FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI.

TEORIA DE ESTADOS ELECTRONICOS DE SUPERFICIE.

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

GERADO MUÑIZ RIVERA*.

Febrero de 1986.

* Becario de CONACyT.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

FACULTAD DE CIENCIAS.

TESIS DE MAESTRIA

Título: Teoría de estados electrónicos de superficie.

Nombre del Estudiante: Fís. Gerardo Muñiz Rivera.

Comité que acepta este tópico:

N o m b r e :	F i r m a
Dr. Jesús Urías Hermosillo	______________________
Dr. Alfonso Lastras Martínez	______________________
Dr. Raul Adriano Brito Orta	______________________
Dr. Adán Rubén Rodríguez D.	______________________
M.en C. Pedro Villaseñor González	______________________

Fecha: 24 de febrero de 1986.

RESUMEN

Se construyen las zonas de Brillouin (SBZ) adecuadas para las superficies (100), y (111) de todas las estructuras cúbicas: CS, bcc y fcc; y se determinan sus ejes de simetría.

Para describir los estados electrónicos se adopta una base mixta de estados Bloch-Wannier en la que el Hamiltoniano para un sólido semi-infinito resulta ser una suma de "cadenas atómicas unidimensionales" DESACOPLADAS.

En modelos del tipo amarre-fuerte y para las superficies consideradas existen dos tipos de "cadenas lineales":

(i) Para la (110) de fcc y la (111) de bcc las "cadenas lineales" incluyen interacción entre primeros y segundos vecinos.

(ii) Para las otras superficies y estructuras las "cadenas lineales" incluyen interacción sólo entre primeros vecinos y el Hamiltoniano puede ser diagonalizado por medios analíticos.

Se consideran en detalle modelos con una banda tipo s para los casos (ii). Se discuten las condiciones para la existencia de estados de superficie dentro de las SBZ y se muestran sus leyes de dispersión $\omega_s(\underline{k}_{11})$, junto con la proyección de los estados de bulto, a lo largo de las direcciones de mayor simetría en las SBZ. Las funciones de Green para el sólido semi-infinito se expresan en términos de las del sólido infinito. Se calculan las densidades locales de estados electrónicos en la superficie y en los próximos dos planos interiores, para la estructura b.c.c.; cara (100).

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

¿Por qué la importancia del estudio de la estructura electrónica de superficies?

El interés principal está enfocado a problemas tales como catálisis heterogénea, corrosión y electrólisis ó a - propiedades electrónicas de interfaces semiconductoras.

Para un cristal perfecto e infinito con un potencial periódico, las funciones de onda electrónicas son ondas de Bloch con densidades de carga periódicas en cada estado. - Al introducir una superficie, se producen cambios en tales funciones de onda, llevándonos esto a amplitudes en la su-- perficie diferentes a las del bulto del cristal. Estas pro piedades fueron reconocidas por Tamm[1], Mave[2], Goodwin[3], y Schockley[4].

La función que le da un significado físico a las - - soluciones de la ecuación de Schrödinger-para una partícula, en un intervalo de energía dE y para un sólido que contie ne N átomos, es la Densidad de Estados. Esta nos dice - simplemente la cantidad de estados electrónicos que existen en un cierto intervalo de energía; y está dada por:

$$\rho(E)\, dE = \sum_{\substack{\text{todos los} \\ \text{Edos. } i}} \delta(E-E_i)\, dE \qquad (1)$$

Si ahora queremos conocer la cantidad de estados - - electrónicos a una cierta energía, que están disponibles en la región superficial del sólido, recurrimos a la Densidad Local de Estados (DLE), dada por:

$$\rho(E, \underline{r}) = \sum_i |\psi_i(\underline{r})|^2 \delta(E-E_i). \tag{2}$$

Si no se quiere una alta resolución local, la ecuación (2) puede ser substituida por la integral de $\rho(E, \underline{r})$ sobre la celda de Wigner-Seitz de un átomo en $\underline{R}_\ell$

$$\rho_\ell(E) = \sum_i \int_{(w-s)} |\psi_i(\underline{r}-\underline{R}_\ell)|^2 \delta(E-E_i) d\underline{r} \tag{3}$$

Hablamos de la Densidad de Estados de Superficie (DES) cuando $\underline{R}_\ell$ corresponde precisamente a un átomo de la superficie.

Cuando introducimos condiciones de frontera periódicas, podemos aplicar el Teorema de Weyl[5], que establece que para sistemas grandes las condiciones de frontera no afectan apreciablemente el espectro de energía y por lo tanto, tampoco afectan la Densidad Total de Estados. Sin embargo, la Densidad Local de Estados es afectada fuertemente por la existencia de la superficie. Las soluciones de Bloch del problema periódico son cambiadas de tal manera que, en un estado dado, la probabilidad de encontrar al electrón en un átomo de la superficie puede ser más grande ó más pequeña que en el bulto del cristal. Este cambio de condiciones de frontera periódicas a superficiales, pueden introducir un tipo de solución en la cual los electrones están ligados a la superficie, y puede existir entonces una densidad electrónica grande cerca de los átomos superficiales. Tal densidad electrónica decae exponencialmente a cero hacia el bulto del cristal, como se ve en la figura 1. Estos estados se llaman precisamente estados de superficie. Existe también la posibilidad de que un estado tenga una amplitud grande en el átomo de la superficie, y que decrece fuertemente hacia el bulto, pero no muere del todo. Tal estado se denomina resonancia superficial (figura 2).

¿Cuántos tipos de Estados de Superficie hay?

Se pueden distinguir dos tipos de tales estados. Los estados de Tamm que se producen por desviaciones fuertes de los valores de los parámetros en el bulto. Como por ejemplo cambios en las distancias de enlace, en el potencial, etc., generados por la presencia de la superficie. Tales desviaciones de los parámetros nos pueden conducir a una localización de los electrones. Esta localización es fácilmente demostrada en un tratamiento de "amarre fuerte" para una cadena lineal semi-infinita[6]. En este trabajo de tesis trataremos precisamente con tales estados.

Otro tipo de estado de superficie fué discutido por Mave, Goodwin y Schockley, el cual es debido sólo a la terminación del cristal y no necesariamente a una desviación de los parámetros, respecto a los del bulto, para su existencia.

Debido a que cambios de parámetros adicionales cerca del átomo superficial, por ejemplo la interacción entre vecinos más próximos y siguientes en una dirección paralela a la superficie, ó normal a ella, y cambios de la interacción entre estados diferentes en el mismo átomo, etc., pueden introducir cualquier número de estados de superficie en cualquier posición deseada, la discusión para estos estados debe concretarse a considerar cambios que son razonablemente físicos. Esto ha producido un recelo con respecto a los modelos de "amarre fuerte" y ha favorecido cálculos, donde la superficie es definida terminando el potencial cristalino en un potencial escalón. Con esto y usando propiedades del bulto cristalino, pueden ser determinadas las soluciones dentro del cristal y sólo restaría que tales funciones cumplieran condiciones de frontera en la superficie y se -

unieran a funciones de onda que deben ser combinaciones lineales de exponenciales que decaen para el exterior.

¿Qué hay acerca de los métodos de cálculo para estados electrónicos de superficie?

Debido a la existencia de patrones establecidos para los cálculos de estados electrónicos de bulto, es relativamente fácil juzgar el valor de usar ciertas aproximaciones. Con respecto a cálculos de estados de superficie, éste no es el caso, y se pueden apreciar los resultados sólo si se conocen muy bien los detalles del método de cálculo.

Un problema importante en tales cálculos es el de la autoconsistencia. Debido a que el potencial puede determinarse solamente conociendo la distribución electrónica de los estados ocupados, esto nos lleva al requisito de autoconsistencia. De hecho se supone un potencial cerca de la superficie. Luego se calcula la distribución de carga resultante en este potencial. Esta distribución de carga, en turno, determina el potencial, etc.

Cálculos autoconsistentes con pseudopotenciales han sido útiles para explicar propiedades de bulto, por ejemplo en metales simples y semiconductores. Estos métodos están limitados en la práctica debido a que el tamaño de los cálculos se incrementa prohibitivamente.

Appelbaum y Hamann[7] han desarrollado un método (Integración Normal en la Superficie) para materiales con electrones cuasi-libres, en donde las funciones de onda del bulto son expandidas en ondas planas. Aplicando el teorema de Bloch al plano paralelo a la superficie, una solución con $\underline{k}_{11}$ fijo se expande en una serie de Fourier respecto a $\underline{k}_{\perp}$, y los coeficientes de la expansión dependerán de la coordenada normal a la superficie, haciendo que la ecuación de Schrödinger se convierta en un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas en una dimensión.

Otro método muy utilizado es el debido a Cyrot y Lackmann[8], donde se calculan los momentos de la densidad de estados, sin calcular eigenfunciones ó eigenvalores, y así obtener la densidad de estados a partir de sus momentos.

También se han hecho cálculos de estructura electrónica de superficies limpias, utilizando pequeños conglomerados ó cúmulos de átomos. Sin embargo, este método es útil sólo en la situación de una fuerte localización.

El formalismo de la Funcional de Densidad de John, Hohenberg, Sham y Lang[9] se utiliza para tratar la densidad de carga cerca de la superficie para metales con electrones cuasi-libres. Con esto, el potencial, el apantallamiento cerca de la superficie y la función de trabajo pueden ser estudiadas.

Finalmente, en el modelo de "amarre-fuerte" ó LCAO (combinación lineal de orbitales atómicos), las funciones de onda se expanden en:

$$\psi_{\underline{k}_{11},b}(\underline{r}) = \sum_{\ell}\sum_{i} a^{\ell}_{\underline{k}_{11},b}(\underline{R}_i)\ \phi_{\ell}(\underline{r}-\underline{R}_i) \qquad (4)$$

en donde b lleva información de un número cuántico y de un índice de banda. La matriz hamiltoniana está compuesta de elementos

$$H^{\ell,m}_{i,j} = \int \phi_{\ell}(\underline{r}-\underline{R}_i)\,V(\underline{r})\,\phi_m(\underline{r}-\underline{R}_j)\,d\underline{r} \qquad (5)$$

los $H^{\ell,m}_{i,j}$ son términos intratómicos (i=j) e interátomicos (i≠j), elementos de matriz ó integrales de Coulomb (i=j) e integrales de translape ($i \neq j$).

Las aproximaciones importantes en este modelo son:

i) Una pequeña base de estados en cada átomo.

ii) Un rápido corte en la interacción entre orbitales localizados (poniendo a cero las interacciones de vecinos - más allá de los más cercanos).

La superficie se introduce, considerando un plano de clivaje paralelo a un plano cristalográfico dado.

Estos cálculos son menos complicados, más rápidos, - más baratos y dan directamente la densidad local de estados:

$$\rho(E, \underline{R}_i) = \sum_{i,\underline{k}_{11},b} |a^{\ell}_{\underline{k}_{11},b}(\underline{R}_i)|^2 \delta(E-E_{\underline{k}_{11},b}). \tag{6}$$

El capítulo I de este trabajo de tesis desarrolla -- enteramente el modelo de "amarre-fuerte" con funciones de - Green. Con este modelo se evita el cálculo directo de los eigenvalores de la energía y se obtiene la densidad de estados determinando la función de Green y usando:

$$\rho(E) = -\frac{1}{N} \operatorname{Im} \operatorname{Tr} G(E) \tag{7}$$

G se obtiene usando la ecuación de Dyson

$$G = G^\circ + G^\circ VG \tag{8}$$

en donde G° es la función de Green de la red perfecta y V representa la "perturbación superficial" (ver más adelante) en la representación de "amarre-fuerte".

El modelo es aplicado a las siguientes superficies -

metálicas perfectas: (100), (110) y (111) de la red cúbica simple; (100) y (110) de la b.c.c.; (100) y (111) de la f.c.c.. Con la aproximación de considerar sólo interacciones entre primeros vecinos, el modelo no se aplica a las caras (111) y (110) de las redes b.c.c. y f.c.c. respectivamente.

Aprovechando la periodicidad traslacional a lo largo de la superficie y las aproximaciones de considerar sólo interacciones a primeros vecinos y un orbital s para cada átomo, el problema se reduce al de una cadena lineal semi-infinita.

En el capítulo II se calculan las Zonas de Brillouin Superficiales (SBZ) para las superficies a las que se aplica el modelo, obteniéndose también las relaciones de dispersión superficiales, que son comparadas con las relaciones de dispersión del bulto, proyectadas a tales superficies.

Con las aproximaciones utilizadas, este modelo conduce a expresiones analíticas para la densidad de estados de superficie, las cuales se discuten en el capítulo III.

Finalmente, el capítulo IV presenta las conclusiones de los resultados obtenidos; delineando también, los problemas a seguir.

CAPITULO I

Teoría de Funciones de Green para superficies.

1.1 Representación de Bloch-Wannier.

Consideremos un cristal perfecto e infinito con Hamiltoniano H^o. Si clivamos tal cristal a lo largo de un plano cristalográfico, ver fig. 1.1, para formar dos cristales semi-infinitos, introducimos así dos superficies. Para el cristal clivado el Hamiltoniano es $H=H^o+V$; donde V representa el clivaje y sus efectos (ver más adelante).

Debemos observar, que al clivar el cristal perfecto e infinito a lo largo de un plano cristalográfico dado ($n=0$), todos los planos cristalográficos paralelos al plano de clivaje tendrán un arreglo periódico bidimensional, y por lo tanto la simetría traslacional de la red se conserva a lo largo de direcciones paralelas a tales planos cristalográficos. Así pues, para cualquier átomo, de acuerdo a la fig. 1.2, su posición está dada por

$$\underline{R}_n = n\underline{d} + \underline{R}_{11}^{(n)} + \underline{\tau}_n \tag{1.1}$$

donde n es el índice del plano; $\underline{d}$ es un vector normal al plano cristalográfico, cuya magnitud es la distancia entre planos; $\underline{R}_{11}^{(n)}$ es un vector paralelo al plano cristalográfico; y $\underline{\tau}_n$ es un vector de traslación paralelo al plano de clivaje.

Debido a las propiedades remarcadas, el Teorema de Bloch (en dos dimensiones) es válido a lo largo de los planos cristalográficos paralelos al plano de clivaje. Si a cada sitio del cristal perfecto le asociamos un estado localizado de Wannier, tipo-s, podemos definir un conjunto completo de funciones para el sólido semi-infinito, que llamaremos representación de Bloch-Wannier, dada por:

$$|\underline{k}_{11},n\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{11}}} \sum_{\underline{R}_{11}^{(n)}} |\underline{R}_n\rangle \, e^{i\underline{k}_{11}\cdot(\underline{R}_{11}^{(n)}+\underline{\tau}_n)} \quad , \qquad (1.12)$$

en donde $\underline{k}_{11}$ es el vector de onda paralelo al plano n, $|\underline{R}_n\rangle$ es un estado de Wannier y N_{11} es el número de átomos en el plano n.

1.2 Elementos de matriz de H°, en la representación de Bloch-Wannier.

Debido a la existencia de la simetría traslacional de la red en los planos paralelos al plano de clivaje, los elementos de matriz de H° en la representación (1.12) son

$$\langle\underline{k}_{11},p|H^{\circ}|\underline{k}'_{11},q\rangle = \varepsilon_{pq}(\underline{k}_{11})\;\delta(\underline{k}_{11}-\underline{k}'_{11}) \qquad (1.21)$$

donde p y q son índices de planos y

$$\varepsilon_{pq}(\underline{k}_{11}) = e^{-i\underline{k}_{11}\cdot(\underline{\tau}_p-\underline{\tau}_q)} \sum_{\underline{R}_{11}} e^{-i\underline{k}_{11}\cdot\underline{R}_{11}}\,\varepsilon(|\underline{R}|) \qquad (2.22)$$

que representa la energía de interacción entre los planos p y q, para electrones con vector de onda $\underline{k}_{11}$.

Definimos la energía propia al plano p (q=p) como

$$W(\underline{k}_{11}) = \varepsilon_{pp}(\underline{k}_{11}) = \sum_{\underline{R}_{11}} e^{i\underline{k}_{11}\cdot\underline{R}_{11}}\,\varepsilon(|\underline{R}_{11}|) \; ; \qquad (1.23)$$

también definimos la energía de interacción entre planos primeros vecinos $(q=p\pm1)$ como

$$T(\underline{k}_{11})\ e^{\underline{+}i\ \Theta\ (\underline{k}_{11})} \equiv e^{\mp i\underline{k}_{11}\cdot\ \underline{\tau}} \qquad X$$

$$\sum_{\underline{R}_{11}} e^{-i\underline{k}_{11}\cdot\ \underline{R}_{11}}\ \varepsilon(|\underline{R}_{11} \mp \underline{d} \mp \underline{\tau}_p|)$$

$$= \varepsilon_{p,p\ \underline{+}\ 1}\ (\underline{k}_{11}) \quad . \tag{1.24}$$

Expandiendo H° en la representación (1.12) y utilizando las ecuaciones (1.21), (1.2 3) y (1.24) resulta que

$$H°(\underline{k}_{11}) = \sum_p W(\underline{k}_{11})\,|\underline{k}_{11},p\rangle\langle\,\underline{k}_{11},p| \ +$$

$$+\sum_{\langle p,q\rangle} T(\underline{k}_{11})\ e^{iS_{pq}\ \Theta\ (\underline{k}_{11})}\ |\underline{k}_{11},p\rangle\langle\underline{k}_{11},q| \ +$$

$$+\sum_{\langle\langle p,q\rangle\rangle} \varepsilon_{pq}(\underline{k}_{11})\ |\underline{k}_{11},p\rangle\langle\underline{k}_{11},q| \tag{1.25}$$

donde el primer término de la ecuación (1.25) representa la contribución a la energía de cada plano; el segundo representa la energía de interacción a primeros vecinos; y el tercer término la contribución para todos los demás vecinos.

