una función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ que permita obtener la densidad inducida $n^{ind}(\vec{r})$ a partir del potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, esto es

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}'). \quad (3.19)$$

De las ecuaciones (3.16) y (3.19) se sigue

$$\int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{eff}(\vec{r}') = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}'),$$

y de aquí obtenemos (apéndice F) una ecuación integral para $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}'), \quad (3.20)$$

donde:

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^2 \left[\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{dv_{xc}}{dn_0(\vec{r}_2)} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right]. \quad (3.21)$$

Para resolver la ecuación integral (3.20) es conveniente tomar su transformada de Fourier, para este fin introducimos la representación de Fourier de $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{r}') \chi(\vec{q}, \vec{q}'), \quad (3.22)$$

y consideramos la invarianza translacional del cristal perfecto

$$\chi(\vec{r} + \vec{R}, \vec{r}' + \vec{R}) = \chi(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (3.23)$$

Mediante un procedimiento similar al utilizado en el caso de $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$, se obtiene ahora a partir de las ecuaciones (3.22) y (3.23)

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \\ &\quad \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}), \end{aligned} \quad (3.24)$$

tomando la transformada de Fourier de esta ecuación obtenemos

$$\begin{aligned} \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) &= \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \{ \\ &\quad \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \exp(i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \chi(\vec{r}, \vec{r}') \}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Con ayuda de las ecuaciones (3.24) y (3.25) obtenemos (apéndice G) la transformada de Fourier de la ecuación integral (3.20):

$$\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q}) = \chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0(\vec{q}) + \sum_{\vec{G}_1,\vec{G}_2} \chi_{\vec{G},\vec{G}_1}^0(\vec{q}) V_{\vec{G}_1,\vec{G}_2}(\vec{q}) \chi_{\vec{G}_2,\vec{G}'}(\vec{q}), \quad (3.26)$$

donde

$$V_{\vec{G}_1,\vec{G}_2}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \{ \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}_1] V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp[i(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_2] \}. \quad (3.27)$$

3.3 Densidad Inducida $n^{ind}(\vec{r})$.

Una vez que se obtienen los coeficientes $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q})$ resolviendo numéricamente el sistema de ecuaciones lineales (3.26), es posible calcular la densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$ en el metal, que según la ecuación (3.19) está dada por

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}').$$

Usando en esta ecuación la expresión de $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ dada por la ecuación (3.24) queda

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G},\vec{G}'}^{1Zb} \{ \exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \times \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q}) V_{ext}(\vec{r}') \},$$

esto es,

$$n^{ind}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G},\vec{G}'}^{1Zb} \{ \chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q}) \exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \int d\vec{r}' \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \times V_{ext}(\vec{r}') \}. \quad (3.28)$$

En este trabajo, la impureza es un protón cuya carga es e , que permanece fijo en una posición \vec{r}_0 ; el potencial externo es en este caso

$$V_{ext}(\vec{r}') = \frac{e^2}{|\vec{r}' - \vec{r}_0|} = \frac{e}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{\exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_0))}{k^2}, \quad (3.29)$$

sustituyendo esta expresión de $V_{ext}(\vec{r}')$ en la ecuación (3.28) queda

$$n^{ind}(\vec{r}) = \frac{e^2}{2\pi^2 V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Zb} \{ \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) \exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \int d\vec{r}' \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}') \int d\vec{k} \frac{\exp(i\vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_0))}{k^2} \},$$

esto es,

$$n^{ind}(\vec{r}) = \frac{e^2}{2\pi^2 V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Zb} \{ \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) \exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \int d\vec{k} \frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_0)}{k^2} \int d\vec{r}' \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}') \},$$

pero

$$\int d\vec{r}' \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}') = (2\pi)^3 \delta(\vec{q} + \vec{G}' - \vec{k})$$

así

$$n^{ind}(\vec{r}) = \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Zb} \{ \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) \exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \int d\vec{k} \frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_0)}{k^2} \delta(\vec{q} + \vec{G}' - \vec{k}) \}$$

esto es,

$$n^{ind}(\vec{r}) = \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Zb} \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) \exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \frac{\exp(-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot r_0)}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2},$$

que puede escribirse finalmente como

$$n^{ind}(\vec{r}) = \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Zb} \left\{ \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) \frac{\exp(i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \exp(-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot r_0)}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \right\}. \quad (3.30)$$

Esta ecuación nos permite calcular la densidad inducida usando los elementos de matriz $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q})$ obtenidos de (3.26), los resultados se presentan en el siguiente capítulo.

Capítulo 4

Resultados del Cálculo de la Densidad Inducida.

Introducción

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados del cálculo de la densidad inducida $n^{ind}(\vec{r})$ dada por la ecuación (3.30)

Se determina la convergencia de $n^{ind}(\vec{r})$ como función de el número de vectores de la red recíproca utilizados en el cálculo. La densidad inducida se calcula a lo largo de diferentes direcciones del cristal y para diferentes posiciones de la impureza, para estudiar la influencia de la estructura cristalina sobre $n^{ind}(\vec{r})$. Para estimar el efecto de la estructura cristalina del Aluminio en el valor de $n^{ind}(\vec{r})$, se calcula ésta a partir de la ecuación (3.30) sin incluir los efectos de correlación e intercambio (RPA) y el resultado se compara con el obtenido en la Teoría de Linhard.. De la misma manera el resultado obtenido en RPA. se compara con el obtenido con la aproximación de densidad local (LDA) para estimar los efectos de correlación e intercambio. Finalmente para determinar el efecto del campo local, se calcula $n^{ind}(\vec{r})$ considerando sólo los elementos de matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}}(\vec{q})$ que estan sobre la diagonal ($\vec{G} = \vec{G}'$) y el resultado se compara con el obtenido cuando se incluyen en el cálculo todos los elementos de matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q})$.

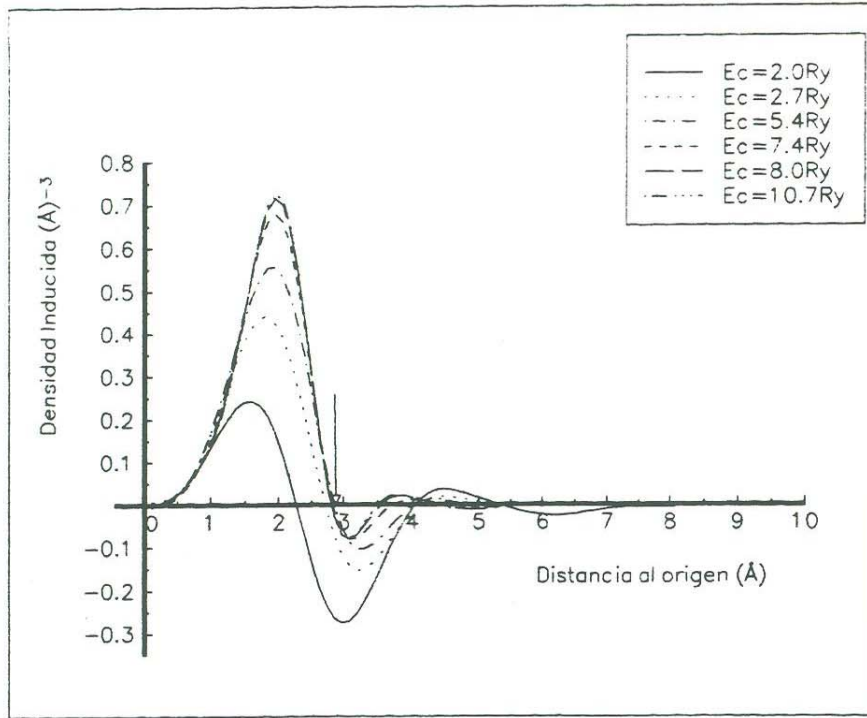


Figura 4-1: Convergencia de $n^{ind}(\vec{r})$ como función del número de vectores \vec{G} , a lo largo de la diagonal de una de las caras del cubo. El origen está colocado sobre la diagonal, en uno de los vértices, la impureza también está sobre la diagonal a una distancia $r_0 = 0.7d$, donde d es la distancia entre el vértice y el centro de la cara. La flecha indica la posición del átomo de Al, en el centro de la cara.

4.1 Convergencia en el Cálculo de $n^{ind}(\vec{r})$.

La precisión del resultado obtenido al calcular la densidad inducida $n^{ind}(\vec{r})$, depende según la ecuación (3.30) del número de capas de vectores de la red recíproca que se utilizan en el cálculo, a su vez este número de capas depende de qué tan localizadas están las funciones de onda $\Psi_{\vec{k},n}$. Se acostumbra a fijar este número de capas mediante la energía de corte $E_c = \frac{\hbar^2 G^2}{2m}$ (tabla 4.1). En la figura 4.1 se muestran los resultados obtenidos al calcular $n^{ind}(\vec{r})$, a lo largo de la diagonal de una de las caras de la red *f.c.c.* del aluminio utilizando un número creciente de capas; las curvas muestran claramente la convergencia de la serie (ec (3.30)). La energía de corte necesaria para obtener esta convergencia es 10.7 Rydbergs aproximadamente.

E_c (Ry)	Capa	Nº de \vec{G}	$\ \vec{G}\ \left(\frac{2\pi}{a}\right)$
0	0	1	0
2	1	8	$\sqrt{3}$
2.7	2	6	2
5.4	3	12	$\sqrt{8}$
7.4	4	24	$\sqrt{11}$
8.0	5	8	$\sqrt{12}$
10.8	6	6	4

Tabla 4.1: Número de vectores \vec{G} en las primeras capas de la red recíproca y energías de corte E_c correspondientes: a es el parámetro de red del Aluminio

4.2 Dependencia de la Densidad Inducida con Respecto a la Posición de la Impureza.

El valor de $n^{ind}(\vec{r})$ depende según la ecuación (3.30) de la posición \vec{r}_0 de la impureza. El análisis de los resultados obtenidos para $n^{ind}(\vec{r})$, se hace en términos de la densidad electrónica en el estado base del Aluminio. Como puede verse en las gráficas que se presentan en cada caso, el valor de la densidad electrónica va desde el mínimo que se presenta en la vecindad inmediata de los sitios de la red, aumenta en la región comprendida entre dos átomos, hasta el valor máximo que se presenta aproximadamente a un angstrom de los sitios de la red. En la figura 4.2 se presentan los resultados obtenidos al calcular la densidad inducida, a lo largo de la diagonal de una de las caras de la red *f.c.c.* del Aluminio, para diferentes posiciones \vec{r}_0 sobre la diagonal. Es claro que el valor máximo de $n^{ind}(\vec{r})$, se presenta en la vecindad de \vec{r}_0 ; el tamaño y la localización exacta de estos máximos depende de la distribución electrónica del Aluminio en el estado base (fig. 4.3), alrededor de \vec{r}_0 . El mínimo local que se presenta alrededor de $r = 2.86A^\circ$, se debe a la presencia del átomo de Aluminio en el centro de la cara; como la densidad numérica electrónica en el estado base es muy baja en este punto, la atracción que ejerce la impureza sobre los electrones que están en la vecindad de este punto, provoca

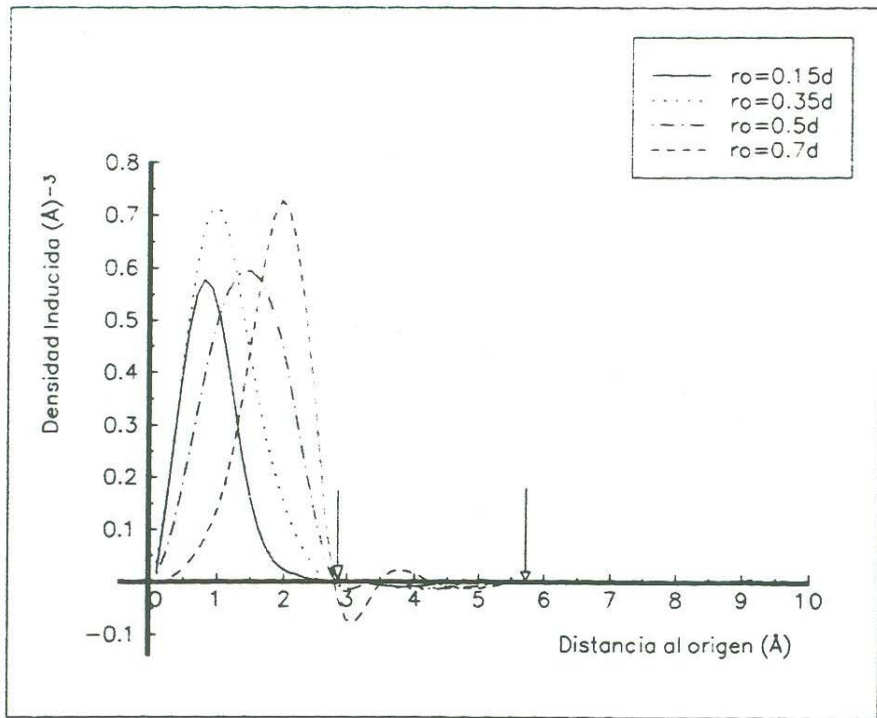


Figura 4-2: Densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$ a lo largo de la misma dirección que se muestra en la figura 4.1, el cálculo se realizó para cuatro posiciones diferentes de la impureza colocada sobre la diagonal de la misma cara; las flechas indican las posiciones de los átomos de Aluminio.

que la densidad numérica total tenga un valor menor al del estado base. Cuanto más cerca está la impureza del átomo central, la interacción coulombiana es más intensa, haciendo más pronunciado el mínimo local alrededor de $r = 2.86 \text{ Å}$. En cada caso, al aumentar la distancia del punto de observación \vec{r} a la impureza, aparecen las oscilaciones de Friedel.

