



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
Departamento de Física Aplicada

**FUNCIÓN DIELECTRICA DEL SILICIO EN UNA
REPRESENTACIÓN LOCAL: PROPIEDADES
ÓPTICAS, EFECTOS DE CAMPO LOCAL, EXCITÓN
Y POTENCIA DE PÉRDIDAS.**

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR:

D. MÁXIMO GÓMEZ FLÓREZ

Dirigida por:

PROF. DR. D. FERNANDO FLORES SINTAS &
PROF. DR. D. JOSÉ ORTEGA MATEO

Tutor: PROF. DR. D. PABLO GUILLERMO GONZÁLEZ ESPESO



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA
Departamento de Física Aplicada

**FUNCIÓN DIELECTRICA DEL SILICIO EN UNA
REPRESENTACIÓN LOCAL: PROPIEDADES
ÓPTICAS, EFECTOS DE CAMPO LOCAL, EXCITÓN
Y POTENCIA DE PÉRDIDAS.**

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR:

D. MÁXIMO GÓMEZ FLÓREZ

Dirigida por:

PROF. DR. D. FERNANDO FLORES SINTAS &
PROF. DR. D. JOSÉ ORTEGA MATEO

Tutor: PROF. DR. D. PABLO GUILLERMO GONZÁLEZ ESPESO

Fernando Flores Sintas y **José Ortega Mateo** catedráticos de Física Teórica de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid certifican que la tesis: *Función dieléctrica del Silicio en una representación local: propiedades ópticas, efectos de campo local, excitón y potencia de pérdidas.* ha sido realizada por D. Máximo Gómez Flórez bajo nuestra dirección.

FDO: FERNANDO FLORES SINTAS

FDO: JOSÉ ORTEGA MATEO

*Dedicado a mi esposa Isabel Rodríguez Sánchez,
a mis hijas Isabel y Laura
y a toda mi familia*

Agradecimientos

Esta tesis es el fruto del trabajo de investigación realizado durante más de una década de colaboración entre los Dptos de Física Aplicada de la Universidad de Salamanca y de Física Teórica de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid. Desde que el Prof. Dr. Fernando Flores Sintas nos propuso a mi tutor Pablo González Espeso y a mí este proyecto de investigación hemos vivido momentos difíciles y a la vez gratificantes, momentos de "crisis, crisis del sistema" como diría Rubén Pérez, a momentos de "Eureka" como diría Arquímedes, hemos tenido dificultades por la falta de experiencia, de medios y sobre todo por las limitaciones de tiempo, pero gracias a la paciencia, generosidad y saber hacer de mis directores hemos podido superarlas. Por tanto, y en primer lugar, quiero manifestar mi más sincero agradecimiento a mis directores, Fernando Flores Sintas y José Ortega Mateo por la formación científica que me han proporcionado en este apasionante campo de Física de la Materia Condensada, por la confianza depositada en mí, por su paciencia, por su continuo apoyo, por sus discusiones y sugerencias que han permitido la realización de esta tesis, y lo que es más importante, por su ánimo y muestras de entusiasmo en los momentos difíciles en los que todo parecía muy negro. Vuestros conocimientos y orientaciones, vuestra manera de trabajar, persistencia y motivación han sido algo muy importante y fundamental para mí durante todos estos años. Gracias por trasmitirme ese sentido de seriedad, responsabilidad, rigor académico y trabajo diario, sin los cuales este trabajo no hubiera sido posible.

También quiero agradecer la acogida de los miembros del Dpto. de Física Teórica de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid que hemos conocido durante todos estos años, siempre tuvimos a nuestra disposición los medios informáticos y bibliográficos de este departamento y cuando solicitamos vuestra ayuda nunca nos faltó. En especial quiero agradecer a Rubén Pérez su actitud hacia nosotros, sus consejos y la impagable ayuda que nos proporcionó en temas informáticos, a Pavel Jelinek y José Ortega que pusieron a nuestra disposición y nos adiestraron desinteresadamente en la utilización de Fireball, y por último, a todos los miembros del Dpto con los que tuve la suerte de coincidir en diferentes circunstancias y discutir de Física, de lo divino y lo humano, en especial a Pedro Tarazona, Alvaro Rodero, Rosa Carmina Monreal, Francisco José Vidal, Alfredo Levi-Yeyati, por su amabilidad, cálida acogida y disponibilidad.

Mi gratitud y reconocimiento a mi tutor Pablo González Espeso que ha sabido animarme y orientarme en esos difíciles momentos en los que las clases en el instituto y la Facultad apenas me permitían avanzar, porque ha sabido entender mis fallos, mis limitaciones y darme ilusión para continuar, por todas sus lecciones y discusiones de Física, y sobre todo por su amistad. Siempre me ha tratado como un amigo tanto en lo académico, como en lo personal y eso es lo que más me ha ayudado todos estos años y, sinceramente, lo que más valoro. Gracias Pablo.

Índice

Introducción	3
Resumen	8
1. Formulación cuántica de la respuesta dieléctrica.	11
1.1. Introducción.	11
1.2. Teoría del funcional densidad dependiente del tiempo.	14
1.3. Teoría de muchos cuerpos.	17
Aspectos generales de la Teoría de muchos cuerpos.	17
Aproximación GW.	22
Ecuación de Bethe Salpeter (BSE).	23
1.4. Teoría Hanke & Sham sobre la aproximación de campo autoconsistente.	26
Introducción.	26
Respuesta dieléctrica Hanke & Sham en una representación local.	30
2. Método Fireball. Pseudoorbitales y estructura de Bandas del Silicio.	35
2.1. Aspectos generales del método Fireball	35
2.2. Fireball aplicado al Silicio: Base de orbitales y estructura de bandas.	37
2.3. Base de estados Bloch para el Silicio.	43
2.4. Reglas de la suma en Silicio	46
3. Efectos locales y excitón en una representación local.	51
3.1. Efectos locales en una representación local.	51

3.2. Efectos excitónicos en una representación local.	57
Aproximación homogénea y estática del potencial apantallado.	61
Aproximación estática Penn para el potencial apantallado.	62
Aproximación estática Penn para el potencial apantallado incluyendo la autoenergía de la cuasipartícula.	64
Aproximación dinámica para el potencial apantallado incluyendo la autoenergía de la cuasipartícula.	66
4. Autonergía de cuasipartículas en una representación local.	69
4.1. Introducción	69
4.2. Aproximación COHSEX de la autoenergía en una representación local	72
5. Potencia de pérdidas en el Silicio.	75
5.1. Introducción.	75
5.2. Magnitudes del frenado electrónico	77
5.3. Planteamiento semiclásico de la potencia de pérdidas.	79
5.4. Formulación Hanke & Sham de la potencia de pérdidas	81
Potencia de pérdidas aleatoria en el Silicio	82
Potencia de pérdidas canalizada o Channeling en Silicio	89
6. Conclusiones	93
Apéndice A. Ecuaciones de la teoría Hanke y Sham.	97
A.1. Cálculo de la polarizabilidad propia \tilde{P} en base local.	97
A.2. Cálculo de $\langle n, \vec{k} e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} m, \vec{k} + \vec{q} \rangle$ en base local.	104
A.3. Cálculo de la matriz electrostática V en base local.	107
A.4. Cálculo de la matriz de intercambio V^x en base local.	109
Apéndice B. Cálculo del potencial apantallado.	113
B.1. Aproximación del potencial apantallado. Modelo plasmón-polo	113
B.2. Aproximación del potencial apantallado. Modelo de Penn	121

Apéndice C. Aproximación dinámica del potencial apantallado.	131
Apéndice D. Función respuesta χ^{KS} en el espacio de momentos.	135
Apéndice E. El factor dinámico de estructura y la función dieléctrica.	141
Apéndice F. Demostración de la regla de la Suma.	145
Apéndice G. Cálculo de las integrales de repulsión (Obara Y Saika).	149
G.1. Introducción	149
G.2. Base de funciones gaussianas cartesianas.	150
G.3. Ley de recurrencia para integrales de tres centros	151
G.4. Ley de recurrencia para la interacción Coulombiana a cuatro centros	152
G.5. Interacción de cuatro centros con gaussianas cartesianas s, p y d	154
Apéndice H. Aproximación estática COHSEX en una representación local	171
Apéndice I. Cálculo de la expresión de la potencia de pérdidas	177
Apéndice J. Simetrías de la función dieléctrica	183
Apéndice K. Ortogonalización de Lowdin.	187
Apéndice L. Función dieléctrica longitudinal.	193
Apéndice M. Funciones dieléctricas microscópica y macroscópica.	195
Listado de figuras.	198
Listado de tablas.	203
Publicaciones.	206
Bibliografía	208

Introducción

Este proyecto de tesis comenzó como un trabajo sobre la función dieléctrica y su inversa. El objetivo era estudiar y conseguir un conjunto de programas capaces de calcular la función dieléctrica y su inversa en sistemas extensos, sobre todo semiconductores, superficies y que fuese posible generalizar a otros sistemas. Conocer la función dieléctrica o su inversa nos permitiría estudiar y analizar no solo las propiedades ópticas de distintos materiales, espectroscopia de fotoemisión directa, emisión y absorción de luz, reflectividad,.. sino otro tipo de fenómenos como por ejemplo la interacción del material con otras partículas, espectroscopia de fotoemisión inversa, potencia de pérdidas, efecto Auger, Channeling,..... El estudio de la respuesta dieléctrica en materiales es un campo de investigación muy importante e interesante porque es el punto de partida de muchas otras aplicaciones prácticas en microscopía, fibras ópticas, celdas solares, recubrimientos ópticos, electrónica, láser, telecomunicaciones...etc.

En el planteamiento inicial nos proponíamos utilizar una representación local para calcular la función dieléctrica y así evitar el problema de la inversión de una matriz dieléctrica de dimensión infinita que surge si utilizamos una base de ondas planas. Nuestra intención también, era conseguir una serie de programas de cálculo sin parámetros ajustables o parámetros semiempíricos añadidos, o sea, un cálculo desde primeros principios o “ab initio” y por este motivo elegimos hacer nuestro estudio de la función dieléctrica en una representación local de orbitales atómicos. Las principales ventajas que presenta el uso de este tipo de bases es que es relativamente sencillo y rápido incluir efectos de muchos cuerpos como el excitón y que el formalismo teórico se puede generalizar de una forma natural a superficies y sistemas extensos de más baja dimensión, como por ejemplo, sistemas de dos dimensiones, nanotubos,.. o a sistemas no extensos como cluster, macromoléculas....

El marco teórico de referencia necesario para el cálculo de la función dieléctrica es la teoría de respuesta lineal que, básicamente, se puede desarrollar desde dos puntos de vista diferentes, el funcional densidad dependiente del tiempo TDDFT[1] y la teoría de muchos cuerpos MBT[2].

La TDDFT completa y mejora la precisión de un formalismo anterior ampliamente utilizado por sus éxitos en el estudio de los sistemas materiales que es la teoría del funcional densidad (DFT)[3]. La MBT es un formalismo muy potente basado en las funciones de Green y el concepto de cuasipartícula que ha tenido un desarrollo muy importante por su precisión. Cada una de estas teorías tiene sus ventajas e inconvenientes, mientras que en la TDDFT(DFT)

el cálculo es sencillo y se basa en funcionales de la densidad, tiene el inconveniente de que el tratamiento del término de intercambio y correlación requiere cierto grado de suposición y de aproximación. Sin embargo, en la MBT todas las aproximaciones están perfectamente definidas por una serie de interacciones o diagramas de Feynman, aunque tienen el problema de que en algunos casos se llega a expresiones de difícil implementación o muy costosa.

Ante la elección de TDDFT o MBT nosotros hemos optado por un híbrido entre estas dos teorías y nos hemos basado, fundamentalmente, en dos artículos pioneros de Hanke & Sham[4, 5] en los que se utiliza una representación local para calcular la función dieléctrica y su inversa, incluyendo efectos locales y excitónicos. Las principales novedades de este formalismo se basan en que la parte de intercambio y correlación se calcula relacionando este término con los diagramas de interacción de electrón-hueco de la MBT y en la resolución local de la ecuación de Bethe Salpeter[6], además, la teoría Hanke & Sham tiene la ventaja de que proporciona un método sencillo para incluir de manera natural más interacciones de muchos cuerpos en la respuesta dieléctrica, algo muy útil que nos permite aumentar la precisión y generalizar el método a otro tipo de sistemas.

Para obtener los orbitales atómicos que forman la base local usamos los orbitales Fireball calculados con el programa Fileball[7] porque es un método muy rápido en comparación con otros métodos basados en ondas planas y fundamentalmente porque permite utilizar bases mínimas de orbitales sp^3 o sp^3 doble con buenos resultados y porque su precisión mejora considerablemente si ampliamos la base con orbitales polarizados o orbitales d[8].

Los resultados de nuestro trabajo se aplicaron fundamentalmente a un cristal de Silicio, ya que es un material muy bien estudiado y documentado donde podemos comparar nuestros resultados con otros modelos y datos experimentales y porque es un material semiconductor con un gap ni muy pequeño (tipo Germanio) ni excesivamente grande (tipo Diamante) que nos permite ver la exactitud de las aproximaciones. Tanto en el artículo original del carbono de Hanke & Sham[4] basado fundamentalmente en TDDFT, como el artículo[5] del Silicio basado en MBT, se utiliza la resolución local de la ecuación de Bethe Salpeter para incorporar los efectos excitónicos pero en ambos artículos hay dos aspectos que quedan sin desarrollar que son:

- La corrección por la energía de la cuasipartícula.
- El carácter no local y dinámico del potencial apantallado.

En esta tesis también hemos profundizado en estos puntos, y hemos elaborado un método general, dentro del formalismo en base local de Hanke & Sham, y basado en la teoría GW para incluir los efectos de la autoenergía de la cuasipartícula. Además, hemos incluido los efectos no locales y dinámicos del potencial apantallado, completando de este modo la teoría de respuesta lineal de Hanke & Sham en una base local.

Debido al carácter local y “ab initio”, el conjunto de programas que hemos desarrollado durante la tesis nos permite no sólo el cálculo de la función dieléctrica para sistemas infinitos, sino también para otro tipo de sistemas, ya que el formalismo es equivalente y fácilmente

exportable, con algunas modificaciones, a otro tipo de sistemas. En este sentido, nuestro código es similar a software de cálculo científico basado en una base local y/o en ondas planas, como por ejemplo, EXC[9], GPAW[10], Yambo[11] y SIESTA[12], aunque evidentemente no son comparables ya que estos programas son mucho más completos y generalistas porque permiten deducir no solo la función dieléctrica, sino muchas otras propiedades del sistema.

Resumen

En esta tesis estudiamos el problema teórico de la respuesta dieléctrica en cristales y su aplicación al Silicio. Esta función y su inversa normalmente se calculan en una base de ondas planas por la rapidez de cálculo y porque las expresiones en esta base son sencillas, sin embargo, esta base plantea otro tipo de problemas, como por ejemplo, la convergencia de las integrales o sumas en el espacio de momentos, la inversión de una matriz dieléctrica infinita, y sobre todo, porque la base de ondas planas pierde todas sus ventajas cuando queremos estudiar los efectos de muchos cuerpos, como efectos de campo local, excitones...etc o sistemas con superficies, cluster....ect. La base de orbitales localizados resuelve estos problemas porque permite incorporar de forma natural efectos de muchos cuerpos en sistemas muy variados con mucho menos tiempo de cálculo.

Nuestro punto de partida es el artículo de Hanke *Dielectric theory of elementary excitations in crystals*[13] y los trabajos de Hanke & Sham para el Carbono[4] y el Silicio[5], después hacemos un estudio general y “ab initio” de la respuesta dieléctrica basado en una base de orbitales atómicos Fireball que incluye, tanto los efectos locales, como del excitón Por último ampliamos algunos aspectos que los artículos de Hanke & Sham que quedan sin desarrollar, como por ejemplo:

- Generalización de las expresiones Hanke & Sham para el caso de una base local de orbitales atómicos. Apéndice A.
- Aproximaciones para la matriz de atracción electrón-hueco. Apéndice B.
- Expresiones generales y exactas para el cálculo de las interacciones de repulsión Coulombianas en base local. Apéndice G.
- Cálculo de la autoenergía en una representación local. Capítulo H.
- Incorporación aproximada de los efectos dinámicos. Sección 3.2.

Para facilitar la organización y lectura de esta tesis todos los detalles de desarrollo de expresiones, ampliación de conceptos...etc. se han remitido a los apéndices del A al M y los principales contenidos de la tesis se han organizado en tres grandes bloques:

- *Fundamentos teóricos*: En esta parte se exponen las principales teorías que desarrollan la respuesta dieléctrica: La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

(TDDFT), la teoría de muchos cuerpos (MBT) y por último, el formalismo de Hanke & Sham. Este bloque corresponde al capítulo 1.

- *Método Fireball*: En este bloque se analizan varias bases de orbitales atómicos obtenidos mediante Fireball y estudiamos cuál de ellas es la más conveniente, tanto desde el punto de vista de la estructura de bandas, como de las propiedades ópticas. Capítulo 2.
- *Aplicación de la teoría al Silicio*: En esta parte se presentan y analizan los resultados de esta teoría al estudio de las siguientes propiedades:
 - La función dieléctrica y su inversa con efectos locales y excitónicos. Capítulo 3.
 - La autenergía. Capítulo 4.
 - La potencia de pérdidas. Capítulo 5.

Capítulo 1

Formulación cuántica de la respuesta dieléctrica.

1.1. Introducción.

En este capítulo expondremos la formulación cuántica de la respuesta dieléctrica utilizando la aproximación de partícula independiente y analizaremos los principales métodos de cálculo de dicha respuesta: teoría del funcional densidad dependiente del tiempo (TDDFT), la teoría de muchos cuerpos (MBT) y la aproximación del campo autoconsistente de Hanke & Sham que es un formalismo mezcla de los dos primeros.

Consideremos un sistema de muchas partículas, a temperatura $T = 0 K$, y con un Hamiltoniano independiente del tiempo \hat{H} . Supongamos que perturbamos el sistema en $t = 0$ con un nuevo Hamiltoniano dependiente del tiempo $\hat{H}^{ext}(t)$. El cambio de primer orden en el valor esperado del estado fundamental de un operador $\hat{O}(t)$ debido a $\hat{H}^{ext}(t)$ se puede expresar en términos de los operadores de Heisenberg exactos del sistema de interacción no perturbado [2, 14], como:

$$\delta \langle \hat{O}(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \psi_o | [\hat{O}_H(t), \hat{H}_H^{ext}(t')] | \psi_o \rangle dt' \quad (1.1)$$

donde el subíndice H indica la representación de Heisenberg. En el caso de una temperatura T la aproximación de primer orden viene dado por[2]:

$$\delta \langle \hat{O}(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t Tr\{g[\hat{O}_H(t), \hat{H}_H^{ext}(t')]\} dt' \quad (1.2)$$

con g el operador estadístico. Nosotros estamos interesados en la respuesta electromagnética de sistemas de electrones que interactúan con potenciales externos de tipo escalar o vector. En el caso de un potencia escalar V^{ext} la densidad de carga que se deduce de la ecuación (1.1)

es:

$$\delta \langle \hat{\rho}(\vec{r}, t) \rangle = \int_0^t \int d^3\vec{r}' \chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') V^{ext}(\vec{r}', t') d^3\vec{r}' dt' \quad (1.3)$$

en donde χ es la función respuesta densidad definida por:

$$\chi(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_o | [\hat{\rho}_H(\vec{r}, t), \hat{\rho}_H(\vec{r}', t')] | \psi_o \rangle \quad (1.4)$$

La ecuación (1.3) nos indica que la respuesta lineal de un operador $\hat{\rho}$ a una perturbación externa V^{ext} se puede calcular por medio de una integral en el espacio tiempo de una función de correlación de operadores exactos de Heisenberg. Para un potencial vector externo $\vec{A}(\vec{r}, t)$ y las corrientes inducidas $\delta \langle \vec{J}(\vec{r}, t) \rangle$ tenemos una definición similar:

$$\delta \langle \hat{J}_i(\vec{r}, t) \rangle = \int_0^t \int d^3\vec{r}' P_{ij}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') A_j^{ext}(\vec{r}', t') d^3\vec{r}' dt' \quad (1.5)$$

en donde:

$$P_{ij}(\vec{r}, t, \vec{r}', t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_o | [\hat{J}_i(\vec{r}, t), \hat{J}_j(\vec{r}', t')] | \psi_o \rangle \quad (1.6)$$

con $\hat{J} = (\hat{J}_o, \hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$ el cuadrivector formado por el operador densidad de carga \hat{J}_o y la parte paramagnética del operador densidad de corriente en la representación de Heisenberg $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$.

La teoría de campos junto con la teoría de perturbaciones en series de potencias de la interacción electrón-electrón [2, 15] nos permite estudiar la respuesta electromagnética de una forma sistemática. Dentro de estas teorías, la más sencilla corresponde a la aproximación Hartree o *random phase approximation* (RPA), en la cual se supone que un electrón en un potencial periódico se mueve independientemente del resto de los electrones, como si estuviese sometido a un campo electrostático medio generado por los iones y el resto de los electrones. De esta forma podemos calcular la densidad de carga o de corriente debido a un potencial total escalar o vector utilizando un sistema de electrones no interactuantes. Según la aproximación RPA la ecuación para la parte irreducible de la polarización de la respuesta lineal \tilde{P} vale:

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{ij}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) &= \sum_{n, n', \vec{k}} \langle n, \vec{k} | \vec{J}_i(\vec{q} + \vec{G}) | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle \cdot \\ &\frac{f_n(\vec{k}) - f_{n'}(\vec{k} + \vec{q})}{E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k} + \vec{q}) - \hbar\omega - i\delta} \langle n', \vec{k} + \vec{q} | \vec{J}_j(\vec{q} + \vec{G}') | n, \vec{k} \rangle \end{aligned} \quad (1.7)$$

donde $\tilde{P}_{ij}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega)$ es la transformada de Fourier de $\tilde{P}_{ij}(\vec{r}, t, \vec{r}', t')$ con respecto a las coordenadas \vec{r} , \vec{r}' y el tiempo $t - t'$. $|n, \vec{k}\rangle$ representa el estado Bloch de partícula independiente de banda n , vector de onda \vec{k} , energía $E_n(\vec{k})$ y función de distribución Fermi-Dirac $f_n(x)$. El operador $\hat{J}_o(\vec{q})$ se define a partir del operador densidad $\rho(\vec{q}) = e^{-i\vec{q}\vec{r}}$ y $\hat{J}_i(\vec{q})$ con $i \in \{x, y, z\}$ por medio del operador corriente:

$$J_i(\vec{q}) = \frac{1}{2m} \left(p_i e^{-i\vec{q}\vec{r}} + e^{-i\vec{q}\vec{r}} p_i \right) \quad (1.8)$$

\vec{p} es el momento del electrón. Teniendo en cuenta la ecuación de continuidad:

$$[\rho(\vec{q}), H] = \vec{q} \cdot \vec{J}(\vec{q}) \quad (1.9)$$

H es el Hamiltoniano de partícula independiente del electrón, y las ecuaciones (1.8) y (1.9) se deduce la siguiente expresión general para la polarizabilidad propia en la aproximación RPA:

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{oo}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) &= \sum_{n, n', \vec{k}} \langle n, \vec{k} | (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{J}(\vec{q} + \vec{G}) | n', \vec{k} + \vec{q} \rangle \cdot \\ &\frac{f_n(\vec{k}) - f_{n'}(\vec{k} + \vec{q})}{\left(E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k} + \vec{q}) - \hbar\omega - i\delta \right) (E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k} + \vec{q}))^2} \cdot \\ &\langle n', \vec{k} + \vec{q} | (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{J}(\vec{q} + \vec{G}') | n, \vec{k} \rangle \end{aligned} \quad (1.10)$$

Esta última ecuación nos permite calcular la polarizabilidad propia y por tanto los campos longitudinales por dos caminos equivalentes. El primero utiliza la densidad de carga y el potencial escalar (formalismo carga-carga, ecuación (1.7) con $\hat{J}_i \rightarrow \hat{J}_o$) y el segundo las corrientes y el potencial vector (formalismos corriente-corriente, ecuación (1.10) con $\hat{J} \rightarrow (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$). Conocida la polarizabilidad propia la función dielectrica y su inversa se calculan con las ecuaciones, ver apéndice L:

$$\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - v(\vec{q} + \vec{G}) \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') \quad (1.11)$$

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v(\vec{q} + \vec{G}) \chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') \quad (1.12)$$

1.2. Teoría del funcional densidad dependiente del tiempo.

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) generaliza el formalismo del funcional de la densidad (DFT) a sistemas sometidos a potenciales dependientes tiempo. Así, si la DFT se basa en la solución de la ecuación de Schrödinger estática, la TDDFT resuelve la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t)$$

La TDDFT se fundamenta en el teorema de Runge Gross[1] que generaliza el teorema de Hohenberg y Kohn[3] al caso dependiente tiempo bajo condiciones suficientemente generales. Este teorema nos dice que para un estado inicial dado, existe una correspondencia biunívoca entre la densidad dependiente del tiempo $n(\vec{r}, t)$ y el potencial externo dependiente del tiempo $v_{ext}(\vec{r}, t)$. El teorema de Runge Gross es fundamental en la TDDFT y juega el mismo papel que el teorema de Hohenberg-Kohn en la DFT. Análogamente al tratamiento estático, la TDDFT introduce ecuaciones de Kohn-Sham dependientes del tiempo, que transforman la interacción de los electrones que se mueven bajo un potencial externo dependiente del tiempo $v_{ext}(t)$ en un sistema de electrones independientes que se mueven bajo un potencial efectivo $v_{eff}(t)$ también dependiente del tiempo.

$$i \frac{\partial \psi_n(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}[n](\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad n(\vec{r}, t) = 2 \sum_{occ} |\psi_n(\vec{r}, t)|^2 \quad (1.13)$$

El potencial efectivo puede descomponerse como el potencial externo, más el potencial Hartree dependiente del tiempo, más el potencial de intercambio y correlación:

$$v_{eff}[n](\vec{r}, t) = v_{ext}(\vec{r}, t) + v_H[n](\vec{r}, t) + v_{xc}[n](\vec{r}, t) \quad (1.14)$$

donde el potencial Hartree dependiente del tiempo se define como:

$$v_H[n](\vec{r}, t) = e \int d^3 \vec{r}' \frac{n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \int d^3 \vec{r}' v_c(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}', t) \quad \text{con} \quad v_c(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

y v_{xc} es el potencial de intercambio correlación que depende de la densidad $n(\vec{r}, t)$ e incluye el resto de las interacciones electrón-electrón.

En general, es difícil calcular el término de intercambio correlación, pero en el caso de perturbaciones externas débiles podemos hacer aproximaciones razonables sobre la variación de este potencial con respecto a la densidad f_{xc} y aplicar la teoría de respuesta lineal para relacionar este potencial con la densidad.

Según la teoría de respuesta lineal, si la perturbación externa es débil en comparación con los campos eléctricos internos generados por los iones entonces la variación de densidad inducida es proporcional a la perturbación aplicada. Si la función respuesta lineal $\chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ nos describe el cambio de la densidad δn en \vec{r} y t debido a un pequeño cambio de potencial

externo δv_{ext} en \vec{r}' y t' podemos poner:

$$\delta n(\vec{r}, t) = \int dt' \int d^3\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \delta v_{ext}(\vec{r}', t') \quad (1.15)$$

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t') = \frac{\delta n(\vec{r}, t)}{\delta v_{ext}(\vec{r}', t')} \quad (1.16)$$

donde el núcleo $\chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$ es la función respuesta lineal y recibe el nombre de polarizabilidad (reducible).

De la misma forma podemos definir la función de respuesta Kohn-Sham $\chi^{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t - t')$, como la función que nos describe la respuesta del sistema Kohn-Sham a un pequeño cambio del potencial efectivo $v_{eff}[n]$:

$$\begin{aligned} \delta n(\vec{r}, t) &= \int dt' \int d^3\vec{r}' \chi^{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \delta v_{eff}(\vec{r}', t') \\ \chi^{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') &= \frac{\delta n(\vec{r}, t)}{\delta v_{eff}(\vec{r}', t')} \end{aligned}$$

En el apéndice D vemos como se puede deducir un expresión para esta polarizabilidad χ^{KS} utilizando las funciones de onda Kohn-Sham y teoría de respuesta lineal.

Si queremos que los resultados obtenidos con las funciones respuesta χ y χ^{KS} sean iguales estas dos funciones deben estar relacionadas. Para obtener esta relación se introduce lo que llamamos el núcleo de intercambio correlación f_{xc} :

$$\begin{aligned} v_{xc}[n_o + \delta n](\vec{r}, t) &= v_{xc}[n_o](\vec{r}) + \int dt' \int d^3\vec{r}' f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \delta n(\vec{r}', t') \\ f_{xc}[n_o](\vec{r}, \vec{r}', t - t') &= \left. \frac{\delta v_{xc}(\vec{r}, t)}{\delta n(\vec{r}', t')} \right|_{n=n_o} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Utilizando las ecuaciones (1.14), (1.15) y (1.17) llegamos a una ecuación que nos relaciona las dos funciones χ y χ^{KS} :

$$\begin{aligned} \int dt' \int d^3\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \delta v_{ext}(\vec{r}', t') &= \\ \int dt' \int d^3\vec{r}' \chi^{KS}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \{ \delta v_{ext}(\vec{r}', t') + \delta v_H(\vec{r}', t') + \delta v_{xc}(\vec{r}', t') \} \end{aligned} \quad (1.18)$$

aplicando la regla de la cadena:

$$\begin{aligned} \delta v_H(\vec{r}', t') &= \int dt_1 dt_2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\delta v_H(\vec{r}', t')}{\delta n(\vec{r}_1, t_1)} \frac{\delta n(\vec{r}_1, t_1)}{\delta v_{ext}(\vec{r}_2, t_2)} \delta v_{ext}(\vec{r}_2, t_2) \\ &= \int dt_1 dt_2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 v_c(\vec{r}', \vec{r}_1) \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1 - t_2) \delta v_{ext}(\vec{r}_2, t_2) \end{aligned} \quad (1.19)$$

$$\begin{aligned}
\delta v_{xc}(\vec{r}', t') &= \int dt_1 dt_2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{\delta v_{xc}(\vec{r}', t')}{\delta n(\vec{r}_1, t_1)} \frac{\delta n(\vec{r}_1, t_1)}{\delta v_{ext}(\vec{r}_2, t_2)} \delta v_{ext}(\vec{r}_2, t_2) \\
&= \int dt_1 dt_2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 f_{xc}(\vec{r}', \vec{r}_1, t' - t_1) \chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1 - t_2) \delta v_{ext}(\vec{r}_2, t_2) \quad (1.20)
\end{aligned}$$

y de las expresiones (1.18), (1.19) y (1.20) se llega a la ecuación Dyson para χ y χ^{KS} en el espacio de frecuencias:

$$\begin{aligned}
\chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \chi^{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \\
&\quad + \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \chi^{KS}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) [v_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + f_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega)] \chi(\vec{r}_2, \vec{r}', \omega) \quad (1.21)
\end{aligned}$$

o de forma reducida:

$$\chi = \chi^{KS} + \chi^{KS} (v_c + f_{xc}) \chi \quad (1.22)$$

La función f_{xc} no tiene una forma analítica definida, por este motivo se recurre a distintas aproximaciones dependientes o independientes de la frecuencia, como por ejemplo, la aproximación de densidad local y adiabática o LDA, $f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = A(\vec{r})\delta(\vec{r} - \vec{r}')$, aproximación estática y de largo alcance, $f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \alpha/|\vec{r} - \vec{r}'| \dots$ ect, pero la aproximación más sencilla consiste en ignorar el efecto del intercambio y correlación $f_{xc} = 0$. Esta última aproximación se denomina aproximación de fase aleatoria, *random phase approximation* (RPA) o aproximación Hartree porque, sólo contribuye el potencial Hartree δv_H en la ecuación (1.14).

Conocida la función f_{xc} podemos calcular χ con la ecuación Dyson (1.22) y con esta función y el potencial externo podemos calcular de forma autoconsistente n y v_{eff} utilizando la ecuación de Schrödinger (1.13).

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad \text{y} \quad n = 2 \sum_{occ} |\psi_i|^2 \quad (1.23)$$

1.3. Teoría de muchos cuerpos.

Aspectos generales de la Teoría de muchos cuerpos.

La teoría de de muchos cuerpos (MBT) es una alternativa muy elegante al tratamiento DFT/TDFT y se basa, fundamentalmente, en el concepto de cuasipartícula y las funciones de Green. La función de Green de una partícula $G(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2)$ se define como:

$$\begin{aligned} G(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) &= -i \langle N, 0 | T \left[\hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \right] | N, 0 \rangle \\ &= -i \langle N, 0 | \hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_2, t_2) | N, 0 \rangle \theta(t_1 - t_2) \\ &\quad + i \langle N, 0 | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1) | N, 0 \rangle \theta(t_2 - t_1) \end{aligned}$$

donde T es el operador de ordenación temporal:

$$T \left[\hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \right] = \begin{cases} \hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_2, t_2) & \text{si } t_1 > t_2 \\ \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1) & \text{si } t_1 < t_2 \end{cases}$$

$\theta(t)$ es la función escalón de Heaviside, $\theta(t) = 1$ para $t > 0$ y 0 para $t < 0$ y $\hat{\psi}$, $\hat{\psi}^\dagger$ son los operadores de campo en la representación de Heisenberg de aniquilación y creación, respectivamente.

Según la teoría de muchos cuerpos la función de Green de una partícula bajo potencial v verifica la ecuación[2]:

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_o(\vec{r}_1) \right] G(1, 2) + i \int d3 v(1^+, 3) G_2(1, 3; 2, 3^+) = \delta(1, 2) \quad (1.24)$$

donde, $\hat{H}_o(\vec{r}_1) = -\nabla^2/2 + V_{ext}$ y $v(1, 2) = 1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \delta(t_1 - t_2)$. Tengamos en cuenta que para simplificar las expresiones hemos adoptado la notación simplificada de Hedin, o sea:

$$1 \equiv (\vec{r}_1, t_1) \quad \text{y} \quad 1^+ \equiv (\vec{r}_1, t_1 + \eta) \quad \text{donde } \eta \text{ es un infinitesimal positivo}$$

La función $G_2(1, 3; 2, 3)$ de la ecuación (1.24) es la función de Green de dos partículas:

$$G_2(1, 3; 2, 3) = (i)^2 \langle N, 0 | T [\hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1) \hat{\psi}(\vec{r}_2, t_2) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_3, t_3) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_4, t_4)] | N, 0 \rangle$$

si nos fijamos en la ecuación (1.24), podemos distinguir dos términos: uno que tiene interacción entre partículas, y otro que no la tiene:

$$\underbrace{\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_o(\vec{r}_1) \right] G(1, 2)}_{\text{término NO interacción}} + \underbrace{i \int d3 v(1^+, 3) G_2(1, 3; 2, 3^+)}_{\text{término interacción}} = \delta(1, 2)$$

Inicialmente podemos resolver, por distintos métodos, la parte de no interacción entre partículas y aproximar:

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_o(\vec{r}_1) \right] G_o(1, 2) = \delta(1, 2)$$

donde G_o es la función de Green de partícula independiente o función de Green libre. Con esta aproximación de orden cero para G podemos introducir, por métodos perturbativos, la parte con interacción entre partículas.

Si $G_2(1, 3; 2, 3)$ la función de Green de dos partículas definida como:

$$G_2(1, 3; 2, 3^+) \delta(t_1^+ - t_3) = i^2 \langle N, 0 | \hat{\psi}(\vec{r}_1, t_1) \hat{\psi}(\vec{r}_3, t_1^+) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_2, t_2) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}_3, t_1^{++}) | N, 0 \rangle$$

en primer orden de aproximación, podemos suponer que cada partícula se propaga de forma independiente de acuerdo a las funciones de Green de una partícula.

$$G_2(1, 3; 2, 3^+) \delta(t_1^+ - t_3) = \left[\underbrace{G_o(1, 2) G_o(3, 3^+)}_{T. \text{ directo}} + \underbrace{G_o(1, 3^+) G_o(3, 2)}_{T. \text{ intercambio}} \right] \delta(t_1^+ - t_3) \quad (1.25)$$

el primer término del paréntesis de la ecuación (1.25) se llama término directo, y el segundo término de intercambio. Consideremos el término directo como una primera aproximación para la función de Green de dos partículas:

$$G_2(1, 3; 2, 3^+) \delta(t_1^+ - t_3) = G_o(1, 2) G_o(3, 3^+) \delta(t_1^+ - t_3)$$

en este caso la ecuación (1.24) se convierte en:

$$\left\{ \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_o(\vec{r}_1) \right] + i \int d3 v(1^+, 3) G_2(3, 3^+) \right\} G(1, 2) = \delta(1, 2) \quad (1.26)$$

la ecuación (1.26) es equivalente al caso de una partícula independiente bajo el potencial $i \int d3 v(1^+, 3) G_2(3, 3^+)$ que recibe el nombre de potencial Hartree:

$$V_H(1) = -i \int d3 v(1^+, 3) G(3, 3^+) = \int \frac{n(\vec{r}_3, t_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} d^3 \vec{r}_3$$

$$\left\{ \left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_o(\vec{r}_1) \right] + V_H(1) \right\} G(1, 2) = \delta(1, 2)$$

En una segunda aproximación consideramos los dos términos como la función de Green dos partículas:

$$G_2(1, 3; 2, 3^+) \delta(t_1^+ - t_3) = [G_o(1, 2) G_o(3, 3^+) + G_o(1, 3^+) G_o(3, 2)] \delta(t_1^+ - t_3)$$

así, el término directo da el potencial Hartree y la ecuación (1.24) se convierte en:

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_o(\vec{r}_1) - V_H(1) \right] G(1, 2) + i \int d3 v(1^+, 3) G_o(1, 3^+) G_o(3, 2) = \delta(1, 2) \quad (1.27)$$

el segundo sumando de la ecuación (1.27) es operador de interacción no local que corresponde al término de intercambio que aparece en la aproximación de Hartree-Fock.

El siguiente nivel de aproximación consiste en incluir la función de Green de tres partículas y repetir el proceso. Si suponemos que resolvemos la serie infinita de ecuaciones para la función de Green llegaríamos a una solución de la forma[2]:

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - \hat{H}_o(\vec{r}_1) - V(1) \right] G(1, 2) + i \int d^3 \Sigma(1, 3) G(3, 2) = \delta(1, 2) \quad (1.28)$$

donde $v(1) = v_{ext}(1) + v_H(1)$ con $v_{ext}(1)$ es cualquier potencial externo que se anula en el infinito y Σ es el operador autoenergía, donde se incluye todos los efectos de interacción entre partículas.

Para entender el significado físico del operador autoenergía, vamos a transformar la ecuación (1.28) al dominio de la frecuencia:

$$\left[\omega - \hat{H}_o(\vec{r}_1) - V(\vec{r}_1, \omega) \right] G(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) - \int d^3 \vec{r}_3 \Sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_3, \omega) G(\vec{r}_3, \vec{r}_2, \omega) = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (1.29)$$

en una notación matricial:

$$[\omega \cdot I - H_o - V] G - \Sigma G = I \quad \Rightarrow \quad G^{-1} = \omega \cdot I - H_o - V - \Sigma \quad (1.30)$$

si comparamos la ecuación (1.30) con el caso de no interacción (es decir, $\Sigma = 0$ y $G = G_o$):

$$G_o^{-1} = \omega \cdot I - H_o - V$$

podemos escribir:

$$G^{-1} = G_o^{-1} - \Sigma \quad (1.31)$$

los polos de la función G se desplazan en energía un cantidad Σ con respecto a los polos de G_o . La ecuación (1.31) también se puede escribir como:

$$G = G_o + G_o \Sigma G$$

que se conoce como la ecuación de Dyson para la autoenergía.

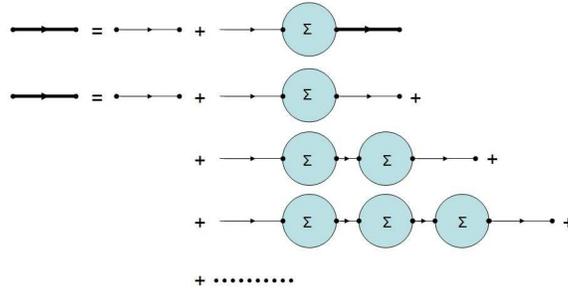


Figura 1.1: Diagramas de Feynman para la ecuación Dyson de la autoenergía.

En el dominio del tiempo la ecuación Dyson para la autoenergía, figura 1.1, se reduce a:

$$G(1, 2) = G_o(1, 2) + \int d^3 d4 G_o(1, 3) \Sigma(3, 4) G(3, 4) \quad (1.32)$$

Definimos ahora la función dieléctrica inversa ϵ^{-1} como el cambio en el potencial V debido a una pequeña variación en el potencial externo $\delta\varphi$:

$$\epsilon^{-1}(1,2) = \frac{\delta V(1)}{\delta\varphi(2)}$$

$$V(1) = \varphi(1) + \int d3 v(1,3)n(3) \Rightarrow \varphi(1) = V(1) - \int d3 v(1,3)n(3)$$

$$\delta V(1) = \delta\varphi(1) + \int d3 v(1,3)\delta n(3) \Rightarrow \delta\varphi(1) = \delta V(1) - \int d3 v(1,3)\delta n(3)$$

$$\epsilon^{-1}(1,2) = \delta(1,2) + \int d3 v(1,3) \underbrace{\frac{\delta n(3)}{\delta\varphi(2)}}_{P(3,2)} \Rightarrow \epsilon(1,2) = \delta(1,2) - \int d3 v(1,3) \underbrace{\frac{\delta n(3)}{\delta V(2)}}_{\tilde{P}(3,2)}$$

$$\epsilon^{-1}(1,2) = \delta(1,2) + \int d3 v(1,3) P(3,2) \quad (1.33)$$

$$\epsilon(1,2) = \delta(1,2) - \int d3 v(1,3) \tilde{P}(3,2) \quad (1.34)$$

donde P y \tilde{P} son la polarizabilidad reducible e irreducible respectivamente.

Definimos ahora el potencial apantallado de Coulomb W :

$$W(1,2) = \int d3 \epsilon^{-1}(1,3)v(3,2)$$

de las ecuaciones (1.33) y (1.34), figura 1.2:

$$\begin{aligned} W(1,2) &= v(1,2) + \int d3 d4 v(1,3)P(3,4)v(4,2) \\ W(1,2) &= v(1,2) + \int d3 d4 v(1,3)\tilde{P}(3,4)W(4,2) \end{aligned} \quad (1.35)$$

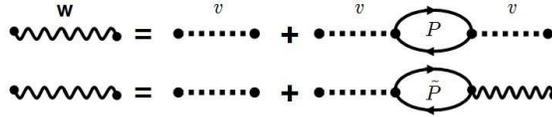


Figura 1.2: Diagramas de Feynman para el potencial apantallado con la polarizabilidad reducible e irreducible.

La expresión de la polarizabilidad irreducible

$$\tilde{P}(1,2) = \frac{\delta n(1)}{\delta V(2)} = -i \frac{\delta G(1,1^+)}{\delta V(2)}$$

$$\tilde{P}(1,2) = i \int d3 d4 G(2,3) \underbrace{\frac{\partial G^{-1}(3,4)}{\partial V(1)}}_{-\Gamma(3,4,1)} G(4,2^+)$$

$$\tilde{P}(1,2) = -i \int d3 d4 G(2,3)\Gamma(3,4,1)G(4,2^+) \quad (1.36)$$

donde Γ es la función vértice.

La función vértice también se puede escribir usando:

$$\Gamma(1,2,3) = -\frac{\partial G^{-1}(1,2)}{\partial V(3)} = -\frac{\partial G_o^{-1}(1,2)}{\partial V(3)} + \frac{\partial \Sigma(1,2)}{\partial V(3)}$$

$$\Gamma(1,2,3) = \delta(1,2)\delta(1,3) + \int \frac{\partial \Sigma(1,2)}{\partial G(4,5)} G(4,6)G(7,5)\Gamma(6,7,3) d4 d5 d6 d7 \quad (1.37)$$

Finalmente, llegamos a una expresión general para la autoenergía:

$$\Sigma(1,2) = i \int G(1,4)W(1^+,3)\Gamma(4,2,3) d3 d4 \quad (1.38)$$

La solución de las cinco ecuaciones que definen G , Γ , \tilde{P} , W y Σ resuelve el problema de muchos cuerpos y reciben el nombre de ecuaciones de Hedin[16]. Las ecuaciones de Hedin se suelen representar con un pentágono orientado en la que los vértices del pentágono simbolizan las magnitudes G , Γ , \tilde{P} , W y Σ y los lados representan las ecuaciones que relacionan dichas magnitudes, figura 1.3.

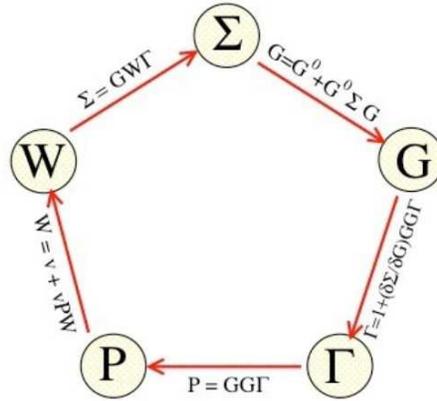


Figura 1.3: Pentágono de Hedin.

Conocido el operador Σ y con la expresión (1.29) obtenemos una ecuación de equivalente a la ecuación de Schrödinger del formalismo TDDFT, ecuación (1.23):

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext} + V_H + \Sigma \right] \psi_n = E_n \psi_n \quad (1.39)$$

donde el operador autoenergía sustituye al término de intercambio y correlación de la formulación TDDFT.

Si en la teoría TDDFT el problema se reducía a calcular la función f_{xc} en la teoría MB se reduce a calcular la autoenergía. Evaluar Σ no es fácil, porque requiere resolver las ecuaciones autoconsistentes de Hedin, por este motivo se recurre a diferentes aproximaciones. La aproximación más habitual es la aproximación GW que resumimos en la siguiente sección.

Aproximación GW.

La aproximación de primer orden que resuelve las ecuaciones de Hedin recibe el nombre de aproximación GW y consiste en resolver estas ecuaciones empezando con $\Sigma = 0$ en la parte superior del pentágono de Hedin, figura 1.3.

Si $\Sigma = 0$ y siguiendo el pentágono de Hedin se deduce que la función de Green de una partícula G se reduce a la función de partícula independiente G_o .

$$G(1, 2) = G_o(1, 2)$$

continuando con el pentágono de Hedin, la función de vértice Γ se convierte en:

$$\Gamma(1, 2, 3) = i\delta(1, 2)\delta(1, 3)$$

y la polarizabilidad irreducible \tilde{P} se transforma en:

$$\tilde{P}(1, 2) = -iG(1, 2)G(2, 1)$$

y finalmente, la autoenergía Σ se escribe:

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)W(1, 2^+)$$

Así, en primera aproximación, la autoenergía se calcula como el producto de G por W de ahí el nombre de aproximación GW. En este punto es importante recordar que ya conocemos otra aproximación para la autoenergía, la aproximación Hartree-Fock que se calculaba con:

$$\Sigma(1, 2) = iG(1, 2)v(1, 2^+)$$

GW frente aproximación Hartree-Fock	
Interacción de Coulomb apantallada	Interacción de Coulomb
$W(1,2) = \int \frac{\epsilon^{-1}(\vec{r}_3, \vec{r}_1, t_2 - t_1)}{ \vec{r}_1 - \vec{r}_3 } d^3 \vec{r}_3$	$v(1,2) = \frac{\delta(t_2 - t_1)}{ \vec{r}_1 - \vec{r}_2 }$
Autoenergía GW	Autoenergía Hartree-Fock
$\Sigma = i G W$ $\Sigma = i G v + i G (W - v)$ $\Sigma = \Sigma_x + \Sigma_c(\omega)$	$\Sigma = i G v$
No local, No Hermítica y Dinámica	No local, Hermítica y Estática

Tabla 1.1: Comparativa entre autoenergías de las aproximaciones GW y Hartree-Fock

la diferencia entre estas dos aproximaciones reside en el potencial de interacción. En la aproximación GW aparece el potencial de Coulomb apantallado, ecuación (1.40a), y en la Hartree-Fock simplemente el potencial de Coulomb, ecuación (1.40b).

$$W(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) = \int \frac{\epsilon^{-1}(\vec{r}_3, \vec{r}_2, \omega)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} d^3 \vec{r}_3 \quad (a) \quad v(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) = \frac{\delta(t_1 - t_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (b) \quad (1.40)$$

La aproximación GW para el potencial apantallado W es no local, no hermítica y dinámica o dependiente del tiempo, mientras que la aproximación Hartree-Fock es no local, hermítica y estática. Esto básicamente quiere decir que en la aproximación Hartree-Fock el sistema responde de forma instantánea al potencial externo, mientras que en la aproximación GW el sistema presenta cierta memoria.

Ecuación de Bethe Salpeter (BSE).

Utilizando las ecuaciones de Hedin o la aproximación GW para la autoenergía podemos calcular las energías de excitaciones 'cargadas', es decir, las energías de sistemas de electrones en los que se añade o quita un electrón, pero, las excitaciones neutras como por ejemplo, espectros ópticos y de pérdida de energía... se describen mejor con la ecuación de Bethe Salpeter[6]. En un experimento de absorción óptica de un semiconductor, un fotón incidente crea un par electrón-hueco(de carga neutra) en el material que a su vez pueden interactuar entre sí para generar un estado ligado que llamamos excitón. La BSE nos permite calcular esta energía de interacción entre estados excitados o la energía del excitón y se representa por medio del operador polarización o el propagador de dos cuerpos con el diagrama de Feynman de la figura 1.4.

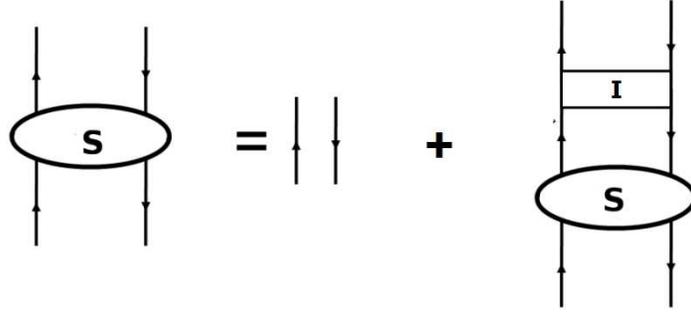


Figura 1.4: Ecuación de Bethe-Salpeter para el propagador de dos cuerpos S .

donde el núcleo de la interacción I o autoenergía incluye todas las interacciones electrón hueco. El diagrama de la figura 1.4 es una ecuación de cuatro puntos que se escribe como:

$$S(1, 2, 3, 4) = S_o(1, 2, 3, 4) + S_o(1, 2, 2', 1') I(1', 2', 3', 4') S_o(4', 3', 3, 4) \quad (1.41)$$

donde $S_o(1, 2, 3, 4) = G(2, 4)G(1, 3)$ con G la función de Green de una partícula y si despreciamos la corrección por el vértice, I se puede aproximar por la energía de atracción electrón-hueco más la de repulsión o intercambio no apantallado electrón-hueco, ver figura 1.5:

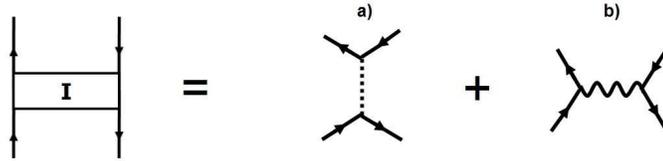


Figura 1.5: Interacción irreducible I del electrón hueco: a) Repulsión o intercambio no apantallado electrón-hueco, b) Atracción electrón-hueco.

donde I vale:

$$I(1, 2, 3, 4) = \delta(1, 2)\delta(3, 4)v(1, 3) - \delta(1, 4)\delta(2, 3)v^s(1, 2) \quad (1.42)$$

Es importante destacar el carácter apantallado de la interacción atracción electrón-hueco[17] en la ecuación (1.42) porque esto significa que es no local y dinámica.

En la teoría MB, la BSE se deduce de las ecuaciones Hedin como aproximación de segundo orden y juega el mismo papel que la ecuación Dyson (1.22) de la teoría TDDFT cambiando S_o , S por χ^{KS} , χ y f_{xc} por v^s . Esta equivalencia permite dar cierto significado a la función núcleo y relacionar dicha función con los diferentes diagramas de Feynman. Por tanto podemos obtener la función núcleo si la despejamos de la ecuación Dyson:

$$f_{xc} = (\chi^{KS})^{-1} - \chi^{-1} - v \quad (1.43)$$

donde χ se obtiene con la la relación $\chi(1, 2) = S(1, 2, 1, 2)$ y resolviendo la BSE.

Si utilizamos una base de ondas planas para calcular f_{xc} por este método nos encontramos con serios problemas de precisión a la hora de seleccionar las ondas planas necesarias para invertir y resolver la ecuación (1.43). Estos problemas se resuelven si tomamos un número muy elevado de ondas planas, pero eso significa aumentar considerablemente el tiempo de cálculo. Para evitar estos problemas de precisión, Hanke & Sham proponen expresar χ , y el resto de los potenciales, en una base de orbitales localizados, y de esta forma resolver la inversión y la ecuación Dyson, utilizando expresiones matriciales sin perder precisión. Este es un punto fundamental del formalismo de Hanke & Sham que exponemos en la siguiente sección.

1.4. Teoría Hanke & Sham sobre la aproximación de campo autoconsistente.

Introducción.

La Teoría Hanke & Sham sobre la aproximación de campo autoconsistente se presenta en el trabajo de Hanke *Dielectric theory of elementary excitations in crystals*[13], pero antes de resumir los aspectos mas básicos de esta formulación, vamos a recordar algunos conceptos de MBT sobre la respuesta dieléctrica relacionados con esta teoría.

La matriz dieléctrica $\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega)$ descrita en términos de la polarizabilidad propia \tilde{P} se define según la ecuación (1.11):

$$\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) \quad (1.44)$$

que de forma simplificada escribiremos como:

$$\epsilon = 1 - v \cdot \tilde{P}$$

donde $v(\vec{q}) = 4\pi e^2 / (\Omega_o q^2)$ representa el potencial de Coulomb y Ω_o el volumen de la celda primitiva. En la ecuación (1.44) la parte de la polarizabilidad propia \tilde{P} se calcula según la ecuación (1.6) como:

$$\tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) = \bar{P}_{oo}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega)$$

y la inversa de la función dieléctrica ϵ^{-1} se define según la ecuación (1.12) como:

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) \\ \epsilon^{-1} &= 1 + v \cdot \chi \end{aligned} \quad (1.45)$$

combinando la ecuaciones (1.44) y (1.45) se obtiene una ecuación integral para la polarizabilidad reducible χ :

$$\begin{aligned} \chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) \\ &+ \sum_{\vec{G}''} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}''; \omega) \cdot v(\vec{q} + \vec{G}'') \cdot \chi(\vec{q} + \vec{G}'', \vec{q} + \vec{G}'; \omega) \\ \chi &= \tilde{P} + \tilde{P} v \chi \end{aligned} \quad (1.46)$$

Figura 1.6: Representación de la ecuación Dyson (1.46) para la de la polarizabilidad reducible χ utilizando diagramas de Feynman.

La ecuación (1.46) se representa con diagramas de Feynman por medio de la ecuación Dyson de la figura 1.6. En este diagrama, el primer término de la polarización propia representa la polarización de pares electrón hueco excitados directamente por el campo externo aplicado y el segundo término contiene la parte de la polarización impropia o reducible debida a los campos inducidos que se originan por la polarización del resto de los pares electrón hueco. Por tanto, la solución autoconsistente al problema de la respuesta dieléctrica pasa por una solución iterativa de la ecuación Dyson o por la suma de toda la series de diagramas de la figura 1.7.



Figura 1.7: Suma de las series de diagramas solución de la ecuación Dyson (1.46) para la polarizabilidad propia \tilde{P} .

En general, y a todos los ordenes de la teoría de perturbaciones de la interacción electrón-electrón, la parte de la polarización propia para sistemas con simetría de traslación y en una base de funciones de onda Bochs se puede poner como:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}', \vec{q} + \vec{G}; \omega) &= \sum_{n_1, \dots, n_4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle \cdot \\ &\pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}; \omega) \cdot \langle n_4, \vec{k}' + \vec{q} | e^{i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}} | n_3, \vec{k}' \rangle \end{aligned} \quad (1.47)$$

en la aproximación Hartree el núcleo π de la ecuación (1.47) es el par electrón-hueco sin interacción o diagrama de la burbuja figura 1.8(a):

$$\pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}; \omega) \cong \delta_{n_1, n_4} \delta_{n_2, n_3} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \cdot \pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) \quad (1.48)$$

$$\pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) = \frac{2}{N} \frac{f(n_1, \vec{k} + \vec{q}) - f(n_2, \vec{k})}{E_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - E_{n_2}(\vec{k})}$$

donde N es el número de celdas primitivas y f la función de ocupación de Fermi-dirac.

Si resolvemos la ecuación Dyson (1.46) para χ , tomando como polarización propia \tilde{P} la polarización Hartree, ecuación (1.48), obtendremos la aproximación RPA o aproximación Hartree dependiente del tiempo para la función dieléctrica.

Debido al principio de exclusión de Pauli, la aproximación RPA es cualitativamente correcta en el caso de sistemas con altas densidades de electrones[18] porque en estos sistemas los efectos de la energía cinética del electrón dominan frente a la interacción de Coulomb, sin embargo, éste no es el caso de las densidades típicas en materiales sólidos, como aislantes o semiconductores en los cuales los efectos de intercambio y correlación son importantes.

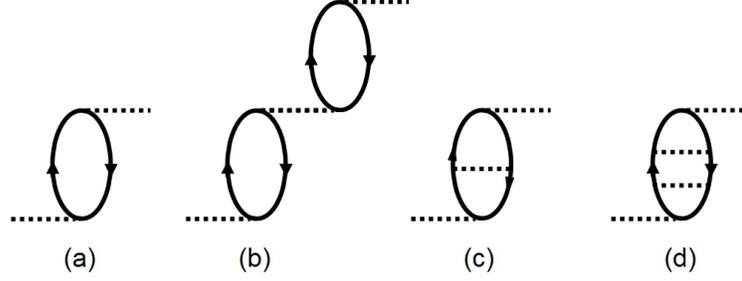


Figura 1.8: Diagramas de polarización

Para incluir los efectos de intercambio en la polarizabilidad utilizamos la aproximación autoconsistente Hartree-Fock(HF). En esta aproximación, la contribución de intercambio es la polarización de un par electrón-hueco, que interacciona repetidas veces con otros pares electrón-hueco vía el potencial de Coulomb. En este caso, la polarización propia \tilde{P} debe incluir además del diagrama de la burbuja, los diagramas escalera generados por las interacciones, como las que se representan en la figura 1.8(c) y (d).

Los procesos de intercambio entre pares electrón-hueco representados en los diagramas figura 1.8(c) y (d) son atracciones efectivas de largo alcance que dan lugar a la formación de un excitón[17].

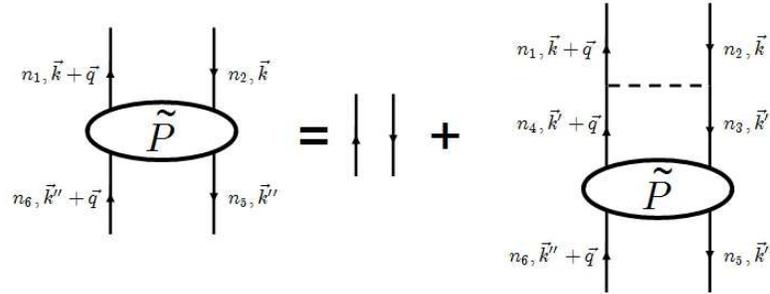


Figura 1.9: Ecuación integral para la suma en escalera de los procesos de intercambio.

La suma de todos los términos escalera generados de esta forma se pueden representar en la ecuación integral de la figura 1.9 que nos da la siguiente ecuación para π :

$$\begin{aligned} \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) &\cong \\ &\delta_{n_1, n_6} \delta_{n_2, n_5} \delta_{\vec{k}, \vec{k}''} \cdot \pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) - \frac{1}{2} \pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) \cdot \\ &\sum_{n_3, n_4, \vec{k}'} v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) \cdot \pi(n_4, \vec{k}' + \vec{q}, n_3, \vec{k}', n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) \end{aligned}$$

donde la integral de intercambio Coulomb o de interacción de Coulomb electrón-hueco vale:

$$v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) = \int d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \cdot \psi_{n_1, \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r}) \cdot \psi_{n_2, \vec{k}}(\vec{r}') \cdot v(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \psi_{n_3, \vec{k}'}^*(\vec{r}') \cdot \psi_{n_4, \vec{k}' + \vec{q}}(\vec{r}) \quad (1.49)$$

Respuesta dieléctrica Hanke & Sham en una representación local.

En esta sección vamos a exponer el método propuesto por Hanke y Sham[4] [5] para resolver las ecuaciones (1.44) y (1.45), incluyendo efectos locales y del excitón expresando la función de onda del electrón como una combinación lineal de orbitales localizados.

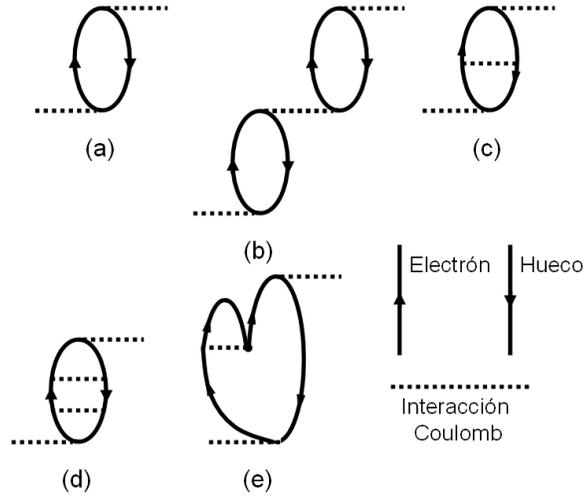


Figura 1.10: Diagramas de polarización

En general, resulta difícil resolver las ecuaciones integrales (1.44) y (1.45) sumando sobre todos los procesos de polarización e incluyendo todos los órdenes de interacción de la figura 1.10. Solamente en el caso de un medio homogéneo o en el límite del electrón libre estas series se convierten en series geométricas que se pueden sumar para dar:

$$\epsilon^{-1} = 1 + v \chi = 1 + v \frac{\tilde{P}}{1 - v \tilde{P}}$$

En este caso, la matriz $\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega)$ es diagonal en \vec{G} y \vec{G}' y por tanto, se puede invertir como si fuera un escalar. Sin embargo, para sistemas cristalinos en donde la periodicidad es importante, la inversión de esta matriz infinita, o equivalentemente la resolución de la ecuación Dyson (1.46) para χ , es complicada. El problema fundamental reside en que en estos sistemas los elementos no diagonales de matriz dieléctrica ϵ son importantes y no se pueden despreciar porque contienen, entre otras, toda la información sobre los efectos locales.

Para resolver este problema Hanke y Sham[4] [5] proponen tomar una base de funciones de onda Bloch $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ que sea combinación lineal de orbitales localizados $\{\phi_\nu(\vec{r} - \vec{R})\}$ y que permita resolver la ecuación Dyson en la base local por inversión directa, evitando de esta forma el problema de la matriz infinita en \vec{G}, \vec{G}'

En aras de una mayor sencillez y claridad, los detalles y el desarrollo de las expresiones que vamos a ver en este capítulo se pueden consultar en los apéndices A y A.1.

Si $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ es la función de onda propia, solución de la ecuación de Schrödinger del Hamiltoniano de un electrón:

$$\begin{aligned} H \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= E_n(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \\ \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu, \vec{R}_l} C_{\nu}^n(\vec{k}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{R}_l} \cdot \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_l) \end{aligned} \quad (1.50)$$

donde N , es el número de celdas primitivas, \vec{R}_l un vector de posición atómica y $C_{\nu}^n(\vec{k})$ son los coeficientes de la funciones propias. En principio, el conjunto de funciones $\{\phi\}$ que hemos seleccionado no tienen por que ser funciones ortogonales, tan solo necesitamos que se cumplan las propiedades de la transformación unitaria de la ecuación (1.50).