Si consideramos ahora el modelo de "amarre-fuerte" y lo aplicamos a las estructuras cúbicas (C.S., b.c.c. y f.c.c.) resulta que

$$\varepsilon_{pq} = 0 \qquad \text{para } \langle\langle p,q\rangle\rangle \tag{1.26}$$

excepto para las caras (111) y (110) de las redes b.c.c. y f.c.c. respectivamente.

Lo que hemos hecho, una vez fijo $\underline{k}_{11}$, es reducir nuestro problema al de una cadena lineal infinita, donde los planos cristalográficos paralelos al plano de clivaje, se pueden sustituir por "átomos" con energías $W(\underline{k}_{11})$ y con una interacción a primeros vecinos $T(\underline{k}_{11})$, ver fig. 2.1.

1.3 Funciones de Green para H°.

Sea G° la función de Green asociada a H°. G° entonces satisface la ecuación

$$(E - i\eta - H^\circ)G^\circ = 1 \tag{1.31}$$

donde η es un infinitesimal positivo. De nueva cuenta, ya que la simetría traslacional de la red se conserva para los planos cristalográficos paralelos al de clivaje, se debe cumplir que

$$\langle \underline{k}_{11}, p | G^\circ | \underline{k}'_{11}, q \rangle = \delta(\underline{k}_{11} - \underline{k}'_{11}) \; G^\circ_{pq}(\underline{k}_{11}) . \tag{1.32}$$

Aplicando la representación de Bloch-Wannier a la ecuación (1.31) y usando la ecuación (1.32) fácilmente obtenemos

$$\Gamma \; G^\circ_{pq}(\underline{k}_{11}) - \sum_r \epsilon_{pr}(\underline{k}_{11}) \; G^\circ_{rq}(\underline{k}_{11}) = \delta_{pq} \tag{1.33}$$

de donde podemos calcular todos los elementos de matriz de G°.

1.4 Funciones de Green para superficies: el potencial de clivaje.

En la representación de Bloch-Wannier, la perturbación V provocada por el clivaje, tiene la forma siguiente:

$$V_{pq}(\underline{k}_{11}) = \sum_{\underline{R}_{11}} \langle p\underline{d} + \underline{\tau}_p | V | q\underline{d} + \underline{R}_{11} + \underline{\tau}_q \rangle \times$$

$$e^{i\underline{k}_{11} \cdot (\underline{R}_{11} + \underline{\tau}_q - \underline{\tau}_p)} \qquad (1.41)$$

La identificación de todos los elementos de matriz, se obtiene considerando dos cosas:

a) Por definición de lo que es el clivaje:

$$\langle \underline{R}_p | H | \underline{R}_q \rangle = 0 \qquad (1.42)$$

si $|\underline{R}_p\rangle$ y $|\underline{R}_q\rangle$ son funciones localizadas en sitios que están en lados opuestos con respecto al plano de clivaje. Esto quiere decir, que la interacción entre planos separados por el plano de clivaje es nula. La ecuación (1.42) implica necesariamente que

$$\langle \underline{R}_p | V | \underline{R}_q \rangle = - \langle \underline{R}_p | H^{\circ} | \underline{R}_q \rangle \qquad (1.43)$$

b) Debido a la relajación superficial, sea U la diferencia de los potenciales del cristal perfecto y el cristal con la perturbación V, entonces

$$\langle \underline{R}_p | V | \underline{R}_q \rangle \equiv U_{pq} \qquad (1.44)$$

siempre y cuando $|\underline{R}_p\rangle$ y $|\underline{R}_q\rangle$ sean estados del mismo lado, con respecto al plano de clivaje.

Ya que U se produce, entre otras cosas, por un cambio en la distribución de carga electrónica cerca de las superficies, los U_{pq} deben ser calculados autoconsistentemente.

1.5 Funciones de Green para superficies: solución para el caso de U diagonal.

Si asumimos que los elementos de matriz de U que son los importantes, son los diagonales podemos definir

$$U_{pq} = T(\underline{k}_{11})\lambda_p \tag{1.51}$$

puesto que

$$U_{pq} = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad p \neq q \\ U_p & \text{si} \quad p = q. \end{cases} \tag{1.52}$$

Definiendo una función g adimensional

$$g \equiv T(\underline{k}_{11})\, G, \tag{1.53}$$

la ecuación de Dyson puede escribirse como

$$\underset{\sim}{S} \cdot \underset{\sim}{\gamma}_i = \underset{\sim}{\gamma}_i^{\circ}, \tag{1.54}$$

donde

$$\underset{\sim}{\gamma}_i^{T} = (g_{oi}, g_{1i}, \ldots), \tag{1.55}$$

$$\underset{\sim}{\gamma}_i^{\circ T} = (g^{\circ}_{oi}, g^{\circ}_{1i}, \ldots), \tag{1.56}$$

$$\underset{\sim}{S} = \begin{pmatrix} 1+g^{\circ}_{o,-1}-\lambda_o g^{\circ}_{oo} & -g^{\circ}_{o1}\lambda_1 & -g^{\circ}_{o2}\lambda_2 & \cdots \\ g^{\circ}_{1,-1}-g^{\circ}_{10}\lambda_o & 1-g^{\circ}_{11}\lambda_1 & -g^{\circ}_{12}\lambda_2 & \cdots \\ g^{\circ}_{2,-1}-g^{\circ}_{20}\lambda_o & -g^{\circ}_{21}\lambda_1 & 1-g^{\circ}_{22}\lambda_2 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \end{pmatrix} \tag{1.57}$$

La solución a nuestro problema es encontrar G en términos de G°. Para esto hay que invertir la matriz $\underset{\sim}{\$}$. Simplificando la situación a

$$\lambda_i = 0 \qquad \text{si} \quad i \neq 0 \tag{1.58}$$

y resolviendo la ecuación

$$\det \underset{\sim}{\$} = 0 , \tag{1.59}$$

obtenemos la condición para la existencia de los estados de superficie, que es

$$T(\underline{k}_{11}) < |U_o| \tag{1.510}$$

Utilizando entonces las ecuaciones (1.43), (1.52) y (1.58) y aplicándolas a (1.54) obtenemos

$$G_{pi}(\underline{k}_{11}) = G^{\circ}_{pi}(\underline{k}_{11}) - G^{\circ}_{oi}(\underline{k}_{11}) \, \frac{T(\underline{k}_{11}) \; G^{\circ}_{p,-1} - U_o G^{\circ}_{po}}{T(\underline{k}_{11}) + G^{\circ}_{o,-1} - U_o G^{\circ}_{oo}} \tag{1.511}$$

La densidad local de estados puede ser calculada usando la fórmula

$$\rho_i(E) = -\frac{1}{\pi} \sum_{\underline{k}_{11}} \operatorname{Im} G_{ii}(\underline{k}_{11}) \tag{1.512}$$

i = indice de plano

Hay dos contribuciones para tal densidad de estados local:

i) La debida a los estados de bulto.

ii) La debida a los estados de superficie, determinados por

$$T(\underline{k}_{11}) + G^{\circ}_{o,-1} - U_o \, G^{\circ}_{oo} = 0. \tag{1.513}$$

Separando estas dos contribuciones en la densidad de estados resulta

$$\rho_j^b = \frac{1}{\pi N_{11}} \ \mathrm{Im} \sum_{\underline{k}_{11}} \frac{i}{\mu} \left[1 + \left(\frac{\omega+\mu}{2T(\underline{k}_{11})} \right)^{2j} \left(\frac{\mu - i(\omega - 2U_o)}{\mu + i(\omega - 2U_o)} \right) \right] X$$

$$X \quad u(4T(\underline{k}_{11})^2 - \omega^2) \qquad (1.514)$$

y

$$\rho_j^s = \frac{1}{\pi N_{11}} \sum_{\underline{k}_{11}} u(|U_o| - T(\underline{k}_{11})) \left(\frac{T(\underline{k}_{11})}{U_o} \right)^{2j} \left(\frac{1 - T(\underline{k}_{11})^2}{U_o^2} \right) X$$

$$\delta(E - W(\underline{k}_{11}) - U_o - T(\underline{k}_{11})^2 / U_o) \qquad (1.515)$$

para la contribución de los estados de superficie. Donde se ha usado

$$G^o_{nn}(\underline{k}_{11}) = \frac{i}{(4T(\underline{k}_{11})^2 - \omega^2)^{1/2}} \left[\frac{\omega + i(4T(\underline{k}_{11})^2 - \omega^2)^{1/2}}{2T(\underline{k}_{11})} \right]^{|n|} X$$

$$e^{-in\theta(\underline{k}_{11})} \qquad (1.516)$$

que son los elementos diagonales de G° en la representación (1.12) y donde

$$\omega \equiv E - W(\underline{k}_{11}) \qquad (1.517)$$

$$\mu \equiv (4T(\underline{k}_{11})^2 - \omega^2)^{1/2} \qquad (1.518)$$

y u es la función de Heaviside.

Nótese que ρ_i^s es diferente de cero, sólo en los casos en que la ecuación (1.513) tenga soluciones reales para la energía. Esto ocurre siempre que se cumpla la condición en la ecuación (1.510).

C A P I T U L O II

Superficies de Sólidos en Estructura Cúbica.

2.1 Zonas Superficiales de Brillouin.

De acuerdo a las ecuaciones (1.514) y (1.515), del capítulo anterior, para calcular la densidad local de estados de bulto como de superficie, las sumatorias deben de incluir todos los valores de $\underline{k}_{11}$. Sin embargo, ya que en estos planos, paralelos al de clivaje, se forma un arreglo periódico bidimensional, todos los valores de $\underline{k}_{11}$ están dentro de la primera zona superficial de Brillouin.

De lo anterior se desprende la necesidad de conocer perfectamente la primera zona superficial de Brillouin, para las redes cúbicas a tratar y sus propiedades.

Sean $\underline{a}_1$ y $\underline{a}_2$ los vectores primitivos de un plano cristalográfico, que es paralelo al plano de clivaje. Los vectores de la red recíproca superficial se definen de la siguiente manera:

$$\underline{g}_i \cdot \underline{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \tag{2.11}$$

para i,j = 1,2. Debemos notar que los vectores $\underline{a}_j$ son también vectores de traslación del cristal, mientras que los $\underline{g}_i$ no son necesariamente vectores de la red recíproca tridimensional.

Los vectores $\underline{a}_j$ satisfacen la ecuación

$$|\underline{a}_1 \times \underline{a}_2| d = \text{Vol} \tag{2.12}$$

donde d es la distancia entre planos paralelos al de clivaje y Vol es el volumen de la celda unitaria. Entonces, si $\underline{k}_o$ es el vector de la red recíproca del cristal tridimensional que es perpendicular a la superficie; $\underline{g}_1$ y $\underline{g}_2$ satisfacen

$$|\underline{g}_1 \times \underline{g}_2| = (2\pi)^3/\mathrm{Vol}|\underline{k}_o| \qquad (2.13)$$

y por lo tanto, el volumen $(2\pi)^3/\mathrm{Vol}$ contiene el mismo número de vectores de onda permitidos, que en la primera zona de Brillouin convencional.

La primera zona superficial de Brillouin para las caras (100), (110) y (111) de las redes cúbicas (C.S., b.c.c. y f.c.c.), se muestran en la figura 2.1. Los ejes de simetría mostrados en la figura 2.1, no son ejes de simetría de las figuras geométricas; sino ejes de simetría de las relaciones de dispersión de los estados de bulto, proyectadas a tales zonas.

La primera zona superficial de Brillouin para la cara (100) de las redes C.S. y b.c.c. es un cuadrado, con área de $4\pi^2/a^2$, donde a es el parámetro de la red tridimensional, teniendo cuatro ejes de simetría. Para la cara (100) de la red f.c.c., la primera zona superficial de Brillouin es un rombo regular, el área de esta zona aumenta por un factor de dos, con respecto a las anteriores; también tiene cuatro ejes de simetría. Esta diferencia de tamaño, en la zona superficial de Brillouin, provoca un aumento (en la cara (100) de la red f.c.c.) en el número de estados electrónicos. Para la cara (110) de las redes C.S. y f.c.c., la primera zona superficial de Brillouin es un rectángulo, teniendo solamente dos ejes de simetría. El área de la primera zona superficial de Brillouin de la cara (110) de la red f.c.c. es más grande por un factor de dos que la de la cara (110) de la red C.S.. Con respecto a la zona de la cara (110) de la red b.c.c., esta forma un rombo con área $\sqrt{2}\pi^2/a^2$, teniendo dos ejes de simetría solamente. Finalmente, para la cara (111) de las redes C.S., b.c.c. y f.c.c. todas las primeras zonas superficiales de Brillouin son hexágonos, teniendo las dos primeras la misma área y la última más grande por un factor de cuatro, respecto a las primeras. Todas ellas tienen tres ejes de simetría.

Entonces, con respecto a las relaciones de dispersión del bulto, las zonas superficiales más simétricas son las correspondientes a la cara (100) de las tres redes cúbicas; resultando las menos simétricas las correspondientes a la cara (110) de tales redes.

2.2. Relación de dispersión para el bulto y la superficie.

Para el cristal perfecto e infinito, todos los vectores de onda se representan por la expresión

$$\underline{k} = \underline{k}_{11} + \underline{k}_{\perp} \tag{2.21}$$

donde $\underline{k}_{\perp}$, es perpendicular al plano de clivaje y satisface la relación

$$|\underline{k}_{\perp}| \leq \pi/d \tag{2.22}$$

Utilizando la ecuación (2.21), cualquier función de Bloch se puede poner de la forma

$$|\underline{k}\rangle = |\underline{k}_{\perp}, \underline{k}_{11}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{\perp}}} \sum_{n} |n\underline{d}, \underline{k}_{11}\rangle$$

$$\times \quad e^{ink_{\perp}d} \tag{2.23}$$

donde $N_{\perp}$ es el número de planos paralelos al de clivaje.

La expresión de la energía para el cristal perfecto, se obtiene, utilizando las ecuaciones (2.23) y (1.25), y la aproximación de "amarre fuerte", obteniendo

$$E^{\circ}(\underline{k}) = W(\underline{k}_{11}) + 2T(\underline{k}_{11}) \operatorname{Cos}(k_{\perp} d + \phi(\underline{k}_{11})) \qquad (2.24)$$

Aplicando la ecuación (2.24) a las caras (100),(110) y (111) de las redes C.S., b.c.c. y f.c.c., obtenemos las relaciones de dispersión para los estados de bulto. Las expresiones resultantes se presentan en la sección $A.1^{(ii)}$ del apéndice.

Los estados de bulto proyectados al plano $\omega_b - |\underline{k}_{11}|$ forman, en general, una banda, como se observa en las figuras 2.2-8. Las bandas son las regiones sombreadas en las figuras. Cada figura va acompañada de la correspondiente primera zona superficial de Brillouin, donde se muestran los ejes de simetría de la ecuación (2.24) para cada caso. Una vez determinados tales ejes de simetría, se escoge una de las múltiples regiones equivalente en que la primera zona superficial de Brillouin es fragmentada por los ejes de simetría. Las curvas de dispersión se graficaron a lo largo de su perímetro. La banda de estados de bulto se obtiene encontrando, respecto a $\underline{k}_{\perp}$, las envolventes de la familia de curvas, dada por la ecuación (2.24).

En la figura 2.2 se presenta la banda de estados de bulto de la red C.S., proyectada a la cara (100). El ancho de banda es 12γ; donde γ es el valor de la interacción entre planos vecinos. Las curvas envolventes corresponden justamente a curvas de dispersión para $|\underline{k}_{\perp}|=0$ (electrones que van paralelos a la cara (100)). Se grafican otras curvas de dispersión (curvas llenas que caen en la región sombreada) para $|\underline{k}_{\perp}| \neq 0$.

En la figura 2.3 se presenta la banda de estados de bulto para la misma red (C.S.), pero ahora para la cara -- (110). Lo interesante de la figura es que, en la dirección $\bar{L} - \bar{H}$ la relación de dispersión no depende de $\underline{k}_{\perp}$. En realidad lo que pasa a lo largo de esta dirección es que --- $T(\underline{k}_{11})=0$, y lo que se está graficando es directamente -- $W(\underline{k}_{11})$. Esto no significa, de ninguna manera, que en la - dirección $\bar{L} - \bar{H}$ existan estados de superficie intrínsecos de tal cara, es decir, que tales estados existan sin provocar ninguna perturbación en el potencial periódico del cristal perfecto. Lo que sí es claro, es que aún con valores - muy pequeños de la perturbación en el potencial periódico, en la dirección $\bar{L} - \bar{H}$, provoca la creación de estados de - superficie. A los estados de bulto en la dirección $\bar{L} - \bar{H}$ les llamaremos pseudoestados de superficie. El ancho de - banda para los estados de bulto de la cara (110) de la C.S. es también de 12γ. Se graficaron también dos curvas de dispersión (curvas llenas que caen en la región sombreada) para $|\underline{k}_{\perp}| \neq 0$. Para este caso las curvas envolventes, también corresponden a curvas de dispersión para $|\underline{k}_{\perp}| = 0$.