4.3 Densidad Inducida a lo Largo de Diferentes Direcciones del Cristal.

Debido a que en un cristal existen direcciones que no son equivalentes, se espera que la densidad inducida sea diferente a lo largo de ellas.

Para ilustrar estas diferencias se calcula la densidad inducida para tres direcciones diferentes

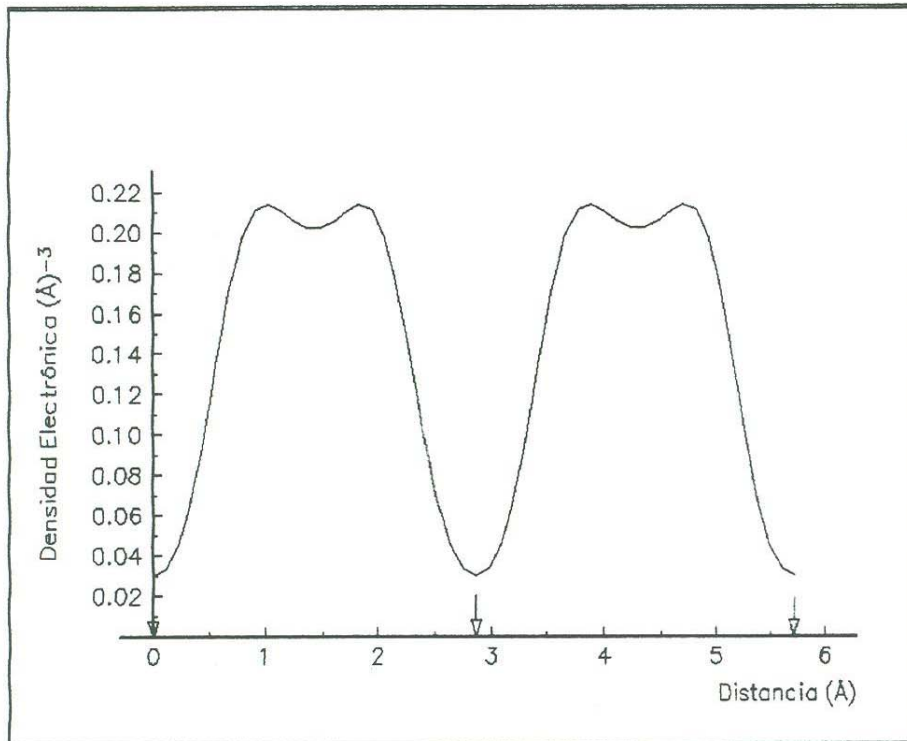


Figura 4-3: Densidad numérica electrónica en el estado base del Aluminio, a lo largo de la diagonal de una de las caras del cubo. El origen está ubicado sobre la diagonal de la cara, en uno de los vértices.

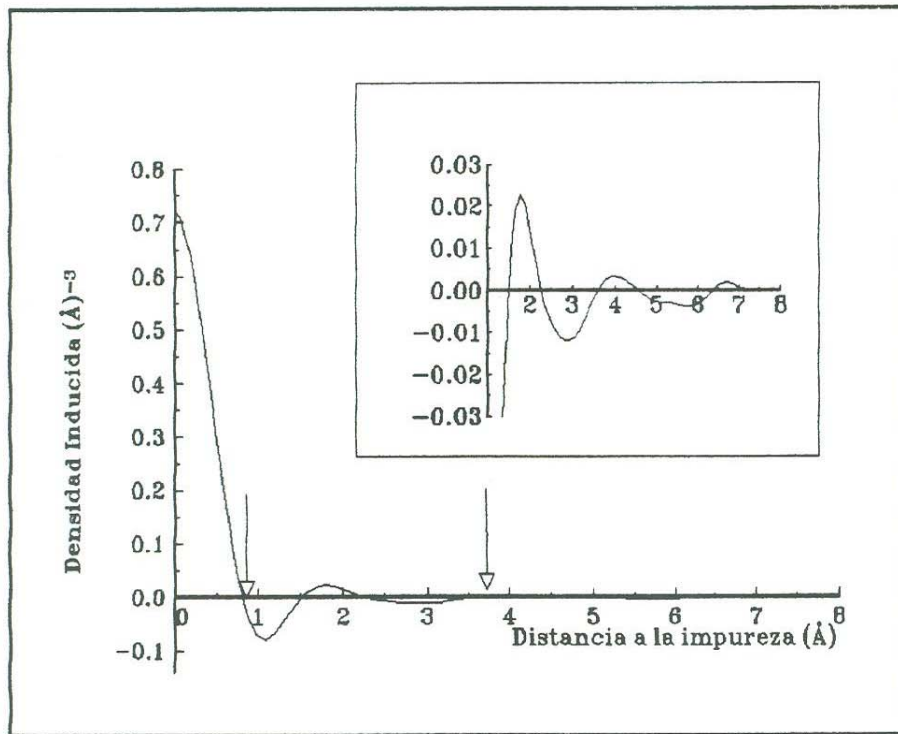


Figura 4-4: Densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$ en función de la distancia a la impureza, a lo largo de la diagonal de una de las caras del cubo. La impureza está colocada sobre la diagonal a una distancia $r_0 = 0.7d$ de uno de los vértices de la cara.

del cristal, con la impureza colocada en los tres casos sobre la diagonal de una de las caras a una distancia $r_0 = 0.7d$ de uno de los vértices del cubo, donde d es la distancia del vértice al centro de la cara:

En la figura 4.4, se muestra el cálculo de $n^{ind}(\vec{r})$ a lo largo de la diagonal de la cara sobre la que está la impureza. Como se ha visto, en este caso la densidad inducida toma su valor máximo alrededor de $r_0 = 0.7d$, presenta un mínimo local en $r = d$ y aparecen las oscilaciones de Friedel a distancias mayores que d .

La figura 4.5, muestra el cálculo de $n^{ind}(\vec{r})$ sobre la misma cara, pero a lo largo de la recta que es perpendicular a la diagonal y que pasa por el punto en el que está colocada la impureza. En este caso también el máximo de $n^{ind}(\vec{r})$ se localiza en la vecindad de la impureza, pero a diferencia del caso anterior, no se presenta ningún mínimo local, ya que no hay átomos de Aluminio sobre esta recta, se presentan también las oscilaciones de Friedel. En la figura 4.6, se

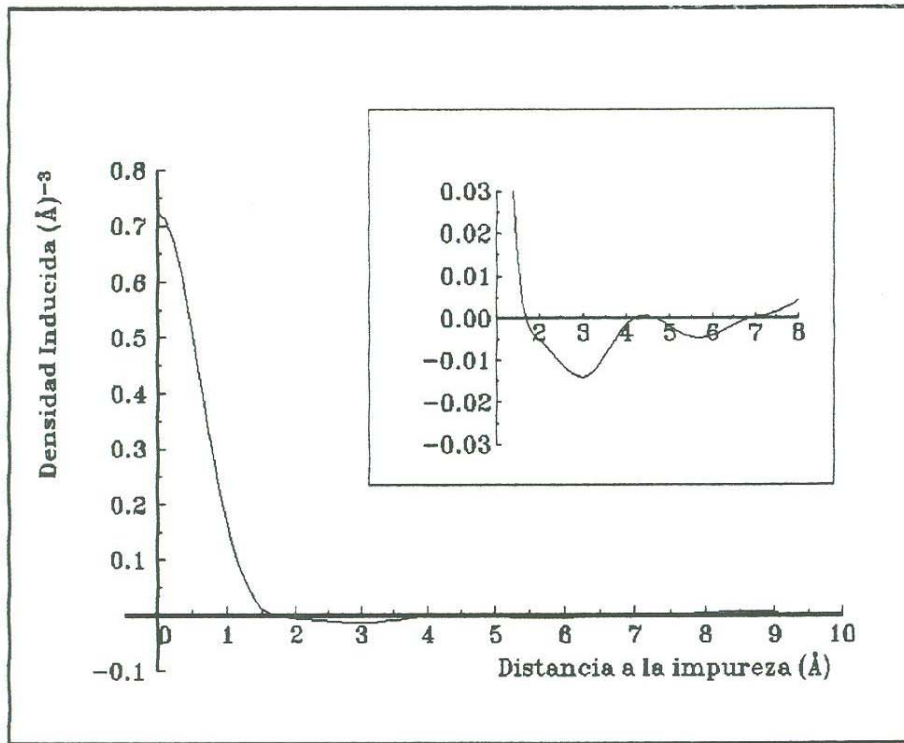


Figura 4-5: La impureza está colocada en la misma posición que se muestra en la figura 4.4. La densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$, fue calculada sobre la misma cara, a lo largo de la recta que pasa por la impureza y es perpendicular a la diagonal.

muestra la densidad electrónica del estado fundamental en esta misma dirección.

En la figura 4.7, se muestra el valor obtenido al calcular $n^{ind}(\vec{r})$, a lo largo de la recta que es perpendicular a la misma cara y que pasa por la impureza. El máximo se localiza en la vecindad de la impureza, no se presenta ningún mínimo local, ya que tampoco sobre esta recta hay átomos de Aluminio, al aumentar la distancia a la impureza se presentan las oscilaciones de Friedel. En la figura 4.8, se muestra la densidad electrónica del estado base en esta dirección.

La densidad inducida calculada en estas tres direcciones, presenta oscilaciones con amplitud decreciente en los tres casos, sin embargo, el perfil a lo largo de estas direcciones es notablemente diferente y en ningún caso, tiene la regularidad de las oscilaciones obtenidas con la teoría de Linhard para el gas de electrones libres.

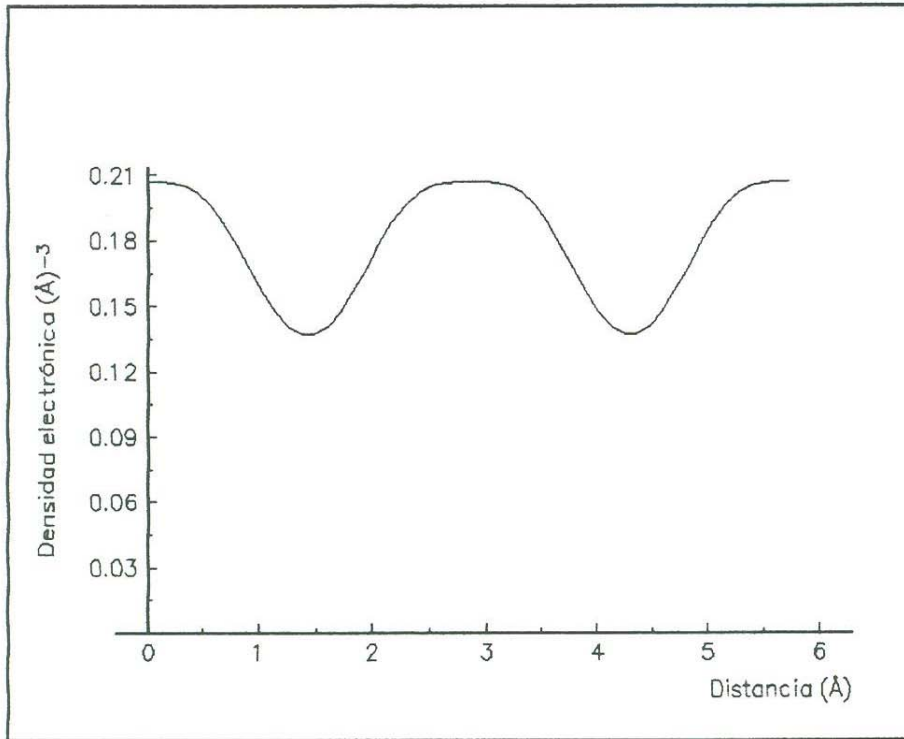


Figura 4-6: Densidad electrónica en el estado base del Aluminio, calculada en la misma dirección que en la figura 4.5. La distancia se mide desde el punto que ocupa la impureza en la figura 4.5.

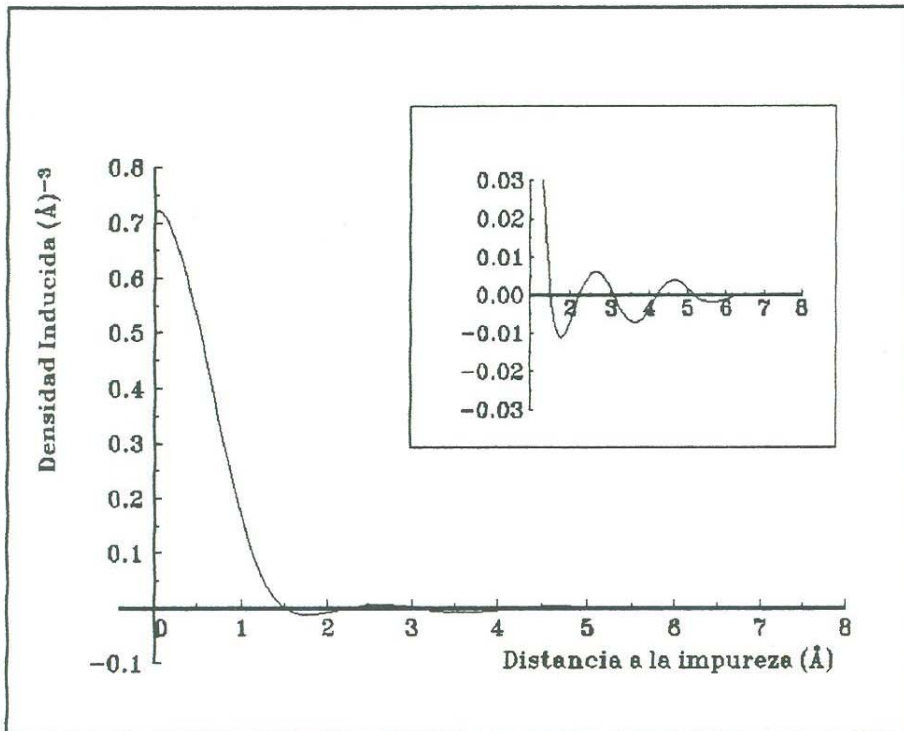


Figura 4-7: La impureza está colocada en la misma posición que en las figuras 4.4 y 4.5, pero la densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$, se calculó en este caso a lo largo de la recta que pasa por la impureza en dirección perpendicular a la misma cara.