Utilizando las ecuaciones (1.50) y (1.47), la polarización se puede escribir en forma matricial como, apéndice A.1:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) &= \sum_{s, s'} A_s(\vec{q} + \vec{G}) \cdot N_{s, s'}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s'}^*(\vec{q} + \vec{G}') \\ &= A \cdot N \cdot A^+ \end{aligned} \quad (1.51)$$

donde el vector A_s y la matriz $N_{s, s'}$ se definen como:

$$A_s(\vec{q} + \vec{G}) = \int d^3\vec{r} \cdot \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \cdot \phi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (1.52)$$

y

$$\begin{aligned} N_{s, s'}(\vec{q}, \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_3, n_4}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \left[C_{\nu}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{\mu}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_l} \cdot e^{-i(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \vec{R}_{l'}} \cdot \\ &\quad \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}; \omega) \cdot \left[C_{\mu'}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{\nu'}^{n_3}(\vec{k}') \end{aligned} \quad (1.53)$$

los índices s y s' representan, simbólicamente, el conjunto de índices $s = \{\nu, \mu, l\}$ y $s' = \{\nu', \mu', l'\}$. El vector A_s puede interpretarse como el factor de forma de una densidad de onda generalizada u onda de densidad de carga y la matriz $N_{s, s'}$ como la probabilidad mecánico cuántica de que una onda de densidad de carga s se acople con otra de densidad s' . En el marco de la teoría de muchos cuerpos $N_{s, s'}$ representa la función de Green de dos cuerpos en base local.

La base local permite obtener una expresión separable para la polarizabilidad propia, ecuación (1.51), y de esta forma el núcleo de la ecuación Dyson (1.46) también es separable, y por tanto, se puede resolver (ecuaciones (A.9,A.10,A.11) del apéndice A.1), dando como resultado:

$$\chi = A S A^+ \quad (1.54)$$

donde la matriz S se define como:

$$S^{-1} = N^{-1} - V \quad (1.55)$$

y donde la matriz electrostática V se define como $V = A^+ v A$ y se calcula como, apéndice A.3:

$$\begin{aligned} V_{s,s'}(\vec{q}) &= \sum_{\vec{G}} A_s^*(\vec{q} + \vec{G}) \cdot v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot A_{s'}(\vec{q} + \vec{G}') \\ &= \sum_{\vec{R}_m} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_m} \int d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \cdot \phi_\mu^*(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{R}_m) \cdot \phi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_o) \cdot \\ &\quad v(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \phi_{\nu'}^*(\vec{r}') \cdot \phi_{\mu'}(\vec{r}' - \vec{R}_{l'}) \end{aligned} \quad (1.56)$$

Con la ecuación Dyson resuelta podemos calcular la inversa de la función dieléctrica con las ecuaciones (1.45) y (1.54):

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v(\vec{q} + \vec{G}) \sum_{s,s'} A_s(\vec{q} + \vec{G}) S_{s,s'}(\vec{q}, \omega) A_{s'}^*(\vec{q} + \vec{G}') \quad (1.57)$$

por tanto, utilizando una representación local de orbitales hemos conseguido convertir el problema de inversión de la una matriz infinita $\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega)$ en la inversión de la matriz S , ecuaciones (1.55) y (1.57), que tiene una dimensión finita relacionada con la dimensión de la base local que se considera.

Si suponemos que nuestro sistema tiene N_a átomos base por celda primitiva, que utilizamos α_i orbitales para representar al electrón en cada átomo base y que ρ_i es el número de átomos que interaccionan a n vecinos, la dimensión de las matrices N , V y S es:

$$s = \sum_{i=1}^{N_a} \alpha_i^2 \cdot \rho_i \quad (1.58)$$

En la aproximación Hartree la respuesta autoconsistente a una perturbación externa se obtiene mediante la interacción de ondas de densidad con un peso determinado por la energía del denominador de $S^{-1} = N^{-1} - V$, así, S^{-1} representa la energía generada por la perturbación externa en el sistema electrónico, N^{-1} es la energía cinética y V la energía de interacción de Coulomb entre ondas de densidad. V se define, según la ecuación (1.56), sumando a todas las celdas \vec{R}_m la interacción de Coulomb entre una densidad carga fija ρ^o en posición $\vec{R} = 0$ con otra ρ^m en posición \vec{R}_m , ver figura (1.11). Si queremos incluir la interacción intercambio y correlación en el esquema de Hanke & Sham basta con añadir a la interacción de Coulomb la interacción de intercambio entre densidades ρ^o y ρ^m reduciendo esta interacción en un factor 1/2 por el principio de exclusión de Pauli. La interacción de Coulomb y la de intercambio entre una densidades de carga surgen de una manera natural cuando hacemos un tratamiento cuántico de muchos cuerpos del formalismo Hanke & Sham[5] ver sección 3.2.

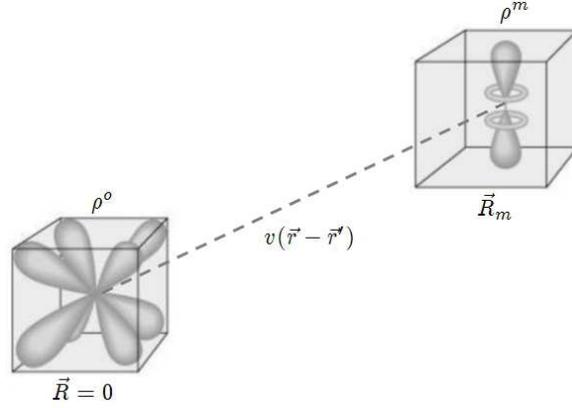


Figura 1.11: Interacción de Coulomb entre densidades, matriz V

El núcleo la polarización propia π en la aproximación RPA es el diagrama de la burbuja, ecuación (1.48). En este caso la matriz N es la polarizabilidad Hartree o RPA en una representación local es N^o que según la ecuación (1.53) vale:

$$N_{s,s'}^o(\vec{q}, \omega) = \sum_{n_1, n_2, \vec{k}} \left[C_{\nu}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{\mu}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_l} \cdot e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{R}_{l'}} \cdot \frac{2}{N} \frac{f_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - f_{n_2}(\vec{k})}{E_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - E_{n_2}(\vec{k}) - \omega - i\eta} \cdot \left[C_{\mu'}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{\nu'}^{n_2}(\vec{k}) \quad (1.59)$$

donde el 2 de la ecuación (1.59) corresponde al spin del electrón. La matriz de apantallamiento local S^{-1} RPA se calcula de la ecuación (1.55):

$$S^{-1} = (N^o)^{-1} - V \quad (1.60)$$

$$S = N^o [I - V N^o]^{-1} \quad (1.61)$$

que contiene solamente las energías cinética N^o y la interacción de Coulomb V . La función dieléctrica macroscópica RPA se calcula por inversión de la matriz S , ecuaciones (M.8) (1.57) y por tanto incluye los efectos locales. A esta aproximación la llamaremos RPA con efectos locales (LE). Si queremos añadir el efecto del excitón, además de considerar el diagrama de la burbuja, debemos añadir a π una serie de diagramas escalera, que incluyen la interacción de intercambio o de interacción electrón-hueco (diagrama c de la figura 1.10), y dan como resultado para N , ver apéndice A.1:

$$N_{s,s'}(\vec{q}, \omega) = N_{s,s'}^o(\vec{q}, \omega) - \frac{1}{2} \sum_{s_1, s_2} N_{s, s_1}^o(\vec{q}, \omega) \cdot V_{s_1, s_2}^x(\vec{q}) \cdot N_{s_2, s'}(\vec{q}, \omega) \quad (1.62)$$

donde N^o es la aproximación RPA para la polarizabilidad y V^x es la matriz de intercambio o

de interacción electrón-hueco, ver apéndice A.4:

$$V_{s,s'}^x(\vec{q}) = \sum_{\vec{R}_o} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_o} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \cdot \phi_{\mu}^*(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{R}_o) \cdot \phi_{\nu}(\vec{r}' - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \phi_{\nu'}^*(\vec{r}') \cdot \phi_{\mu'}(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (1.63)$$

comparando las ecuaciones (1.63) y (1.56) es fácil ver que V^x es el "intercambio" asociado a la interacción V . De la ecuación (1.62) se obtiene una expresión matricial para N :

$$N = N^o [1 + \frac{1}{2}V^x N^o] \quad (1.64)$$

y de la ecuación (1.55):

$$S = N^o [1 - (V - \frac{1}{2}V^x) N^o]^{-1} \quad (1.65)$$

por tanto, incluir el efecto del excitón en la respuesta dieléctrica Hanke & Sham es tan sencillo como cambiar la matriz de interacción Coulomb entre ondas densidades de carga de V en la ecuación (1.61) por $V - \frac{1}{2}V^x$, ecuación (1.65).

El formalismo Hanke & Sham se puede generalizar incluyendo más diagramas en la polarizabilidad propia, figura 1.10. El resultado final de esta generalización se aproxima a un potencial de intercambio correlación apantallado que llamaremos $V_{s,s'}^{sx}$ que comparado con la ecuación (1.63) se podría definir como:

$$V_{s,s'}^{sx}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\Omega_o} \sum_{\vec{R}_o} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_o} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \cdot \phi_{\mu}^*(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{R}_o) \cdot \phi_{\nu}(\vec{r}' - \vec{R}_o) \cdot v^s(\vec{r} - \vec{r}', \omega) \cdot \phi_{\nu'}^*(\vec{r}') \cdot \phi_{\mu'}(\vec{r} - \vec{R}_l) \quad (1.66)$$

donde:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int \frac{d^3\vec{r}''}{\epsilon(\vec{r}, \vec{r}'', \omega)} \frac{4\pi e^2}{|\vec{r}'' - \vec{r}'|} \quad (1.67)$$

así, incluyendo este potencial apantallado y dinámico v^s en la definición del potencial de intercambio $V_{s,s'}^x$ podemos generalizar el formalismo Hanke & Sham para incluir todos los efectos de intercambio y correlación conservando todas nuestras expresiones, pero con el cambio:

$$V_{s,s'}(\vec{q}) \rightarrow V_{s,s'}(\vec{q}) - \frac{1}{2}V_{s,s'}^{sx}(\vec{q}, \omega)$$

Calcular $V_{s,s'}^{sx}(\vec{q}, \omega)$ en la ecuación (1.66), no es una tarea fácil pues se necesita conocer la función dieléctrica ϵ , que es desconocida. La solución a este problema pasa por utilizar métodos recursivos o bien utilizar aproximaciones para función dieléctrica de la ecuación (1.67). Nosotros hemos optado por este segundo caso, pues es más fácil de implementar y requiere menos tiempo de cálculo, ver apéndice B.

Capítulo 2

Método Fireball. Pseudoorbitales y estructura de Bandas del Silicio.

2.1. Aspectos generales del método Fireball

El método Fireball[7, 8] es un programa de dinámica molecular basado en la teoría del funcional densidad (DFT) con pseudoorbitales atómicas localizados y el método tight-binding. Este método es un avance con respecto a otros por su eficiencia computacional y su precisión. Los principales aspectos teóricos de Fireball son: la sustitución del funcional de la densidad autoconsistente Kohn-Sham por un funcional autoconsistente aproximado basado en las ocupaciones atómicas[19, 20] y el uso de la teoría de los pseudopotenciales [21, 22, 23, 24] aplicada a un conjunto de orbitales atómicos para resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón.

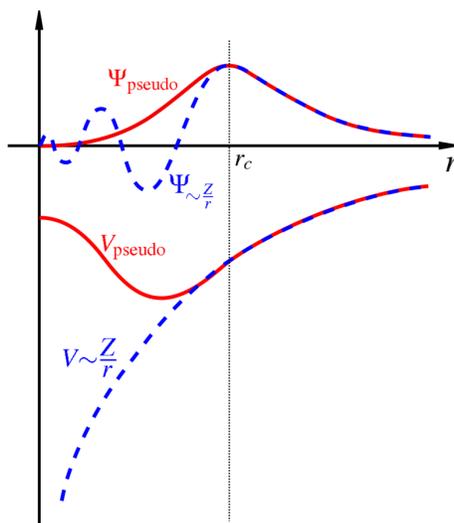


Figura 2.1: Potenciales reales y pseudopotenciales con sus correspondientes funciones de onda.

El formalismo pseudopotencial sustituye el potencial real que actúa sobre los electrones de valencia por un potencial medio efectivo que incluye la interacción con los núcleos atómicos y los electrones de core. Esta aproximación es razonable si tenemos en cuenta que los electrones de core, desde el punto de vista químico, son inertes y apenas intervienen en las principales propiedades del material, como por ejemplo el enlace entre átomos. Los pseudopotenciales tienen la ventaja de que son potenciales más suaves que los potenciales reales y por tanto, el número de ondas planas o de orbitales localizados necesarios para describir las funciones de onda de los electrones de valencia, es mucho menor, figura 2.1.

El ajuste de estos pseudopotenciales se suele realizar a partir de parámetros que permitan reproducir datos experimentales, o bien, por métodos ab initio. Fireball pertenece a este segundo caso y utiliza pseudopotenciales construidos por métodos ab initio con el programa fhi98PP[21]. Fireball define con estos pseudopotenciales una base de orbitales de tipo atómico mediante un cálculo atómico y la condición de contorno de que dichos orbitales se hagan cero a partir de un determinado radio corte r_c , figura 2.2. Los orbitales, así formados, se llaman orbitales Fireball y se pueden definir en la zona del espacio no nulo como:

$$\phi_{Fireball}^{atomic}(\vec{r}) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

donde $R_{n,l}(r)$ es un componente radial e $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ es la componente angular del orbital Fireball.

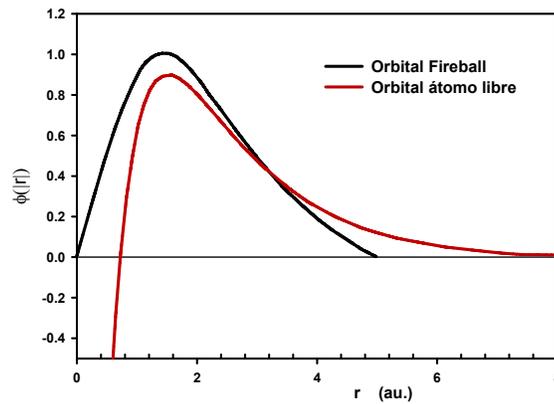


Figura 2.2: Comparación del orbital 3p del átomo libre y del orbital Fireball del Silicio.

La elección de los radios de corte es un punto fundamental en el método Fireball[25], y básicamente debe hacerse de tal forma que los orbitales Fireball reproduzcan las principales propiedades químicas de los átomos y ciertas magnitudes del cristal que vamos a estudiar como por ejemplo, el parámetro de red, el módulo de compresibilidad...etc.

Por último, diremos que la base de orbitales Fireball supone una ventaja con respecto a otras bases, porque esta base, junto con la autoconsistencia en las ocupaciones de los orbitales, permite formular un método eficiente computacionalmente (por ejemplo, para realizar simulaciones de dinámica molecular de materiales relativamente complejos) basado en que las

interacciones necesarias para construir el Hamiltoniano y el solape son de corto alcance, y por tanto, se pueden tabular para después usarlas directamente con un método de tabulación-interpolación durante toda la simulación. Por este motivo hemos elegido los orbitales Fireball para el estudio de la función dieléctrica.

2.2. Fireball aplicado al Silicio: Base de orbitales y estructura de bandas.

En esta sección calculamos la estructura de bandas del Silicio utilizando el método Fireball para tres bases de orbitales Fireball sp^3 , sp^3d^5 y $sp^3s^*p^{*3}$ con los siguientes radios de corte:

1. La base optimizada de orbitales atómicos sp^3 con los siguientes radios de corte para los orbitales s y p, $r_{cs} = r_{cp} = 5.5 \text{ a.u.}$. [26, 25].
2. La base sp^3d^5 con radios de corte $r_{cs} = 4.8 \text{ a.u.}$, $r_{cp} = 5.2 \text{ a.u.}$ y $r_{cd} = 5.4 \text{ a.u.}$.
3. La base doble de orbitales s y p $sp^3s^*p^{*3}$ con radios de corte $r_{cs} = r_{cp} = r_{cs^*} = r_{cp^*} = 5.5 \text{ a.u.}$

En los tres casos hemos utilizado pseudopotenciales norm-conserving[21] para los electrones del core y una aproximación de densidad local (LDA) para el potencial de intercambio correlación[27]

La figura 2.3 representa la parte radial $R_{n,l}(r)$ de los orbitales Fireball del Silicio para las tres bases consideradas y la figura 2.4 muestra la estructura de bandas del Silicio calculada con Fireball para las tres bases.

Las bases sp^3 y $sp^3s^*p^{*3}$ dan un valor de 2.5 y 2.1 eV. para el gap del Silicio. Un resultado demasiado grande si lo comparamos con cálculos de ondas planas LDA (0.7 eV.)[28] y experimentales 1.1 eV[29]. En general, la base doble $sp^3s^*p^{*3}$ no mejora significativamente los resultados de la base sp^3 . Aproximadamente el gap de la base $sp^3s^*p^{*3}$ disminuye en relación a sp^3 en apenas medio eV, pero sigue siendo muy grande con respecto al experimental, casi el doble. Además, y como veremos en el capítulo de las reglas de la suma, la base $sp^3s^*p^{*3}$ sobrestima el número de electrones por celda primitiva en aproximadamente 1.5 electrones mientras que la base sp^3 lo subestima en 1 electrón. Esta diferencia en el número de electrones por celda primitiva es un fallo importante porque como veremos en el capítulo 5 la precisión en este punto es fundamental para tener buenos resultados en el cálculo de la potencia de pérdidas el Silicio. Por el contrario, la estructura de bandas calculada con la base sp^3d^5 es significativamente mejor que la sp^3 y $sp^3s^*p^{*3}$:

- La base sp^3d^5 proporciona unas bandas de valencia muy precisas, y bandas de conducción con resultados de 0.25-0.30 eV. por encima de los resultados de ondas planas LDA.

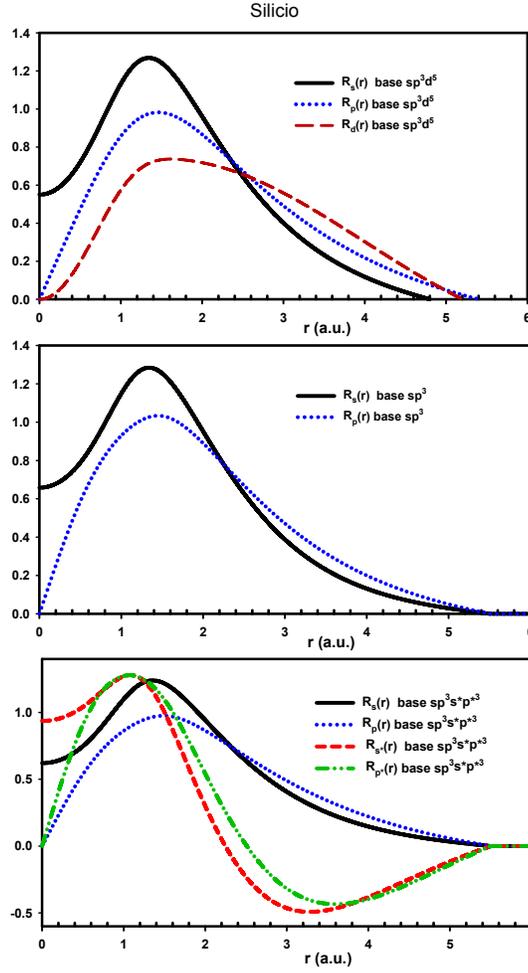


Figura 2.3: Parte radial $R(r)$ de los orbitales Fireball del Silicio en las bases sp^3 , sp^3d^5 y $sp^3s^*p^3$

- El gap de energía es de 1.0 eV, próximo al 0.7 eV. de los cálculos de ondas planas y muy cercano al resultado experimental de 1.1 eV.
- En el punto X el gap de energía es de 3.81 eV. que es bastante aproximado al calculado con ondas planas 3.57 eV.

En el cálculo de la respuesta dieléctrica y en las reglas de la suma para el límite de onda larga aparecen elementos de matriz del tipo $\langle i|z|j \rangle$, donde los estados i y j son los estados s/s^* , p/p^* y d . Nos ha parecido interesante analizar cual de las tres bases es más completa utilizando la siguiente regla de clausura:

$$\langle i|z^2|i \rangle = \langle i|z \cdot z|i \rangle = \sum_j \langle i|z|j \rangle \langle j|z|i \rangle \quad (2.1)$$

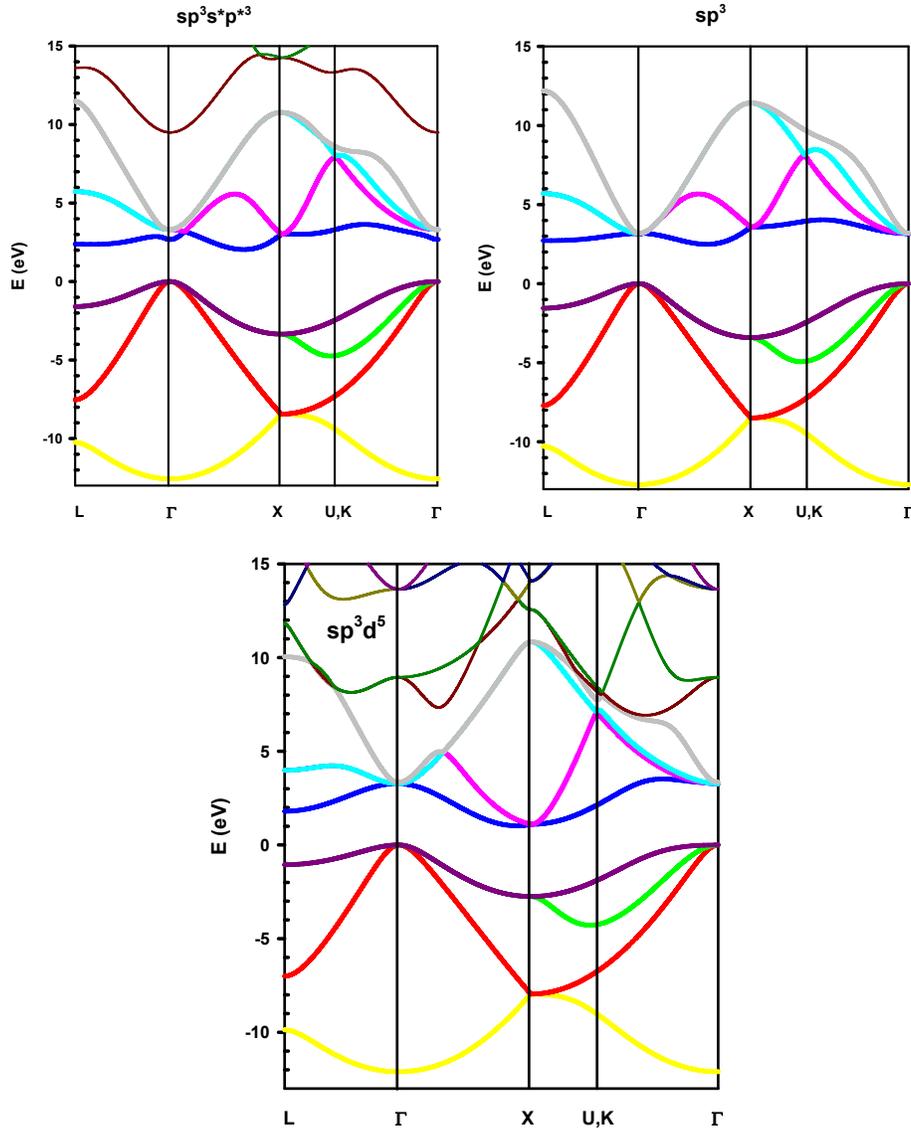


Figura 2.4: Estructura de bandas del Silicio con las bases $sp^3s^*p^{*3}$, sp^3 y sp^3d^5

La precisión en esta regla se puede utilizar como un indicador de la exactitud que podemos tener cuando calculemos la función dieléctrica o las reglas de la suma.

En la tabla 2.1 mostramos los resultados de la ecuación (2.1) para las tres bases. Salvo para el caso $\langle p_z | z^2 | p_z \rangle$ los resultados para los orbitales son similares y confirman que la base $sp^3s^*p^{*3}$ no añade mucha más precisión que la base sp^3 y que la base sp^3d^5 es una representación bastante mejor que los otros dos. Como podemos observar esta conclusión va en la misma línea que los resultados de la estructura de bandas, figura 2.4 y las reglas de la suma del capítulo 2.4. Por este motivo, y teniendo en cuenta que la base doble implica

duplicar la dimensión de la base sp^3 sin un aumento significativo de precisión, descartaremos la base doble y nos centraremos en analizar y comparar los resultados con las bases sp^3 y sp^3d^5 .

$\langle i z i \rangle$ Å^2	$\sum_j \langle i z j \rangle \langle j z i \rangle$		
	sp^3d^5	sp^3	$sp^3s^*p^*3$
$\langle s z^2 s \rangle = 1.61$	1.58	1.58	1.65
$\langle p_x z^2 p_x \rangle = 1.36$	1.34	0.00	0.00
$\langle p_z z^2 p_z \rangle = 4.07$	3.36	1.58	2.08

Tabla 2.1: Aplicación de la ecuación $\langle i|z^2|i \rangle = \sum_j \langle i|z|j \rangle \langle j|z|i \rangle$ a las bases sp^3 , sp^3d^5 y $sp^3s^*p^*3$. Resultados en Å^2

La estructura de bandas y los orbitales Fireball son nuestro punto de partida en el formalismo Hanke & Sham de la respuesta dieléctrica, capítulo 1.4. Para obtener dicha respuesta necesitamos calcular las integrales de interacción de Coulomb que definen las matrices V , V^x y la integral de solape. Estas integrales, ecuaciones (1.56) y (1.63) son integrales de dos, tres y cuatro centros que se pueden resolver por el método recursivo de Obara y Saika, basado en Orbitales Tipos Gaussianos (GTO), ver apéndice G.

$$\varphi^{GTO}(r, \theta, \varsigma) = N \cdot r^l \cdot e^{-\alpha \cdot r^2} \cdot Y_{l,m}(\theta, \varsigma)$$

Tabla 2.2: Coeficientes y exponentes del ajuste CGTO de la parte radial de los orbitales Fireball sp^3 del Silicio

Orbital s		Orbital p	
c_i	$\alpha_i (au^{-2})$	c_i	$\alpha_i (au^{-2})$
0.16255	0.16665	0.11623	0.15817
0.19579	0.36982	0.09012	0.37237
-0.28881	0.65290		

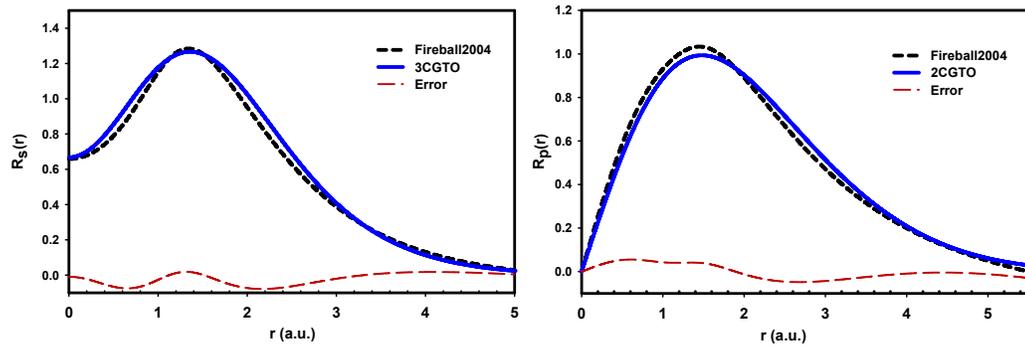


Figura 2.5: Silicio: Ajuste de la parte radial de los orbitales Fireball s y p a gaussianas cartesianas para la base sp^3

Las funciones GTO tienen una convergencia más lenta que las funciones Slater, sin embargo, tienen una propiedad que hace que su uso sea más simple y ventajoso a la hora de calcular las integrales multicéntricas, el Teorema del producto de gaussianas: El producto de dos gaussianas centradas en dos puntos del espacio A y B, se puede reducir a otra gaussianas centrada en el segmento que une A y B.

$$e^{-\alpha (\vec{r}-\vec{A})^2} \cdot e^{-\beta (\vec{r}-\vec{B})^2} = K \cdot e^{-(\alpha+\beta) (\vec{r}-\vec{R}_{AB})^2}$$

donde:

$$K = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta} |\vec{A}-\vec{B}|^2} \quad \text{y} \quad \vec{R}_{AB} = \frac{\alpha\vec{A} + \beta\vec{B}}{\alpha + \beta}$$

Este teorema permite reducir las integrales electrónicas a integrales de dos centros, y las integrales de solape, a integrales de un solo centro. Las funciones GTO suelen expresarse coordenadas cartesianas:

$$\varphi_{nlm}^{GTO}(x, y, z) = N x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z} \cdot e^{-\eta r^2}$$

Así, por ejemplo, para los orbitales atómicos s , p y d tenemos:

- Orbitales cartesianos tipos gaussianas s/s^* ($l = 0$):

$$\varphi_s(x, y, z) = N_s \cdot e^{-\alpha_s \cdot r^2}$$

- Orbitales cartesianos tipo gaussianas p/p^* ($l = 1$):

$$\begin{aligned} \varphi_{p_y}(x, y, z) &= N_y \cdot y \cdot e^{-\alpha_{p_y} \cdot r^2} \\ \varphi_{p_z}(x, y, z) &= N_z \cdot z \cdot e^{-\alpha_{p_z} \cdot r^2} \\ \varphi_{p_x}(x, y, z) &= N_x \cdot x \cdot e^{-\alpha_{p_x} \cdot r^2} \end{aligned}$$

- Orbitales cartesianos tipo gaussianas d ($l = 2$):

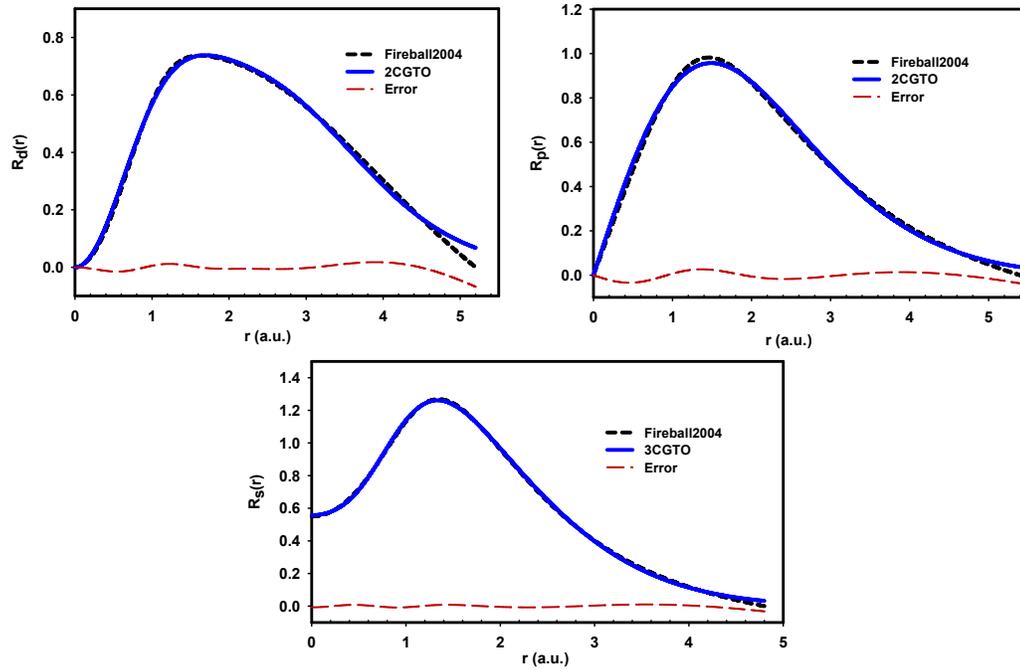
$$\begin{aligned} \varphi_{d_{xy}}(x, y, z) &= N_{xy} \cdot x \cdot y \cdot e^{-\alpha_{xy} \cdot r^2} \\ \varphi_{d_{xz}}(x, y, z) &= N_{xz} \cdot x \cdot z \cdot e^{-\alpha_{xz} \cdot r^2} \\ \varphi_{d_{yz}}(x, y, z) &= N_{yz} \cdot y \cdot z \cdot e^{-\alpha_{yz} \cdot r^2} \\ \varphi_{d_{x^2-y^2}}(x, y, z) &= N_{x^2-y^2} \cdot (x^2 - y^2) \cdot e^{-\alpha_{x^2-y^2} \cdot r^2} \\ \varphi_{d_{3z^2-r^2}}(x, y, z) &= N_{3z^2-r^2} \cdot (2z^2 - x^2 - y^2) \cdot e^{-\alpha_{3z^2-r^2} \cdot r^2} \end{aligned}$$

Por tanto para realizar las integrales multicéntricas aproximaremos los orbitales Fireball a una combinación lineal de GTO llamadas contracciones CGTO:

$$\varphi_{nlm}^{CGTO}(x, y, z) = N x^{n_x} \cdot y^{n_y} \cdot z^{n_z} \cdot \left(c_1 \cdot e^{-\eta_1 r^2} + c_2 \cdot e^{-\eta_2 r^2} + \dots + c_N \cdot e^{-\eta_N r^2} \right)$$

Tabla 2.3: Coeficientes y exponentes del ajuste CGTO de la parte radial de los orbitales Fireball sp^3d^5 del Silicio

Orbital s		Orbital p		Orbital d	
c_i	$\alpha_i (au^{-2})$	c_i	$\alpha_i (au^{-2})$	c_i	$\alpha_i (au^{-2})$
-3.96304	1.566903	0.52494	0.14898	0.30472	0.17741
1.98895	0.178723	0.55498	0.33241	0.67984	0.77212
2.53153	2.121040				

**Figura 2.6:** Silicio: Ajuste de la parte radial de los orbitales Fireball s, p y d a gaussianas cartesianas para la base sp^3d^5

El ajuste de los orbitales Fireball tipo s se hizo con una contracción de tres gaussianas cartesianas mientras que para los p y los d se realizó con dos. En las gráficas 2.5, 2.6 y las tablas 2.2, 2.3 mostramos los resultados de este ajuste para las bases sp^3d^5 y sp^3 respectivamente.

Como se puede observar en estas gráficas, el ajuste con dos gaussianas es lo suficientemente preciso para los orbitales p y d pero para el orbital s se necesitaron hasta tres gaussianas, porque su dependencia con r presenta un valor no nulo en $r = 0$.

Como es lógico, las zonas próximas al radio de corte son las que peor se aproximan por las CGTO, sobre todo para el orbital d. En cualquier caso, hemos comprobado que con este número de gaussianas, el grado de aproximación de las integrales de interacción y de solape es, en el peor de los casos, menor que 6 %. Incluir más gaussianas en el ajuste del orbital mejoraría la precisión de las integrales, pero incrementaría notablemente el tiempo de cálculo.

2.3. Base de estados Bloch para el Silicio.

En esta sección vamos a especificar la base de estados Bloch que hemos utilizado para el cálculo de la función dieléctrica y su inversa, incluyendo los efectos locales y del excitón.

Representaremos con $\{|i, \alpha, \vec{k}\rangle\}$ a la base Bloch de orbitales atómicos localizados, que se define como:

$$|i, \alpha, \vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{\tau}_i + \vec{R})} |i, \alpha, \vec{R}\rangle \quad \text{con} \quad \langle \vec{r} | i, \alpha, \vec{R}\rangle = \phi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{\tau}_i - \vec{R}) \quad (2.2)$$

donde N es el número de celdas primitivas, $\vec{\tau}_i$ con $i \in \{1, 2, \dots\}$ son las posiciones de los distintos átomos base en celda primitiva, \vec{R} es un vector de red directa y $\alpha \in \{s, p, d, f, \dots\}$ es el índice del orbital atómico. Por ejemplo, en el caso del Silicio nuestra base de orbitales estaría formada con los orbitales atómicos 3s, 3p de la capa de valencia $n = 3$ para cada uno de los dos átomos base $\vec{\tau}_1 = (0, 0, 0)a$, $\vec{\tau}_2 = (1/4, 1/4, 1/4)a$. En total tenemos 4 orbitales (uno tipo s y los tres tipo p) por cada el átomo base. La base Bloch sp^3 por tanto, estaría formada por 8 elementos:

$$\{|1, s, \vec{k}\rangle, |1, p_x, \vec{k}\rangle, |1, p_y, \vec{k}\rangle, |1, p_z, \vec{k}\rangle, |2, s, \vec{k}\rangle, |2, p_x, \vec{k}\rangle, |2, p_y, \vec{k}\rangle, |2, p_z, \vec{k}\rangle\}$$

donde, por ejemplo $|2, p_y, \vec{k}\rangle$ se calcularía como:

$$\langle \vec{r} | 2, p_y, \vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{\tau}_2 + \vec{R})} \cdot \phi_{p_y}^{S_i}(\vec{r} - \vec{\tau}_2 - \vec{R})$$

Es importante destacar que la base Bloch (2.2) no es unitaria ni ortogonal, porque los orbitales atómicos se solapan sobre todo en las celdas vecinas más próximas.

En principio, los orbitales $\{\phi_{\alpha}\}$ que aparecen en la ecuación (2.2) son los orbitales Fireball, y por tanto la estructura de bandas y las funciones de onda propias obtenidas en la base Bloch $\{|i, \alpha, \vec{k}\rangle\}$ son las mismas que se han calculado con Fireball y que ya hemos analizado en la sección 2.2. Los orbitales Fireball se anulan a partir de un determinado radio de corte, sin embargo, para resolver el problema de las integrales de interacción Coulombiana tenemos que aproximar estos orbitales una contracción de Gaussianas que no se anulan fuera de r_c , ver figuras 2.5 y 2.6.

Si queremos que los cálculos de las matrices V y V^x sean coherentes con la estructura de bandas Fireball tenemos que relacionar la base Bloch Fireball con la base Bloch calculada a partir de la aproximación CGTO de los orbitales Fireball, en otras palabras, tenemos que hacer un cambio de base. En el apéndice K analizamos con más detalle como hacemos este cambio de base.

Conocidas las energías $E_n(\vec{k})$ y los coeficientes $C_{i\alpha}^n(\vec{k})$ de las funciones propias en la nueva base Bloch, el siguiente paso en la aplicación del formalismo Hanke & Sham de la respuesta dieléctrica es el cálculo del vector $A_s(\vec{q} + \vec{G})$ y las matrices $N_{s,s'}^o(\vec{q})$, $V_{s,s'}(\vec{q})$, $V_{s,s'}^x(\vec{q})$, ecuaciones

(1.59, 1.56, 1.63) y (1.52) respectivamente. La dimensión de este vector y de estas matrices se determina de acuerdo con la ecuación (1.58):

$$s = \sum_{i=1}^{N_{at}} \alpha_i^2 \cdot \rho_i \quad (2.3)$$

donde s representa la dimensión de las matrices N , V , V^x y el vector A , la suma se realiza sobre todos los átomos en celda primitiva N_{at} , α_i es el número de orbitales atómicos por cada átomo base y ρ_i es el número de vecinos que interaccionan por átomo base. Por ejemplo, la dimensión de estas matrices, en el caso del Silicio con una base de orbitales atómicos sp^3d^5 y con interacción hasta terceros vecinos es:

$$s = 9^2 \times 29 + 9^2 \times 29 = 2 \times 9^2 \times 29 = 2 \times 81 \times 29 = 4698$$

La tabla 2.4 detalla las posiciones atómicas, las coordenadas, el tipo de átomo, la distancia, número de vecinos y la dimensión s de las matrices en un material con simetría Diamante o Zinc-Blende. En esta tabla, a representa la constante de red, el átomo tipo 1 corresponde a al átomo base de coordenadas $a(0, 0, 0)$ y tipo 2 al de coordenadas $a(1/4, 1/4, 1/4)$.

Vecino N°	Distancia	Distancia aprox. $\times a$	Coordenadas $\times a$	Tipo de átomo	Número de átomos	Dimensión s	
						sp^3	sp^3d^5
0	0	0.00	(0,0,0)	1	1	32	162
1	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	0.43	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	2	4	160	810
2	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	0.71	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	1	12	544	2754
3	$\frac{\sqrt{11}}{4}a$	0.83	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$	2	12	928	4698
4	a	1.00	(1, 0, 0)	1	6	1120	5670
5	$\frac{\sqrt{19}}{4}a$	1.09	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$	2	12	1504	7614
6	$\frac{\sqrt{6}}{2}a$	1.22	$(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	1	24	2272	11502
7	$\frac{\sqrt{27}}{4}a$	1.30	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{5}{4})(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$	2	12+4=16	2784	14094
8	$\sqrt{2}a$	1.41	(0, 1, 1)	1	12	3168	16038
9	$\frac{\sqrt{35}}{4}a$	1.48	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4})$	2	24	3936	19926
10	$\frac{\sqrt{10}}{2}a$	1.58	$(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$	1	24	4704	23814

Tabla 2.4: Propiedades geométricas de un material con simetría Diamante o Zinc-Blenda: Posiciones atómicas, las coordenadas, el tipo de átomo, la distancia y número de vecinos y la dimensión s . a representa la constante de red, 1 el átomo base de coordenadas $a(0, 0, 0)$ y tipo 2 al de coordenadas $a(1/4, 1/4, 1/4)$.

Como podemos ver en la tabla 2.4 la dimensión típica de N^o , V y V^x es del orden de 10^3 a 10^4 . Si bien es cierto que se pueden aplicar técnicas de paralelización y argumentos de simetría (ver apéndice J) para acelerar el cálculo de estas matrices, la verdad es que esta dimensión tan grande puede suponer un "cuello de botella" en los programas y un inconveniente del formalismo Hanke & Sham si lo comparamos con la eficacia y rapidez del programa Fireball. En cualquier caso, este método para calcular los efectos locales y excitónicos es mucho más rápido que un formalismo basado en ondas planas, donde las matrices son del orden de 10^6 .

Es posible reducir significativamente la dimensión s sin perder mucha exactitud si buscamos una situación de compromiso entre el número de orbitales atómicos y el número de vecinos, ecuación (2.3). Podemos utilizar distintos criterios para encontrar dicha situación de compromiso pero, nosotros hemos optado por el siguiente:

- Número de orbitales: tomar el suficiente número de orbitales como para tener una buena estructura de bandas (gap y transiciones más bajas principalmente) y además, que se cumplan en toda la primera zona de Brillouin las reglas de la suma en la aproximación RPA, ecuación (2.7). Los orbitales Fireball nos permiten tener una buena estructura de bandas, con el mínimo de orbitales. Este es el principal motivo por el que hemos elegido orbitales Fireball en nuestro estudio.
- Número de vecinos: tomar, al menos, el número mínimo de interacciones que permita calcular la inversión de la matriz de solape verificando las reglas de la suma. Esta condición es equivalente a considerar todas las interacciones entre átomos que sean menores o del orden de $2 r_c$, donde r_c es el radio de corte medio de los orbitales Fireball.

2.4. Reglas de la suma en Silicio

Las reglas de la suma[30, 18] o "f-sum rule" es un conjunto de ecuaciones muy utilizado en el estudio de las propiedades ópticas de los materiales. Estas ecuaciones son el resultado directo de la aplicación de las relaciones de Kramers-Kronig a una función que describe los procesos disipativos en el material a todas las frecuencias[31]. Dependiendo de la función elegida podemos encontrarnos distintas expresiones equivalentes para la regla de la suma[32]. La primera de estas reglas utiliza la parte imaginaria de la función dieléctrica ϵ :

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im} [\epsilon(\omega)] d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (2.4)$$

la segunda utiliza la parte imaginaria del índice de refracción κ :

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im} [\kappa(\omega)] d\omega = \frac{\pi}{4} \omega_p^2 \quad (2.5)$$

y la tercera utiliza la parte imaginaria de la función ϵ^{-1} o función de pérdidas:

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im} [\epsilon^{-1}(\omega)] d\omega = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (2.6)$$

Aquí ω_p es la frecuencia de plasma $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 / m$ y n es la densidad de electrones. Cada una de estas reglas se utiliza para el estudio de una determinada propiedad de la materia, por ejemplo: $\operatorname{Im} [\epsilon(\omega)]$ es una medida de la disipación de energía de una onda electromagnética, $\operatorname{Im} [\kappa(\omega)]$ mide la disminución de amplitud de la onda electromagnética y $\operatorname{Im} [\epsilon^{-1}(\omega)]$ esta relacionada con la pérdida de energía de una partícula cargada. Despejando n de la ecuación (2.4):

$$n = \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im} [\epsilon(\omega)] d\omega \quad (2.7)$$

deducimos que la densidad de electrones del sistema es una suma continua a todas las energías. Usando esta interpretación de la ecuación (2.7) podemos definir la densidad efectiva de electrones n_{eff} que contribuyen a las propiedades ópticas, hasta una determinada energía ω por las "f-sumas parciales"[33]:

$$n_{eff}^{\epsilon}(\omega) = \frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^{\omega} \omega' \operatorname{Im} [\epsilon(\omega')] d\omega' \quad (2.8)$$

$$n_{eff}^{\kappa}(\omega) = \frac{m}{\pi^2 e^2} \int_0^{\omega} \omega' \operatorname{Im} [\kappa(\omega')] d\omega' \quad (2.9)$$

$$n_{eff}^{\epsilon^{-1}}(\omega) = -\frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^{\omega} \omega' \operatorname{Im} [\epsilon^{-1}(\omega')] d\omega' \quad (2.10)$$

así, n_{eff} nos informa de cuántos y que tipo electrones (ligados, libres, del core, de valencia ...) están involucrados hasta la energía ω en las distintas propiedades ópticas del material.

Existe otra regla de la suma equivalente a las anteriores, que nosotros llamaremos "regla de la suma calculada por polos y residuos", que se puede demostrar aplicando la teoría de variable

compleja a las integrales (2.4,2.6) y la definición de ϵ , ϵ^{-1} en términos de la polarizabilidad del sistema[34] o utilizando un planteamiento más general basado en la teoría de muchos cuerpos[34], ver apéndice F.:

$$\sum_{v,c,\vec{k}} \left[E_c(\vec{k} + \vec{q}) - E_v(\vec{k}) \right] | \langle c, \vec{k} + \vec{q} | e^{+i\vec{q}\vec{r}} | v, \vec{k} \rangle |^2 = \frac{N}{\Omega_o} \frac{q^2}{2m} \quad (2.11)$$

donde c y v son los índices de bandas de conducción y de valencia respectivamente, Ω_o el volumen de la celda primitiva y N el número de electrones por celda primitiva.

La ecuación (2.11) y las f-sum son expresiones exactas, generales y válidas en un sistema de N partículas, y por tanto, nos pueden servir para medir el grado de precisión de la base de funciones de onda y el nivel de aproximación obtenido con nuestros modelos. Utilizando esta idea como criterio para determinar cual de las bases sp^3 , $sp^3s^*p^{*3}$ y sp^3d^5 es más exacta, hemos calculado, con la ecuación (2.11), el número de electrones de valencia por celda primitiva en el límite de onda larga $\vec{q} \rightarrow 0$ para cada base y los resultados se muestran en la tabla 2.5 y las gráficas 2.7, 2.8.

sp^3	sp^3d^5	$sp^3s^*p^{*3}$
7.07	7.91	9.41

Tabla 2.5: Número de electrones de valencia del Silicio calculado con la regla de suma, ecuación (2.7) o (2.11) y las bases sp^3 , sp^3d^5 $sp^3s^*p^{*3}$

Los resultados de la tabla 2.5 y de las las gráficas 2.7 y 2.8 se obtuvieron dentro de la aproximación RPA y utilizando 408 puntos especiales en zona irreducible de Chadi & Cohen[35] para garantizar la convergencia de la suma en \vec{k} . Como podemos ver en la tabla 2.5 la base sp^3d^5 se ajusta a los 8 electrones de valencia por celda primitiva del Silicio mientras que la base sp^3 se queda prácticamente a un electrón menos y la $sp^3s^*p^{*3}$ los sobrestima en casi un electrón y medio. Estos valores son coherentes con los resultados que hemos obtenido para la estructura de bandas, figura 2.4 y el análisis que hicimos en el capítulo 2.2 de la base local de orbitales atómicos, que nos permite concluir, que si queremos una base de orbitales atómicos suficientemente aproximada para el Silicio tenemos que llegar hasta los niveles d.

En la gráfica 2.7 podemos ver las reglas de la suma, ecuación (2.4), en los ejes principales ejes de simetría Δ , Λ y Σ de la primera zona de Brillouin. Independientemente de cuál sea el vector \vec{q} en la ecuación (2.4), el número de electrones por celda primitiva debe ser constante, sin embargo, la gráfica 2.7 muestra una fuerte dependencia del número de electrones con \vec{q} para las bases sp^3 y $sp^3s^*p^{*3}$ en los tres ejes de simetría y sobre todo en la zona más próxima a la frontera de la primera zona de Brillouin. La base sp^3d^5 también tiene ese comportamiento, aunque muy débil, en los tres ejes de simetría, de tal forma que el número de electrones se mantiene prácticamente constante en toda la primera zona de Brillouin. Por tanto, podemos concluir que la base sp^3d^5 es la que mejor cumple las reglas de la suma, tanto en el límite de onda larga, como en toda la primera zona de Brillouin.

La tabla 2.5 y la gráfica 2.7 demuestran que añadir los niveles dobles s^* y p^* a la base sp^3

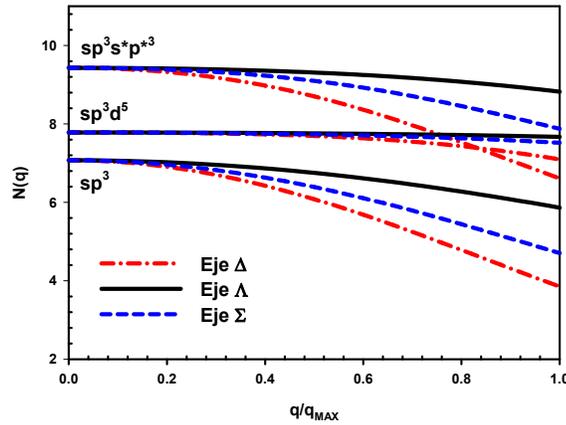


Figura 2.7: Reglas de la suma en los principales ejes de simetría Δ , Λ y Σ de la primera zona de Brillouin del Silicio para las bases sp^3 , sp^3d^5 y $sp^3s^*p^*3$

mejora ligeramente el comportamiento de las reglas de la suma en la zona de la fronteras de la primera zona de Brillouin, pero los empeora en el límite de onda larga.

Incluir los niveles d en la base sp^3 supone un incremento significativo de las dimensiones de las matrices del formalismo Hanke & Sham de la respuesta dieléctrica, aproximadamente cinco veces mayor, pero el estudio de las reglas de la suma nos demuestra que son necesarios para tener buenos resultados en las propiedades ópticas, y sobre todo, en el estudio de la potencia de frenado "Stopping Power" de partículas cargadas, capítulo 5.

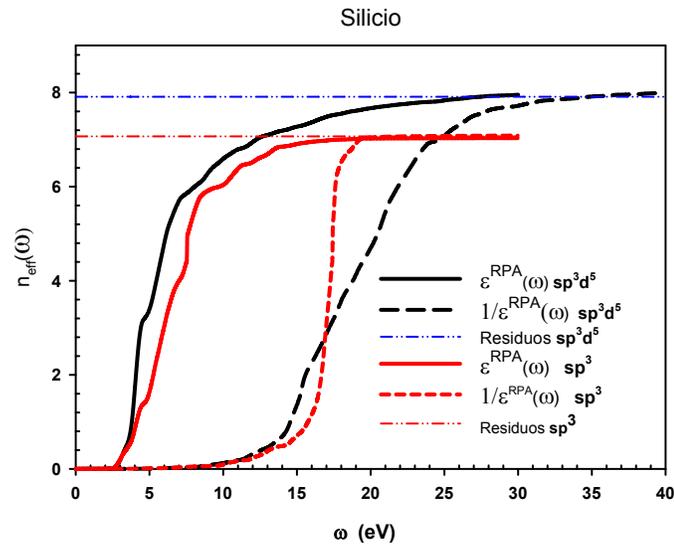


Figura 2.8: Reglas de la suma parciales para las bases sp^3 y sp^3d^5 con la aproximación RPA.

La gráfica 2.8 representa la aplicación de las reglas parciales de la suma para Silicio, en

el límite de onda larga y dentro de la aproximación RPA para la base sp^3 y sp^3d^5 . La línea horizontal de la gráfica 2.8, identificada como "Residuos", representa los resultados calculados con la fórmula (2.11) y las otras dos son los resultados de la aplicación de las reglas parciales de la suma al Silicio, ecuaciones (2.8) y (2.10). La suma en \vec{k} se ha realizado con 60 puntos especiales en zona irreducible.

En la gráfica 2.8 se observa que el número efectivo de electrones "satura" correctamente al mismo valor con las dos bases, lo que significa que la suma con 60 puntos especiales es suficientemente precisa. También podemos ver que en la base sp^3 las absorciones ópticas $Im(\epsilon)$ empiezan aproximadamente en 3 eV (próximo al gap medio) y llega, aproximadamente hasta los 18 eV. Sin embargo, para el caso sp^3d^5 esta energía llega, casi, hasta los 30 eV. lo que significa que el espectro de absorción óptico es mucho mayor en la base sp^3d^5 . Este resultado era de esperar, ya que una representación formada por orbitales s , p y d nos da una base más completa porque tiene 10 bandas más de conducción que la base formada solo por orbitales s y p , y por lo tanto, tenemos más posibles transiciones entre banda de valencia y banda de conducción. En lo que respecta a la pérdida de energía de una partícula cargada $Im(\epsilon^{-1})$ para la base sp^3 tenemos una zona muy bien localizada próxima a los 18 eV (Plasmón) de un ancho de poco más de 2 eV. mientras que para la base sp^3d^5 el plasmón se sitúa en los 20 eV y con un ancho mayor de aproximadamente 8 eV. Estas conclusiones se observan mejor en la gráfica 2.9, en la que se representan la parte imaginaria de la función de pérdidas, en el límite de onda larga, para las dos bases sp^3 y sp^3d^5 .

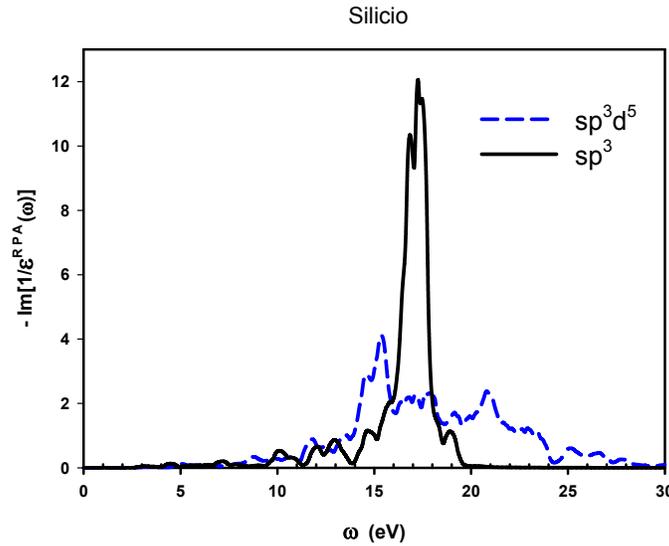


Figura 2.9: Parte imaginaria de $-Im(\epsilon^{-1}(\omega))$ RPA en el límite de onda larga para las bases sp^3 y sp^3d^5

Capítulo 3

Efectos locales y excitón en una representación local.

3.1. Efectos locales en una representación local.

En esta sección analizamos los efectos microscópicos que los campos externos causan a escala macroscópica en la función dieléctrica del Silicio utilizando el formalismo de Hanke & Sham del capítulo 1.4 en las dos bases sp^3 y sp^3d^5 . Como ya hemos visto, los efectos microscópicos de los campos externos sobre la función dieléctrica se llaman efectos de campo local o efectos locales. Matemáticamente estos efectos aparecen cuando los elementos no diagonales de función $\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega)$ son distintos de cero, o si se prefiere, cuando la función dieléctrica depende de \vec{G} y de \vec{G}' . En el formalismo Hanke & Sham la función dieléctrica microscópica, sin efectos locales RPA ϵ^{RPA} , viene dada por las ecuaciones (1.44) y (1.47):

$$\epsilon^{RPA}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \sum_{s, s'} A_s(\vec{q} + \vec{G}) \cdot N_{s, s'}^o(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s'}^*(\vec{q} + \vec{G}') \quad (3.1)$$

con N^o y A definidos por las ecuaciones (1.59) y (1.52). En el formalismo Hanke & Sham los efectos locales se incluyen cuando realizamos la inversión, en la base local, de la matriz de apantallamiento local S^{-1} , ecuaciones (1.60) y (1.61):

$$S = N^o \cdot [I - V \cdot N^o]^{-1}$$

donde V es la matriz de electrostática o de interacción Coulomb, ecuación (1.56). Conocida la matriz S y con las siguientes ecuaciones, se calcula la respuesta dieléctrica macroscópica RPA incluyendo los efectos locales $\epsilon_m^{LE}(\omega)$:

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \sum_{s, s'} A_s(\vec{q} + \vec{G}) \cdot S_{s, s'}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s'}^*(\vec{q} + \vec{G}') \quad (3.2)$$

$$\epsilon_m^{LE}(\omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\left[\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \right]_{\vec{G}=0, \vec{G}'=0}} \quad (3.3)$$

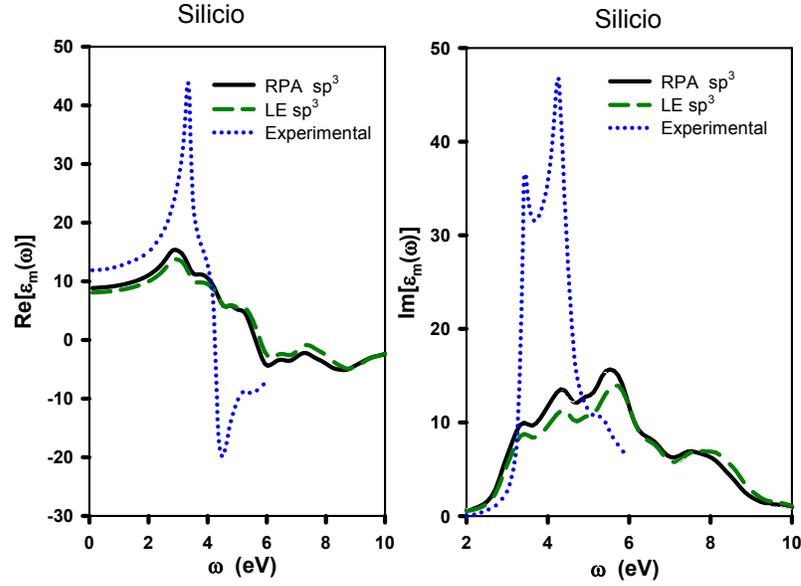


Figura 3.1: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en el límite de onda larga en la base sp^3 comparada con los resultados experimentales[36] con las aproximaciones RPA y RPA más efectos locales.

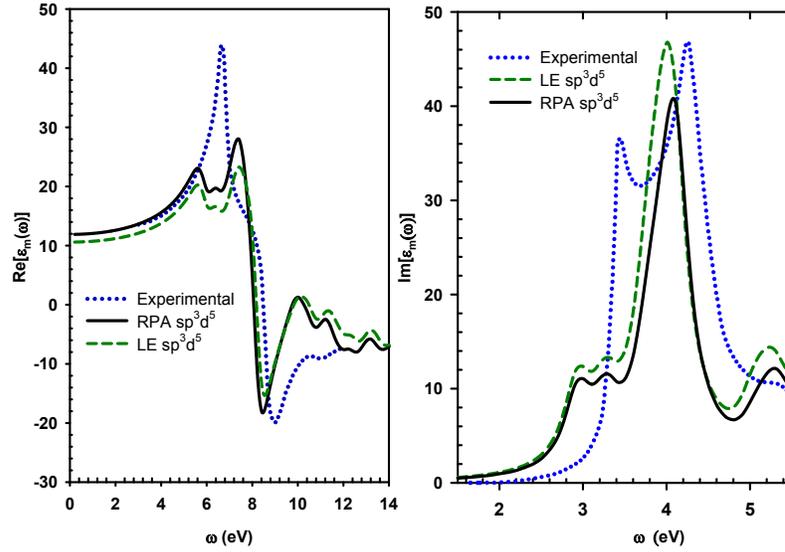


Figura 3.2: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en el límite de onda larga en la base sp^3d^5 comparada con los resultados experimentales[36] con las aproximaciones RPA y RPA más efectos locales.

Las gráficas 3.1 y 3.2 muestran la parte real e imaginaria de la respuesta dieléctrica macroscópica en el límite de onda larga, sólo con la aproximación RPA, ecuación (3.1), y aproximación RPA más los efectos locales, ecuaciones (3.2) y (3.3) para el Silicio, en las dos bases sp^3 y

sp^3d^5 . Las gráficas 3.3 y 3.4 representan lo mismo, pero para un vector $\vec{q} = (1/4, 1/4, 1/4)\pi/a$. La gráfica 3.5 compara las partes imaginarias con $q \rightarrow 0$ para las bases sp^3 y sp^3d^5 y los valores experimentales. En todos los cálculos hemos utilizado 60 puntos especiales en zona irreducible y la aproximación de segundos vecinos para la base sp^3 y terceros vecinos para sp^3d^5 .

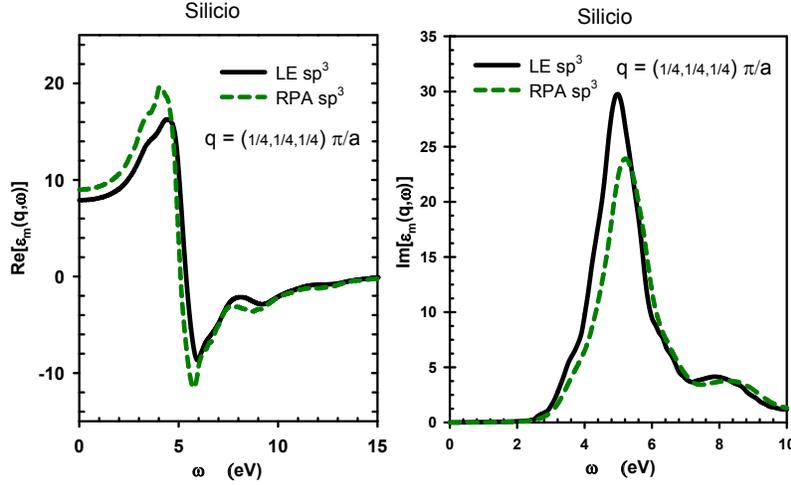


Figura 3.3: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio para $\vec{q} = (1/4, 1/4, 1/4)\pi/a$ en la base sp^3 con las aproximaciones RPA y RPA más efectos locales.

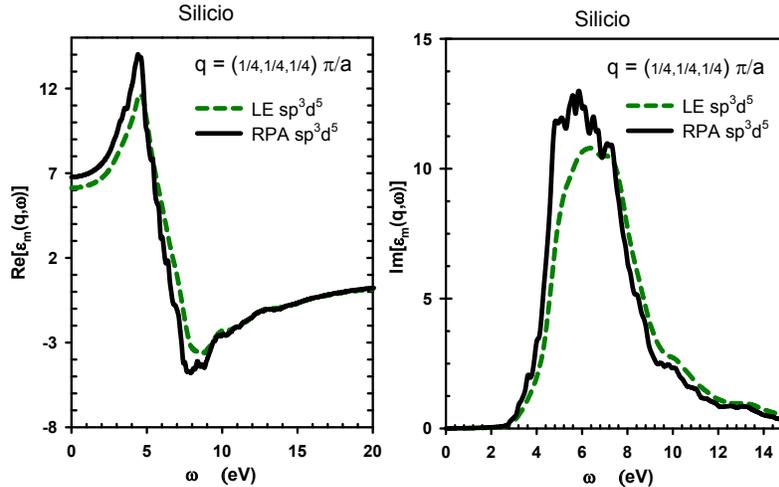


Figura 3.4: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio para $\vec{q} = (1/4, 1/4, 1/4)\pi/a$ en la base sp^3d^5 con las aproximaciones RPA y RPA más efectos locales.

De las gráficas podemos concluir:

- En la gráfica 3.5 se comparan los resultados ópticos experimentales con las dos bases y podemos ver, sin lugar a dudas, que la base sp^3 proporciona unos resultados más pequeños y discrepantes, mientras que la base sp^3d^5 mejora significativamente los resultados

sp^3 . Los resultados de la base sp^3d^5 con LE son similares a los experimentales, salvo en el desplazamiento de aproximadamente 0.5 eV del máximo de la parte imaginaria y que el primer máximo de la parte imaginaria es del orden de tres veces más bajo que el experimental. Este máximo está relacionado con la contribución del excitón. En el capítulo 3.2 damos los resultados en la base sp^3d^5 incluyendo el efecto del excitón, gráfica 3.16. La conclusión que podemos sacar es que una representación sp^3 para el Silicio no es suficiente y es necesario incluir los niveles d para tener buenos resultados.