En la figura 2.4, cara (111) de la red C.S., lo -- relevante está, en el comportamiento de la relación de dispersión en el punto $\bar{U}$. Debido que aquí, la derivada de ω_b respecto a $|\underline{k}_{11}|$ se anula, esto provocará la aparición de singularidades de Van Hove, para la densidad local de estados en tal punto. Aquí las envolventes ya no corresponden a curvas de dispersión.

En la figura 2.5, cara (100) de la red b.c.c., se - presenta el mismo fenómeno que en la cara (110) de la red C.S.; la aparición de pseudoestados de superficie a lo largo de la dirección $\bar{X} - \bar{M}$. Las envolventes, en este caso, vuelven a coincidir con curvas de dispersión para $|\underline{k}_{\perp}| = 0$. El ancho de banda es de 16γ.

La figura 2.6, cara (110) de la red b.c.c., presenta también, en el punto $\bar{B}$, un comportamiento de la relación de dispersión, que provoca la existencia de singularidades de Van Hove, en la densidad de estados en tal energía. En los puntos XeY de la figura 2.6 co-existen electrones con cualquier valor de $|\underline{k}_{\perp}|$. En la figura 2.7, cara (100) de la red f.c.c., lo relevante consiste, también, en la aparición de pseudoestados de superficie a lo largo de la dirección $\bar{X} - \bar{M}$. El ancho de la banda es de 16γ. Finalmente, en la figura 2.8, cara (111) de la red f.c.c., también aparece, en el punto $\bar{U}$, la anulación de la derivada de ω_b con respecto a $|\underline{k}_{11}|$.

De la ecuación (1.515) del capítulo anterior, la relación de dispersión para los estados de superficie es:

$$E_s(\underline{k}_{11}) = W(\underline{k}_{11}) + T(\underline{k}_{11})^2/U_o + U_o \qquad (2.25)$$

En las expresiones de las relaciones de dispersión para los estados de superficie resultantes de la ecuación (2.25) para las caras (100), (110) y (111) de las redes cúbicas (C.S., b.c.c. y f.c.c.) se presentan en la sección A.2(ii) del apendice.

2.3 Condición para la Existencia de Estados de Superficie: Curvas de $T(\underline{k}_{11})$=cte.

En el capítulo anterior, se obtuvo la condición para la existencia de estados de superficie, dada por

$$T(\underline{k}_{11}) < |U_o| \qquad (2.31)$$

En todos los casos tratados, T es una función de $\underline{k}_{11}$, excepto en el caso de la cara (100) de la red C.S.; en la cual T es una constante e igual a γ. En las figuras -

2.2-8, en las regiones más simétricas de la primera zona -- superficial de Brillouin, se grafican las curvas de -- $T(\underline{k}_{11})$ = cte para cada caso.

En la fig. 2.2, cara (100) de la red c.s., se grafican dos curvas de dispersión superficial (curvas punteadas). Una para el valor de la perturbación de 2γ (curva superior) y la otra para el valor de -2γ (curva inferior). La condición (2.31) se cumple en toda la región más simétrica de la primera zona superficial de Brillouin, por esto, para valores de U_0 muy pequeños, las curvas de dispersión superficial se confunden con las envolventes de la banda de estados de bulto. Para valores más grandes de $|U_0|$, las curvas empiezan a alejarse de la banda de estados de bulto.

En la fig. 2.3, cara (110) de la red c.s., se grafican dos curvas de $T(\underline{k}_{11})=0$, γ y 2γ en toda la primera zona superficial de Brillouin. La curva de dispersión superficial superior (curva punteada), se obtuvo con $U_0=2\gamma$, en consecuencia sobre la dirección $\bar{K}-\bar{\Gamma}$ no habrá estados de superficie, apareciendo éstos, confundiéndose con la envolvente de la banda de estados de bulto en el punto $\bar{\Gamma}$ y desapareciendo en el punto $\bar{X}$. También se graficó la curva para $U_0=1.5\gamma$ (curva punteada inferior). La tendencia de las curvas, muestra que a pesar de que U_0 tenga un valor cercano a cero, en la dirección $\bar{L}-\bar{H}$, habrá estados de superficie, mientras que en las restantes direcciones no los habrá.

En la fig. 2.4, cara (111) de la red c.s., se graficaron las curvas de $T(\underline{k}_{11})=0$, γ, 2γ y 3γ. La curva de dispersión con $U_0=2\gamma$ (curva punteada superior) empieza en el punto $\bar{K}$ y solo llega a la mitad de la dirección $\bar{K}-\bar{\Gamma}$, reapareciendo en la dirección $\bar{\Gamma}-\bar{U}$. A medida que U_0 tiende a cero, notamos la existencia de estados de superficie solo en la vecindad de punto $\bar{W}$.

En la figura 2.5, cara (100) de la red b.c.c., se graficaron las curvas $T(\underline{k}_{11})=0$, $-\gamma$, -2γ, -3γ y -4γ. La tendencia de las curvas de la relación de dispersión superficial muestran que, aún con valores de $|U_o|$ muy pequeños, en toda la dirección $\bar{X}$-$\bar{M}$ existen estados de superficie, no existiendo en las demás direcciones.

En la gráfica 2.6, cara (110) de la red b.c.c., se graficaron las curvas de $T(\underline{k}_{11})=0$, $-\gamma$ y -2γ. Lo más relevante consiste en observar que cuando $|U_o|$ 0, sólamente hay estados de superficie en la vecindad de los puntos XeY.

En la figura 2.7, cara (100) de la red f.c.c., se vuelve a presentar el fenómeno de la existencia de pseudo-estados de superficie a lo largo de la dirección $\bar{X}$-$\bar{M}$. Finalmente, en la figura 2.8, cara (111) de la red f.c.c., se muestran las relaciones de dispersión superficial para $U_o=-3\gamma$ (curva punteada superior) y $U_o=-2\gamma$ (curva punteada inferior).

C A P I T U L O III

3.1 Densidad Local de Estados: la contribución del bulto.

De acuerdo a las ecuaciones (1.514) y (1.515) del capítulo I, hay dos tipos diferentes de estados electrónicos que contribuyen a la Densidad Local de Estados. La contribución de los estados de bulto está dada por

$$\rho_j^b(E) = A \ \mathrm{Im} \iint_{(SBz)} \frac{i}{\mu} \left[1 + \left(\frac{\omega+\mu}{2T(\underline{k}_{11})} \right)^{2j} \times \left(\frac{\mu - i(\omega - 2U_o)}{\mu + i(\omega - 2U_o)} \right) \right] u\left(4T(\underline{k}_{11})^2 - \omega^2\right) d\underline{k}_{11} \qquad (3.11)$$

donde A es una constante, que resulta de hacer la transformación de la doble sumatoria, ecuación (1.514), a la doble integral en la ecuación (3.11), y es igual a 1/4. Las integrales se calculan sobre la primera zona superficial de Brillouin. La condición para la existencia de tales estados de bulto es

$$4T(\underline{k}_{11})^2 > \omega^2 \qquad (3.12)$$

que se desprende claramente de la ecuación (2.24) del capítulo II.

Las expresiones resultantes de la contribución debida a los estados de bulto, una vez aplicada la ecuación (3.12) a las caras (100), (110) y (111) de las redes cúbicas, se presentan en la sección A.3[11] del apéndice.

A manera de ejemplo, y para mostrar la no trivialidad de la evaluación de la ecuación (3.11), trataremos la condición para la existencia de estados de bulto - - - - -

(relación 3.12) en los siguientes casos: cara (110) de la red C.S. y cara (100) de la red b.c.c.

Con respecto a la cara (110) de la red C.S. la condición dada por la relación (3.12) es

$$4 \operatorname{Cos}^2 \frac{k_u}{\sqrt{2}} > (\omega_b - \operatorname{Cos} k_z)^2 \qquad (3.13)$$

donde
$$\underline{k}_{11} = k_u \hat{U} + k_z \hat{Z} \qquad (3.14)$$

con $\hat{U}$ y $\hat{Z}$ vectores unitarios y ortogonales; y ω_b es la variable de la energía para el bulto (ecuación 1.517). En la figura 3.1 (a) se muestra la primera zona superficial de Brillouin de esta cara; la región sombreada es una de las múltiples regiones obtenidas al trazar los ejes de simetría de la relación de dispersión del bulto en tal zona. Si hacemos el siguiente cambio de variables

$$u = \operatorname{Cos} \frac{k_u}{\sqrt{2}} \quad , \qquad v = \operatorname{Cos} k_z \qquad (3.15)$$

la desigualdad (3.13) se convierte en

$$4u^2 > (\omega_b - v)^2 \qquad (3.16)$$

La figura 3.1 (b) muestra la región equivalente (por la transformación (3.15)) a la región sombreada de la figura 3.1 (a).

Para que la ecuación (3.11) sea diferente de cero, para este caso particular, la variable de la energía, ω_b, debe de estar en el intervalo $[-3,3]$.

De acuerdo a la desigualdad (3.16), las curvas límite que delimitan la región de contribución para la ecuación

(3.11) son

$$v = 2u + \omega_b \quad (3.17)$$

$$v = -2u + \omega_b . \quad (3.18)$$

Para el caso en el cual $\omega_b \varepsilon [-3,-1]$ la curva dada por la ecuación (3.17) delimita la región de integración para - la ecuación (3.11) junto con la región de la figura 3.1 (b). La curva dada por la ecuación (3.18) no contribuye (no corta a la región de la figura 3.1 (b)). El caso límite en el que $\omega_b=-1$, se grafica en la figura 3.1 (c). La región sombreada es la región de contribución para la ecuación (3.11).

Para el caso en el cual $\omega_b \varepsilon [1,3]$, la curva que contribuye está dada por la ecuación (3.18) y similarmente al caso anterior, la región de integración está delimitada por esta curva y la región de la figura 3.1 (b). La curva - - (3.17) no contribuye. El caso límite $\omega_b=1$, se grafica en la figura 3.1 (d), donde la región de integración es la - - sombreada. A medida que ω_b toma valores más grandes, la - la recta (3.18) se desplaza hacia arriba con la misma pendiente.

Finalmente, para cuando $\omega_b \varepsilon (-1,1)$ la región de la -- contribución está delimitada por ambas rectas (ecuaciones - (3.17) y (3.18). El caso para $\omega_b=1/2$ se ilustra en la figura 3.1 (e).

En conclusión, la evaluación de la ecuación (3.11), para la cara (110) de la red C.S., se debe de descomponer - en tres pasos; y que al incluirse el hecho de que se trata de una integral doble, hace que el cómputo de la ecuación - -- (3.11) no puede hacerse aplicando directamente algún método de integración numérica.

Otro ejemplo sencillo, es el de la cara (100) de la red b.c.c.. Para este caso la condición para la existencia de estados de bulto es:

$$\pm \operatorname{Cos} \frac{k_y}{2} \operatorname{Cos} \frac{k_z}{2} > \omega_b \qquad (3.19)$$

donde $\underline{k}_{11} = k_y \hat{Y} + k_z \hat{Z}$, (3.110)

con $\hat{Y}$ y $\hat{Z}$ vectores unitarios y ortogonales.

En la figura 3.2 (a) se muestra la primera zona superficial de Brillouin para esta cara; la región sombreada es una de las múltiples (cuatro) regiones de la zona de Brillouin menos simétricas. Utilizando una transformación similar a la dada por (3.15), la desigualdad (3.19) se convierte en:

$$\pm \; uv > \omega_b \qquad (3.111)$$

La figura 3.2 (b) muestra la región equivalente a la sombreada en la figura 3.2 (a).

Para este caso, para que la ecuación (3.11) sea diferente de cero ω_b debe estar en $[-1,1]$.

Las curvas límite para obtener la región de contribución a la Densidad de Estados de Bulto son:

$$v = \pm \frac{\omega_b}{u} \quad ; \qquad (3.112)$$

para cuando $\omega_b \in (0,1]$ $(\omega_b \in [-1,0))$, la curva que delimita la región de contribución está dada por la ecuación (3.112), para el signo negativo (para el signo positivo), junto con la región mostrada en la figura 3.2 (b). La curva dada por la ecuación (3.112), con signo positivo (con signo negativo) no contribuye. El caso intermedio $\omega_b = ½$ $(\omega_b = -½)$ se ilustra en la figura 3.2 (c) (figura 3.2(d)); donde la-región de contribución es la sombreada.

Finalmente, si $\omega_b=0$, la región de contribución es enteramente la mostrada en la figura 3.2 (b).

A medida que uno considera otras caras (las condiciones para las caras faltantes, se presentan en la sección A.3[11] del apendice anexado a la tesis) de las redes cúbicas, la condición para la existencia de estados de bulto se complica (pero manteniéndose los delineamientos de los ejemplos vistos); provocando esto, que la evaluación de la ecuación (3.11) resulte un problema difícil de resolver.

3.2 Densidad Local de Estados: la contribución de la superficie.

La contribución, a la Densidad de Estados Local, debida a los estados de superficie, está dada, de acuerdo a la ecuación (1.515) del capítulo I, por

$$n_j^s(E) = A \iint_{(SBZ)} u(|U_o|-T(\underline{k}_{11}))\ \left(-\frac{T(\underline{k}_{11})}{U_o}\right)^{2j}$$

$$X\ \left(1-\frac{T(\underline{k}_{11})^2}{U_o^2}\right)\ \delta(E-W(\underline{k}_{11})-U_o-T(\underline{k}_{11})^2/U_o)\,d\underline{k}_{11} \qquad (3.21)$$

donde $A=1/4$. Las integrales, también deben de evaluarse en toda la primera zona superficial de Brillouin. En el capítulo I, se vió que la condición para la existencia de estados de superficie está dada por

$$T(\underline{k}_{11}) < |U_o|. \qquad (3.22)$$

Si queremos obtener la densidad total de estados de superficie por átomo superficial; lo que tenemos que hacer es sumar las contribuciones de cada plano

$$\rho_T^s(E) = \sum_{\underline{k}_{11}} \rho_j^s(E) \qquad (3.23)$$

sustituyendo la ecuación (3.21) en la ecuación (3.23) fácilmente obtenemos

$$\rho_T^s(E) = A \iint_{(SBZ)} u(|U_o| - T(\underline{k}_{11}))\,\delta(E - W(\underline{k}_{11}) - U_o - T(\underline{k}_{11})^2/U_o)\,d\underline{k}_{11} \qquad (3.24)$$

Debemos de aclarar que el número total de estados por átomo, tanto la contribución del bulto como de la superficie, debe de ser la unidad. Por lo tanto debe de cumplirse la siguiente condición de normalización

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\rho_j^b + \rho_j^s)\,dE = 1 \qquad (3.25)$$

la cual es válida para cualquier j.

Las expresiones analíticas de las densidades locales de estados de superficie, aplicadas a las caras (100), (110) y (111) de las redes cúbicas, se presentan en la sección A.4 [11] del apendice.

Desarrollaremos aquí dos ejemplos, cara (100) de la red C.S. y cara (100) de la red b.c.c., para ilustrar cómo la condición (3.22) y la condición impuesta sobre la delta, que aparece en (3.21), para que la integral sea diferente de cero, afectan a la densidad local de estados de superficie.

Con respecto a la cara (100) de la red C.S., la condición para la existencia de estados de superficie es

$$\gamma > |U_o| \tag{3.26}$$

ya que esta condición no depende de $\underline{k}_{11}$, la función de Heaviside puede sacarse de las integrales. Quedando por determinar la condición sobre la delta, para que la integral no se anule.

En la figura 3.3 (a) se ilustra la primera zona superficial de Brillouin. La región sombreada es una de las menos simétricas. Utilizando una transformación similar a la (3.15), la región para la integración de (3.21) se ilustra en la figura 3.3 (b). Entonces la condición para la no anulación de la delta es

$$v = -u + X \tag{3.27}$$

con

$$X \equiv \omega_s - \frac{U_o}{2\gamma} - \frac{\gamma}{2U_o} \tag{3.28}$$

donde ω_s es la variable de energía superficial. Para que la recta (3.27) corte a la región ilustrada en la figura 3.3 (b), se debe de cumplir que $X \in [-2,2]$. En las figuras 3.3 (c) y 3.3 (d) se ilustran los casos para $X=1$ y $X=-1$ respectivamente.

Con todo esto, la ecuación (3.21) se convierte en una integral simple, de tipo elíptico. La evaluación[10] de esta integral no se presenta aquí. Lo que resta por decir es que de acuerdo a las figuras 3.3 (c), 3.3 (d) y la ecuación (3.28), la densidad local de estados de superficie tendrá una forma simétrica, con respecto a $\omega_s = \frac{U_o}{2\gamma} + \frac{\gamma}{2U_o}$, $X=0$.

Para la cara (100) de la red b.c.c., la condición para la existencia de estados de superficie es

$$- 4\gamma \operatorname{Cos} \frac{k_y}{2} \operatorname{Cos} \frac{k_z}{2} < |U_o| \tag{3.29}$$

que al realizar un cambio de variables similar al (3.15) resulta

$$uv < C \tag{3.210}$$

donde $C \equiv - |U_o|/4\gamma$. En la figura 3.4(b) se presenta la región equivalente (región sombreada), sobre la que se efectuará la integración.

Con el cambio de variables mencionado, la curva que corta la región mostrada en la figura 3.4 (b) y que hace que la delta que aparece en la ecuación (3.21) no se anule es

$$u = \pm \frac{X}{v} \tag{3.211}$$

donde $X \equiv \sqrt{\frac{U_o}{2\gamma} \left(-\omega_s - \frac{U_o}{8\gamma}\right)}$; (3.212)

con la condición de que $X \in [-1, 1]$.