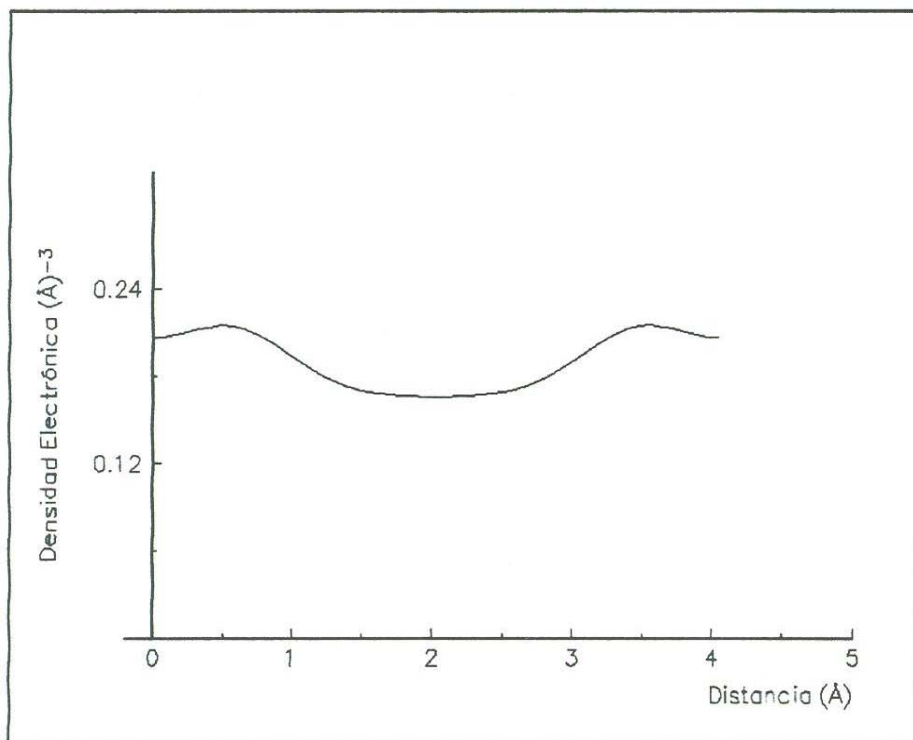


Figura 4-8: Densidad electrónica en el estado base del Aluminio, la dirección es la misma que la de la figura 4.7.

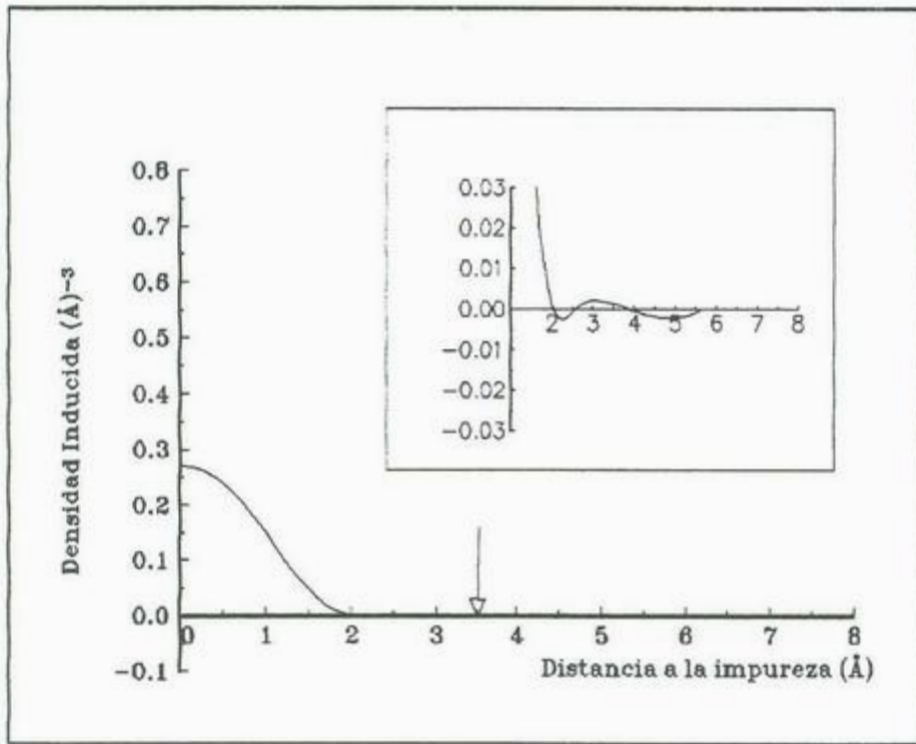


Figura 4-9: Densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$ en función de la distancia a la impureza, a lo largo de la diagonal principal del cubo. La impureza está colocada en el punto medio de la diagonal.

Ahora calculamos la densidad inducida a lo largo de otras dos direcciones y otras dos posiciones de la impureza en el cristal:

En la figura 4.9, se muestra el valor de $n^{ind}(\vec{r})$, a lo largo de la diagonal principal del cubo, con la impureza colocada a la mitad de la diagonal; para esta misma dirección se presenta en la figura 4.10, la densidad electrónica en el estado base. La figura 4.11, muestra el valor de $n^{ind}(\vec{r})$ a lo largo de una de las aristas del cubo, con la impureza colocada a la mitad de la arista; la densidad electrónica del estado fundamental se muestra en la figura 4.12. En ambos casos, el máximo de $n^{ind}(\vec{r})$ se localiza en la vecindad de la impureza, y al aumentar la distancia a ésta, la densidad inducida oscila con amplitud decreciente, pero los perfiles son diferentes.

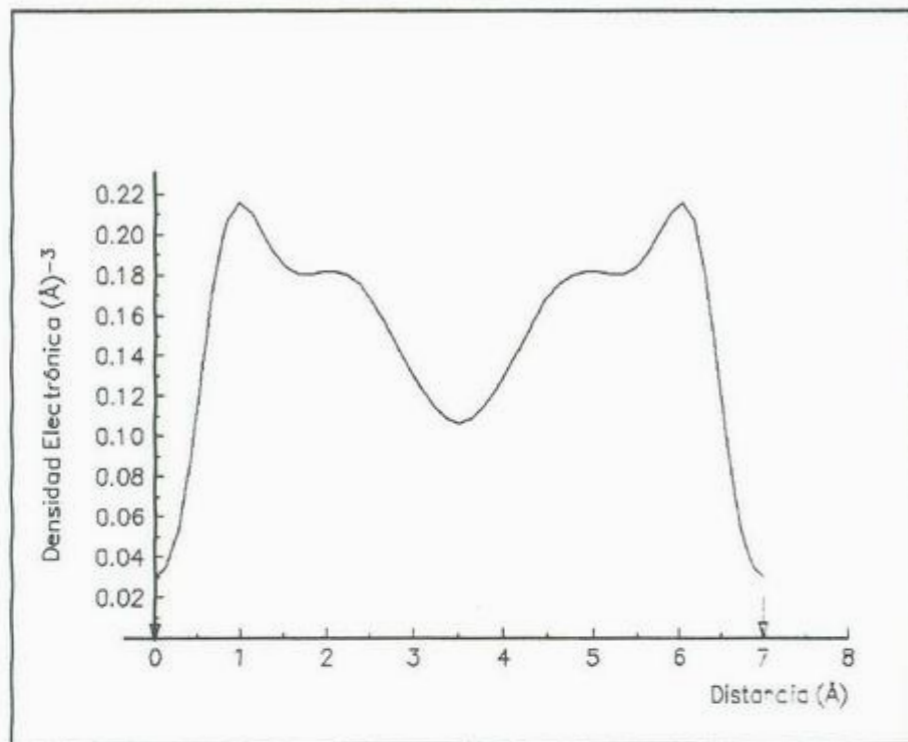


Figura 4-10: Densidad electrónica en el estado base del Aluminio, a lo largo de la diagonal principal del cubo. La distancia se mide desde uno de los extremos de la diagonal.

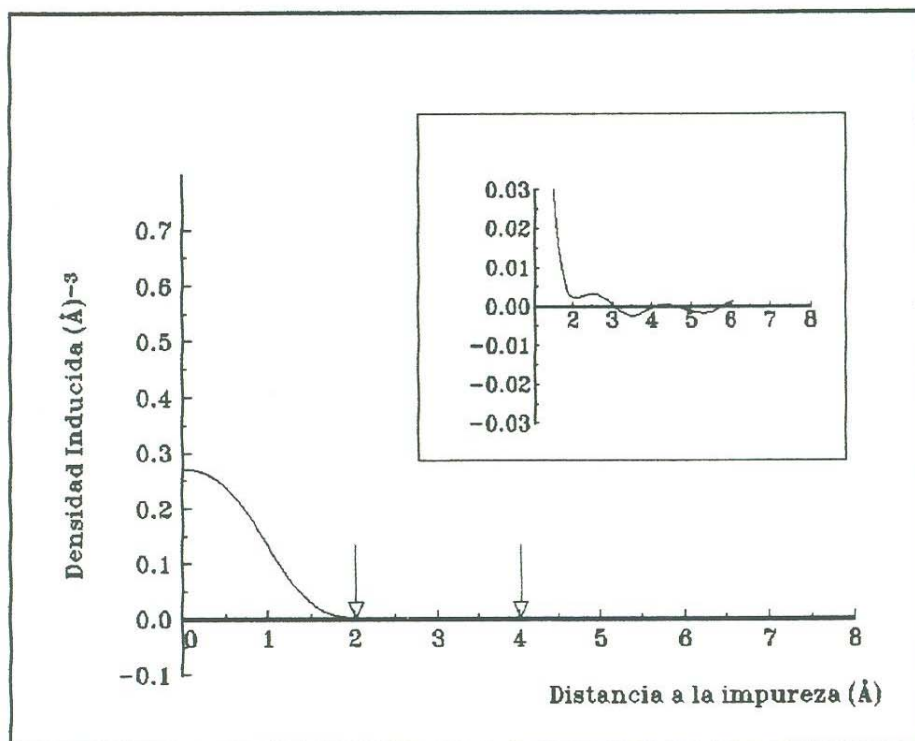


Figura 4-11: Densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$, a lo largo de una de las aristas del cubo. La impureza está colocada en el punto medio de la arista.

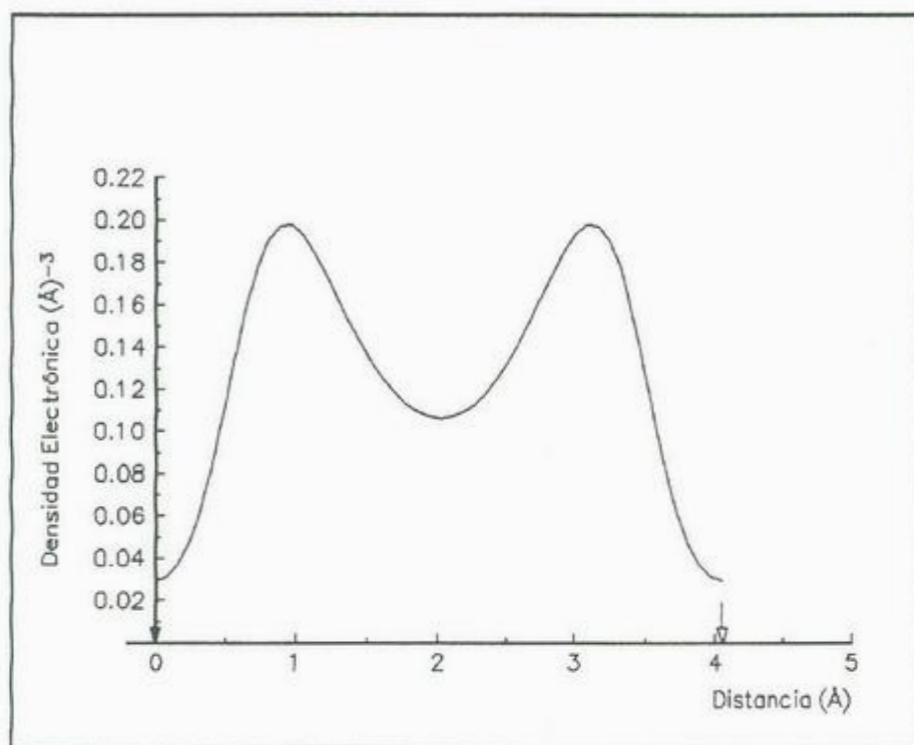


Figura 4-12: Densidad electrónica en el estado base del Aluminio, a lo largo de una de las aristas del cubo

4.4 Efecto de la Estructura Cristalina en el Valor de $n^{ind}(\vec{r})$.

Los resultados que acaban de presentarse, muestran que el valor de $n^{ind}(\vec{r})$, depende de la posición de la impureza y de la dirección del cristal a lo largo de la cual se calcula; esto se debe a la no uniformidad de la densidad electrónica que resulta al considerar el potencial periódico de los iones.