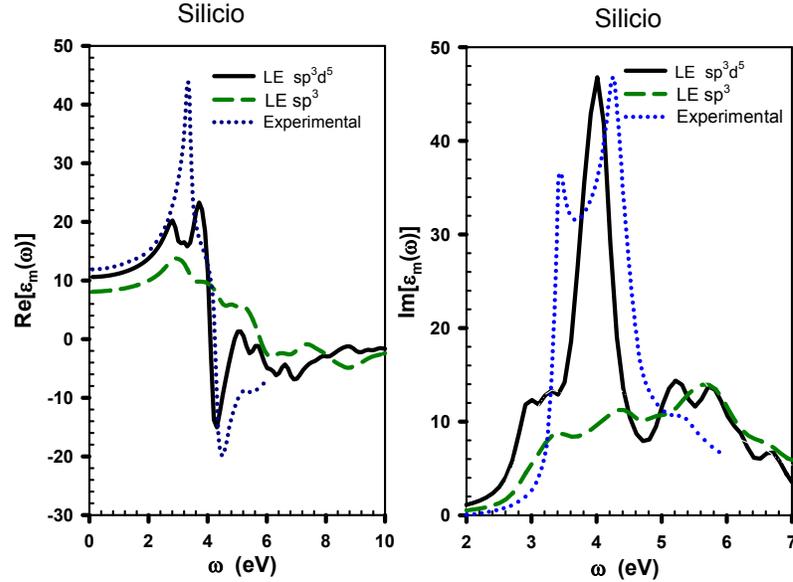


Figura 3.5: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en el límite de onda larga en las dos base sp^3 y sp^3d^5 comparada con los resultados experimentales[36] para la aproximación RPA más efectos locales.

- En el límite de onda larga, los efectos locales disminuyen ligeramente la respuesta dieléctrica estática y dinámica, gráficas 3.1 y 3.2, sin embargo, para un $\vec{q} \neq 0$ se observan diferencias, sobre todo porque la función de pérdidas (parte imaginaria de ϵ^{-1}) se reduce y se hace más ancha, gráfica 3.6.

Base	RPA	LE	Experimental
sp^3	8.8	8.1	11.9
sp^3d^5	11.9	10.6	11.9

Tabla 3.1: Respuesta dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en el límite de onda larga en las bases sp^3 y sp^3d^5 comparada con los resultados experimentales[36] para la aproximación RPA y RPA con efectos locales.

- La base sp^3 proporciona una función de pérdidas, en general, más estrecha y elevada que las base sp^3d^5 , figura 3.6. Esto se debe fundamentalmente a que en el modelo sp^3 tiene menos bandas (8 bandas con energías comprendidas aproximadamente entre -12

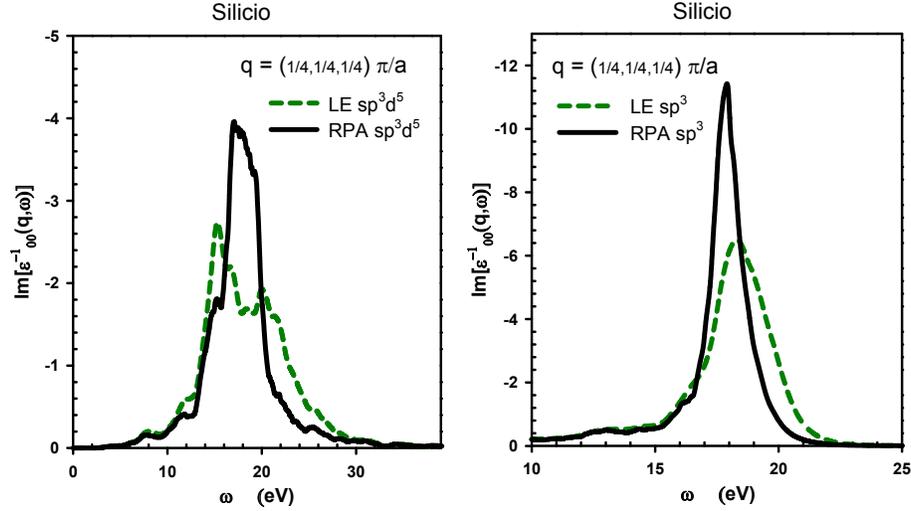


Figura 3.6: Parte imaginaria de la función dieléctrica inversa $\epsilon_{0,0}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ RPA con y sin efectos locales en las bases sp^3 y sp^3d^5 para $\vec{q} = (1/4, 1/4, 1/4)\pi/a$.

y 18 eV) que en el modelo sp^3d^5 (18 bandas que van desde los -12 eV a los 30 eV aproximadamente) lo cual reduce y localiza más las posibles excitaciones de bandas de valencia y conducción.

- Observamos en la gráfica 3.6 que los efectos locales tienden a ensanchar y desplazar ligeramente el máximo de la parte imaginaria de la función de pérdidas tal y como obtienen otros autores [37][38].
- Los efectos locales son importantes sobre todo cuando $\vec{q} \neq 0$.

Podemos comparar los resultados teóricos de ϵ^{-1} con los experimentales por medio del factor dinámico de estructura. Este factor es proporcional a la parte imaginaria de ϵ^{-1} (apéndice E) y por tanto permite una comparación directa entre los resultados teóricos y los experimentales. En la gráfica 3.7 se representa una comparativa para distintos valores del número de onda \vec{q} del factor dinámico de estructura calculado con sp^3d^5 , efectos locales, terceros vecinos y otros autores[39, 40]. Los resultados teóricos son razonablemente buenos aunque se observa, en general, que para algunos valores de \vec{q} y ω nuestros resultados son mayores que los experimentales.

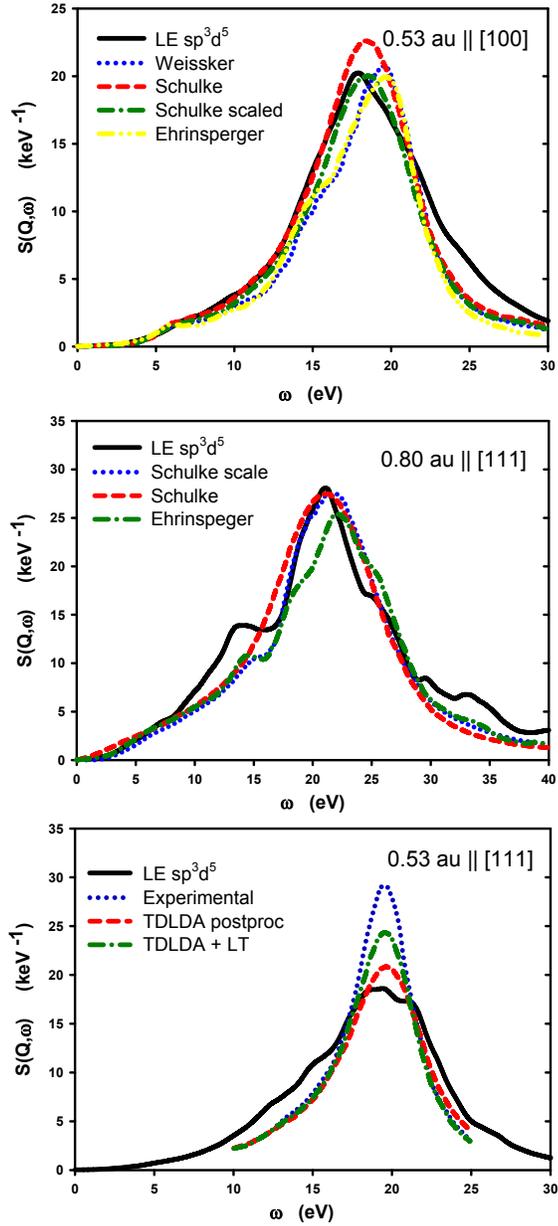


Figura 3.7: Factor dinámico de estructura para el Silicio para $\vec{q} = (0.53, 0, 0)$, $\vec{q} = (0.53, 0.53, 0.53)$, $\vec{q} = (0.80, 0.80, 0.80)$ en unidades atómicas, calculado en la base sp^3d^5 con efectos locales y comparado con los resultados experimentales y de otros autores [39, 40]

3.2. Efectos excitónicos en una representación local.

En esta sección vamos a estudiar la contribución de los excitones utilizando el formalismo de Hanke & Sham propuesto en el apartado 1.4 con una base sp^3d^5 . Como ya hemos demostrado en la sección 3.1 y 2.4 una base formada solamente por los niveles s y p del Silicio no proporciona buenos resultados ni en gap y en propiedades ópticas, por este motivo, en esta sección sólo analizamos el caso de Silicio en una base de orbitales atómicos localizados sp^3d^5 . El estudio de los efectos excitónicos aparece de manera natural y resulta más comprensible si utilizamos un enfoque basado en la teoría de muchos cuerpos, capítulo 1.3.

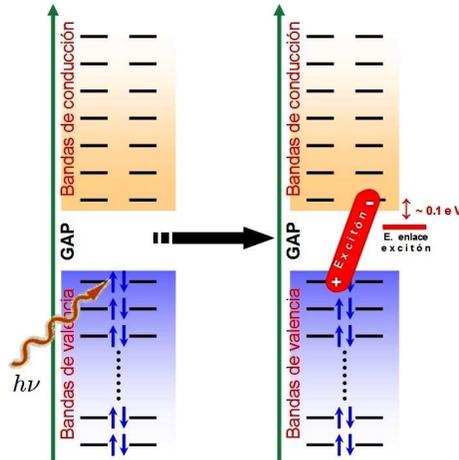


Figura 3.8: Formación de un excitón y energía de enlace del excitón.

El excitón es una excitación elemental que se produce en semiconductores y aislantes y que se forma cuando un electrón y un hueco quedan ligados por interacción Coulombiana. Básicamente lo que ocurre en la formación del excitón es que una partícula excita un electrón de banda de valencia a la banda de conducción, se forma un par electrón-hueco y la interacción apantallada (atractiva) hace que electrón y hueco quedan ligados formando una cuasipartícula llamada excitón. El excitón tiene propiedades de una partícula sin carga eléctrica que se propaga por el material y con una energía de formación ligeramente menor que la del electrón y el hueco libres, figura 3.8.

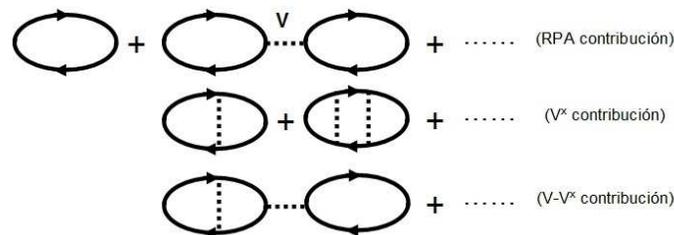


Figura 3.9: Diagramas que contribuyen a la función dieléctrica incluyendo los efectos excitónicos. El potencial V^{sx} es el potencial de intercambio o de interacción electrón-hueco.

En la teoría de muchos cuerpos, los efectos excitónicos aparecen cuando incluimos en el hamiltoniano el potencial de atracción electrón-hueco, o si se prefiere, cuando consideramos en la función de Green el diagrama de la burbuja y los diagramas como el de la figura 3.9. En el formalismo Hanke & Sham esta función de Green es el propagador de dos cuerpos $S_{s,s'}$ y se calcula resolviendo la ecuación de Bethe-Salpeter, figura 3.10 donde la interacción de atracción y repulsión electrón-hueco es la interacción irreducible **I** de la figura 3.11.

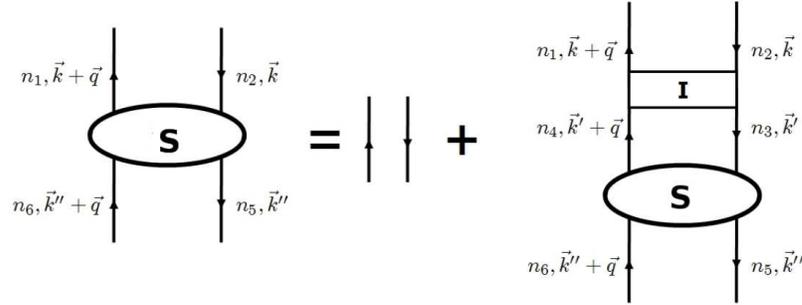


Figura 3.10: Ecuación de Bethe-Salpeter para el propagador de dos cuerpos S .

En esta ecuación, el propagador libre electrón-hueco, es la matriz $N_{s,s'}^o$, $V_{s,s'}$ es la matriz de repulsión Coulombiana y $V_{s,s'}^{sx}$ la de interacción electrón-hueco definidas en el capítulo 1.4.

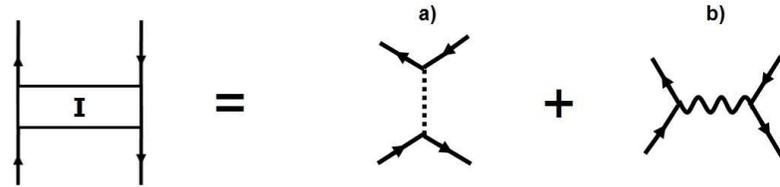


Figura 3.11: Interacción irreducible **I** del electrón-hueco: a) Repulsión o intercambio no apantallado electrón-hueco, b) Atracción apantallada electrón-hueco.

En principio, el potencial de atracción electrón-hueco V^{sx} es un potencial apantallado y dinámico, o sea, que depende de la frecuencia, $V^{sx}(\vec{q}, \omega)$ [2],[18]. El formalismo de Hanke & Sham permite incluir esta dependencia de forma natural (ver sección 1.4), aunque a efectos prácticos y en la mayoría de los estudios se suele despreciar la parte en ω y aproximar el potencial por un potencial estático. En el caso del Silicio los efectos dinámicos del potencial no son muy importantes[5, 41], pero como veremos en la sección 3.2 siempre es posible incluir estos efectos por medio de un potencial efectivo estático.

La función dieléctrica longitudinal macroscópica en el límite de onda larga se calcula con la ecuación:

$$\epsilon_m(\omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\left[\epsilon_L^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \right]_{\vec{G}=0, \vec{G}'=0}} \quad (3.4)$$

y en el esquema de Hanke & Sham la inversa de la función dieléctrica ϵ^{-1} de la ecuación (3.4) se evalúa con la expresión:

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \sum_{s, s'} A_s(\vec{q} + \vec{G}) \cdot S_{s, s'}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s'}^*(\vec{q} + \vec{G}') \quad (3.5)$$

aquí, los efectos excitónicos se tienen en cuenta cuando se incluyen en el cálculo de la matriz de apantallamiento local S^{-1} , la matriz de intercambio apantallada V^{sx} , o en el lenguaje de la teoría de muchos cuerpos, cuando consideramos la interacción de repulsión y la de atracción electrón-hueco en el cálculo del propagador de dos cuerpos $S_{s, s'}$, ecuación de Bethe-Salpeter, figura 3.10, con la interacción irreducible de la figura 3.11:

$$S = N^o [I - (V - 1/2 V^{sx}) N^o]^{-1} \quad (3.6)$$

La matriz de interacción electrón-hueco o de intercambio se define en la base local de orbitales atómicos como:

$$\begin{aligned} V_{s, s'}^{sx}(\vec{q}, \omega) &= \sum_{\vec{R}_0} e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_0)} \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_0) \\ &\cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_0) v^s(\vec{r} - \vec{r}', \omega) \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \phi_{\alpha_4}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}_l') \end{aligned} \quad (3.7)$$

en donde $s = \alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}$ y $s' = \alpha_3, \alpha_4, \vec{\rho}_{i_4 i_3}$.

En nuestro caso los orbitales atómicos localizados ϕ_α se obtienen como una combinación lineal de gaussianas cartesianas CGTO, sección 2.2:

$$\phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}) = N_\alpha (x - R_x)^{\alpha_x} (y - R_y)^{\alpha_y} (z - R_z)^{\alpha_z} \sum_j C_j^\alpha e^{-\gamma_j^\alpha \cdot (\vec{r} - \vec{R})^2}$$

$$\phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}) = f_{\vec{R}}^\alpha \sum_j C_j^\alpha e^{-\gamma_j^\alpha \cdot (\vec{r} - \vec{R})^2} \quad \text{con} \quad f_{\vec{R}}^\alpha = N_\alpha (x - R_x)^{\alpha_x} (y - R_y)^{\alpha_y} (z - R_z)^{\alpha_z}$$

tenemos:

$$\begin{aligned} V_{s, s'}^{sx}(\vec{q}, \omega) &= \sum_{\vec{R}_0} \sum_{j_1, j_2, j_3, j_4} C_{j_1}^{\alpha_1} C_{j_2}^{\alpha_2} C_{j_3}^{\alpha_3} C_{j_4}^{\alpha_4} e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_0)} \cdot \int d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}' \cdot \\ &e^{-\gamma_{j_1}^{\alpha_1} (\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_0)^2} \cdot e^{-\gamma_{j_2}^{\alpha_2} (\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_0)^2} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_l + \vec{R}_0}^{\alpha_1} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_0}^{\alpha_2} \\ &v^s(\vec{r} - \vec{r}', \omega) \cdot f_{\vec{\tau}_{i_3}}^{\alpha_3} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_4} + \vec{R}_l'}^{\alpha_4} \cdot e^{-\gamma_{j_3}^{\alpha_3} (\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3})^2} \cdot e^{-\gamma_{j_4}^{\alpha_4} (\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}_l')^2} \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde el potencial apantallado se calcula por medio de la función dieléctrica, ecuación (1.66), como:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int \epsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \cdot v(\vec{r}_1, \vec{r}') \cdot d^3 \vec{r}_1 = \int \frac{4\pi e^2}{\epsilon(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega)} \cdot \frac{d^3 \vec{r}_1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'|} \quad (3.9)$$

El tratamiento Hanke & Sham de la respuesta dieléctrica permite obtener de manera natural este potencial resolviendo la ecuación Dyson, figura 3.12, en base la local utilizando las matrices $N_{s, s'}^o$, $S_{s, s'}$ y $V_{s, s'}$ e invirtiendo. El tamaño de estas matrices, ecuación (1.58) y tabla

2.4, y sobre todo, la dependencia de $N_{s,s'}^o(\vec{q}, \omega)$ con la frecuencia y \vec{q} , hacen que se sea más interesante recurrir a modelos analíticos para aproximar este potencial que resolver la ecuación Dyson de la figura 3.12. Volveremos a tratar este punto cuando analicemos el problema de la autoenergía del electrón en el capítulo 4.

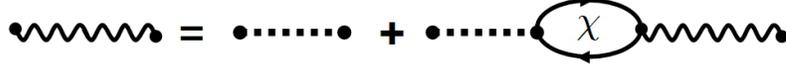


Figura 3.12: Ecuación Dyson para el potencial apantallado v^s .

Por definición, para calcular potencial v^s , necesitamos conocer la función dieléctrica, que es justamente lo que estamos buscando. Para resolver esta paradoja tenemos que hacer algunas aproximaciones:

1. Consideramos que $\epsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \approx \epsilon(|\vec{r} - \vec{r}'|, \omega)$. Esta aproximación permite simplificar considerablemente el cálculo de la integral (3.9), porque permite cambiar la transformada de Fourier de la función dieléctrica por una función analítica que sólo depende del módulo del vector \vec{q} y algunos parámetros típicos del material como con el gap medio, la frecuencia de plasma... etc. En este caso, el modelo más utilizado por su sencillez, es el modelo plasmon-polo, aunque nosotros utilizaremos un modelo más realista que es el modelo Penn, apéndice B. En cualquier caso, los parámetros necesarios en cada modelo se ajustan a los resultados obtenidos de un cálculo RPA y promediando en los distintos ejes de simetría.
2. Después calculamos $v^s(\vec{r}, \omega)$ por transformada de Fourier y aproximamos este potencial por una combinación de gaussianas del tipo:

$$\begin{aligned} v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \int \frac{4\pi e^2}{\epsilon(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega)} \cdot \frac{d^3 \vec{r}_1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'|} \\ &= \frac{4\pi e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \sum_{i=0} B_i(\omega) \cdot e^{-\lambda_i(\omega) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')^2} \end{aligned}$$

donde $B_0 = 1/\epsilon(\omega)$. En el apéndice B analizamos con más detalle esta aproximación y damos los valores de las constantes B_i para el caso estático del Silicio.

Con estas aproximaciones los elementos de matriz del potencial apantallado de la ecuación (3.8) se pueden poner como:

$$\begin{aligned} V_{s,s'}^{sx}(\vec{q}, \omega) &= 4\pi e^2 \sum_{i=0, \vec{R}_0} \sum_{j_1, j_2, j_3, j_4} C_{j_1}^{\alpha_1} C_{j_2}^{\alpha_2} C_{j_3}^{\alpha_3} C_{j_4}^{\alpha_4} B_i(\omega) e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_0)} \cdot \\ &\cdot \int d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}' \cdot e^{-\gamma_{j_1}^{\alpha_1} (\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_0)^2} \cdot e^{-\gamma_{j_2}^{\alpha_2} (\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_0)^2} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_l + \vec{R}_0}^{\alpha_1} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_0}^{\alpha_2} \\ &\cdot \frac{e^{-\lambda_i(\omega) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')^2}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_3}}^{\alpha_3} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_4} + \vec{R}_l'}^{\alpha_4} \cdot e^{-\gamma_{j_3}^{\alpha_3} \cdot (\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3})^2} \cdot e^{-\gamma_{j_4}^{\alpha_4} \cdot (\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}_l')^2} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Las funciones $f_{\vec{R}}^{\alpha}$ que aparecen en la integral (3.10) son polinomios en x , z e y y cuyo grado depende del momento angular l del orbital α , por lo tanto, el producto de la cuatro funciones f es tambien otro polinomio que podemos llamar F :

$$F_{\vec{\tau}_{i_1}, \vec{\tau}_{i_2}, \vec{\tau}_{i_3}, \vec{\tau}_{i_4}, \vec{R}_l, \vec{R}'_l, \vec{R}_0}^{\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4} = f_{\vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_l + \vec{R}_0}^{\alpha_1} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_0}^{\alpha_2} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_3}}^{\alpha_3} \cdot f_{\vec{\tau}_{i_4} + \vec{R}'_l}^{\alpha_4}$$

aplicando el Teorema del producto de gaussianas a las gaussianas dependientes de \vec{r} y \vec{r}' en la ecuación (3.10):

$$\begin{aligned} e^{-\gamma_{j_1}^{\alpha_1} (\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_0)^2} \cdot e^{-\gamma_{j_4}^{\alpha_4} (\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}'_l)^2} &\longrightarrow e^{-\mu (\vec{r} - \vec{C})^2} \\ e^{-\gamma_{j_3}^{\alpha_3} (\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3})^2} \cdot e^{-\gamma_{j_2}^{\alpha_2} (\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_0)^2} &\longrightarrow e^{-\mu' (\vec{r}' - \vec{C}')^2} \end{aligned}$$

así la integral de la ecuación (3.10) es proporcional a una única integral con una sola gaussiana localizadas en una posición \vec{C}'' :

$$\int e^{-\mu (\vec{r} - \vec{C})^2} F \frac{e^{-\lambda_i(\omega) (\vec{r} - \vec{r}')^2}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-\mu' (\vec{r}' - \vec{C}')^2} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \propto \int F \frac{e^{-\mu'' (\vec{r} - \vec{r}' - \vec{C}'')^2}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}'$$

y esta última integral se pueden calcular analíticamente mediante un procedimiento recursivo muy elegante, pero bastante laborioso[42, 43], que explicamos en el apéndice G. En los siguientes apartados analizaremos los resultados de estas aproximaciones cuando se proponen distintas expresiones para el potencial apantallado v^s de la ecuación (3.7).

Aproximación homogénea y estática del potencial apantallado.

En esta sección vamos a analizar los resultados del cálculo de la función dieléctrica macroscópica en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos por medio de una aproximación estática y homogénea para el potencial apantallado en la ecuación (3.7). En este caso suponemos que:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \approx \frac{4\pi e^2}{\epsilon_{\infty} |\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.11)$$

donde $\epsilon_{\infty} = 11.9$ es la respuesta dieléctrica estática de onda larga del Silicio calculada con sp^3d^5 y la aproximación RPA, ver tabla 3.1. De las ecuaciones (3.4), (3.5) y (3.6) para la matriz de intercambio calculamos la función dieléctrica macroscópica en la aproximación estática, gráfica 3.13.

En la gráfica 3.13 observamos que los resultados, incluyendo los efectos excitónicos, mejoran ligeramente con respecto al caso de RPA con efectos locales, pero el primer máximo de la parte imaginaria de la función dieléctrica que determina el excitón, en torno a los 3.3 eV ha aumentado aproximadamente un 40 % aunque todavía es muy bajo. Además, se observa un ligero desplazamiento de unos 0.2 eV. de la parte imaginaria con respecto a los resultados con efectos locales. Estos resultados nos indican que el apantallamiento estático nos da una matriz de interacción electrón hueco V^{sx} demasiado pequeña frente a la matriz electrostática V de tal forma que V^{sx} modifica ligeramente el valor de la expresión $V - 0.5 \cdot V^{sx}$ en ecuación

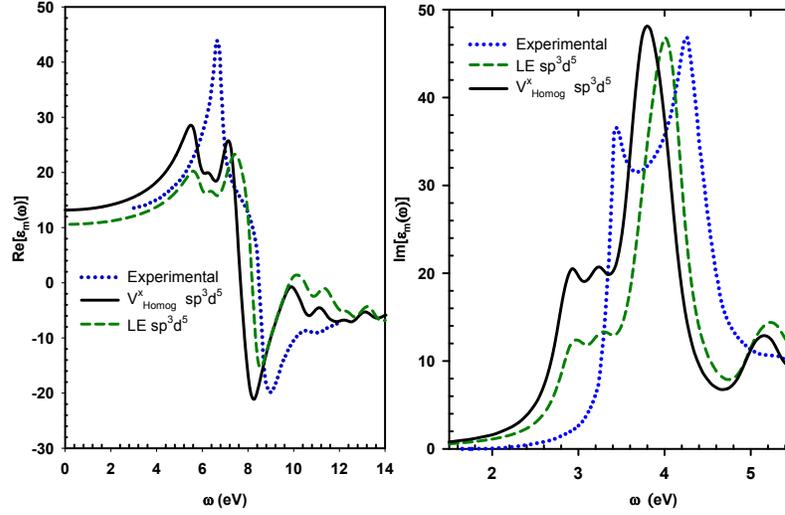


Figura 3.13: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos con la aproximación estática y homogénea del potencial apantallado, ecuación (3.11). La gráfica de puntos corresponde a los resultados experimentales [36] y la de trazos corresponde a la aproximación RPA con efectos locales.

(3.6) pero no lo suficiente. Por tanto, deducimos que la aproximación estática y homogénea de la interacción electrón hueco es de muy corto alcance y por este motivo prácticamente queda enmascarada por los efectos locales. Si queremos mejorar los resultados tenemos que utilizar una aproximación más exacta del potencial apantallado. En la siguiente sección discutiremos una aproximación más realista basada en la aproximación estática Penn sin incluir la parte dinámica del potencial v^s .

Aproximación estática Penn para el potencial apantallado.

En esta sección vamos a analizar los resultados del cálculo de la función dieléctrica macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 incluyendo los efectos excitónicos por medio de una aproximación estática y usando un modelo Penn para el potencial apantallado en la ecuación (3.7). En la aproximación Penn, el potencial apantallado se puede calcular con la expresión:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{4\pi e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} + a e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{r}'|} + b e^{-\beta |\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \quad (3.12)$$

donde las constantes ϵ_∞ , a , b , α y β están definidas en la ecuación (B.12) y se deducen con los valores de la tabla B.2, para más detalles ver apéndice B.2. La matriz de interacción electrón hueco V^{sx} , ecuación (3.7) se calcula ajustando el potencial Penn, ecuación (3.12), a una combinación de tres gaussianas, gráfica B.4 y tabla B.3, y calculando la integrales de interacción Coulombiana de cuatro centros por el método de Obara y Saika[42].

De las ecuaciones (3.4), (3.5) y (3.7) para la matriz de intercambio calculamos la función dieléctrica macroscópica en la aproximación estática Penn.

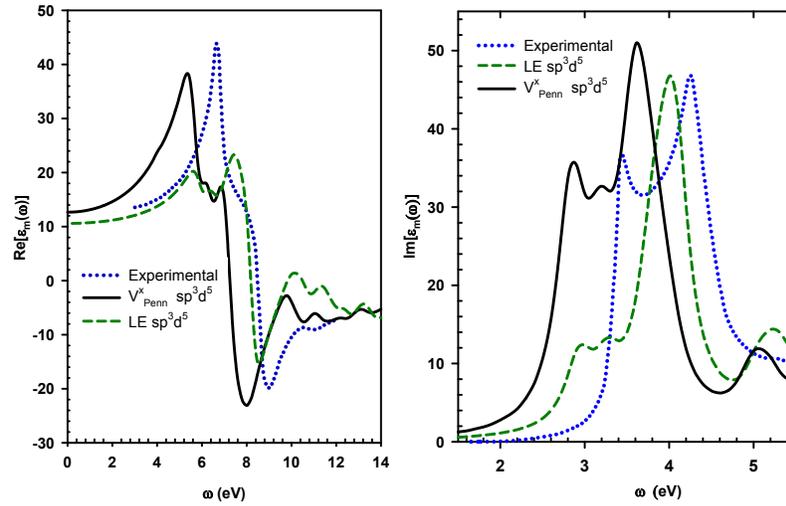


Figura 3.14: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos con la aproximación estática Penn del potencial apantallado, ecuación (3.12). La gráfica de puntos corresponde a los resultados experimentales [36] y la de trazos corresponde a la aproximación RPA con efectos locales.

En la gráfica 3.14 representamos los resultados con el modelo de Penn y observamos una mejora significativa y un ajuste más exacto a los valores experimentales. Con el modelo de Penn aparece claramente el máximo que determina los efectos excitónicos, en torno a los 2.9 eV aunque eso sí, desplazado unos 0.5 eV hacia energías mas bajas. Estos resultados tiene una sencilla explicación si tenemos en cuenta que el potencial apantallado Penn es más intenso y tiene un alcance bastante mayor que el homogéneo, lo que significa mayor interacción electrón hueco y a una distancia mayor, gráfica 3.15.

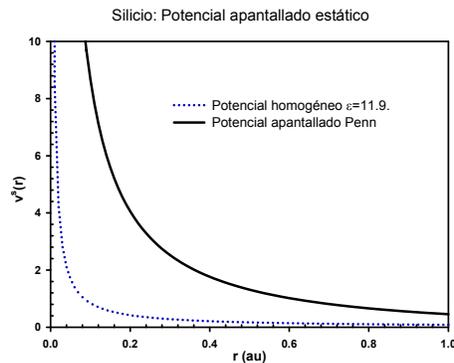


Figura 3.15: Potencial apantallado estático para el Silicio con los modelos homogéneo y Penn, ecuaciones (3.11) y (3.12)

Aproximación estática Penn para el potencial apantallado incluyendo la autoenergía de la cuasipartícula.

En esta sección vamos a completar los resultados del cálculo de la función dieléctrica macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 incluyendo los efectos excitónicos por medio de una aproximación estática y usando un modelo Penn para el potencial apantallado, apartado 3.2 y añadiendo la corrección por la energía de la cuasipartícula.

El problema del desplazamiento de la parte imaginaria de la función dieléctrica macroscópica que obtenemos en la aproximación Penn (aproximadamente unos 0.5 eV, gráfica 3.14) se debe a que la diferencia de energías ópticas calculada con Fireball entre las bandas de conducción y de valencia es pequeña porque no incluye la contribución de la autoenergía de las cuasipartículas. En el formalismo Hanke & Sham esta diferencia de energías aparece en el denominador del propagador libre electrón-hueco N^o , ecuación (1.59) y en nuestro cálculo de N^o hemos supuesto que las energías de las cuasipartículas son aproximadamente la energía de la partícula independiente que se obtienen directamente del cálculo Fireball. Esto no es correcto, y por tanto, si queremos corregir el desplazamiento de 0.5 eV. que observamos en la gráfica 3.15 tenemos que hacer un cálculo más exacto del propagador libre electrón hueco que considere la corrección de muchos cuerpos sobre la energía de los electrones y huecos.

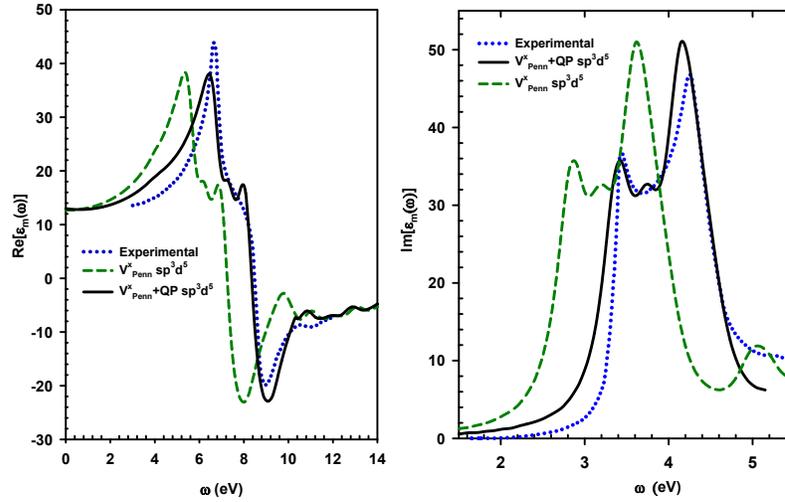


Figura 3.16: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos con la aproximación estática Penn del potencial apantallado, ecuación (3.12) más la corrección por la energía de la cuasipartícula, ecuación (3.13). La gráfica de puntos corresponde a los resultados experimentales [36] y la de trazos corresponde a la aproximación estática Penn del potencial apantallado sin la corrección por la energía de la cuasipartícula.

Lo habitual para calcular la autoenergía de la cuasipartícula es utilizar la aproximación GW[41, 44] de la teoría de muchos cuerpos. El formalismo Hanke & Sham permite aplicar aproximación GW en la base local de manera intuitiva utilizando las matrices N^o y V . En el capítulo 4 analizamos con más detalle esta aproximación, pero en una primera aproximación

hemos optado por utilizar las autoenergías calculadas por Hybertsen y Louie[44] para corregir nuestro espectro óptico. Así, según los cálculos de Hybertsen y Louie:

$$E_c^{QP} - E_v^{QP} = 1.03 \cdot (E_c - E_v) + 0.69 \quad (3.13)$$

donde $E_{c,v}^{QP}$ y $E_{c,v}$ son las energías en bandas de valencia y conducción, incluyendo y sin incluir, respectivamente la corrección por la autoenergía de la cuasipartícula.

Así, cambiando el término $E_c(\vec{k} + \vec{q}) - E_v(\vec{k})$ del denominador de N^o en la ecuación (1.59) por $E_c^{QP}(\vec{k} + \vec{q}) - E_v^{QP}(\vec{k})$ podemos incluir, aproximadamente, la contribución de la autoenergía.

La gráfica 3.16 muestra los resultados para la parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio, incluyendo los efectos excitónicos con el potencial estático Penn y la corrección por la autonería de la cuasipartícula, ecuación (3.13). Observamos que con esta corrección la función dieléctrica se desplaza hacia energías más altas dando unos resultados más próximos a los experimentales.

La gráfica 3.17 compara los resultados del modelo Penn, con la corrección de la autonería, con los resultados experimentales[36], de F. Solttile et al[45] y de Omida & Rubio[41]. Como podemos observar nuestros cálculos, con la corrección de cuasipartícula, son razonablemente buenos y comparable a los de otros autores, lo que indica que el formalismo Hanke & Sham que hemos utilizado es lo suficientemente preciso para este tipo de cálculos.

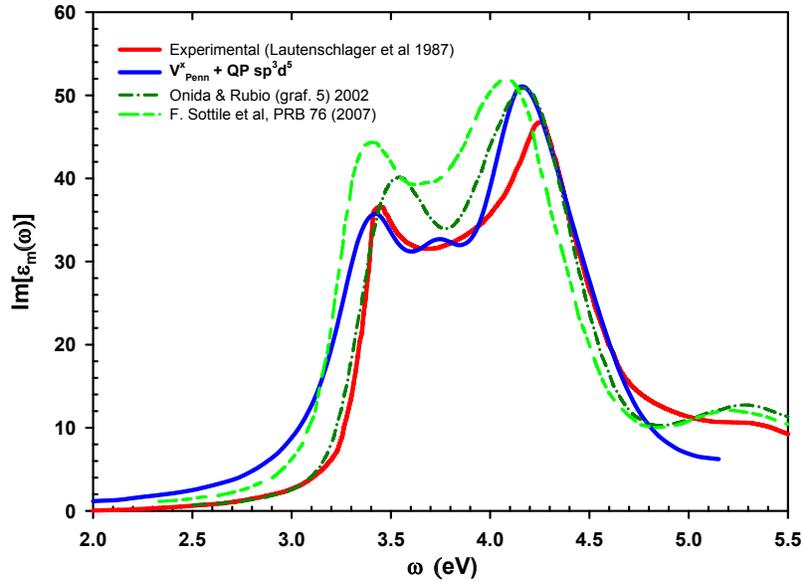


Figura 3.17: Parte imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos con la aproximación estática Penn del potencial apantallado, ecuación (3.12) con la corrección por la energía de la cuasipartícula, ecuación (3.13) comparada con los resultados de Omida & Rubio[41], F. Solttile et al[45] y los experimentales[36].

Aproximación dinámica para el potencial apantallado incluyendo la autoenergía de la cuasipartícula.

En esta sección vamos a exponer cómo se pueden añadir aproximadamente en el cálculo de la función dieléctrica macroscópica los efectos dinámicos del potencial apantallado. El procedimiento propuesto por Fernando Flores y que desarrollamos en el apéndice C consiste básicamente en transformar el potencial dinámico apantallado V^{sx} por un potencial efectivo y estático que incluya de forma aproximada la interacción dependiente de ω de primer orden, figura 3.18.

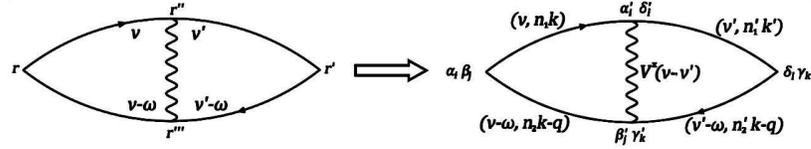


Figura 3.18: Diagrama de Feynman de primer orden para el cálculo del potencial apantallado $V^{sx}(\vec{k}-\vec{k}', \nu-\nu')$

Como podemos ver en el apéndice C los distintos términos que aparecen en los diagramas del cálculo de V^{sx} debido a los efectos dinámicos y que contribuyen a la función dieléctrica se reducen aproximadamente a un factor de 0.87 sobre la función dieléctrica estática Penn.

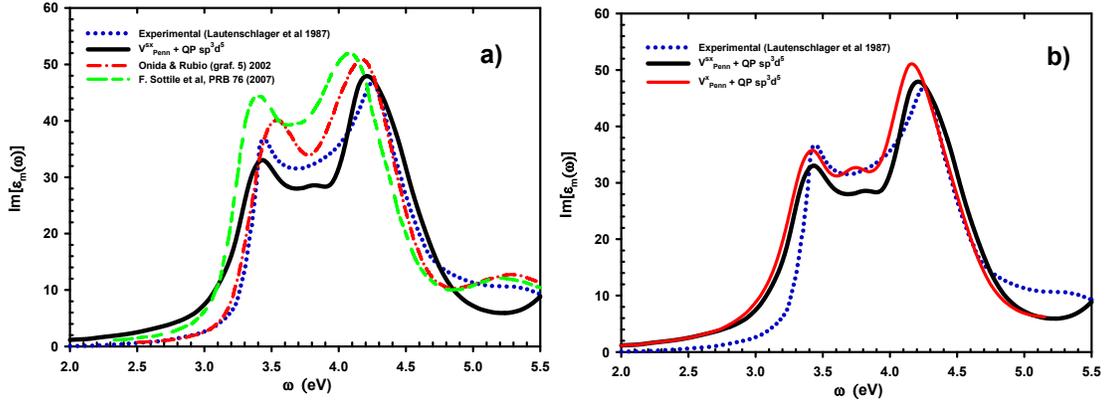


Figura 3.19: Parte imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo la energía de la cuasipartícula, a) con potencial efectivo estático Penn que incluye los efectos dinámicos del potencial apantallado comparado con otros autores[41, 45] y el experimental[36], b) con potencial efectivo estático Penn que incluye los efectos dinámicos del potencial apantallado comparado con el potencial estático Penn y el experimental.

Introducir este factor en la función dieléctrica estática Penn es equivalente a cambiar el factor 0.5 de la ecuación (3.6) por 0.435, que a efectos prácticos significa que la parte dinámica del potencial apantallado se puede incluir utilizando el mismo potencial estático de Penn de

la sección 3.2 y realizando el siguiente cambio en la ecuación (3.6):

$$N^o \cdot [I - (V - 0.5 \cdot V_{Penn}^{sx})N^o]^{-1} \longrightarrow N^o \cdot [I - (V - 0.435 \cdot V_{Penn}^x)N^o]^{-1}$$

La gráfica 3.19 representa los resultados en el Silicio cuando realizamos este cambio. El acuerdo entre nuestro modelo y el experimental es bueno y está dentro de los resultados de otros autores[41, 45], y se observa que el efecto de la contribución dinámica del potencial es reducir levemente la parte imaginaria de función dieléctrica, lo que mejora los resultados del máximo entorno a los 4.3 eV, pero los empeora en la zona del excitón 3.4 eV, suponemos por tanto, que la aproximación del potencial efectivo estático Penn que incluye los efectos dinámicos es más precisa para la zona del gap óptico que en la zona del excitón, lo cual tiene sentido, pues en nuestros cálculos del apéndice C hemos aproximado $E_{n_2(\prime)}(\vec{k}-\vec{q}) - E_{n_1(\prime)}(\vec{k}) \cong E_g$ en la ecuación (C.2).

Capítulo 4

Autonergía de cuasipartículas en una representación local.

4.1. Introducción

En la teoría de muchos cuerpos el cálculo de la autoenergía se realiza aplicando la aproximación GW, capítulo 1.3. Resumiendo brevemente esta aproximación diremos que si $|\vec{k}, n\rangle$ definen los estados propios de partícula independiente con energía $E_n(\vec{k})$ solución de la ecuación Kohn-Sham:

$$[T + V_{ext} + V_H + V_{xc}] |\vec{k}, n\rangle = E_n(\vec{k}) |\vec{k}, n\rangle \quad (4.1)$$

en donde T es el operador energía cinética, V_{ext} es un potencial externo que incluye el potencial de interacción del electrón con los iones, V_H es el potencial Hartree y V_{xc} es el término de intercambio y correlación. La ecuación de la cuasipartícula según la MBT es:

$$\left[T + V_{ext} + V_H + \Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E_n^{QP}(\vec{k})) \right] |n, \vec{k}\rangle = E_n^{QP}(\vec{k}) |n, \vec{k}\rangle \quad (4.2)$$

en donde $\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', E_n^{QP}(\vec{k}))$ es el operador autoenergía. En la expresión (4.2) hemos aproximado el estado de la cuasipartícula $|n, \vec{k}\rangle_{QP}$ al de partícula independiente $|n, \vec{k}\rangle$ solución de (4.1). Restando las ecuaciones (4.1) y (4.2) llegamos a una aproximación de primer orden de la energía de la cuasipartícula $E_n^{QP}(\vec{k})$:

$$E_n^{QP}(\vec{k}) = E_n(\vec{k}) + \langle n, \vec{k} | \Sigma(E_n^{QP}(\vec{k})) - V_{xc} | n, \vec{k} \rangle$$

Si el valor $\langle n, \vec{k} | \Sigma(E_n^{QP}(\vec{k})) | n, \vec{k} \rangle$ es próximo a $\langle n, \vec{k} | \Sigma(E_n(\vec{k})) | n, \vec{k} \rangle$, aplicando un desarrollo en serie de Taylor podemos aproximar la energía de la cuasipartícula a:

$$\begin{aligned} \langle n, \vec{k} | \Sigma(E_n^{QP}(\vec{k})) | n, \vec{k} \rangle &\approx \langle n, \vec{k} | \Sigma(E_n(\vec{k})) | n, \vec{k} \rangle + \\ &+ \langle n, \vec{k} | \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial E} \right)_{E_n(\vec{k})} | n, \vec{k} \rangle \cdot (E_n^{QP}(\vec{k}) - E_n(\vec{k})) \end{aligned} \quad (4.3)$$

despejando $E_n^{QP}(\vec{k})$ de la ecuación (4.3):

$$E_n^{QP}(\vec{k}) = E_n(\vec{k}) + Z \cdot \langle n, \vec{k} | \Sigma(E_n(\vec{k})) - V_{xc} | n, \vec{k} \rangle \quad (4.4)$$

en donde $Z^{-1} = 1 + \langle n, \vec{k} | (\partial \Sigma / \partial E)_{E_n} | n, \vec{k} \rangle$.

Para calcular el operador autoenergía $\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ se utilizan la ecuaciones de Hedin[16], despreciando la función vértice de tres puntos Γ y tomando la aproximación de primer orden, $\Sigma \approx G \cdot W$ que se llama aproximación GW:

$$\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{i\eta\omega'} \cdot G(\vec{r}, \vec{r}', \omega + \omega') \cdot W(\vec{r}, \vec{r}', \omega') \quad (4.5)$$

Aquí G , es la función de Green de una partícula de un sistema interactuante, W es el potencial apantallado dinámico de interacción coulombiana de un sistema interactuante y η es una cantidad infinitesimal positiva. El cálculo de la función de Green G de una partícula y el potencial W implica calcular, para cualquier frecuencia, todas las interacciones de una partícula con el resto. Para resolver este problema se suele aproximar la función de Green G del sistema de muchas partículas interactuante por la de un sistema de partículas no interactuantes G_o o función de Green de partícula independiente y sustituir el potencial dinámico apantallado W por su aproximación RPA, figura 4.1.

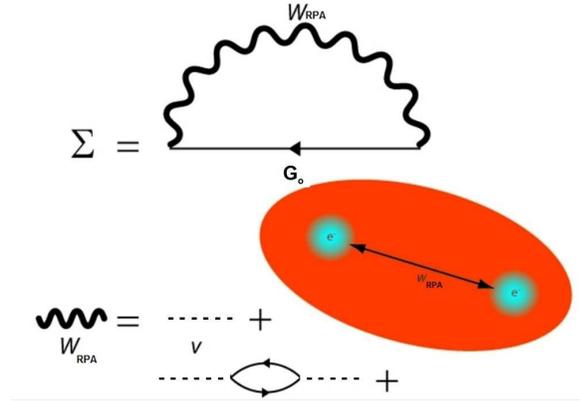


Figura 4.1: Diagramas de Feynman para la autoenergía GW

$$G_o(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \lim_{\delta_n \rightarrow 0} \sum_{n, \vec{k}} \frac{\phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \cdot \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}')}{\omega - E_n(\vec{k}) + i \cdot \delta_n} \quad (4.6)$$

$$W^{RPA}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int d^3 \vec{r}'' \epsilon_{RPA}^{-1}(\vec{r}, \vec{r}'', \omega) \cdot V(\vec{r}'' - \vec{r}')$$

con estas aproximaciones para G y W podemos resolver la integral (4.5) aplicando el teorema de los residuos sobre la semicircunferencia infinita que contiene al eje real y está en el semieje

positivo imaginario.

$$\begin{aligned} & \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{i\cdot\eta\cdot\omega'} \cdot G(\vec{r}, \vec{r}', \omega + \omega') \cdot W(\vec{r}, \vec{r}', \omega') = \Sigma^{SEX}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \Sigma^{COH}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \\ & \frac{i}{2\pi} \cdot 2\pi \cdot i \left[\sum_{z \in \text{Polos}(G)} \text{Res} \{G(\omega + z) \cdot W(z)\} + \sum_{z \in \text{Polos}(W)} \text{Res} \{G(\omega + z) \cdot W(z)\} \right] \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned} \Sigma^{SEX}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= - \sum_{n, \vec{k} \leq F} \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \cdot \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}') \cdot W(\vec{r}, \vec{r}', \omega - E_n(\vec{k})) \\ \Sigma^{COH}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= - \sum_{n, \vec{k}} \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \cdot \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}') \cdot \\ & \cdot \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im} [W(\vec{r}, \vec{r}', \omega') - V(\vec{r} - \vec{r}')] }{\omega - E_n(\vec{k}) - \omega'} \end{aligned}$$

Esta aproximación se llama aproximación COHSEX. La aproximación COHSEX divide la autoenergía en dos partes, la parte que nos da la energía apantallada por intercambio (en inglés Screened EXchange), que es equivalente al intercambio de las ecuaciones Kohn-Sham pero con el potencial apantallado W y la contribución por el potencial coulombiano del hueco (COulomb Hole), que representa la energía debida a la polarización inducida en el sistema cuando se añade un electrón o si se prefiere, es la energía de interacción entre la cuasi partícula y el hueco alrededor de la cuasi partícula resultado de la reordenación de los electrones o polarización del medio.

Tanto la Σ^{SEX} como la Σ^{COH} son no locales y dinámicas, lo que lleva a que el operador autoenergía Σ también lo sea y, por tanto, no hermitico. Una forma de aproximar dicho operador por uno hermitico es la aproximación estática COHSEX[16], válida para niveles de energía próximos al nivel de Fermi y pequeños en comparación con la energía de excitación principal del potencial W (que esencialmente es la energía de plasmón) y que consiste en suponer que $\omega - E_n(\vec{k}) \approx 0$ o límite estático, que equivale a suponer que el sistema responde prácticamente al instante cuando se activa el potencial externo:

$$\Sigma^{SEX}(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_{n, \vec{k} \leq F} \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \cdot \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}') \cdot W(\vec{r}, \vec{r}', 0) \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} \Sigma^{COH}(\vec{r}, \vec{r}', 0) &= - \sum_{n, \vec{k}} \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \cdot \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}') \cdot \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im} [W(\vec{r}, \vec{r}', \omega') - V(\vec{r} - \vec{r}')] }{-\omega'} \\ \Sigma^{COH}(\vec{r}, \vec{r}', 0) &= \sum_{n, \vec{k}} \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \cdot \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}') \cdot \frac{1}{2} \cdot [W(\vec{r}, \vec{r}', 0) - V(\vec{r} - \vec{r}')] \\ \Sigma^{COH}(\vec{r}, \vec{r}', 0) &= \frac{1}{2} \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot [W(\vec{r}, \vec{r}', 0) - V(\vec{r} - \vec{r}')] \end{aligned} \quad (4.8)$$

4.2. Aproximación COHSEX de la autoenergía en una representación local

En esta sección analizaremos las ecuaciones y los resultados de la aproximación COHSEX en una base local de orbitales atómicos para un material de Silicio. El formalismo Hanke & Sham para la autoenergía COHSEX estática nos proporciona las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}\Sigma_{n,\vec{k}}^{GW}(0) &= \Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX}(0) + \Sigma_{n,\vec{k}}^{COH}(0) \\ \Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX}(\omega) &= - \sum_{\vec{q}, m \leq F} \sum_{s_1, s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1, s_2}^{SEX}(\vec{q}, \omega) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q})]^* \quad (4.9)\end{aligned}$$

$$\Sigma_{n,\vec{k}}^{COH}(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, m} \sum_{s_1, s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1, s_2}^{COH}(\vec{q}, \omega) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q})]^* \quad (4.10)$$

con:

$$\begin{aligned}\Sigma_{s, s'}^{COH}(\vec{q}, \omega) &= \sum_{s_3, s_4} V_{s, s_3}(\vec{q}) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, \omega) \cdot V_{s_4, s'}(\vec{q}) \\ \Sigma_{s, s'}^{SEX}(\vec{q}, \omega) &= V_{s, s'}(\vec{q}) + \sum_{s_3, s_4} V_{s, s_3}(\vec{q}) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, \omega) \cdot V_{s_4, s'}(\vec{q})\end{aligned}$$

Básicamente estas expresiones se obtienen escribiendo los potenciales de las ecuaciones (4.7) y (4.8) en la base local utilizando la matriz electrostática V y la matriz de apantallamiento local S , ver apéndice H.

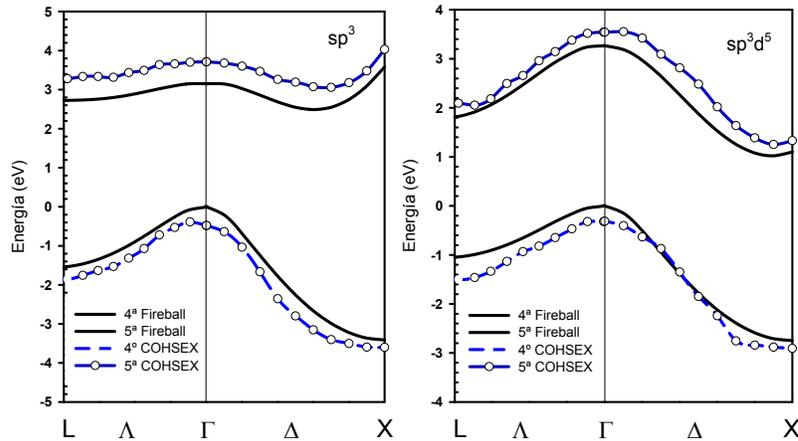


Figura 4.2: Gráfica de la cuarta y quinta banda del Silicio calculadas con el modelo Fireball y Fireball más la aproximación COHSEX estática para las bases sp^3 y sp^3d^5 .

La gráfica 4.2 representa los resultados de esta aproximación para las bandas que definen el gap del Silicio en las bases sp^3 y sp^3d^5 . Para asegurar la convergencia de la suma en \vec{q} en

las ecuaciones (4.9) y (4.10) hemos utilizado 60 puntos especiales en zona irreducible y para calcular la suma en vectores de red directa de los elementos de matriz de $V_{s,s'}(\vec{q})$, ecuación (1.56) hemos usado un método basado en las sumas de Ewald[46, 47].

De la gráfica 4.2 se deduce que la corrección estática COHSEX produce los siguientes efectos:

- Un aumento medio de la energía de la quinta banda de aproximadamente 0.6 eV. para el modelo sp^3 y de 0.3 eV para el sp^3d^5 .
- Una reducción media de la energía de la cuarta banda de aproximadamente 0.4 eV y 0.2 eV para los modelos sp^3 y sp^3d^5 respectivamente.

Por tanto, el resultado general de la corrección por la autoenergía es un aumento del gap medio del Silicio de aproximadamente 1 eV para el modelo sp^3 y de 0.6 para sp^3d^5 . Este incremento del gap es un efecto ya demostrado por otros autores que utilizan la aproximación GW para mejorar el gap deducido con la aproximación LDA[48, 49].

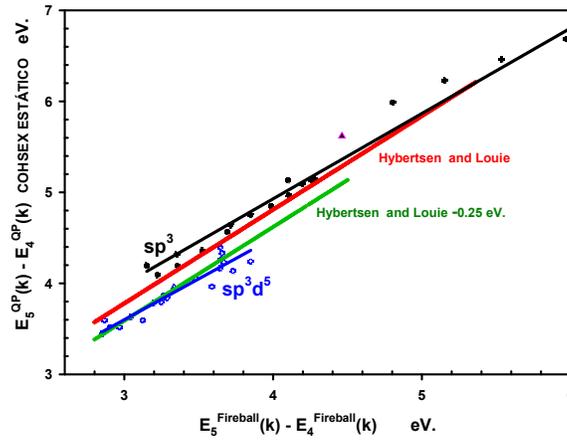


Figura 4.3: Diferencia de energía entre la quinta y la cuarta banda del Silicio calculada con la aproximación COHSEX estática, ecuaciones (4.9) y (4.10), frente a la misma diferencia del modelo Fireball para las bases sp^3 y sp^3d^5 comparada con los resultados de Hybertsen & Louie[44].

La gráfica 4.3 representa la diferencia de energía entre la quinta y la cuarta banda calculada con la aproximación COHSEX estática de la autoenergía frente a esa misma diferencia pero con Fireball. En esta gráfica, también comparamos nuestros resultados con los obtenidos por Hybertsen & Louie[44], ecuación (3.13). Observamos que las dos bases tienen una tendencia muy similar a los resultados Hybertsen & Louie, pero la base sp^3 proporciona una corrección superior a la de Hybertsen & Louie en 0.2 eV, mientras que en la base sp^3d^5 la corrección es inferior en aproximadamente 0.2 eV. Pensamos que estas diferencias se pueden explicar porque nuestros cálculos no incluimos los niveles de energía del core, porque en el cálculo de la autoenergía Σ^{COH} hemos utilizado un número finito de bandas (8 para el modelo sp^3

y 18 para el sp^3d^5) y fundamentalmente y más importante por el carácter estático de la aproximación[50, 51]. Los efectos dinámicos de la autoenergía se tienen en cuenta por medio del factor Z de renormalización, ecuación (4.4). En el caso sp^3 este factor varía entre 0.7 y 1.0[52, 44, 53], que tiende a disminuir el valor del producto $Z \cdot (\Sigma(E_n(\vec{k})) - V_{xc})$ en la expresión de la autoenergía y, por tanto, si tuviésemos en cuenta estos efectos llegaríamos a gap más pequeño que el caso estático y por consiguiente un resultado más próximo al de Hybertsen & Louie.

En el caso sp^3d^5 el cálculo de la estructura de bandas Fireball incluye un término extra que disminuye y corrige en aproximadamente 0.25 eV las bandas de conducción[54], esto explica porque los resultados en esta base salen inferiores a los de Hybertsen & Louie. Si corregimos los cálculos de Hybertsen & Louie con este factor extra (gráfica 4.3 línea de color verde) vemos que nuestros resultados son muy similares a los de Hybertsen & Louie y, por lo tanto, se justifica el uso de la ecuación (3.13) en el apartado 3.2.

Incluir los efectos dinámicos de la autoenergía en el formalismo local de Hanke & Sham supone considerar la dependencia de la matriz S con ω , ecuaciones (4.9) y (4.10) y calcular factor Z de renormalización de la autoenergía. Este cálculo es sencillo, pero requiere más tiempo de programa. Por este motivo en esta tesis hemos preferido aproximar la autoenergía de la cuasipartícula por los cálculos más precisos de Hybertsen & Louie y dejar para futuros trabajos un cálculo propio y más exacto de la autoenergía.

Capítulo 5

Potencia de pérdidas en el Silicio.

5.1. Introducción.

La interacción de partículas con la materia proporciona información no sólo de las propiedades del sólido, sino también de la propia partícula que se utiliza como sonda, por este motivo es un tema de gran interés no sólo en la física del estado sólido sino también en física nuclear y física de la radiación, o por ejemplo, en el estudio del frenado partículas o stopping power y otros como la captura, pérdida de electrones por parte del ion incidente, fenómenos de emisión de electrones o Auger, channeling, onda wake... Aunque son muchos los campos de interés, nosotros nos centraremos en el frenado de partículas con ($Z_1 = 1$) sobre un semiconductor de Silicio. Desde un punto de vista histórico hay que citar el trabajo clásico de Bohr[55] en 1913 y la formulación mecano cuántica de Bethe[56] en 1930. En este caso, la pérdida de energía de la carga, Z_1 , por unidad de longitud $\mathcal{S} = -dE/dx$ o potencia de pérdidas, viene dada por su velocidad, v , la densidad media de los electrones del sólido, n_o , y la excitación media, I , de los electrones que intervienen en el frenado de la partícula incidente:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1}{m \cdot v^2} n_o \ln \left[\frac{2mv^2}{I} \right] \simeq \frac{\hbar\omega_p}{\lambda} \simeq \frac{\hbar\omega_p}{v \tau} \quad (5.1)$$

m es la masa del electrón y $\omega_p^2 = 4\pi n_o e^2/m$ el cuadrado de la frecuencia de plasma. La ecuación (5.1) es válida para velocidades tales que $v_m \ll v \ll c$, donde v_m es la velocidad media orbital de los electrones que contribuyen al frenado. Independientemente, Fermi[57] fue el primero en notar que las pérdidas de energía podían estudiarse utilizando una formulación que englobara la respuesta dieléctrica del medio. La idea de Fermi fue posteriormente seguida por Williams[58], Weizsäcker[59] y otros[60, 61]. Los trabajos de Klein[62] y Linhard[63] utilizan una formulación más moderna de la interacción de partículas con la materia que es similar a la que aquí presentamos.

La potencia de pérdidas \mathcal{S} se podría definir como la energía que pierde, por unidad tiempo y de longitud, una partícula de carga Z_1 al moverse con velocidad v dentro de un material. En general los procesos que intervienen en esta pérdida son muy variados, por este motivo es

conveniente descomponer la potencia de pérdidas en la energía pérdida por la interacción con los núcleos de los átomos o potencia de pérdidas nuclear \mathcal{S}_N , más la energía pérdida por la interacción los electrones del material o potencia de pérdidas electrónica \mathcal{S}_e , más otra posible fuente de pérdida de energía que son las pérdidas por medio de radiación \mathcal{S}_R , que aparecen si se tienen en cuenta aspectos relativistas del movimiento y que nosotros vamos a despreciar, pues este tipo de pérdidas queda fuera de nuestro rango de velocidades.

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_N + \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_R \approx \mathcal{S}_N + \mathcal{S}_e$$

La descomposición de \mathcal{S} en \mathcal{S}_N y \mathcal{S}_e es posible gracias a que podemos suponer que el retroceso de los núcleos es mínimo y muy lento en la mayoría de las colisiones, al contrario de lo que ocurre con las colisiones de los electrones. La contribución nuclear sólo es significativa para muy altas velocidades de la partícula[64], por este motivo solamente nos centraremos en el estudio de la potencia de frenado electrónica, concretamente el caso de un protón $Z_1 = 1$ moviéndose dentro de un semiconductor de Silicio. En este caso, lo primero que tenemos que tener en cuenta es que las excitaciones que provocan los campos inducidos por la partícula en el sólido, y por tanto, su frenado por unidad de longitud dE/dx , dependen de la velocidad de la partícula, lo que nos permite definir distintos intervalos de velocidades teniendo en cuenta la interacción dominante a cada velocidad. Por ejemplo, en el caso de un protón $Z_1 = 1$, podemos definir los siguientes regímenes para la velocidad:

- Régimen de bajas o muy bajas velocidades: Cuando la energía cinética de la partícula proyectil es menor o del orden de unas decenas de keV ($v < 1$ au.). En este caso la estructura de bandas del material juega un papel fundamental, ya que la interacción de la partícula no proporciona suficiente energía para excitar los electrones muy ligados del sólido (electrones del core), pero sí la suficiente para interaccionar con los electrones menos ligados (electrones de valencia). Si la velocidad es pequeña podemos suponer que la polarización del medio es proporcional al potencial que crea la partícula y que esta polarización se debe básicamente a la excitación electrones de valencia, formación de pares electrón-hueco, excitones...etc y por tanto podemos aplicar la teoría de respuesta lineal y la función dieléctrica, para incluir la polarización en el medio.

Si el material es un semiconductor y el proyectil posee una energía cinética muy inferior al gap, puede darse el caso de que la partícula se mueva sin interaccionar con el medio, sin frenarse, ya que la partícula no tiene suficiente energía para excitar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción. Este fenómeno de "transparencia" lo veremos más adelante en el Silicio donde el frenado por unidad de longitud del protón solo ocurre a partir de una determinada velocidad de corte del protón. Por encima de esta velocidad de corte, el frenado empieza a ser proporcional a la velocidad $\mathcal{S}_e \propto v$ o si se prefiere proporcional a la raíz cuadrada de la energía cinética del protón $\mathcal{S}_e \propto E^{1/2}$. En metales también el frenado es proporcional a la velocidad, pero desde $v = 0$ debido a la ausencia de gap[37].

- Régimen de altas velocidades: Cuando la energía cinética de la partícula proyectil es del orden de cientos, miles de keV ($3 < v < 10$ au.). En este caso los detalles de la

estructura de bandas dejan de tener importancia y es el plasmón el que fundamentalmente determina el tipo de polarización del medio. Todos los electrones de valencia, más algunos del core, se encuentran excitados por efecto de la perturbación. Cuanto mayor es la velocidad del protón más electrones de capas profundas del core se suman a la polarización del medio de tal forma que el frenado tiende asintóticamente al límite de Bethe[65]:

$$\left[\frac{dE}{dx} \right]_{Bethe} \approx \frac{4\pi Z_1^2}{mv^2} \cdot n_o \cdot \ln \left(\frac{2mv^2}{\hbar\omega_p} \right)$$

donde m es la masa del electrón en reposo, Z_1 es la carga de la partícula proyectil, n_o el número total de electrones del material blanco y ω_p la frecuencia de plasma de dicho material.