En la figura 3.4 (c) se ilustran las curvas (3.211); notando que para cuando $X \in [-1, 0)$ la curva que contribuye es $u=-X/v$ y que para cuando $X \in (0, 1]$, la curva que contribuye es $u=X/v$. Regresando a la relación (3.210) y suponiendo que $\gamma>0$; la condición para la existencia de estados de superficie no existe, ver figura 3.4 (d). Para cuando $\gamma<0$, la condición para la existencia de estados de superficie ahora si afecta, la evaluación de la ecuación (3.21), ver figura 3.4 (e).

Cuando $\gamma>0$, la densidad de estados de superficie, -

para la cara (100) de la red b.c.c. está dada por

$$\rho_j^s = \frac{16A}{|8\gamma|} \left(\frac{4\gamma}{U_o} X \; Sig(X)\right)^{2j-1} \left(1-\frac{16\gamma^2}{U_o^2} X^2\right)$$

$$\cdot \int_{X \; Sig(X)}^{1} \frac{dv}{\sqrt{(1-v^2)\;(v^2-X^2)}} \; ; \qquad (3.212)$$

la integral en cuestión es una integral problemática (desde el punto de vista numérico), ya que diverge en los dos límites. Esto se evita haciendo una transformación de Jacobi, para cambiar la integral a una integral elíptica de segundo tipo.

La contribución de los estados de superficie a la -- Densidad Local de Estados para una superficie (100), estructura b.c.c. y par $U_o=-4\gamma$, se ilustra en la figura 3.5, para los planos $j=0$ (superficie) y los dos primeros planos siguientes, $j=1,2$ (véase la figura 3.5 (a)). Dado que de la ecuación (3.11) se vé claramente que la función ρ_m^s es una función simétrica respecto a $\omega_s=1/2$, se graficó únicamente la Densidad Local de Estados de Superficies para $\omega_s \geq 1/2$. La Densidad Local de Estados de Superficie muestra una singularidad en $\omega_s=1/2$. Esta singularidad se aprecia claramente para $j=0$; y para $j=1,2$ no se alcanza a apreciar esto, ya que la densidad de estados se confunde con el eje vertical (véase figura 3.5 (a)). La Densidad Local de Estados - de Superficie, en este caso, se encuentra normalizada a -- $4\pi^2$. El ancho de la banda es de 4γ. En la figura 3.5 (b) se presenta la densidad local de estados de superficie para el plano $j=0$ (curva llena) y la densidad total de estados de superficie (curva punteada); ésta última hasta una contribución de los tres primeros planos interiores. Nótese -

cómo la mayor contribución viene de la superficie. Finalmente, en la figura 3.6 se ha graficado el número de estados de superficie por átomo para la superficie y los tres primeros planos interiores, i.e.

$$N_j = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_j^s(\omega_s)\, d\omega_s \tag{3.213}$$

donde

$$M = \sum_j N_j . \tag{3.214}$$

Es claro el dacaimiento exponencial, que tiene la densidad de estados de superficie, hacia el interior del bulto cristalino.

C A P I T U L O IV

Conclusiones y Problemas a seguir.

4.1 Conclusiones.

El modelo de amarre fuerte (i.e., en la aproximación de considerar sólo interacción (γ) a primeros vecinos) en una representación de Bloch-Wannier (en vista de la simetría traslacional a lo largo de las direcciones paralelas a la superficie) se simplificó al problema de una cadena lineal semi-infinita.

El problema de la cadena lineal semi-infinita atacado con el Formalismo de funciones de Green, evita el cálculo de autofunciones de onda y produce directa y analíticamente las relaciones para la Densidad Local de Estados de bulto y superficie.

Los resultados obtenidos no son aplicables a las caras (110) y (111) de las redes b.c.c. y f.c.c. respectivamente, pues éstas requieren un tratamiento que incluye la interacción entre primeros y segundos vecinos.

La existencia de "pseudo-estados de superficie" - (estados reales de bulto; donde el ancho de banda es cero), a lo largo de ciertas direcciones sobre el perímetro de una de las regiones más simétricas de la primera zona superficial de Brillouin (caras (100) de la red b.c.c.; (100) de la red f.c.c. y (110) de la red C.S.), permiten la existencia de estados de superficie a lo largo de estas direcciones, aún para perturbaciones en el potencial de la superficie arbitrariamente pequeñas ($|U_0| \geq 0$). Esto no pasa en otras - direcciones, en las que es necesario un valor de la perturbación superficial grande, para producir estados de superficie. Los "pseudo-estados de superficies" no necesariamente se encuentran en todo lo largo de una determinada dirección, sino que pueden existir en puntos discretos de tales direcciones (cara (110) de la red b.c.c. y (111) de la red C.S.) lo que implica que para valores pequeños de la perturbación superficial, los estados de superficie nacerán precisamente alrededor de tales puntos.

El análisis detallado de la Densidad Local de Estados de Superficie nos conduce a afirmar que los estados de superficie, se desvanecen muy rápidamente hacia el interior del sólido. La contribución de planos interiores es realmente mínima; observándose un decaimiento aparentemente exponencial en el número total de estados superficiales hacia el interior del sólido cristalino.

A pesar de que el modelo de "Amarre Fuerte" nos conduce a relaciones analíticas para la Densidad Local de Estados, la evaluación de las dobles sumas en toda la primera zona superficial de Brillouin, restringidas por las condiciones impuestas por las funciones de Heaviside en la ecuación (3.11) y la de Dirac en la ecuación (3.21), se convierte en una tarea difícil desde el punto de vista numérico.

Aunque los cálculos con el modelo de "Amarre-Fuerte" con elementos de matriz ajustados a las estructuras de banda del bulto son confiables, especialmente si se toma en cuenta alguna transferencia de carga en la superficie de una manera paramétrica, es necesario que en trabajos futuros de investigación se tomen en cuenta las ventajas que ofrecen otros métodos para calcular estructura electrónica de superficies, como por ejemplo los que se mencionaron en la introducción.

4.2 Problemas a seguir.

Uno de los problemas a continuar como resultado de este trabajo de tesis, es el diseño de un método numérico -

sistemático para calcular Densidades Locales de Estados - - (de bulto y superficie).

Otra continuación importantísima sería, la extensión del modelo para llegar a describir las interesantes superficies de los metales de transición. La extensión consistiría en incluir los estados electrónicos tipo d.

Referencias y Bibliografía.

1. I. Tamm, Phys. Z. Soviet Union, 1, 733 (1932).

2. A.W. Mave, Z. Physik, 94, 717 (1935).

3. E.T. Goodwin, Proc. Cambridge Phil. Soc., 35, 205,221 (1939).

4. W. Schockley, Phys. Rev. 56, 317 (1939).

5. H. Weyl, Gesammelte Abhandlungen (Ed. K. Chandrasekkaran) Springer Verlag, Berlin (1968), Vol. I, Nr.19, pp. 16-19,22.

6. M. Lannoo, Electronic Structure of Crystal Defects and of Disordered Systems (Summer School Aussois 1980), (Ed. Francois Gautier, Maurice Gerl, Pierre Guyot), Les Editions de Physique, France (1980), Chr. 2, pp. 46-52.

7. J.A. Appelbaum and D.R. Hamann, Phys. Rev. B6, 2166 (1972).

8. F. Cyrot-Lackmann, Surface Sci., 15, 535 (1969).

9. N. Lang, Solid State Phys., 28, 225 (1973).

10. D. Kalkstein and P. Soven, Surface Sci. 26,85 (1971).

11. G. Muñiz, Apendice (Anexo de la tesis Estructura Electrónica de Estados de Superficie), Instituto de Física de la U.A.S.L.P.

Agradecimientos.

Debo expresar mi agradecimiento al Sr. Dr. Jesús -- Urías Hermosillo por la sugerencia del tema de tesis, y por su valiosa asesoría durante su desarrollo.

Agradezco al CONACyT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología), el haberme otorgado una beca-crédito para realizar mis estudios de Maestría en Ciencias (Física), y llevarlos a buen término con la realización de este trabajo de tesis.

Los cálculos en el presente trabajo, se efectuaron - con equipo de computación, que obtuvo el IF-U.A.S.L.P. con apoyo del CONACyT a través de la DAFRHU.

Gracias Srita. Ma. de Jesús Segura J. por su ayuda - en la realización de la mecanografía de la tesis. Gracias Leo y Tere por su tiempo. Gracias Cuqui por tu paciencia.

D i b u j o s.

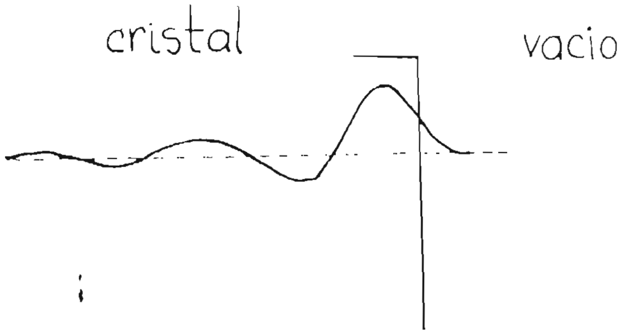


Fig. 1 Un estado de superficie.

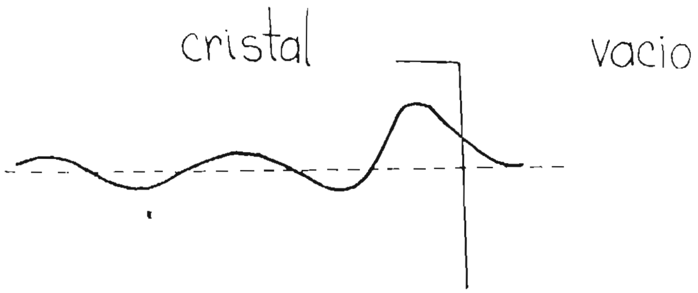


Fig. 2 Una resonancia superficial.

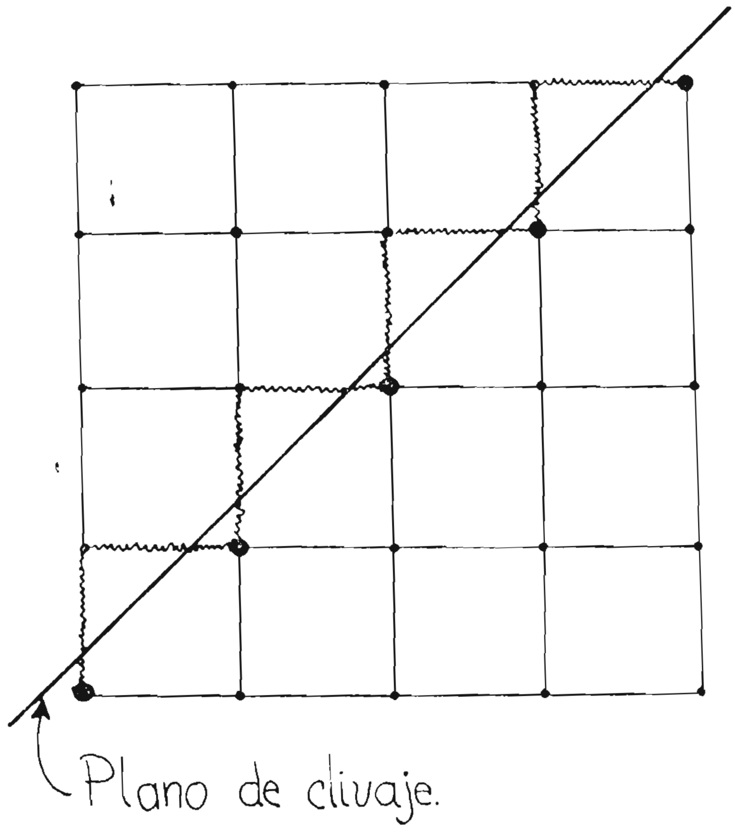


Fig. 1.1 Descripción esquemática del proceso de clivaje.

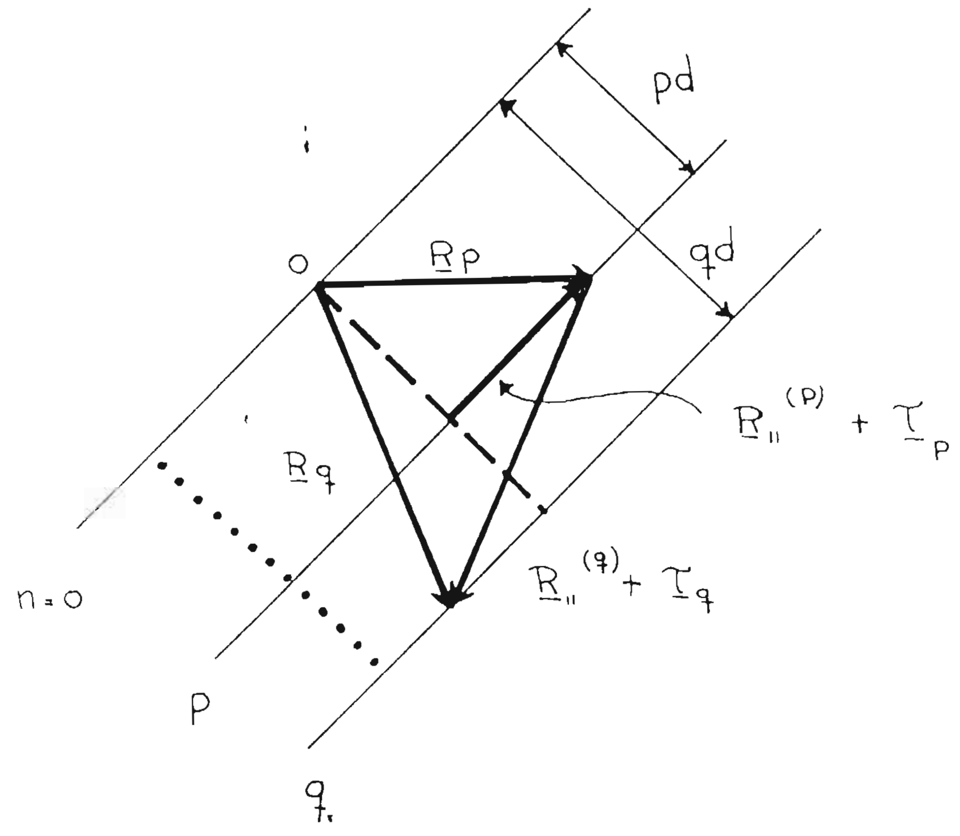


Fig. 1.2 Vectores de la red cristalina, adaptados a una superficie (n=0) .

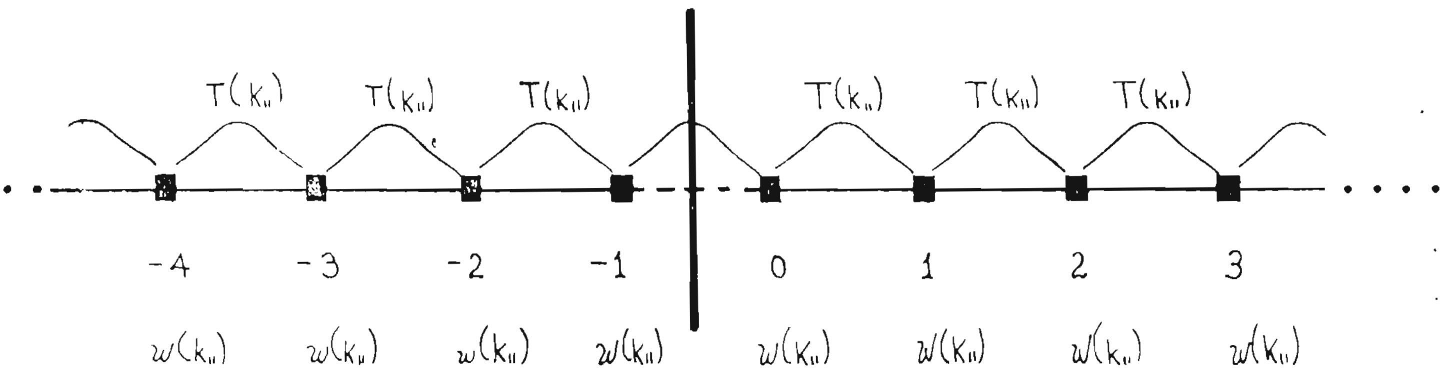


Fig. 1.3 Cadena lineal infinita, con energía $W(\underline{k}_{11})$ en cada átomo y energía de interacción a primeros vecinos $T(\underline{k}_{11})$.