Para estimar el efecto de la estructura cristalina, calculamos $n^{ind}(\vec{r})$ en presencia del potencial cristalino, pero sin considerar los efectos de correlación e intercambio (RPA) y comparamos el valor, con el que se obtuvo en la teoría de Linhard. Los cálculos se realizaron en dos direcciones: a lo largo de la diagonal de una de las caras y en dirección perpendicular a la cara; en los dos casos la impureza se colocó sobre la diagonal a una distancia $r_0 = 0.7d$ de uno de los vértices. Los resultados se muestran en las figuras 4.13 y 4.14. Como puede verse, a distancias de la impureza menores a 3\AA , los valores de obtenidos con la teoría de Linhard y con la RPA son del mismo orden de magnitud, aunque el valor dado por la RPA depende de la posición de la impureza; a distancias mayores, el valor de $n^{ind}(\vec{r})$ dado por la RPA es un orden de magnitud mayor que el valor dado por la teoría de Linhard, esto es, el efecto de la estructura cristalina, se vuelve muy importante a distancias de la impureza, comparables al parámetro de la red.

4.5 Importancia de los Efectos de Correlación e Intercambio en el Valor de $n^{ind}(\vec{r})$.

Para estimar los efectos de correlación e intercambio, comparamos el valor de $n^{ind}(\vec{r})$ obtenido usando la RPA con el valor obtenido en la LDA, para dos direcciones del cristal: a lo largo de la diagonal de una de las caras (fig. 4.15) y en dirección perpendicular a la cara (fig. 4.16). Como puede verse en estas dos figuras, los efectos de correlación e intercambio son más notables a lo largo de la diagonal de la cara (en la vecindad de los átomos) que en dirección perpendicular a ésta. Este resultado se debe al alto valor del potencial de correlación e intercambio que da la parametrización de Perdew-Zunger cerca de los átomos del cristal.

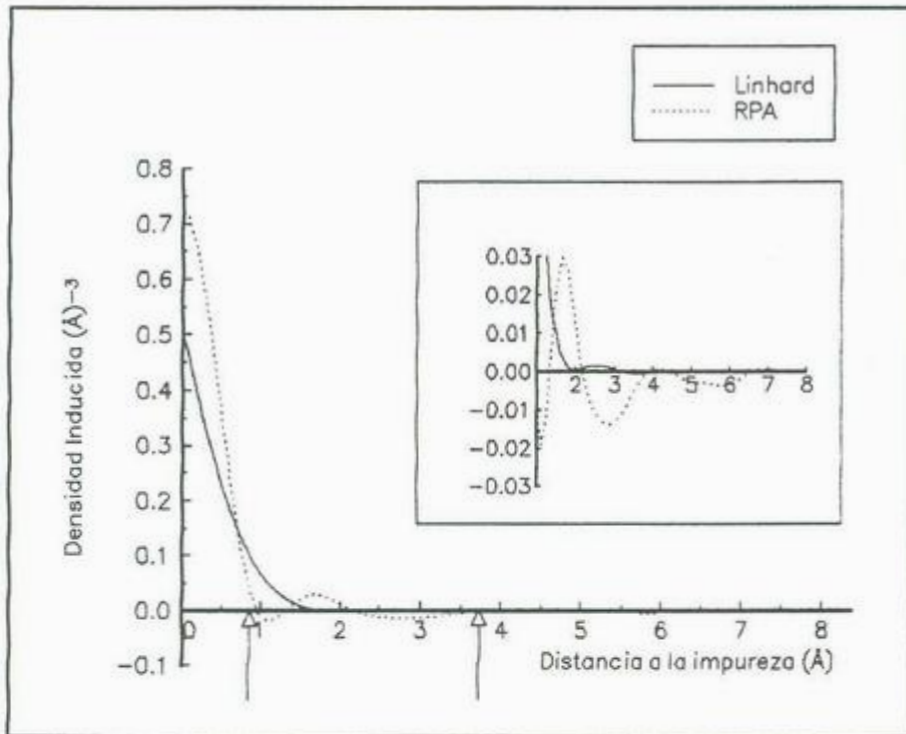


Figura 4-13: Efecto de la estructura cristalina en el valor de $n^{ind}(\vec{r})$, a lo largo de la diagonal de una de las caras del cubo. La impureza está colocada sobre la diagonal, a una distancia $r_0 = 0.7d$ de uno de sus extremos, donde d es la distancia entre un vértice de la cara y el centro de ésta.

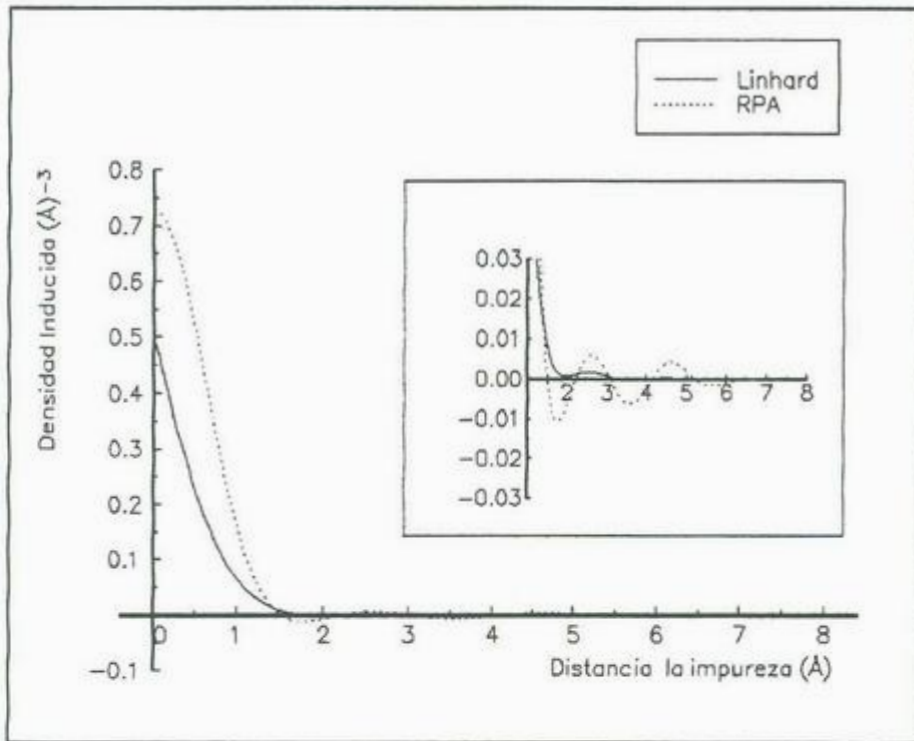


Figura 4-14: Efecto de la estructura cristalina en el valor de $n^{ind}(\vec{r}')$, en dirección perpendicular a la misma cara. La posición de la impureza es la misma que en la figura 4.13

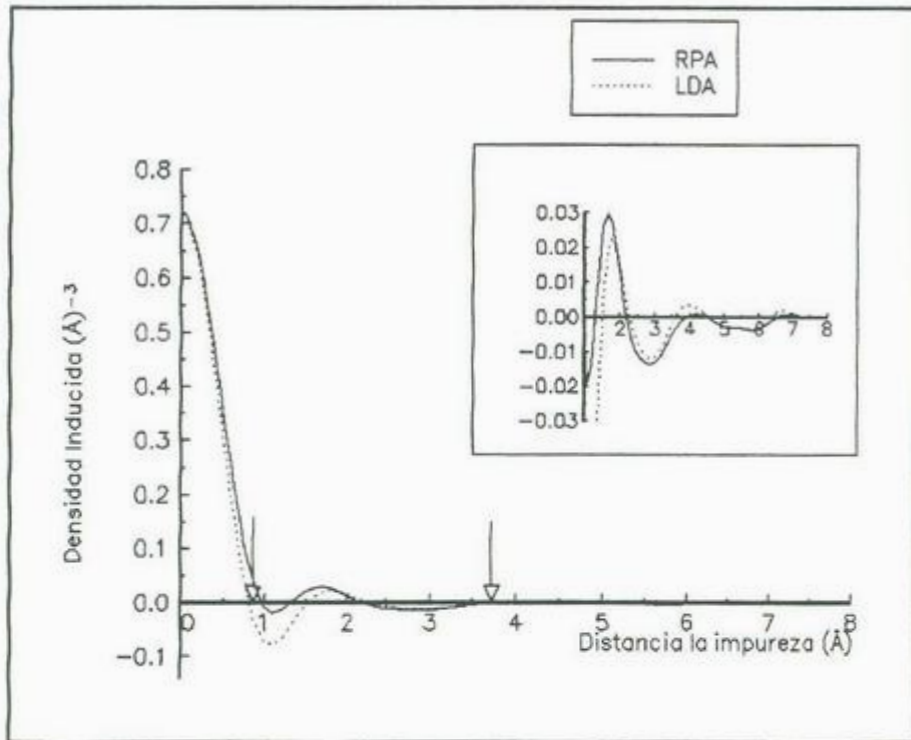


Figura 4-15: Influencia de los efectos de correlación e intercambio en el valor de $n^{ind}(\vec{r})$, a lo largo de la diagonal de una de las caras del cubo. La impureza está colocada sobre la diagonal, a una distancia $r_0 = 0.7d$ de uno de sus extremos.

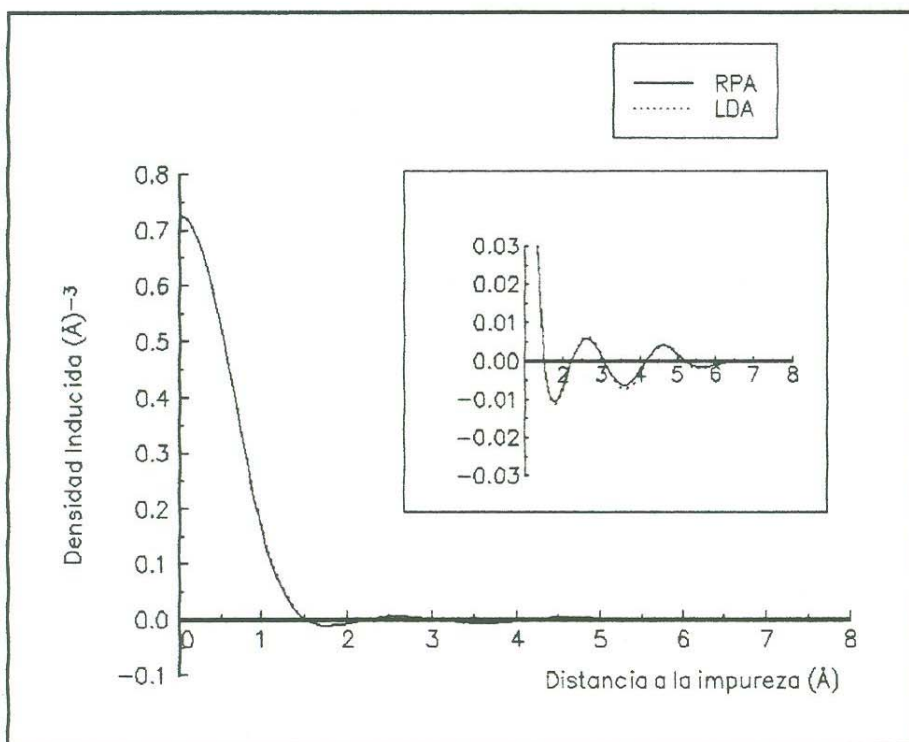


Figura 4-16: Influencia de los efectos de correlación e intercambio en el valor de $n^{ind}(\vec{r})$. La posición de la impureza es la misma que en la figura 4.15, pero $n^{ind}(\vec{r})$ se calculó en este caso, a lo largo de la recta que pasa por la impureza, en dirección perpendicular a la cara.

4.6 Efecto del Campo Local en el Valor de $n^{ind}(\vec{r}')$.

Para determinar los llamados efectos del campo local, se calcula $n^{ind}(\vec{r}')$ considerando sólo los elementos de matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q})$ que están sobre la diagonal ($\vec{G} = \vec{G}'$) y el resultado se compara con el obtenido cuando se incluyen en el cálculo todos los elementos de matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q})$. Los cálculos se realizaron en dos direcciones: a lo largo de la diagonal de una de las caras y a lo largo de la diagonal principal del cubo. Los resultados se muestran en las figuras 4.17 y 4.18; como puede verse en estas figuras, estos efectos son más notables a distancias de la impureza menores a dos angstroms. En la figura 4.19, se muestra la densidad inducida calculada considerando únicamente los elementos de matriz diagonales $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q})$ en las direcciones mencionadas. En esta figura se observa, que a distancias de la impureza menores a 1.7\AA , el valor de $n^{ind}(\vec{r}')$ es el mismo en las dos direcciones, pero al aumentar la distancia a la impureza, el valor de la densidad inducida cambia notablemente de una dirección a la otra. Esto significa que al no incluir los elementos de matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q})$ que están fuera de la diagonal, en el cálculo de la densidad inducida, se pierde información sobre las diferentes direcciones del cristal, en puntos cercanos a la impureza, estos son los llamados efectos del campo local.