- Régimen de muy altas velocidades: Cuando la energía cinética de la partícula proyectil está bastante por encima de los MeV ($13 < v$ au.). Para estas velocidades la partícula puede polarizar el medio con electrones de valencia más los electrones del core. En este caso todos los electrones del medio participan en el frenado, incluso empiezan a aparecer fenómenos no lineales, con interacciones no elásticas, con interacción nuclear (con los núcleos de los átomos del material) o incluso fenómenos relativistas. Para este régimen existen muchas fórmulas que incluyen todas o algunas de estas correcciones[66, 67], pero la más sencilla y representativa es la fórmula de Bethe-Bloch[68]:

$$\left[\frac{dE}{dx} \right]_{Bethe} \approx \frac{4\pi Z_1^2}{mv^2} \cdot n_o \cdot \left[\ln \left(\frac{2mv^2}{\hbar\omega_p} \right) - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right]$$

para velocidades comprendidas entre un régimen y otro no hay un tipo de polarización dominante, por este motivo debemos incluir todas las posibles polarizaciones en la función dieléctrica. El máximo en la potencia de frenado se produce en la transición del régimen de bajas velocidades a altas (régimen intermedio $1 < v < 2$ au.) y se debe a que el material llega a su mayor polarización cuando se excitan todos sus electrones de valencia. En el régimen intermedio y de bajas velocidades la polarización está dominada por los electrones de valencia, y la potencia de frenado electrónica se puede calcular considerando solamente los electrones de valencia del material. Para velocidades mayores la potencia de pérdidas electrónica se debe a todos los electrones el material, los de valencia más los del core. Para calcular el frenado electrónico en este caso podemos aplicar un principio de superposición que nos permita calcular por separado ambas contribuciones $\mathcal{S}_e = \mathcal{S}_{valence} + \mathcal{S}_{core}$ [69]. En las siguientes secciones vamos a definir el marco teórico que hemos utilizado para calcular la potencia de pérdidas electrónica dentro del formalismo de Hanke & Sham, y su aplicación al material de Silicio

5.2. Magnitudes del frenado electrónico

Supongamos una partícula cargada, que atraviesa un medio material, y crea un campo electromagnético que afecta a los electrones del medio, produciendo ionizaciones y excitaciones en el medio. De esta forma, la partícula pierde energía, lo que llamamos potencia de pérdidas

o frenado electrónico. No olvidemos que el frenado es un proceso estocástico, lo que quiere decir que cuando el haz de partículas atraviesa una porción de sólido los proyectiles se frenan de acuerdo a una distribución estadística y, por tanto, las magnitudes básicas del frenado son de carácter estadístico. A continuación definiremos las tres magnitudes que resultan más útiles para describir la interacción del proyectil con un material. El recorrido libre medio, λ , es la distancia media recorrida entre dos colisiones inelásticas sucesivas.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\langle \Delta x \rangle}$$

La potencia de frenado, \mathcal{S} , es el valor medio de la energía que pierde la partícula por unidad de tiempo y de camino recorrido:

$$\mathcal{S} = -\frac{\langle \Delta E \rangle}{\Delta x}$$

El stragglng en la pérdida de energía, Ω^2 , es la varianza de la distribución de la pérdida de energía por unidad de camino recorrido:

$$\Omega^2 = -\frac{\langle (\Delta E - \langle \Delta E \rangle)^2 \rangle}{\Delta x}$$

En la figura 5.1 mostramos una representación esquemática de la distribución de energía pérdida en un haz de partículas cargadas cuando incide sobre un material. En la figura se observa un haz de partículas prácticamente monoenergéticas, con energía cinética E , atravesando un material de espesor Δx . Las partículas que emergen ya no son monoenergéticas, sino que tienen una distribución de energías, centrada entorno al valor medio $E - \mathcal{S} \cdot \Delta x$, con una varianza que depende de Ω^2 .

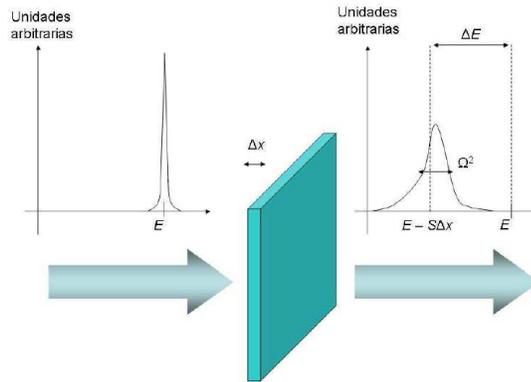


Figura 5.1: Representación esquemática del stopping power y el stragglng en la pérdida de energía de proyectiles atómicos al interactuar con sólidos.

El formalismo dieléctrico[70], que explicamos en la siguiente sección, proporciona una expresión para calcular estos tres momentos estadísticos de la distribución de pérdida de

energía de una partícula energética que interacciona con un medio material

$$\frac{e^2}{\hbar\pi v^2} \int_0^{\omega_{max}} d\omega (\hbar\omega)^n \int_{k_-}^{k_+} \frac{dk}{k} [Z_1 - \rho_q(k)]^2 \cdot Im \left[\frac{-1}{\epsilon(k, \omega)} \right] = \begin{cases} \frac{1}{\lambda} & si \ n = 0 \\ \mathcal{S} & si \ n = 1 \\ \Omega^2 & si \ n = 2 \end{cases}$$

donde e es la carga del electrón, v es la velocidad del proyectil, $\hbar\omega$ y $\hbar k$ son la energía y el momento transferidos en una colisión inelástica, Z_1 y $\rho_q(\vec{k})$ son, respectivamente, el número atómico y la transformada de Fourier de la densidad electrónica de un estado de carga q del proyectil, e $Im \left[-1/\epsilon(\vec{k}, \omega) \right]$ es la función de pérdida de energía del blanco. Nosotros nos centraremos en el cálculo de la potencia de frenado.

5.3. Planteamiento semiclásico de la potencia de pérdidas.

En esta sección usaremos la función de pérdidas para obtener una expresión de la potencia de pérdidas con un análisis semiclásico similar al que se hace en el artículo de Saslow[71].

Consideremos la pérdida de energía en un sólido cristalino cuando una partícula cargada, que consideramos puntual (por ejemplo un protón $Z_1 = +1$), se mueve a través de él. El cálculo es esencialmente clásico y empezamos por calcular el trabajo que realiza una partícula localizada en \vec{R}_o cuando se mueve a través del sólido con velocidad \vec{v} . Despreciando el momento perdido por la partícula en el posible "retroceso" tenemos que la densidad de carga externa es:

$$\rho^{Ext}(\vec{r}, t) = Z_1 \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}_o - \vec{v} \cdot t)$$

partiendo de esta densidad de carga se llega a la siguiente ecuación para la potencia de pérdidas, ver apéndice I:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot [\vec{R}_o + \vec{v} \cdot t]} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \quad (5.2)$$

si queremos el valor medio de la potencia de pérdidas promediado en el tiempo $\langle dE/dt \rangle$ sólo tenemos que ver cuándo desaparece la dependencia en t de la ecuación (5.2). Esta dependencia aparece en $e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot [\vec{R}_o + \vec{v} \cdot t]}$ y, por lo tanto, promediar en t equivale a $(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{v} = 0$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^* \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot [(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}] \cdot \frac{e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{R}_o}}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \quad (5.3)$$

el asterisco en la sumatoria de la ecuación (5.3) significa que la suma se realiza a para todo \vec{G} y \vec{G}' tal que $(\vec{G}' - \vec{G}) \perp \vec{v}$. La ecuación (5.3) nos da la potencia de pérdidas total o disipativa de una partícula de carga Z_1 que se mueve con velocidad \vec{v} en un sólido periódico en la posición inicial \vec{R}_o . Esta potencia de pérdidas dependiente de \vec{R}_o o parámetro de impacto es la que se llama Channelling o canalización, que es el fenómeno por el cual se limitan las posibles

trayectoria de la partícula en un sólido cristalino[72]. En este caso partícula incidente puede atravesar el sólido canalizada por los huecos o "túneles" que dejan los átomos en la dirección del movimiento, figura 5.2.

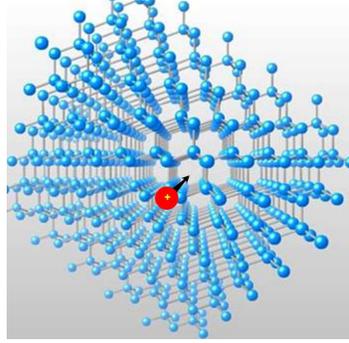


Figura 5.2: Representación de la canalización de un protón en un sólido.

La potencia de pérdidas calculada sobre una dirección aleatoria del protón, que no sea de canalización, se llama potencia de pérdidas aleatoria o random. En este caso el protón no sigue una dirección de canalización, sino que va pasando por todas las posibles trayectorias haciendo que la potencia de pérdidas sea independiente del parámetro de impacto \vec{R}_o . Esta potencia de pérdidas aleatoria se puede deducir promediando a todos los posibles \vec{R}_o o equivalentemente a tomar en la ecuación (5.3) $\vec{G} = \vec{G}'$:

$$\left[\frac{dE}{dt} \right]_{Random} = \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}) \quad (5.4)$$

Normalmente la potencia de pérdidas de las ecuaciones (5.3) y (5.4) no se expresa de esta forma sino como la energía perdida por unidad de longitud $-dE/dx$ porque lo que nos interesa en el frenado es calcular cuánta energía se pierde cuando la partícula penetra una determinada distancia en el material. El signo menos se introduce para que $\mathcal{S} = -dE/dx$ sea una cantidad positiva. Esta nueva magnitud se representa con \mathcal{S} y se calcula a partir de las ecuaciones (5.3) y (5.4) dividiendo dE/dt por la velocidad de la partícula.

$$\begin{aligned} \mathcal{S}(\vec{R}_o, \vec{v}) &= -\frac{1}{v} \frac{dE}{dt} = -\frac{dE}{dx} \\ \mathcal{S}(\vec{R}_o, \vec{v}) &= \frac{iZ_1^2}{2\pi^2 v} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^* \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot [(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}] \cdot \frac{e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{R}_o}}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \quad (5.5) \\ \mathcal{S}(\vec{v}) &= \left[-\frac{dE}{dx} \right]_{Random} = \frac{iZ_1^2}{2\pi^2 v} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}) \end{aligned}$$

si hacemos el cambio de variable $\vec{G}_1 = \vec{G}' - \vec{G}$ podemos reescribir la ecuación (5.5) como:

$$\mathcal{S}(\vec{R}_o, \vec{v}) = \frac{iZ_1^2}{2\pi^2 v} \sum_{\vec{G}_1 \perp \vec{v}} e^{i\vec{G}_1 \cdot \vec{R}_o} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G} + \vec{G}_1|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G} + \vec{G}_1}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}) \quad (5.6)$$

por último, si tenemos en cuenta las propiedades de simetría de la función dieléctrica inversa (ver apéndice J) y reducimos la integral en \vec{q} a un sumatorio:

$$\begin{aligned} \epsilon_{-\vec{G}, -\vec{G}'}^{-1}(-\vec{q}, -\omega) &= \left[\epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \right]^* \quad y \quad \int_{1ZB} d^3\vec{q} \longrightarrow \frac{8\pi^3}{\Omega_o} \sum_{\vec{q}}^{1ZB} \\ \left[-\frac{dE}{dx} \right]_{Random} &= \frac{i8\pi Z_1^2}{\Omega_o v} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{q}}^{1ZB} \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}) \\ \left[-\frac{dE}{dx} \right]_{Random} &= \frac{8\pi Z_1^2}{\Omega_o v} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{q}}^{1ZB} \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \cdot Im \left[\epsilon_{\vec{G}, \vec{G}}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}) \right] \end{aligned} \quad (5.7)$$

y finalmente la ecuación (5.6) para el Channeling queda:

$$\mathcal{S}(\vec{R}_o, \vec{v}) = \frac{8\pi Z_1^2}{\Omega_o v} \sum_{\vec{G}_1 \perp \vec{v}} e^{i\vec{G}_1 \cdot \vec{R}_o} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{q}}^{1ZB} \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G} + \vec{G}_1|^2} \cdot Im \left[\epsilon_{\vec{G}, \vec{G} + \vec{G}_1}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}) \right] \quad (5.8)$$

5.4. Formulación Hanke & Sham de la potencia de pérdidas

En esta sección concretaremos las expresiones para las potencia de pérdidas dentro del formalismo local de Hanke & Sham. Para ello partimos de la ecuación (5.7) y de la inversa de la función dieléctrica expresada en una representación local del apartado 3.17:

$$\epsilon_{\vec{G}, \vec{G}}^{-1}(\vec{q}, \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \sum_{s, s'} A_s(\vec{q} + \vec{G}) \cdot S_{s, s'}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s'}^*(\vec{q} + \vec{G}') \quad (5.9)$$

donde la matriz S^{-1} es la matriz de apantallamiento local con efectos locales, sección 3.1, y con intercambio o efecto del excitón, sección 3.2:

$$S = N^o \cdot [I - (V - \frac{1}{2} V^{sx}) \cdot N^o]^{-1} \quad (5.10)$$

Los efectos excitónicos no son relevantes para el estudio de la potencia de pérdidas, sin embargo no podemos decir lo mismo de efectos locales[39], por este motivo en esta sección despreciaremos los efectos del excitón, conservando los efectos locales, $V^{sx} = 0$ en la ecuación (5.10). Combinando las ecuaciones (5.7) y (5.9) llegamos a la expresión:

$$\left[-\frac{dE}{dx} \right]_{Random} = \frac{32 \pi Z_1^2}{\Omega_o v} \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{q}}^{1ZB} \sum_{s,s'} \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}|^4} \cdot \text{Im} \left[A_s(\vec{q} + \vec{G}) \cdot S_{s,s'}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}) \cdot A_{s'}^*(\vec{q} + \vec{G}') \right] \quad (5.11)$$

y de la misma forma con las ecuaciones (5.8) y (5.9) para el Channeling:

$$\mathcal{S}(\vec{R}_o, \vec{v}) = \frac{32 \pi Z_1^2}{\Omega_o v} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'}^* \sum_{\vec{q}}^{1ZB} \sum_{s,s'} \frac{e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{R}_o}}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot \frac{(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \cdot \text{Im} \left[A_s(\vec{q} + \vec{G}) \cdot S_{s,s'}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v}) \cdot A_{s'}^*(\vec{q} + \vec{G}') \right] \quad (5.12)$$

En la siguientes secciones aplicaremos las ecuaciones (5.11) y (5.12) para calcular la potencia de pérdidas electrónica canalizada y Randon del Silicio considerando únicamente la contribución de los electrones de valencia e incluyendo los efectos locales para las dos bases sp^3 y sp^3d^5 .

Potencia de pérdidas aleatoria en el Silicio

En esta sección calculamos la potencia de pérdidas electrónica aleatoria del Silicio en las dos bases sp^3 y sp^3d^5 , incluyendo los efectos locales. El primer paso es estudiar cuántos vectores \vec{q} y \vec{G} deben incluirse en las sumas para garantizar la convergencia. Con este objetivo hemos tomado 10, 60 y 408 puntos especiales en zona irreducible de Chady & Cohen[35] para realizar la suma en \vec{q} y hemos cortado el sumatorio en \vec{G} para vectores de red recíproca mayores que 2.5, 5.0 y 7.5 en unidades de $2\pi/a$.

La gráfica 5.3(a) representa la convergencia de la suma en \vec{q} para la base sp^3 con un corte de $|\vec{q} + \vec{G}| < 2.5 (2\pi/a)$ y distintas familias de puntos especiales y la gráfica 5.3(b) representa lo mismo para 60 puntos especiales pero con distintos cortes.

$ \vec{q} + \vec{G} < 2.5 (2\pi/a)$				10 puntos especiales			
$v (au)$	10 P.Esp	60 P.Esp	Error	$v (au)$	2.5 $(2\pi/a)$	5.0 $(2\pi/a)$	Error
0.2	0.0512	0.0526	2.7 %	0.2	0.0512	0.0541	5.4 %
0.5	0.1438	0.1541	6.7 %	0.5	0.1438	0.1566	8.2 %
1.0	0.2328	0.2511	7.3 %	1.0	0.2328	0.2601	10.5 %
1.5	0.2292	0.2401	4.5 %	1.5	0.2292	0.2355	2.7 %
3.0	0.1183	0.1194	0.9 %	3.0	0.1183	0.1201	1.5 %
6.0	0.0474	0.0471	0.6 %	6.0	0.0474	0.0470	0.9 %

Tabla 5.1: Potencia de pérdidas aleatoria, ecuación (5.11), en el Silicio con base sp^3d^5 . Con 10, 60 puntos especiales de Chady & Cohen y un corte de $|\vec{q} + \vec{G}| < 2.5 (2\pi/a)$ y con 10 puntos especiales y cortes de 2.5 y 5.0 en unidades de $2\pi/a$ para $|\vec{q} + \vec{G}|$

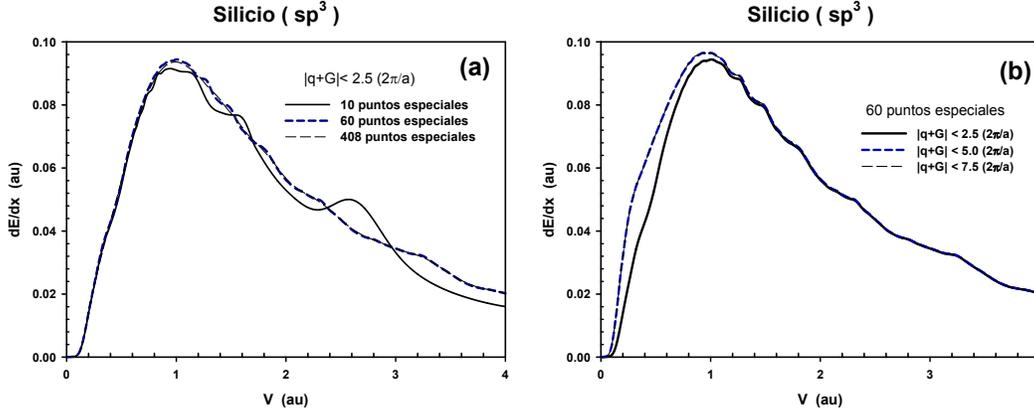


Figura 5.3: Potencia de pérdidas aleatoria, ecuación (5.11), en el Silicio con base sp^3 a) Con 10, 60 y 408 puntos especiales de Chady & Cohen y un corte de $|\vec{q} + \vec{G}| < 2.5 (2\pi/a)$ y b) Con 60 puntos especiales y cortes de 2.5, 5.0 y 7.5 en unidades de $2\pi/a$ para $|\vec{q} + \vec{G}|$

Como vemos en la gráfica 5.3(a) y (b) en la base sp^3 , basta con llegar a los 60 puntos especiales de Chady & Cohen y cortar en $|\vec{q} + \vec{G}| < 5.0 (2\pi/a)$ para garantizar la convergencia de la suma.

En el caso de la base sp^3d^5 la dimensión de las matrices S , V y V^x de las ecuaciones (5.9) y (5.10) con nuestra potencia de cálculo dificulta un estudio de la convergencia de las sumas para todas las velocidades, como el realizado en la base sp^3 . En su lugar hemos optado por estudiar dicha convergencia solamente para una selección de velocidades. La tabla 5.1 muestra los resultados y vemos que, en el peor de los casos, tenemos un error no superior al 11% si nos quedarnos en 10 puntos especiales y $|\vec{q} + \vec{G}| < 2.5 (2\pi/a)$.

Este resultado puede parecer contradictorio si lo comparamos con los obtenidos en la base sp^3 pero no es así, veamos por qué: la base sp^3 necesita más puntos especiales y un mayor corte para $|\vec{q} + \vec{G}|$ porque esta base reproduce menos bandas de conducción y mucho más estrechas que la base sp^3d^5 , ver gráfica de estructura de bandas gráfica 2.4, esto reduce y limita las posibles transiciones de banda de valencia a conducción y por tanto las frecuencias a las que el medio se puede polarizar. Por el contrario, la base sp^4d^5 , tiene más bandas de conducción y de mayor ancho de banda, lo que nos proporciona un mayor espectro de polarización del material que se traduce en una potencia de pérdidas mucho mas suave y, por tanto, un número menor de vectores \vec{q} y \vec{G} para la convergencia de la sumas.

En la gráfica 5.4 vemos que con 10 puntos especiales las pérdidas con el modelo sp^3d^5 es mucho más suave que con el modelo sp^3 y también se observa que hay una gran diferencia, aproximadamente del doble y el triple, entre el valores de la potencia de pérdidas de la base sp^3 y sp^3d^5 . Esta diferencia se debe básicamente a un punto que ya hemos analizado con más detalle en otro capítulo 2.4 y tiene que ver con las reglas de la suma.

La gráfica 5.5 representan el número efectivo de electrones, ecuación (2.7), calculada con 408 puntos especiales de Chady & Cohen y para vectores \vec{q} en los ejes de simetría Δ Λ y Σ

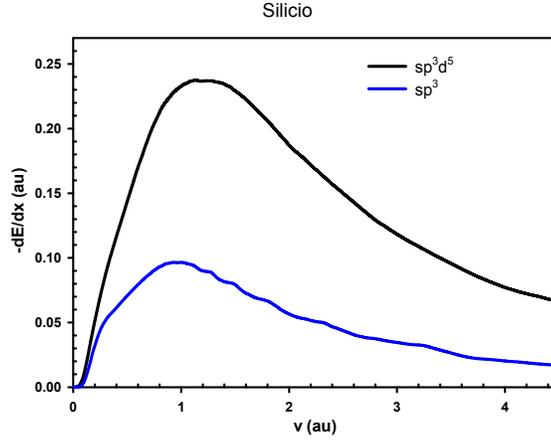


Figura 5.4: Potencia de pérdidas aleatoria, ecuación (5.11), en el Silicio para la base sp^3 con 60 puntos especiales de Chady & Cohen y un corte de $|\vec{q} + \vec{G}| < 5 (2\pi/a)$ y para la base sp^3d^5 10 puntos especiales y cortes de 2.5 en unidades de $2\pi/a$ para $|\vec{q} + \vec{G}|$

respectivamente y en la tabla 5.2 vemos el número de electrones efectivos calculados sobre los 10 puntos especiales de Chady & Cohen y su desviación en % con respecto de los 8 electrones por celda primitiva para las dos bases. Tanto en la tabla, como en la gráfica, se observa claramente que la base sp^3 verifica mal las reglas de la suma, sobre todo para los vectores \vec{q} de mayor módulo o más próximos a la frontera de la primera zona de Brillouin. En valor medio a la base sp^3 le falta un factor de 1.6 para llegar a los 8 electrones. Sin embargo en la base sp^3d^5 tenemos un buen acuerdo con las reglas de la suma y el número de electrones prácticamente se mantiene constante en la primera zona de Brillouin.

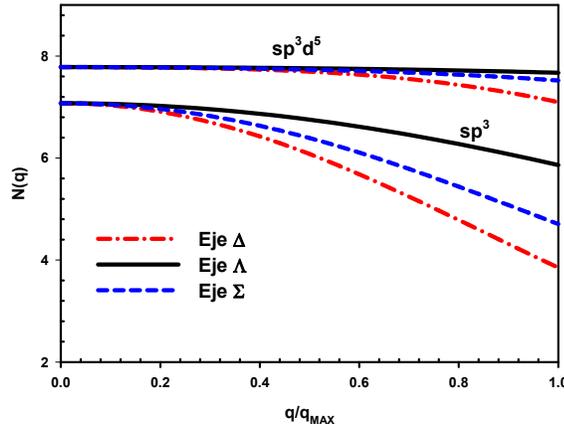


Figura 5.5: Número de electrones efectivos para el Silicio, ecuación (2.7) para las bases sp^3 y sp^3d^5 en los ejes Δ , Λ y Σ .

Sabemos que en el régimen de altas velocidades la potencia de pérdidas va como la fórmula

$\vec{q} \cdot 2\pi/a$			n_{ef}			
q_x	q_y	q_z	sp^3		sp^3d^5	
7/8	3/8	1/8	3.82	52 %	7.23	10 %
7/8	1/8	1/8	4.24	47 %	7.32	9 %
5/8	5/8	1/8	4.01	50 %	7.36	8 %
5/8	3/8	3/8	4.35	46 %	7.42	7 %
5/8	3/8	1/8	4.80	40 %	7.53	6 %
5/8	1/8	1/8	5.35	33 %	7.61	5 %
3/8	3/8	3/8	5.15	36 %	7.58	5 %
3/8	3/8	1/8	5.66	29 %	7.67	4 %
3/8	1/8	1/8	6.23	22 %	7.73	3 %
1/8	1/8	1/8	6.54	18 %	7.78	3 %

Tabla 5.2: Silicio: Número de electrones efectivos, ecuación (2.7), para los 10 puntos especiales de Chady & Cohen y su desviación en % con respecto de los 8 electrones por celda primitiva para las dos bases sp^3 y sp^3d^5

de Bethe y es proporcional a la densidad de electrones por celda primitiva n_o :

$$\left[\frac{dE}{dx} \right]_{Bethe} \approx \frac{4\pi Z_1^2}{mv^2} \cdot n_o \cdot \ln \left(\frac{2mv^2}{\hbar\omega_p} \right)$$

por tanto, para tener un buen comportamiento de la potencia de pérdidas en este límite de velocidades es fundamental que se cumplan las reglas de la suma.

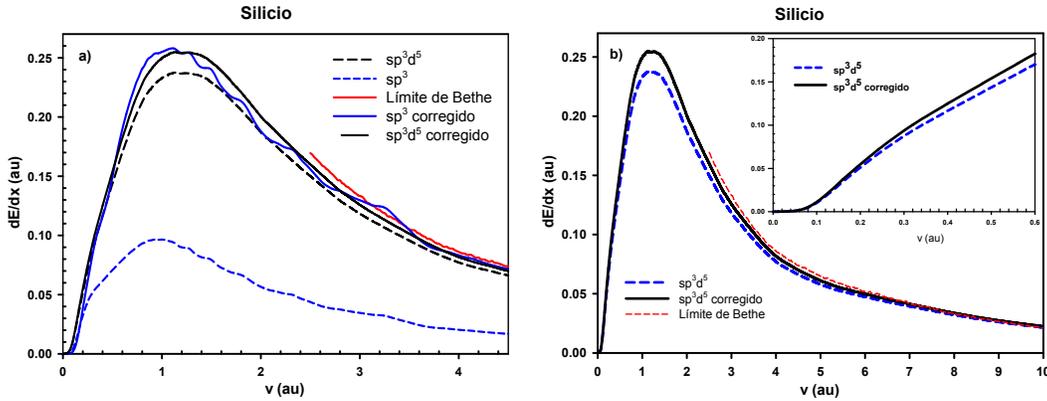


Figura 5.6: Potencia de pérdidas aleatoria corregida y no corregida en el Silicio para la base sp^3 con 60 puntos especiales de Chady & Cohen y un corte de $|\vec{q} + \vec{G}| < 5$ ($2\pi/a$) y para la base sp^3d^5 10 puntos especiales y cortes de 2.5 en unidades de $2\pi/a$ para $|\vec{q} + \vec{G}|$

En la gráfica 5.6(a) comparamos los resultados de potencia de pérdidas para las dos bases con el límite de Bethe. La potencia de pérdidas calculada con sp^3d^5 tiene un buen comportamiento, pues en el régimen de altas velocidades tiende al límite de Bethe mientras que la calculada en la base sp^3 se aleja de este límite porque, como ya hemos visto, el número de electrones por celda primitiva no alcanza los 8 electrones. Este resultado es otro argumento

que refuerza la hipótesis de que para tener buenos resultados en el Silicio es necesario una base con orbitales d, capítulo 3.1.

Para solventar el problema de la falta de exactitud en las reglas de la suma, sobre todo para la base sp^3 , hemos propuesto "renormalizar" la función dieléctrica por un factor de escala $\alpha(\vec{q})$ que garantice la exactitud de dichas reglas. En otras palabras, vamos a realizar el siguiente cambio en la ecuación (5.7):

$$\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}^{-1}(\vec{q},\omega) \longrightarrow \alpha(\vec{q}) \cdot \epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}^{-1}(\vec{q},\omega)$$

donde el parámetro $\alpha(\vec{q})$ se ajusta a partir de la ecuación (2.6) para que se cumpla la regla de la suma:

$$\int_0^\infty \omega \cdot \text{Im} \left[\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}^{-1}(\vec{q},\omega) \right] \cdot \alpha(\vec{q}) \cdot d\omega = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2(\vec{q},\vec{G},\vec{G}')$$

con la frecuencia de plasma ω_p definida como:

$$\omega_p(\vec{q},\vec{G}=0,\vec{G}'=0) = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_o}{m}}$$

Llamaremos potencia de pérdidas "corregida" a la potencia de pérdidas calculada incluyendo el factor $\alpha(\vec{q})$. En la gráfica 5.6 vemos los resultados de la potencia de pérdidas corregida y no corregida, comparándolas con el límite de Bethe. Los resultados son muy significativos, ahora las pérdidas corregidas para las dos bases convergen correctamente al límite de Bethe y tienen valores parecidos. En el caso sp^3 el factor $\alpha(\vec{q})$ es fundamental para tener un buen comportamiento de potencia de pérdidas, sin embargo para la base sp^3d^5 este factor solo supone una diferencia del 14% en el peor de los casos, entorno al máximo de la potencia de pérdidas.

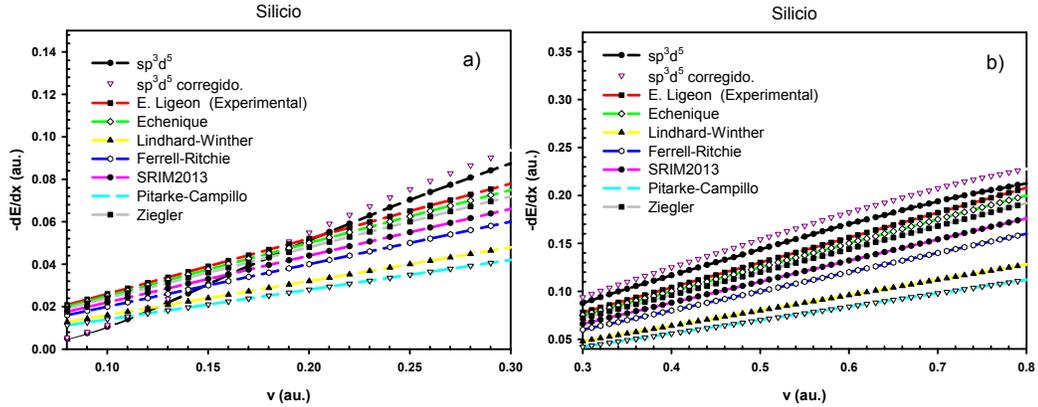


Figura 5.7: Potencia de pérdidas aleatoria corregida y no corregida en el Silicio para la base sp^3d^5 en los intervalos de velocidad de (0.06, 0.3) au. gráfica a) y (0.3, 0.8) au. gráfica b) comparada con diversos autores y los resultados experimentales

En el resto de este capítulo, a menos que indiquemos lo contrario, estudiaremos solamente la base sp^3d^5 . La gráfica 5.6(b) representa la potencia de pérdidas electrónica para esta base,

con y sin la corrección $\alpha(\vec{q})$, además de un detalle del régimen a bajas velocidades. En este detalle podemos ver que la potencia de pérdidas es prácticamente nula por debajo de $v \approx 0.06$ au, lo que significa que para estas velocidades, el protón apenas sufre frenado debido a los electrones del material. Para velocidades superiores a unos pocos keV, el comportamiento la potencia de pérdidas pasa a ser proporcional a la velocidad[73, 74].

La tabla 5.3 resume los resultados de esta constante de proporcionalidad junto con los de otros autores y el valor experimental[75]. Nuestros cálculos en la tabla 5.3 son corregidos, en una base sp^3d^5 , con y sin efectos locales (solo aproximación RPA). Los resultados son bastante discrepantes, por ejemplo, Lindhard-Winther[76] y Pitarke & Campillo[37] con un modelo TDLDA dan un resultado próximo a 0.15 au, mientras que el resto de los autores se aproximan más al valor experimental[75] de 0.26 au. En nuestro caso, gráfica 5.7 y tabla 5.3, para energías ligeramente superiores a la del gap, el frenado es prácticamente proporcional a la velocidad con una constante de 0.42 y 0.39 a.u, en el intervalo (0.06,0.3) au, y de 0.27 y 0.25 au. en el intervalo (0.3,0.8) para la potencia de frenado corregida y no corregida respectivamente. Esto supone, aproximadamente, un error con respecto al experimental del orden de 50 %, en el intervalo (0.06,0.3), y de 4 % en el intervalo (0.3,0.8).

Si realizamos un ajuste por mínimos cuadrados de la potencia de pérdidas corregida, con efectos locales, en todo el intervalo de velocidades que va desde 0 a 0.8 au, el resultado es 0.31 au, y si eliminamos los efectos no locales, el resultado es de 0.25 au, una diferencia del 20 % y 4 % respectivamente. Todos estos resultados nos demuestran que los efectos no locales y del gap no son despreciables en el Silicio. El efecto del gap tiende a reducir la potencia de pérdidas[77, 78] mientras que los efectos locales tienden a aumentarla[65]. Por este motivo a velocidades inferiores a los 0.2 au, ver gráfica 5.7(a), nuestros resultados son menores (dominan los efectos reductores del gap), y mayores por encima (dominan los efectos no locales) a los de otros autores.

En el intervalo de velocidades de 0.3 au. a 0.8 au, ver gráfica 5.7(b), nuestros resultados reproducen una pendiente similar a la experimental, pero dan un valor de potencia de pérdidas un 10 % superior al experimental. Pensamos que nuestros resultados muestran diferencias en estos intervalos, porque en el intervalo (0.3,0.8) la polarización del medio es más importante y se ve reforzada por los efectos locales, además porque, fenómenos que no hemos considerado, como onda wake, y sobre todo, de transferencia de carga, apantallan la carga del protón $Z_1 = +1$ por una carga efectiva $z_1^* < 1$, reduciendo de esta forma la potencia de pérdidas[79], sobre todo, en el intervalo (0.0,0.3).

Modelo	$-\frac{1}{v} \frac{dE}{dx}$ (a.u.)	Diferencia
sp^3d^5 +LE, ajuste $0.06 < v < 0.3$	0.42	62 %
sp^3d^5 +LE, ajuste $0.3 < v < 0.8$	0.27	4 %
sp^3d^5 +LE, ajuste $0 < v < 0.8$	0.31	19 %
sp^3d^5 (RPA) ajuste $0 < v < 0.8$	0.25	4 %
E. Ligeon - A. Guivarch (Exp) [75]	0.26	0 %
Echenique-Nieminen-Ritchie [80]	0.25	4 %
Lindhard-Winther [76]	0.16	38 %
Ferrell-Ritchie [81]	0.20	23 %
SRIM2013[82]	0.22	15 %
Ziegler[67]	0.24	8 %
Pitarke & Campillo (TDLDA) [37]	0.14	46 %

Tabla 5.3: Constante de proporcionalidad en au. para la potencia de pérdidas y la velocidad en el régimen de bajas velocidades.

En la gráfica 5.8 mostramos la potencia de pérdidas total (electrones de valencia más los del core) para un movimiento aleatorio del protón en Silicio comparados con los datos experimentales de Ziegler[67], SRIM2013[82] y Beger[83]. Utilizamos los cálculos Mathar[69] para incluir la contribución de los electrones 2s y 2p del Silicio a la potencia de pérdidas total.

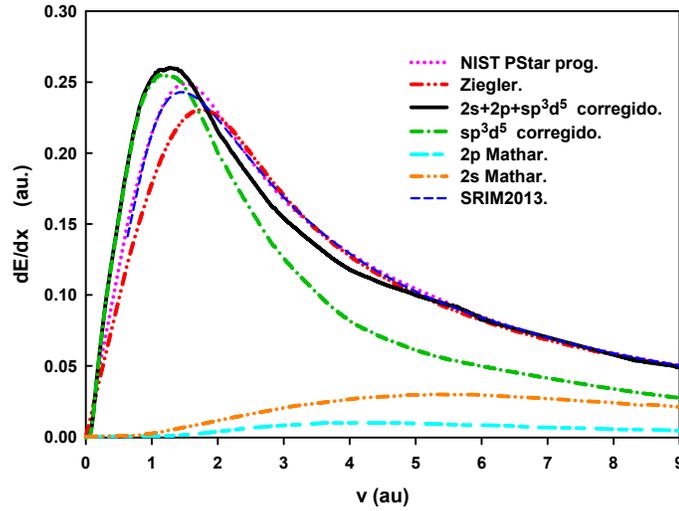


Figura 5.8: Potencia de pérdidas total, electrones del core más electrones de valencia para un movimiento aleatorio del protón en Silicio.

Nuestros resultados se ajustan razonablemente bien por encima de los 2.0 au. sin embargo en el máximo de la potencia de pérdidas, intervalo (1.0,2.0) au. de la gráfica 5.8 nuestros resultados son ligeramente mayores a los experimentales, entorno a un 10 %. Incluso la posición

del máximo de la potencia de pérdidas es menor en nuestros cálculos, 1.2 au. frente al 1.4 au. de SRIM2013 o 1.7 de Ziegler. Pensamos que estas diferencias se deben a que el parámetro corrector $\alpha(\vec{q})$, en este rango de velocidades, debe sobrestimar ligeramente la potencia de pérdidas (no olvidemos que la suma con 10 puntos especiales en este rango es más imprecisa, tabla 5.2) y, sobre todo, a efectos no lineales que no hemos considerado, como procesos de intercambio de carga, frenado no lineal, etc., discutidos por otros autores[65].

Potencia de pérdidas canalizada o Channeling en Silicio

Cuando tenemos un material cristalino, los procesos físicos de dispersión y pérdida de energía dependen de la orientación relativa del haz de protones incidentes y del material blanco. Este efecto se llama canalización o "channeling" en inglés y se puede entender de la siguiente forma: si la dirección de una partícula incidente sobre la superficie del cristal coincide aproximadamente con una de las direcciones cristalinicas, por ejemplo un eje de simetría del cristal, la partícula tendrá una probabilidad muy alta de deflectarse con un ángulo muy pequeño cuando cruce el primer plano atómico de la red, lo mismo sucederá cuando pase por los sucesivos planos después de éste, así, la partícula sufre una serie de colisiones correlacionadas que le conducirán en una trayectoria oscilante a través de los canales abiertos entre las filas atómicas o los planos atómicos, ver figura 5.9(a).

El resultado final de esta canalización es una reducción significativa del espectro de dispersión angular y, por tanto, una disminución en la potencia de pérdidas. Por el contrario, si la partícula penetra muy cerca de alguna fila de átomos, o si su ángulo de incidencia es tal que se acerca demasiado a una fila atómica, entonces actuarán las fuerzas de repulsión desviando la partícula del "canal" mediante fuertes colisiones. A partir de ese momento, la trayectoria de partícula se puede equiparar a una trayectoria de tipo aleatoria o "random" como las que ya hemos estudiado en la sección anterior, ver figura 5.9(b).

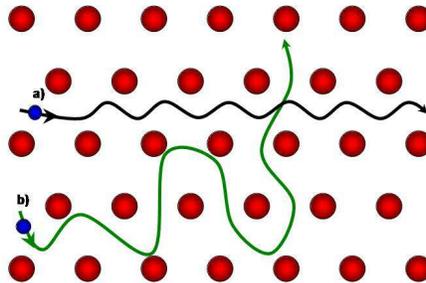


Figura 5.9: Ilustración esquemática de dos partículas que atraviesan una red cristalina. a) En condiciones de canalización. b) No canalizada o aleatoria.

La potencia de pérdidas canalizada se puede calcular, dentro de la teoría de la respuesta dieléctrica, y utilizando el formalismo de Hanke & Sham con la ecuación (5.8) donde la suma

en \vec{G}_1 de la ecuación (5.8) se corta para quedarnos con la primera componente dominante de Fourier.

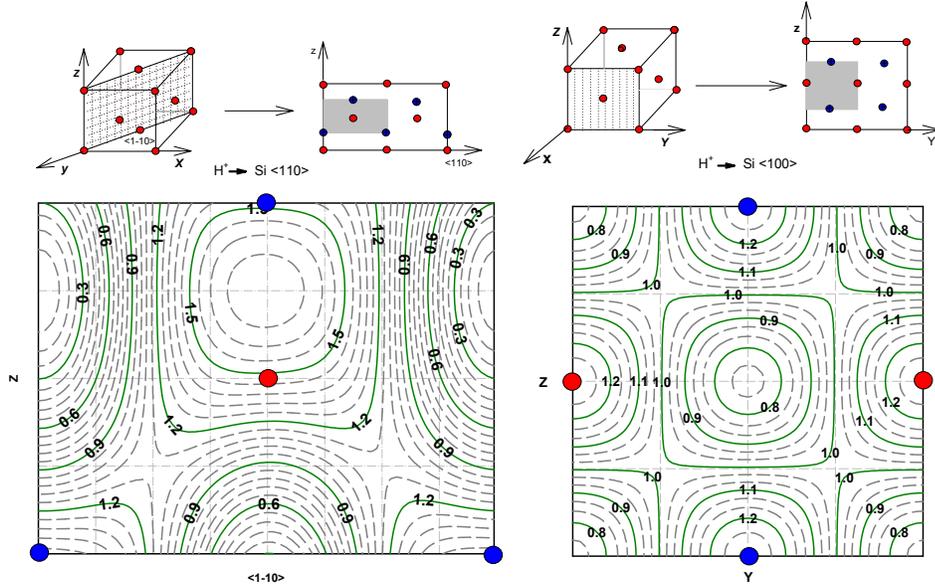


Figura 5.10: Potencia de pérdidas canalizada de protones con $v = 1.2$ au, en Silicio y normalizada a la potencia de pérdidas aleatoria en los canales $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ para esa misma velocidad con una base sp^3d^5

La gráfica 5.10 representa la potencia de pérdidas de protones con $v = 1.2$ au, calculada en la base sp^3d^5 del Silicio, en los canales $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ respectivamente. La potencia de pérdidas de la gráfica 5.10 se ha promediado a lo largo del eje del canal, y se ha normalizado a la potencia de pérdidas aleatoria a esa misma velocidad $\mathcal{S}(R_o, v)/S_R(v)$.

La gráfica 5.11 representa Potencia de pérdidas de protones con $v = 1.2$ au, promediada en los canales $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ y normalizada comparada con la densidad relativa de electrones de valencia para esos mismos canales. Por lo general, en las regiones próximas a las cadenas atómicas la densidad de electrones es más alta que en las zonas más alejadas, y en estas regiones, la pérdida de energía de los protones canalizados es mayor que la pérdida de energía en electrones de valencia en un objetivo no orientado o potencia de pérdidas aleatoria. Además, se observa que la potencia de pérdidas reproduce la forma de la distribución de densidad de electrones de valencia aunque es insensible a los detalles de dicha distribución, lo que refleja una relación de proporcionalidad entre dichas magnitudes.

En el canal $\langle 110 \rangle$ las componentes de Fourier dominantes de la potencia de pérdidas y de la densidad de carga son $\vec{G} = 2\pi/a (\pm 1, \pm 1, \pm 1)$. Básicamente estas componentes son la que determinan el patrón de distribución de la densidad electrónica local y la pérdida de energía, el resto de las componentes nos dan los detalles finos de las pérdidas o la distribución. Por tanto, podemos plantear una relación lineal entre la pérdida de energía y la densidad[84] para cada canal. Por ejemplo para el canal $\langle 110 \rangle$ tenemos:

$$\mathcal{S}_{rel}(\vec{r}) = \frac{\mathcal{S}(\vec{r})}{\mathcal{S}_{Rand}} = \beta \cdot \rho_{rel}(\vec{r}) + (1 - \beta) \quad \text{donde} \quad \beta = \frac{\mathcal{S}(111)}{\mathcal{S}(0) f(111)} \quad (5.13)$$

Nuestros cálculos del parámetro β para este canal en el Silicio dieron un $\beta = 0.57$ un valor muy cercano al valor obtenido por otros autores[84], $\beta = 0.5$.

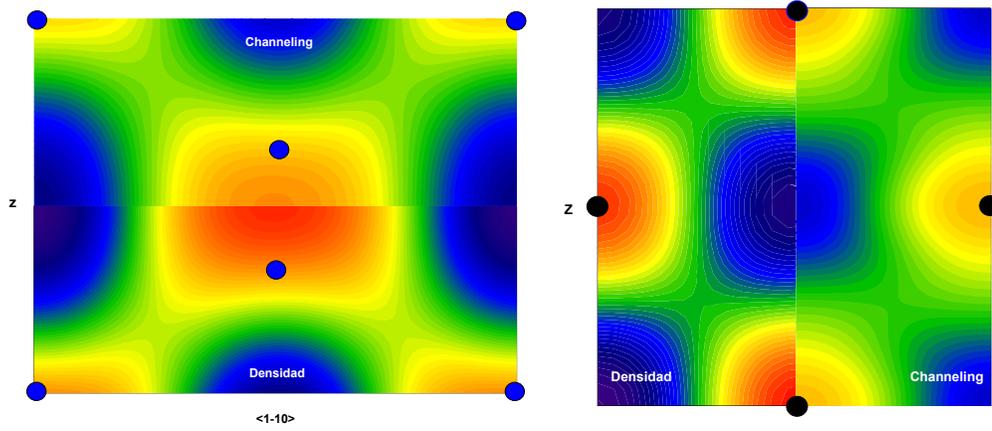


Figura 5.11: Silicio: Potencia de pérdidas canalizada de protones con $v = 1.2$ au. promediada sobre los canales $\langle 110 \rangle$ (primera gráfica parte superior) y $\langle 100 \rangle$ (segunda gráfica lado derecho) y normalizada con la potencia de pérdidas aleatoria a esa misma velocidad. En estas mismas gráficas se compara el Channeling con la densidad relativa de electrones de valencia para el canal $\langle 110 \rangle$ (primera gráfica parte inferior) y para el canal $\langle 100 \rangle$ (segunda gráfica lado izquierdo) en una base sp^3d^5

Capítulo 6

Conclusiones

En esta tesis hemos estudiado el formalismo Hanke & Sham para la respuesta dieléctrica utilizando una base local de orbitales atómicos generados a partir del método Fireball y su aplicación a un semiconductor de Silicio. Durante el desarrollo de la tesis hemos puesto de manifiesto, entre otras cosas:

- Que la base de orbitales atómicos Fireball sp^3d^5 es la más adecuada para estudiar las propiedades del Silicio. Las bases locales generadas solamente con orbitales s y p optimizados o dobles no son suficientes para reproducir con precisión los datos experimentales de la función dieléctrica o la función de pérdidas. Esto es así porque en el Silicio hay elementos de matriz de la respuesta dieléctrica que requieren una polarización que sólo se pueden obtener con orbitales d o superiores. Los cálculos que hemos realizado en esta tesis de bandas, gráfica 2.4, número efectivo de electrones, gráfica 2.7 y función dieléctrica, gráfica 3.5 y potencia de pérdidas gráfica 5.6 demuestran claramente esta afirmación.
- Que para obtener buenos resultados en la función dieléctrica del Silicio y su inversa es necesario incluir, además de los efectos locales y los efectos del excitón, la corrección por la autoenergía. La función dieléctrica calculada solamente con la aproximación RPA y efectos locales puede ser suficiente para reproducir el principal pico de absorción óptico del Silicio ≈ 4.4 eV. pero es insuficiente para reproducir el pico del excitón ≈ 3.4 eV. y el desplazamiento de este pico a energías más bajas, gráfica 3.14.
- Hemos demostrado que la utilización de la base local es una alternativa muy interesante a la base de ondas planas porque permite invertir la función dieléctrica sin tener que truncar la matriz infinita $\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q},\omega)$ o equivalentemente permite resolver de forma exacta la ecuación Dyson para la polarizabilidad. Además, la base local se puede aplicar para hacer estudios “ab initio” incluyendo efectos de muchos cuerpos no sólo a sistemas con gran número de partículas como aislantes, semiconductores y superficies, sino también a sistemas como macromoléculas, cluster, nanosistemas.

- Hemos desarrollado y ampliado todo el formalismo Hanke & Sham a una base local de orbitales atómicos, incluyendo efectos locales y excitónicos. También hemos visto que se pueden aplicar las ideas básicas del formalismo Hanke & Sham para hacer un cálculo GW de la autoenergía de la cuasipartícula. En particular hemos aplicado este formalismo a la aproximación COHSEX estática para añadir la corrección por la autoenergía de la cuarta y quinta bandas del Silicio.
- Hemos propuesto un procedimiento general para incluir el apantallamiento y los efectos dinámicos en la matriz de interacción electrón-hueco. Para reproducir correctamente los efectos excitónicos en la respuesta dieléctrica tenemos que tener en cuenta el apantallamiento en la matriz de interacción electrón-hueco y que este apantallamiento es, en general, dependiente de la frecuencia o dinámico y que es posible aproximarlos por un apantallamiento efectivo estático.
- Hemos aplicado la respuesta dieléctrica al estudio de la potencia de pérdidas y el Channeling de los electrones de valencia en el Silicio. En especial hemos podido hacer un estudio teórico del comportamiento de las pérdidas del protón en la zona de bajas y muy bajas velocidades, donde el gap y los detalles de la estructura de bandas son más importantes, y donde los electrones del core tienen menos influencia.
- Hemos incluido en los apéndices los desarrollos más importantes del formalismo Hanke & Sham y la aproximación COHSEX de la autoenergía, así como los cálculos y aproximaciones para las integrales de repulsión de Coulomb y del potencial apantallado.

Cuando Hanke & Sham propusieron una respuesta dieléctrica deducida a partir de una base de orbitales localizados, la potencia de cálculo de los ordenadores no era demasiado grande, por este motivo esta teoría no tuvo un gran desarrollo. Actualmente, y sobre todo en un futuro, con el aumento de la capacidad de cálculo de los ordenadores, la optimización de los algoritmos y los programas, y el uso de la paralelización, podremos manejar bases con orbitales s, p, d, f.. que darán gran precisión con tiempos de cálculo razonables, lo que nos permitiría estudiar gran variedad de materiales. Teniendo en cuenta esta idea, el siguiente paso después de esta tesis, y en el que ya estamos metidos, consiste en mejorar y completar algunos aspectos tanto teóricos, como de programación, por ejemplo:

- Optimizar algunos programas y/o subrutinas para evitar cálculos innecesarios. Es necesario incluir algoritmos que mejoren el funcionamiento de algunas subrutinas sobre todo en lo que se refiere al cálculo de los elementos de la matriz electrostática y de interacción electrón-hueco.
- Acelerar el computo de las matrices N^o , V y V^x por medio de la paralelización porque son las que más tiempo CPU consumen.
- Incorporar nuestros resultados de autoenergía GW en base local a los programas de la respuesta dieléctrica. En el capítulo 3.2 la autoenergía se introducía recuperando los resultados de Hybertsen y Louie[44] porque en ese momento no disponíamos de cálculos

GW con nuestro modelo más precisos. Falta, por lo tanto, realizar estos cálculos pero con nuestro modelo GW.

- Incluir los efectos dinámicos en el cálculo de la autoenergía GW. Este punto sin duda permitiría mejorar los resultados GW y tener una aproximación más precisa de la autoenergía.

Terminadas estas mejoras en nuestros programas, el siguiente paso es aplicar este formalismo a distintos materiales:

- Aplicar el formalismo para estudiar las propiedades ópticas de otros semiconductores de interés: Ge, AsGA aleaciones de Silicio y Carbono $Si_{1-x}C_x$, Grafeno.
- Estudio de sistemas con superficies e intercapas.
- Aplicación a Cluster y nanosistemas.

Apéndice A

Ecuaciones de la teoría Hanke y Sham.

A.1. Cálculo de la polarizabilidad propia \tilde{P} en base local.

En este apéndice vamos a calcular la expresión polarizabilidad propia en el espacio de momentos $\tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega)$ dentro del formalismo Hanke & Sham con una base de orbitales atómicos localizados. Según la expresión (1.47):

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle \\ &\quad \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) \cdot \langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | n_5, \vec{k}'' \rangle \end{aligned}$$

si sustituimos $\langle n_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle$ y $\langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | n_5, \vec{k}'' \rangle$ por su valor calculado en el apéndice A.2, recordemos que los índices en átomos base i_1, i_2, i_5, i_6 quedan incluidos en los vectores $\vec{\rho}_{i_1 i_2}$ y $\vec{\rho}_{i_6 i_5}$;

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \vec{\rho}_{i_1 i_2}}} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \\ &\quad A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) \cdot \\ &\quad \sum_{\substack{\alpha_5, \alpha_6 \\ \vec{\rho}_{i_6 i_5}}} C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \cdot \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_6 i_5}} \cdot A_{\alpha_5, \alpha_6, \vec{\rho}_{i_6 i_5}}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \vec{\rho}_{i_1 i_2}}} \sum_{\substack{\alpha_5, \alpha_6 \\ \vec{\rho}_{i_5 i_6}}} A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \\ &\quad \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) \cdot C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \cdot \\ &\quad \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_6 i_5}} \cdot A_{\alpha_6, \alpha_5, \vec{\rho}_{i_6 i_5}}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

para simplificar la notación y los índices en los sumatorios definimos $s_1 = \alpha_1, \alpha_2, \vec{\rho}_{i_1 i_2}$ y $s_3 = \alpha_5, \alpha_6, \vec{\rho}_{i_5 i_6}$ y con estas definiciones nos queda:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \sum_{s_1} \sum_{s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot \\ &\quad \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) \cdot \\ &\quad \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \cdot e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_5 i_6}} \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{s_1} \sum_{s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot \\ &\quad \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) \cdot \\ &\quad \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \cdot e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_5 i_6}} \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

si llamamos $N_{s_1, s_3}(\vec{q}, \omega)$ a:

$$\begin{aligned} N_{s_1, s_3}(\vec{q}, \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \\ &\quad \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) \cdot \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \cdot e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_5 i_6}} \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

la ecuación para \tilde{P} en forma matricial se escribe:

$$\tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) = \sum_{s_1 s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot N_{s_1, s_3}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}') \quad (\text{A.2})$$

Ahora procedemos a aproximar π por el diagrama de Feynman de la figura 1.7 o aproximación Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \vec{q}; \omega) &\cong \\ &\quad \pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) \cdot \delta_{n_1, n_5} \cdot \delta_{n_2, n_6} \cdot \delta_{\vec{k}, \vec{k}''} - \frac{1}{2} \cdot \pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) \cdot \\ &\quad \sum_{n_3, n_4, \vec{k}'} v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) \cdot \pi(n_4, \vec{k}' + \vec{q}, n_3, \vec{k}', n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \vec{q}; \omega) \end{aligned}$$

el término $v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q})$ lo hemos calculado en el apéndice A.4 y vale:

$$\begin{aligned} v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) &= \sum_{s_1 s_2} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \cdot e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot \\ &\quad V_{s_1, s_2}^x(\vec{q}) \cdot \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* \cdot C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_4 i_3}} \end{aligned}$$

donde:

$$V_{s_1, s_2}^x(\vec{q}) = \sum_{\vec{R}_o} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_{i_2} - \vec{r}_{i_3} + \vec{R}_o)} \cdot \int d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{r}' \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{r}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_o) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}' - \vec{r}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{r}_{i_3}) \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r} - \vec{r}_{i_4} - \vec{R}_l') \quad (\text{A.3})$$

Teniendo en cuenta la aproximación Hartree-Fock para π podemos escribir \tilde{P} como:

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i\cdot(\vec{q} + \vec{G})\cdot\vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle \cdot \\ &\pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) \langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i\cdot(\vec{q} + \vec{G}')\cdot\vec{r}'} | n_5, \vec{k}'' \rangle = \\ &\sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i\cdot(\vec{q} + \vec{G})\cdot\vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle \cdot [\pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) \cdot \delta_{n_1, n_5} \cdot \delta_{n_2, n_6} \cdot \delta_{\vec{k}, \vec{k}''} \\ &- \frac{1}{2} \cdot \pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) \cdot \sum_{n_3, n_4, \vec{k}'} v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ &\pi(n_4, \vec{k}' + \vec{q}, n_3, \vec{k}', n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \vec{q}; \omega)] \langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i\cdot(\vec{q} + \vec{G}')\cdot\vec{r}'} | n_5, \vec{k}'' \rangle \end{aligned}$$

que nos permite separar la polarizabilidad propia \tilde{P} en dos términos:

$$\tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) = \tilde{P}^o(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) + \tilde{P}^1(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega)$$

donde:

$$\begin{aligned} \tilde{P}^o(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i\cdot(\vec{q} + \vec{G})\cdot\vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle \cdot \\ &\pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) \cdot \delta_{n_1, n_5} \cdot \delta_{n_2, n_6} \cdot \delta_{\vec{k}, \vec{k}''} \cdot \langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i\cdot(\vec{q} + \vec{G}')\cdot\vec{r}'} | n_5, \vec{k}'' \rangle \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \tilde{P}^1(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= -\frac{1}{2} \cdot \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i\cdot(\vec{q} + \vec{G})\cdot\vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle \cdot \pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) \cdot \\ &\cdot \sum_{n_3, n_4, \vec{k}'} v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) \cdot \pi(n_4, \vec{k}' + \vec{q}, n_3, \vec{k}', n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \vec{q}; \omega) \cdot \\ &\langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i\cdot(\vec{q} + \vec{G}')\cdot\vec{r}'} | n_5, \vec{k}'' \rangle \end{aligned}$$

si sustituimos los valores de π^o y de $\langle n_2, \vec{k} | e^{-i\cdot(\vec{q} + \vec{G})\cdot\vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle$, $\langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i\cdot(\vec{q} + \vec{G}')\cdot\vec{r}'} | n_5, \vec{k}'' \rangle$ calculados en el apéndice A.2:

$$\pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) = \frac{2}{N} \cdot \frac{f_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - f_{n_2}(\vec{k})}{E_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - E_{n_2}(\vec{k})}$$

\tilde{P}^o queda:

$$\begin{aligned} \tilde{P}^o(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \vec{\rho}_{i_1 i_2}}} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \\ &e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \delta_{n_1, n_5} \cdot \delta_{n_2, n_6} \cdot \delta_{\vec{k}, \vec{k}''} \cdot \frac{2}{N} \cdot \frac{f_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - f_{n_2}(\vec{k})}{E_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - E_{n_2}(\vec{k})} \cdot \\ &\cdot \sum_{\substack{\alpha_5, \alpha_6 \\ \vec{\rho}_{i_5 i_6}}} C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \cdot \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_5 i_6}} \cdot A_{\alpha_6, \alpha_5, \vec{\rho}_{i_6 i_5}}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}^o(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \vec{\rho}_{i_1 i_2}}} \sum_{\substack{\alpha_5, \alpha_6 \\ \vec{\rho}_{i_5 i_6}}} A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \\ &\sum_{\substack{n_1, n_2 \\ \vec{k}}} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot \frac{2}{N} \cdot \frac{f_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - f_{n_2}(\vec{k})}{E_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - E_{n_2}(\vec{k})} \cdot \\ &\left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}) \cdot e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_5 i_6}} \cdot A_{\alpha_6, \alpha_5, \vec{\rho}_{i_6 i_5}}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

Renombramos los índices $s_1 = \alpha_1, \alpha_2, \vec{\rho}_{i_1 i_2}$ y $s_3 = \alpha_5, \alpha_6, \vec{\rho}_{i_5 i_6}$ y teniendo en cuenta la definición de N en la ecuación (A.1) llamaremos $N_{s_1, s_3}^o(\vec{q})$ al término:

$$\begin{aligned} N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega) &= \frac{2}{N} \cdot \sum_{n_1, n_2, \vec{k}} e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \\ &\cdot \frac{f_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - f_{n_2}(\vec{k})}{E_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - E_{n_2}(\vec{k})} \cdot \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}) \cdot e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_6 i_5}} \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

y por tanto \tilde{P}^o se puede poner matricialmente como:

$$\tilde{P}^o(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) = \sum_{s_1, s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}')$$

El primer término \tilde{P}^o corresponde al diagrama a) en la figura 1.8 o diagrama de la burbuja que corresponde a la aproximación Hartree o RPA para la polarizabilidad.

De la misma forma que hemos calculado \tilde{P}^o se deduce:

$$\begin{aligned} \tilde{P}^1(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= -\frac{1}{2} \cdot \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \sum_{s_1} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}}. \\ A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \pi^o(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}; \omega) &\cdot \sum_{\substack{n_3, n_4 \\ \vec{k}'}} v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ \pi(n_4, \vec{k}' + \vec{q}, n_3, \vec{k}', n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) &\cdot \sum_{s_3} \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}''). \\ &e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_6 i_5}} \cdot A_{\alpha_6, \alpha_5, \vec{\rho}_{i_5 i_6}}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{P}^1(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= -\frac{1}{2} \cdot \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}, \vec{k}''} \sum_{s_1} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}}. \\ A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \frac{2}{N} \cdot \frac{f_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - f_{n_2}(\vec{k})}{E_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - E_{n_2}(\vec{k})} &\sum_{\substack{n_3, n_4 \\ \vec{k}'}} \sum_{s_1'} \sum_{s_2} \left[C_{i_1', \alpha_1'}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* \cdot \\ C_{i_2', \alpha_2'}^{n_2}(\vec{k}) \cdot \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* \cdot C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) &\cdot e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1' i_2'}} \cdot e^{+i \cdot (\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_4 i_3}}. \\ V_{s_1', s_2}^x(\vec{q}) \cdot \pi(n_4, \vec{k}' + \vec{q}, n_3, \vec{k}', n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) &\cdot \sum_{s_3} \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot \\ C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \cdot e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_6 i_5}} &\cdot A_{\alpha_6, \alpha_5, \vec{\rho}_{i_5 i_6}}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

donde hemos llamado $s_1' = \alpha_1' \alpha_2', \vec{\rho}_{i_1' i_2}'$. Reagrupando términos en esta última expresión:

$$\begin{aligned} \tilde{P}^1(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= -\frac{1}{2} \sum_{\substack{s_1, s_1' \\ s_2, s_3}} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \frac{2}{N} \cdot \sum_{\substack{n_1, n_2 \\ \vec{k}}} e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}}. \\ \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \frac{f_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - f_{n_2}(\vec{k})}{E_{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) - E_{n_2}(\vec{k})} &\cdot \left[C_{i_1', \alpha_1'}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_2', \alpha_2'}^{n_2}(\vec{k}) \cdot \\ e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1' i_2}'} \cdot V_{s_1', s_2}^x(\vec{q}) \cdot \sum_{\substack{n_3, n_4 \\ n_5, n_6}} \sum_{\vec{k}', \vec{k}''} &e^{+i \cdot (\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_4 i_3}} \cdot \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* \cdot C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ \pi(n_4, \vec{k}' + \vec{q}, n_3, \vec{k}', n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \omega) &\cdot \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* \cdot C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}''). \\ &e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_6 i_5}} \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}') \end{aligned}$$

y ahora con las definiciones de $N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega)$ y $N_{s_2, s_3}(\vec{q}, \omega)$, ecuaciones (A.1) y (A.4) tenemos:

$$\tilde{P}^1(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{s_1, s_1' \\ s_2, s_3}} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega) \cdot V_{s_1', s_2}^x(\vec{q}) \cdot N_{s_2, s_3}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}')$$

por tanto:

$$\begin{aligned}\tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \tilde{P}^o(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) + \tilde{P}^1(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) \\ &= \sum_{s_1, s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}') \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{s_1, s'_1, s_2, s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega) \cdot V_{s'_1, s_2}^x(\vec{q}) \cdot N_{s_2, s_3}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}')\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \sum_{s_1, s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot [N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{s'_1, s_2} N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega) \cdot V_{s'_1, s_2}^x(\vec{q}) \cdot N_{s_2, s_3}(\vec{q}, \omega)] \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}')\end{aligned}$$

comparando esta ecuación con la ecuación (A.2) se deduce:

$$N_{s_1, s_3}(\vec{q}, \omega) = N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}) - \frac{1}{2} \sum_{s'_1, s_2} N_{s_1, s_3}^o(\vec{q}, \omega) \cdot V_{s'_1, s_2}^x(\vec{q}) \cdot N_{s_2, s_3}(\vec{q}, \omega)$$

utilizando la notación matricial:

$$N = N^o - \frac{1}{2} N^o V^x N \quad (\text{A.5})$$

despejando N en la ecuación (A.5) :

$$\begin{aligned}N + \frac{1}{2} N^o V^x N &= N^o \\ [I + \frac{1}{2} N^o V^x] N &= N^o \\ N &= [I + \frac{1}{2} N^o V^x]^{-1} N^o\end{aligned}$$

o equivalentemente como aparece en el artículo de Hanke y Sham[4]:

$$\begin{aligned}N &= [I - \frac{1}{2} N^o V^x + \frac{1}{2^2} N^o V^x N^o V^x - \frac{1}{2^3} N^o V^x N^o V^x N^o V^x + \dots] N^o \\ N &= N^o - \frac{1}{2} N^o V^x N^o + \frac{1}{2^2} N^o V^x N^o V^x N^o - \frac{1}{2^3} N^o V^x N^o V^x N^o V^x N^o + \dots \\ N &= N^o [I - \frac{1}{2} V^x N^o + \frac{1}{2^2} V^x N^o V^x N^o - \frac{1}{2^3} V^x N^o V^x N^o V^x N^o + \dots] \\ N &= N^o [I + \frac{1}{2} V^x N^o]^{-1}\end{aligned}$$

Por tanto, de todo lo anterior y de las ecuaciones (1.44) y (A.2) deducimos que la expresión de $\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega)$ es:

$$\begin{aligned}\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) \\ \epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) &= \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{(\vec{q} + \vec{G})^2} \cdot \sum_{s_1, s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot N_{s_1, s_3}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}')\end{aligned}$$

con:

$$N = N^o [I + \frac{1}{2} V^x N^o]^{-1} \quad (\text{A.6})$$

Para calcular la función de inversa $\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega)$ utilizamos la ecuación (1.45):

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) \quad (\text{A.7})$$

donde χ en la ecuación (A.7) se relaciona con \tilde{P} mediante la ecuación Dyson (1.46):

$$\chi = \tilde{P} + \tilde{P} v \chi \quad (\text{A.8})$$

despejando χ de la ecuación (A.8):

$$\begin{aligned} \chi - \tilde{P} v \chi &= \tilde{P} \\ (I - \tilde{P} v) \chi &= \tilde{P} \\ \chi &= (I - \tilde{P} v)^{-1} \tilde{P} \\ \chi &= \tilde{P} - \tilde{P} v \tilde{P} + \tilde{P} v \tilde{P} v \tilde{P} - \tilde{P} v \tilde{P} v \tilde{P} v \tilde{P} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

de la ecuación (A.2) en forma matricial $\tilde{P} = A N A^+$ y con la ecuación (A.9):

$$\begin{aligned} \chi &= A N A^+ - A N A^+ v A N A^+ + A N A^+ v A N A^+ v A N A^+ - \dots \\ \chi &= A N (I - A^+ v A N + A^+ v A N A^+ v A N - \dots) A^+ \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

definimos ahora la matriz electrostática como $V = A^+ v A$ cuya expresión en el espacio de momentos es, apéndice A.3:

$$\begin{aligned} V_{s,s'}(\vec{q}) &= \sum_{\vec{R}_o} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_o)} \cdot \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R} - \vec{R}_o) \cdot \\ &\quad \phi_{\alpha_2}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \phi_{\alpha_3}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}') \end{aligned}$$

con la definición de V y la ecuación (A.10) queda:

$$\begin{aligned} \chi &= A N (I - V N + V N - \dots) A^+ \\ \chi &= A N (I - V N)^{-1} A^+ \\ \chi &= A S A^+ \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

donde hemos definido la matriz S como $S = N (I - V N)^{-1}$. La inversa de la matriz S o matriz de apantallamiento local:

$$\begin{aligned} S^{-1} &= [N (I - V N)^{-1}]^{-1} \\ S^{-1} &= (I - V N) N^{-1} \\ S^{-1} &= N^{-1} - V \end{aligned}$$

y de la ecuación (A.6) llegamos:

$$\begin{aligned} S^{-1} &= \left(N^o [I + \frac{1}{2} V^x N^o]^{-1} \right)^{-1} - V \\ S^{-1} &= [I + \frac{1}{2} V^x N^o] (N^o)^{-1} - V \\ S^{-1} &= (N^o)^{-1} + \frac{1}{2} V^x - V \end{aligned}$$

y por tanto S en función de N^o , V y V^x vale:

$$\begin{aligned} S &= \left[(N^o)^{-1} + \frac{1}{2} V^x - V \right]^{-1} \\ S &= \left[(N^o)^{-1} - (V - \frac{1}{2} V^x) N^o (N^o)^{-1} \right]^{-1} \\ S &= \left[[I - (V - \frac{1}{2} V^x) N^o] (N^o)^{-1} \right]^{-1} \\ S &= N^o [I - (V - \frac{1}{2} V^x) N^o]^{-1} \end{aligned} \tag{A.12}$$

y por fin de las ecuaciones (A.7), (A.11) y (A.12) llegamos a una expresión para ϵ^{-1} :

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}'; \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + \frac{4\pi e^2}{(\vec{q} + \vec{G})^2} \cdot \sum_{s_1, s_3} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot S_{s_1, s_3}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s_3}^*(\vec{q} + \vec{G}')$$

donde la matriz S se calcula con la ecuación (A.12), N^o con la ecuación (A.4) y las matrices electrostática V y de intercambio o de interacción electrón hueco V^x se calculan según las ecuaciones (A.3) y (A.11), ver apéndices A.3 y A.4 respectivamente.