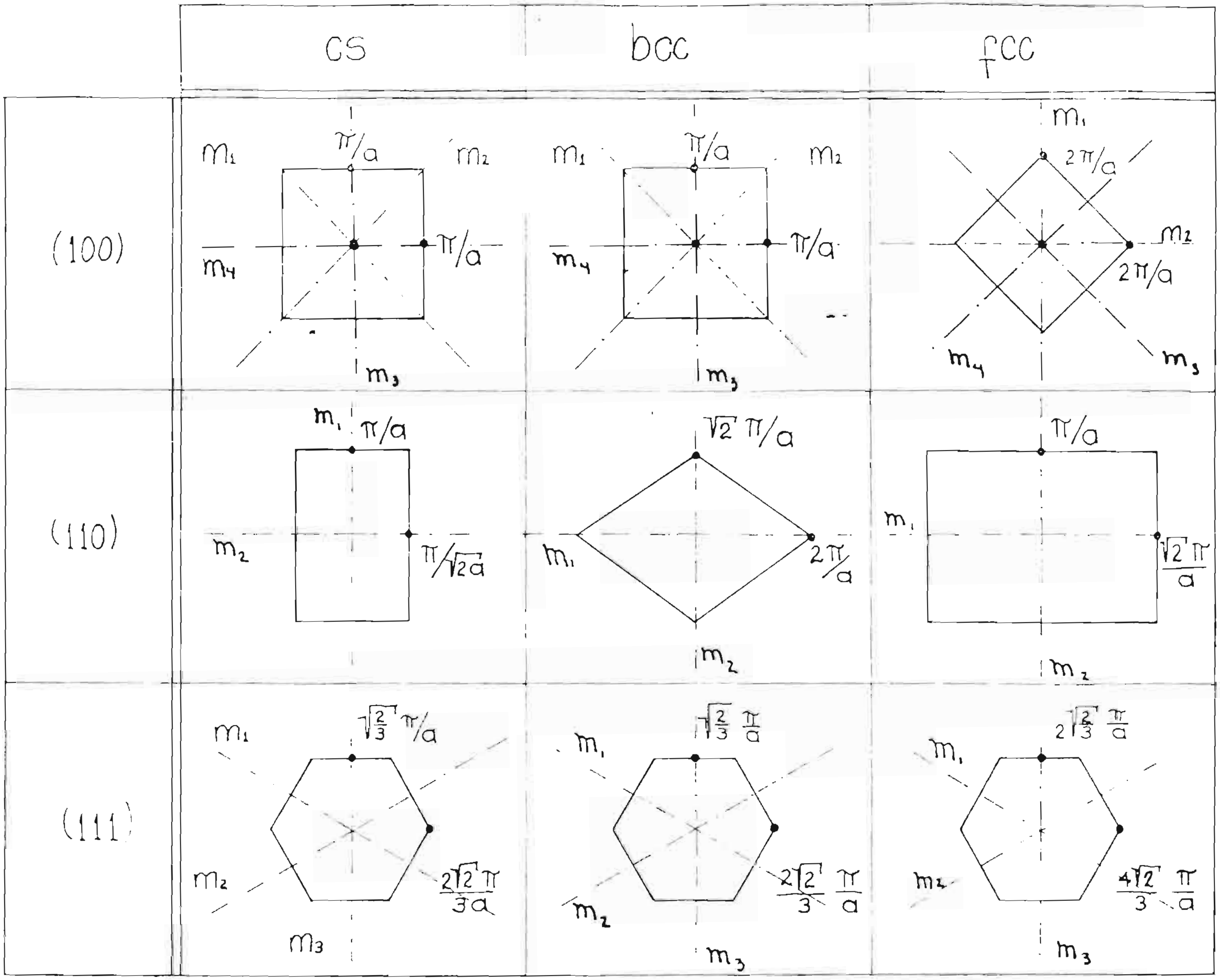


Fig. 2.1 Primeras zonas superficiales de Brillouin para las redes cúbicas (c.s., b.c.c. y f.c.c.). Los ejes de simetría son de las relaciones de dispersión.

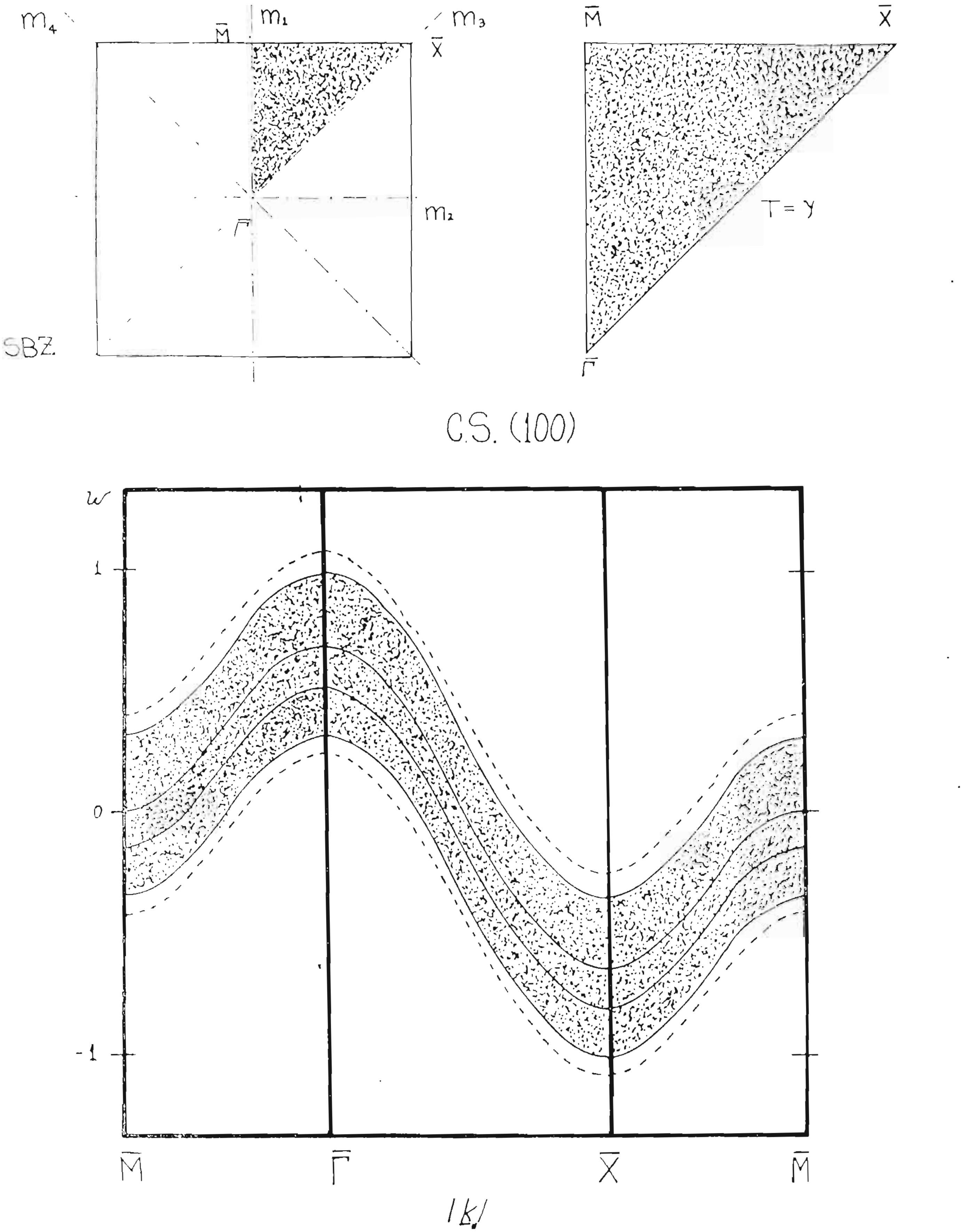
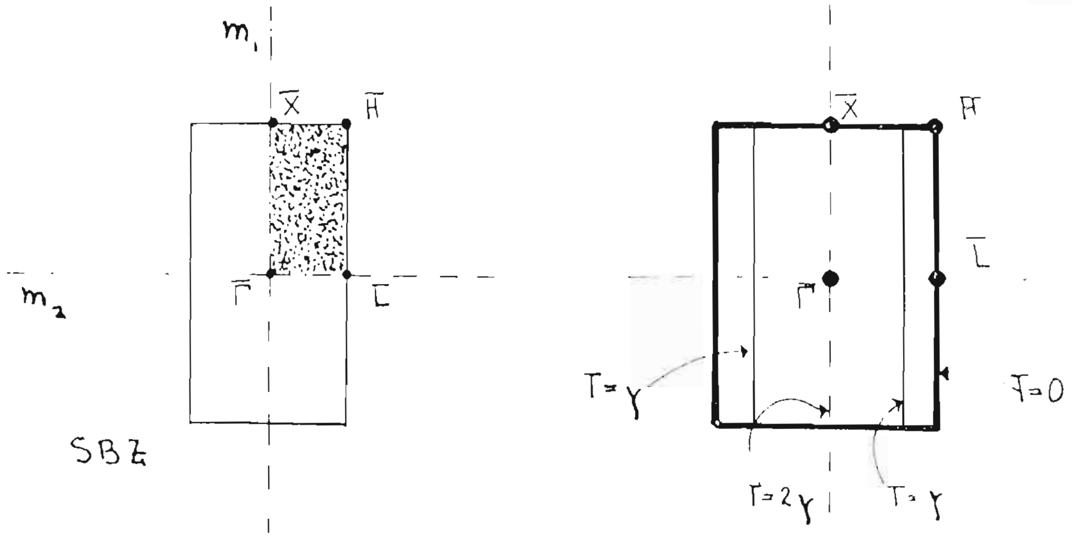


Fig. 2.2 Banda de estados de bulto (región sombreada) proyectada a la cara (100) de la red c.s.. La curva superior (punteada) es la relación de dispersión superficial para $U_0=2\gamma$. La inferior (punteada) es para la perturbación $U_0=-2\gamma$.



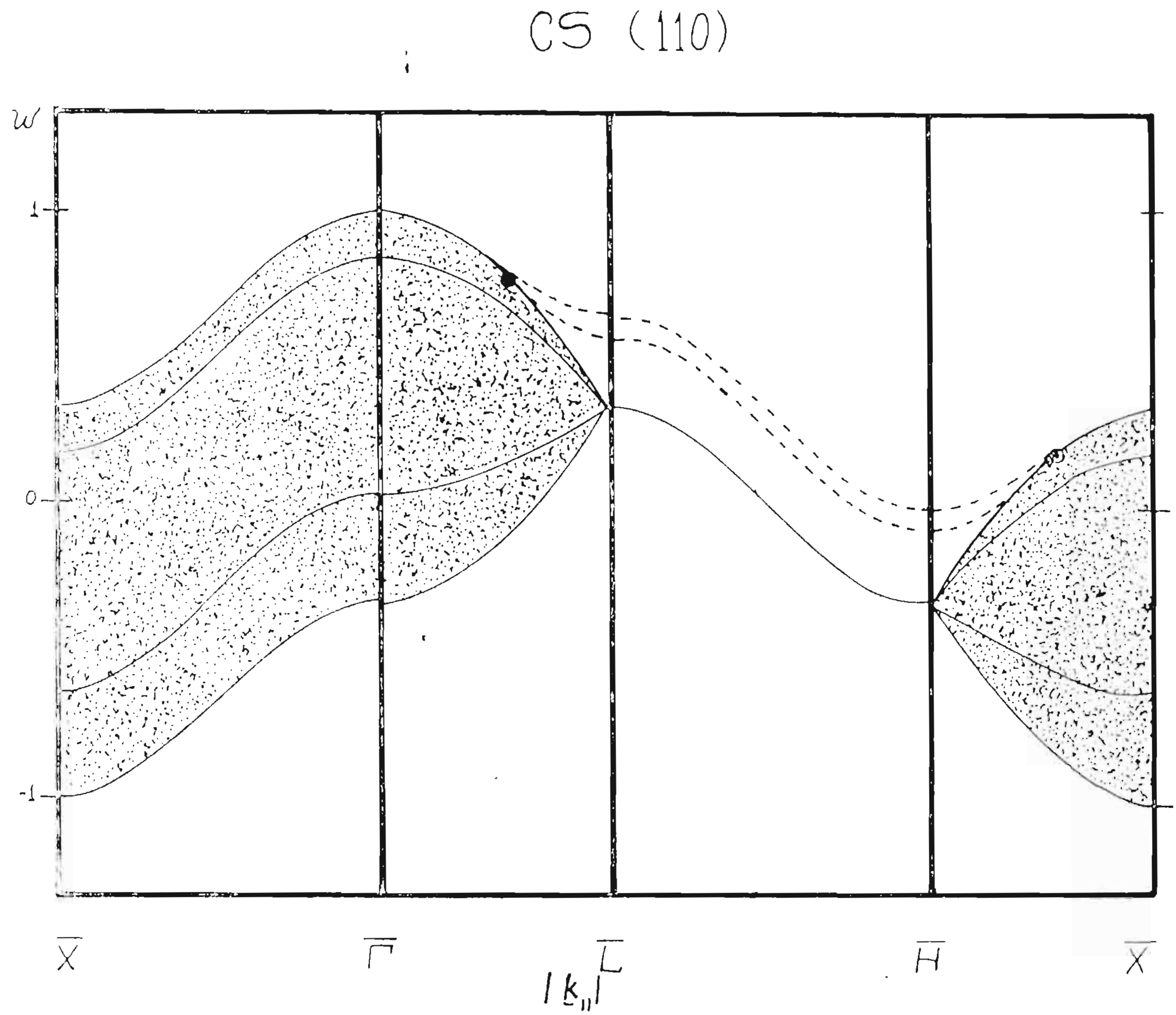
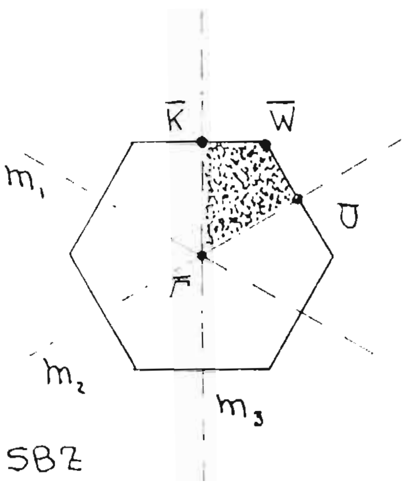
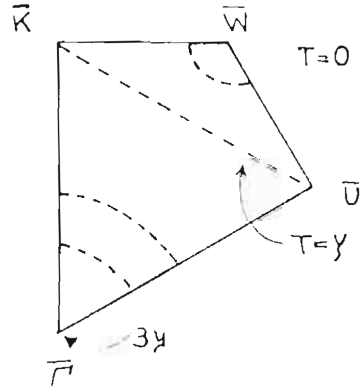


Fig. 2.3 Banda de estados de bulto (región sombreada) proyectada a la cara (110) de la red c.s..Se grafican las relaciones de dispersión superficial para $U_0=2\,\gamma$ (curva punteada superior) y $U_0=1.5\,\gamma$ (curva punteada inferior).





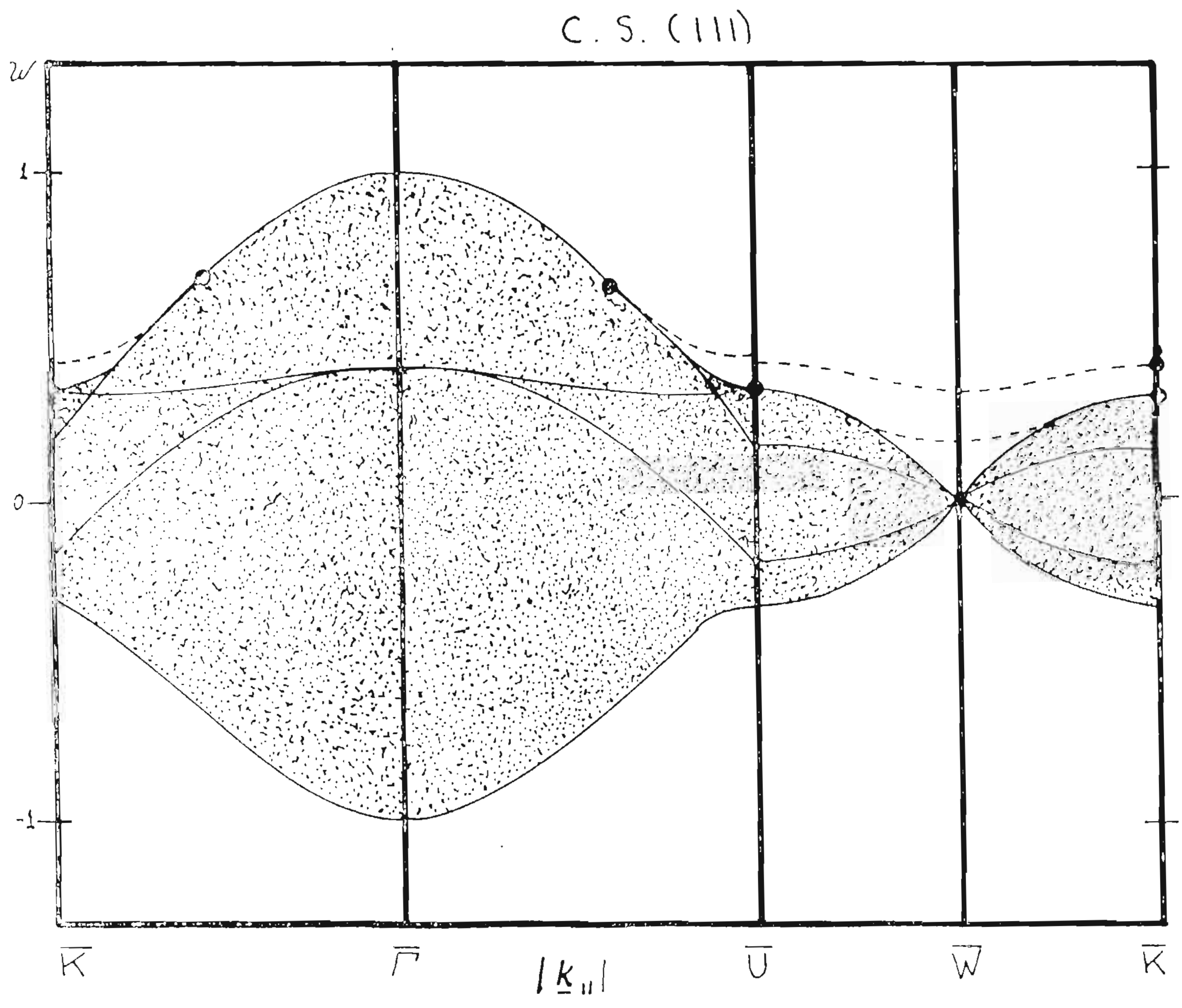


Fig. 2.4 Banda de estados de bulto (región sombreada) proyectada a la cara (111) de la red c.s.. Se grafican las relaciones de dispersión superficial para $U_0=2\gamma$ (curva punteada superior) y $U_0=\gamma$ (curva punteada inferior).