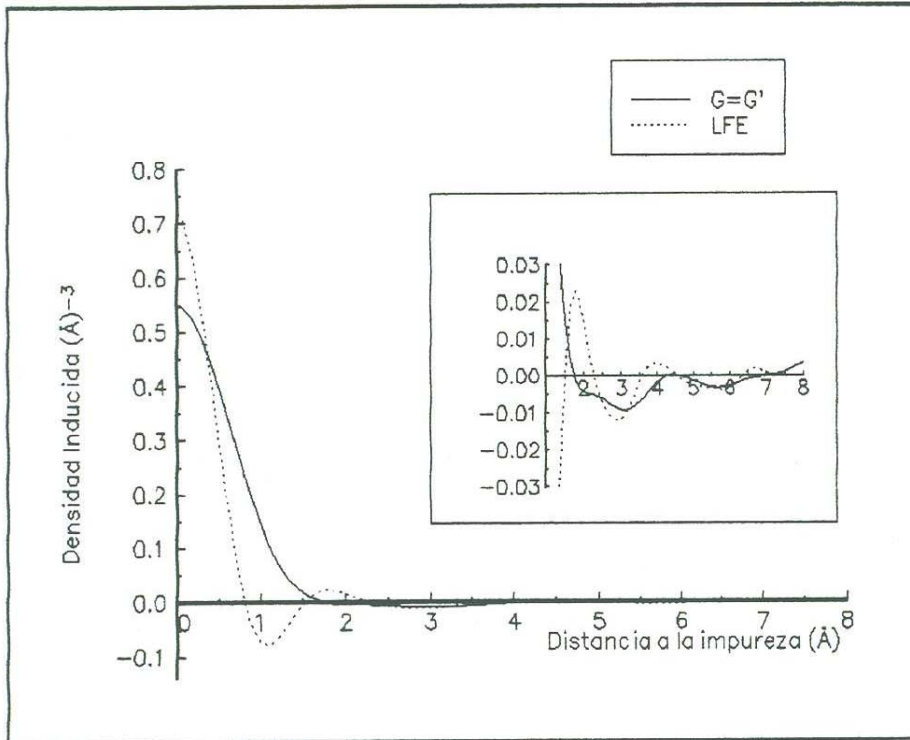


Figura 4-17: Efecto del campo local en el valor de $n^{ind}(\vec{r})$, a lo largo de la diagonal de una de las caras. La impureza está colocada sobre la diagonal, a una distancia $r_0 = 0.7d$ de uno de sus extremos.

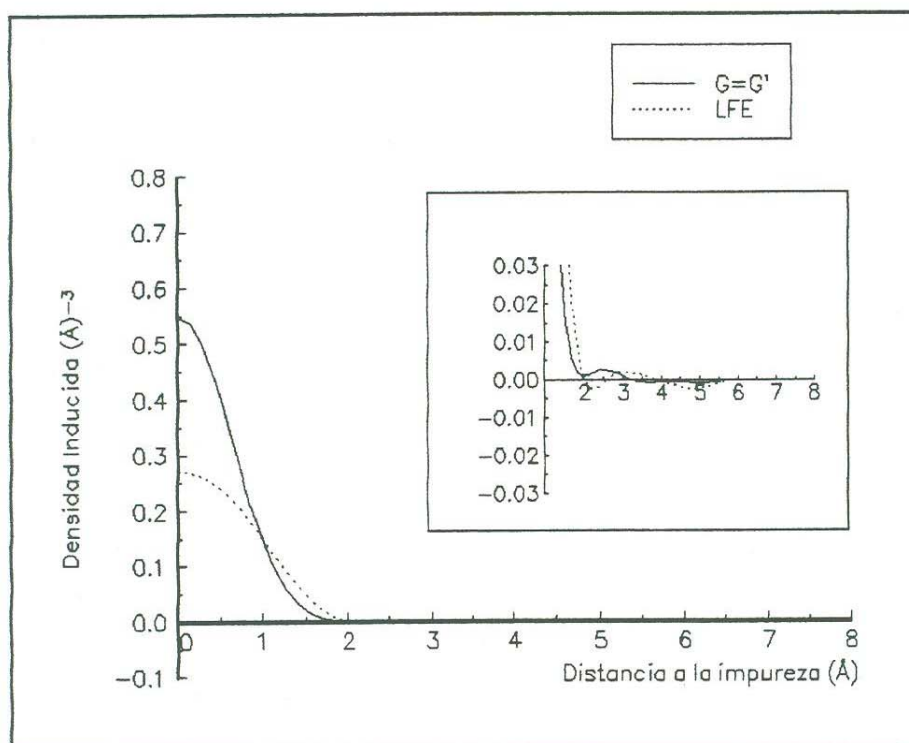


Figura 4-18: Efecto del campo local en el valor de $n^{ind}(\vec{r})$, a lo largo de la diagonal principal del cubo. La impureza está colocada en el punto medio de la diagonal.

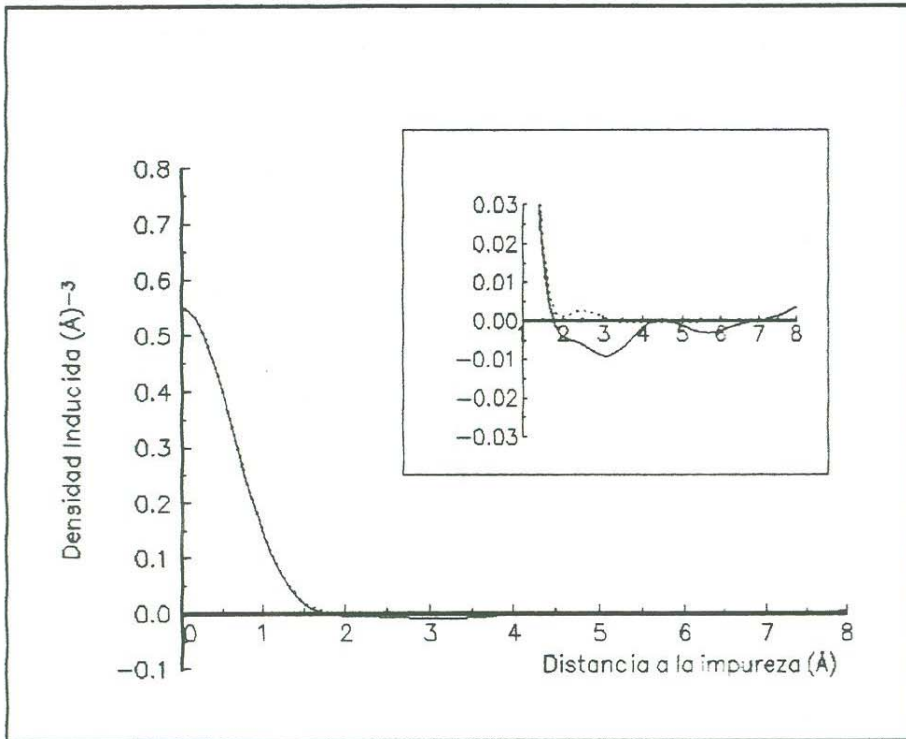


Figura 4-19: Densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$, calculada sin incluir los elementos de matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q})$ que están fuera de la diagonal: a lo largo de la diagonal de una de las caras con la impureza colocada sobre la diagonal de la cara, a una distancia $r_0 = 0.7d$ de uno de sus extremos (curva continua) y a lo largo de la diagonal principal, con la impureza colocada en el punto medio (curva punteada).

CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvo la densidad inducida por un protón en Aluminio, utilizando respuesta lineal, a partir del estado fundamental autoconsistente del sólido cristalino.

La no uniformidad de la densidad electrónica al considerar el potencial periódico de los iones, produce las siguientes diferencias importantes respecto a los resultados que se obtienen con la teoría de Linhard que considera al metal como un gas de electrones libres e independientes:

1. El valor de la densidad inducida a una distancia dada de la impureza depende de la posición de ésta en el cristal.
2. La densidad inducida calculada a lo largo de diferentes direcciones del cristal, presenta en todos los casos oscilaciones con amplitud decreciente, sin embargo el perfil que presentan las oscilaciones es notablemente diferente de una dirección a otra y en ningún caso tiene la regularidad de las oscilaciones obtenidas con la teoría de Linhard.
3. El valor máximo de la densidad inducida está determinado fuertemente por el valor local de la densidad electrónica en el estado fundamental.
4. A distancias de la impureza menores a 3\AA , los valores de la densidad inducida obtenidos con la teoría de Linhard que supone un gas de electrones libres y con la RPA que toma en cuenta la estructura cristalina pero desprecia los efectos de correlación e intercambio, son del mismo orden de magnitud, aunque el valor dado por la RPA depende de la posición de la impureza. A distancias mayores, el valor de la densidad inducida dado por la R.P.A. es un orden de magnitud más grande que el valor dado por la teoría de Linhard, esto es, el efecto de la estructura cristalina se vuelve muy importante cuando las distancias a la impureza son comparables al parámetro de la red.
5. La influencia de los efectos de correlación e intercambio en el valor de la densidad inducida, a lo largo de direcciones del cristal que no pasan por sitios de la red es despreciable. Sin embargo a lo largo de direcciones que pasan por sitios de la red, los efectos de correlación e intercambio son notables y su influencia es mayor en la vecindad de los átomos de Aluminio.
6. La contribución de los elementos de matriz $\chi_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q})$ que están fuera de la diagonal

($\vec{G} \neq \vec{G}'$), al valor de la densidad inducida es importante cuando las distancias a la impureza son menores que $a/2$ (a es el parámetro de la red). Si no se incluyen estos elementos de matriz en el cálculo de la densidad inducida, el resultado que se obtiene en puntos cercanos a la impureza, no depende de la posición de ésta ni de las diferentes direcciones del cristal.

APENDICES

APENDICE A

Función de Respuesta de Linhard

La densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$ está dada por

$$\rho(\vec{r}) = \rho^0(\vec{r}) + \rho^{ind}(\vec{r}). \quad (\text{A.1})$$

Por otro lado, $\rho(\vec{r})$ también está dada por

$$\rho(\vec{r}) = -2e \sum_{\vec{k}} f_{|\vec{k}|} |\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2. \quad (\text{A.2})$$

De la fórmula teoría de la teoría de perturbaciones a primer orden

$$\Psi_{\vec{k}} = \Psi_{\vec{k}}^0 + \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{k}'|}} (\Psi_{\vec{k}'}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{k}'}^0, \quad (\text{A.3})$$

donde

$$V = -e\phi. \quad (\text{A.4})$$

Sustituyendo la expresión de $\Psi_{\vec{k}}$ dada por (A.3) en (A.2) y despreciando términos de orden ϕ^2 obtenemos

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) = & -2e \sum_{\vec{k}} f_{|\vec{k}|} |\Psi_{\vec{k}}^0|^2 - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{k}'|}} (\Psi_{\vec{k}'}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{k}'}^0 \Psi_{\vec{k}}^{0*} \\ & - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\epsilon_{|\vec{k}|} - \epsilon_{|\vec{q}|}} (\Psi_{\vec{q}}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{q}}^{0*} \Psi_{\vec{k}}^0, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

considerando que

$$\rho^0(\vec{r}) = -2e \sum_{\vec{k}} f_{|\vec{k}|} |\Psi_{\vec{k}}^0|^2,$$

queda

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \rho^0(\vec{r}) - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} (\Psi_{\vec{k}'}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{k}'}^0 \Psi_{\vec{k}}^{0*} \\ &\quad - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{q}|}} (\Psi_{\vec{q}}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{q}}^{0*} \Psi_{\vec{k}}^0, \end{aligned}$$

de esta ecuación y de la ecuación (A.1), obtenemos

$$\begin{aligned} \rho^{ind}(\vec{r}) &= -2e \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} (\Psi_{\vec{k}'}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{k}'}^0 \Psi_{\vec{k}}^{0*} \\ &\quad - 2e \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{q}|}} (\Psi_{\vec{q}}^0, V \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{q}}^{0*} \Psi_{\vec{k}}^0, \end{aligned}$$

si hacemos el cambio de índices $\vec{q} \rightarrow \vec{k}'$ y usamos la ecuación (A.4) queda

$$\begin{aligned} \rho^{ind}(\vec{r}) &= 2e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} [(\Psi_{\vec{k}'}^0, \phi \Psi_{\vec{k}}^0) \Psi_{\vec{k}'}^0 \Psi_{\vec{k}}^{0*} \\ &\quad + (\Psi_{\vec{k}}^0, \phi \Psi_{\vec{k}'}^0) \Psi_{\vec{k}}^{0*} \Psi_{\vec{k}'}^0], \end{aligned}$$

esto es

$$\begin{aligned} \rho^{ind}(\vec{r}) &= 2e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} [(\int d\vec{r}' \Psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}') \phi(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}')) \Psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) \\ &\quad + (\int d\vec{r}' \Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}') \phi(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}')) \Psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r})], \end{aligned}$$

si intercambiamos los índices \vec{k} y \vec{k}' obtenemos otra vez los dos términos que están entre corchetes, pero el denominador $\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}$ cambia de signo, como además los índices \vec{k} y \vec{k}' son mudos podemos escribir

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' (2e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \Psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}')) \phi(\vec{r}'). \quad (\text{A.6})$$

Si definimos la función de respuesta de Linhard $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = 2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \Psi_{\vec{k}}^{0*}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}'}^0(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}'}^{0*}(\vec{r}'), \quad (\text{A.7})$$

entonces, la densidad de carga inducida $\rho^{ind}(\vec{r})$ dada por (A6) queda