A.2. Cálculo de $\langle n, \vec{k} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | m, \vec{k} + \vec{q} \rangle$ en base local.

En la expresión general para la polarizabilidad $\tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}')$ ecuación (1.47):

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') &= \langle n_2, \vec{k} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle \cdot \\ &\cdot \pi(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_5, \vec{k}'', n_6, \vec{k}'' + \vec{q}; \vec{q}; \omega) \cdot \langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | n_5, \vec{k}'' \rangle \end{aligned}$$

aparecen términos del tipo $\langle n_2, \vec{k} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle$ y $\langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | n_5, \vec{k}'' \rangle$. En este apéndice vamos a calcular en la base local cuánto vale cada uno de estos elementos de matriz. En nuestra notación habitual tenemos que los estados propios del Hamiltoniano de un electrón:

$$|n, \vec{k}\rangle = \sum_{i, \alpha} C_{i, \alpha} |i, \alpha, \vec{k}\rangle$$

donde:

$$|i, \alpha, \vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i + \vec{R})} |i, \alpha, \vec{k}\rangle$$

siendo $\langle \vec{r} | i, \alpha, \vec{k} \rangle = \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{\tau}_i - \vec{R})$:

$$\begin{aligned}
\langle n_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle &= \\
&= \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \langle i_2, \alpha_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) e^{-i \cdot \vec{k} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2)} \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_1)} \cdot \\
&\quad \cdot \langle i_2, \alpha_2, \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_1 \rangle
\end{aligned}$$

calculemos primero $\langle i_2, \alpha_2, \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_1 \rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle i_2, \alpha_2, \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_1 \rangle &= \\
&= \int d^3 \vec{r}' \phi_{\alpha_2}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_2) e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}'} \phi_{\alpha_1}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_1)
\end{aligned}$$

hacemos el cambio de variable de $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_2$, $d^3 \vec{r}' = d^3 \vec{r}$:

$$\begin{aligned}
\langle i_2, \alpha_2, \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_1 \rangle &= \\
&= \int d^3 \vec{r}' \phi_{\alpha_2}^*(\vec{r}') e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot (\vec{r}' + \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2)} \phi_{\alpha_1}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_1} + \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_1 + \vec{R}_2) \\
&= e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot (\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2)} \cdot \int d^3 \vec{r}' \phi_{\alpha_2}^*(\vec{r}') e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}'} \phi_{\alpha_1}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_1} + \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_1 + \vec{R}_2) \\
&= e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot (\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2)} \cdot (\alpha_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle n_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle &= \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) e^{-i \cdot \vec{k} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2)} e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_1)} \cdot \\
&\quad e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot (\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2)} (\alpha_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N} \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2)} e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_1)} \cdot \\
&\quad e^{-i \cdot \vec{G} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_2)} (\alpha_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N} \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_1} + \vec{R}_2 - \vec{R}_1)} e^{-i \cdot \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} \cdot \\
&\quad e^{-i \cdot \vec{G} \cdot \vec{R}_2} (\alpha_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \rangle
\end{aligned}$$

llamamos $\vec{\rho}_{i_1 i_2} = \vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_1 - \vec{R}_2$, la suma en \vec{R}_1 y \vec{R}_2 depende de la diferencia $\vec{R}_1 - \vec{R}_2$, por tanto, puedo cambiar esta suma por una suma en $\vec{\rho}_{i_1 i_2}$ y \vec{R}_2 :

$$\begin{aligned} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \sum_{\vec{\rho}_{i_1 i_2}} \\ & \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} e^{-i \cdot \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} (\alpha_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle &= \frac{N}{N} \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \sum_{\vec{\rho}_{i_1 i_2}} \\ & \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot e^{-i \cdot \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} \cdot (\alpha_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2} \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle &= \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \sum_{\vec{\rho}_{i_1 i_2}} \\ & \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} e^{-i \cdot \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} (\alpha_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2} \rangle \end{aligned}$$

definimos $A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G})$ (observese que los índices que corresponden a los átomos base i_1, i_2 no aparecen porque van incluidos en la definición de $\vec{\rho}_{i_1 i_2} = \vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}$, así pues:

$$A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) = e^{-i \cdot \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} (\alpha_2 | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | i_1, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2} \rangle$$

que es lo mismo que:

$$A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) = e^{-i \cdot \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} \int d^3 \vec{r} \phi_{\alpha_2}^*(\vec{r}) e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \phi_{\alpha_1}(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2})$$

Así, el elemento de matriz vale:

$$\begin{aligned} \langle n_2, \vec{k} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | n_1, \vec{k} + \vec{q} \rangle &= \\ & \sum_{\substack{i_1, \alpha_1 \\ i_2, \alpha_2}} \sum_{\vec{\rho}_{i_1 i_2}} \left[C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \right]^* C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) e^{+i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}(\vec{q} + \vec{G}) \end{aligned}$$

En la expresión de la polarizabilidad también aparece el término $\langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | n_5, \vec{k}'' \rangle$, de manera similar al apartado anterior se deduce que:

$$\begin{aligned} \langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | n_5, \vec{k}'' \rangle &= \left[\langle n_5, \vec{k}'' | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} | n_6, \vec{k}'' + \vec{q} \rangle \right]^* = \\ & \left[\sum_{\substack{i_5, \alpha_5 \\ i_6, \alpha_6}} \sum_{\vec{\rho}_{i_6 i_5}} \left[C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \right]^* C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) e^{+i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_6 i_5}} A_{\alpha_5, \alpha_6, \vec{\rho}_{i_6 i_5}}(\vec{q} + \vec{G}') \right]^* \end{aligned}$$

y finalmente:

$$\langle n_6, \vec{k}'' + \vec{q} | e^{+i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | n_5, \vec{k}'' \rangle = \sum_{\substack{i_5, \alpha_5 \\ i_6, \alpha_6}} \sum_{\vec{\rho}_{i_6 i_5}} C_{i_5, \alpha_5}^{n_5}(\vec{k}'') \left[C_{i_6, \alpha_6}^{n_6}(\vec{k}'' + \vec{q}) \right]^* e^{-i \cdot (\vec{k}'' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_6 i_5}} A_{\alpha_5, \alpha_6, \vec{\rho}_{i_6 i_5}}^*(\vec{q} + \vec{G}')$$

A.3. Cálculo de la matriz electrostática V en base local.

La matriz electrostática o de interacción de Coulomb V se define en la sección 1.4 en la ecuación (1.56) cuya expresión en el espacio de los momentos vale:

$$V_{s, s'}(\vec{q}) = \sum_{\vec{G}} A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}^*(\vec{q} + \vec{G}) \cdot v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot A_{\alpha_3, \alpha_4, \vec{\rho}_{i_4 i_3}}(\vec{q} + \vec{G}) \quad (\text{A.13})$$

donde $s = \alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}$ y $s' = \alpha_3, \alpha_4, \vec{\rho}_{i_4 i_3}$. Según las definiciones de A y A^* :

$$A_{\alpha_3, \alpha_4, \vec{\rho}_{i_4 i_3}}(\vec{q} + \vec{G}) = e^{-i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_3}} \cdot \int d^3 \vec{r}' \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}'} \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3}) \quad (\text{A.14})$$

$$A_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}}^*(\vec{q} + \vec{G}) = e^{+i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} \cdot \int d^3 \vec{r} \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot e^{+i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \quad (\text{A.15})$$

La componente de Fourier $\vec{q} + \vec{G}$ del potencial de Coulomb:

$$v(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int d^3 \vec{\tau} \cdot v(\vec{\tau}) \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{\tau}} \quad (\text{A.16})$$

donde Ω es el volumen del material. Sustituyendo (A.16), (A.15) y (A.14) en (A.13):

$$V_{s, s'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \int d^3 \vec{\tau} \cdot v(\vec{\tau}) \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{+i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}'}$$

$$e^{+i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} \cdot e^{-i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_3}} \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3})$$

$$V_{s, s'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \int d^3 \vec{\tau} \cdot v(\vec{\tau}) \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{+i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \cdot e^{+i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_2}} \cdot e^{-i \vec{G} \cdot \vec{\tau}_{i_3}} \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3})$$

$$V_{s, s'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \int d^3 \vec{\tau} \cdot v(\vec{\tau}) \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot (\vec{\tau} - [\vec{r} - \vec{r}'])} \cdot e^{+i \vec{G} \cdot \vec{\lambda}_{i_2 i_3}} \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3})$$

donde:

$$\vec{\lambda}_{i_2 i_3} = \vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3}$$

$$V_{s,s'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \int d^3 \vec{\tau} \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3}) \cdot v(\tau) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{\tau} - [\vec{r} - \vec{r}'])} \cdot \sum_{\vec{G}} e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{\tau} - [\vec{r} - \vec{r}'] - \vec{\lambda}_{i_2 i_3})}$$

$$V_{s,s'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \int d^3 \vec{\tau} \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3}) \cdot v(\tau) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{\tau} - [\vec{r} - \vec{r}'])} \cdot \sum_{\vec{R}_o} N \cdot \delta(\vec{\tau} - [\vec{r} - \vec{r}'] - \vec{\lambda}_{i_2 i_3} - \vec{R}_o)$$

$$V_{s,s'}(\vec{q}) = \frac{N}{\Omega} \sum_{\vec{R}_o} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3}) \cdot \int d^3 \vec{\tau} \cdot v(\tau) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{\tau} - [\vec{r} - \vec{r}'])} \cdot \delta(\vec{\tau} - [\vec{r} - \vec{r}'] - \vec{\lambda}_{i_2 i_3} - \vec{R}_o)$$

$$V_{s,s'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_o} \sum_{\vec{R}_o} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3}) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}' + \vec{\lambda}_{i_2 i_3} + \vec{R}_o) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{\lambda}_{i_2 i_3} + \vec{R}_o)}$$

$$V_{s,s'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_o} \sum_{\vec{R}_o} \int d^3 \vec{r} \int d^3 \vec{r}' \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}') \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\rho}_{i_4 i_3}) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}' + \vec{\tau}_{i_2} - \vec{r}_{\tau_3} + \vec{R}_o) \cdot e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_o)}$$

cambio de variable:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= \vec{r} + \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_o & \vec{r} &= \vec{r}_1 - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o & d^3 \vec{r} &= d^3 \vec{r}_1 \\ \vec{r}_2 &= \vec{r}' + \vec{\tau}_{i_3} & \vec{r}' &= \vec{r}_2 - \vec{\tau}_{i_3} & d^3 \vec{r}' &= d^3 \vec{r}_2 \end{aligned}$$

$$V_{s,s'}(\vec{q}) = \frac{1}{\Omega_o} \sum_{\vec{R}_o} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_o)} \cdot \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}_1 - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o - \vec{\rho}_{i_1 i_2}) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r}_1 - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}_2 - \vec{\tau}_{i_3}) \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{\tau}_{i_3} - \vec{\rho}_{i_4 i_3})$$

$$\begin{aligned}
V_{s,s'}(\vec{q}) &= \frac{1}{\Omega_o} \sum_{\vec{R}_o} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_2}-\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_o)} \cdot \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}_1 - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o - \vec{\tau}_{i_1} + \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}) \cdot \\
&\quad \phi_{\alpha_2}(\vec{r}_1 - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}_2 - \vec{\tau}_{i_3}) \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{\tau}_{i_3} - \vec{\tau}_{i_4} + \vec{\tau}_{i_3} - \vec{R}') \\
V_{s,s'}(\vec{q}) &= \frac{1}{\Omega_o} \sum_{\vec{R}_o} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_2}-\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_o)} \cdot \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \cdot \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}_1 - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R} - \vec{R}_o) \cdot \\
&\quad \phi_{\alpha_2}(\vec{r}_1 - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}_2 - \vec{\tau}_{i_3}) \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}_2 - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}')
\end{aligned}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned}
V_{s,s'}(\vec{q}) &= \frac{1}{\Omega_o} \sum_{\vec{R}_o} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_2}-\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_o)} \cdot \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \cdot \\
&\quad \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R} - \vec{R}_o) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}')
\end{aligned}$$

El significado físico de cada uno de estos elementos de matriz es claro: según la definición (A.16), ver figura 1.11, cada elemento de matriz de $V_{s,s'}(\vec{q})$ representa la transformada de Fourier de la interacción de Coulomb entre la densidad de carga: $\phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R} - \vec{R}_o) \cdot \phi_{\alpha_2}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o)$ y la densidad de carga $\phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \cdot \phi_{\alpha_4}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}')$. y juega el mismo papel que el potencial Hartree en la ecuación Kohn-Sham del funcional densidad. En el marco de la teoría de muchos cuerpos este potencial representa la parte de interacción de Coulomb de electrón-electrón o hueco-hueco

A.4. Cálculo de la matriz de intercambio V^x en base local.

La definición de la matriz de intercambio o de interacción electrón hueco según el artículo de Hanke y Sham[4] es:

$$\begin{aligned}
v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) &= \\
&\int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \psi_{n_1, \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r}) \psi_{n_2, \vec{k}}(\vec{r}') v(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{n_3, \vec{k}'}(\vec{r}') \psi_{n_4, \vec{k}' + \vec{q}}(\vec{r}) \quad (\text{A.17})
\end{aligned}$$

como cada función de onda propia se calcula como una combinación lineal de funciones de onda Bloch de base local:

$$\psi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{i, \alpha} C_{i, \alpha}^n(\vec{k}) \phi_{i, \alpha, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{A.18})$$

sustituyendo (A.18) en (A.17) y definiendo V como $V = v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q})$ para acortar la notación:

$$\begin{aligned}
V &= \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_3, i_4}} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \alpha_3, \alpha_4}} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\
&\int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \phi_{i_1, \alpha_1, \vec{k} + \vec{q}}^*(\vec{r}) \phi_{i_2, \alpha_2, \vec{k}}(\vec{r}') v(\vec{r} - \vec{r}') \phi_{i_3, \alpha_3, \vec{k}'}(\vec{r}') \phi_{i_4, \alpha_4, \vec{k}' + \vec{q}}(\vec{r})
\end{aligned}$$

además, cada función de onda Bloch local se calcula como:

$$\phi_{i\alpha\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{+i\cdot\vec{k}\cdot(\vec{\tau}_i+\vec{R})} \phi_{\alpha}(\vec{r}-\vec{\tau}_i-\vec{R})$$

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_3, i_4}} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \alpha_3, \alpha_4}} \sum_{\substack{\vec{R}_1, \vec{R}_2 \\ \vec{R}_3, \vec{R}_4}} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ & e^{-i\cdot(\vec{k}+\vec{q})\cdot(\vec{\tau}_1+\vec{R}_1)} e^{+i\cdot\vec{k}\cdot(\vec{\tau}_2+\vec{R}_2)} e^{-i\cdot\vec{k}'\cdot(\vec{\tau}_3+\vec{R}_3)} e^{+i\cdot(\vec{k}'+\vec{q})\cdot(\vec{\tau}_4+\vec{R}_4)} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ & \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}-\vec{\tau}_{i_1}-\vec{R}_1) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}'-\vec{\tau}_{i_2}-\vec{R}_2) v(\vec{r}-\vec{r}') \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}'-\vec{\tau}_{i_3}-\vec{R}_3) \phi_{\alpha_4}(\vec{r}-\vec{\tau}_{i_4}-\vec{R}_4) \end{aligned}$$

multiplico y divido por $e^{-i\cdot\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_2}+\vec{R}_2)}$ y $e^{+i\cdot\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_3)}$

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_3, i_4}} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \alpha_3, \alpha_4}} \sum_{\substack{\vec{R}_1, \vec{R}_2 \\ \vec{R}_3, \vec{R}_4}} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ & e^{-i\cdot(\vec{k}+\vec{q})\cdot(\vec{\tau}_{i_1}-\vec{\tau}_{i_2}+\vec{R}_1-\vec{R}_2)} e^{+i\cdot(\vec{k}'+\vec{q})\cdot(\vec{\tau}_{i_4}-\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_4-\vec{R}_3)} e^{-i\cdot\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_2}+\vec{R}_2)} e^{+i\cdot\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_3)} \cdot \\ & \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}-\vec{\tau}_{i_1}-\vec{R}_1) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}'-\vec{\tau}_{i_2}-\vec{R}_2) v(\vec{r}-\vec{r}') \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}'-\vec{\tau}_{i_3}-\vec{R}_3) \phi_{\alpha_4}(\vec{r}-\vec{\tau}_{i_4}-\vec{R}_4) \end{aligned}$$

defino $\vec{r}_1 = \vec{r} - \vec{R}_3$, $\vec{r}_2 = \vec{r}' - \vec{R}_3$ por tanto, $d^3\vec{r} = d^3\vec{r}_1$, $d^3\vec{r}_2 = d^3\vec{r}'$,

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_3, i_4}} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \alpha_3, \alpha_4}} \sum_{\substack{\vec{R}_1, \vec{R}_2 \\ \vec{R}_3, \vec{R}_4}} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ & e^{-i\cdot(\vec{k}+\vec{q})\cdot(\vec{\tau}_{i_1}-\vec{\tau}_{i_2}+\vec{R}_1-\vec{R}_2)} e^{+i\cdot(\vec{k}'+\vec{q})\cdot(\vec{\tau}_{i_4}-\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_4-\vec{R}_3)} e^{-i\cdot\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_2}-\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_2-\vec{R}_3)} \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \\ & \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}_1-\vec{\tau}_{i_1}+\vec{R}_3-\vec{R}_1) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}_2-\vec{\tau}_{i_2}+\vec{R}_3-\vec{R}_2) v(\vec{r}_1-\vec{r}_2) \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}_2-\vec{\tau}_{i_3}) \phi_{\alpha_4}(\vec{r}_1-\vec{\tau}_{i_4}+\vec{R}_3-\vec{R}_4) \end{aligned}$$

defino $\vec{R}_l = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$, $\vec{R}_o = \vec{R}_2 - \vec{R}_3$ y , $\vec{R}'_l = \vec{R}_4 - \vec{R}_3$ y cambio $\vec{r} = \vec{r}_1$ y $\vec{r}' = \vec{r}_2$

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_3, i_4}} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \alpha_3, \alpha_4}} \sum_{\substack{\vec{R}_1, \vec{R}_2 \\ \vec{R}_3, \vec{R}_4}} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ & e^{-i\cdot(\vec{k}+\vec{q})\cdot(\vec{\tau}_{i_1}-\vec{\tau}_{i_2}+\vec{R}_l)} e^{+i\cdot(\vec{k}'+\vec{q})\cdot(\vec{\tau}_{i_4}-\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}'_l)} e^{-i\cdot\vec{q}\cdot(\vec{\tau}_{i_2}-\vec{\tau}_{i_3}+\vec{R}_o)} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \\ & \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r}-\vec{\tau}_{i_1}-\vec{R}_l-\vec{R}_o) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}'-\vec{\tau}_{i_2}-\vec{R}_o) v(\vec{r}-\vec{r}') \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}'-\vec{\tau}_{i_3}) \phi_{\alpha_4}(\vec{r}-\vec{\tau}_{i_4}-\vec{R}'_l) \end{aligned}$$

con este cambio de variable, la suma en vectores de red directa $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \vec{R}_4$ se puede hacer ahora en $\vec{R}_l, \vec{R}'_l, \vec{R}_o, \vec{R}_3$:

$$V = \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_3, i_4}} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \alpha_3, \alpha_4}} \sum_{\substack{\vec{R}_l, \vec{R}'_l \\ \vec{R}_o, \vec{R}_3}} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_l)} e^{+i \cdot (\vec{k}' + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_4} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}'_l)} e^{-i \cdot \vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_o)} \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \\ \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_o) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}') \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \phi_{\alpha_4}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}'_l)$$

como la suma no depende de \vec{R}_3 :

$$V = \frac{N}{N^2} \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_3, i_4}} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \alpha_3, \alpha_4}} \sum_{\substack{\vec{R}_l, \vec{R}'_l \\ \vec{R}_o}} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_l)} e^{+i \cdot (\vec{k}' + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_4} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}'_l)} e^{-i \cdot \vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_o)} \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \\ \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_o) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}') \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \phi_{\alpha_4}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}'_l)$$

$$V = \sum_{\substack{i_1, i_2 \\ i_3, i_4}} \sum_{\substack{\alpha_1, \alpha_2 \\ \alpha_3, \alpha_4}} \sum_{\substack{\vec{R}_l, \vec{R}'_l \\ \vec{R}_o}} \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \\ e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_l)} e^{+i \cdot (\vec{k}' + \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_{i_4} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}'_l)} \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_o} e^{-i \cdot \vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_o)} \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \\ \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_o) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) \cdot v(\vec{r} - \vec{r}') \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \phi_{\alpha_4}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}'_l)$$

y ahora defino la matriz de intercambio como:

$$V_{\alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}; \alpha_3, \alpha_4, \vec{\rho}_{i_4 i_3}}^x(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_o} e^{-i \cdot \vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_o)} \int d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}' \\ \phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_o) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) v(\vec{r} - \vec{r}') \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \phi_{\alpha_4}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}'_l)$$

donde he llamado $\vec{\rho}_{i_1 i_2} = \vec{\tau}_{i_1} - \vec{\tau}_{i_2} + \vec{R}_l$ y $\vec{\rho}_{i_4 i_3} = \vec{\tau}_{i_4} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}'_l$ y defino s_1 y s_2 como $s_1 = \alpha_2, \alpha_1, \vec{\rho}_{i_1 i_2}$ y $s_2 = \alpha_3, \alpha_4, \vec{\rho}_{i_4 i_3}$ la matriz de intercambio queda como:

$$v(n_1, \vec{k} + \vec{q}, n_2, \vec{k}, n_3, \vec{k}', n_4, \vec{k}' + \vec{q}) = \sum_{s_1, s_2} e^{-i \cdot (\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_1 i_2}} \cdot \\ \left[C_{i_1, \alpha_1}^{n_1}(\vec{k} + \vec{q}) \right]^* C_{i_2, \alpha_2}^{n_2}(\vec{k}) V_{s_1, s_2}^x(\vec{q}) \left[C_{i_3, \alpha_3}^{n_3}(\vec{k}') \right]^* C_{i_4, \alpha_4}^{n_4}(\vec{k}' + \vec{q}) e^{+i \cdot (\vec{k}' + \vec{q}) \cdot \vec{\rho}_{i_4 i_3}}$$

donde:

$$V_{s_1, s_2}^x(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_o} e^{-i \cdot \vec{q} \cdot (\vec{\tau}_{i_2} - \vec{\tau}_{i_3} + \vec{R}_o)} \int d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}'$$

$$\phi_{\alpha_1}^*(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_1} - \vec{R}_l - \vec{R}_o) \phi_{\alpha_2}(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_2} - \vec{R}_o) v(\vec{r} - \vec{r}') \phi_{\alpha_3}^*(\vec{r}' - \vec{\tau}_{i_3}) \phi_{\alpha_4}(\vec{r} - \vec{\tau}_{i_4} - \vec{R}_l) \quad (\text{A.19})$$

Esta integral de interacción de Coulomb es de cuatro centros (A.19) y se puede calcular de forma exacta con el método recursivo de Obara y Saika usando una combinación de orbitales gaussianos o CGO. Este método se expone con más detalle en el apéndice G

Apéndice B

Cálculo del potencial apantallado.

En este apéndice estudiaremos las aproximaciones que hemos utilizado para calcular el potencial apantallado v^s :

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int \epsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}'', \omega) v(\vec{r}'', \vec{r}') d^3 \vec{r}''$$

de la sección 3.2 cuando se incluyen los efectos excitónicos en la respuesta dieléctrica. En principio la formulación Hanke & Sham permite incluir directamente el apantallamiento de potencial resolviendo localmente la correspondiente ecuación Dyson, figura 3.12, con las matrices $N_{s,s'}^o$, $S_{s,s'}$ y $V_{s,s'}$, pero el tamaño de estas matrices ($s \approx 5000$) y sobre todo el hecho de que N^o dependa de la frecuencia hace aconsejable aproximar este potencial por expresiones analíticas como el modelo plasmón-polo[44, 85] o el modelo Penn[86].

B.1. Aproximación del potencial apantallado. Modelo plasmón-polo

En este apéndice analizamos la aproximación plasmón-polo del potencial apantallado dinámico y dependiente del módulo de \vec{q} . En unidades CGS y utilizando un modelo plasmón-polo para la función dieléctrica el potencial apantallado se calcula con la expresión:

$$\begin{aligned} v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \int \frac{d^3 \vec{r}_1}{\epsilon(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) |\vec{r}_1 - \vec{r}'|} \\ &= \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'|} \left(\frac{1}{\epsilon(\omega)} + \left[1 - \frac{1}{\epsilon(\omega)} \right] \sum_{i=1} A_i e^{-\lambda_i(\omega) (\vec{r} - \vec{r}')^2} \right) \end{aligned}$$

con $\sum_{i=1} A_i = 1$.

Para llegar a esta expresión debemos calcular la siguiente integral:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int \frac{d^3 \vec{r}_1}{\epsilon(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) |\vec{r}_1 - \vec{r}'|}$$

que podemos expresar en el espacio de momentos como:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int \frac{d^3 \vec{r}_1}{\epsilon(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) |\vec{r}_1 - \vec{r}'|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{-i \vec{q} (\vec{r} - \vec{r}')}}{q^2 \epsilon(\vec{q}, \omega)} d^3 \vec{q} \quad (\text{B.1})$$

En general esta integral es difícil de calcular porque la función dieléctrica $\epsilon(\vec{q}, \omega)$ tiene una dependencia compleja con el vector de onda \vec{q} . Por este motivo lo normal es simplificar la función dieléctrica para que solo dependa del módulo de \vec{q} y de ω , o sea $\epsilon = \epsilon(q, \omega)$.

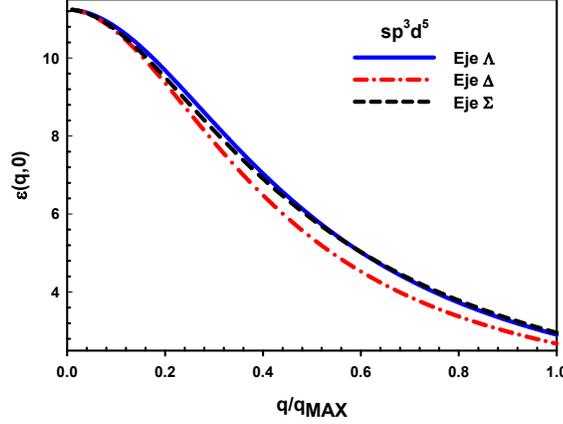


Figura B.1: Función dieléctrica longitudinal estática RPA Fireball del Silicio calculada en la base sp^3d^5 para los ejes de simetría Δ , Σ , Λ .

Una primera aproximación muy utilizada por su sencillez y resultados es el modelo plasmón-polo. Este modelo propone la siguiente expresión para la función dieléctrica:

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{A q^2 + \omega_g^2 - \omega (\omega + i \delta)} \quad (\text{B.2})$$

por simplicidad, despreciemos la parte imaginaria ($\delta \rightarrow 0$);

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{A q^2 + \omega_g^2 - \omega^2}$$

Para el Silicio los parámetros del modelo ω_p y ω_g se ajustaron a la frecuencia de plasma y el gap medio respectivamente de un cálculo RPA Fireball en una base sp^3d^5 . Para calcular la constante A utilizamos que $\epsilon_{RPA}^{Fireball}(2\pi/a, 0) = 2.5$ gráfica B.1 (valor medio de la función dieléctrica RPA Fireball para las direcciones de simetría Δ , Σ , Λ), ver tabla B.1.

ϵ_∞	ω_p (eV)	ω_g (eV)	A (eV/au ²)
11.9	14.06	4.26	303.41

Tabla B.1: Constantes del modelo plasmón-polo del Silicio. Estos parámetros están calculados con un ajuste de la ecuación (B.2) a la frecuencia de plasma ω_p , el gap medio ω_g y la constante A a los valores medios de función dieléctrica RPA en las direcciones de simetría Δ , Σ , Λ con una base sp^3d^5 .

Con estos datos la integral que tenemos que obtener es:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{q^2 \epsilon(\vec{q}, \omega)} d^3 \vec{q} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \sin(\theta) q^2 d\theta d\varphi dq}{q^2 \epsilon(\vec{q}, \omega)} \end{aligned}$$

En nuestro modelo plasmón-polo $\epsilon(\vec{q}, \omega) = \epsilon(q, \omega)$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^\infty \frac{e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'| \cos(\theta)}}{\epsilon(q, \omega)} dq \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq}{\epsilon(q, \omega)} \int_0^\pi \sin(\theta) e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'| \cos(\theta)} d\theta \end{aligned}$$

hacemos el cambio de variable $t = \cos(\theta)$, $dt = -\sin(\theta) d\theta$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq}{\epsilon(q, \omega)} \int_1^{-1} e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'| t} (-dt) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq}{\epsilon(q, \omega)} \left[\frac{-e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'| t}}{-i q |\vec{r} - \vec{r}'|} \right]_1^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq}{i q |\vec{r} - \vec{r}'| \epsilon(q, \omega)} \left[e^{i q |\vec{r} - \vec{r}'|} - e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{2 i \sin(q |\vec{r} - \vec{r}'|) dq}{i q |\vec{r} - \vec{r}'| \epsilon(q, \omega)} \\ I &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin(q |\vec{r} - \vec{r}'|) dq}{q |\vec{r} - \vec{r}'| \epsilon(q, \omega)} \end{aligned}$$

para simplificar llamamos $R = |\vec{r} - \vec{r}'|$ y teniendo en cuenta que el integrando es par en q , puedo extender la integral a:

$$I = \frac{2}{\pi R} \int_0^\infty \frac{\sin(q R) dq}{q \epsilon(q, \omega)} = \frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sin(q R) dq}{q \epsilon(q, \omega)}$$

la función de pérdidas viene dada por:

$$\begin{aligned} \epsilon^{-1}(q, \omega) &= \left[1 + \frac{\omega_p^2}{A q^2 + \omega_g^2 - \omega^2} \right]^{-1} = \left[\frac{A q^2 + \omega_g^2 + \omega_p^2 - \omega^2}{A q^2 + \omega_g^2 - \omega^2} \right]^{-1} \\ &= \frac{A q^2 + \omega_g^2 - \omega^2}{A q^2 + \omega_g^2 + \omega_p^2 - \omega^2} = \frac{q^2 + (\omega_g^2 - \omega^2)/A}{q^2 + (\omega_g^2 + \omega_p^2 - \omega^2)/A} \end{aligned}$$

Defino $f(\omega) = (\omega_g^2 + \omega_p^2 - \omega^2)/A$ y $g(\omega) = (\omega_g^2 - \omega^2)/A$, en donde se cumple $f(\omega) = g(\omega) + \omega_p^2/A$ puedo poner:

$$\epsilon^{-1}(q, \omega) = \frac{q^2 + g(\omega)}{q^2 + f(\omega)}$$

y la integral ahora tiene la forma:

$$\begin{aligned} I &= \frac{2}{\pi R} \int_0^\infty \frac{\sin(q R) dq}{q \epsilon(q, \omega)} = \text{Im} \left[\frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{i q R} dq}{q \epsilon(q, \omega)} \right] \\ &= \text{Im} \left[\frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^\infty dq \frac{1}{q} \frac{q^2 + g(\omega)}{q^2 + f(\omega)} e^{i q R} \right] \end{aligned}$$

En este punto recurrimos a la teoría de variable compleja:

$$\int_{-\infty}^\infty dq \frac{1}{q} \frac{q^2 + g(\omega)}{q^2 + f(\omega)} e^{i q R} \longrightarrow \oint \varphi(z) dz$$

en donde:

$$\varphi(z) = \frac{1}{z} \frac{z^2 + g(\omega)}{z^2 + f(\omega)} e^{i z R} \quad (\text{B.3})$$

la función $\varphi(z)$ tiene polos localizados en las soluciones de:

$$z (z^2 + f(\omega)) = 0$$

es decir: $z_0 = 0$, $z_1 = \sqrt{-f(\omega)} = i \sqrt{f(\omega)}$ y $z_2 = -\sqrt{-f(\omega)} = -i \sqrt{f(\omega)}$ si $f(\omega) > 0$, cosa que ocurre siempre que $\omega_g^2 + \omega_p^2 > \omega^2$; en caso contrario, cuando $f(\omega) < 0$, los polos son $z_1 = \sqrt{|f(\omega)|}$ y $z_2 = -\sqrt{|f(\omega)|}$, lo cual ocurre cuando $\omega_g^2 + \omega_p^2 < \omega^2$.

Supongamos el primer caso, $\omega_g^2 + \omega_p^2 > \omega^2$, $f(\omega) > 0$ y polos en $z_1 = i \sqrt{f(\omega)}$ y $z_2 = -i \sqrt{f(\omega)}$. Elegimos el circuito de integración mostrado en la figura B.2

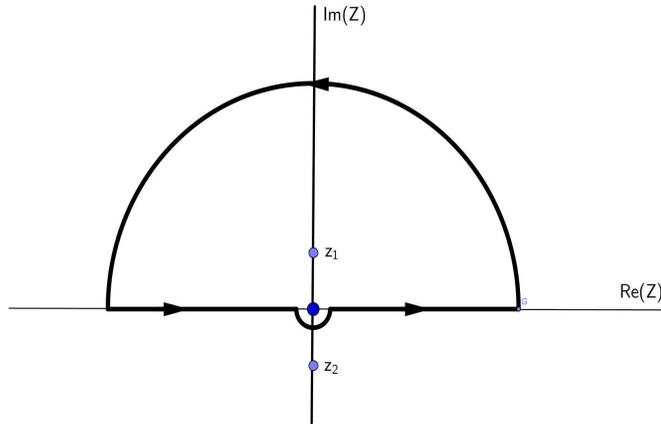


Figura B.2: Circuito de integración para la integral de variable compleja de la ecuación (B.3). Caso $\omega_g^2 + \omega_p^2 > \omega^2$

según la teoría de residuos:

$$\oint \varphi(z) dz = i \pi \text{Res}(\varphi(z), z_0) + 2 \pi i \text{Res}(\varphi(z), z_1)$$

calculemos estos residuos:

$$\begin{aligned} \operatorname{Res}(\varphi(z), z_0) &= \lim_{z \rightarrow z_0} [\varphi(z) z] \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0} \left[\frac{z}{z} \frac{z^2 + g(\omega)}{z^2 + f(\omega)} e^{i z R} \right] \\ &= \frac{0^2 + g(\omega)}{0^2 + f(\omega)} e^{i 0 R} = \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Res}(\varphi(z), z_1) &= \lim_{z \rightarrow z_1} [\varphi(z) (z - z_1)] \\ &= \lim_{z \rightarrow z_0} \left[\frac{z - z_1}{z} \frac{z^2 + g(\omega)}{(z - z_1)(z - z_2)} e^{i z R} \right] \\ \operatorname{Res}(\varphi(z), z_1) &= \lim_{z \rightarrow z_1} \left[\frac{1}{z} \frac{z^2 + g(\omega)}{z - z_2} e^{i z R} \right] \\ &= \frac{1}{z_1} \frac{z_1^2 + g(\omega)}{z_1 - z_2} e^{i z_1 R} \\ &= \frac{1}{i \sqrt{f(\omega)}} \frac{(i \sqrt{f(\omega)})^2 + g(\omega)}{2 i \sqrt{f(\omega)}} e^{i i \sqrt{f(\omega)} R} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Res}(\varphi(z), z_1) &= \frac{-1}{2 f(\omega)} (g(\omega) - f(\omega)) e^{-\sqrt{f(\omega)} R} \\ &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \right) e^{-\sqrt{f(\omega)} R} \end{aligned}$$

por lo tanto, la integral de variable compleja:

$$\begin{aligned} \oint \varphi(z) dz &= i \pi \frac{g(\omega)}{f(\omega)} + \\ &\quad + 2 \pi i \frac{1}{2} \left(1 - \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \right) e^{-\sqrt{f(\omega)} R} \\ &= i \pi \left[\frac{g(\omega)}{f(\omega)} + \left(1 - \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \right) e^{-\sqrt{f(\omega)} R} \right] \end{aligned}$$

si llamamos $h(\omega) = g(\omega)/f(\omega)$ tenemos:

$$\oint \varphi(z) dz = i \pi \left[h(\omega) + (1 - h(\omega)) e^{-\sqrt{f(\omega)} R} \right]$$

si volvemos a la integral original:

$$\begin{aligned}
I &= \text{Im} \left[\frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{1}{q} \frac{q^2 + g(\omega)}{q^2 + f(\omega)} e^{i q R} \right] \\
&= \text{Im} \left[\frac{1}{\pi R} \oint \varphi(z) dz \right] \\
I &= \text{Im} \left[\frac{1}{\pi R} i \pi \left[h(\omega) + (1 - h(\omega)) e^{-\sqrt{f(\omega)} R} \right] \right] \\
&= \frac{1}{R} \left[h(\omega) + (1 - h(\omega)) e^{-\sqrt{f(\omega)} R} \right]
\end{aligned}$$

en el limite de onda larga:

$$\epsilon^{-1}(0, \omega) = \frac{0^2 + g(\omega)}{0^2 + f(\omega)} = h(\omega)$$

por tanto:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon(\omega)} \right) e^{-\sqrt{f(\omega)} R} \right]$$

la última expresión es, en la aproximación plasmón-polo, la expresión más general (dependiente de la frecuencia) del potencial apantallado. El caso del artículo de Hanke y Sham el potencial apantallado no depende de la frecuencia, o sea se aproxima al caso estático $\omega = 0$

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', 0) = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{\epsilon(0)} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon(0)} \right) e^{-\sqrt{f(0)} R} \right]$$

como $f(\omega) = \omega_g^2 + \omega_p^2 - \omega^2$, $f(0) = \omega_g^2 + \omega_p^2 - 0^2 = \omega_g^2 + \omega_p^2$. Por tanto en la aproximación del artículo Hanke y Sham:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{\epsilon(0)} + \left(1 - \frac{1}{\epsilon(0)} \right) e^{-\sqrt{(\omega_g^2 + \omega_p^2)/A} R} \right] \quad (\text{B.4})$$

se aproxima la exponencial por una suma de gaussianas:

$$e^{-\sqrt{\omega_g^2 + \omega_p^2} R} = \sum_i A_i e^{-\alpha_i R^2}$$

con la condición de que:

$$\sum_i A_i = 1$$

por lo cual, para $R = 0$:

$$1 = e^{-\sqrt{\omega_g^2 + \omega_p^2} 0} = \sum_i A_i e^{-\alpha_i 0^2} = \sum_i A_i$$

en nuestro caso, Silicio Fireball sp^3d^5 , $\epsilon_\infty = 11.9$, La aproximación dada por (B.4) vale:

$$v^s(R) = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{11.9} + \left(1 - \frac{1}{11.9} \right) e^{-0.843 R} \right]$$

Todas estas expresiones son válidas siempre que $f(\omega) > 0$, o bien, $\omega_g^2 + \omega_p^2 > \omega^2$, que en el caso del Silicio supone que $\omega < 14.7$ eV.

Supongamos ahora el caso $f(\omega) < 0$, o bien cuando, $\omega_g^2 + \omega_p^2 < \omega^2$, en el caso del Silicio $\omega > 14.7$ eV. En este caso los polos de $\epsilon^{-1}(q)$ son $z_1 = \sqrt{|f(\omega)|}$ y $z_2 = -\sqrt{|f(\omega)|}$ donde $z_1 = -z_2$. Ahora el circuito de integración es el de la figura B.3:

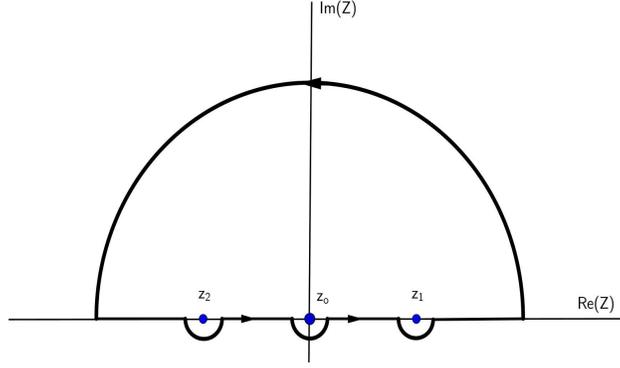


Figura B.3: Circuito de integración para la integral de variable compleja de la ecuación (B.3). Caso $\omega_g^2 + \omega_p^2 < \omega^2$

Según la teoría de polos y residuos:

$$\oint \varphi(z) dz = i\pi \operatorname{Res}(\varphi(z), z_0) + \pi i \operatorname{Res}(\varphi(z), z_1) + \pi i \operatorname{Res}(\varphi(z), z_2)$$

ahora los nuevos residuos:

$$\begin{aligned} \operatorname{Res}(\varphi(z), z_1) &= \frac{1}{z_1} \frac{z_1^2 + g(\omega)}{z_1 - z_2} e^{i z_1 R} \\ &= \frac{1}{2} \frac{z_1^2 + g(\omega)}{z_1^2} e^{i z_1 R} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} \right) e^{i \sqrt{|f(\omega)|} R} \\ \operatorname{Res}(\varphi(z), z_2) &= \frac{1}{z_2} \frac{z_2^2 + g(\omega)}{z_2 - z_1} e^{i z_2 R} \\ &= \frac{1}{2} \frac{z_1^2 + g(\omega)}{z_1^2} e^{-i z_1 R} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} \right) e^{-i \sqrt{|f(\omega)|} R} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \oint \varphi(z) dz &= -i\pi \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} + \pi i \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} \right) e^{-i \sqrt{|f(\omega)|} R} + \\ &+ \pi i \frac{1}{2} \left(1 + \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} \right) e^{-i \sqrt{|f(\omega)|} R} \end{aligned}$$

$$\oint \varphi(z) dz = -i \pi \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} + \frac{\pi i}{2} \left(1 + \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} \right) \left(e^{-i \sqrt{|f(\omega)|} R} + e^{-i \sqrt{|f(\omega)|} R} \right)$$

$$\oint \varphi(z) dz = -i \pi \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} + \pi i \left(1 + \frac{g(\omega)}{|f(\omega)|} \right) \cos \left(\sqrt{|f(\omega)|} R \right)$$

como $f(\omega) = g(\omega) + \omega_p^2$, si $f(\omega) < 0$ también $g(\omega) < 0$

$$\oint \varphi(z) dz = +i \pi \frac{|g(\omega)|}{|f(\omega)|} + \pi i \left(1 - \frac{|g(\omega)|}{|f(\omega)|} \right) \cos \left(\sqrt{|f(\omega)|} R \right)$$

y además $h(\omega) = g(\omega)/f(\omega) = |g(\omega)|/|f(\omega)|$

$$\oint \varphi(z) dz = i \pi h(\omega) + \pi i (1 - h(\omega)) \cos \left(\sqrt{|f(\omega)|} R \right)$$

$$\oint \varphi(z) dz = i \pi \left[h(\omega) + (1 - h(\omega)) \cos \left(\sqrt{|f(\omega)|} R \right) \right]$$

por lo tanto la integral vale:

$$I = \text{Im} \left[\frac{1}{\pi R} i \pi \left[h(\omega) + (1 - h(\omega)) \cos \left(\sqrt{|f(\omega)|} R \right) \right] \right]$$

$$I = \frac{1}{R} \left[h(\omega) + (1 - h(\omega)) \cos \left(\sqrt{|f(\omega)|} R \right) \right]$$

Como vemos, y era de esperar, el resultado es similar al caso $f(\omega) > 0$, pero cambiando la exponencial por el coseno. Por tanto, en modelo plasmón-polo el potencial apantallado a cualquier frecuencia ω es:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \begin{cases} (1/|\vec{r} - \vec{r}'|) \left[h(\omega) + (1 - h(\omega)) e^{-\sqrt{|f(\omega)|} |\vec{r} - \vec{r}'|} \right] & \text{si } \omega^2 < \omega_g^2 + \omega_p^2 \\ (1/|\vec{r} - \vec{r}'|) \left[h(\omega) + (1 - h(\omega)) \cos \left(\sqrt{|f(\omega)|} |\vec{r} - \vec{r}'| \right) \right] & \text{si } \omega^2 > \omega_g^2 + \omega_p^2 \end{cases}$$

Para un semiconductor de Silicio, con los datos de la tabla B.1 y para $\omega = 0$ el potencial apantallado plasmón-polo vale:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega = 0) = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \left[\frac{1}{11.9} + \left(1 - \frac{1}{11.9} \right) \cdot e^{-0.8440 \cdot |\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \quad (\text{B.5})$$

En la gráfica B.4 representamos el potencial apantallado estático del Silicio sin el término $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$ con el modelos plasmón-polo, ecuación (B.5) comparado con el ajustes a tres gaussianas (ver tabla B.3) que utilizaremos en el cálculo de la integrales de repulsión coulombianas, apéndice G.

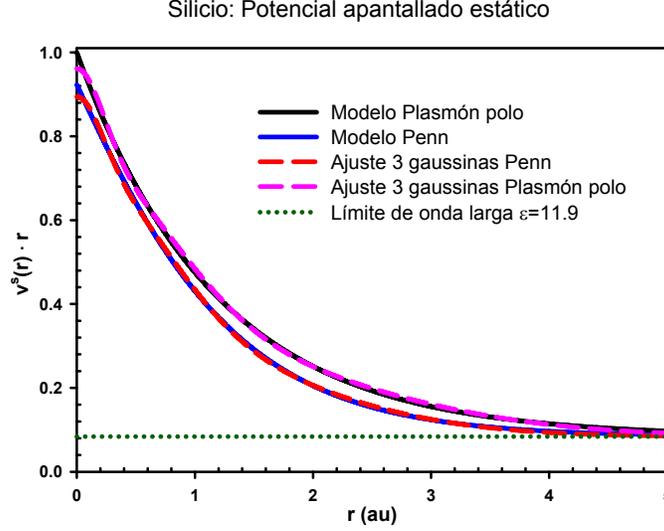


Figura B.4: Potencial apantallado estático del Silicio sin el término $1/|\vec{r}-\vec{r}'|$ de los modelos plasmón-polo ecuación (B.5), Penn ecuación (B.12) y el caso homogéneo $v^s(r) = 1/(\epsilon_\infty \cdot |\vec{r}-\vec{r}'|)$ o límite de onda larga junto con sus correspondientes ajustes a tres gaussianas.

B.2. Aproximación del potencial apantallado. Modelo de Penn

En este apéndice calcularemos el potencial apantallado utilizando el modelo de Penn[86] para la respuesta dieléctrica. El modelo de Penn es una aproximación más realista[65] para la función dieléctrica del Silicio y difiere de la modelo plasmón-polo en que añade un término q^4 en el denominador de la función dieléctrica:

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_g^2 + \beta^2 q^2 + q^4/4 - \omega (\omega + i \delta)} \quad (\text{B.6})$$

al igual que en el modelo plasmón-polo los parámetros, A' , B' , ω_p , ω_g se calculan a partir de los valores medios en las direcciones de simetría Δ , Σ , Λ de la función dieléctrica RPA Fireball, gráfica B.1.

Los resultados de este ajuste para el Silicio en la base local sp^3d^5 se pueden ver en la tabla B.2.

ϵ_∞	ω_p (eV)	ω_g (eV)	B' (eV/au ²)	A' (eV/au ⁴)
11.9	14.06	4.26	46.57	221.015

Tabla B.2: Constantes del modelo de Penn del Silicio. Estos parámetros están calculados con un ajuste de la ecuación (B.6) a los valores medios de función dieléctrica RPA en las direcciones de simetría Δ , Σ y Λ con una base sp^3d^5 .

Como en la sección anterior y por simplicidad despreciamos la parte imaginaria de la

función dieléctrica. Para calcular la integral (B.1) tomamos:

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_g^2 + B' q^2 + A' q^4 - \omega (\omega + i \delta)} \approx 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_g^2 + B' q^2 + A' q^4 - \omega^2}$$

$$\begin{aligned} \epsilon(\vec{q}, \omega) &= \frac{A' q^4 + B' q^2 + \omega_p^2 + \omega_g^2 - \omega^2}{A' q^4 + B' q^2 + \omega_g^2 - \omega^2} \\ &= \frac{q^4 + (B'/A') q^2 + [(\omega_p^2 + \omega_g^2 - \omega^2)/A']}{q^4 + (B'/A') q^2 + [(\omega_g^2 - \omega^2)/A']} \\ &= \frac{A' q^4 + B' q^2 + \omega_p^2 + \omega_g^2 - \omega^2}{A' q^4 + B' q^2 + \omega_g^2 - \omega^2} \end{aligned}$$

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{q^4 + A q^2 + f(\omega)}{q^4 + A q^2 + g(\omega)}$$

donde; $A = B'/A' = 4.746 (a.u.)^2$ y:

$$g(\omega) = \frac{\omega_g^2 - \omega^2}{A'}$$

$$f(\omega) = \frac{\omega_p^2 + \omega_g^2 - \omega^2}{A'} = g(\omega) + \frac{\omega_p^2}{A'}$$

con estas definiciones la función dieléctrica es:

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{q^4 + A q^2 + f(\omega)}{q^4 + A q^2 + g(\omega)}$$

y su inversa:

$$\epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega) = \frac{q^4 + A q^2 + g(\omega)}{q^4 + A q^2 + f(\omega)} \quad (\text{B.7})$$

ahora calculamos los polos de la inversa de la función dieléctrica:

$$q^4 + A q^2 + f(\omega) = 0$$

una ecuación bicuadrática de soluciones:

$$\begin{aligned} q_1 &= \left[-A/2 + \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2} \\ &= i \left[A/2 - \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2} = i \alpha(\omega) \\ q_2 &= \left[-A/2 - \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2} \\ &= i \left[A/2 + \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2} = i \beta(\omega) \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} q_3 &= - \left[-A/2 + \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2} \\ &= -i \left[A/2 - \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2} = -i \alpha(\omega) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_4 &= - \left[-A/2 - \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2} \\ &= -i \left[A/2 + \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2} = -i \beta(\omega) \end{aligned}$$

donde:

$$\alpha(\omega) = \left[A/2 - \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2}, \quad \beta(\omega) = \left[A/2 + \sqrt{(A/2)^2 - f(\omega)} \right]^{1/2}$$

por tanto:

$$q^4 + A q^2 + f(\omega) = (q^2 + \alpha(\omega)^2) (q^2 + \beta(\omega)^2)$$

ahora la integral es:

$$I = \frac{1}{2 \pi^2} \int \frac{e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{q^2 \epsilon(\vec{q}, \omega)} d^3 \vec{q} = \frac{1}{2 \pi^2} \int \frac{e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \sin(\theta) q^2 d\theta d\varphi dq}{q^2 \epsilon(\vec{q}, \omega)}$$

En nuestro modelo Penn $\epsilon(\vec{q}, \omega) = \epsilon(q, \omega)$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2 \pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^\infty \frac{e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'| \cos(\theta)}}{\epsilon(q, \omega)} dq \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq}{\epsilon(q, \omega)} \int_0^\pi \sin(\theta) e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'| \cos(\theta)} d\theta \end{aligned}$$

hacemos el cambio de variable $t = \cos(\theta)$, $dt = -\sin(\theta) d\theta$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq}{\epsilon(q, \omega)} \int_1^{-1} e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'| t} (-dt) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq}{\epsilon(q, \omega)} \left[\frac{-e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'| t}}{-i q |\vec{r} - \vec{r}'|} \right]_1^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dq}{i q |\vec{r} - \vec{r}'| \epsilon(q, \omega)} \left[e^{i q |\vec{r} - \vec{r}'|} - e^{-i q |\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{2 i \sin(q |\vec{r} - \vec{r}'|) dq}{i q |\vec{r} - \vec{r}'| \epsilon(q, \omega)} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin(q |\vec{r} - \vec{r}'|) dq}{q |\vec{r} - \vec{r}'| \epsilon(q, \omega)} \end{aligned}$$

para simplificar llamo $R = |\vec{r} - \vec{r}'|$ y teniendo en cuenta que el integrando es par en q puedo extender la integral:

$$I = \frac{2}{\pi R} \int_0^{\infty} \frac{\sin(q R) dq}{q \epsilon(q, \omega)} = \frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(q R) dq}{q \epsilon(q, \omega)}$$

en donde la función ϵ^{-1} Penn viene dada por la ec. (B.7):

$$\epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega) = \frac{q^4 + A q^2 + g(\omega)}{q^4 + A q^2 + f(\omega)}$$

la integral que buscamos ahora tiene la forma:

$$\begin{aligned} I &= \frac{2}{\pi R} \int_0^{\infty} \frac{\sin(q R) dq}{q \epsilon(q, \omega)} = \text{Im} \left[\frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i q R} dq}{q \epsilon(q, \omega)} \right] \\ &= \text{Im} \left[\frac{1}{\pi R} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{1}{q} \frac{q^4 + A q^2 + g(\omega)}{q^4 + A q^2 + f(\omega)} e^{i q R} \right] \end{aligned}$$

de la teoría de variable compleja:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{1}{q} \frac{q^4 + A q^2 + g(\omega)}{q^4 + A q^2 + f(\omega)} e^{i q R} \longrightarrow \oint \varphi(z) dz$$

donde:

$$\varphi(z) = \frac{1}{z} \frac{z^4 + A z^2 + g(\omega)}{z^4 + A z^2 + f(\omega)} e^{i z R} \quad (\text{B.8})$$

los polos de la función $\varphi(z)$ son soluciones de la ecuación:

$$\begin{aligned} z^4 + A z^2 + f(\omega) &= 0 \Rightarrow \\ z (z - i \alpha(\omega)) (z - i \beta(\omega)) (z + i \alpha(\omega)) (z + i \beta(\omega)) &= 0 \end{aligned}$$

la función $\varphi(z)$ tiene polos localizados en $z_0 = 0$, $z_1 = i \alpha(\omega)$, $z_2 = i \beta(\omega)$, $z_3 = -i \alpha(\omega)$ y $z_4 = -i \beta(\omega)$. Es fácil ver que $\beta(\omega)$ es un número real positivo para cualquier ω y que $\alpha(\omega)$ es real positivo si $\omega^2 < \omega_p^2 + \omega_g^2$, en caso contrario es un número complejo con parte imaginaria positiva.

Supongamos primero el caso, $\omega^2 < \omega_g^2 + \omega_p^2$, en este caso todos los polos sólo tienen parte imaginaria y la integral en el plano complejo se puede realizar seleccionando el circuito de integración de la figura B.5

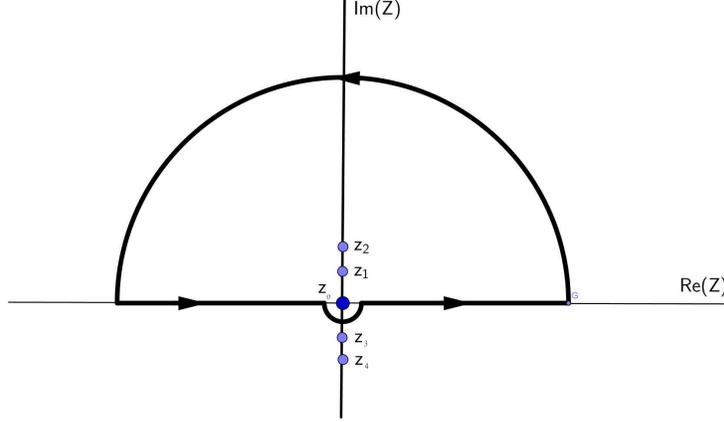


Figura B.5: Circuito de integración para la integral de variable compleja de la ecuación (B.8). Caso $\omega^2 < \omega_g^2 + \omega_p^2$ y modelo de Penn

de la teoría de residuos:

$$\oint \varphi(z) dz = i \pi \text{Res}(\varphi(z), z_0) + 2 \pi i \text{Res}(\varphi(z), z_1) + 2 \pi i \text{Res}(\varphi(z), z_2)$$

calculemos dichos residuos:

$$\begin{aligned} \text{Res}(\varphi(z), z_0) &= \lim_{z \rightarrow 0} [\varphi(z) z] = \lim_{z \rightarrow 0} \left[\frac{z}{z} \frac{z^4 + A z^2 + g(\omega)}{z^4 + A z^2 + f(\omega)} e^{i z R} \right] \\ &= \frac{0^4 + A 0^2 + g(\omega)}{0^4 + A 0^2 + f(\omega)} e^{i 0 R} = \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \end{aligned}$$

para calcular el resto de los residuos aplico el teorema de variable compleja:

$$\text{Res} \left(\frac{P(z)}{Q(z)}, z_0 \right) = \frac{P(z_0)}{Q'(z_0)}$$

en este caso $P(z) = (z^4 + A z^2 + g(\omega)) e^{i z R}$ y $Q(z) = z(z^4 + A z^2 + f(\omega))$

$$\begin{aligned} \text{Res}(\varphi(z), z_1 = i \alpha(\omega)) &= \frac{(z_1^4 + A z_1^2 + g(\omega)) e^{i z_1 R}}{5 z_1^4 + 3 A z_1^2 + f(\omega)} \\ &= \frac{(\alpha(\omega)^4 - A \alpha(\omega)^2 + g(\omega)) e^{-\alpha(\omega) R}}{5 \alpha(\omega)^4 - 3 A \alpha(\omega)^2 + f(\omega)} \end{aligned}$$

como $z_1 = i \alpha(\omega)$ es un cero del polinomio $Q(z) = z^4 + A z^2 + f(\omega)$, se cumple:

$$\alpha(\omega)^4 - A \alpha(\omega)^2 + f(\omega) = 0$$

por tanto, el numerador y el denominador del residuo anterior se puede simplificar:

$$\begin{aligned} \alpha(\omega)^4 - A \alpha(\omega)^2 + g(\omega) &= \alpha(\omega)^4 - A \alpha(\omega)^2 + f(\omega) + g(\omega) - f(\omega) \\ &= g(\omega) - f(\omega) \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} 5 \alpha(\omega)^4 - 3 A \alpha(\omega)^2 + f(\omega) &= 4 \alpha(\omega)^4 - 2 A \alpha(\omega)^2 \\ &= 2 \alpha(\omega)^2 (2 \alpha(\omega)^2 - A) \end{aligned}$$

de la definición $f(\omega) = g(\omega) + \omega_p^2/A'$ tenemos:

$$g(\omega) - f(\omega) = g(\omega) - g(\omega) - \omega_p^2/A' = -\omega_p^2/A'$$

y por tanto, nuestro residuo vale:

$$\begin{aligned} \text{Res}(\varphi(z), z_1 = i \alpha(\omega)) &= \frac{\alpha(\omega)^4 - A \alpha(\omega)^2 + g(\omega)}{5 \alpha(\omega)^4 - 3 A \alpha(\omega)^2 + f(\omega)} e^{-\alpha(\omega) R} \\ &= -\frac{\omega_p^2/A'}{2 \alpha(\omega)^2 (2 \alpha(\omega)^2 - A)} e^{-\alpha(\omega) R} \end{aligned}$$

de igual forma se demuestra que el otro residuo

$$\text{Res}(\varphi(z), z_2 = i \beta(\omega)) = -\frac{\omega_p^2/A'}{2 \beta(\omega)^2 (2 \beta(\omega)^2 - A)} e^{-\beta(\omega) R}$$

por lo tanto, la integral de variable compleja:

$$\begin{aligned} \oint \varphi(z) dz &= i \pi \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \\ &= -i 2 \pi \frac{\omega_p^2/A'}{2 \alpha(\omega)^2 (2 \alpha(\omega)^2 - A)} e^{-\alpha(\omega) R} - \\ &\quad - i 2 \pi \frac{\omega_p^2/A'}{2 \beta(\omega)^2 (2 \beta(\omega)^2 - A)} e^{-\beta(\omega) R} \\ &= i \pi \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \\ &= i \pi \frac{\omega_p^2/A'}{\alpha(\omega)^2 (A - 2 \alpha(\omega)^2)} e^{-\alpha(\omega) R} + \\ &\quad + i \pi \frac{\omega_p^2/A'}{\beta(\omega)^2 (A - 2 \beta(\omega)^2)} e^{-\beta(\omega) R} \end{aligned}$$

y finalmente:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{\pi R} \text{Im} \left[i \pi \frac{g(\omega)}{f(\omega)} + i \pi \frac{\omega_p^2/A'}{\alpha(\omega)^2 (A - 2 \alpha(\omega)^2)} e^{-\alpha(\omega) R} \right. \\ &\quad \left. + i \pi \frac{\omega_p^2/A'}{\beta(\omega)^2 (A - 2 \beta(\omega)^2)} e^{-\beta(\omega) R} \right] \\ &= \frac{1}{R} \left[\frac{g(\omega)}{f(\omega)} + \frac{\omega_p^2/A'}{\alpha(\omega)^2 (A - 2 \alpha(\omega)^2)} e^{-\alpha(\omega) R} + \frac{\omega_p^2/A'}{\beta(\omega)^2 (A - 2 \beta(\omega)^2)} e^{-\beta(\omega) R} \right] \Rightarrow \\ I &= \frac{1}{R} \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} + a(\omega) e^{-\alpha(\omega) R} + b(\omega) e^{-\beta(\omega) R} \right] \end{aligned}$$

donde:

$$a(\omega) = \frac{\omega_p^2/A'}{\alpha(\omega)^2 (A - 2\alpha(\omega)^2)} \quad (\text{B.9})$$

$$b(\omega) = \frac{\omega_p^2/A'}{\beta(\omega)^2 (A - 2\beta(\omega)^2)} \quad (\text{B.10})$$

esta última expresión de I , ec. (B.9) es válida si $\omega^2 < \omega_g^2 + \omega_p^2$.