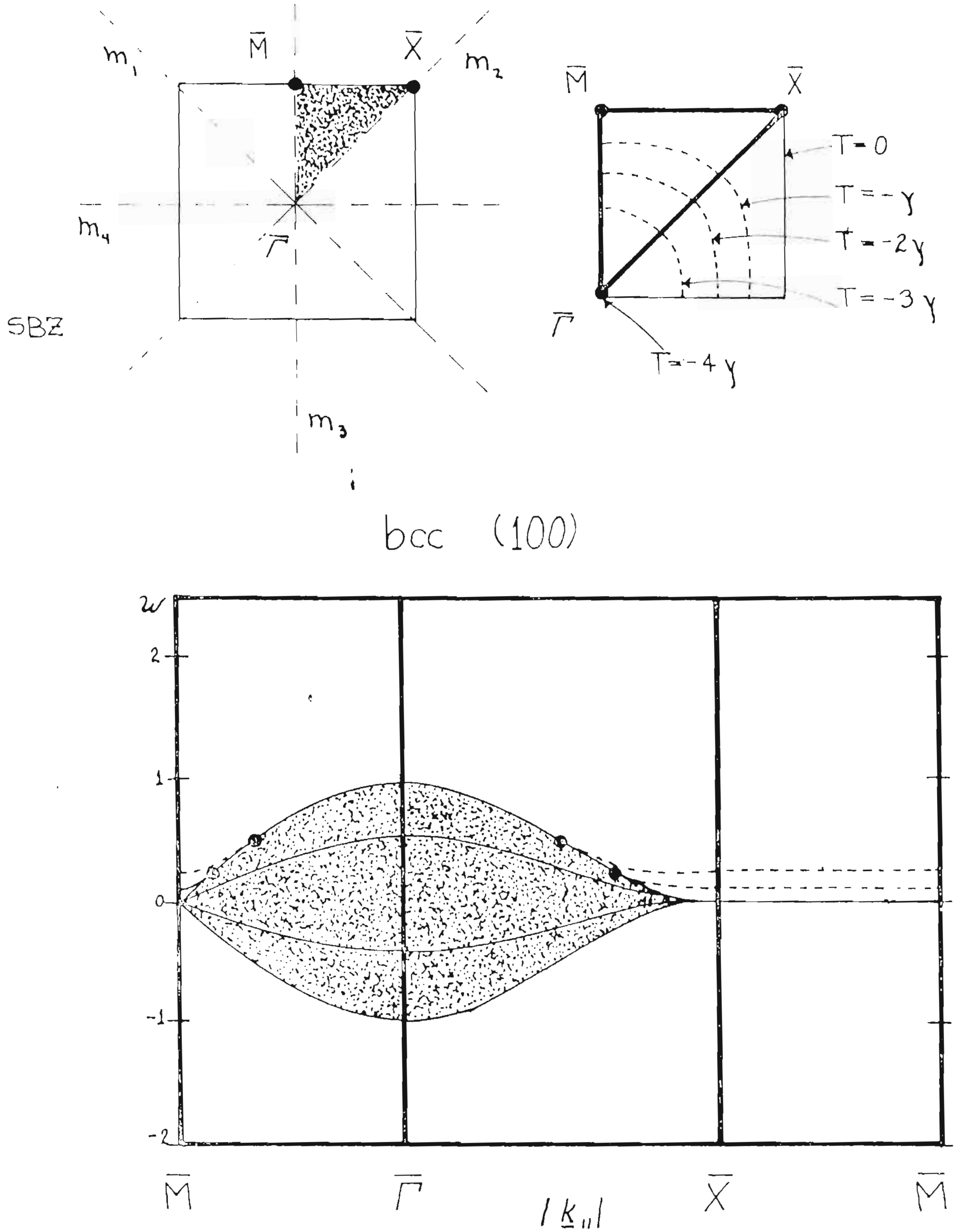


Fig. 2.5 Banda de estados de bulto (región sombreada) proyectada a la cara (100) de la red b.c.c.. Las relaciones de dispersión superficial (curva punteada), corresponden a valores de $U_0=-2\gamma$ (superior) y $U_0=-\gamma$ (inferior).

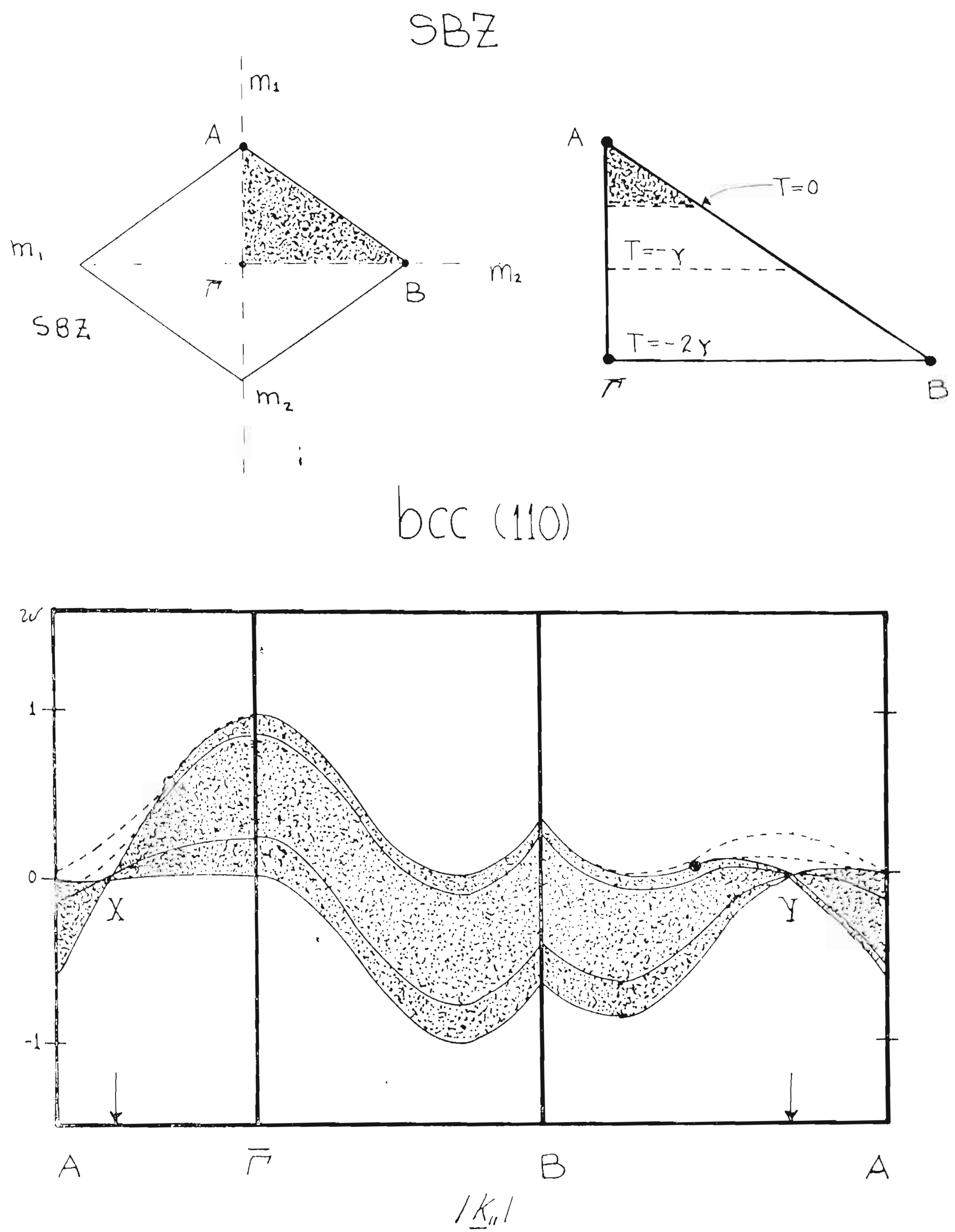
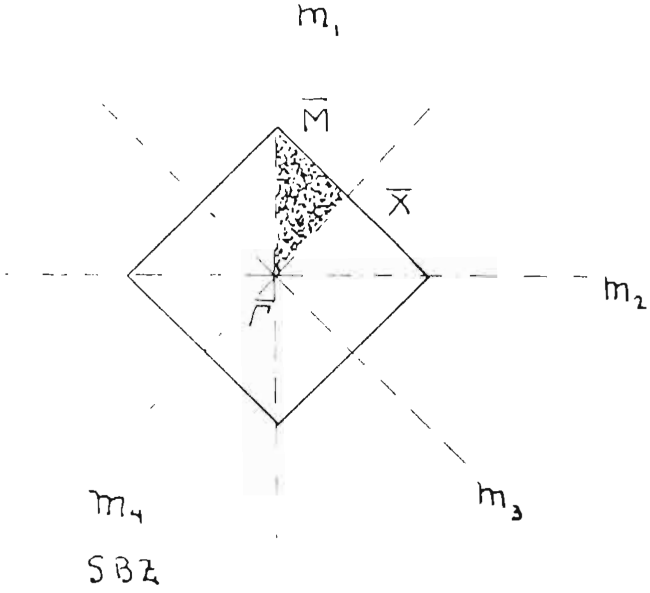
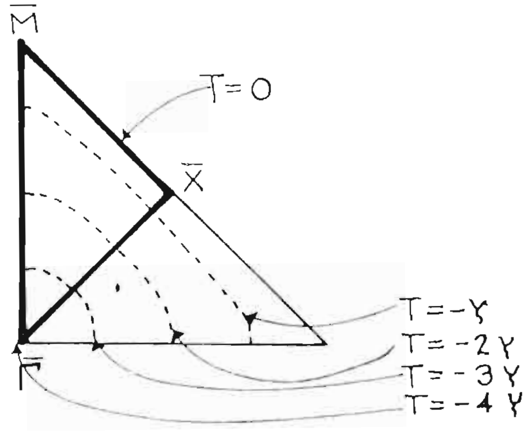


Fig. 2.6 Banda de estados de bulto (región sombreada) proyectada a la cara (110) de la red b.c.c.. Las curvas de dispersión superficial (punteadas) corresponden a valores de la perturbación de -2γ (superior) y $-\gamma$ (inferior).

SBZ





F.C.C. (100)

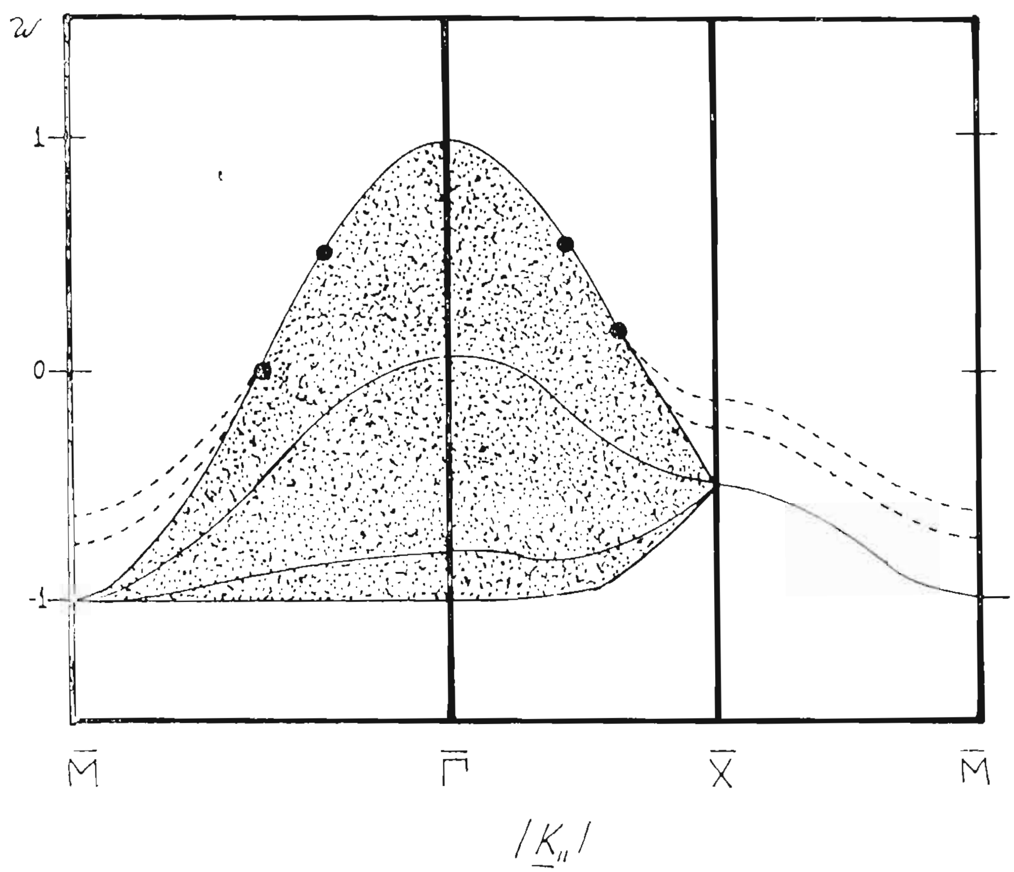


Fig. 2.7 Banda de estados de bulto (región sombreada) proyectada a la cara (100) de la red f.c.c.. Las curvas de dispersión superficial mostradas (curvas punteadas) corresponden a $U_0=-3\gamma$ (curva superior) y $U_0=-2\gamma$ (curva inferior).

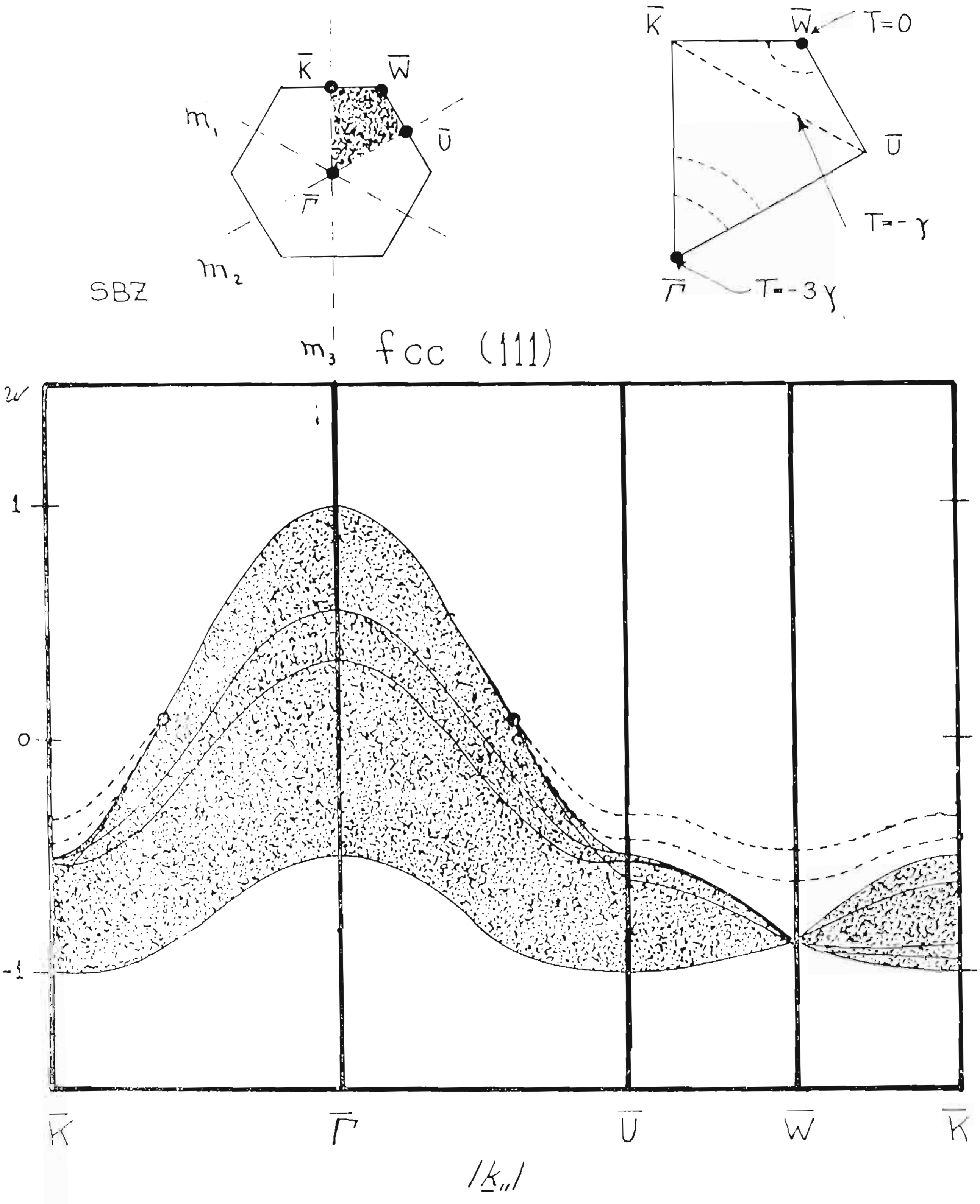
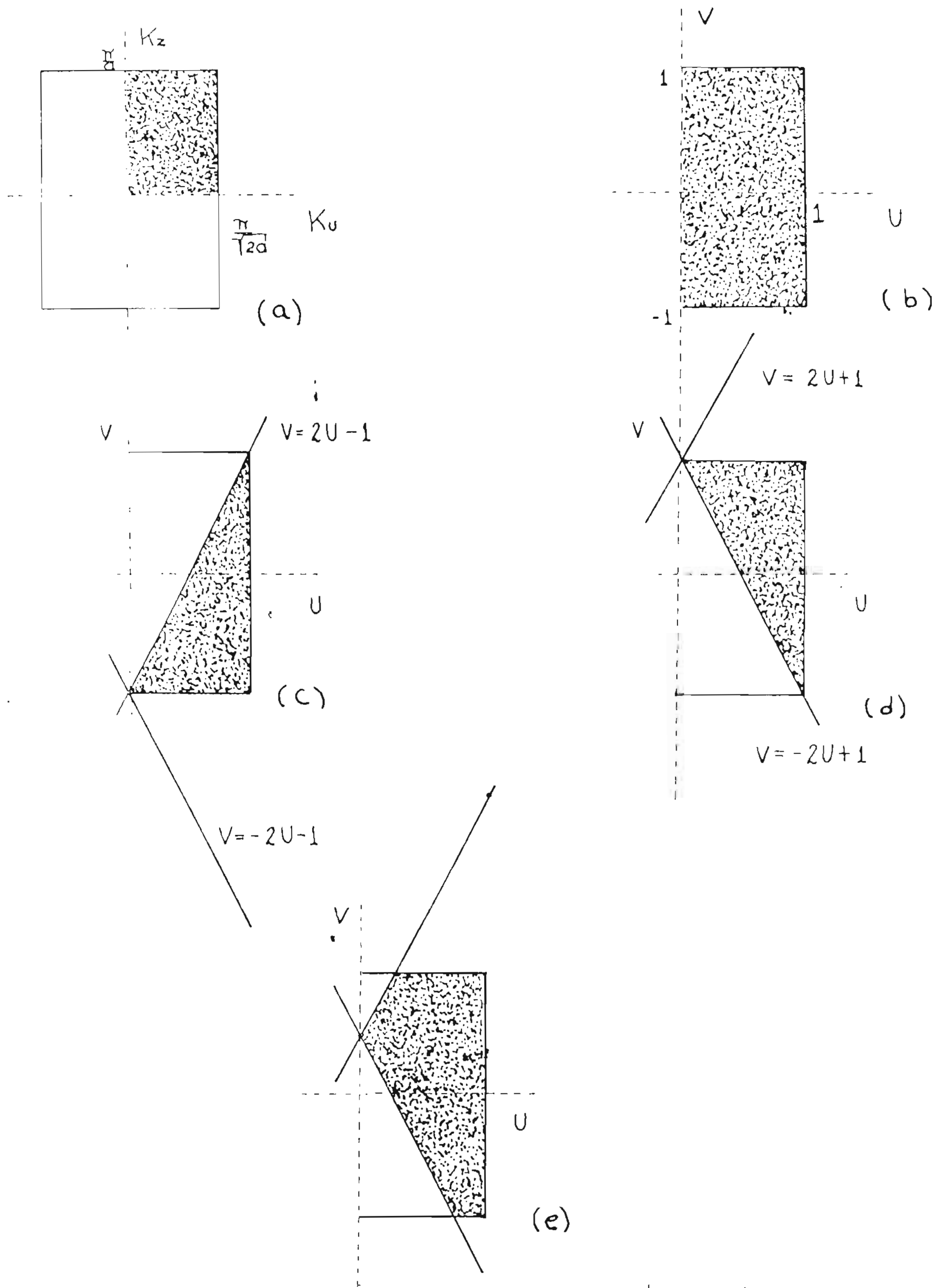