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}'). \quad (\text{A.8})$$

En el caso del gas de electrones libres, la función de onda no perturbada es

$$\Psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}),$$

sustituyendo en la ecuación (A6) para $\rho^{ind}(\vec{r})$ queda

$$\begin{aligned} \rho^{ind}(\vec{r}) &= \int d\vec{r}' 2e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \\ &\quad \frac{1}{V^2} \exp(-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}) \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}') \phi(\vec{r}'), \end{aligned}$$

en términos de las componentes de Fourier \vec{q} , la densidad de carga $\rho^{ind}(\vec{q})$ es

$$\begin{aligned}\rho^{ind}(\vec{q}) &= \int d\vec{r} \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \int d\vec{r}' (\\ & 2e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \frac{1}{V^2} \exp(-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}) \\ & \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}') \phi(\vec{r}')), \end{aligned}$$

que puede escribirse como

$$\begin{aligned}\rho^{ind}(\vec{q}) &= 2e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \frac{1}{V^2} \int d\vec{r} \exp(-i(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}) \\ & \int d\vec{r}' \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}') \phi(\vec{r}'), \end{aligned}$$

esto es

$$\begin{aligned}\rho^{ind}(\vec{q}) &= 2e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}'|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}'|}} \frac{1}{V^2} (V \delta_{(\vec{q} + \vec{k}), \vec{k}'}) \\ & \int d\vec{r}' \exp(i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}') \phi(\vec{r}'), \end{aligned}$$

de aquí se sigue

$$\begin{aligned}\rho^{ind}(\vec{q}) &= 2e^2 \sum_{\vec{k}} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k} + \vec{q}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k} + \vec{q}|}} \\ & \frac{1}{V} \int d\vec{r}' \exp(i(\vec{k} - (\vec{k} + \vec{q})) \cdot \vec{r}') \phi(\vec{r}'), \end{aligned}$$

esto es

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = 2e^2 \sum_{\vec{k}} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k} + \vec{q}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k} + \vec{q}|}} \frac{1}{V} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}') \phi(\vec{r}'),$$

pero

$$\int d\vec{r}' \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}') \phi(\vec{r}') = \phi(\vec{q}),$$

así

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = 2e^2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{|\vec{k}|} - f_{|\vec{k}-\vec{q}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}|} - \varepsilon_{|\vec{k}-\vec{q}|}} \phi(\vec{q}).$$

Haciendo el cambio $(\vec{k} + \vec{q}) \rightarrow (\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{q})$ queda

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = 2e^2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{\varepsilon_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - \varepsilon_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}} \phi(\vec{q}),$$

de aquí

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = 2e^2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{\frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{k} - \frac{1}{2}\vec{q})^2 - (\vec{k} + \frac{1}{2}\vec{q})^2]} \phi(\vec{q}),$$

esto es

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = -2e^2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} \cdot \vec{q})} \phi(\vec{q}).$$

Si:

$$V \rightarrow \infty,$$

entonces

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \rightarrow \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3},$$

así

$$\rho^{ind}(\vec{q}) = e^2 \left(- \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} \cdot \vec{q})} \right) \phi(\vec{q}),$$

de aquí obtenemos finalmente

$$\chi^0(\vec{q}) = - \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \frac{f_{|\vec{k}-\frac{1}{2}\vec{q}|} - f_{|\vec{k}+\frac{1}{2}\vec{q}|}}{\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} \cdot \vec{q})}. \quad (\text{A.9})$$

APENDICE B

Ecuación integral para la función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$

En la teoría de Linhard, la densidad de carga inducida está dada por

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}'), \quad (\text{B.1})$$

donde

$$\phi(\vec{r}') = \phi^{ext}(\vec{r}') + \phi^{ind}(\vec{r}'), \quad (\text{B.2})$$

es el potencial total.

Como

$$\rho^{ind}(\vec{r}) = -en^{ind}(\vec{r}), \quad (\text{B.3})$$

y:

$$\phi(\vec{r}') = \frac{V(\vec{r}')}{-e}, \quad (\text{B.4})$$

donde $V(\vec{r}')$ es la energía potencial total, de (B.1) obtenemos

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}'). \quad (\text{B.5})$$

Ahora buscamos una función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ tal que

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}'). \quad (\text{B.6})$$

De las ecuaciones (B.5) y (B.6) se sigue

$$\int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}') = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}'),$$

esto es

$$\int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}') = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') [V^{ext}(\vec{r}') + V^{ind}(\vec{r}')],$$

como

$$V^{ind}(\vec{r}') = e^2 \int d\vec{r}'' \frac{n^{ind}(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|}, \quad (\text{B.7})$$

queda

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}') &= \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') [V^{ext}(\vec{r}') + \\ &e^2 \int d\vec{r}'' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \int d\vec{r}''' \frac{n^{ind}(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}'''|}, \end{aligned}$$

usando la ecuación (B.6) en el último término obtenemos

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}') &= \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') [V^{ext}(\vec{r}') + \\ &e^2 \int d\vec{r}'' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \int \frac{d\vec{r}'''}{|\vec{r}' - \vec{r}'''} \\ &\int d\vec{r}'''' \chi(\vec{r}'', \vec{r}''') V^{ext}(\vec{r}'''), \end{aligned}$$

esto es

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}') &= \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') [V^{ext}(\vec{r}') + \\ &e^2 \int d\vec{r}'' \int d\vec{r}''' \frac{\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} \\ &\int d\vec{r}'''' \chi(\vec{r}'', \vec{r}''') V^{ext}(\vec{r}'''), \end{aligned}$$

que puede escribirse como

$$\int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}') = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') [V^{ext}(\vec{r}') + e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}_2, \vec{r}') V^{ext}(\vec{r}')],$$

esto es

$$\int d\vec{r}' [\chi(\vec{r}, \vec{r}') - \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') - e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi(\vec{r}_2, \vec{r}')] V^{ext}(\vec{r}') = 0,$$

como $V^{ext}(\vec{r}')$ es arbitrario se cumple:

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') - \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') - e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi(\vec{r}_2, \vec{r}') = 0,$$

de aquí se sigue

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') + e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi(\vec{r}_2, \vec{r}'),$$

que es una ecuación integral para $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$.

APENDICE C

Transformada de Fourier de la Ecuación Integral para la Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ de un Gas de Electrones Libres.

La ecuación integral para $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ en la teoría de Linhard es

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') + e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi(\vec{r}_2, \vec{r}'). \quad (\text{C.1})$$

Ahora introducimos la representación de Fourier

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{r}') \chi(\vec{q}, \vec{q}'), \quad (\text{C.2})$$

como el gas de electrones es homogéneo se cumple

$$\chi(\vec{r} + \vec{r}_0, \vec{r}' + \vec{r}_0) = \chi(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (\text{C.3})$$

esto es

$$\begin{aligned} & \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_0)] \exp[-i\vec{q}' \cdot (\vec{r}' + \vec{r}_0)] \chi(\vec{q}, \vec{q}') \\ = & \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}, \vec{q}'} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{r}') \chi(\vec{q}, \vec{q}'), \end{aligned}$$

de aquí se sigue

$$\exp[i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{r}_0] = 1,$$

por lo tanto

$$\vec{q}' = \vec{q},$$

así la ecuación (C.2) se reduce a

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] \chi(\vec{q}). \quad (\text{C.4})$$

De la misma manera obtenemos

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] \chi^0(\vec{q}), \quad (\text{C.5})$$

usando (C.4) y (C.5) en el segundo término del lado derecho de (C.1) obtenemos

$$\begin{aligned} & e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi(\vec{r}_2, \vec{r}') \\ = & e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}_1} \exp[i\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} - \vec{r}_1)] \chi^0(\vec{q}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ & \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}_2} \exp[i\vec{q}_2 \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}')] \chi(\vec{q}_2), \end{aligned}$$

esto es

$$\begin{aligned} & e^2 \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi(\vec{r}_2, \vec{r}') \\ = & \frac{e^2}{V^2} \sum_{\vec{q}_1} \sum_{\vec{q}_2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\exp[i\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} - \vec{r}_1)] \chi^0(\vec{q}_1) \exp[i\vec{q}_2 \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}')] \chi(\vec{q}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \end{aligned}$$

sustituyendo en (C.1) queda

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, \vec{r}') = & \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') + \\ & \frac{e^2}{V^2} \sum_{\vec{q}_1} \sum_{\vec{q}_2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\exp[i\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} - \vec{r}_1)] \chi^0(\vec{q}_1) \exp[i\vec{q}_2 \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}')] \chi(\vec{q}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \end{aligned}$$

multiplicando por $\exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{q}' \cdot \vec{r}')$, e integrando con respecto a \vec{r} y \vec{r}' obtenemos

$$\begin{aligned}
& \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{q}' \cdot \vec{r}') \chi(\vec{r}, \vec{r}') \\
= & \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{q}' \cdot \vec{r}') \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') + \\
& \frac{e^2}{\sqrt{2}} \sum_{\vec{q}_1} \sum_{\vec{q}_2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{q}' \cdot \vec{r}') \\
& \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\exp[i\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} - \vec{r}_1)] \chi^0(\vec{q}_1) \exp[i\vec{q}_2 \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}')] \chi(\vec{q}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},
\end{aligned}$$

esto es:

$$\begin{aligned}
V\chi(\vec{q}) &= V\chi^0(\vec{q}) + \frac{e^2}{\sqrt{2}} \sum_{\vec{q}_1} \sum_{\vec{q}_2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{q}' \cdot \vec{r}') \\
& \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\exp[i\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} - \vec{r}_1)] \chi^0(\vec{q}_1) \exp[i\vec{q}_2 \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}')] \chi(\vec{q}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},
\end{aligned}$$

como $\vec{q} = \vec{q}'$ queda

$$\begin{aligned}
V\chi(\vec{q}) &= V\chi^0(\vec{q}) + \frac{e^2}{\sqrt{2}} \sum_{\vec{q}_1} \sum_{\vec{q}_2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] \\
& \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\exp[i\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} - \vec{r}_1)] \chi^0(\vec{q}_1) \exp[i\vec{q}_2 \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}')] \chi(\vec{q}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},
\end{aligned}$$

que puede escribirse como

$$\begin{aligned}
\chi(\vec{q}) &= \chi^0(\vec{q}) + \frac{e^2}{\sqrt{3}} \sum_{\vec{q}_1} \sum_{\vec{q}_2} \int d\vec{r} \exp[i(\vec{q}_1 - \vec{q}) \cdot \vec{r}] \\
& \int d\vec{r}' \exp[i(\vec{q} - \vec{q}_2) \cdot \vec{r}'] \\
& \chi^0(\vec{q}_1) \chi(\vec{q}_2) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp[-i\vec{q}_1 \cdot \vec{r}_1] \exp[i\vec{q}_2 \cdot \vec{r}_2] \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},
\end{aligned}$$

esto es

$$\chi(\vec{q}) = \chi^0(\vec{q}) + \frac{e^2}{V^3} \sum_{\vec{q}_1} \sum_{\vec{q}_2} (V\delta_{\vec{q}_1, \vec{q}})(V\delta_{\vec{q}_2, \vec{q}}) \chi^0(\vec{q}_1)\chi(\vec{q}_2) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp[-i\vec{q}_1 \cdot \vec{r}_1] \exp[i\vec{q}_2 \cdot \vec{r}_2] \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},$$

de aquí se sigue

$$\chi(\vec{q}) = \chi^0(\vec{q}) + \frac{e^2}{V} \chi^0(\vec{q})\chi(\vec{q}) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1] \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_2] \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|},$$

pero

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{2\pi^2} \int d\vec{k} \frac{\exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)]}{k^2}$$

así

$$\chi(\vec{q}) = \chi^0(\vec{q}) + \frac{e^2}{V} \chi^0(\vec{q})\chi(\vec{q}) \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\vec{k}}{k^2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1] \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_2] \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)],$$

haciendo el cambio de variable $\vec{r}_1 = \vec{r}_2 + \vec{r}'$ queda

$$\chi(\vec{q}) = \chi^0(\vec{q}) + \frac{e^2}{2\pi^2 V} \chi^0(\vec{q})\chi(\vec{q}) \int \frac{d\vec{k}}{k^2} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{q} - \vec{k}) \cdot \vec{r}'] \int d\vec{r}_2,$$

esto es

$$\chi(\vec{q}) = \chi^0(\vec{q}) + \frac{e^2}{2\pi^2 V} \chi^0(\vec{q})\chi(\vec{q}) \int \frac{d\vec{k}}{k^2} [(2\pi)^3 \delta(\vec{k} - \vec{q})](V),$$

de aquí

$$\chi(\vec{q}) = \chi^0(\vec{q}) + \frac{4\pi e^2 \chi^0(\vec{q}) \chi(\vec{q})}{q^2}$$

despejando $\chi(\vec{q})$ obtenemos finalmente

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi^0(\vec{q})}{1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi^0(\vec{q})}$$

APENDICE D

Transformada de Fourier de la Función de Respuesta $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$ de un Sólido Cristallino.

La función de respuesta $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$ de un cristal perfecto es

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Bz} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \exp[-i(\vec{k} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{k}), \quad (D.1)$$

de aquí se sigue

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{q} + \vec{F}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{q} + \vec{F}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \quad (D.2) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Bz} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[i((\vec{k} + \vec{G}) - (\vec{q} + \vec{F})) \cdot \vec{r}] \\ & \quad \exp[-i((\vec{k} + \vec{G}') - (\vec{q} + \vec{F}')) \cdot \vec{r}'] \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{k}), \end{aligned}$$

donde \vec{q} pertenece a la primera zona de Brillouin y \vec{F}, \vec{F}' son vectores arbitrarios de la red recíproca..