En el supuesto de que, $\omega^2 > \omega_g^2 + \omega_p^2$, los polos $z_2 = i\beta(\omega)$ y $z_4 = -i\beta(\omega)$ siguen siendo imaginarios, pero los polos $z_1 = \alpha(\omega)$ y $z_3 = -\alpha(\omega)$ sólo tiene parte real, en este caso, el circuito de integración es el de la figura B.6:

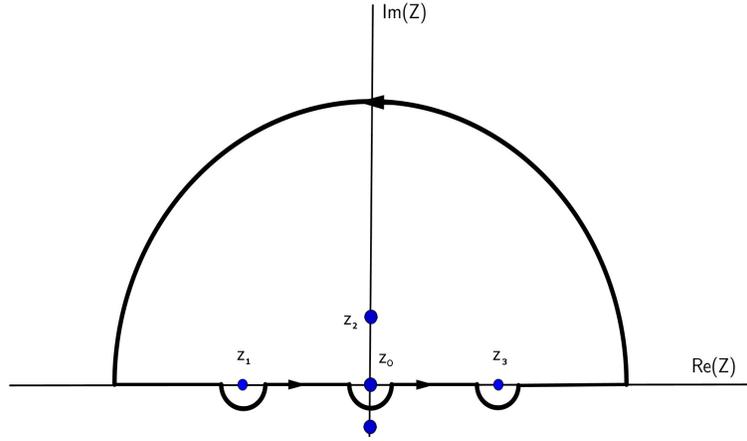


Figura B.6: Circuito de integración para la integral de variable compleja de la ecuación (B.8). Caso $\omega^2 > \omega_g^2 + \omega_p^2$ y modelo de Penn

Aplicando el teorema de los residuos:

$$\oint \varphi(z) dz = i\pi \text{Res}(\varphi(z), z_0) + 2\pi i \text{Res}(\varphi(z), z_2) + \\ + \pi i \text{Res}(\varphi(z), z_1) + \pi i \text{Res}(\varphi(z), z_3)$$

calculamos los residuos que faltan:

$$\text{Res}(\varphi(z), z_1 = -\alpha(\omega)) = \frac{\alpha(\omega)^4 + A\alpha(\omega)^2 + g(\omega)}{5\alpha(\omega)^4 + 3A\alpha(\omega)^2 + f(\omega)} e^{-i\alpha(\omega)R}$$

$$\text{Res}(\varphi(z), z_3 = +\alpha(\omega)) = \frac{\alpha(\omega)^4 + A\alpha(\omega)^2 + g(\omega)}{5\alpha(\omega)^4 + 3A\alpha(\omega)^2 + f(\omega)} e^{+i\alpha(\omega)R}$$

como $z_1 = \alpha(\omega)$ es un cero del polinomio $Q(z) = z^4 + Az^2 + f(\omega)$ se cumple:

$$\alpha(\omega)^4 + A\alpha(\omega)^2 + f(\omega) = 0$$

y por tanto:

$$\begin{aligned}
 \text{Res}(\varphi(z), z_1) &= \frac{g(\omega) - f(\omega)}{2 \alpha(\omega)^2 (2 \alpha(\omega)^2 + A)} e^{-i \alpha(\omega) R} \\
 &= -\frac{\omega_P^2/A}{2 \alpha(\omega)^2 (2 \alpha(\omega)^2 + A)} e^{-i \alpha(\omega) R} \\
 \text{Res}(\varphi(z), z_3) &= \frac{g(\omega) - f(\omega)}{2 \alpha(\omega)^2 (2 \alpha(\omega)^2 + A)} e^{+i \alpha(\omega) R} \\
 &= -\frac{\omega_P^2/A}{2 \alpha(\omega)^2 (2 \alpha(\omega)^2 + A)} e^{+i \alpha(\omega) R}
 \end{aligned}$$

defino:

$$a'(\omega) = -\frac{\omega_P^2/A}{\alpha(\omega)^2 (2 \alpha(\omega)^2 + A)}$$

por lo tanto, la integral de variable compleja vale:

$$\begin{aligned}
 \oint \varphi(z) dz &= i \pi \frac{g(\omega)}{f(\omega)} + i \pi a'(\omega) \frac{e^{+i \alpha(\omega) R}}{2} + \\
 &\quad + i \pi a'(\omega) \frac{e^{-i \alpha(\omega) R}}{2} - \\
 &\quad - i 2 \pi \frac{\omega_P^2/A'}{2 \beta(\omega)^2 (2 \beta(\omega)^2 - A)} e^{-\beta(\omega) R} \\
 &= i \pi \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \\
 &\quad + i \pi a'(\omega) \cos(\alpha(\omega) R) \\
 &\quad - i \pi \frac{\omega_P^2/A'}{\beta(\omega)^2 (\beta(\omega)^2 - A)} e^{-\beta(\omega) R}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{\pi R} \text{Im} \left[i \pi \frac{g(\omega)}{f(\omega)} + i \pi a'(\omega) \cos(\alpha(\omega) R) + \right. \\
 &\quad \left. + i \pi \frac{\omega_P^2/A'}{\beta(\omega)^2 (A - 2 \beta(\omega)^2)} e^{-\beta(\omega) R} \right]
 \end{aligned}$$

de la definición de $b(\omega)$ y de:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\epsilon(\omega)} &= \frac{g(\omega)}{f(\omega)} \Rightarrow \\
 I &= \frac{1}{R} \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} + a'(\omega) \cos(\alpha(\omega) R) + b(\omega) e^{-\beta(\omega) R} \right] \quad (\text{B.11})
 \end{aligned}$$

recordemos que la ecuación (B.11) solamente es válida si $\omega^2 > \omega_g^2 + \omega_p^2$.

Finalmente según un modelo de Penn, el potencial apantallado vale:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \begin{cases} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} + a(\omega) e^{-\alpha(\omega) |\vec{r}-\vec{r}'|} + b(\omega) e^{-\beta(\omega) |\vec{r}-\vec{r}'|} \right] & \text{si } \omega^2 < \omega_g^2 + \omega_p^2 \\ \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \left[\frac{1}{\epsilon(\omega)} + a'(\omega) \cos(\alpha(\omega) |\vec{r}-\vec{r}'|) + b(\omega) e^{-\beta(\omega) |\vec{r}-\vec{r}'|} \right] & \text{si } \omega^2 > \omega_g^2 + \omega_p^2 \end{cases}$$

Así, el potencial apantallado estático Penn del Silicio $v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega = 0)$ se calcula con los valores de la tabla B.2 y la ecuación anterior con $\omega^2 < \omega_g^2 + \omega_p^2$:

$$v^s(\vec{r}, \vec{r}', \omega = 0) = \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \cdot \left[\frac{1}{11.9} + 1.4104 \cdot e^{-1.1701 \cdot |\vec{r}-\vec{r}'|} - 0.5716 \cdot e^{-1.8377 \cdot |\vec{r}-\vec{r}'|} \right] \quad (\text{B.12})$$

Tabla B.3: Coeficientes y exponentes del ajuste con tres gaussianas del potencial estático apantallado del Silicio con los modelos Penn, ecuación (B.12) y plasmón-polo ecuación (B.5). Ver gráfica B.4

Plasmón polo		Penn	
α_i (au)	c_i	α_i (au)	c_i
0.14074	0.29731	0.20837	0.29226
0.87291	0.42705	1.04411	0.41082
10.83663	0.23321	11.97773	0.18141

En la gráfica B.4 representamos el potencial apantallado estático del Silicio sin el término $1/|\vec{r}-\vec{r}'|$ de los modelos plasmón-polo ecuación (B.5), Penn ecuación (B.12) y el caso homogéneo $v^s(r) = 1/(\epsilon_\infty \cdot |\vec{r}-\vec{r}'|)$ o limite de onda larga. Junto con los potenciales representamos los correspondientes ajustes a tres gaussianas que utilizaremos en el cálculo de la integrales de repulsión de coulomb, apéndice G.

Apéndice C

Aproximación dinámica del potencial apantallado.

En este apéndice incluimos los cálculos desarrollados por Fernando Flores que nos permiten considerar aproximadamente los efectos dinámicos del potencial apantallado en la función dieléctrica macroscópica.

Para transformar el potencial dinámico apantallado V^{sx} por un potencial efectivo y estático que incluya de forma aproximada la interacción dependiente de ω de primer orden, debemos analizar el diagrama de la figura C.1

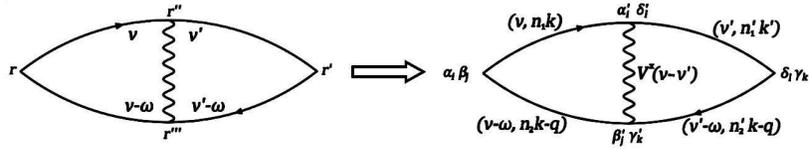


Figura C.1: Diagrama de Feynman de primer orden para el cálculo del potencial apantallado $V^{sx}(\vec{k}-\vec{k}', \nu-\nu')$

Utilizamos una representación local para describir las diferentes funciones de Green, la línea que une los puntos α_i y α'_i en el diagrama de la figura C.1:

$$G_{\alpha_i, \alpha'_i}(\nu, n_1 \vec{k}) = \frac{f_{n_1}(\vec{k})}{\nu - E_{n_1}(\vec{k}) - i0^+} + \frac{1 - f_{n_1}(\vec{k})}{\nu - E_{n_1}(\vec{k}) + i0^+}$$

para simplificar la notación no vamos a incluir los factores del tipo $C_{\alpha_i}^{n_1}(\vec{k}) \cdot C_{\alpha'_i}^{n_1}(\vec{k})$. El

diagrama de la figura C.1 representa la siguiente contribución:

$$D(\omega) = - \int \frac{d\nu}{2\pi} \int \frac{d\nu'}{2\pi} G_{\alpha_i, \alpha'_i}(\nu) G_{\beta_j, \beta'_j}(\nu - \omega) G_{\delta_l, \delta'_l}(\nu') G_{\gamma_k, \gamma'_k}(\nu' - \omega) \cdot V_{\alpha'\beta'\delta'\gamma'}^x \left[\frac{1}{\epsilon_{\alpha'\beta'\delta'\gamma'}^c(\nu - \nu')} \right] \quad (C.1)$$

donde la función dieléctrica causal $[1/\epsilon_{\alpha'\beta'\delta'\gamma'}^c(\nu - \nu')] = [1/\epsilon_{\alpha'\beta'\delta'\gamma'}^c(\vec{q}', \nu - \nu')]$, con $\vec{q}' = \vec{k} - \vec{k}'$ se define de la siguiente forma:

$$\left[\frac{1}{\epsilon_{\alpha'\beta'\delta'\gamma'}^c(\nu - \nu')} \right] = - \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon^c(\omega')]}{\omega' - \nu + \nu' + i0^+} + \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon^c(\omega')]}{\omega' - \nu + \nu' - i0^+}$$

Si $\epsilon^c(\omega')$ es independiente de ω' , que llamaremos $\epsilon^C(0)$, entonces la ecuación (C.1) se reduce a:

$$D(A1) = \frac{\{f_{n_1}(\vec{k})[1 - f_{n_2}(\vec{k} - \vec{q})] - [1 - f_{n_1}(\vec{k})]f_{n_2}(\vec{k} - \vec{q})\}}{\omega - E_{n_1}(\vec{k} - \vec{q}) + E_{n_2}(\vec{k}) + i0^+} \cdot \frac{V_{\alpha'\beta'\delta'\gamma'}^x}{\epsilon_{\alpha'\beta'\delta'\gamma'}^c(0)} \cdot \frac{\{f_{n'_1}(\vec{k}')[1 - f_{n'_2}(\vec{k}' - \vec{q})] - [1 - f_{n'_1}(\vec{k}')]f_{n'_2}(\vec{k}' - \vec{q})\}}{\omega - E_{n'_1}(\vec{k}' - \vec{q}) + E_{n'_2}(\vec{k}') - 0^+}$$

que representa solamente uno de los distintos términos que aparecen en la ecuación (3.7) con $V^{sx} = V^x/\epsilon^C(0)$.

Para un $\epsilon^c(\omega)$ general, dependiente de ω , obtenemos los siguientes resultados:

- (a) Para los términos ligados al factor $f_{n_1}(\vec{k})[1 - f_{n_2}(\vec{k} - \vec{q})]f_{n'_1}(\vec{k}')[1 - f_{n'_2}(\vec{k}' - \vec{q})]$ tenemos que $1/\epsilon^C(0)$ puede reemplazarse por:

$$[1/\epsilon^c(0)] \rightarrow 1 + F_a = 1 + \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon^c(\omega')]}{(\omega' - \omega - E_{n_2}(\vec{k} - \vec{q}) + E_{n_1}(\vec{k}) + i0^+)} - \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon^c(\omega')]}{(\omega' + \omega + E_{n'_2}(\vec{k}' - \vec{q}) - E_{n'_1}(\vec{k}') - i0^+)}$$

aproximando $E_{n_2}(\vec{k} - \vec{q}) - E_{n_1}(\vec{k}) \cong E_{n'_2}(\vec{k}' - \vec{q}) - E_{n'_1}(\vec{k}') \cong E_g$ (la energía del GAP óptico)

$$1 + F_a = 1 + \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon^c(\omega')]}{(\omega' - \omega - E_g + i0^+)} - \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon^c(\omega')]}{(\omega' + \omega + E_g - i0^+)} \quad (C.2)$$

o equivalentemente:

$$[1/\epsilon^c(0)] \rightarrow 1 + F_a = 1 + \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon(\omega')]}{(\omega' - \omega - E_g + i0^+)} + \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon(\omega')]}{(\omega' + \omega + E_g + i0^+)}$$

donde $\epsilon(\omega)$ es la función dieléctrica convencional ($\text{Im}[\epsilon(\omega)] = \text{sgn}(\omega)\text{Im}[\epsilon^G(\omega)]$):

(b) De la misma forma los términos ligados a $[1 - f_{n_1}(\vec{k})]f_{n_2}(\vec{k} - \vec{q}) \cdot [1 - f_{n'_1}(\vec{k}')]f_{n'_2}(\vec{k}' - \vec{q})$, $[1/\epsilon^c(0)]$ puede reemplazarse por:

$$[1/\epsilon^c(0)] \rightarrow 1 + F_b = 1 + \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon(\omega')]}{(\omega' + \omega - E_g + i0^+)} + \\ + \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon(\omega')]}{(\omega' - \omega + E_g - i0^+)}$$

(c) y (d) los otros dos factores $f_{n_1}(\vec{k})[1 - f_{n_2}(\vec{k} - \vec{q})] \cdot [1 - f_{n'_1}(\vec{k}')]f_{n'_2}(\vec{k}' - \vec{q})$ y $f_{n'_1}(\vec{k}')[1 - f_{n'_2}(\vec{k}' - \vec{q})] \cdot [1 - f_{n_1}(\vec{k})]f_{n_2}(\vec{k} - \vec{q})$ pueden ponerse como:

$$1 + F_c = 1 + F_d = 1 + \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon(\omega')]}{(\omega' - E_g + i0^+)} + \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon(\omega')]}{(\omega' + E_g - i0^+)}$$

donde $F_a(\omega) = F_b(-\omega)$ y $F_a(0) = F_b(0) = F_c = F_d$ por lo que:

$$F_a \cong F_b \cong F_c = F_d = \int_0^\infty \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon(\omega')]}{(\omega' - E_g + i0^+)} + \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\text{Im}[1/\epsilon(\omega')]}{(\omega' + E_g - i0^+)}$$

ahora, para incluir los efectos dinámicos asociados a $1/\epsilon^C(\omega)$ en la matriz V^{sx} , introducimos una función dieléctrica efectiva independiente de ω que definimos como:

$$\frac{1}{\epsilon^{\text{eff}}} = 1 + F_c$$

utilizando el modelo de Penn para la función dieléctrica $\epsilon_{\text{Penn}}(q')$ nos queda:

$$\frac{1}{\epsilon^{\text{eff}}(q')} = \frac{1}{\epsilon_{\text{Penn}}(q')} \cdot \left[1 - \frac{E_g \sqrt{E_g^2 + \omega_p^2 + \beta^2 q'^2 + (q'^4/4)}}{E_g^2 + \beta^2 q'^2 + (q'^4/4)} \right] \cdot \left[1 - \frac{E_g}{\sqrt{E_g^2 + \omega_p^2 + \beta^2 q'^2 + (q'^4/4)}} \right]^{-1} \quad (\text{C.3})$$

esta ecuación demuestra que la función dieléctrica estática puede corregirse por la expresión:

$$F = \left[1 - \frac{E_g \sqrt{E_g^2 + \omega_p^2 + \beta^2 q'^2 + (q'^4/4)}}{E_g^2 + \beta^2 q'^2 + (q'^4/4)} \right] \left[1 - \frac{E_g}{\sqrt{E_g^2 + \omega_p^2 + \beta^2 q'^2 + (q'^4/4)}} \right]^{-1} \quad (\text{C.4})$$

en lugar de sustituir $1/\epsilon(q')$ en la ecuación (C.3) para calcular la absorción óptica, hemos optado por promediar F en la ecuación (C.4) en el espacio de las q utilizando la ecuación (3.7) para el potencial apantallado V^{sx} en el caso particular de $\vec{\tau}_i = \vec{\tau}_j = \vec{\tau}_k = \vec{\tau}_l = \vec{R}_0 = 0$ que es cuando V^{sx} toma su valor máximo. En este caso $\langle F \rangle = 0.87$. Por lo tanto los distintos términos de que aparecen en los diagramas del cálculo de V^{sx} y que contribuyen a la

función dieléctrica debido a los efectos dinámicos se reducen aproximadamente un factor de 0.87 sobre la función dieléctrica estática Penn. Introducir este factor en la función dieléctrica estática Penn es equivalente a cambiar el factor 0.5 de la ecuación (3.6) por 0.435, que efectos prácticos, significa que los efectos dinámicos del potencial apantallado se pueden incluir con el mismo potencial estático de Penn utilizado en sección 3.2 y el siguiente cambio en la ecuación:

$$N^o \cdot [I - (V - 0.5 \cdot V_{Penn}^{sx})N^o]^{-1} \longrightarrow N^o \cdot [I - (V - 0.435 \cdot V_{Penn}^x)N^o]^{-1}$$

Apéndice D

Función respuesta χ^{KS} en el espacio de momentos.

En este apéndice vamos a deducir un expresión para la polarizabilidad χ^{KS} utilizando teoría de respuesta lineal. Partimos de las expresiones de Pines & Noziere[34] y P. Ziesche & G. Lehmann[87] para las perturbaciones producidas por un potencial externo dependiente del tiempo $v_{ext}(\vec{r}, t)$ en el hamiltoniano:

$$\delta\hat{H}(t) = e^{\eta t} \sum_{i=1}^N \delta v_{ext}(\vec{r}, t) \quad (D.1)$$

donde el factor $e^{\eta t}$ garantiza una evolución lenta(adiabática) del hamiltoniano no perturbado en $t \rightarrow -\infty$. Si $\hat{n} = \sum \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ es el operador densidad, la perturbación $\delta\hat{H}(t)$ de la ecuación (D.1) se puede escribir en el espacio de frecuencias:

$$\delta\hat{H}(t) = \int d^3\vec{r} \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\tilde{\omega}t} \delta v_{ext}(\vec{r}, t) \hat{n}(\vec{r}) \quad \tilde{\omega} \equiv \omega + i\eta$$

si E_o^o es la energía y $|\Psi_o^o\rangle$ es la función de onda del estado fundamental estacionario para el Hamiltoniano no perturbado \hat{H}^o ($\hat{H}^o|\Psi_j^o\rangle = E_j^o|\Psi_j^o\rangle$), la solución, no perturbada, de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es:

$$|\Psi^o(t)\rangle = e^{-iE_o t} |\Psi_o^o\rangle \quad (D.2)$$

si ahora consideremos la perturbación dependiente del tiempo $\delta\hat{H}^o(t)$:

$$i\frac{\partial|\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \left(\hat{H}^o + \delta\hat{H}^o(t)\right) |\Psi(t)\rangle$$

en primer orden de teoría de perturbaciones $|\Psi(t)\rangle$ se puede poner:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= e^{-iE_o t} |\Psi_o^o\rangle + \sum_{j \neq 0} a_j(t) e^{-iE_j t} |\Psi_j^o\rangle \\ |\Psi(t)\rangle &= |\Psi^o(t)\rangle + \sum_{j \neq 0} a_j(t) e^{-iE_j t} |\Psi_j^o\rangle \end{aligned}$$

en otras palabras, la solución dependiente del tiempo $|\Psi(t)\rangle$ es la suma del estado fundamental no perturbado $|\Psi^o(t)\rangle$ más una combinación lineal de estados excitados no perturbados $e^{-iE_j t} |\Psi_j^o\rangle$. Los coeficientes dependientes del tiempo $a_j(t)$ se calculan como:

$$\begin{aligned} a_j(t) &= -i \int_{-\infty}^t dt' e^{-i\omega_o t'} \langle \Psi_j^o | \delta \hat{H}(t') | \Psi_o^o \rangle \\ &= -i \int d^3 \vec{r}' \int \frac{d\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\omega_{oj} - \tilde{\omega})t'} \delta v_{ext}(\vec{r}', \omega) \langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_o^o \rangle \\ &= - \int d^3 \vec{r}' \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{i(\omega_{oj} - \tilde{\omega})t'}}{\omega_{oj} - \tilde{\omega}} \delta v_{ext}(\vec{r}', \omega) \langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_o^o \rangle \end{aligned}$$

donde $\omega_{oj} = E_j - E_o$ representa la diferencia de energía entre el estado fundamental y el excitado. La variación de densidad debida a la perturbación dependiente del tiempo o densidad inducida n_{ind} es:

$$n_{ind} = \delta n(\vec{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi(t) \rangle - \langle \Psi^o(t) | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi^o(t) \rangle$$

$$n_{ind} = \sum_{j \neq 0} [a_j(t) \langle \Psi_o^o | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_j^o \rangle e^{-i\omega_{oj} t} + a_j^*(t) \langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_o^o \rangle e^{i\omega_{oj} t}]$$

$$\begin{aligned} n_{ind} &= - \int d^3 \vec{r}' \int \frac{d\omega}{2\pi} \delta v_{ext}(\vec{r}', \omega) e^{-i\tilde{\omega} t} \sum_{j \neq 0} \\ &\quad \left[\frac{\langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_o^o \rangle \langle \Psi_o^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_j^o \rangle}{\omega_{oj} - \tilde{\omega}} + \frac{\langle \Psi_o^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_j^o \rangle \langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_o^o \rangle}{\omega_{oj} + \tilde{\omega}} \right] \end{aligned}$$

despreciando los términos proporcionales al cuadrado de $|\Psi(t)\rangle - |\Psi^o(t)\rangle$. La densidad inducida en espacio de frecuencia se convierte:

$$\begin{aligned} n_{ind} &= - \int d^3 \vec{r}' \delta v(\vec{r}', \omega) \sum_{j \neq 0} \\ &\quad \left[\frac{\langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_o^o \rangle \langle \Psi_o^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_j^o \rangle}{\omega_{oj} - \tilde{\omega}} + \frac{\langle \Psi_o^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_j^o \rangle \langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_o^o \rangle}{\omega_{oj} + \tilde{\omega}} \right] \end{aligned}$$

La función de respuesta χ o polarizabilidad reducible se define como la variación de la densidad inducida con respecto al cambio de la perturbación externa, ecuación (1.16):

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{\delta n(\vec{r}, \omega)}{\delta v_{ext}(\vec{r}', \omega)} \\ &= - \sum_{j \neq 0} \left[\frac{\langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_o^o \rangle \langle \Psi_o^o | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_j^o \rangle}{\omega_{oj} - \tilde{\omega}} + \frac{\langle \Psi_o^o | \hat{n}(\vec{r}') | \Psi_j^o \rangle \langle \Psi_j^o | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_o^o \rangle}{\omega_{oj} + \tilde{\omega}} \right] \quad (D.3) \end{aligned}$$

Para un sistema de electrones no interactuantes (y el sistema KS puede considerarse como un sistema de electrones independientes que se mueven en un potencial efectivo), la función de

onda del estado fundamental Ψ_o^o se puede escribir como el determinante de Slater de funciones de onda de una partícula ψ_n con la energía mas baja y que son solución de la ecuación de Schrodinger de una partícula. Para generar la función de onda de un estado excitado del sistema Ψ_j^o simplemente calculamos el determinante de Slater cambiando un electrón de un estado ocupado n a un estado desocupado m . Así la amplitud de probabilidad de que un electrón se excite desde el estado fundamental al excitado es:

$$\langle \Psi_o^o | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi_j^o \rangle = \sum_k \langle \Psi_o^o | \delta(\vec{r} - \vec{r}_k) | \Psi_j^o \rangle = \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r})$$

y la diferencia de energía entre estado fundamental y el excitado, $\omega_{oj} = E_j - E_o$, equivale a la diferencia de energía entre los estados $\omega_{oj} = \epsilon_m - \epsilon_n$. La función de respuesta de partícula independiente del sistema KS, ecuación (D.3) queda:

$$\chi^{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = -2 \sum_n^{occ} \sum_m^{uocc} \left[\frac{\psi_m^*(\vec{r}') \psi_n(\vec{r}') \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r})}{\epsilon_m - \epsilon_n - \tilde{\omega}} + \frac{\psi_n^*(\vec{r}') \psi_m(\vec{r}') \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r})}{\epsilon_m - \epsilon_n + \tilde{\omega}} \right]$$

o bien:

$$\chi^{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = - \sum_n \sum_m 2 f_n (1 - f_m) \cdot \left[\frac{\psi_m^*(\vec{r}') \psi_n(\vec{r}') \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r})}{\epsilon_m - \epsilon_n - \tilde{\omega}} + \frac{\psi_n^*(\vec{r}') \psi_m(\vec{r}') \psi_m^*(\vec{r}) \psi_n(\vec{r})}{\epsilon_m - \epsilon_n + \tilde{\omega}} \right] \quad (D.4)$$

donde f_n vale 1 para un estado ocupado y 0 para los estados desocupados. En el caso de sistemas con simetría de traslación la función respuesta χ es invariante bajo cualquier traslación con un vector de red directa \vec{R} :

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

en el espacio de los momentos esta ecuación se traduce en:

$$\chi^{KS}(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \omega) = \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \quad \vec{q} \in 1 \text{ ZB}$$

de acuerdo con el teorema de Bloch y de la ecuación (D.4), la suma sobre todos los estados en la ecuación (D.4) puede sustituirse por una suma sobre índice en bandas y vectores \vec{k} dentro de la primera zona de Brillouin. Así la función respuesta KS en el espacio de momentos vale:

$$\chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = -\frac{2}{\Omega} \sum_{n, \vec{k}} \sum_{m, \vec{k}'} f_n(\vec{k}) (1 - f_m(\vec{k}')) \cdot \left[\frac{\langle \psi_{m, \vec{k}'} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle \langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m, \vec{k}'} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} + \frac{\langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{m, \vec{k}'} \rangle \langle \psi_{m, \vec{k}'} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) + \tilde{\omega}} \right]$$

donde:

$$\langle \psi_{m,\vec{k}'} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle = \int d^3\vec{r} \psi_{m,\vec{k}'}^*(\vec{r}) e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_{n,\vec{k}} \sum_{m,\vec{k}'} f_n(\vec{k}) \frac{\langle \psi_{m,\vec{k}'} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m,\vec{k}'} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_{n,\vec{k}} \sum_{m,\vec{k}'} f_n(\vec{k}) \frac{\langle \psi_{n,\vec{k}} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{m,\vec{k}'} \rangle \langle \psi_{m,\vec{k}'} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) + \tilde{\omega}} \\ & + \frac{2}{\Omega} \sum_{n,\vec{k}} \sum_{m,\vec{k}'} f_n(\vec{k}) f_m(\vec{k}') \frac{\langle \psi_{m,\vec{k}'} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m,\vec{k}'} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \\ & + \frac{2}{\Omega} \sum_{n,\vec{k}} \sum_{m,\vec{k}'} f_n(\vec{k}) f_m(\vec{k}') \frac{\langle \psi_{n,\vec{k}} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{m,\vec{k}'} \rangle \langle \psi_{m,\vec{k}'} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) + \tilde{\omega}} \quad (D.5) \end{aligned}$$

en el segundo y tercer término de la ecuación (D.5) hacemos el cambio $n \leftrightarrow m$ y $\vec{k} \leftrightarrow \vec{k}'$

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_{n,\vec{k}} \sum_{m,\vec{k}'} f_n(\vec{k}) \frac{\langle \psi_{m,\vec{k}'} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m,\vec{k}'} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_{m,\vec{k}'} \sum_{n,\vec{k}} f_m(\vec{k}') \frac{\langle \psi_{m,\vec{k}'} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m,\vec{k}'} \rangle}{\epsilon_n(\vec{k}) - \epsilon_m(\vec{k}') + \tilde{\omega}} \\ \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \frac{2}{\Omega} \sum_{n,\vec{k}} \sum_{m,\vec{k}'} (f_m(\vec{k}') - f_n(\vec{k})) \cdot \\ & \frac{\langle \psi_{m,\vec{k}'} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m,\vec{k}'} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k}') - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \end{aligned}$$

por conservación del momento $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$. Finalmente la función respuesta se calcula[88]:

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \frac{2}{\Omega} \sum_{n,m,\vec{k}} (f_m(\vec{k} + \vec{q}) - f_n(\vec{k})) \cdot \\ & \frac{\langle \psi_{m,\vec{k}+\vec{q}} | e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} | \psi_{n,\vec{k}} \rangle \langle \psi_{n,\vec{k}} | e^{-i(\vec{q}+\vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m,\vec{k}+\vec{q}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \quad (D.6) \end{aligned}$$

el término $f_m(\vec{k} + \vec{q}) - f_n(\vec{k})$ de la ecuación (D.6) se anula para aquellas transiciones del electrón de un estado inicial y otro final que están ambos ocupados o ambos vacíos (principio de exclusión de Pauli). De esta forma garantizamos que sólo las transiciones desde un estado ocupado a otro desocupado contribuyen a la función respuesta.

Con el objetivo de simplificar el cálculo y la programación de la función respuesta, la ecuación (D.6) se suele reformular de la siguiente forma; Primero: dividimos la ecuación (D.6) en dos términos:

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \\ & \frac{2}{\Omega} \sum_n^{occ} \sum_{m, \vec{k}} f_m(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \frac{\langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle \langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_{n, \vec{k}} f_n(\vec{k}) \cdot \frac{\langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle \langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \quad (D.7) \end{aligned}$$

en el primer término, hacemos los siguientes cambios de variable $n \leftrightarrow m$, $\vec{k} \rightarrow -\vec{k} - \vec{q}$ y $\vec{k} + \vec{q} \rightarrow -\vec{k}$

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \\ & \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_{n, -\vec{k}} f_n(-\vec{k}) \cdot \frac{\langle \psi_{n, -\vec{k}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{m, -\vec{k} - \vec{q}} \rangle \langle \psi_{m, -\vec{k} - \vec{q}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{n, -\vec{k}} \rangle}{\epsilon_n(-\vec{k}) - \epsilon_m(-\vec{k} - \vec{q}) - \tilde{\omega}} \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_{n, \vec{k}} f_n(\vec{k}) \cdot \frac{\langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle \langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \end{aligned}$$

tanto la energía $\epsilon_i(\vec{k})$, la función de ocupación $f_i(\vec{k})$ como la función de onda de partícula independiente $\psi_{m, \vec{k}}$ son funciones pares en \vec{k} , por tanto:

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \\ & \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_{n, \vec{k}} f_n(\vec{k}) \cdot \frac{\langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle \langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle}{\epsilon_n(\vec{k}) - \epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \tilde{\omega}} \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_{n, \vec{k}} f_n(\vec{k}) \cdot \frac{\langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle \langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_{n, \vec{k}} f_n(\vec{k}) \cdot \frac{\langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle \langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) + \tilde{\omega}} \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_{n, \vec{k}} f_n(\vec{k}) \cdot \frac{\langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle \langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} \end{aligned}$$

agrupando términos:

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \\ & - \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_{n, \vec{k}} f_m(\vec{k}) \langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle \langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle \cdot \\ & \left[\frac{1}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) - \tilde{\omega}} + \frac{1}{\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k}) + \tilde{\omega}} \right] \end{aligned}$$

y por último:

$$\begin{aligned} \chi^{KS}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = & \\ & \frac{2}{\Omega} \sum_m^{uocc} \sum_n^{occ} \sum_{\vec{k}}^{1ZB} \langle \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} | e^{i(\vec{q} + \vec{G})\vec{r}} | \psi_{n, \vec{k}} \rangle \langle \psi_{n, \vec{k}} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}')\vec{r}'} | \psi_{m, \vec{k} + \vec{q}} \rangle \cdot \\ & \left[\frac{1}{\tilde{\omega} - [\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k})]} - \frac{1}{\tilde{\omega} + [\epsilon_m(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_n(\vec{k})]} \right] \quad (D.8) \end{aligned}$$

La polarizabilidad de la ecuación (D.8) en la aproximación RPA y expresada en una base local es equivalente a la matriz N^o de la ecuación (1.59). En los apartados 3.1, 3.2 y 5 utilizaremos la expresión (1.59) junto con la base Bloch de orbitales Fireball de la sección 2, para calcular la polarizabilidad en la aproximación RPA.

Apéndice E

El factor dinámico de estructura y la función dieléctrica.

En este apéndice obtenemos las ecuaciones que nos permiten relacionar la función de pérdidas con el factor dinámico de estructura.

De acuerdo con Pines y Nozières[34], el factor dinámico de estructura F se define como:

$$F^{Pines}(\vec{q}, \omega) = \sum_n | \langle n | \rho_{\vec{q}}^+ | 0 \rangle |^2 \delta(\omega - \omega_{n0}) \quad (\text{E.1a})$$

$$= \sum_{\substack{E_m(\vec{k}) < E_F \\ E_l(\vec{k}+\vec{q}) > E_F}} 2 \sum_{\vec{k}} | \langle \psi_{m\vec{k}} | \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}] | \psi_{l\vec{k}+\vec{q}} \rangle |^2 \delta(\omega - \omega_{lm}(\vec{k}, \vec{q})) \quad (\text{E.1b})$$

siendo $|0\rangle$ y $|n\rangle$ estados many body fundamental y excitado respectivamente:

$$\omega_{n0} = \frac{E_n - E_0}{\hbar}$$

y $|\psi_{l\vec{k}+\vec{q}}\rangle$ los estados de una partícula:

$$\omega_{lm}(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{E_l(\vec{k} + \vec{q}) - E_m(\vec{k})}{\hbar}$$

y el factor 2 adicional se debe al spin del electrón. Por otro lado, sabemos que se cumple la siguiente regla de la suma[34]:

$$\sum_n 2 | \langle n | \rho_{\vec{q}}^+ | 0 \rangle |^2 \omega_{n0} = \frac{N \hbar q^2}{m} \Rightarrow \sum_{\substack{E_m(\vec{k}) < E_F \\ E_l(\vec{k}+\vec{q}) > E_F}} 2 \sum_{\vec{k}} 2 | \langle \psi_{m\vec{k}} | \exp[-i\vec{q} \cdot \vec{r}] | \psi_{l\vec{k}+\vec{q}} \rangle |^2 \omega_{lm}(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{N \hbar q^2}{m} \quad (\text{E.2})$$

siendo N el número de partículas (electrones en nuestro caso) en el volumen V del material. De (E.1a) y (E.2) se deduce esta otra expresión para la regla de la suma:

$$\int_0^{\infty} \omega \cdot F^{Pines}(\vec{q}, \omega) d\omega = \frac{N \hbar q^2}{2 m} \quad (\text{E.3})$$

Vayamos al artículo [39], de la expresión (5) del mismo:

$$\int_0^{\infty} \omega \cdot F^{Weiss}(\vec{q}, \omega) d\omega = \frac{\hbar q^2}{2m}$$

Luego:

$$F^{Weiss}(\vec{q}, \omega) = \frac{F^{Pines}(\vec{q}, \omega)}{N} \quad (\text{E.4})$$

Si consideramos la respuesta dieléctrica y la función de pérdidas, recordemos que tenemos otras expresiones de la regla de la suma:

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im}[\epsilon(\vec{q}, \omega)] d\omega = \frac{\pi}{2} (\omega_p(\vec{q}))^2 \quad (\text{E.5a})$$

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im}[\epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega)] d\omega = -\frac{\pi}{2} (\omega_p(\vec{q}))^2 \quad (\text{E.5b})$$

y para deducir la relación entre la respuesta dieléctrica y el factor dinámico de estructura consideremos (E.5b) y (E.3):

- Sistema de unidades S.I.:

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im}[\epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega)] d\omega = -\frac{\pi}{2} (\omega_p(\vec{q}))^2 = -\frac{\pi}{2} \frac{n e^2}{\epsilon_0 m} = -\frac{\pi}{2} \frac{N e^2}{\Omega \epsilon_0 m} \Rightarrow \quad (\text{E.6})$$

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im}[\epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega)] d\omega = -\frac{\pi}{2} \frac{e^2}{\Omega \epsilon_0 m} \frac{2 m}{\hbar q^2} \int_0^{\infty} \omega \cdot F^{Pines}(\vec{q}, \omega) d\omega \quad (\text{E.7})$$

Por tanto, se deduce que:

$$F^{Pines}(\vec{q}, \omega) = -\frac{\hbar q^2}{\pi e^2} \operatorname{Im}[\epsilon_r^{-1}(\vec{q}, \omega)] \Omega \quad (\text{E.8})$$

siendo $\epsilon_r^{-1}(\vec{q}, \omega)$ la función de pérdidas relativa. Si tenemos en cuenta (E.4), deducimos:

$$F^{Weiss}(\vec{q}, \omega) = -\frac{\hbar q^2}{\pi e^2 n} \operatorname{Im}[\epsilon_r^{-1}(\vec{q}, \omega)] \quad (\text{E.9})$$

- Sistema c.g.s y similares:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \omega \cdot \operatorname{Im}[\epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega)] d\omega &= -\frac{\pi}{2} (\omega_p(\vec{q}))^2 = -\frac{\pi}{2} \frac{4\pi n e^2}{m} \\ &= -\frac{\pi}{2} \frac{N 4\pi e^2}{\Omega m} \end{aligned} \quad (\text{E.10})$$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im}[\epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega)] d\omega = -\frac{\pi}{2} \frac{4\pi e^2}{\Omega m} \frac{2 m}{\hbar q^2} \int_0^{\infty} \omega \cdot F^{Pines}(\vec{q}, \omega) d\omega$$

Por tanto, se deduce que:

$$F^{Pines}(\vec{q}, \omega) = -\frac{\hbar q^2}{4\pi^2 e^2} \text{Im}[\epsilon^{-1}(\vec{q}, \omega)] \Omega \quad (\text{E.11})$$

si tenemos en cuenta (E.4), deducimos:

$$F^{Weiss}(\vec{q}, \omega) = -\frac{\hbar q^2}{4\pi^2 e^2 n} \text{Im}[\epsilon_r^{-1}(\vec{q}, \omega)] \quad (\text{E.12})$$

Apéndice F

Demostración de la regla de la Suma.

Para demostrar esta regla de la suma vamos a utilizar un planteamiento más general de muchos cuerpos basado en el libro de Pines[34]. El operador hermítico densidad de fluctuación de corriente \hat{J} de un sistema de N partículas se define como ($\hbar = 1$):

$$\hat{J}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{\hat{p}_i}{m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \frac{\hat{p}_i}{m} \right]$$

donde \vec{r}_i es el vector posición y \hat{p}_i el operador momento de la partícula i-esima. En el espacio de momentos \vec{q} este operador se define como (transformada de Fourier):

$$\hat{J}(\vec{q}) = \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{\hat{p}_i}{m} e^{i \vec{q} \vec{r}_i} + e^{-i \vec{q} \vec{r}_i} \frac{\hat{p}_i}{m} \right]$$

y en general, para el mismo sistema el operador densidad de carga $\hat{\rho}$ se define como:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \sum_{\vec{q}} \hat{\rho}(\vec{q}) e^{i \vec{q} \vec{r}}$$

$$\hat{\rho}(\vec{q}) = \int d^3 \vec{r} \hat{\rho}(\vec{r}) e^{-i \vec{q} \vec{r}} = \sum_i e^{-i \vec{q} \vec{r}_i}$$

si H representa el Hamiltoniano de muchos cuerpos con interacción:

$$H = \sum_i \left\{ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$$

teniendo en cuenta que $\hat{\rho}(\vec{q})$ conmuta con $U(\vec{r}_i)$ y con $V(\vec{r}_j - \vec{r}_i)$, a efectos de conmutación solo queda:

$$\left[\hat{\rho}(\vec{q}), \hat{H} \right] = \left[\hat{\rho}(\vec{q}), \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right] = \frac{1}{2m} \sum_i \left\{ \vec{q} \cdot \hat{p}_i e^{-i \vec{q} \vec{r}} + e^{+i \vec{q} \vec{r}} \vec{q} \cdot \hat{p}_i \right\} = \vec{q} \cdot \hat{J}(\vec{q})$$

esta última ecuación, es en esencia la ecuación de conservación de carga:

$$\frac{\partial \hat{\rho}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \hat{J}(\vec{r}, t) = 0$$

en el espacio de momentos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}(\vec{q}, t)}{\partial t} + \vec{q} \cdot \hat{J}(\vec{q}, t) &= 0 \\ \frac{\partial \hat{\rho}(\vec{q}, t)}{\partial t} &= -i [\hat{\rho}(\vec{q}), H] = -i \vec{q} \cdot \hat{J}(\vec{q}, t) \end{aligned}$$

Calculemos ahora el siguiente valor:

$$\begin{aligned} (E_n - E_o) \langle n | \hat{\rho}(\vec{q}) | 0 \rangle &= E_n \langle n | \hat{\rho}(\vec{q}) | 0 \rangle - E_o \langle n | \hat{\rho}(\vec{q}) | 0 \rangle \\ &= E \langle n | \hat{H} \hat{\rho}(\vec{q}) | 0 \rangle - \langle n | \hat{\rho}(\vec{q}) \hat{H} | 0 \rangle \\ &= \langle n | \hat{H} \hat{\rho}(\vec{q}) - \hat{\rho}(\vec{q}) \hat{H} | 0 \rangle \\ &= - \langle n | [\hat{\rho}(\vec{q}), \hat{H}] | 0 \rangle \\ &= - \langle n | \vec{q} \cdot \hat{J}(\vec{q}) | 0 \rangle \end{aligned}$$

además:

$$\begin{aligned} [[\hat{\rho}(\vec{q}), \hat{H}], \hat{\rho}^+(\vec{q})] &= [\vec{q} \cdot \hat{J}(\vec{q}), \hat{\rho}^+(\vec{q})] \\ &= \sum_i \frac{1}{2m} \vec{q} \cdot 2 \vec{q} = \sum_i \frac{1}{m} q^2 = \frac{N}{m} q^2 \end{aligned}$$

luego:

$$\langle 0 | [[\hat{\rho}(\vec{q}), \hat{H}], \hat{\rho}^+(\vec{q})] | 0 \rangle = \sum_n \{ \omega_{no} |\langle n | \hat{\rho}^+(\vec{q}) | 0 \rangle|^2 + \omega_{no} |\langle n | \hat{\rho}(\vec{q}) | 0 \rangle|^2 \}$$

con $\omega_{no} = E_n - E_o$. Como $\hat{\rho}^+(\vec{q}) = \hat{\rho}(-\vec{q})$ y las funciones $\phi_n(\vec{q})$ y $\phi_n^*(\vec{q})$ tiene la misma energía:

$$\begin{aligned} \sum_n \omega_{no} |\langle n | \hat{\rho}^+(\vec{q}) | 0 \rangle|^2 &= \sum_n \omega_{no} |\langle n | \hat{\rho}(\vec{q}) | 0 \rangle|^2 \\ \langle 0 | [[\hat{\rho}(\vec{q}), \hat{H}], \hat{\rho}^+(\vec{q})] | 0 \rangle &= \sum_n 2 \omega_{no} |\langle n | \hat{\rho}^+(\vec{q}) | 0 \rangle|^2 = \frac{N q^2}{m} \end{aligned}$$

y por tanto:

$$\sum_n (E_n - E_o) |\langle n | \hat{\rho}^+(\vec{q}) | 0 \rangle|^2 = \frac{N q^2}{2m} \quad (\text{F.1})$$

Para un semiconductor, en la aproximación de una partícula, el estado fundamental $|0\rangle$ corresponde a los estados de la banda de valencia $|v, \vec{k}\rangle$ y los estados excitados $|n\rangle$ son los de la banda de conducción $|c, \vec{k} + \vec{q}\rangle$, si $E_v(\vec{k})$ y $E_c(\vec{k} + \vec{q})$ son las energías de estos estados, la ecuación (F.1) se reduce a:

$$\sum_{v, c, \vec{k}} [E_c(\vec{k} + \vec{q}) - E_v(\vec{k})] |\langle c, \vec{k} + \vec{q} | \hat{\rho}^+(\vec{q}) | v, \vec{k} \rangle|^2 = \frac{N}{V} \frac{q^2}{2m}$$

y como $\hat{\rho}(\vec{q}) = \sum_i e^{-i \vec{q} \vec{r}_i}$ llegamos al resultado:

$$\sum_{v,c,\vec{k}} \left[E_c(\vec{k} + \vec{q}) - E_v(\vec{k}) \right] | \langle c, \vec{k} + \vec{q} | e^{+i\vec{q}\vec{r}} | v, \vec{k} \rangle |^2 = \frac{N}{V} \frac{q^2}{2m}$$

Apéndice G

Cálculo de las integrales de repulsión (Obara Y Saika).

G.1. Introducción

En este apéndice damos las expresiones que hemos utilizado para el cálculo de los elementos de matriz de matriz electrostática V , de intercambio V^x y de la matriz de solape \mathbf{S} en los apartados A.3, A.4 y 2.2 respectivamente. La integrales de de repulsión Culombiana aparecen en muchos campos de interés científico y son términos de matriz de un operador de dos cuerpos de la forma:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a \varphi_c | v(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \varphi_d \varphi_b \rangle &= \int \varphi_a^*(\vec{r}_1 - \vec{A}) \varphi_c^*(\vec{r}_2 - \vec{C}) v(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \times \\ &\quad \times \varphi_d(\vec{r}_2 - \vec{D}) \varphi_b(\vec{r}_1 - \vec{B}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\ &= (ab|cd) \end{aligned} \tag{G.1}$$

donde $\varphi_i(\vec{r} - \vec{I})$ es un orbital localizado en la posición \vec{I} que define el estado de una partícula. El índice i es el conjunto completo de observables necesarios para especificar completamente el estado del sistema. En particular si $v(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^2/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ y $\varphi_i(\vec{r}_1 - \vec{I})$ es un estado electrónico localizado en en la posición \vec{I} , la expresión (G.1) nos da el elemento de matriz de cuatro centros de la interacción Coulombiana entre dos electrones. El cálculo de dicho elemento de matriz es, en general, difícil. Sin embargo, si desarrollamos cada función $\varphi_i(\vec{r}_1 - \vec{I})$ en una base de funciones bien elegida podemos conseguir métodos recursivos que nos resuelvan la integral. Existen varios de estos métodos pero nos centraremos en el esquema de Obara y Saika[42] que utiliza un desarrollo en gaussianas del orbital φ_i .

G.2. Base de funciones gaussianas cartesianas.

En el método Obara y Saika el estado $\varphi_i(\vec{r}_1 - \vec{R})$ se expresa en una base de funciones gaussianas cartesianas localizadas:

$$\varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{n}, \vec{R}) = (x - R_x)^{n_x} (y - R_y)^{n_y} (z - R_z)^{n_z} \times \exp[-\zeta(\vec{r} - \vec{R})^2] \quad (\text{G.2})$$

con la constante de normalización:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(\zeta, \mathbf{n}) &= \left(\frac{2\zeta}{\pi}\right)^{3/4} (4\zeta)^{(n_x+n_y+n_z)/2} \times \\ &\times [(2n_x - 1)!!(2n_y - 1)!!(2n_z - 1)!!]^{-1/2} \end{aligned}$$

en donde $\vec{r} = (x, y, z)$ representa la coordenada electrónica, ζ es el exponente del orbital, $\vec{R} = (R_x, R_y, R_z)$ la posición localizada del orbital, y $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ es un vector de números enteros. Obsérvese que esta base nos permite obtener orbitales atómicos cartesianos. Así, por ejemplo, un orbital s localizado en posición \vec{R} será de la forma:

$$\varphi_s(\vec{r} - \vec{R}) \equiv \varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{0}, \vec{R})$$

un orbital p_x localizado en posición \vec{R} :

$$\varphi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}) \equiv \varphi(\vec{r}, \zeta, (1, 0, 0), \vec{R}) = \varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{1}_x, \vec{R})$$

Un orbital $d_{x^2-y^2}$ localizado en posición \vec{R} viene dado por:

$$\varphi_{d_{x^2-y^2}}(\vec{r} - \vec{R}) \equiv \varphi(\vec{r}, \zeta, (2, 0, 0), \vec{R}) - \varphi(\vec{r}, \zeta, (0, 2, 0), \vec{R}) = \varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{2}_x, \vec{R}) - \varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{2}_y, \vec{R})$$

Deducimos inmediatamente que esta base de funciones gaussianas cartesianas presenta diferencias con lo que conocemos normalmente como orbitales atómicos cartesianos. Hay diferencia en las funciones y en el número de las mismas, además si $\lambda = n_x + n_y + n_z$ para cada función gaussiana cartesiana; se observa que está estrechamente relacionado con el número cuántico correspondiente al momento total angular. De aquí en adelante λ y \mathbf{n} se denominarán el momento angular y el índice del momento angular. Las funciones con λ igual a 0, 1, 2, ... se llamarán s, p, d, \dots respectivamente. Un conjunto de $(\lambda + 1)(\lambda + 2)/2$ funciones en \vec{R} asociadas con los mismos momento λ y exponente ζ constituyen una *capa* y las funciones en la capa, linealmente independientes, son las componentes de la capa. Observemos las similitudes y diferencias con orbitales atómicos cartesianos:

- Para $\lambda = 0$, capa s , hay una función gaussiana cartesiana en dicha capa, que podemos identificarla con el orbital atómico cartesiano s .
- Para $\lambda = 1$, capa p , hay 3 funciones gaussianas cartesianas en dicha capa, que podemos identificarla con los orbitales atómicos cartesianos p_i , $i = x, y, z$

- Para $\lambda = 2$, capa d , hay 6 funciones gaussianas cartesianas en dicha capa. A partir de aquí empiezan a surgir las diferencias: Hay seis funciones gaussianas cartesianas

$$d_{x^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{y^2}, d_{yz}, d_{z^2}$$

y cinco orbitales atómicos cartesianos:

$$d_{xy}^{at}, d_{yz}^{at}, d_{3z^2-r^2}^{at}, d_{xz}^{at}, d_{x^2-y^2}^{at}$$

relacionados con los orbitales atómicos φ_{n2m} , $m = -2, -1, 0, 1, 2$. Estos orbitales atómicos cartesianos se pueden expresar como combinación lineal de funciones gaussianas cartesianas de la misma capa, $d_{3z^2-r^2}^{at} = 2d_{z^2} - d_{x^2} - d_{y^2}$. Obsérvese que las componentes de la capa d tiene los índices de momento angular $d_{ij} = \mathbf{1}_i + \mathbf{1}_j$, $i, j = x, y, z$

Es sencillo comprobar la siguiente ley de recurrencia, muy útil en los siguientes puntos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R_i} \varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{n}, \vec{R}) &= 2\zeta \varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{n} + \mathbf{1}_i, \vec{R}) \\ &\quad - N_i(\mathbf{n}) \varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{n} - \mathbf{1}_i, \vec{R}) \quad (i = x, y, z) \end{aligned} \quad (\text{G.3})$$

en donde $N_i(\mathbf{n}) = n_i$, es decir, extrae el índice n_i de la componente i del momento angular $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$. Por ejemplo $N_i(\mathbf{1}_j) = \delta_{ij}$ de Kronecker. De la misma forma se demuestra la siguiente relación trivial

$$N_i(\mathbf{n} + \mathbf{m}) = N_i(\mathbf{n}) + N_i(\mathbf{m})$$

G.3. Ley de recurrencia para integrales de tres centros

Definimos términos de tres centros con funciones gaussianas cartesianas no normalizadas como:

$$(\mathbf{a}|\mathbf{c}|\mathbf{b}) = \int \varphi(\vec{r}, \zeta_a, \mathbf{a}, \vec{A}) \varphi(\vec{r}, \zeta_c, \mathbf{c}, \vec{C}) \varphi(\vec{r}, \zeta_b, \mathbf{b}, \vec{B}) d^3\vec{r}$$

Es posible obtener una expresión para dicho término y una ley de recurrencia, basándonos en la ecuación (G.3):

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} + \mathbf{1}_i|\mathbf{c}|\mathbf{b}) &= (G_i - A_i)(\mathbf{a}|\mathbf{c}|\mathbf{b}) + \\ &\quad + \frac{1}{2(\zeta + \zeta_c)} N_i(\mathbf{a})(\mathbf{a} - \mathbf{1}_i|\mathbf{c}|\mathbf{b}) + \\ &\quad + \frac{1}{2(\zeta + \zeta_c)} N_i(\mathbf{b})(\mathbf{a}|\mathbf{c}|\mathbf{b} - \mathbf{1}_i) + \\ &\quad + \frac{1}{2(\zeta + \zeta_c)} N_i(\mathbf{c})(\mathbf{a}|\mathbf{c} - \mathbf{1}_i|\mathbf{b}) \end{aligned} \quad (\text{G.4})$$

en donde:

$$\xi = \frac{\zeta_a \zeta_b}{\zeta_a + \zeta_b} \quad (\text{G.5a})$$

$$\zeta = \zeta_a + \zeta_b \quad (\text{G.5b})$$

$$\vec{P} = \frac{\zeta_a \vec{A} + \zeta_b \vec{B}}{\zeta_a + \zeta_b} \quad (\text{G.5c})$$

$$\vec{G} = \frac{\zeta \vec{P} + \zeta_c \vec{C}}{\zeta + \zeta_c} = \frac{\zeta_a \vec{A} + \zeta_b \vec{B} + \zeta_c \vec{C}}{\zeta_a + \zeta_b + \zeta_c} \quad (\text{G.5d})$$

que también se utilizarán más adelante. La ley de recurrencia para $(\mathbf{a}|\mathbf{c}+\mathbf{1}_i|\mathbf{b})$ o para $(\mathbf{a}|\mathbf{c}|\mathbf{b}+\mathbf{1}_i)$ sigue la pauta de la expresión (G.4) excepto que el coeficiente $(G_i - A_i)$ del primer término debe sustituirse por $(G_i - C_i)$ ó $(G_i - B_i)$ respectivamente. El término de matriz correspondiente a funciones s viene dado por:

$$\begin{aligned} (\mathbf{0}_{\vec{A}}|\mathbf{0}_{\vec{c}}|\mathbf{0}_{\vec{B}}) &= \left(\frac{\zeta}{\zeta + \zeta_c}\right)^{3/2} (\mathbf{0}_{\vec{A}}|\mathbf{0}_{\vec{B}}) \exp\left[-\frac{\zeta\zeta_c}{\zeta + \zeta_c}(\vec{P} - \vec{C})^2\right] \\ &= \left(\frac{\pi}{\zeta_a + \zeta_b + \zeta_c}\right)^{3/2} \kappa_{abc} \end{aligned} \quad (\text{G.6})$$

$$\kappa_{abc} = \exp\left[(\zeta_a + \zeta_b + \zeta_c) \left(\vec{G}^2 - \frac{\zeta_a \vec{A}^2 + \zeta_b \vec{B}^2 + \zeta_c \vec{C}^2}{\zeta_a + \zeta_b + \zeta_c}\right)\right] \quad (\text{G.7})$$

en donde $(\mathbf{0}_{\vec{A}}|\mathbf{0}_{\vec{B}})$ es el solapamiento entre ambas funciones centradas en \vec{A} y \vec{B} respectivamente:

$$(\mathbf{0}_{\vec{A}}|\mathbf{0}_{\vec{B}}) = \left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^{3/2} \exp\left[-\xi(\vec{A} - \vec{B})^2\right] \quad (\text{G.8})$$

G.4. Ley de recurrencia para la interacción Coulombiana a cuatro centros

El elemento de matriz a cuatro centros de la interacción coulombiana con funciones cartesianas gaussianas, con denominación (de origen) de ahora en adelante como ERI's (electron repulsion integrals), es, de acuerdo con (G.1):

$$\begin{aligned} (\mathbf{ab}|\mathbf{cd}) &= \int \left[\varphi(\vec{r}_1, \zeta_a, \mathbf{a}, \vec{A}) \varphi(\vec{r}_1, \zeta_b, \mathbf{b}, \vec{B}) \right] \times \\ &\quad \times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \left[\varphi(\vec{r}_2, \zeta_c, \mathbf{c}, \vec{C}) \varphi(\vec{r}_2, \zeta_d, \mathbf{d}, \vec{D}) \right] d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \end{aligned}$$

como resulta que:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty \exp[-u^2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2] du$$

obtenemos:

$$(\mathbf{ab}|\mathbf{cd}) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty (\mathbf{ab}|u|\mathbf{cd})du \quad (\text{G.9})$$

$$(\mathbf{ab}|u|\mathbf{cd}) = \int \varphi(\vec{r}_2, \zeta_c, \mathbf{c}, \vec{C})\varphi(\vec{r}_2, \zeta_d, \mathbf{d}, \vec{D})(\mathbf{a}|\mathbf{0}_{r_2}|\mathbf{b})d^3\vec{r}_2 \quad (\text{G.10})$$

$$(\mathbf{a}|\mathbf{0}_{r_2}|\mathbf{b}) = \int \varphi(\vec{r}_1, \zeta_a, \mathbf{a}, \vec{A})\varphi(\vec{r}_1, \zeta_b, \mathbf{b}, \vec{B}) \exp[-u^2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2]d^3\vec{r}_1 \quad (\text{G.11})$$

Como $\exp[-u^2(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2]$ corresponde a una funci3n cartesiana gaussiana de tipo s , con exponente u^2 centrada en \vec{r}_2 , $(\mathbf{a}|\mathbf{0}_{r_2}|\mathbf{b})$, ecuaci3n (G.11), es un t3rmino de matriz de tres centros al cual se le puede aplicar las expresiones de la secci3n G.3. Siguiendo el esquema de Obara y Saika[42], se obtiene la siguiente relaci3n de recurrencia:

$$\begin{aligned} [(\mathbf{a}+\mathbf{1}_i)\mathbf{b}|\mathbf{cd}]^m &= (P_i - A_i)(\mathbf{ab}|\mathbf{cd})^m + (W_i - P_i)(\mathbf{ab}|\mathbf{cd})^{m+1} + \\ &+ \frac{1}{2\zeta}N_i(\mathbf{a}) \left\{ [(\mathbf{a}-\mathbf{1}_i)\mathbf{b}|\mathbf{cd}]^m - \frac{\rho}{\zeta}[(\mathbf{a}-\mathbf{1}_i)\mathbf{b}|\mathbf{cd}]^{m+1} \right\} + \\ &+ \frac{1}{2\zeta}N_i(\mathbf{b}) \left\{ [\mathbf{a}(\mathbf{b}-\mathbf{1}_i)|\mathbf{cd}]^m - \frac{\rho}{\zeta}[\mathbf{a}(\mathbf{b}-\mathbf{1}_i)|\mathbf{cd}]^{m+1} \right\} + \\ &+ \frac{1}{2(\zeta + \eta)}N_i(\mathbf{c})[\mathbf{ab}|\mathbf{c}-\mathbf{1}_i\mathbf{d}]^{m+1} + \\ &+ \frac{1}{2(\zeta + \eta)}N_i(\mathbf{d})[\mathbf{ab}|\mathbf{c}(\mathbf{d}-\mathbf{1}_i)]^{m+1} \end{aligned} \quad (\text{G.12})$$

siendo:

$$(\mathbf{ab}|\mathbf{cd})^m = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty \left(\frac{u^2}{\rho + u^2}\right)^m (\mathbf{ab}|u|\mathbf{cd})du \quad (\text{G.13})$$

Obs3rvese que el t3rmino $(\mathbf{ab}|\mathbf{cd})^{(0)}$ es el aut3ntico termino de matriz $(\mathbf{ab}|\mathbf{cd})$ que estamos buscando. Para desarrollar la relaci3n de recurrencia (G.12) se necesita un t3rmino de partida:

$$\begin{aligned} (\mathbf{0}_a\mathbf{0}_b|\mathbf{0}_c\mathbf{0}_d)^m &= 2\left(\frac{\rho}{\pi}\right)^{1/2} (\mathbf{0}_a|\mathbf{0}_b)(\mathbf{0}_c|\mathbf{0}_d)F_m(T) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\zeta + \eta}}K(\zeta_a, \zeta_b, \vec{A}, \vec{B})K(\zeta_c, \zeta_d, \vec{C}, \vec{D})F_m(T) \\ F_m(T) &= \int_0^1 x^{2m} \exp[-Tx^2]dx \\ T &= \rho(\vec{P} - \vec{Q})^2 \end{aligned}$$

en donde $(\mathbf{0}_i|\mathbf{0}_j)$ es el término de solapamiento entre las funciones cartesianas gaussianas s $\varphi(\vec{r}_i, \zeta_i, \mathbf{0}, \vec{I})$ y $\varphi(\vec{r}_j, \zeta_j, \mathbf{0}, \vec{J})$ dados por (G.8) y se han introducido las siguientes expresiones:

$$\zeta = \zeta_a + \zeta_b \quad \eta = \zeta_c + \zeta_d \quad (\text{G.14a})$$

$$\rho = \frac{\zeta\eta}{\zeta + \eta} \quad (\text{G.14b})$$

$$\vec{P} = \frac{\zeta_a\vec{A} + \zeta_b\vec{B}}{\zeta_a + \zeta_b} \quad \vec{W} = \frac{\zeta\vec{P} + \eta\vec{Q}}{\zeta + \eta} \quad (\text{G.14c})$$

$$\vec{Q} = \frac{1}{\eta} (\zeta_c\vec{C} + \zeta_d\vec{D}) \quad (\text{G.14d})$$

$$K(\zeta_1, \zeta_2, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = 2^{1/2} \frac{\pi^{5/4}}{\zeta_1 + \zeta_2} \exp \left[-\frac{\zeta_1\zeta_2}{\zeta_1 + \zeta_2} (\vec{R}_1 - \vec{R}_2)^2 \right] \quad (\text{G.14e})$$

G.5. Interacción de cuatro centros con gaussianas cartesianas s , p y d

Términos distintos y consideraciones de simetría.