Fig. 2.8 Banda de estados de bulto (región sombreada) proyectada a la cara (111) de la red f.c.c.. Las curvas de dispersión superficial mostradas (curvas punteadas) corresponden a $U_0=-3\gamma$ (curva superior) y $U_0=-2\gamma$ (curva inferior).

Fig. 3.1 Condiciones para la existencia de la Densidad Local de Estados de Bulto, para la red c.s. ; cara (110).



caso intermedio

$w_b \in (-1,1)$

$w_b = 1/2$

Fig. 3.2 Condiciones para la existencia de la Densidad Local de Estados de Bulto, para la red b.c.c. ; cara (100).

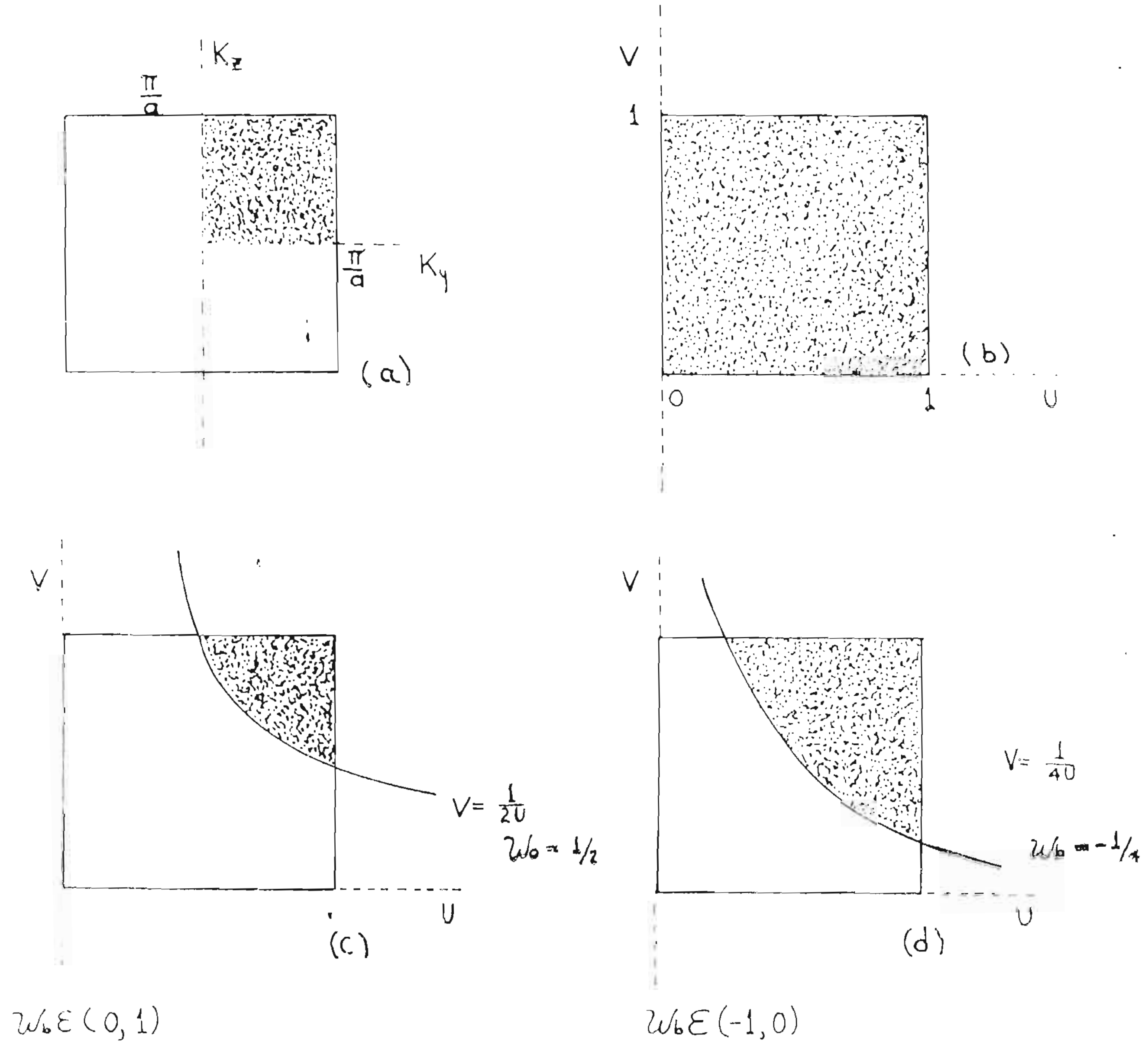


Fig. 3.3 Condiciones para la existencia de estados de superficie para la red c.s. ; cara (100).

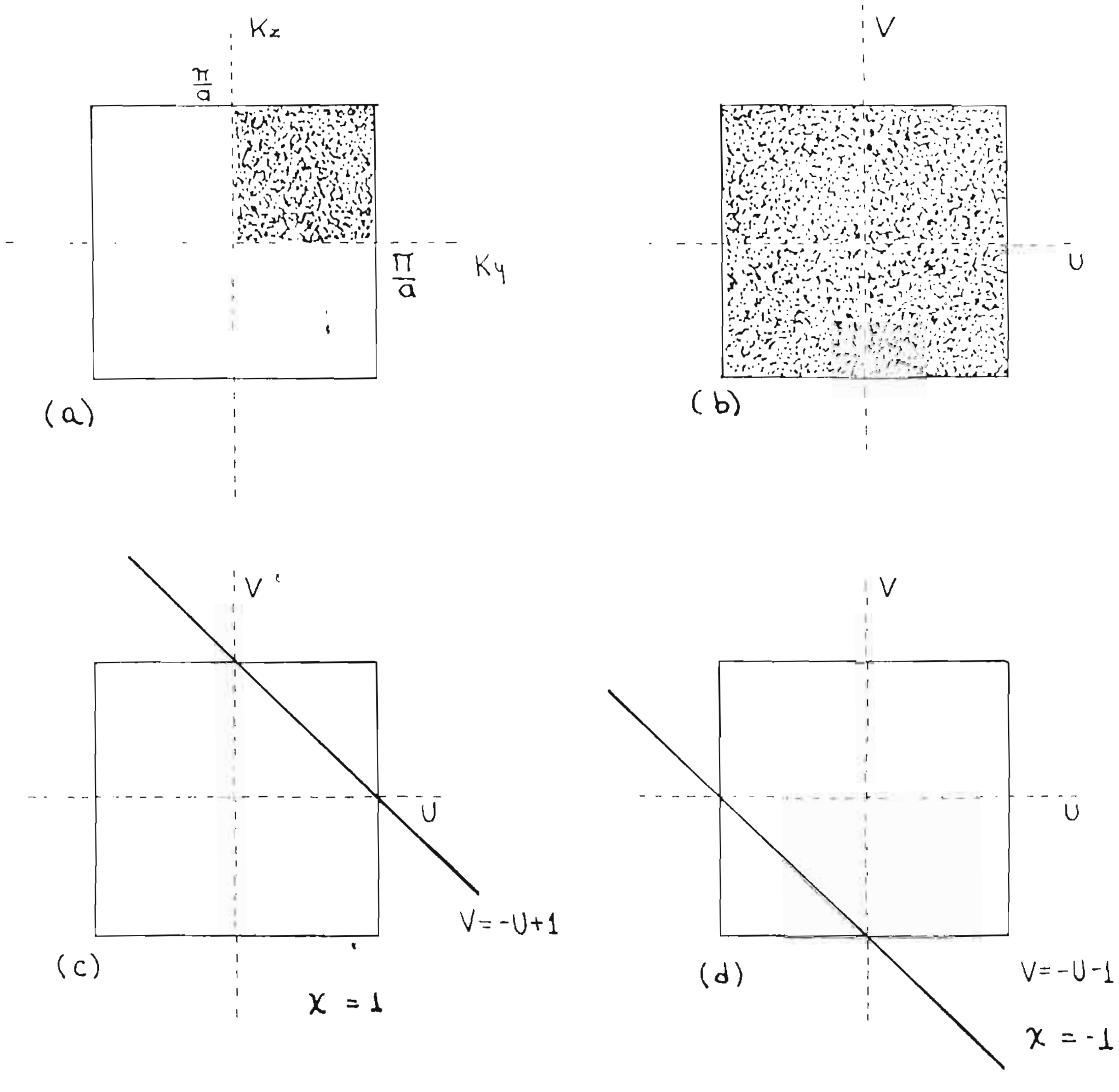
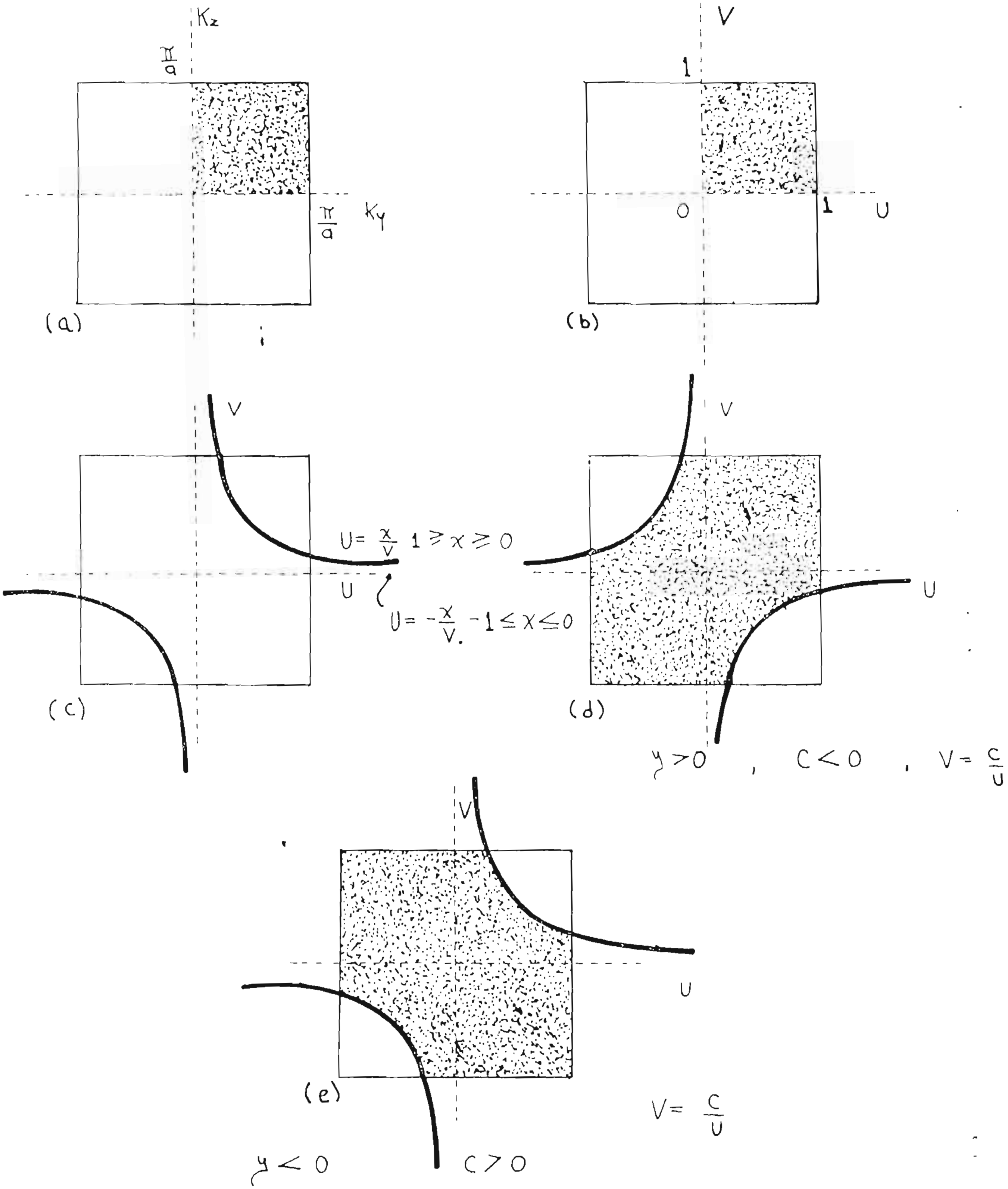


Fig. 3.4 Condiciones para la existencia de estados de superficie para la red b.c.c. ; cara (100).