La ecuación (D.2) puede escribirse como

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{q} + \vec{F}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{q} + \vec{F}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Bz} \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{k}) \int d\vec{r} \exp[i((\vec{k} + \vec{G}) - (\vec{q} + \vec{F})) \cdot \vec{r}] \\ & \quad \int d\vec{r}' \exp[-i((\vec{k} + \vec{G}') - (\vec{q} + \vec{F}')) \cdot \vec{r}'], \end{aligned}$$

esto es

$$\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{q} + \vec{F}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{q} + \vec{F}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \quad (\text{D.3})$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{k}) (\mathbf{V}\delta_{(\vec{k} + \vec{G}), (\vec{q} + \vec{F})}) (\mathbf{V}\delta_{(\vec{k} + \vec{G})', (\vec{q} + \vec{F}')}),$$

los términos diferentes de cero son aquellos para los cuales se cumple

$$\vec{k} - \vec{q} = \vec{F} - \vec{G},$$

y:

$$\vec{k} - \vec{q} = \vec{F}' - \vec{G}',$$

como \vec{q}, \vec{k} pertenecen a la primera zona de Brillouin, no pueden diferir en un vector no nulo de la red recíproca, por lo tanto los términos diferentes de cero son aquellos para los cuales se cumple

$$\vec{k} - \vec{q} = \vec{F} - \vec{G} = 0$$

y:

$$\vec{k} - \vec{q} = \vec{F}' - \vec{G}' = 0,$$

esto es:

$$\vec{k} = \vec{q}, \vec{F} = \vec{G}, \vec{F}' = \vec{G}',$$

así la ecuación (D.3) se reduce a

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{q} + \vec{F}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{q} + \vec{F}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \\ &= V \chi_{\vec{F}, \vec{F}'}^0(\vec{q}), \end{aligned}$$

de aquí obtenemos finalmente

$$\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$$

APENDICE E

Evaluación de los Coeficientes $\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q})$

Las soluciones $\Psi_{\vec{k}, j}(\vec{r})$, de la ecuación de Kohn-Sham, pueden escribirse según el teorema de Bloch en la forma

$$\Psi_{\vec{k}, j}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}, j}(\vec{r}), \quad (\text{E.1})$$

donde \vec{k} pertenece a la primera zona de Brillouin y j es el índice de banda, esto es, j cuenta las soluciones de la ecuación de Kohn-Sham obtenidas para un \vec{k} dado. La función $u_{\vec{k}, j}(\vec{r})$, tiene la periodicidad de la red de Bravais

$$u_{\vec{k}, j}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}, j}(\vec{r}), \quad (\text{E.2})$$

así, podemos desarrollarla en una serie de la forma

$$u_{\vec{k}, j}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}) C_{\vec{k}, j}(\vec{G}), \quad (\text{E.3})$$

sustituyendo (E.3) en (E.1) obtenemos

$$\Psi_{\vec{k}, j}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) \sum_{\vec{G}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}) C_{\vec{k}, j}(\vec{G}),$$

esto es

$$\Psi_{\vec{k}, j}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] C_{\vec{k}, j}(\vec{G}). \quad (\text{E.4})$$

Para las funciones $u_{\vec{k}, j}(\vec{r})$ se cumple

$$C_{\vec{k}, j}(\vec{G}) = C_j(\vec{k} + \vec{G}),$$

sustituyendo en (E.3) queda

$$\Psi_{\vec{k}_j}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] C_j(\vec{k} + \vec{G}). \quad (\text{E.5})$$

Por otro lado sabemos que

$$\begin{aligned} \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \\ &\exp[i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}), \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

de aquí obtenemos

$$\begin{aligned} &\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{k} + \vec{K}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[i(\vec{q} + \vec{G} - \vec{k} - \vec{K}) \cdot \vec{r}] \\ &\quad \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}' - \vec{k} - \vec{K}') \cdot \vec{r}'], \end{aligned}$$

donde \vec{k} pertenece a la primera zona de Brillouin y \vec{K}, \vec{K}' son dos vectores arbitrarios de la red recíproca. Esta ecuación puede reescribirse como

$$\begin{aligned} &\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{k} + \vec{K}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \quad (\text{E.7}) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) \int d\vec{r} \exp[i(\vec{q} - \vec{k} + \vec{G} - \vec{K}) \cdot \vec{r}] \\ &\quad \int d\vec{r}' \exp[i(\vec{k} + \vec{K}' - \vec{q} - \vec{G}') \cdot \vec{r}'], \end{aligned}$$

pero

$$\begin{aligned}\int d\vec{r} \exp[i(\vec{q} - \vec{k} + \vec{G} - \vec{K}) \cdot \vec{r}] &= V\delta_{(\vec{q}-\vec{k}),(\vec{K}-\vec{G})}, \\ &= V\delta_{\vec{q},\vec{k}}\delta_{\vec{K},\vec{G}}\end{aligned}$$

(se ha utilizado que dos vectores \vec{q}, \vec{k} que pertenecen a la primera zona de Brillouin, no pueden diferir en un vector no nulo de la red recíproca). De la misma manera

$$\begin{aligned}\int d\vec{r}' \exp[i(\vec{k} + \vec{K}' - \vec{q} - \vec{G}') \cdot \vec{r}'] &= V\delta_{(\vec{k}+\vec{K}'),(\vec{q}+\vec{G}')} \\ &= V\delta_{\vec{k},\vec{q}}\delta_{\vec{K}',\vec{G}'},\end{aligned}$$

sustituyendo en (E.7) queda

$$\begin{aligned}&\int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{k} + \vec{K}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) V\delta_{\vec{q}, \vec{k}} \delta_{\vec{K}, \vec{G}} V\delta_{\vec{k}, \vec{q}} \delta_{\vec{K}', \vec{G}'} \\ &= V\chi_{\vec{K}, \vec{K}'}^0(\vec{k}),\end{aligned}$$

esto es

$$\chi_{\vec{K}, \vec{K}'}^0(\vec{k}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{k} + \vec{K}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}'),$$

o:

$$\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \chi^0(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (\text{E.8})$$

Por otro lado, según hemos visto (ec.(3.4)), la función de respuesta $\chi^0(\vec{r}, \vec{r}')$ de un cristal esta dada por

$$\chi^0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{j, j'} \frac{f_{\vec{k}, j} - f_{\vec{k}', j'}}{\epsilon_{\vec{k}, j} - \epsilon_{\vec{k}', j'}} \Psi_{\vec{k}, j}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}', j'}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}, j}(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}', j'}^*(\vec{r}'), \quad (\text{E.9})$$

sustituyendo (E.9) en (E.8) obtenemos

$$\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{j, j'} \frac{f_{\vec{k}, j} - f_{\vec{k}', j'}}{\epsilon_{\vec{k}, j} - \epsilon_{\vec{k}', j'}} \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \Psi_{\vec{k}, j}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}', j'}(\vec{r}) \int d\vec{r}' \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \Psi_{\vec{k}, j}(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}', j'}^*(\vec{r}'). \quad (\text{E.10})$$

Ahora bien

$$\langle \vec{k}, j | \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \hat{r}] | \vec{k}', j' \rangle = \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \Psi_{\vec{k}, j}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}', j'}(\vec{r}),$$

donde \hat{r} denota el operador asociado a \vec{r} . Usando la ecuación (E.5) obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \langle \vec{k}, j | \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] | \vec{k}', j' \rangle = \\
& \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}, \vec{K}'} C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) C_{j'}(\vec{k}' + \vec{K}') \\
& \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \exp[-i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{k}' + \vec{K}') \cdot \vec{r}],
\end{aligned}$$

pero

$$\int d\vec{r} \exp[-i(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}' + \vec{G} + \vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{r}] = V \delta_{(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}'), (\vec{G} + \vec{K} - \vec{K}')}.$$

así

$$\begin{aligned}
& \langle \vec{k}, j | \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] | \vec{k}', j' \rangle = \tag{E.11} \\
& \sum_{\vec{K}, \vec{K}'} C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) C_{j'}(\vec{k}' + \vec{K}') \delta_{(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}'), (\vec{G} + \vec{K} - \vec{K}')}.
\end{aligned}$$

De forma similar

$$\begin{aligned}
& \langle \vec{k}', j' | \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] | \vec{k}, j \rangle = \\
& \int d\vec{r}' \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \Psi_{\vec{k}, j}(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}', j'}^*(\vec{r}') \\
& = \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}''} \sum_{\vec{K}'''} C_{j'}^*(\vec{k}' + \vec{K}''') C_j(\vec{k} + \vec{K}'') \\
& \int d\vec{r}' \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \exp[-i(\vec{k}' + \vec{K}''') \cdot \vec{r}'] \\
& \exp[i(\vec{k} + \vec{K}'') \cdot \vec{r}'],
\end{aligned}$$

pero

$$\int d\vec{r}' \exp[i(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}' + \vec{G}' + \vec{K}'' - \vec{K}''') \cdot \vec{r}'] \\ = V \delta_{(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}'), (\vec{K}''' - \vec{G}' - \vec{K}'')},$$

así

$$\langle \vec{k}', j' | \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] | \vec{k}, j \rangle = \quad (E.12) \\ \sum_{\vec{K}''} \sum_{\vec{K}'''} C_{j'}^*(\vec{k}' + \vec{K}''') C_j(\vec{k} + \vec{K}'') \delta_{(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}'), (\vec{K}''' - \vec{G}' - \vec{K}'')},$$

sustituyendo (E.11) y (E.12) en (E.10) obtenemos

$$\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \sum_{j, j'} \frac{f_{\vec{k}, j} - f_{\vec{k}', j'}}{\varepsilon_{\vec{k}, j} - \varepsilon_{\vec{k}', j'}} \quad (E.13) \\ \sum_{\vec{K}, \vec{K}'} C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) C_{j'}(\vec{k}' + \vec{K}') \delta_{(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}'), (\vec{K}' - \vec{K} - \vec{G})} \\ \sum_{\vec{K}''} \sum_{\vec{K}'''} C_{j'}^*(\vec{k}' + \vec{K}''') C_j(\vec{k} + \vec{K}'') \delta_{(\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}'), (\vec{K}''' - \vec{K}'' - \vec{G}')}.$$

Debemos considerar dos casos

(i) El vector $\vec{q} + \vec{k}$ pertenece a la primera zona de Brillouin, en este caso tenemos

$$\vec{k}' = \vec{q} + \vec{k},$$

junto con

$$\vec{K}' = \vec{G} + \vec{K}$$

y:

$$\vec{K}''' = \vec{G}' + \vec{K}'' :$$

(ii) El vector $\vec{q} + \vec{k}$ está fuera de la primera zona de Brillouin. En este caso denotaremos por $\vec{H}(\vec{q}, \vec{k})$ al único vector de la red recíproca que trae al vector $\vec{q} + \vec{k}$ a la primera zona de Brillouin; entonces tenemos que para cada $\vec{q} + \vec{k}$ de la ecuación (E.13), podemos encontrar un $\vec{H}(\vec{q}, \vec{k})$ tal que

$$\vec{k}' = \vec{q} + \vec{k} - \vec{H}(\vec{q}, \vec{k}), \quad (\text{E.14})$$

\vec{k}' pertenece a la primera zona de Brillouin) así

$$\vec{q} + \vec{k} - \vec{k}' = \vec{H}(\vec{q}, \vec{k})$$

y de (E.13) se sigue que los términos que no se anulan son tales que

$$\vec{K}' - \vec{K} - \vec{G} = \vec{H}(\vec{q}, \vec{k}) \quad (\text{E.15})$$

y:

$$\vec{K}''' - \vec{K}'' - \vec{G}' = \vec{H}(\vec{q}, \vec{k}), \quad (\text{E.16})$$

nótese que para $\vec{H}(\vec{q}, \vec{k}) = 0$, el caso (ii) se reduce al caso (i), así ambos casos pueden considerarse en la misma forma. Usando las ecuaciones (E.14), (E.15), (E.16) en (E.13) obtenemos

$$\begin{aligned} \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{j, j'} \frac{f_{\vec{k}, j} - f_{(\vec{q} + \vec{k} - \vec{H}(\vec{q}, \vec{k})), j'}}{\varepsilon_{\vec{k}, j} - \varepsilon_{(\vec{q} + \vec{k} - \vec{H}(\vec{q}, \vec{k})), j'}} \\ &\quad \sum_{\vec{K}} C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) C_{j'}(\vec{q} + \vec{k} - \vec{H}(\vec{q}, \vec{k}) + \vec{K} + \vec{G} + \vec{H}(\vec{q}, \vec{k})) \\ &\quad \sum_{\vec{K}''} C_{j'}^*(\vec{q} + \vec{k} - \vec{H}(\vec{q}, \vec{k}) + \vec{G}' + \vec{K}'' + \vec{H}(\vec{q}, \vec{k})) C_j(\vec{k} + \vec{K}''). \end{aligned}$$

Ahora bien, las energías de banda satisfacen la condición

$$E_{\vec{k}, j} = E_{\vec{k} - \vec{G}, j},$$

de donde obtenemos

$$E_{\vec{q}-\vec{k}-\vec{H},j'} = E_{\vec{q}+\vec{k},j'},$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} \chi_{\vec{G},\vec{G}'}^0(\vec{q}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{j,j'} \frac{f_{\vec{k},j} - f_{(\vec{q}+\vec{k}),j'}}{\varepsilon_{\vec{k},j} - \varepsilon_{(\vec{q}+\vec{k}),j'}} \\ &\sum_{\vec{K}} C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) C_{j'}(\vec{q} + \vec{k} + \vec{K} + \vec{G}) \\ &\sum_{\vec{K}''} C_{j'}^*(\vec{q} + \vec{k} + \vec{K}'' + \vec{G}') C_j(\vec{k} + \vec{K}''). \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