Volvamos al principio y a los términos de matriz de repulsión electrostática de cuatro centros para un operador de dos centros. Dicho término corresponde al diagrama de la figura G.1:

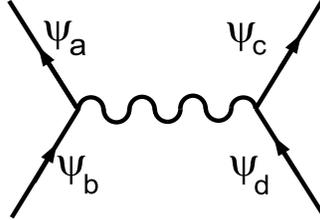


Figura G.1: Diagrama del término de matriz de una interacción de dos cuerpos

Retomemos la ecuación (G.1):

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a \varphi_c | \frac{e^2}{|\vec{r}_1, \vec{r}_2|} | \varphi_d \varphi_b \rangle &= \int \varphi_a^*(\vec{r}_1 - \vec{A}) \varphi_c^*(\vec{r}_2 - \vec{C}) \frac{e^2}{|\vec{r}_1, \vec{r}_2|} \times \\ &\quad \times \varphi_d(\vec{r}_2 - \vec{D}) \varphi_b(\vec{r}_1 - \vec{B}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\ &= (ab|cd) \end{aligned}$$

que de acuerdo con la reordenación $(ab|cd)$ podemos poner como:

$$\begin{aligned} (ab|cd) &= \int \varphi_a^*(\vec{r}_1 - \vec{A}) \varphi_b(\vec{r}_1 - \vec{B}) \frac{e^2}{|\vec{r}_1, \vec{r}_2|} \times \\ &\quad \times \varphi_c^*(\vec{r}_2 - \vec{C}) \varphi_d(\vec{r}_2 - \vec{D}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \\ &= \int \rho_{ab}(\vec{r}_1) \frac{e^2}{|\vec{r}_1, \vec{r}_2|} \rho_{cd}(\vec{r}_2) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \end{aligned}$$

es decir, la interacción de una densidad de carga "combinada" $\rho_{ab}(\vec{r}) = \varphi_a^*(\vec{r} - \vec{A}) \varphi_b(\vec{r} - \vec{B})$ con otra $\rho_{cd}(\vec{r}) = \varphi_c^*(\vec{r} - \vec{C}) \varphi_d(\vec{r} - \vec{D})$. Si elegimos funciones cartesianas gaussianas (G.2)

$$\varphi_a(\vec{r} - \vec{A}) \equiv \varphi(\vec{r}, \zeta, \mathbf{n}, \vec{R}) = (x - R_x)^{n_x} (y - R_y)^{n_y} (z - R_z)^{n_z} \cdot \exp[-\zeta(\vec{r} - \vec{R})^2]$$

se cumplirá que:

$$\begin{aligned} (ab|cd) &= (ab|dc) = (ba|cd) = (ba|dc) = \\ (cd|ab) &= (cd|ba) = (dc|ab) = (dc|ba) \end{aligned}$$

pues dichas funciones son reales. Ello significa que el número de términos de matriz que hay que calcular explícitamente se reduce por 8 una vez fijados las funciones a, b, c, d .

Expresiones de términos de orden m para funciones s, p, d .

Repitamos la relación de recurrencia ec. (G.12):

$$\begin{aligned} [(\mathbf{a}+\mathbf{1}_i)\mathbf{b}|\mathbf{c}\mathbf{d}]^m &= (P_i - A_i)(\mathbf{a}\mathbf{b}|\mathbf{c}\mathbf{d})^m + (W_i - P_i)(\mathbf{a}\mathbf{b}|\mathbf{c}\mathbf{d})^{m+1} + \\ &\quad + \frac{1}{2\zeta} N_i(\mathbf{a}) \left\{ [(\mathbf{a}-\mathbf{1}_i)\mathbf{b}|\mathbf{c}\mathbf{d}]^m - \frac{\rho}{\zeta} [(\mathbf{a}-\mathbf{1}_i)\mathbf{b}|\mathbf{c}\mathbf{d}]^{m+1} \right\} + \\ &\quad + \frac{1}{2\zeta} N_i(\mathbf{b}) \left\{ [\mathbf{a}(\mathbf{b}-\mathbf{1}_i)|\mathbf{c}\mathbf{d}]^m - \frac{\rho}{\zeta} [\mathbf{a}(\mathbf{b}-\mathbf{1}_i)|\mathbf{c}\mathbf{d}]^{m+1} \right\} + \\ &\quad + \frac{1}{2(\zeta + \eta)} N_i(\mathbf{c}) [\mathbf{a}\mathbf{b}|\mathbf{c}(\mathbf{c}-\mathbf{1}_i)\mathbf{d}]^{m+1} + \\ &\quad + \frac{1}{2(\zeta + \eta)} N_i(\mathbf{d}) [\mathbf{a}\mathbf{b}|\mathbf{c}(\mathbf{d}-\mathbf{1}_i)]^{m+1} \end{aligned}$$

Si concretamos las funciones cartesianas gaussianas a los casos $\lambda = 0, 1, 2 \Rightarrow s, p_i, d_{ij}, i, j = 1, 2, 3$, deberemos explicitar la ley de recurrencia para (se ordena incrementando el momento angular):

$$1. (ss|ss) = (\mathbf{0}_a \mathbf{0}_b | \mathbf{0}_c \mathbf{0}_d)$$

$$(ss|ss)^m = \frac{1}{\sqrt{\zeta + \eta}} K(\zeta_a, \zeta_b, \vec{A}, \vec{B}) K(\zeta_c, \zeta_d, \vec{C}, \vec{D}) F_m(T) \quad (\text{G.15})$$

$$2. (p_i s | s s) = [(s + \mathbf{1}_i) s | s s]$$

$$\begin{aligned} (p_i s | s s)^m &= [(s + \mathbf{1}_i) s | s s]^m = \\ &= (P_i - A_i)(s s | s s)^m + (W_i - P_i)(s s | s s)^{m+1} \end{aligned} \quad (\text{G.16})$$

$$3. (p_i s | p_k s) = [p_i s | (s + \mathbf{1}_k) s]$$

$$\begin{aligned} (p_i s | p_k s)^m &= [p_i s | (s + \mathbf{1}_k) s]^m = \\ &= (Q_k - C_k)(p_i s | s s)^m + (W_k - Q_k)(p_i s | s s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{ik}}{2(\zeta + \eta)}(s s | s s)^{m+1} \end{aligned} \quad (\text{G.17})$$

$$4. (p_i p_j | s s) = [p_i (s + \mathbf{1}_j) | s s]$$

$$\begin{aligned} (p_i p_j | s s)^m &= [p_i (s + \mathbf{1}_j) | s s]^m = \\ &= (P_j - B_j)(p_i s | s s)^m + (W_j - P_j)(p_i s | s s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{ij}}{2\zeta} \left[(s s | s s)^m - \frac{\rho}{\zeta} (s s | s s)^{m+1} \right] \end{aligned} \quad (\text{G.18})$$

$$5. (p_i p_j | p_k s) = [p_i p_j | (s + \mathbf{1}_k) s]$$

$$\begin{aligned} (p_i p_j | p_k s)^m &= [p_i p_j | (s + \mathbf{1}_k) s]^m = \\ &= (Q_k - C_k)(p_i p_j | s s)^m + (W_k - Q_k)(p_i p_j | s s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{ik}}{2(\zeta + \eta)}(s p_j | s s)^{m+1} + \frac{\delta_{jk}}{2(\zeta + \eta)}(p_i s | s s)^{m+1} \end{aligned} \quad (\text{G.19})$$

$$6. (p_i p_j | p_k p_l) = [p_i p_j | p_k (s + \mathbf{1}_l)]$$

$$\begin{aligned} (p_i p_j | p_k p_l)^m &= [p_i p_j | p_k (s + \mathbf{1}_l)]^m = \\ &= (Q_l - D_l)(p_i p_j | p_k s)^m + (W_l - Q_l)(p_i p_j | p_k s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{kl}}{2\eta} \left[(p_i p_j | s s)^m - \frac{\rho}{\eta} (p_i p_j | s s)^{m+1} \right] \\ &\quad + \frac{\delta_{il}}{2(\zeta + \eta)}(s p_j | p_k s)^{m+1} + \frac{\delta_{jl}}{2(\zeta + \eta)}(p_i s | p_k s)^{m+1} \end{aligned} \quad (\text{G.20})$$

$$7. (d_{ij} s | s s) = [(p_i + \mathbf{1}_j) s | s s]$$

$$\begin{aligned} (d_{ij} s | s s)^m &= [(p_i + \mathbf{1}_j) s | s s]^m = \\ &= (P_j - A_j)(p_i s | s s)^m + (W_j - P_j)(p_i s | s s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{ij}}{2\zeta} \left[(s s | s s)^m - \frac{\rho}{\zeta} (s s | s s)^{m+1} \right] \end{aligned} \quad (\text{G.21})$$

$$\begin{aligned}
8. \quad (d_{ij}p_k|ss) &= [d_{ij}(s + \mathbf{1}_k)|ss] \\
(d_{ij}p_k|ss)^m &= [d_{ij}(s + \mathbf{1}_k)|ss]^m = \\
&= (P_k - B_k)(d_{ij}s|ss)^m + (W_k - P_k)(d_{ij}s|ss)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{ki}}{2\zeta} \left[(p_j s|ss)^m - \frac{\rho}{\zeta} (p_j s|ss)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{kj}}{2\zeta} \left[(p_i s|ss)^m - \frac{\rho}{\zeta} (p_i s|ss)^{m+1} \right]
\end{aligned} \tag{G.22}$$

$$\begin{aligned}
9. \quad (d_{ij}d_{kl}|ss) &= [d_{ij}(p_k + \mathbf{1}_l)|ss] \\
(d_{ij}d_{kl}|ss)^m &= [d_{ij}(p_k + \mathbf{1}_l)|ss]^m = \\
&= (P_l - B_l)(d_{ij}p_k|ss)^m + (W_l - P_l)(d_{ij}p_k|ss)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{kl}}{2\zeta} \left[(d_{ij}s|ss)^m - \frac{\rho}{\zeta} (d_{ij}s|ss)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{il}}{2\zeta} \left[(p_j p_k|ss)^m - \frac{\rho}{\zeta} (p_j p_k|ss)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{jl}}{2\zeta} \left[(p_i p_k|ss)^m - \frac{\rho}{\zeta} (p_i p_k|ss)^{m+1} \right]
\end{aligned} \tag{G.23}$$

$$\begin{aligned}
10. \quad (d_{ij}s|p_k s) &= [d_{ij}s|(s + \mathbf{1}_k)s] \\
(d_{ij}s|p_k s)^m &= [d_{ij}s|(s + \mathbf{1}_k)s]^m = \\
&= (Q_k - C_k)(d_{ij}s|ss)^m + (W_k - Q_k)(d_{ij}s|ss)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{ki}}{2(\zeta + \eta)} (p_j s|ss)^{m+1} + \frac{\delta_{kj}}{2(\zeta + \eta)} (p_i s|ss)^{m+1}
\end{aligned} \tag{G.24}$$

$$\begin{aligned}
11. \quad (d_{ij}s|p_k p_l) &= [d_{ij}s|p_k(s + \mathbf{1}_l)] \\
(d_{ij}s|p_k p_l)^m &= [d_{ij}s|p_k(s + \mathbf{1}_l)]^m = \\
&= (Q_l - D_l)(d_{ij}s|p_k s)^m + (W_l - Q_l)(d_{ij}s|p_k s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{lk}}{2\eta} \left[(d_{ij}s|ss)^m - \frac{\rho}{\eta} (d_{ij}s|ss)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{li}}{2(\zeta + \eta)} (p_j s|p_k s)^{m+1} + \frac{\delta_{lj}}{2(\zeta + \eta)} (p_i s|p_k s)^{m+1}
\end{aligned} \tag{G.25}$$

$$\begin{aligned}
12. \quad (d_{ij}s|d_{kl}s) &= [d_{ij}s|(p_k + \mathbf{1}_l)s] \\
(d_{ij}s|d_{kl}s)^m &= [d_{ij}s|(p_k + \mathbf{1}_l)s]^m = \\
&= (Q_l - C_l)(d_{ij}s|p_k s)^m + (W_l - Q_l)(d_{ij}s|p_k s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{lk}}{2\eta} \left[(d_{ij}s|ss)^m - \frac{\rho}{\eta} (d_{ij}s|ss)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{li}}{2(\zeta + \eta)} (p_j s|p_k s)^{m+1} + \frac{\delta_{lj}}{2(\zeta + \eta)} (p_i s|p_k s)^{m+1}
\end{aligned} \tag{G.26}$$

$$\begin{aligned}
13. \quad (d_{ij}p_k|p_l s) &= [d_{ij}p_k|(s + \mathbf{1}_l)s] \\
(d_{ij}p_k|p_l s)^m &= [d_{ij}p_k|(s + \mathbf{1}_l)s]^m = \\
&= (Q_l - C_l)(d_{ij}p_k|ss)^m + (W_l - Q_l)(d_{ij}p_k|ss)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{li}}{2(\zeta + \eta)}(p_j p_k|ss)^{m+1} + \frac{\delta_{lj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i p_k|ss)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{lk}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}s|ss)^{m+1} \tag{G.27}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
14. \quad (d_{ij}p_k|p_l p_m) &= [d_{ij}p_k|p_l(s + \mathbf{1}_m)] \\
(d_{ij}p_k|p_l p_m)^m &= [d_{ij}p_k|p_l(s + \mathbf{1}_m)]^m = \\
&= (Q_m - D_m)(d_{ij}p_k|p_l s)^m + (W_m - Q_m)(d_{ij}p_k|p_l s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{lm}}{2\eta} \left[(d_{ij}p_k|ss)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}p_k|ss)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{mi}}{2(\zeta + \eta)}(p_j p_k|p_l s)^{m+1} + \frac{\delta_{mj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i p_k|p_l s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{mk}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}s|p_l s)^{m+1} \tag{G.28}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
15. \quad (d_{ij}p_k|d_l m s) &= [d_{ij}p_k|(p_l + \mathbf{1}_m)s] \\
(d_{ij}p_k|d_l m s)^m &= [d_{ij}p_k|(p_l + \mathbf{1}_m)s]^m = \\
&= (Q_m - C_m)(d_{ij}p_k|p_l s)^m + (W_m - Q_m)(d_{ij}p_k|p_l s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{lm}}{2\eta} \left[(d_{ij}p_k|ss)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}p_k|ss)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{mi}}{2(\zeta + \eta)}(p_j p_k|p_l s)^{m+1} + \frac{\delta_{mj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i p_k|p_l s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{mk}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}s|p_l s)^{m+1} \tag{G.29}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
16. \quad (d_{ij}p_k|d_l m p_n) &= [d_{ij}p_k|d_l m(s + \mathbf{1}_n)] \\
(d_{ij}p_k|d_l m p_n)^m &= [d_{ij}p_k|d_l m(s + \mathbf{1}_n)]^m = \\
&= (Q_n - D_n)(d_{ij}p_k|d_l m s)^m + (W_n - Q_n)(d_{ij}p_k|d_l m s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{ln}}{2\eta} \left[(d_{ij}p_k|p_m s)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}p_k|p_m s)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{mn}}{2\eta} \left[(d_{ij}p_k|p_l s)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}p_k|p_l s)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{ni}}{2(\zeta + \eta)}(p_j p_k|d_l m s)^{m+1} + \frac{\delta_{nj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i p_k|d_l m s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{nk}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}s|d_l m s)^{m+1} \tag{G.30}
\end{aligned}$$

$$17. (d_{ij}d_{kl}|p_m s) = [d_{ij}d_{kl}|(s + \mathbf{1}_m)s]$$

$$\begin{aligned} (d_{ij}d_{kl}|p_m s)^m &= [d_{ij}d_{kl}|(s + \mathbf{1}_m)s]^m = \\ &= (Q_m - C_m)(d_{ij}d_{kl}|ss)^m + (W_m - Q_m)(d_{ij}d_{kl}|ss)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{im}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|ss)^{m+1} + \frac{\delta_{jm}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|ss)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{km}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_l|ss)^{m+1} + \frac{\delta_{lm}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_k|ss)^{m+1} \end{aligned} \quad (G.31)$$

$$18. (d_{ij}d_{kl}|p_m p_n) = [d_{ij}d_{kl}|p_m(s + \mathbf{1}_n)]$$

$$\begin{aligned} (d_{ij}d_{kl}|p_m p_n)^m &= [d_{ij}d_{kl}|p_m(s + \mathbf{1}_n)]^m = \\ &= (Q_n - D_n)(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^m + (W_n - Q_n)(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{mn}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|ss)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|ss)^{m+1} \right] + \\ &\quad + \frac{\delta_{in}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|p_m s)^{m+1} + \frac{\delta_{jn}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|p_m s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{kn}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_l|p_m s)^{m+1} + \frac{\delta_{ln}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_k|p_m s)^{m+1} \end{aligned} \quad (G.32)$$

$$19. (d_{ij}d_{kl}|d_{mn} s) = [d_{ij}d_{kl}|(p_m + \mathbf{1}_n)s]$$

$$\begin{aligned} (d_{ij}d_{kl}|d_{mn} s)^m &= [d_{ij}d_{kl}|(p_m + \mathbf{1}_n)s]^m = \\ &= (Q_n - C_n)(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^m + (W_n - Q_n)(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{mn}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|ss)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|ss)^{m+1} \right] + \\ &\quad + \frac{\delta_{in}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|p_m s)^{m+1} + \frac{\delta_{jn}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|p_m s)^{m+1} + \\ &\quad + \frac{\delta_{kn}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_l|p_m s)^{m+1} + \frac{\delta_{ln}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_k|p_m s)^{m+1} \end{aligned} \quad (G.33)$$

$$20. (d_{ij}d_{kl}|d_{mn}p_r) = [d_{ij}d_{kl}|d_{mn}(s + \mathbf{1}_r)]$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}p_r)^m &= [d_{ij}d_{kl}|d_{mn}(s + \mathbf{1}_r)]^m = \\
&= (Q_r - D_r)(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}s)^m + (W_r - Q_r)(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{mr}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|p_n s)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|p_n s)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{nr}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{ir}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|d_{mn}s)^{m+1} + \frac{\delta_{jr}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|d_{mn}s)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{kr}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_l|d_{mn}s)^{m+1} + \frac{\delta_{lr}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_k|d_{mn}s)^{m+1}
\end{aligned} \tag{G.34}$$

$$21. (d_{ij}d_{kl}|d_{mn}d_{rs}) = [d_{ij}d_{kl}|d_{mn}(p_r + \mathbf{1}_s)]$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}d_{rs})^m &= [d_{ij}d_{kl}|d_{mn}(p_r + \mathbf{1}_s)]^m = \\
&= (Q_s - D_s)(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}p_r)^m + (W_s - Q_s)(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}p_r)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{rs}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}s)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}s)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{ns}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|p_m p_r)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|p_m p_r)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{ms}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|p_n p_r)^m - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|p_n p_r)^{m+1} \right] + \\
&\quad + \frac{\delta_{is}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|d_{mn}p_r)^{m+1} + \frac{\delta_{js}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|d_{mn}p_r)^{m+1} + \\
&\quad + \frac{\delta_{ks}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_l|d_{mn}p_r)^{m+1} + \frac{\delta_{ls}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_k|d_{mn}p_r)^{m+1}
\end{aligned} \tag{G.35}$$

Particularización al caso $(ab|cd)$, funciones s, p, d

Recordemos que los términos de matriz con funciones cartesianas gaussianas a cuatro centros de la interacción Coulombiana entre electrones viene dada por $(ab|cd) = (ab|cd)^0$. Trataremos de encontrar dichos términos particularizando las expresiones anteriores.

Orbitales s y p

Expresiones de recurrencia para las ERIs con funciones cartesianas gaussianas:

$$(ss|ss) = (ss|ss)^0 = \frac{1}{\sqrt{\zeta + \eta}} K(\zeta_a, \zeta_b, \vec{A}, \vec{B}) K(\zeta_c, \zeta_d, \vec{C}, \vec{D}) F_0(T)$$

$$(p_i s|ss)^0 = (P_i - A_i)(ss|ss)^0 + (W_i - P_i)(ss|ss)^1$$

$$(p_i s|p_k s)^0 = (Q_k - C_k)(p_i s|ss)^0 + (W_k - Q_k)(p_i s|ss)^1 + \frac{\delta_{ik}}{2(\zeta + \eta)}(ss|ss)^1$$

$$(p_i p_j|ss)^0 = (P_j - B_j)(p_i s|ss)^0 + (W_j - P_j)(p_i s|ss)^1 + \frac{\delta_{ij}}{2\zeta} \left[(ss|ss)^0 - \frac{\rho}{\zeta}(ss|ss)^1 \right]$$

$$(p_i p_j|p_k s)^0 = (Q_k - C_k)(p_i p_j|ss)^0 + (W_k - Q_k)(p_i p_j|ss)^1 + \frac{\delta_{ik}}{2(\zeta + \eta)}(sp_j|ss)^1 + \frac{\delta_{jk}}{2(\zeta + \eta)}(p_i s|ss)^1$$

$$(p_i p_j|p_k p_l)^0 = (Q_l - D_l)(p_i p_j|p_k s)^0 + (W_l - Q_l)(p_i p_j|p_k s)^1 + \frac{\delta_{kl}}{2\eta} \left[(p_i p_j|ss)^0 - \frac{\rho}{\eta}(p_i p_j|ss)^1 \right] + \frac{\delta_{il}}{2(\zeta + \eta)}(sp_j|p_k s)^1 + \frac{\delta_{jl}}{2(\zeta + \eta)}(p_i s|p_k s)^1$$

Se observa que necesitamos los siguientes términos de orden superior:

$$(ss|ss)^1 = \frac{1}{\sqrt{\zeta + \eta}} K(\zeta_a, \zeta_b, \vec{A}, \vec{B}) K(\zeta_c, \zeta_d, \vec{C}, \vec{D}) F_1(T)$$

$$(ss|ss)^2 = \frac{1}{\sqrt{\zeta + \eta}} K(\zeta_a, \zeta_b, \vec{A}, \vec{B}) K(\zeta_c, \zeta_d, \vec{C}, \vec{D}) F_2(T)$$

$$(ss|ss)^3 = \frac{1}{\sqrt{\zeta + \eta}} K(\zeta_a, \zeta_b, \vec{A}, \vec{B}) K(\zeta_c, \zeta_d, \vec{C}, \vec{D}) F_3(T)$$

$$(ss|ss)^4 = \frac{1}{\sqrt{\zeta + \eta}} K(\zeta_a, \zeta_b, \vec{A}, \vec{B}) K(\zeta_c, \zeta_d, \vec{C}, \vec{D}) F_4(T)$$

Sigue

Y también:

$$\begin{aligned}
(p_i s | s s)^1 &= (P_i - A_i)(s s | s s)^1 + (W_i - P_i)(s s | s s)^2 \\
(sp_j | s s)^1 &\equiv (p_j s | s s)^1 \quad B_j \rightarrow A_j \\
(p_i s | s s)^2 &= (P_i - A_i)(s s | s s)^2 + (W_i - P_i)(s s | s s)^3 \\
(sp_j | s s)^2 &\equiv (p_j s | s s)^2 \quad B_j \rightarrow A_j \\
(p_i s | s s)^3 &= (P_i - A_i)(s s | s s)^3 + (W_i - P_i)(s s | s s)^4 \\
(p_i s | p_k s)^1 &= (Q_k - C_k)(p_i s | s s)^1 + (W_k - Q_k)(p_i s | s s)^2 + \\
&\quad + \frac{\delta_{ik}}{2(\zeta + \eta)}(s s | s s)^2 \\
(p_i p_j | s s)^1 &= (P_j - B_j)(p_i s | s s)^1 + (W_j - P_j)(p_i s | s s)^2 + \\
&\quad + \frac{\delta_{ij}}{2\zeta} \left[(s s | s s)^1 - \frac{\rho}{\zeta}(s s | s s)^2 \right] \\
(p_i p_j | s s)^2 &= (P_j - B_j)(p_i s | s s)^2 + (W_j - P_j)(p_i s | s s)^3 + \\
&\quad + \frac{\delta_{ij}}{2\zeta} \left[(s s | s s)^2 - \frac{\rho}{\zeta}(s s | s s)^3 \right] \\
(p_i p_j | p_k s)^1 &= (Q_k - C_k)(p_i p_j | s s)^1 + (W_k - Q_k)(p_i p_j | s s)^2 + \\
&\quad + \frac{\delta_{ik}}{2(\zeta + \eta)}(sp_j | s s)^2 + \frac{\delta_{jk}}{2(\zeta + \eta)}(p_i s | s s)^2
\end{aligned}$$

Orbitales d con s y p

$$(d_{ij}s|ss)^0 = (P_j - A_j)(p_is|ss)^0 + (W_j - P_j)(p_is|ss)^1 + \\ + \frac{\delta_{ij}}{2\zeta} \left[(ss|ss)^0 - \frac{\rho}{\zeta}(ss|ss)^1 \right]$$

$$(d_{ij}p_k|ss)^0 = (P_k - B_k)(d_{ij}s|ss)^0 + (W_k - P_k)(d_{ij}s|ss)^1 + \\ + \frac{\delta_{ki}}{2\zeta} \left[(p_js|ss)^0 - \frac{\rho}{\zeta}(p_js|ss)^1 \right] + \\ + \frac{\delta_{kj}}{2\zeta} \left[(p_is|ss)^0 - \frac{\rho}{\zeta}(p_is|ss)^1 \right]$$

$$(d_{ij}d_{kl}|ss)^0 = (P_l - B_l)(d_{ij}p_k|ss)^0 + (W_l - P_l)(d_{ij}p_k|ss)^1 + \\ + \frac{\delta_{kl}}{2\zeta} \left[(d_{ij}s|ss)^0 - \frac{\rho}{\zeta}(d_{ij}s|ss)^1 \right] + \\ + \frac{\delta_{il}}{2\zeta} \left[(p_jp_k|ss)^0 - \frac{\rho}{\zeta}(p_jp_k|ss)^1 \right] + \\ + \frac{\delta_{jl}}{2\zeta} \left[(p_ip_k|ss)^0 - \frac{\rho}{\zeta}(p_ip_k|ss)^1 \right]$$

$$(d_{ij}s|p_k s)^0 = (Q_k - C_k)(d_{ij}s|ss)^0 + (W_k - Q_k)(d_{ij}s|ss)^1 + \\ + \frac{\delta_{ki}}{2(\zeta + \eta)}(p_js|ss)^1 + \frac{\delta_{kj}}{2(\zeta + \eta)}(p_is|ss)^1$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}s|p_k p_l)^0 &= (Q_l - D_l)(d_{ij}s|p_k s)^0 + (W_l - Q_l)(d_{ij}s|p_k s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{lk}}{2\eta} \left[(d_{ij}s|ss)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}s|ss)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{li}}{2(\zeta + \eta)}(p_j s|p_k s)^1 + \frac{\delta_{lj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i s|p_k s)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}s|d_k l s)^0 &= (Q_l - C_l)(d_{ij}s|p_k s)^0 + (W_l - Q_l)(d_{ij}s|p_k s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{lk}}{2\eta} \left[(d_{ij}s|ss)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}s|ss)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{li}}{2(\zeta + \eta)}(p_j s|p_k s)^1 + \frac{\delta_{lj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i s|p_k s)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}p_k|p_l s)^0 &= (Q_l - C_l)(d_{ij}p_k|ss)^0 + (W_l - Q_l)(d_{ij}p_k|ss)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{li}}{2(\zeta + \eta)}(p_j p_k|ss)^1 + \frac{\delta_{lj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i p_k|ss)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{lk}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}s|ss)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}p_k|p_l p_m)^0 &= (Q_m - D_m)(d_{ij}p_k|p_l s)^0 + (W_m - Q_m)(d_{ij}p_k|p_l s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{lm}}{2\eta} \left[(d_{ij}p_k|ss)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}p_k|ss)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{mi}}{2(\zeta + \eta)}(p_j p_k|p_l s)^1 + \frac{\delta_{mj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i p_k|p_l s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{mk}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}s|p_l s)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}p_k|d_{lm}s)^0 &= (Q_m - C_m)(d_{ij}p_k|p_l s)^0 + (W_m - Q_m)(d_{ij}p_k|p_l s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{lm}}{2\eta} \left[(d_{ij}p_k|ss)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}p_k|ss)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{mi}}{2(\zeta + \eta)}(p_j p_k|p_l s)^1 + \frac{\delta_{mj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i p_k|p_l s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{mk}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}s|p_l s)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}p_k|d_{lm}p_n)^0 &= (Q_n - D_n)(d_{ij}p_k|d_{lm}s)^0 + (W_n - Q_n)(d_{ij}p_k|d_{lm}s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{ln}}{2\eta} \left[(d_{ij}p_k|p_m s)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}p_k|p_m s)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{mn}}{2\eta} \left[(d_{ij}p_k|p_l s)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}p_k|p_l s)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{ni}}{2(\zeta + \eta)}(p_j p_k|d_{lm}s)^1 + \frac{\delta_{nj}}{2(\zeta + \eta)}(p_i p_k|d_{lm}s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{nk}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}s|d_{lm}s)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^0 &= (Q_m - C_m)(d_{ij}d_{kl}|ss)^0 + (W_m - Q_m)(d_{ij}d_{kl}|ss)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{im}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|ss)^1 + \frac{\delta_{jm}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|ss)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{km}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_l|ss)^1 + \frac{\delta_{lm}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_k|ss)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}d_{kl}|p_m p_n)^0 &= (Q_n - D_n)(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^0 + (W_n - Q_n)(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{mn}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|s s)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|s s)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{in}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|p_m s)^1 + \frac{\delta_{jn}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|p_m s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{kn}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij} p_l|p_m s)^1 + \frac{\delta_{ln}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij} p_k|p_m s)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}d_{kl}|d_{mn} s)^0 &= (Q_n - C_n)(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^0 + (W_n - Q_n)(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{mn}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|s s)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|s s)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{in}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|p_m s)^1 + \frac{\delta_{jn}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|p_m s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{kn}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij} p_l|p_m s)^1 + \frac{\delta_{ln}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij} p_k|p_m s)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}d_{kl}|d_{mn} p_r)^0 &= (Q_r - D_r)(d_{ij}d_{kl}|d_{mn} s)^0 + (W_r - Q_r)(d_{ij}d_{kl}|d_{mn} s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{mr}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|p_n s)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|p_n s)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{nr}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|p_m s)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{ir}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|d_{mn} s)^1 + \frac{\delta_{jr}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|d_{mn} s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{kr}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij} p_l|d_{mn} s)^1 + \frac{\delta_{lr}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij} p_k|d_{mn} s)^1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}d_{rs})^0 &= (Q_s - D_s)(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}p_r)^0 + (W_s - Q_s)(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}p_r)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{rs}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}s)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}s)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{ns}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|p_m p_r)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|p_m p_r)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{ms}}{2\eta} \left[(d_{ij}d_{kl}|p_n p_r)^0 - \frac{\rho}{\eta}(d_{ij}d_{kl}|p_n p_r)^1 \right] + \\
&+ \frac{\delta_{is}}{2(\zeta + \eta)}(p_j d_{kl}|d_{mn}p_r)^1 + \frac{\delta_{js}}{2(\zeta + \eta)}(p_i d_{kl}|d_{mn}p_r)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{ks}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_l|d_{mn}p_r)^1 + \frac{\delta_{ls}}{2(\zeta + \eta)}(d_{ij}p_k|d_{mn}p_r)^1
\end{aligned}$$

No merece la pena explicitar qué términos de orden superior se necesitan para el cálculo de las ERI's con funciones cartesianas gaussianas s, p, d , pues, aparte de ser demasiado extensos, no van a suministrar alguna información valiosa adicional. Sin embargo sí merece la pena tener en cuenta algunos aspectos deducidos de las expresiones anteriores y deducir una estrategia recurrente de cálculo. Partamos de un término $(ab|cd)$

- Definiremos el “momento angular total” de $(ab|cd)$ como $\lambda = \lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d$. Por ejemplo, $\lambda = 8$ para el término $(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}d_{rs})$.
- Para calcular $(ab|cd) = (ab|cd)^0$ vamos a necesitar términos $(a_i b_i | c_i d_i)^{n_i}$ que cumplen que $\lambda_i + n_i \leq \lambda$, siendo $\lambda_i < \lambda_1$ el “momento angular total” de $(a_i b_i | c_i d_i)$. Los términos $(a_i b_i | c_i d_i)$ se obtienen disminuyendo consecutivamente el momento angular λ_i , $i = a, b, c, d$. Por ejemplo, para calcular:

$$\begin{aligned}
(p_i s | p_k s)^0 &= (Q_k - C_k)(p_i s | s s)^0 + (W_k - Q_k)(p_i s | s s)^1 + \\
&+ \frac{\delta_{ik}}{2(\zeta + \eta)}(s s | s s)^1
\end{aligned}$$

vamos a necesitar $(p_i s | s s)^0$, $(p_i s | s s)^1$, $(s s | s s)^0$, $(s s | s s)^1$ y $(s s | s s)^2$

- Luego parece que la pauta debe ser generar el suficiente número de $(s s | s s)^m$, $m = 0, 1, 2, \dots, N$ y a partir de ellos ir generando los $(a_i b_i | c_i d_i)^{m_i}$ correspondientes a $\lambda_i < N$ y así obtener todos los términos $(a_i b_i | c_i d_i)^0$

- En el caso de funciones cartesianas gaussianas s, p, d , el término de mayor “momento angular total” es $(d_{ij}d_{kl}|d_{mn}d_{rs})$, con $\lambda = 8$, luego habrá que partir del cálculo de $(ss|ss)^m$, $m = 0, 1, 2, \dots, 8$ y diseñar la estrategia rápida y eficiente para generar todo lo demás

Apéndice H

Aproximación estática COHSEX en una representación local

En este apéndice resumimos las ecuaciones que nos permiten utilizar la aproximación GW en una representación local. Comenzaremos con las ecuaciones (4.7) y (4.8) de la aproximación estática COHSEX y la transformada de Fourier del potencial apantallado estático $W(\vec{r}, \vec{r}', 0)$:

$$W(\vec{r}, \vec{r}', 0) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int_{BZ} d^3 \vec{q} \cdot e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \cdot W_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}, 0) \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'}$$

$$\begin{aligned} \Sigma^{SEX}(\vec{r}, \vec{r}') &= - \sum_{\vec{k}', m \leq F} \phi_{m, \vec{k}'}(\vec{r}) \cdot \phi_{m, \vec{k}'}^*(\vec{r}') \cdot W(\vec{r}, \vec{r}', 0) \\ \Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} &= \langle n, \vec{k} | \Sigma^{SEX}(\vec{r}, \vec{r}') | n, \vec{k} \rangle = \int d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}' \cdot \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}') \cdot \Sigma^{SEX}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}) \\ \Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{\vec{k}', m \leq F} \int_{BZ} d^3 \vec{q} \cdot W_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}, 0) \cdot \int \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}') \cdot e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \cdot \phi_{m, \vec{k}'}(\vec{r}) \cdot d^3 \vec{r} \cdot \\ &\quad \int \phi_{m, \vec{k}'}^*(\vec{r}') \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} \cdot \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}') \cdot d^3 \vec{r}' \end{aligned}$$

todas las integrales son nulas, a menos que se cumpla la condición $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{q}$:

$$\begin{aligned} \Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{m \leq F} \int_{BZ} d^3 \vec{q} \cdot W_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}, 0) \cdot \int \phi_{n, \vec{k}}^*(\vec{r}') \cdot e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \cdot \phi_{m, \vec{k} - \vec{q}}(\vec{r}) \cdot d^3 \vec{r} \cdot \\ &\quad \int \phi_{m, \vec{k} - \vec{q}}^*(\vec{r}') \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} \cdot \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}') \cdot d^3 \vec{r}' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX} &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}, \vec{G}, \vec{G}', m \leq F} \langle n, \vec{k} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle \cdot \\
&\quad W_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}, 0) \cdot \langle m, \vec{k} - \vec{q} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} | n, \vec{k} \rangle \\
\Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX} &= -\frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{q}, \vec{G}, \vec{G}', m \leq F} \sum_{\vec{G}''} \langle n, \vec{k} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle \cdot \\
&\quad \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(\vec{q}, 0) \cdot V_{\vec{G}'', \vec{G}'}(\vec{q}) \cdot \langle m, \vec{k} - \vec{q} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} | n, \vec{k} \rangle
\end{aligned}$$

con:

$$v_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) = \frac{4\pi \cdot e^2}{\Omega \cdot |\vec{q} + \vec{G}|^2} \cdot \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} = \frac{1}{\Omega} \cdot V_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q})$$

y por tanto:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX} &= - \sum_{\vec{q}, \vec{G}, \vec{G}', m \leq F} \langle n, \vec{k} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle \cdot \\
&\quad \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, 0) \cdot v_{\vec{G}', \vec{G}'}(\vec{q}) \cdot \langle m, \vec{k} - \vec{q} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} | n, \vec{k} \rangle
\end{aligned}$$

de la misma forma:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{n,\vec{k}}^{COH} &= \frac{1}{2\Omega} \sum_{\vec{q}, \vec{G}, \vec{G}', m} \langle n, \vec{k} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle \cdot \\
&\quad \left[W_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}, 0) - V_{\vec{G}, \vec{G}'}(\vec{q}) \right] \cdot \langle m, \vec{k} - \vec{q} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} | n, \vec{k} \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX} &= \frac{1}{2\Omega} \sum_{\vec{q}, \vec{G}, \vec{G}', m} \sum_{\vec{G}''} \langle n, \vec{k} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle \cdot \\
&\quad \cdot \left[\epsilon_{\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(\vec{q}, 0) - \delta_{\vec{G}, \vec{G}''} \right] \cdot V_{\vec{G}'', \vec{G}'}(\vec{q}) \cdot \langle m, \vec{k} - \vec{q} | e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} | n, \vec{k} \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, \vec{G}, \vec{G}', m} \langle n, \vec{k} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle \cdot \\
&\quad \left[\epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, 0) - \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \right] \cdot v_{\vec{G}', \vec{G}'}(\vec{q}) \cdot \langle m, \vec{k} - \vec{q} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} | n, \vec{k} \rangle
\end{aligned}$$

y siguiendo los mismos pasos que en el apéndice A.2:

$$\begin{aligned}
\langle n, \vec{k} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle &= \sum_{i, j, \alpha, \beta, \vec{R}} \left[C_{i, \alpha}^n(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{j, \beta}^m(\vec{k} + \vec{q}) \cdot e^{+i \cdot (\vec{k} - \vec{q}) \cdot (\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R})} \cdot \\
&\quad B_{i, \alpha, j, \beta, \vec{\rho}}(\vec{q} + \vec{G})
\end{aligned}$$

con $\vec{\rho} = \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}$ y donde:

$$B_{i, \alpha, j, \beta, \vec{\rho}}(\vec{q} + \vec{G}) = e^{i \cdot \vec{G} \cdot \vec{\tau}_i} \cdot \int \phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \cdot e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \cdot \phi_{\beta}(\vec{r} - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}]) \cdot d^3\vec{r}$$

el vector B_s se relaciona con el vector A_s definido en el apéndice A.2 por medio de la ecuación:

$$B_{i,\alpha,j,\beta,\vec{\rho}}^*(\vec{q} + \vec{G}) = \left[e^{i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_i} \cdot \int \phi_\alpha^*(\vec{r}) \cdot e^{i\cdot(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \cdot \phi_\beta(\vec{r} - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}]) \cdot d^3\vec{r} \right]^*$$

$$B_{i,\alpha,j,\beta,\vec{\rho}}^*(\vec{q} + \vec{G}) = e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_i} \cdot \int \phi_\alpha(\vec{r}) \cdot e^{-i\cdot(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \cdot \phi_\beta^*(\vec{r} - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}]) \cdot d^3\vec{r}$$

ϕ_α^* y ϕ_β^* son funciones reales y por tanto:

$$B_{i,\alpha,j,\beta,\vec{\rho}}^*(\vec{q} + \vec{G}) = e^{-i\vec{G}\cdot\vec{\tau}_i} \cdot \int \phi_\alpha^*(\vec{r}) \cdot e^{-i\cdot(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \cdot \phi_\beta(\vec{r} - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}]) \cdot d^3\vec{r} = A_{i,\alpha,j,\beta,\vec{\rho}}(\vec{q} + \vec{G})$$

si defino $s \equiv i, \alpha, j, \beta, \vec{R}$ y $\vec{\rho}_s \equiv \vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}$:

$$\langle n, \vec{k} | e^{i\cdot(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle = \sum_s \left[C_{i,\alpha}^n(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{j,\beta}^m(\vec{k} - \vec{q}) \cdot e^{i\cdot(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{\rho}_s} \cdot A_s^*(\vec{q} + \vec{G}) \quad (\text{H.1})$$

y defino $\tilde{C}_s^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \equiv \left[C_{i,\alpha}^n(\vec{k}) \right]^* \cdot C_{j,\beta}^m(\vec{k} - \vec{q}) \cdot e^{i\cdot(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{\rho}_s}$ la expresión (H.1) queda:

$$\langle n, \vec{k} | e^{i\cdot(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle = \sum_s \tilde{C}_s^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot A_s^*(\vec{q} + \vec{G}) \quad (\text{H.2})$$

También hemos demostrado que:

$$\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}^{-1}(\vec{q}, \omega) = \delta_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} + v(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \sum_{s_1, s_2} A_{s_1}(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot S_{s_1, s_2}(\vec{q}, \omega) \cdot A_{s_2}^*(\vec{q} + \vec{G}_1)$$

donde $v(\vec{q} + \vec{G}) = 4\pi \cdot e^2 / (\Omega \cdot |\vec{q} + \vec{G}|^2)$

En la aproximación estática COHSEX tenemos que el valor esperado de la autoenergía Σ en el estado propio $|n, \vec{k}\rangle$, es la suma de dos contribuciones:

$$\Sigma_{n, \vec{k}} = \Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} + \Sigma_{n, \vec{k}}^{COH}$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} &= - \sum_{m \leq F} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{q}} \langle n, \vec{k} | e^{i\cdot(\vec{q}+\vec{G}_1)\cdot\vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}^{-1}(\vec{q}, 0) \cdot \\ &\quad \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \langle m, \vec{k} - \vec{q} | e^{-i\cdot(\vec{q}+\vec{G}_2)\cdot\vec{r}} | n, \vec{k} \rangle \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \Sigma_{n, \vec{k}}^{COH} &= \frac{1}{2} \sum_m \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{q}} \langle n, \vec{k} | e^{i\cdot(\vec{q}+\vec{G}_1)\cdot\vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle \left[\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}^{-1}(\vec{q}, 0) - \delta_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} \right] \cdot \\ &\quad \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \langle m, \vec{k} - \vec{q} | e^{-i\cdot(\vec{q}+\vec{G}_2)\cdot\vec{r}} | n, \vec{k} \rangle \end{aligned}$$

de la expresión (H.2) para $\langle n, \vec{k} | e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | m, \vec{k} - \vec{q} \rangle$ puedo poner:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} &= - \sum_{m \leq F} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{q}^{s_1, s_2}} \tilde{C}_{s_1}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot A_{s_1}^*(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}^{-1}(\vec{q}, 0) \\
&\quad \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \left[\tilde{C}_{s_2}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \right]^* \cdot A_{s_2}(\vec{q} + \vec{G}_2) \\
\Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} &= - \sum_{m \leq F} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{q}^{s_1, s_2}} \tilde{C}_{s_1}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot A_{s_1}^*(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \\
&\quad \cdot \left[\delta_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} + v(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \sum_{s_3, s_4} A_{s_3}(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, 0) \cdot A_{s_4}^*(\vec{q} + \vec{G}_1) \right] \cdot \\
&\quad \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \left[\tilde{C}_{s_2}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \right]^* \cdot A_{s_2}(\vec{q} + \vec{G}_2) \\
\Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} &= - \sum_{m \leq F} \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{q}^{s_1, s_2}} \tilde{C}_{s_1}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot A_{s_1}^*(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \delta_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \\
&\quad \cdot \left[\tilde{C}_{s_2}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \right]^* \cdot A_{s_2}(\vec{q} + \vec{G}_2) + \\
&\quad + \tilde{C}_{s_1}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot A_{s_1}^*(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \\
&\quad \cdot \sum_{s_3, s_4} A_{s_3}(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, 0) \cdot A_{s_4}^*(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \\
&\quad \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \left[\tilde{C}_{s_2}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \right]^* \cdot A_{s_2}(\vec{q} + \vec{G}_2) \\
\Sigma_{n, \vec{k}}^{SEX} &= - \sum_{m \leq F} \sum_{s_1, s_2, \vec{q}} \tilde{C}_{s_1}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot \left[\tilde{C}_{s_2}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \right]^* \cdot \\
&\quad \cdot \left[\sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} A_{s_1}^*(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \delta_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot A_{s_2}(\vec{q} + \vec{G}_2) \right] \\
&\quad + \sum_{s_3, s_4} \tilde{C}_{s_1}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \left[\sum_{\vec{G}_1} A_{s_1}^*(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot A_{s_3}(\vec{q} + \vec{G}_1) \right] \cdot \\
&\quad \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, 0) \cdot \\
&\quad \cdot \left[\sum_{\vec{G}_2} A_{s_4}^*(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot v(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot A_{s_2}(\vec{q} + \vec{G}_2) \right] \cdot \left[\tilde{C}_{s_2}^{n, m}(\vec{k}, \vec{q}) \right]^*
\end{aligned}$$

por definición, $V_{s, s'}(\vec{q})$ es la matriz electrostática:

$$V_{s, s'}(\vec{q}) \equiv \sum_{\vec{G}} A_s^*(\vec{q} + \vec{G}) \cdot v(\vec{q} + \vec{G}) \cdot A_{s'}(\vec{q} + \vec{G})$$

y por tanto:

$$\begin{aligned}\Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX} &= - \sum_{m \leq F} \sum_{s_1, s_2, \vec{q}} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot V_{s_1, s_2}(\vec{q}) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q})]^* \\ &\quad + \sum_{s_3, s_4} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot V_{s_1, s_3}(\vec{q}) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, 0) \cdot V_{s_4, s_2}(\vec{q}) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q})]^* \\ \Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX} &= - \sum_{\vec{q}, m \leq F} \sum_{s_1, s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \left(V_{s_1, s_2}(\vec{q}) + \sum_{s_3, s_4} V_{s_1, s_3}(\vec{q}) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, 0) \cdot V_{s_4, s_2}(\vec{q}) \right) \cdot \\ &\quad \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q})]^*\end{aligned}$$

si ahora defino la matriz $\Sigma_{s,s'}^{SEX}(\vec{q}, \omega)$ como:

$$\Sigma_{s,s'}^{SEX}(\vec{q}, \omega) = V_{s,s'}(\vec{q}) + \sum_{s_3, s_4} V_{s, s_3}(\vec{q}) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, 0) \cdot V_{s_4, s'}(\vec{q})$$

la expresión de la autoenergía queda expresada de una forma sencilla:

$$\Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX} = - \sum_{\vec{q}, m \leq F} \sum_{s_1, s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1, s_2}^{SEX}(\vec{q}, 0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q})]^*$$

el cálculo de la parte $\Sigma_{n,\vec{k}}^{COH}$ es simmilar y más fácil porque basta eliminar de las expresiones anteriores la $\delta_{\vec{C}_1, \vec{C}_2}$, añadir un factor $-1/2$ y extender la suma todas las bandas:

$$\Sigma_{n,\vec{k}}^{COH} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, m} \sum_{s_1, s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1, s_2}^{COH}(\vec{q}, 0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k}, \vec{q})]^*$$

donde:

$$\Sigma_{s,s'}^{COH}(\vec{q}, 0) = \sum_{s_3, s_4} V_{s, s_3}(\vec{q}) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, 0) \cdot V_{s_4, s'}(\vec{q})$$

Además es fácil ver que se cumple la siguiente relación:

$$\begin{aligned}\Sigma_{s,s'}^{SEX}(\vec{q}, 0) &= V_{s,s'}(\vec{q}) + \sum_{s_3, s_4} V_{s, s_3}(\vec{q}) \cdot S_{s_3, s_4}(\vec{q}, 0) \cdot V_{s_4, s'}(\vec{q}) \\ &= V_{s,s'}(\vec{q}) + \Sigma_{s,s'}^{COH}(\vec{q}, 0)\end{aligned}$$

De forma general $\Sigma_{n,\vec{k}} = \Sigma_{n,\vec{k}}^{SEX} + \Sigma_{n,\vec{k}}^{COH}$:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{n,\vec{k}} &= - \sum_{\vec{q},m \leq F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{SEX}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},m} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* \\
&= - \sum_{\vec{q},m \leq F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{SEX}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},m \leq F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},m > F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* \\
&= - \sum_{\vec{q},m \leq F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \{V_{s_1,s_2}(\vec{q}) + \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0)\} \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},m \leq F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},m > F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* \\
\Sigma_{n,\vec{k}} &= - \sum_{\vec{q},m \leq F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot V_{s_1,s_2}(\vec{q}) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},m \leq F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},m > F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^*
\end{aligned}$$

si defino la función δ_n , la misma que para la función de Green de partícula independiente (4.6)

$$\delta_n = \begin{cases} +1 & \text{si } n \leq F \\ -1 & \text{si } n > F \end{cases}$$

$$\begin{aligned}
\Sigma_{n,\vec{k}} &= - \sum_{\vec{q},m \leq F} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot V_{s_1,s_2}(\vec{q}) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* - \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},m} \sum_{s_1,s_2} \tilde{C}_{s_1}^{n,m}(\vec{k},\vec{q}) \cdot \Sigma_{s_1,s_2}^{COH}(\vec{q},0) \cdot [\tilde{C}_{s_2}^{n,m}(\vec{k},\vec{q})]^* \cdot \delta_n
\end{aligned}$$

esta última expresión expresa el valor de la aproximación COHSEX estática de la autoenergía de las cuasipartículas en una representación local.

Apéndice I

Cálculo de la expresión de la potencia de pérdidas

En este apéndice deduciremos la expresión de la potencia de pérdidas con un análisis semiclásico similar al que se hace en el artículo de Saslow[71] y que utilizamos en la sección 5.3.

Supongamos partícula cargada puntual (por ejemplo un protón $Z_1 = +1$) se mueve a través de un sólido perfecto. Comenzaremos por calcular el trabajo que realiza la partícula localizada en \vec{R}_o cuando se mueve a través del sólido con velocidad \vec{v} . En este caso, la densidad de carga externa es:

$$\rho^{Ext}(\vec{r}, t) = Z_1 \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}_o - \vec{v} \cdot t)$$

El cambio en la energía debido a un cambio en la distribución de carga viene dado por:

$$\delta U = \int d^3\vec{r} \cdot \phi(\vec{r}) \cdot \delta\rho(\vec{r}, t)$$

por lo tanto, el cambio por unidad de tiempo o potencia perdida es:

$$\frac{dU}{dt} = \int d^3\vec{r} \cdot \phi(\vec{r}) \cdot \frac{\partial\rho(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

En nuestro caso estamos interesados solamente en la potencia de perdidas debida a la carga inducida por la carga externa:

$$\frac{dE}{dt} = \int d^3\vec{r} \cdot \phi(\vec{r}) \cdot \frac{\partial\rho^{Ind}(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

También podemos comenzar el problema utilizando la expresión que plantean F. Flores, Eche-
nique et al[65]:

$$\frac{dE}{dt} = -Z_1 \cdot \vec{v} \cdot \nabla\phi^{Ind}(\vec{r} = \vec{R}_o + \vec{v} \cdot t, t)$$

Si pasamos la densidad de carga externa del espacio de las \vec{r} al espacio de las \vec{q} por transformada de Fourier:

$$\rho^{Ext}(\vec{q}, \omega) = \int d^3\vec{r} \cdot dt \cdot e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} \cdot \rho^{Ext}(\vec{r}, t)$$

como tratamos con un sólido periódico es mejor utilizar la notación que cambia $\vec{q} \rightarrow \vec{q} + \vec{G}$ con $\vec{q} \in 1ZB$ y \vec{G} vector de red recíproca.

$$\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) = \int d^3\vec{r} \cdot dt \cdot e^{-i[(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}-\omega t]} \cdot \rho^{Ext}(\vec{r}, t)$$

$$\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) = \int d^3\vec{r} \cdot d\omega \cdot e^{-i[(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{r}-\omega t]} \cdot Z_1 \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}_o - \vec{v} \cdot t)$$

$$\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) = Z_1 \cdot \int d\omega \cdot e^{-i[(\vec{q}+\vec{G})\cdot(\vec{R}_o+\vec{v}\cdot t)-\omega t]}$$

$$\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) = Z_1 \cdot e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{R}_o} \cdot \int d\omega \cdot e^{-i[(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{v}-\omega]\cdot t}$$

$$\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) = 2\pi \cdot Z_1 \cdot e^{-i(\vec{q}+\vec{G})\cdot\vec{R}_o} \cdot \delta(\omega - (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v})$$

de la ecuación de Poisson podemos relacionar el potencial creado por esta densidad de carga externa:

$$\phi_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \cdot \rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega)$$

$$\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) = \frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{4\pi} \cdot \phi_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega)$$

y para el potencial total:

$$\phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi}{|\vec{q} + \vec{G}|^2} \cdot \left[\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) + \rho_{\vec{G}}^{Ind}(\vec{q}, \omega) \right]$$

donde ρ^{Ind} es la densidad de carga inducida en el material por esa carga externa. El potencial total se relaciona con el potencial externo por medio de la función de pérdidas:

$$\phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \cdot \phi_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega)$$

$$\phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \frac{4\pi}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega)$$

despejamos ahora la densidad de carga inducida:

$$\rho_{\vec{G}}^{Ind}(\vec{q}, \omega) = -\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) + \rho_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega)$$

$$\rho_{\vec{G}}^{Ind}(\vec{q}, \omega) = -\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) + \sum_{\vec{G}'} \frac{|\vec{q} + \vec{G}'|^2}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ext}(\vec{q}, \omega)$$

$$\rho_{\vec{G}}^{Ind}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \left[-\delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + \frac{|\vec{q} + \vec{G}|^2}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \right] \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ext}(\vec{q}, \omega)$$

en este punto, volvemos a la expresi3n de la potencia de perdidas:

$$\frac{dE}{dt} = \int d^3\vec{r} \cdot \phi(\vec{r}) \cdot \frac{\partial \rho^{Ind}(\vec{r})}{\partial t}$$

pasando al espacio de las $\vec{q} + \vec{G}$ y las ω :

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \int d^3\vec{r} \left[\frac{1}{16\pi^4} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \cdot e^{i[(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r} - \omega \cdot t]} \cdot \phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) \right] \cdot \\ &\quad \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{16\pi^4} \sum_{\vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q}' \cdot d\omega' \cdot e^{i[(\vec{q}' + \vec{G}') \cdot \vec{r} - \omega' \cdot t]} \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ind}(\vec{q}', \omega') \right] \\ \frac{dE}{dt} &= \int d^3\vec{r} \left[\frac{1}{16\pi^4} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \cdot e^{i[(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r} - \omega \cdot t]} \cdot \phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) \right] \cdot \\ &\quad (-\omega' \cdot i) \cdot \left[\frac{1}{16\pi^4} \sum_{\vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q}' \cdot d\omega' \cdot e^{i[(\vec{q}' + \vec{G}') \cdot \vec{r} - \omega' \cdot t]} \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ind}(\vec{q}', \omega') \right] \\ \frac{dE}{dt} &= \frac{-i}{(16\pi^4)^2} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \sum_{\vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q}' \cdot d\omega' \cdot \omega' \cdot \\ &\quad \phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ind}(\vec{q}', \omega') \cdot \int d^3\vec{r} \cdot e^{i[(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r} - \omega \cdot t]} \cdot e^{i[(\vec{q}' + \vec{G}') \cdot \vec{r} - \omega' \cdot t]} \\ \frac{dE}{dt} &= \frac{-i}{(16\pi^4)^2} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \sum_{\vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q}' \cdot d\omega' \cdot \omega' \cdot \\ &\quad \phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ind}(\vec{q}', \omega') \cdot e^{-i\omega \cdot t} \cdot e^{-i\omega' \cdot t} \int d^3\vec{r} \cdot e^{i[(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]} \cdot e^{i[(\vec{q}' + \vec{G}') \cdot \vec{r}]} \\ \frac{dE}{dt} &= \frac{-i}{(16\pi^4)^2} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \sum_{\vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q}' \cdot d\omega' \cdot \omega' \cdot \\ &\quad \phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ind}(\vec{q}', \omega') \cdot e^{-i(\omega + \omega') \cdot t} \int d^3\vec{r} \cdot e^{i[(\vec{q} + \vec{q}' + \vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}]} \\ \frac{dE}{dt} &= \frac{-i}{(16\pi^4)^2} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \sum_{\vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q}' \cdot d\omega' \cdot \omega' \cdot \\ &\quad \phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ind}(\vec{q}', \omega') \cdot e^{-i(\omega + \omega') \cdot t} \cdot (8\pi^3) \cdot \delta(\vec{q} + \vec{q}') \cdot \delta(\vec{G} + \vec{G}') \end{aligned}$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{-i}{(2\pi)^5} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \cdot d\omega' \cdot \omega' \cdot \phi_{\vec{G}}^{Tot}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{-\vec{G}}^{Ind}(-\vec{q}, \omega') \cdot e^{-i(\omega+\omega') \cdot t}$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = \frac{-i}{(2\pi)^5} \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \cdot d\omega' \cdot \omega' \cdot e^{-i(\omega+\omega') \cdot t} \cdot \sum_{\vec{G}'} \frac{4\pi}{|-\vec{q} - \vec{G}'|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ext}(\vec{q}, \omega) \cdot \\ \sum_{\vec{G}''} \left[-\delta_{-\vec{G}, \vec{G}''} + \frac{|-\vec{q} - \vec{G}'|^2}{|-\vec{q} + \vec{G}''|^2} \cdot \epsilon_{-\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(-\vec{q}, \omega') \right] \cdot \rho_{\vec{G}''}^{Ext}(-\vec{q}, \omega') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = \frac{-i}{(2\pi)^5} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \cdot d\omega' \cdot \omega' \cdot e^{-i(\omega+\omega') \cdot t} \cdot \frac{4\pi}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \cdot \rho_{\vec{G}'}^{Ext}(\vec{q}, \omega) \cdot \\ \sum_{\vec{G}''} \left[-\delta_{-\vec{G}, \vec{G}''} + \frac{|\vec{q} + \vec{G}'|^2}{|-\vec{q} + \vec{G}''|^2} \cdot \epsilon_{-\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(-\vec{q}, \omega') \right] \cdot \rho_{\vec{G}''}^{Ext}(-\vec{q}, \omega') \end{aligned}$$

como

$$\rho_{\vec{G}}^{Ext}(\vec{q}, \omega) = 2\pi \cdot Z_1 \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{R}_o} \cdot \delta(\omega - (\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{v})$$

tenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot d\omega \cdot d\omega' \cdot \omega' \cdot e^{-i(\omega+\omega') \cdot t} \cdot \\ \frac{1}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{R}_o} \cdot \delta(\omega - (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \cdot \\ \sum_{\vec{G}''} \left[-\delta_{-\vec{G}, \vec{G}''} + \frac{|\vec{q} + \vec{G}'|^2}{|-\vec{q} + \vec{G}''|^2} \cdot \epsilon_{-\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(-\vec{q}, \omega') \right] \cdot e^{+i(\vec{q} - \vec{G}'') \cdot \vec{R}_o} \cdot \delta(\omega' + (\vec{q} - \vec{G}'') \cdot \vec{v}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{1}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{R}_o} \cdot e^{+i(\vec{q} - \vec{G}'') \cdot \vec{R}_o} \\ \int d\omega \cdot e^{-i\omega \cdot t} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, \omega) \cdot \delta(\omega - (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \cdot \\ \sum_{\vec{G}''} \int d\omega' \cdot \omega' \cdot e^{-i\omega' \cdot t} \left[-\delta_{-\vec{G}, \vec{G}''} + \frac{|\vec{q} + \vec{G}'|^2}{|-\vec{q} + \vec{G}''|^2} \cdot \epsilon_{-\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(-\vec{q}, \omega') \right] \cdot \delta(\omega' + (\vec{q} - \vec{G}'') \cdot \vec{v}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{1}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot e^{-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{R}_o} \cdot e^{+i(\vec{q} - \vec{G}'') \cdot \vec{R}_o} \\ e^{-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v} \cdot t} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \cdot \sum_{\vec{G}''} [(-\vec{q} + \vec{G}'') \cdot \vec{v}] \cdot e^{i(\vec{q} - \vec{G}'') \cdot \vec{v} \cdot t} \cdot \\ \left[-\delta_{-\vec{G}, \vec{G}''} + \frac{|\vec{q} + \vec{G}'|^2}{|-\vec{q} + \vec{G}''|^2} \cdot \epsilon_{-\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(-\vec{q}, (-\vec{q} + \vec{G}'') \cdot \vec{v}) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{dt} &= \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}', \vec{G}''} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{1}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot e^{-i(\vec{G}'' + \vec{G}') \cdot \vec{R}_o} \cdot \\
&\quad e^{-i(\vec{G}'' + \vec{G}') \cdot \vec{v} \cdot t} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \cdot [(-\vec{q} + \vec{G}'') \cdot \vec{v}] \\
&\quad \left[-\delta_{-\vec{G}, \vec{G}''} + \frac{|\vec{q} + \vec{G}'|^2}{|-\vec{q} + \vec{G}''|^2} \cdot \epsilon_{-\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(-\vec{q}, -(\vec{q} + \vec{G}'') \cdot \vec{v}) \right] \\
\frac{dE}{dt} &= \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}', \vec{G}''} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{1}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot e^{i(\vec{G}'' - \vec{G}') \cdot [\vec{R}_o + \vec{v} \cdot t]} \cdot \\
&\quad \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \cdot [(-\vec{q} + \vec{G}'') \cdot \vec{v}] \\
&\quad \left[-\delta_{-\vec{G}, \vec{G}''} + \frac{|\vec{q} + \vec{G}'|^2}{|-\vec{q} + \vec{G}''|^2} \cdot \epsilon_{-\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}(-\vec{q}, -(\vec{q} + \vec{G}'') \cdot \vec{v}) \right]
\end{aligned}$$

despreciando los términos que van como $\epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}''}^{-1}$ nos queda:

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{dt} &= \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}', \vec{G}''} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{(-\vec{q} + \vec{G}'') \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot e^{-i(\vec{G}'' + \vec{G}') \cdot [\vec{R}_o + \vec{v} \cdot t]} \cdot \\
&\quad \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \cdot \left[-\delta_{-\vec{G}, \vec{G}''} \right]
\end{aligned}$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{(-\vec{q} - \vec{G}') \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot e^{-i(-\vec{G} + \vec{G}') \cdot [\vec{R}_o + \vec{v} \cdot t]} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v})$$

y por último:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{-iZ_1^2}{2\pi^2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int_{1ZB} d^3\vec{q} \cdot \frac{(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \cdot e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot [\vec{R}_o + \vec{v} \cdot t]} \cdot \epsilon_{\vec{G}, \vec{G}'}^{-1}(\vec{q}, (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{v}) \quad (\text{I.1})$$

Apéndice J

Simetrías de la función dieléctrica

Este apéndice expondremos las propiedades de simetría de la matriz dieléctrica y su inversa $\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega)$. Las propiedades de simetría de la matriz dieléctrica [89, 90] son muy útiles fundamentalmente por dos razones:

- Nos sirven para comprobar los programas, el diseño correcto de los mismos y contrastar los resultados.
- Nos sirven para optimizar la programación evitando cálculos innecesarios y reducir el tiempo de ejecución de los programas.

En general tenemos que si $\{M|\vec{\tau}\}$ es un elemento del grupo espacial del cristal:

$$\{M|\vec{\tau}\} \vec{r} = M(\vec{r}) + \vec{\tau}$$

si \vec{q} un vector de 1ZB, \vec{G}_1 y \vec{G}_2 dos vectores de la red recíproca, entonces se cumple:

$$\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) = e^{i \cdot [\vec{G}_2 - \vec{G}_1] \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{M^{-1}(\vec{G}_1), M^{-1}(\vec{G}_2)}(M^{-1}(\vec{q}), \omega) \quad (\text{J.1})$$

o equivalentemente:

$$\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) = e^{i \cdot [M(\vec{G}_1) - M(\vec{G}_2)] \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{M(\vec{G}_1), M(\vec{G}_2)}(M(\vec{q}), \omega) \quad (\text{J.2})$$

y lo mismo con la función inversa ϵ^{-1} de ϵ

Para demostrar la equivalencia de estas propiedades partimos de la expresión general de la función de dieléctrica $\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega)$ para un \vec{q} de 1ZB y unos \vec{G}_1 y \vec{G}_2 de la red recíproca, (por simplicidad considero $\Omega = 1$):

$$\epsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}'}$$

y su transformada de Fourier:

$$\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) = \int e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}} \cdot \epsilon(\vec{r}, \vec{r}') \cdot e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}'} \cdot d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}'$$

esta función al aplicarle una operación de simetría:

$$\{M|\vec{r}\} \vec{r} = M(\vec{r}) + \vec{\tau}$$

debe cumplir:

$$\epsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \epsilon(M(\vec{r}) + \vec{\tau}, M(\vec{r}') + \vec{\tau}, \omega)$$

por tanto:

$$\begin{aligned} \epsilon(M(\vec{r}) + \vec{\tau}, M(\vec{r}') + \vec{\tau}, \omega) &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot (M(\vec{r}) + \vec{\tau})} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \cdot \\ &\quad \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot (M(\vec{r}') + \vec{\tau})} \\ &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot M(\vec{r})} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot M(\vec{r}')} \\ &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot \vec{G}_1 \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{-i \cdot \vec{G}_2 \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot M(\vec{r})} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot M(\vec{r}')} \\ &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot M(\vec{r})} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \cdot e^{-i \cdot (\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot M(\vec{r}')} \end{aligned}$$

teniendo en cuenta que el producto escalar es invariante bajo giro, podemos poner para la operación de simetría M sobre vector de 1ZB \vec{q} como:

$$(\vec{q} + \vec{G}) \cdot M(\vec{r}) = M^{-1}(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}$$

así tenemos:

$$\begin{aligned} \epsilon(M(\vec{r}) + \vec{\tau}, M(\vec{r}') + \vec{\tau}, \omega) &= \\ &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{i \cdot M^{-1}(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \cdot e^{-i \cdot M^{-1}(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}'} \end{aligned}$$

en el espacio de las \vec{q} :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\vec{G}'_1, \vec{G}'_2}(\vec{q}', \omega) &= \int e^{-i \cdot (\vec{q}' + \vec{G}'_1) \cdot \vec{r}} \cdot \epsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \cdot e^{i \cdot (\vec{q}' + \vec{G}'_2) \cdot \vec{r}'} \cdot d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}' \\ &= \int e^{-i \cdot (\vec{q}' + \vec{G}'_1) \cdot \vec{r}} \cdot \epsilon(M(\vec{r}) + \vec{\tau}, M(\vec{r}') + \vec{\tau}, \omega) \cdot e^{i \cdot (\vec{q}' + \vec{G}'_2) \cdot \vec{r}'} \cdot d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}' \\ \epsilon_{\vec{G}'_1, \vec{G}'_2}(\vec{q}', \omega) &= \int d^3 \vec{r} \cdot d^3 \vec{r}' \cdot e^{i \cdot (\vec{q}' + \vec{G}'_2) \cdot \vec{r}'} e^{-i \cdot (\vec{q}' + \vec{G}'_1) \cdot \vec{r}} \cdot \\ &\quad \left[\sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot e^{i \cdot M^{-1}(\vec{q} + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \cdot e^{-i \cdot M^{-1}(\vec{q} + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}'} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\epsilon_{\vec{G}'_1, \vec{G}'_2}(\vec{q}', \omega) &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \\
&\quad \int d^3 \vec{r}' \cdot d^3 \vec{r}'' \cdot e^{i \cdot (\vec{q}' + \vec{G}'_2) \cdot \vec{r}''} e^{-i \cdot (\vec{q}' + \vec{G}'_1) \cdot \vec{r}} \cdot e^{i \cdot M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_1) \cdot \vec{r}} \cdot e^{-i \cdot M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_2) \cdot \vec{r}'} \\
\epsilon_{\vec{G}'_1, \vec{G}'_2}(\vec{q}', \omega) &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \\
&\quad \int d^3 \vec{r}' \cdot d^3 \vec{r}'' \cdot e^{i \cdot [\vec{q}' + \vec{G}'_2 - M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_2)] \cdot \vec{r}''} \cdot e^{-i \cdot [\vec{q}' + \vec{G}'_1 - M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_1)] \cdot \vec{r}} \\
\epsilon_{\vec{G}'_1, \vec{G}'_2}(\vec{q}', \omega) &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \\
&\quad \int d^3 \vec{r}' \cdot e^{i \cdot [\vec{q}' + \vec{G}'_2 - M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_2)] \cdot \vec{r}'} \cdot \int d^3 \vec{r}'' \cdot e^{-i \cdot [\vec{q}' + \vec{G}'_1 - M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_1)] \cdot \vec{r}''} \\
\epsilon_{\vec{G}'_1, \vec{G}'_2}(\vec{q}', \omega) &= \sum_{\vec{q}, \vec{G}_1, \vec{G}_2} e^{i \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) \\
&\quad \delta \left[\vec{q}' + \vec{G}'_2 - M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_2) \right] \cdot \delta \left[M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_1) - \vec{q}' - \vec{G}'_1 \right] \quad (\text{J.3})
\end{aligned}$$

las funciones delta obligan a que se cumpla:

$$\begin{aligned}
\vec{q}' + \vec{G}'_2 &= M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_2) = M^{-1}(\vec{q}) + M^{-1}(\vec{G}_2) \\
\vec{q}' + \vec{G}'_1 &= M^{-1}(\vec{q}' + \vec{G}_1) = M^{-1}(\vec{q}) + M^{-1}(\vec{G}_1)
\end{aligned}$$

Una solución a estas ecuaciones puede ser:

$$\begin{aligned}
\vec{q}' &= M^{-1}(\vec{q}) \\
\vec{G}'_1 &= M^{-1}(\vec{G}_1) \\
\vec{G}'_2 &= M^{-1}(\vec{G}_2) \quad (\text{J.4})
\end{aligned}$$

o bien:

$$\begin{aligned}
M(\vec{q}') &= \vec{q} \\
M(\vec{G}'_1) &= \vec{G}_1 \\
M(\vec{G}'_2) &= \vec{G}_2 \quad (\text{J.5})
\end{aligned}$$

Una primera posibilidad es sustituir (J.5) en la ecuación (J.3) nos queda:

$$\epsilon_{\vec{G}'_1, \vec{G}'_2}(\vec{q}', \omega) = e^{i \cdot [M(\vec{G}'_1) - M(\vec{G}'_2)] \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{M(\vec{G}'_1), M(\vec{G}'_2)}(M(\vec{q}'), \omega) \quad (\text{J.6})$$

para que la notación no quede "engorrosa" hacemos el vectores de vectores:

$$\begin{aligned}\vec{q}' &\longrightarrow \vec{q} \\ \vec{G}'_1 &\longrightarrow \vec{G}_1 \\ \vec{G}'_2 &\longrightarrow \vec{G}_2\end{aligned}$$

con este cambio:

$$\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) = e^{i \cdot [M(\vec{G}_1) - M(\vec{G}_2)] \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{M(\vec{G}_1), M(\vec{G}_2)}(M(\vec{q}), \omega)$$

que es la expresión de la ecuación (J.2).

La otra posibilidad es sustituir (J.5) en la ecuación (J.3), en este caso nos queda:

$$\epsilon_{M^{-1}(\vec{G}_1), M^{-1}(\vec{G}_2)}(M^{-1}(\vec{q})) = e^{i \cdot (\vec{G}_1 - \vec{G}_2) \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega)$$

si despejo la exponencial al primer miembro de esta última expresión:

$$\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) = e^{i \cdot (\vec{G}_2 - \vec{G}_1) \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{M^{-1}(\vec{G}_1), M^{-1}(\vec{G}_2)}(M^{-1}(\vec{q}), \omega)$$

que corresponde a la expresión de la ecuación (J.1).

Las ecuaciones de simetría (J.1) y (J.2) para la función dieléctrica son las mismas que para su función invesa:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}^{-1}(\vec{q}, \omega) &= e^{i \cdot [\vec{G}_2 - \vec{G}_1] \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{M^{-1}(\vec{G}_1), M^{-1}(\vec{G}_2)}^{-1}(M^{-1}(\vec{q}), \omega) \\ \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}^{-1}(\vec{q}, \omega) &= e^{i \cdot [M(\vec{G}_1) - M(\vec{G}_2)] \cdot \vec{\tau}} \cdot \epsilon_{M(\vec{G}_1), M(\vec{G}_2)}^{-1}(M(\vec{q}), \omega)\end{aligned}$$

Además de las propiedades de simetría de $\epsilon(\vec{r}, \vec{r}', t)$ respecto de las variables espaciales también tenemos las propiedades de simetría de la variable temporal o equivalentemente en la frecuencia.

$$\begin{aligned}\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, \omega) &= \left[\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}(\vec{q}, -\omega) \right]^* \\ \epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}^{-1}(\vec{q}, \omega) &= \left[\epsilon_{\vec{G}_1, \vec{G}_2}^{-1}(\vec{q}, -\omega) \right]^*\end{aligned}$$

Apéndice K

Ortogonalización de Lowdin.

En este apéndice trataremos el problema de la ortogonalización de base Bloch de orbitales atómicos localizados. Para generar las funciones de onda del electrón en el cristal partimos de orbitales atómicos localizados normalizados, ecuación (K.2), pero esto no significa que las funciones de onda Bloch de la base sean unitarias y ortogonales veámoslo.

Si llamamos matriz de solape \mathbf{S} a la matriz que define la métrica en la base Bloch:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{S}_{i\alpha, j\beta}(\vec{k}) &= \langle \vec{k}, i, \alpha | \vec{k}, j, \beta \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{-i\vec{k}(\vec{\tau}_i + \vec{R}_1)} e^{+i\vec{k}(\vec{\tau}_j + \vec{R}_2)} \langle i, \alpha, \vec{R}_1 | j, \beta, \vec{R}_2 \rangle \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}_2} e^{+i\vec{k}(\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}_2 - \vec{R}_1)} \langle i, \alpha, \vec{R}_1 | j, \beta, \vec{R}_2 \rangle
 \end{aligned} \tag{K.1}$$

donde:

$$|\vec{k}, i, \alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}(\vec{\tau}_i + \vec{R})} |i, \alpha, \vec{R} \rangle \tag{K.2}$$

$$\langle \vec{r}' | i, \alpha, \vec{R} \rangle = \phi_\alpha(\vec{r}' - \vec{\tau}_i - \vec{R}) \quad \text{y} \quad \langle \vec{r}' | i, \alpha \rangle = \phi_\alpha(\vec{r}')$$

la integral del segundo miembro de la ecuación (K.1) vale:

$$\langle i, \alpha, \vec{R}_1 | j, \beta, \vec{R}_2 \rangle = \int d^3\vec{r} \phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{\tau}_i - \vec{R}_1) \cdot \phi_\beta(\vec{r} - \vec{\tau}_j - \vec{R}_2)$$

si hacemos el cambio de variable:

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{\tau}_i - \vec{R}_1 \quad \text{y} \quad \vec{r} = \vec{r}' + \vec{\tau}_i + \vec{R}_1 \quad \text{con} \quad d^3\vec{r} = d^3\vec{r}'$$

la integral queda:

$$\begin{aligned}
 \langle i, \alpha, \vec{R}_1 | j, \beta, \vec{R}_2 \rangle &= \int d^3\vec{r}' \phi_\alpha^*(\vec{r}') \cdot \phi_\beta(\vec{r}' - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}_2 - \vec{R}_1]) \\
 &= \langle i, \alpha | j, \beta, +\vec{R}_2 - \vec{R}_1 - \vec{\tau}_i \rangle
 \end{aligned} \tag{K.3}$$

en la misma celda, $\vec{R}_1 = \vec{R}_2$, y en el mismo átomo base $i = j$ el término de matriz (K.3) es $\delta_{\alpha,\beta}$ por que los orbitales atómicos del mismo átomo están ortonormalizados sobre la misma celda, pero en un caso general $\vec{R}_1 \neq \vec{R}_2$ y/o $i \neq j$, estos elementos de matriz son no nulos. Lo que si es cierto, es que cuanto mayor es la distancia entre celdas \vec{R}_1 y \vec{R}_2 (en Fireball: mayor que de 2 veces el radio de corte r_c) menor es el valor de la integral ya que el solapamiento ente los orbitales $\phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{\tau}_i - \vec{R}_1)$ y $\phi_\beta(\vec{r} - \vec{\tau}_j - \vec{R}_2)$ tiende a cero.

De la ecuación (K.1) y (K.3) y definiendo \vec{R} como $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$:

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}_{i\alpha,j\beta}(\vec{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_1, \vec{R}} e^{+i\vec{k}(\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R})} (i, \alpha | j, \beta, \vec{R} - \vec{\tau}_i > \\
&= \frac{N}{N} \sum_{\vec{R}} e^{+i\vec{k}(\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R})} (i, \alpha | j, \beta, \vec{R} - \vec{\tau}_i > \\
&= \sum_{\vec{R}} e^{+i\vec{k}(\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R})} (i, \alpha | j, \beta, \vec{R} - \vec{\tau}_i > \\
&= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}(\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R})} \int \phi_\alpha^*(\vec{r}) \cdot \phi_\beta(\vec{r} - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}]) d^3\vec{r} \quad (\text{K.4})
\end{aligned}$$

Como ya hemos visto la integral de (K.4) tiende a cero cuando \vec{R} crece lo que nos permite aproximar la matriz de solape a la suma en \vec{R} menor que un determinado número de vecinos N^{vec} :

$$\mathbf{S}_{i\alpha,j\beta}(\vec{k}) \cong \sum_{|\vec{R}| \leq N^{vec}} e^{i\vec{k}(\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R})} \int \phi_\alpha^*(\vec{r}) \cdot \phi_\beta(\vec{r} - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}]) d^3\vec{r}$$

además, si la matriz \mathbf{S} es una métrica debe ser hermítica:

$$\begin{aligned}
\mathbf{S}_{j\beta,i\alpha}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}(\vec{\tau}_i - \vec{\tau}_j + \vec{R})} \int \phi_\beta^*(\vec{r}) \cdot \phi_\alpha(\vec{r} - [\vec{\tau}_i - \vec{\tau}_j + \vec{R}]) d^3\vec{r} \\
&= \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{k}(\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i - \vec{R})} \left[\int \phi_\alpha^*(\vec{r} - [\vec{\tau}_i - \vec{\tau}_j + \vec{R}]) \cdot \phi_\beta(\vec{r}) \right]^* d^3\vec{r} \\
&= \left[\sum_{-\vec{R}} e^{i\vec{k}(\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R})} \int \phi_\alpha^*(\vec{r}) d^3\vec{r} \cdot \phi_\beta(\vec{r} - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}]) \right]^* \\
&= \left[\mathbf{S}_{i\alpha,j\beta}(\vec{k}) \right]^*
\end{aligned}$$

Si los estados propios del Hamiltoniano son:

$$|n, \vec{k} > = \sum_{i,\alpha} C_{i,\alpha}^n(\vec{k}) |k, i, \alpha >$$

la ecuación de Schrödinger para un electrón es:

$$H |n, \vec{k}\rangle = E_n(\vec{k}) |n, \vec{k}\rangle \quad (\text{K.5})$$

en la base Bloch la ecuación (K.5) es:

$$\left| H_{i\alpha, j\beta}(\vec{k}) - E_n(\vec{k}) \cdot \mathbf{S}_{i\alpha, j\beta}(\vec{k}) \right| = 0 \quad (\text{K.6})$$

donde:

$$\mathbf{S}_{i\alpha, j\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R})} \int \phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \cdot \phi_{\beta}(\vec{r} - [\vec{\tau}_j - \vec{\tau}_i + \vec{R}]) d^3\vec{r} \quad (\text{K.7})$$

Para resolver el determinante (K.6) se pueden utilizar distintos técnicas pero nosotros hemos optado por resolver la ecuación de Schrödinger (K.5) ortogonalizando la base Bloch. Existen varios métodos para el problema de la ortogonalización: Transformación de Gram-Schmidt, transformación simétrica, transformación asimétrica, transformación canónica... En nuestro caso hemos optado por la ortogonalización Löwdin por que es un método que conserva las simetrías del Hamiltoniano[91]. La transformación Lowdin[92] es una transformación simétrica donde la matriz de cambio de base U es el inverso de la raíz cuadrada de la matriz de solape, es decir $U = \mathbf{S}^{-1/2}$

Sean A $\{|i, \alpha, \vec{R}\rangle_A\}$ y L $\{|i, \alpha, \vec{R}\rangle_L\}$ dos representaciones, en principio, NO ortonormales y sean $\mathbf{S}_{i\alpha, j\beta}^A(\vec{k})$ y $\mathbf{S}_{i\alpha, j\beta}^L(\vec{k})$ la matrices de solape en dichas bases:

$$\mathbf{S}_{i\alpha, j\beta}^A(\vec{k}) = {}_A\langle \alpha, i, \vec{k} | \vec{k}, j, \beta \rangle_A$$

$$\mathbf{S}_{i\alpha, j\beta}^L(\vec{k}) = {}_L\langle \alpha, i, \vec{k} | \vec{k}, j, \beta \rangle_L$$

donde:

$$|\vec{k}, i, \alpha\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\tau}_i + \vec{R})} \cdot |i, \alpha, \vec{R}\rangle_A$$

$$|\vec{k}, i, \alpha\rangle_L = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{\tau}_i + \vec{R})} \cdot |i, \alpha, \vec{R}\rangle_L$$

Lo que buscamos es una matriz U que me transforma la base A en la base L:

$$|\vec{k}, i, \alpha\rangle_L = \sum_{j, \beta} U_{i, \alpha; j, \beta}(\vec{k}) \cdot |\vec{k}, j, \beta\rangle_A$$

para calcular esta matriz U proponemos el siguiente cálculo:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_{i\alpha, j\beta}^L(\vec{k}) &= {}_L\langle \alpha, i, \vec{k} | \vec{k}, j, \beta \rangle_L \\ &= \sum_{i', \alpha'; j', \beta'} U_{i', \alpha'; j', \beta'}^* \cdot {}_A\langle \alpha', i', \vec{k} | \vec{k}, j', \beta' \rangle_A \cdot U_{j, \beta; j', \beta'} \\ &= \sum_{i', \alpha'; j', \beta'} U_{i', \alpha'; j', \beta'}^* \cdot \mathbf{S}_{i', \alpha'; j', \beta'}^A(\vec{k}) \cdot U_{j, \beta; j', \beta'}(\vec{k}) \end{aligned}$$

para facilitar el cálculo (quito la dependencia de \vec{k}) y pongamos las expresiones en forma matricial :

$$\mathbf{S}^L = U^* \cdot \mathbf{S}^A \cdot U^T \quad (\text{K.8})$$

si tomamos la siguiente descomposición LOWDIN para las matrices $\mathbf{S}^A(\vec{k})$ y $\mathbf{S}^L(\vec{k})$

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^A &= \left(\mathbf{S}_A^{1/2}\right)^* \cdot \left(\mathbf{S}_A^{1/2}\right)^T \\ \mathbf{S}^L &= \left(\mathbf{S}_L^{1/2}\right)^* \cdot \left(\mathbf{S}_L^{1/2}\right)^T \end{aligned}$$

y la ecuación (K.8) llegamos a:

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{S}_L^{1/2}\right)^* \cdot \left(\mathbf{S}_L^{1/2}\right)^T &= U^* \cdot \left(\mathbf{S}_A^{1/2}\right)^* \cdot \left(\mathbf{S}_A^{1/2}\right)^T \cdot U^T \\ \left(\mathbf{S}_L^{1/2}\right)^* \cdot \left(\mathbf{S}_L^{1/2}\right)^T &= \left(U \cdot \mathbf{S}_A^{1/2}\right)^* \cdot \left(U \cdot \mathbf{S}_A^{1/2}\right)^T \end{aligned} \quad (\text{K.9})$$

y de la ecuación (K.9) puedo identificar:

$$\mathbf{S}_L^{1/2} = U \cdot \mathbf{S}_A^{1/2}$$

despejando, la matriz de cambio de base U se puede calcular como:

$$U = \mathbf{S}_L^{1/2} \cdot \left(\mathbf{S}_A^{1/2}\right)^{-1}$$

además se cumple que:

$$\left(\mathbf{S}_A^{1/2}\right)^{-1} = \mathbf{S}_A^{-1/2}$$

$$U = \mathbf{S}_L^{1/2} \cdot \mathbf{S}_A^{-1/2}$$

Como la base Löwdin queremos que sea ortonormal, tiene que cumplirse que $\mathbf{S}_L = I$:

$$\mathbf{S}_{i,\alpha;j,\beta}^L(\vec{k}) = {}_L\langle \alpha, i, \vec{k} | \vec{k}, j, \beta \rangle_L = \delta_{i,j} \cdot \delta_{\alpha,\beta}$$

y por tanto $\mathbf{S}_L^{1/2} = I$. Así la matriz que me cambia de la base no ortogonal A a la base ortonormal que llamamos de Löwdin es:

$$U = \mathbf{S}_A^{-1/2}$$

Obsérvese que para calcular U necesito la matriz $\mathbf{S}^{-1/2}$. Como \mathbf{S} es una matriz compleja y hermítica existe una matriz cambio de base compleja T que permite diagonalizarla. En la

base en la que \mathbf{S} es diagonal calculamos $\mathbf{S}^{-1/2}$ elevando a $-1/2$ directamente la diagonal y por último con la operación T^{-1} regreso a la base inicial. Así, el Hamiltoniano en la base ortogonal Löwdin H^L en función del Hamiltoniano no ortogonal H^A es:

$$H^L = \left(\mathbf{S}_A^{-1/2}\right)^* \cdot H^A \cdot \left(\mathbf{S}_A^{-1/2}\right)^T$$

Surge una cuestión por resolver ¿Qué pasa si en la diagonalización nos sale algún autovalor negativo que nos impide elevar la diagonal a $-1/2$. Bien, eso es imposible pues \mathbf{S} es una métrica (matriz de un producto escalar) y por tanto definida positiva. Lo que sí es posible es que un cálculo aproximado con un número determinado de vecinos de \mathbf{S} , ecuación (K.5), tenga algún autovalor negativo. Eso implicaría que esta aproximación de \mathbf{S} , con este número de vecinos, es insuficiente porque las funciones de onda atómicas a estas distancias todavía se solapan lo que significa un acoplamiento entre ellas. La solución a este problema pasa por añadir más vecinos para disminuir el solape y por tanto el acoplamiento entre las funciones de onda.

La función dieléctrica y su inversa se calcula en el formalismo de Hanke & Sham por medio de las matrices N^o , V , V^x y S y su dimensión se determina según la ecuación (1.58). Acabamos de ver que esta dimensión está acotada inferiormente, pues hay un número mínimo de vecinos que necesitamos incluir para que la matriz cambio de base $U = \mathbf{S}^{-1/2}$ este bien definida. Tampoco tiene mucho sentido incluir interacciones a muchos vecinos porque esto aumenta considerablemente la dimensión de estas matrices. La solución este problema varía con el tipo de investigación pero como a nosotros nos interesa un buen comportamiento óptico del sistema para determinar esta dimensión hemos considerado todas las interacciones a vecinos que garanticen el cumplimiento de las reglas de la suma, capítulo 2.4.

Apéndice L

Función dieléctrica longitudinal.

En esta sección resumimos cómo se obtiene la función dieléctrica longitudinal[87]. Si un campo eléctrico \vec{E} es paralelo al vector de onda \vec{q} decimos que es un campo longitudinal. El carácter longitudinal del campo eléctrico implica que $\nabla \times \vec{E} = 0$, y por lo tanto, que \vec{E} es el gradiente de un potencial escalar $\vec{E} = -\nabla v$ y $\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi e^2 n$. Cuando el campo eléctrico es perpendicular al vector de onda decimos que el campo es transversal y se cumple que $\nabla \cdot \vec{E} = 0$.

Si el campo eléctrico \vec{E} varía muy lentamente en el espacio (límite de onda larga $q \rightarrow 0$) las componentes longitudinales y transversales de la función dieléctrica para cristales con simetría cúbica o, en general, para medios isotrópicos son iguales y por tanto podemos trabajar equivalentemente con cualquier componente. Nosotros trabajaremos con la función dieléctrica longitudinal porque tiene la ventaja de que los campos derivan de un potencial escalar y no de un potencial vector lo que simplifica el problema (para una derivación de la función dieléctrica transversal véase [93]).

De la ecuación de Poisson para un campo longitudinal tenemos:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi e^2 n_{tot} \quad \Rightarrow \quad i\vec{q} \cdot \vec{E}(\vec{q}, \omega) = 4\pi e^2 n_{tot}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{L.1})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi e^2 n_{ext} \quad \Rightarrow \quad i\vec{q} \cdot \vec{D}(\vec{q}, \omega) = 4\pi e^2 n_{ext}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{L.2})$$

donde n_{ext} , n_{ind} y $n_{tot} = n_{ext} + n_{ind}$ son las densidades electrónicas externa, inducida y total respectivamente. Utilizando las ecuaciones de Maxwell y las expresiones (L.1), (L.2):

$$n_{ext}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} |\vec{q} + \vec{G}| \epsilon_L(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) |\vec{q} + \vec{G}'| \frac{n_{tot}(\vec{q} + \vec{G}', \omega)}{(\vec{q} + \vec{G}')^2} \quad (\text{L.3})$$

$$n_{ext}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} |\vec{q} + \vec{G}| \epsilon_L(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) |\vec{q} + \vec{G}'| \frac{n_{ext}(\vec{q} + \vec{G}', \omega) + n_{ind}(\vec{q} + \vec{G}', \omega)}{(\vec{q} + \vec{G}')^2} \quad (\text{L.4})$$

por simplicidad en la notación, vamos a representar la parte longitudinal de la función dieléctrica ϵ_L simplemente como ϵ . Multiplicando por la inversa de la función dieléctrica y usando

la ecuación de Poisson:

$$n_{ext}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = (\vec{q} + \vec{G})^2 \frac{v_{ext}(\vec{q} + \vec{G}, \omega)}{4\pi e^2}$$

la densidad inducida se puede poner como:

$$n_{ind}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \left[\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) - \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \right] \frac{|\vec{q} + \vec{G}'| |\vec{q} + \vec{G}'|}{4\pi e^2} v_{ext}(\vec{q} + \vec{G}', \omega) \quad (\text{L.5})$$

tomando la derivada de la componente de Fourier $n_{ind}(\vec{q} + \vec{G}, \omega)$ con respecto a v_{ext} , la inversa de la función dieléctrica microscópica se puede expresar como:

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + \frac{4\pi e^2}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \frac{\delta n_{ind}(\vec{q} + \vec{G}, \omega)}{\delta v_{ext}(\vec{q} + \vec{G}', \omega)} \quad (\text{L.6})$$

forma similar, de la ecuación (L.3), la ecuación de Poisson para el potencial total y derivando $n_{ind}(\vec{q} + \vec{G})$ con respecto a v_{tot} tenemos:

$$\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\vec{q} + \vec{G}'|^2} \frac{\delta n_{ind}(\vec{q} + \vec{G}, \omega)}{\delta v_{tot}(\vec{q} + \vec{G}', \omega)} \quad (\text{L.7})$$

Estas ecuaciones permiten relacionar la polarizabilidad reducible (o también la función respuesta de densidad o carga carga o simplemente función respuesta de densidad) χ y la polarizabilidad irreducible o propia \tilde{P} que se definen como:

$$\chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \frac{\delta n_{ind}(\vec{q} + \vec{G}, \omega)}{\delta v_{ext}(\vec{q} + \vec{G}', \omega)} \quad \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \frac{\delta n_{ind}(\vec{q} + \vec{G}, \omega)}{\delta v_{tot}(\vec{q} + \vec{G}', \omega)} \quad (\text{L.8})$$

si llamamos $v(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = 4\pi e^2 / |\vec{q} + \vec{G}|^2$ a la transformada de Fourier del potencial de Coulomb, las ecuaciones quedan:

$$\epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - v(\vec{q} + \vec{G}) \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') \quad (\text{L.9})$$

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v(\vec{q} + \vec{G}) \chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') \quad (\text{L.10})$$

por último, combinando estas dos últimas ecuaciones, deducimos la ecuación Dyson que relaciona la función de polarizabilidad reducible χ y la polarizabilidad propia \tilde{P} :

$$\begin{aligned} \chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) &= \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) + \\ &+ \sum_{\vec{G}_1, \vec{G}_2} \tilde{P}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}_1, \omega) v(\vec{q} + \vec{G}_1) \chi(\vec{q} + \vec{G}_2, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \end{aligned} \quad (\text{L.11})$$

Las ecuaciones generales (L.9) y (L.10) nos permiten calcular las componentes de Fourier de la respuesta dielectrica longitudinal y su inversa en función de la transferencia de momento \vec{q} causada por una perturbación con frecuencia ω y de periodicidad espacial \vec{G} . Para calcular la componente transversal de la función dieléctrica ver el trabajo de Adler S.L. Adler[93].

Apéndice M

Funciones dieléctricas microscópica y macroscópica.

En este apéndice, vamos a ver la relación entre función dieléctrica microscópica y macroscópica de un sistema periódico. La función de respuesta de un sistema periódico a una escala grande es homogénea y el campo eléctrico macroscópico total tiene la misma periodicidad que la perturbación externa, sin embargo a escala atómica campo eléctrico total de microscópico tiene oscilaciones rápidas y por lo tanto, es importante distinguir entre función dieléctrica macroscópica y microscópica. Formalmente la función dieléctrica se escribe como[87]:

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \int d^3\vec{r}' \epsilon_{mac}^{-1}(\vec{r} - \vec{r}', \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{r}', \omega) \quad (\text{M.1})$$

aquí \vec{E} y \vec{E}_{ext} son los campos eléctricos macroscópicos total y externo que están relacionados por la función dieléctrica macroscópica ϵ_{mac} . La función dieléctrica macroscópica depende de la diferencia de las posiciones por que desde el punto de vista macroscópico el material se comporta como homogéneo. El campo eléctrico microscópico total \vec{E}_{tot} tiene grandes oscilaciones en la escala atómica y la función dieléctrica ϵ microscópica dependiente de \vec{r} y t cumple:

$$\vec{E}_{tot}(\vec{r}, \omega) = \int d^3\vec{r}' \epsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{r}', \omega)$$

la función dieléctrica macroscópica sólo depende de la diferencia de posiciones, la ecuación (M.1) en el espacio de momentos es simplemente:

$$\vec{E}(\vec{q}, \omega) = \epsilon_{mac}^{-1}(\vec{q}, \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{M.2})$$

además, la función dieléctrica microscópica es invariante bajo cualquier vector traslación de red directa \vec{R} y por tanto:

$$\begin{aligned}
\epsilon(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \int \frac{d^3\vec{q}'}{8\pi^3} \frac{d^3\vec{q}''}{8\pi^3} e^{i\vec{q}'\vec{r}} \epsilon(\vec{q}', \vec{q}'', \omega) e^{-i\vec{q}''\vec{r}'} \\
&= \int \frac{d^3\vec{q}'}{8\pi^3} \frac{d^3\vec{q}''}{8\pi^3} e^{i\vec{q}'(\vec{r}+\vec{R})} \epsilon(\vec{q}', \vec{q}'', \omega) e^{-i\vec{q}''(\vec{r}'+\vec{R})} \\
&= \int \frac{d^3\vec{q}'}{8\pi^3} \frac{d^3\vec{q}''}{8\pi^3} e^{i(\vec{q}'-\vec{q}'')\vec{R}} e^{i\vec{q}'\vec{r}} \epsilon(\vec{q}', \vec{q}'', \omega) e^{-i\vec{q}''\vec{r}'} \\
&= \epsilon(\vec{r}+\vec{R}, \vec{r}'+\vec{R}, \omega)
\end{aligned} \tag{M.3}$$

para que se cumpla la ecuación (M.3) $e^{i(\vec{q}'-\vec{q}'')\vec{R}} = 1$, la diferencia entre \vec{q}' y \vec{q}'' debe ser un vector de red recíproca $\vec{q}' - \vec{q}'' = \vec{G}$, o equivalentemente $e^{i\vec{q}'\vec{R}} = 1$ y $e^{i\vec{q}''\vec{R}} = 1$ lo que implica que $\vec{q}' = \vec{q} + \vec{G}$ y $\vec{q}'' = \vec{q} + \vec{G}'$, con $\vec{q} \in 1ZB$, así:

$$\vec{E}_{tot}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{q} + \vec{G}', \omega)$$

La función dieléctrica microscópica debe ser una cantidad directamente accesible desde los cálculos ab initio. Con el fin de calcular la función dieléctrica macroscópica vamos a relacionar el campo eléctrico macroscópico con el microscópico promediando este último sobre el volumen de la celda primitiva Ω_o :

$$\vec{E}(\vec{R}, \omega) = \frac{1}{\Omega_o} \int_{\Omega(\vec{R})} d^3\vec{r} \vec{E}_{tot}(\vec{r}, \omega)$$

donde $\Omega(\vec{R})$ representa la integración sobre a celda primitiva localizada en \vec{R} , usando trasformada de Fourier:

$$\vec{E}(\vec{R}, \omega) = \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} \frac{d^3\vec{q}}{8\pi^3} \vec{E}_{tot}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) \frac{1}{\Omega_o} \int_{\Omega(\vec{R})} d^3\vec{r} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}}$$

Si suponemos que el campo externo varía en una escala de longitud de onda mucho mayor que las distancias atómicas $q \ll G_{min} \neq 0$, el término $e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{r}} \approx e^{i\vec{G}\vec{r}}$ y:

$$\begin{aligned}
\vec{E}(\vec{R}, \omega) &= \int_{1ZB} \frac{d^3\vec{q}}{8\pi^3} \vec{E}_{tot}(\vec{q}, \omega) \frac{1}{\Omega_o} \int_{\Omega(\vec{R})} d^3\vec{r} e^{i\vec{q}\vec{r}} + \\
&\sum_{\vec{G} \neq 0} \int_{1ZB} \frac{d^3\vec{q}}{8\pi^3} \vec{E}_{tot}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) \frac{1}{\Omega_o} \int_{\Omega(\vec{R})} d^3\vec{r} e^{i\vec{G}\vec{r}}
\end{aligned}$$

como la longitud de onda asociada a \vec{q} varía muy lentamente en el espacio $\Omega(\vec{R})$ podemos suponer que la exponencial se mantiene constante en dicho espacio y $e^{i\vec{q}\vec{r}} \approx e^{i\vec{q}\vec{R}}$ y:

$$\vec{E}(\vec{R}, \omega) = \int_{1ZB} \frac{d^3\vec{q}}{8\pi^3} \vec{E}_{tot}(\vec{q}, \omega) \frac{\Omega(\vec{R})}{\Omega} e^{i\vec{q}\vec{R}}$$

$$\vec{E}(\vec{R}, \omega) = \int_{1ZB} \frac{d^3\vec{q}}{8\pi^3} e^{i\vec{q}\vec{R}} \vec{E}_{tot}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{M.4})$$

por otro lado:

$$\vec{E}(\vec{R}, \omega) = \sum_{\vec{G}} \int_{1ZB} \frac{d^3\vec{q}}{8\pi^3} e^{i(\vec{q}+\vec{G})\vec{R}} \vec{E}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) \quad (\text{M.5})$$

comparando la ecuación (M.4) y la ecuación (M.5) vemos que la relación entre campo eléctrico total de macroscópico y el microscópico es:

$$\vec{E}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \vec{E}_{tot}(\vec{q}, \omega) \delta_{\vec{G},0}$$

como el campo externo \vec{E}_{tot} es macroscópico:

$$\vec{E}_{ext}(\vec{q} + \vec{G}, \omega) = \vec{E}_{ext}(\vec{q}, \omega) \delta_{\vec{G},0}$$

la relación entre el campo total macroscópico y el externo se puede escribir:

$$\vec{E}(\vec{q}, \omega) = \vec{E}_{tot}(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{G}'} \epsilon^{-1}(\vec{q}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \vec{E}_{ext}(\vec{q}, \omega) \delta_{\vec{G}',0} = \epsilon^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) \vec{E}_{tot}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{M.6})$$

comparando de la ecuación (M.2) y la ecuación (M.6) la relación entre la función dieléctrica microscópica y macroscópica es:

$$\begin{aligned} \epsilon_{mac}^{-1}(\vec{q}, \omega) &= \epsilon^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, \omega) \\ \epsilon_{mac}(\vec{q}, \omega) &= [\epsilon^{-1}(\vec{q}, \vec{q}, \omega)]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{M.7})$$

en definitiva, la función dieléctrica macroscópica se calcula:

1. Invirtiendo la matriz dieléctrica microscópica $\epsilon_{\vec{G},\vec{G}'}(\vec{q}, \omega) = \epsilon(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega)$.
2. Tomando el elemento de matrix $\vec{G} = \vec{G}' = 0$ de esa matriz inversa.
3. Y por último, invirtiendo el tensor 3×3 resultante.

para la función dieléctrica longitudinal todos estos pasos se resumen en la ecuación:

$$\epsilon_{mac}^L(\omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{1}{\left[\epsilon_L^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega) \right]_{\vec{G}=0, \vec{G}'=0}} \quad (\text{M.8})$$

En materiales homogéneos a escala microscópica (como el gas de electrones homogéneo, metales...), los elementos no diagonales de $\epsilon_{mac}^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}', \omega)$ son cero y por tanto la inversión de la matriz dieléctrica es equivalente a invertir la diagonal de la matriz, en este caso no tenemos efectos de campo local y la función dieléctrica macroscópica se calcula simplemente como:

$$\epsilon_{mac}(\vec{q}, \omega) = \epsilon(\vec{q}, \vec{q}, \omega)$$

sin embargo, para el resto de los materiales, los que los efectos locales no son despreciables y la fórmula correcta para calcular la función dieléctrica macroscópica es (M.7) y en el caso de la función dieléctrica macroscópica longitudinal (M.8).

Índice de figuras

1.1.	Diagramas de Feynman para la ecuación Dyson de la autoenergía.	19
1.2.	Diagramas de Feynman para el potencial apantallado con la polarizabilidad reducible e irreducible.	20
1.3.	Pentágono de Hedin.	21
1.4.	Ecuación de Bethe-Salpeter para el propagador de dos cuerpos S	24
1.5.	Interacción irreducible I del electrón hueco: a) Repulsión o intercambio no apantallado electrón-hueco, b) Atracción electrón-hueco.	24
1.6.	Representación de la ecuación Dyson (1.46) para la de la polarizabilidad reducible χ utilizando diagramas de Feynman.	26
1.7.	Suma de las series de diagramas solución de la ecuación Dyson (1.46) para la polarizabilidad propia \tilde{P}	27
1.8.	Diagramas de polarización	28
1.9.	Ecuación integral para la suma en escalera de los procesos de intercambio. . .	28
1.10.	Diagramas de polarización	30
1.11.	Interacción de Coulomb entre densidades, matriz V	33
2.1.	Potenciales reales y pseudopotenciales con sus correspondientes funciones de onda.	35
2.2.	Comparación del orbital 3p del átomo libre y del orbital Fireball del Silicio. .	36
2.3.	Parte radial $R(r)$ de los orbitales Fireball del Silicio en las bases sp^3 , sp^3d^5 y $sp^3s^*p^*3$	38
2.4.	Estructura de bandas del Silicio con las bases $sp^3s^*p^*3$, sp^3 y sp^3d^5	39
2.5.	Silicio: Ajuste de la parte radial de los orbitales Fireball s y p a gaussianas cartesianas para la base sp^3	40

2.6.	Silicio: Ajuste de la parte radial de los orbitales Fireball s, p y d a gaussianas cartesianas para las base sp^3d^5	42
2.7.	Reglas de la suma en los principales ejes de simetría Δ , Λ y Σ de la primera zona de Brillouin del Silicio para las bases sp^3 , sp^3d^5 y $sp^3s^*p^*3$	48
2.8.	Reglas de la suma parciales para las bases sp^3 y sp^3d^5 con la aproximación RPA.	48
2.9.	Parte imaginaria de $-Im(\epsilon^{-1}(\omega))$ RPA en el límite de onda larga para las bases sp^3 y sp^3d^5	49
3.1.	Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en el límite de onda larga en la base sp^3 comparada con los resultados experimentales[36] con las aproximaciones RPA y RPA más efectos locales.	52
3.2.	Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en el límite de onda larga en la base sp^3d^5 comparada con los resultados experimentales[36] con las aproximaciones RPA y RPA más efectos locales.	52
3.3.	Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio para $\vec{q} = (1/4, 1/4, 1/4)\pi/a$ en la base sp^3 con las aproximaciones RPA y RPA más efectos locales.	53
3.4.	Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio para $\vec{q} = (1/4, 1/4, 1/4)\pi/a$ en la base sp^3d^5 con las aproximaciones RPA y RPA más efectos locales.	53
3.5.	Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en el límite de onda larga en las dos base sp^3 y sp^3d^5 comparada con los resultados experimentales[36] para la aproximación RPA más efectos locales.	54
3.6.	Parte imaginaria de la función dieléctrica inversa $\epsilon_{0,0}^{-1}(\vec{q}, \omega)$ RPA con y sin efectos locales en las bases sp^3 y sp^3d^5 para $\vec{q} = (1/4, 1/4, 1/4)\pi/a$	55
3.7.	Factor dinámico de estructura para el Silicio para $\vec{q} = (0.53, 0, 0)$, $\vec{q} = (0.53, 0.53, 0.53)$, $\vec{q} = (0.80, 0.80, 0.80)$ en unidades atómicas, calculado en la base sp^3d^5 con efectos locales y comparado con los resultados experimentales y de otros autores [39, 40]	56
3.8.	Formación de un excitón y energía de enlace del excitón.	57
3.9.	Diagramas que contribuyen a la función dieléctrica incluyendo los efectos excitónicos. El potencial V^{sx} es el potencial de intercambio o de interacción electrón-hueco.	57
3.10.	Ecuación de Bethe-Salpeter para el propagador de dos cuerpos S	58
3.11.	Interacción irreducible I del electrón-hueco: a) Repulsión o intercambio no apantallado electrón-hueco, b) Atracción apantallada electrón-hueco.	58

3.12. Ecuación Dyson para el potencia apantallado v^s	60
3.13. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos con la aproximación estática y homogénea del potencial apantallado, ecuación (3.11). La gráfica de puntos corresponde a los resultados experimentales [36] y la de trazos corresponde a la aproximación RPA con efectos locales.	62
3.14. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos con la aproximación estática Penn del potencial apantallado, ecuación (3.12). La gráfica de puntos corresponde a los resultados experimentales [36] y la de trazos corresponde a la aproximación RPA con efectos locales.	63
3.15. Potencial apantallado estático para el Silicio con los modelos homogéneo y Penn, ecuaciones (3.11) y (3.12)	63
3.16. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos con la aproximación estática Penn del potencial apantallado, ecuación (3.12) más la corrección por la energía de la cuasipartícula, ecuación (3.13). La gráfica de puntos corresponde a los resultados experimentales [36] y la de trazos corresponde a la aproximación estática Penn del potencial apantallado sin la corrección por la energía de la cuasipartícula.	64
3.17. Parte imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo los efectos excitónicos con la aproximación estática Penn del potencial apantallado, ecuación (3.12) con la corrección por la energía de la cuasipartícula, ecuación (3.13) comparada con los resultados de Omidia & Rubio[41], F. Solttile et al[45] y los experimentales[36].	65
3.18. Diagrama de Feynman de primer orden para el cálculo del potencial apantallado $V^{sx}(\vec{k} - \vec{k}', \nu - \nu')$	66
3.19. Parte imaginaria de la función dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en la base sp^3d^5 , incluyendo la energía de la cuasipartícula, a) con potencial efectivo estático Penn que incluye los efectos dinámicos del potencial apantallado comparado con otros autores[41, 45] y el experimental[36], b) con potencial efectivo estático Penn que incluye los efectos dinámicos del potencial apantallado comparado con el potencial estático Penn y el experimental.	66
4.1. Diagramas de Feynman para la autenergía GW	70
4.2. Gráfica de la cuarta y quinta banda del Silicio calculadas con el modelo Fireball y Fireball más la aproximación COHSEX estática para las bases sp^3 y sp^3d^5	72

4.3.	Diferencia de energía entre la quinta y la cuarta banda del Silicio calculada con la aproximación COHSEX estática, ecuaciones (4.9) y (4.10), frente a la misma diferencia del modelo Fireball para las bases sp^3 y sp^3d^5 comparada con los resultados de Hybertsen & Louie[44].	73
5.1.	Representación esquemática del stopping power y el straggling en la pérdida de energía de proyectiles atómicos al interaccionar con sólidos.	78
5.2.	Representación de la canalización de un protón en un sólido.	80
5.3.	Potencia de pérdidas aleatoria, ecuación (5.11), en el Silicio con base sp^3 a) Con 10, 60 y 408 puntos especiales de Chady & Cohen y un corte de $ \vec{q} + \vec{G} < 2.5 (2\pi/a)$ y b) Con 60 puntos especiales y cortes de 2.5, 5.0 y 7.5 en unidades de $2\pi/a$ para $ \vec{q} + \vec{G} $	83
5.4.	Potencia de pérdidas aleatoria, ecuación (5.11), en el Silicio para la base sp^3 con 60 puntos especiales de Chady & Cohen y un corte de $ \vec{q} + \vec{G} < 5 (2\pi/a)$ y para la base sp^3d^5 10 puntos especiales y cortes de 2.5 en unidades de $2\pi/a$ para $ \vec{q} + \vec{G} $	84
5.5.	Número de electrones efectivos para el Silicio, ecuación (2.7) para las bases sp^3 y sp^3d^5 en los ejes Δ Λ y Σ	84
5.6.	Potencia de pérdidas aleatoria corregida y no corregida en el Silicio para la base sp^3 con 60 puntos especiales de Chady & Cohen y un corte de $ \vec{q} + \vec{G} < 5 (2\pi/a)$ y para la base sp^3d^5 10 puntos especiales y cortes de 2.5 en unidades de $2\pi/a$ para $ \vec{q} + \vec{G} $	85
5.7.	Potencia de pérdidas aleatoria corregida y no corregida en el Silicio para la base sp^3d^5 en los intervalos de velocidad de (0.06,0.3) au. gráfica a) y (0.3,0.8) au. gráfica b) comparada con diversos autores y los resultados experimentales	86
5.8.	Potencia de pérdidas total, electrones del core más electrones de valencia para un movimiento aleatorio del protón en Silicio.	88
5.9.	Ilustración esquemática de dos partículas que atraviesan una red cristalina. a) En condiciones de canalización. b) No canalizada o aleatoria.	89
5.10.	Potencia de pérdidas canalizada de protones con $v = 1.2$ au. en Silicio y normalizada a la potencia de pérdidas aleatoria en los canales $< 110 >$ y $< 100 >$ para esa misma velocidad con una base sp^3d^5	90

5.11. Silicio: Potencia de pérdidas canalizada de protones con $v = 1.2$ au. promediada sobre los canales $\langle 110 \rangle$ (primera gráfica parte superior) y $\langle 100 \rangle$ (segunda gráfica lado derecho) y normalizada con la potencia de pérdidas aleatoria a esa misma velocidad. En estas mismas gráficas se compara el Channeling con la densidad relativa de electrones de valencia para el canal $\langle 110 \rangle$ (primera gráfica parte inferior) y para el canal $\langle 100 \rangle$ (segunda gráfica lado izquierdo) en una base sp^3d^5	91
B.1. Función dieléctrica longitudinal estática RPA Fireball del Silicio calculada en la base sp^3d^5 para los ejes de simetría Δ, Σ, Λ	114
B.2. Circuito de integración para la integral de variable compleja de la ecuación (B.3). Caso $\omega_g^2 + \omega_p^2 > \omega^2$	116
B.3. Circuito de integración para la integral de variable compleja de la ecuación (B.3). Caso $\omega_g^2 + \omega_p^2 < \omega^2$	119
B.4. Potencial apantallado estático del Silicio sin el término $1/ \vec{r} - \vec{r}' $ de los modelos plasmón-polo ecuación (B.5), Penn ecuación (B.12) y el caso homogéneo $v^s(r) = 1/(\epsilon_\infty \cdot \vec{r} - \vec{r}')$ o limite de onda larga junto con sus correspondientes ajustes a tres gaussianas.	121
B.5. Circuito de integración para la integral de variable compleja de la ecuación (B.8). Caso $\omega^2 < \omega_g^2 + \omega_p^2$ y modelo de Penn	125
B.6. Circuito de integración para la integral de variable compleja de la ecuación (B.8). Caso $\omega^2 > \omega_g^2 + \omega_p^2$ y modelo de Penn	127
C.1. Diagrama de Feynman de primer orden para el cálculo del potencial apantallado $V^{sx}(\vec{k} - \vec{k}', \nu - \nu')$	131
G.1. Diagrama del término de matriz de una interacción de dos cuerpos	154

Índice de tablas

1.1.	Comparativa entre autoenergías de las aproximaciones GW y Hartree-Fock . . .	23
2.1.	Aplicación de la ecuación $\langle i z^2 i \rangle = \sum_j \langle i z j \rangle \langle j z i \rangle$ a las bases sp^3 , sp^3d^5 y $sp^3s^*p^*3$. Resultados en Å^2	40
2.2.	Coefficientes y exponentes del ajuste CGTO de la parte radial de los orbitales Fireball sp^3 del Silicio	40
2.3.	Coefficientes y exponentes del ajuste CGTO de la parte radial de los orbitales Fireball sp^3d^5 del Silicio	42
2.4.	Propiedades geométricas de un material con simetría Diamante o Zinc-Blenda: Posiciones atómicas, las coordenadas, el tipo de átomo, la distancia y número de vecinos y la dimensión s . a representa la constante de red, 1 el átomo base de coordenadas $a(0,0,0)$ y tipo 2 al de coordenadas $a(1/4, 1/4, 1/4)$	44
2.5.	Número de electrones de valencia del Silicio calculado con la regla de suma, ecuación (2.7) o (2.11) y las bases sp^3 , sp^3d^5 $sp^3s^*p^*3$	47
3.1.	Respuesta dieléctrica longitudinal macroscópica del Silicio en el límite de onda larga en las dos bases sp^3 y sp^3d^5 comparada con los resultados experimentales[36] para la aproximación RPA y RPA con efectos locales.	54
5.1.	Potencia de pérdidas aleatoria, ecuación (5.11), en el Silicio con base sp^3d^5 . Con 10, 60 puntos especiales de Chady & Cohen y un corte de $ \vec{q} + \vec{G} < 2.5 (2\pi/a)$ y con 10 puntos especiales y cortes de 2.5 y 5.0 en unidades de $2\pi/a$ para $ \vec{q} + \vec{G} $	82
5.2.	Silicio: Número de electrones efectivos, ecuación (2.7), para los 10 puntos especiales de Chady & Cohen y su desviación en % con respecto de los 8 electrones por celda primitiva para las dos bases sp^3 y sp^3d^5	85
5.3.	Constante de proporcionalidad en au. para la potencia de pérdidas y la velocidad en el régimen de bajas velocidades.	88

B.1. Constantes del modelo plasmón-polo del Silicio. Estos parámetros están calculados con un ajuste de la ecuación (B.2) a la frecuencia de plasma ω_p , el gap medio ω_g y la constante A a los valores medios de función dieléctrica RPA en las direcciones de simetría Δ , Σ , Λ con una base sp^3d^5	114
B.2. Constantes del modelo de Penn del Silicio. Estos parámetros están calculados con un ajuste de la ecuación (B.6) a los valores medios de función dieléctrica RPA en las direcciones de simetría Δ , Σ y Λ con una base sp^3d^5	121
B.3. Coeficientes y exponentes del ajuste con tres gaussianas del potencial estático apantallado del Silicio con los modelos Penn, ecuación (B.12) y plasmón-polo ecuación (B.5). Ver gráfica B.4	129

Publicaciones

- Artículo: **M. Gómez, P. González, F. Flores and J. Ortega.**, *Si dielectric function in a local basis representation: Optical properties, local field effects, excitons, and stopping power*, *PHYS. REV. B*, vol 90 page 205210 (2014).
- Congreso: PLMCN2014: *Physics of Light-matter coupling in nanostructures*. June 9th-13th, 2014. Montpellier, France. "Silicon: dielectric function in a local representation: local effects, excitons and stopping power". **M. Gómez, P. González, F. Flores and J. Ortega.** Poster.

Bibliografía

- [1] Erich Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984.
- [2] A.L. Fetter and J.D. Walecka. *Quantum theory of many-particle systems*. International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1971.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [4] W. Hanke and L. J. Sham. Local-field and excitonic effects in the optical spectrum of a covalent crystal. *Phys. Rev. B*, 12:4501–4511, Nov 1975.
- [5] W. Hanke and L. J. Sham. Many-particle effects in the optical spectrum of a semiconductor. *Phys. Rev. B*, 21:4656–4673, May 1980.
- [6] E. E. Salpeter and H. A. Bethe. A relativistic equation for bound-state problems. *Phys. Rev.*, 84:1232–1242, Dec 1951.
- [7] James P. Lewis, Kurt R. Glaesemann, Gregory A. Voth, Jürgen Fritsch, Alexander A. Demkov, José Ortega, and Otto F. Sankey. Further developments in the local-orbital density-functional-theory tight-binding method. *Phys. Rev. B*, 64:195103, Oct 2001.
- [8] James P. Lewis, Pavel Jelánek, José Ortega, Alexander A. Demkov, Daniel G. Trabadá, Barry Haycock, Hao Wang, Gary Adams, John K. Tomfohr, Enrique Abad, Hong Wang, and David A. Drabold. Advances and applications in the fireballab initio tight-binding molecular-dynamics formalism. *physica status solidi (b)*, 248(9):1989–2007, 2011.
- [9] EXC: <http://etsf.polytechnique.fr/exc/>.
- [10] GPAW: <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/index.html>.
- [11] YAMBO: <http://www.yambo-code.org/index.php>.
- [12] SIESTA: <http://departments.icmab.es/leem/siesta/About/team.html>.
- [13] W. Hanke. Dielectric theory of elementary excitations in crystals. *Advances in Physics*, 27(2):287–341, 1978.

- [14] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6):570–586, 1957.
- [15] A.A. Abrikosov. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics [by] A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov [and] I.E. Dzyaloshinski*. Selected Russian publications in the mathematical sciences. 1963.
- [16] Lars Hedin. New method for calculating the one-particle green’s function with application to the electron-gas problem. *Phys. Rev.*, 139:A796–A823, Aug 1965.
- [17] L. J. Sham and T. M. Rice. Many-particle derivation of the effective-mass equation for the wannier exciton. *Phys. Rev.*, 144:708–714, Apr 1966.
- [18] David Pines. *Elementary excitations in solids*. Lecture Notes and Supplements in Physics. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam, 1963.
- [19] Alexander A. Demkov, José Ortega, Otto F. Sankey, and Matthew P. Grumbach. Electronic structure approach for complex silicas. *Phys. Rev. B*, 52:1618–1630, Jul 1995.
- [20] F. J. García-Vidal, J. Merino, R. Pérez, R. Rincón, J. Ortega, and F. Flores. Density-functional approach to lcao methods. *Phys. Rev. B*, 50:10537–10547, Oct 1994.
- [21] M. Fuchs and M. Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comput. Phys. Commun.*, 119:67–98, 1999.
- [22] James C. Phillips. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Phys. Rev.*, 112:685–695, Nov 1958.
- [23] Marvin L. Cohen and Volker Heine. The fitting of pseudopotentials to experimental data and their subsequent application. volume 24 of *Solid State Physics*, pages 37 – 248. Academic Press, 1970.
- [24] M. T. Yin and Marvin L. Cohen. Theory of *ab initio* pseudopotential calculations. *Phys. Rev. B*, 25:7403–7412, Jun 1982.
- [25] Otto F. Sankey and David J. Niklewski. *Ab initio* multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, 40:3979–3995, Aug 1989.
- [26] M.A. Basanta, Y.J. Dappe, P. JelÁnek, and J. Ortega. Optimized atomic-like orbitals for first-principles tight-binding molecular dynamics. *Computational Materials Science*, 39(4):759 – 766, 2007.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.

- [28] R. Stumpf and M. Scheffler. Simultaneous calculation of the equilibrium atomic structure and its electronic ground state using density-functional theory. *Comput. Phys. Commun.*, 79:447–465, 1994.
- [29] Mason Thomas. *Semiconductors Basic Data, 2nd ed. Edited by O. Madelung, Springer, Berlin 1996*, volume 3. WILEY-VCH Verlag GmbH, 1997.
- [30] Edwin E. Salpeter. Hans A. Bethe. *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- [31] H.A. Bethe and E.E. Salpeter. Quantum mechanics of one- and two-electron systems. In *Atoms I / Atome I*, volume 7 / 35 of *Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik*, pages 88–436. Springer Berlin Heidelberg, 1957.
- [32] M. Altarelli, D. L. Dexter, H. M. Nussenzveig, and D. Y. Smith. Superconvergence and sum rules for the optical constants. *Phys. Rev. B*, 6:4502–4509, Dec 1972.
- [33] H. Ehrenreich. *The Optical Properties of Solids*, volume 9 of *Solid State Physics*. J. Tauc. Academic, New York, 1966.
- [34] David Pines and Philippe Nozières. *The theory of quantum liquids*. Addison-Wesley, 1990.
- [35] D. J. Chadi and Marvin L. Cohen. Special points in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 8:5747–5753, Dec 1973.
- [36] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon. *Phys. Rev. B*, 36:4821–4830, Sep 1987.
- [37] J.M. Pitarke and I. Campillo. Band structure effects on the interaction of charged particles with solids. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164-165(0):147 – 160, 2000.
- [38] Steven G. Louie, James R. Chelikowsky, and Marvin L. Cohen. Local-field effects in the optical spectrum of silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 34:155–158, Jan 1975.
- [39] Hans-Christian Weissker, Jorge Serrano, Simo Huotari, Eleonora Luppi, Marco Cazzaniga, Fabien Bruneval, Francesco Sottile, Giulio Monaco, Valerio Olevano, and Lucia Reining. Dynamic structure factor and dielectric function of silicon for finite momentum transfer: Inelastic x-ray scattering experiments and *ab initio* calculations. *Phys. Rev. B*, 81:085104, Feb 2010.
- [40] M Ehrnsperger and H Bross. Calculation of the dielectric matrix of silicon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(6):1225, 1997.
- [41] Giovanni Onida, Lucia Reining, and Angel Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body green’s-function approaches. *Rev. Mod. Phys.*, 74:601–659, Jun 2002.

- [42] S. Obara and A. Saika. Efficient recursive computation of molecular integrals over cartesian gaussian functions. *The Journal of Chemical Physics*, 84(7):3963–3974, 1986.
- [43] Valéry Weber and Claude Daul. *Computer Physics Communications*, 158(1):1 – 11, 2004.
- [44] Mark S. Hybertsen and Steven G. Louie. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies. *Phys. Rev. B*, 34:5390–5413, Oct 1986.
- [45] Francesco Sottile, Margherita Marsili, Valerio Olevano, and Lucia Reining. Efficient *ab initio* calculations of bound and continuum excitons in the absorption spectra of semiconductors and insulators. *Phys. Rev. B*, 76:161103, Oct 2007.
- [46] Mario P. Tosi. Cohesion of ionic solids in the born model. volume 16 of *Solid State Physics*, pages 1 – 120. Academic Press, 1964.
- [47] Michael P Marder. *Condensed matter physics*. John Wiley & Sons, 2010.
- [48] M. van Schilfgaarde, Takao Kotani, and S. Faleev. Quasiparticle self-consistent *gw* theory. *Phys. Rev. Lett.*, 96:226402, Jun 2006.
- [49] Soh Ishii, Shohei Iwata, and Kaoru Ohno. All-electron *gw* calculations of silicon, diamond, and silicon carbide. *Materials Transactions, JIM*, 51(12):2150–2156, 2010.
- [50] Jack Deslippe, Georgy Samsonidze, Manish Jain, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Coulomb-hole summations and energies for *gw* calculations with limited number of empty orbitals: A modified static remainder approach. *Phys. Rev. B*, 87:165124, Apr 2013.
- [51] Wei Kang and Mark S. Hybertsen. Enhanced static approximation to the electron self-energy operator for efficient calculation of quasiparticle energies. *Phys. Rev. B*, 82:195108, Nov 2010.
- [52] F. Bechstedt, R. Del Sole, G. Cappellini, and Lucia Reining. An efficient method for calculating quasiparticle energies in semiconductors. *Solid State Communications*, 84(7):765 – 770, 1992.
- [53] Soh Ishii, Shohei Iwata, and Kaoru Ohno. All-electron *gw* calculations of silicon, diamond, and silicon carbide. *Materials Transactions*, 51(12):2150–2156, 2010.
- [54] M. Gómez, P. González, J. Ortega, and F. Flores. Si dielectric function in a local basis representation: Optical properties, local field effects, excitons, and stopping power. *Phys. Rev. B*, 90:205210, Nov 2014.
- [55] Niels Bohr. *Philosophical Magazine*, 26, July 1913.
- [56] H. A. Bethe. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 5:325–400, 1930.
- [57] E. Fermi. *Z. f. Physik.*, 29:315, 1927.
- [58] E. J. Williams. *Rev. Mod. Phys.*, 29:217, 1945.

- [59] C. F. V. Weizsacker. *Z. Phys.*, 88:612, 1934.
- [60] Gertsensktein. *Zhur. Eksptl. Teoret. Fiz.*, 22:303, 1952.
- [61] J. Neufeld and R. H. Ritchie. *Phys. Rev.*, 98:1632, 1955.
- [62] Klein. *Arkiv. F. Mat. Astr. Fys.*, 31A:No. 12, 1945.
- [63] K. Dan. Vidensk. J. Lindhard. *Selsk. Mat. Fys. Medd.*, (14):34, 1965.
- [64] J. F. Ziegler, U. Littmark, and J. P. Biersack. *The stopping and range of ions in solids / J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark*. Pergamon New York, 1985.
- [65] P.M. Echenique, F. Flores, and R.H. Ritchie. Dynamic screening of ions in condensed matter. volume 43 of *Solid State Physics*, pages 229 – 308. Academic Press, 1990.
- [66] U Fano. Penetration of protons, alpha particles, and mesons. *Annual Review of Nuclear Science*, 13(1):1–66, 1963.
- [67] H. H. Andersen and J. F. Ziegler. *Hydrogen stopping powers and ranges in all elements / H. H. Andersen, J. F. Ziegler*. Pergamon Press New York, 1977.
- [68] H. Bethe und J. Ashkin. *Experimental Nuclear Physics*, volume 9 of *Solid State Physics*. New York. J. Wiley,, 1953.
- [69] Richard J. Mathar and Matthias Posselt. Electronic stopping of heavy ions in the kaneko model. *Phys. Rev. B*, 51:15798–15807, Jun 1995.
- [70] J. Lindhard. *On the properties of a gas of charged particles*, volume 8 of *Solid State Physics*. Danske Matematiskfysiske Meddelelser., 1954.
- [71] Wayne M. Saslow and George F. Reiter. Plasmons and characteristic energy loss in periodic solids. *Phys. Rev. B*, 7:2995–3003, Apr 1973.
- [72] O. N. Jarvis, A. C. Sherwood, C. Whitehead, and M. W. Lucas. Stopping power for fast channeled alpha particles in silicon. *Phys. Rev. B*, 16:3880–3886, Nov 1977.
- [73] E. Fermi and E. Teller. The capture of negative mesotrons in matter. *Phys. Rev.*, 72:399–408, Sep 1947.
- [74] Ady Mann and Werner Brandt. Material dependence of low-velocity stopping powers. *Phys. Rev. B*, 24:4999–5003, Nov 1981.
- [75] E. Ligeon and A. Guivarc'h. Hydrogen implantation in silicon between 1.5 and 60 kev. *Radiation Effects*, 27(3-4):129–137, 1976.
- [76] K. Dan. Vidensk. J. Lindhard, A. Winther. *Selsk. Mat. Fys. Medd.*, (4):34, 1964.
- [77] Werner Brandt and Julian Reinheimer. Theory of semiconductor response to charged particles. *Phys. Rev. B*, 2:3104–3112, Oct 1970.

- [78] Julian Reinheimer Werner Brandt. Theory of charged particles in semiconductors. *Canadian Journal of Physics*, 46:68–075, 1968.
- [79] Werner Brandt. Effective charges of ions and the stopping power of dense media. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 194(1-3):13 – 19, 1982.
- [80] P.M. Echenique, R.M. Nieminen, and R.H. Ritchie. Density functional calculation of stopping power of an electron gas for slow ions. *Solid State Communications*, 37(10):779 – 781, 1981.
- [81] T. L. Ferrell and R. H. Ritchie. Energy losses by slow ions and atoms to electronic excitation in solids. *Phys. Rev. B*, 16:115–123, Jul 1977.
- [82] JF Ziegler, JP Biersack, and MD Ziegler. Srim-2013 software package. *available online at: [ww.srim.org](http://www.srim.org)*.
- [83] MJ Berger, JS Coursey, MA Zucker, and J Chang. Stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions. 1999.
- [84] M.A. Kumakhov A.F. Burenkov, F.F. Komarov. Energy loss of charged particles in crystals. *Sov. Phys. JETP*, 51(4):741 – 748, 1980.
- [85] Wolfgang von der Linden and Peter Horsch. Precise quasiparticle energies and hartree-fock bands of semiconductors and insulators. *Phys. Rev. B*, 37:8351–8362, May 1988.
- [86] David R. Penn. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.*, 128:2093–2097, Dec 1962.
- [87] P. Ziesche and G. Lehmann. *Elektronentheorie der Metalle*. Springer, Berlin, 1983.
- [88] M. Gajdo, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B*, 73:045112, Jan 2006.
- [89] M. S. Hybertsen and S. G. Louie. Ab initio static dielectric matrices from the density-functional approach. i. formulation and application to semiconductors and insulators. *Phys. Rev. B*, 35:5585–5601, apr 1987.
- [90] J. R. Sabin R. J. Mathar and S. B. Trickey. Electronic stopping of protons for lithium in the dielectric formulation obtained from first-principles calculations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 155:249–271, 1999.
- [91] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94:1498–1524, Jun 1954.
- [92] P.O. Lowdin. *J. Chem. Phys.*, 18:365–375, 1950.
- [93] Stephen L. Adler. Quantum theory of the dielectric constant in real solids. *Phys. Rev.*, 126:413–420, Apr 1962.