Ahora bien

$$\begin{aligned} &\langle \vec{k}, j | \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] | \vec{q} + \vec{k}, j' \rangle = \\ &\int d\vec{r} \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \Psi_{\vec{k},j}^*(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}+\vec{q},j'}(\vec{r}) \\ &= \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} \exp[-i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] C_{\vec{k},j}^*(\vec{K}) \\ &\frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}'} \exp[i(\vec{k} + \vec{q} + \vec{K}') \cdot \vec{r}] C_{\vec{k}+\vec{q},j'}(\vec{K}'), \end{aligned}$$

esto es:

$$\begin{aligned}
& \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} \exp[-i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}] C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) \\
& \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}'} \exp[i(\vec{k} + \vec{q} + \vec{K}') \cdot \vec{r}] C_{j'}(\vec{k} + \vec{q} + \vec{K}') \\
= & \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}} \sum_{\vec{K}'} C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) C_{j'}(\vec{k} + \vec{q} + \vec{K}') \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{K}' - \vec{G} - \vec{K}) \cdot \vec{r}] \\
= & \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}} \sum_{\vec{K}'} C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) C_{j'}(\vec{k} + \vec{q} + \vec{K}') V \delta_{\vec{K}', (\vec{G} + \vec{K})} \\
= & \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}} C_j^*(\vec{k} + \vec{K}) C_{j'}(\vec{k} + \vec{q} + \vec{G} + \vec{K}).
\end{aligned}$$

En forma semejante obtenemos

$$\begin{aligned}
\langle \vec{k} + \vec{q}, j' | \exp[i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] | \vec{k}, j \rangle = & \quad (E.19) \\
\frac{1}{V} \sum_{\vec{K}} C_{j'}^*(\vec{k} + \vec{q} + \vec{K} + \vec{G}) C_j(\vec{k} + \vec{K}).
\end{aligned}$$

Usando las ecuaciones (E.18) y (E.19) en la ecuación (E.17) obtenemos finalmente

$$\begin{aligned}
\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}^0(\vec{q}) = & \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \sum_{jj'} \frac{f_{\vec{k}, j} - f_{(\vec{k} + \vec{q}), j'}}{\varepsilon_{\vec{k}, j} - \varepsilon_{(\vec{k} + \vec{q}), j'}} \quad (E.20) \\
& \langle \vec{k}, j | \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] | \vec{k} + \vec{q}, j' \rangle \\
& \langle \vec{k} + \vec{q}, j' | \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}] | \vec{k}, j \rangle.
\end{aligned}$$

APENDICE F

Ecuación Integral para la Función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ de un Sólido Cristalino.

La densidad numérica inducida $n^{ind}(\vec{r})$ está dada por

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{eff}(\vec{r}'), \quad (F.1)$$

donde

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{ind}(\vec{r}) \quad (F.2)$$

y:

$$V_{ind}(\vec{r}) = e^2 \int d\vec{r}' \left[\frac{n^{ind}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{dv_{xc}}{dn_0(\vec{r}')} n^{ind}(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') \right]. \quad (F.3)$$

Usando la ecuación (F.2) en (F.1) obtenemos

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') + \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{ind}(\vec{r}'). \quad (F.4)$$

Por otro lado la función de respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ es tal que

$$n^{ind}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}'). \quad (F.5)$$

De (F.4) y (F.5) obtenemos

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') \\ &= \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') + \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{ind}(\vec{r}'), \end{aligned}$$

usando la ecuación (F.3) para $V_{ind}(\vec{r}')$ queda

$$\begin{aligned}
& \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') \\
= & \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') + \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \\
& \int d\vec{r}'' e^2 \left[\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} + \frac{dv_{xc}}{dn_0(\vec{r}'')} \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \right] n^{ind}(\vec{r}'')
\end{aligned}$$

pero de la ecuación (F.5), sabemos que

$$n^{ind}(\vec{r}'') = \int d\vec{r}''' \chi(\vec{r}'', \vec{r}''') V_{ext}(\vec{r}''')$$

así

$$\begin{aligned}
& \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') \\
= & \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') + \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \\
& \int d\vec{r}'' e^2 \left[\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} + \frac{dv_{xc}}{dn_0(\vec{r}'')} \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \right] \\
& \int d\vec{r}''' \chi(\vec{r}'', \vec{r}''') V_{ext}(\vec{r}''').
\end{aligned}$$

Si hacemos

$$V(\vec{r}', \vec{r}'') \equiv e^2 \left[\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}''|} + \frac{dv_{xc}}{dn_0(\vec{r}'')} \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \right], \quad (F.6)$$

queda

$$\begin{aligned}
& \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') \\
= & \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') + \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') \\
& \int d\vec{r}'' V(\vec{r}', \vec{r}'') \int d\vec{r}''' \chi(\vec{r}'', \vec{r}''') V_{ext}(\vec{r}'''),
\end{aligned}$$

redefiniendo variables en el segundo término

$$\vec{r}' \rightarrow \vec{r}_1, \quad \vec{r}'' \rightarrow \vec{r}_2, \quad \vec{r}''' \rightarrow \vec{r}',$$

obtenemos

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') \\ = & \int d\vec{r}' \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') + \int d\vec{r}_1 \chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1) \\ & \int d\vec{r}_2 V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}_2, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}'), \end{aligned}$$

esto es

$$\begin{aligned} & \int d\vec{r}' \{ \chi(\vec{r}, \vec{r}') - \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') - \\ & \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}') \} V_{ext}(\vec{r}') \\ = & 0, \end{aligned}$$

como $V_{ext}(\vec{r}')$ es arbitrario, obtenemos finalmente

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, \vec{r}') = & \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') + \\ & \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}') \end{aligned}$$

esta es la ecuación integral para $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$.

APENDICE G

Transformada de Fourier de la Ecuación Integral para la Función de Respuesta $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ de un Sólido Cristalino.

La ecuación integral para $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ es

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \chi^0(\vec{r}, \vec{r}') + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}'). \quad (\text{G.1})$$

La representación en serie de Fourier de $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ es

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^{1Bz} \exp[i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}), \quad (\text{G.2})$$

donde

$$\chi_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \chi(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (\text{G.3})$$

Usando la ecuación (G.2) en el segundo término del lado derecho de la ecuación (G.1) obtenemos

$$\begin{aligned}
& \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \chi^0(\vec{r}, \vec{r}_1) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}) \quad (G.4) \\
&= \frac{1}{V^3} \sum_{\vec{q}_1}^{1Bz} \sum_{\vec{G}_1} \sum_{\vec{G}'_1}^{1Bz} \sum_{\vec{q}_2} \sum_{\vec{G}_2} \sum_{\vec{G}'_2} \chi_{\vec{G}_1 \vec{G}'_1}^0(\vec{q}_1) \\
& \int d\vec{r}_1 \exp[i(\vec{q}_1 + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}] \exp[-i(\vec{q}_1 + \vec{G}'_1) \cdot \vec{r}_1] \\
& \chi_{\vec{G}_2 \vec{G}'_2}^0(\vec{q}_2) \int d\vec{r}_2 V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp[i(\vec{q}_2 + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_2] \exp[-i(\vec{q}_2 + \vec{G}'_2) \cdot \vec{r}'] \\
&= \frac{1}{V^3} \sum_{\vec{q}_1}^{1Bz} \sum_{\vec{q}_2}^{1Bz} \sum_{\vec{G}_1} \sum_{\vec{G}'_1} \sum_{\vec{G}_2} \sum_{\vec{G}'_2} \chi_{\vec{G}_1 \vec{G}'_1}^0(\vec{q}_1) \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp[-i(\vec{q}_1 + \vec{G}'_1) \cdot \vec{r}_1] \\
& V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp[i(\vec{q}_2 + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_2] \chi_{\vec{G}_2 \vec{G}'_2}^0(\vec{q}_2) \exp[i(\vec{q}_1 + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}] \\
& \exp[-i(\vec{q}_2 + \vec{G}'_2) \cdot \vec{r}'].
\end{aligned}$$

Ahora sustituimos la ecuación (G.4) en la ecuación (G.1), multiplicamos ambos lados por $\exp[-i(\vec{q}' + \vec{G}_3) \cdot \vec{r}] \exp[i(\vec{q}' + \vec{G}_4) \cdot \vec{r}']$ e integramos con respecto a \vec{r} y \vec{r}'

$$\begin{aligned}
\chi_{\vec{G} \vec{G}'}(\vec{q}) &= \chi_{\vec{G} \vec{G}'}^0(\vec{q}) + \\
& \frac{1}{V^3} \sum_{\vec{q}_1}^{1Bz} \sum_{\vec{q}_2}^{1Bz} \sum_{\vec{G}_1} \sum_{\vec{G}'_1} \sum_{\vec{G}_2} \sum_{\vec{G}'_2} \chi_{\vec{G}_1 \vec{G}'_1}^0(\vec{q}_1) \int d\vec{r} \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \\
& \exp[i(\vec{q}_1 + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}] \int d\vec{r}' \exp[i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'] \\
& \exp[-i(\vec{q}_2 + \vec{G}'_2) \cdot \vec{r}'] \chi_{\vec{G}_2 \vec{G}'_2}^0(\vec{q}_2) \left\{ \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \right. \\
& \left. \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}'_1) \cdot \vec{r}_1] V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp[i(\vec{q}_2 + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_2, \right.
\end{aligned}$$

pero si \vec{q}_1, \vec{q}_2 , estan en la primera zona de Brillouin, se cumple

$$\begin{aligned}
& \int d\vec{r}' \exp[i((\vec{q} + \vec{G}') - (\vec{q}_2 + \vec{G}'_2)) \cdot \vec{r}'] \\
&= V \delta_{\vec{q} + \vec{G}', \vec{q}_2 + \vec{G}'_2} = V \delta_{\vec{q}, \vec{q}_2} \delta_{\vec{G}', \vec{G}'_2}
\end{aligned}$$

y:

$$\int d\vec{r}' \exp[i((\vec{q} + \vec{G}') - (\vec{q}_2 + \vec{G}_2)) \cdot \vec{r}']$$

$$= V \delta_{\vec{q}_1 + \vec{G}_1, \vec{q} + \vec{G}} = \delta_{\vec{q}, \vec{q}_1} \delta_{\vec{G}, \vec{G}_1},$$

así

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}) = \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0(\vec{q}) +$$

$$\frac{V^2}{V^3} \sum_{\vec{q}_1}^{1Bz} \sum_{\vec{q}_2}^{1Bz} \sum_{\vec{G}_1} \sum_{\vec{G}_1'} \sum_{\vec{G}_2} \sum_{\vec{G}_2'} \chi_{\vec{G}_1\vec{G}_1'}^0(\vec{q}_1) \delta_{\vec{q}, \vec{q}_1} \delta_{\vec{G}, \vec{G}_1} \delta_{\vec{q}, \vec{q}_2} \delta_{\vec{G}, \vec{G}_2'}$$

$$\chi_{\vec{G}_2\vec{G}_2'}(\vec{q}_2) \left\{ \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \right.$$

$$\exp[-i(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}_1] V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp[i(\vec{q}_2 + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_2]$$

$$= \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0(\vec{q}) +$$

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{G}_1\vec{G}_2} \chi_{\vec{G}\vec{G}_1}^0(\vec{q}) \left\{ \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}_1 \right.$$

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \exp[i(\vec{q}_2 + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_2] \chi_{\vec{G}_2\vec{G}'}^0(\vec{q}),$$

si definimos

$$V_{\vec{G}_1\vec{G}_2}(\vec{q}) \equiv V(\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{q}) =$$

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \exp[-i(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}_1] V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$\exp[i(\vec{q}_2 + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}_2,$$

queda finalmente

$$\chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q}) = \chi_{\vec{G}\vec{G}'}^0(\vec{q}) + \sum_{\vec{G}_1\vec{G}_2} \chi_{\vec{G}\vec{G}_1}^0(\vec{q}) V_{\vec{G}_1\vec{G}_2}(\vec{q}) \chi_{\vec{G}_2\vec{G}'}^0(\vec{q}),$$

esta es la ecuación integral para $\chi_{\vec{G}\vec{G}'}(\vec{q})$.

Bibliografía

- [1] D. Tománek , Z. Sun y Steven G. Louis, Phys. Rev. B **43**, 4699 (1991)
- [2] P. Jena y K. S. Singwi, Phys. Rev. B. **17**, 3518 (1978)
- [3] M. Kaneko, K. Tsuchiya, K. Ohashi, Y. H. Ohashi y M. Fukuchi, J. Phys. F: Met. Phys.**14**, 1095 (1984)
- [4] F. Perrot y M. Rasolt, Phys. Rev. B **23**, 6534 (1981)
- [5] H. J. Mattaush, W. Hanke y G. Strinati, Phys. Rev. B **27**, 3735 (1983)
- [6] Ashcroft/Mermin, Solid State Physics, Saunders College (1976)
- [7] W. Kohn y P. Vashishta, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, Edited by S. Lundqvist y N. H March, N. york (1983)
- [8] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964)
- [9] W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965)
- [10] L. Hedin y B. I. Lundqvist, J. Phys. C: Solid St. Phys. **4** 2064 (1971)
- [11] C.T. Chan, David Vanderbilt y Steven G. Louis, Phys. Rev. B **33**, 2455 (1986)
- [12] J. P. Perdew y Alex Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [13] David Pines, Elementary Excitations in Solids, Sixth printing, Addison Wesley (1993)
- [14] Alexander L. Fetter and John Dirk Walecka, Quantum Theory of Many Particle Systems Mc Graw-Hill (1971)
- [15] Adolfo G. Eguiluz, Andrzej Fleszar y Jorge A. Gaspar, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **96** 550 (1995)