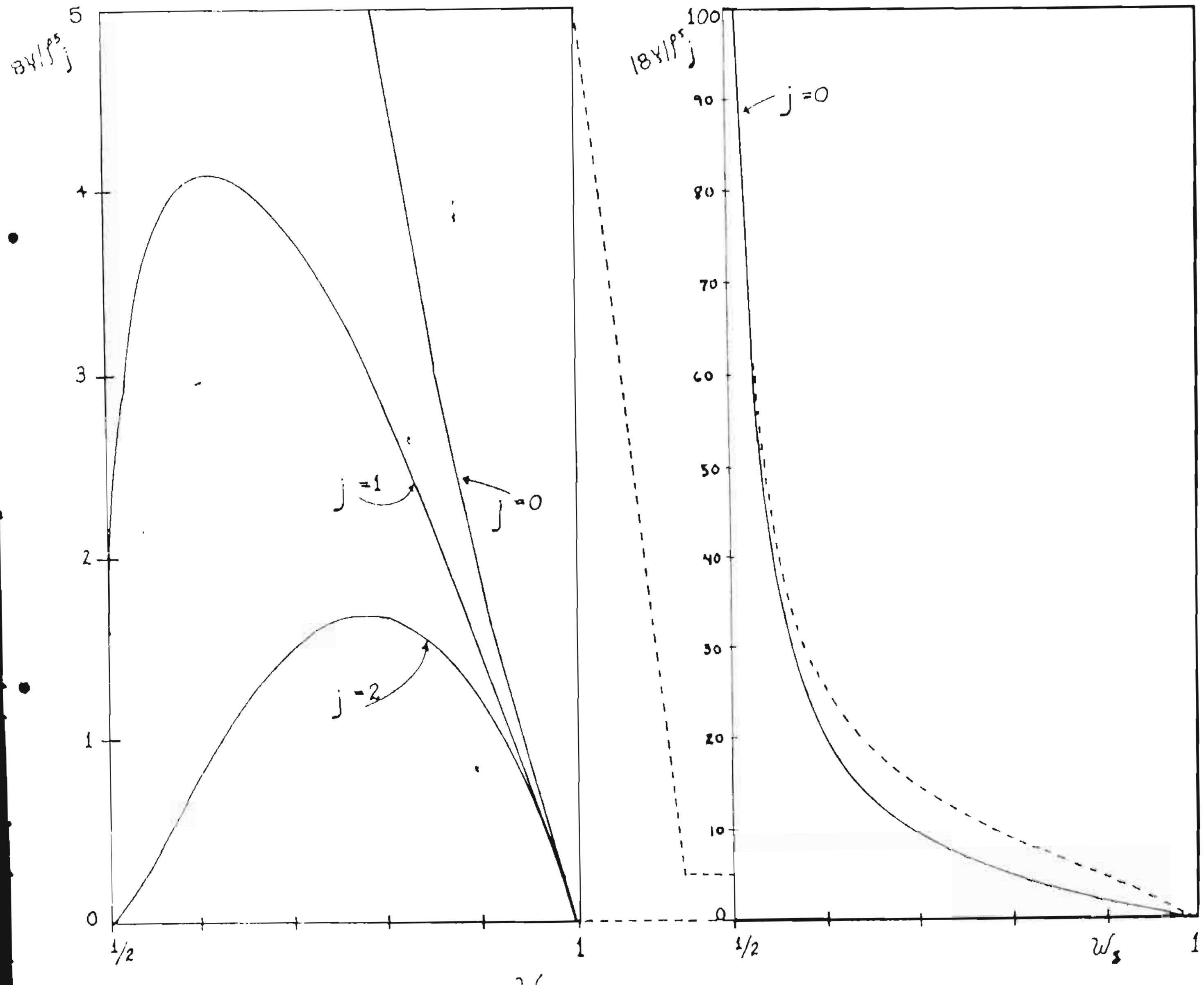


Fig. 3.5 Densidad de Estados de Superficie para la cara (100) de la red b.c.c.. En (a) se muestra la contribución para la superficie (j=0) y los dos primeros planos inferiores. En (b) se muestra la densidad total de estados de superficie (curva punteada), con una contribución de j=0,1,2 y 3. Todas las curvas son simétricas respecto a $\omega_s = \frac{1}{2}$ y se muestra solo la parte $\omega_s \geq \frac{1}{2}$.

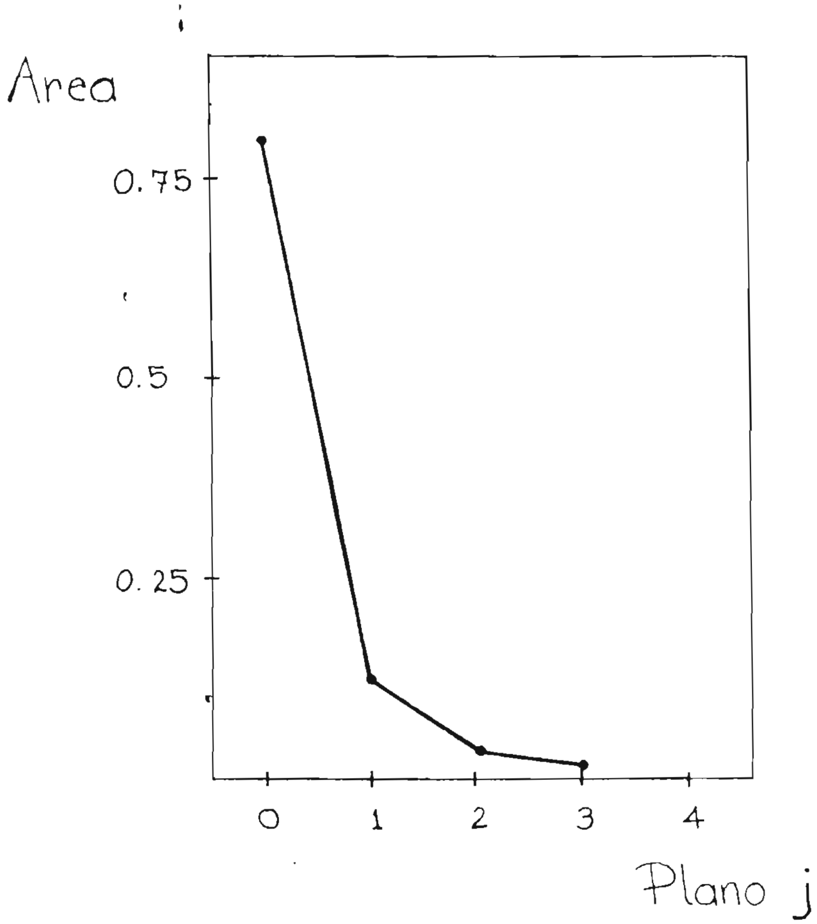


Fig. 3.6 Densidad Local de Estados integrada (ver ecuación - (3.212)) para los primeros cuatro planos cristalográficos.

A P E N D I C E

Se presenta una relación de las leyes de dispersión y de las Densidades Locales de Estados, del modelo de "Amarre-Fuerte" para superficies de sólidos con estructura cúbica: c.c., b.c.c. y f.c.c.. La sistematización del cálculo numérico de las densidades de estados hizo necesaria la creación de este apéndice.

C O N T E N I D O

A.1 Relaciones de dispersión para los estados de bulto, en función de $\underline{k}_{11}$ y $\underline{k}_{1}$.

Superficies (100).

Cara (100) de la red c.s.

$$\mathcal{E}(\underline{k}) = 2\gamma\,(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \tag{A.11}$$

Para las gráficas respectivas a esta red, hemos definido la variable de energía como

$$\omega_b \equiv \frac{\mathcal{E}(\underline{k})}{2\gamma} \tag{A.12}$$

Cara (100) de la red b.c.c.

$$\mathcal{E}(\underline{k}) = -8\gamma \cos\frac{k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} \cos\frac{k_z a}{2} \tag{A.13}$$

Para las gráficas respectivas a esta red, hemos definido la variable de energía como

$$\omega_b \equiv -\frac{\mathcal{E}(\underline{k})}{8\gamma} \tag{A.14}$$

Cara (100) de la red f.c.c.

$$\mathcal{E}(\underline{k}) = -4\gamma\left(\cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_z a}{2}\cos\frac{k_x a}{2} + \cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2}\right) \tag{A.15}$$

Para las gráficas respectivas a esta red, hemos definido la variable de energía como

$$\omega_b \equiv -\frac{\mathcal{E}(\underline{k})}{4\gamma} \tag{A.16}$$

Para estos casos $k_1 = k_x$.

Superficies (110).

Utilizando la transformación

$$k_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(k_\perp - k_u\right) \qquad \text{(A.17)}$$

$$k_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(k_\perp + k_u\right) \qquad \text{(A.18)}$$

las relaciones de dispersión para la cara (110) de las redes-cúbicas (excepto la f.c.c.) son:

Cara (110) de la red c.s.

$$\omega_b(\underline{k}) = 2\cos\frac{k_\perp a}{\sqrt{2}}\cos\frac{k_u a}{\sqrt{2}} + \cos k_z a \qquad \text{(A.19)}$$

Cara (110) de la red b.c.c.

$$\omega_b(\underline{k}) = \cos\frac{k_z a}{2}\left(\cos^2\frac{k_\perp a}{2\sqrt{2}} + \cos^2\frac{k_u a}{2\sqrt{2}} - 1\right) \qquad \text{(A.110)}$$

Superficies (111).

Finalmente, con la transformación:

$$k_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\,k'_\perp - \frac{1}{\sqrt{3}}\,k'_z - k_u\right) \qquad \text{(A.111)}$$

$$k_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}\,k'_\perp - \frac{1}{\sqrt{3}}\,k'_z + k_u\right) \qquad \text{(A.112)}$$

$$k_z \quad \sqrt{\frac{2}{3}}\,k'_z + \frac{1}{\sqrt{3}}\,k'_\perp \qquad \text{(A.113)}$$

obtenemos la relación de dispersión del bulto para la cara - (111) de las redes cúbicas (excepto la b.c.c).

Cara (111) de la red c.s.

$$\omega_b(\underline{k}) \quad 2\cos\frac{a}{\sqrt{6}}\left(\sqrt{2}\,k'_\perp - k'_z\right)\cos\frac{k_u a}{\sqrt{2}} + \qquad \text{(A.114)}$$

$$\cos\frac{a}{\sqrt{3}}\left(\sqrt{2}\,k'_z + k'_\perp\right)$$

Cara (111) de la red f.c.c.

$$W_b(\underline{k}) = 2 \cos \frac{a}{2}\left(\sqrt{\frac{2}{3}} k_z' + \frac{1}{\sqrt{3}} k_\perp'\right) \cos \frac{a}{2\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{2}{3}} k_\perp' - \frac{1}{\sqrt{3}} k_z'\right)$$

$$\times \cos \frac{k_u a}{2\sqrt{2}} + \cos^2 \frac{a}{2\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{2}{3}} k_\perp' - \frac{1}{\sqrt{3}} k_z'\right) + \cos^2 \frac{a k_u}{2\sqrt{2}} - 1 \qquad \text{(A.115)}$$

A.2 Relaciones de dispersión para los estados de superficie.

Utilizando la ecuación para la energía de los estados de bulto

$$E(\underline{k}_{\parallel}) = W(\underline{k}_{\parallel}) + 2T(\underline{k}_{\parallel}) \cos(k_\perp d + \theta(k_{\parallel})) \qquad \text{(A.21)}$$

y haciendo la comparación para cada caso, dado en la sección anterior de este formulario, obtenemos facilmente las expre - siones para $W(\underline{k}_{11})$ y $T(\underline{k}_{11})$. Luego haciendo uso de la ecua- - ción para la energía de los estados de superficie

$$E_s(\underline{k}_{\parallel}) = W(\underline{k}_{\parallel}) + u_0 + T(\underline{k}_{\parallel})^2 / u_0 \qquad \text{(A.22)}$$

las relaciones de dispersión superficial resultantes son:

Cara (100) de la red c.s.

$$E_s(\underline{k}_{\parallel}) = 2\gamma\,(\cos k_y a + \cos k_z a) + u_0 + \gamma^2 / u_0 \qquad \text{(A.23)}$$

con $$W(\underline{k}_{\parallel}) = 2\gamma\,(\cos k_y a + \cos k_z a) \qquad \text{(A.24)}$$

y $$T(\underline{k}_{\parallel}) = \gamma \qquad \text{(A.25)}$$

Para la estructura c.s., hemos definido la variable de - energía

$$\omega_s \equiv \frac{E_s(\underline{k}_{\parallel})}{2\gamma} \qquad \text{(A.26)}$$

Cara (100) de la red b.c.c.

$$E_s(k_{\parallel}) = u_0 + \frac{16\gamma^2}{u_0} \cos^2 \frac{k_y a}{2} \cos^2 \frac{k_z a}{2} \qquad \text{(A.27)}$$

con $$W(\underline{k}_{\parallel}) = 0 \qquad \text{(A.28)}$$

y $$T(\underline{k}_{\parallel}) = -4\gamma \cos\frac{k_y a}{2} \cos\frac{k_z a}{2} \qquad \text{(A.29)}$$

Variable de energía para b.c.c.

$$\omega_s \equiv -\frac{E_s(\underline{k}_{\parallel})}{8\gamma} \qquad \text{(A.210)}$$

Cara (100) de la red f.c.c.

$$E_s(\underline{k}_{\parallel}) = -4\gamma \cos\frac{k_y a}{2} \cos\frac{k_z a}{2} + u_o + \frac{4\gamma^2}{u_o}\left(\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}\right)^2 \qquad \text{(A.211)}$$

con $$W(\underline{k}_{\parallel}) = -4\gamma \cos\frac{k_y a}{2} \cos\frac{k_z a}{2} \qquad \text{(A.212)}$$

y $$T(\underline{k}_{\parallel}) = -2\gamma\left(\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}\right) \qquad \text{(A.213)}$$

Variable de energía para f.c.c.

$$\omega_s \equiv -\frac{E(\underline{k}_{\parallel})}{4\gamma} \qquad \text{(A.214)}$$

Cara (110) de la red c.s.

$$\omega_s(\underline{k}_{\parallel}) = \cos k_z a + \frac{u_o}{2\gamma} + \frac{2\gamma}{u_o} \cos^2\frac{k_u a}{\sqrt{2}} \qquad \text{(A.215)}$$

con $$W(\underline{k}_{\parallel}) = 2\gamma \cdot \cos k_z a \qquad \text{(A.216)}$$

y $$T(\underline{k}_{\parallel}) = 2\gamma \cos\frac{k_u a}{\sqrt{2}} \qquad \text{(A.217)}$$

Cara (110) de la red b.c.c.

$$\omega_s(\underline{k}_{\parallel}) = \cos\frac{k_z a}{2}\left(\cos^2\frac{k_u a}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2}\right) - \frac{u_o}{8\gamma} - \frac{\gamma}{2u_o}\cos^2\frac{k_z a}{2} \qquad \text{(A.218)}$$

con $$W(\underline{k}_{\|}) = -8\gamma \cos\frac{k_z a}{2}\left(\cos^2\frac{k_x a}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2}\right) \tag{A.219}$$

y $$T(\underline{k}_{\|}) = -2\gamma \cos\frac{k_z a}{2} \tag{A.220}$$

Cara (111) de la red c.s.

$$\omega_s(\underline{k}_{\|}) = \frac{u_0}{2\gamma} + \frac{2\gamma}{u_0}\left(\cos^2\frac{k_x a}{\sqrt{2}} - \cos\frac{k_x a}{\sqrt{2}} \times \cos 3\frac{k'_z a}{\sqrt{6}} + \frac{1}{4}\right) \tag{A.221}$$

con $$W(\underline{k}_{\|}) = 0 \tag{A.222}$$

y $$T(\underline{k}_{\|}) = 2\gamma\left(\cos^2\frac{k_x a}{\sqrt{2}} + \cos\frac{k_x a}{\sqrt{2}}\cos 3\frac{k'_z a}{\sqrt{6}} + \frac{1}{4}\right)^{1/2} \tag{A.223}$$

Cara (111) de la red f.c.c.

$$\omega_s(\underline{k}_{\|}) = \cos\frac{3k'_z a}{2\sqrt{6}}\cos\frac{k_x a}{2\sqrt{2}} + \cos^2\frac{k_x a}{2\sqrt{2}} - \frac{u_0}{2\gamma} - \frac{\gamma}{u_0}\left(\frac{1}{4} + \cos\frac{k_x a}{2\sqrt{2}}\cos\frac{3k'_z a}{2\sqrt{6}} + \cos^2\frac{k_x a}{2\sqrt{2}}\right) - \frac{1}{2} \tag{A.224}$$

con $$W(\underline{k}_{\|}) = -4\gamma\left(\cos\frac{3k'_z a}{2\sqrt{6}}\cos\frac{k_x a}{2\sqrt{2}} - \cos^2\frac{k_x a}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2}\right) \tag{A.225}$$

y $$T(\underline{k}_{\|}) = -2\gamma\left(\frac{1}{4} + \cos\frac{k_x a}{2\sqrt{2}}\cos\frac{3k'_z a}{2\sqrt{6}} + \cos^2\frac{k_x a}{2\sqrt{2}}\right) \tag{A.226}$$

A.3 Densidad Local de Estados: contribución de los estados - de bulto.

$$\rho_j^b(E) = 1/4\,\mathrm{Im}\iint_{(SBZ)} \frac{i}{\mu}\left[1 + \left(\frac{\omega+\mu}{2T(\underline{k}_{\|})}\right)^{2j}\left(\frac{\mu - i(\omega - 2u_0)}{\mu + i(\omega - 2u_0)}\right)\right] \mu\left(4T(\underline{k}_{\|})^2 - \omega^2\right) d\underline{k}_{\|} \tag{A.31}$$

Para las caras (100),(110) y (111) de las redes cúbicas, una vez aplicada la condición

$$4T(\underline{k}_{\|})^2 > \omega^2 \tag{A.32}$$

son:

Cara (100) de la red c.s.

$$\rho_j^b(\omega_b) = \frac{1}{|2\gamma|}\int_{-1}^{1}\int_{-1}^{1}\frac{dv\,du}{\sqrt{1-(\omega_b-(u+v))^2}\sqrt{(1-u^2)(1-v^2)}}\Big[1+$$

$$\left(\omega_b-(u+v)+\sqrt{1-(\omega_b-(u+v))^2}\right)^{2j} X$$

$$\left(\frac{1-(\omega_b-(u+v))^2-\left(\omega_b-(u+v)-\frac{u_0}{\gamma}\right)^2}{1-(\omega_b-(u+v))^2+\left(\omega_b-(u+v)-\frac{u_0}{\gamma}\right)^2}\right)u\left(4\gamma^2-4\gamma^2(\omega_b-(u+v))^2\right) \qquad (A.33)$$

la condición es:

$$1 > \pm(\omega_b-(u+v)) \qquad (A.34)$$

La integral (A.33) es diferente de cero solo en el rango $\omega_b \in [-3,3]$. En este rango hay tres regiones diferentes:

Si $\omega_b \in [-3,-1)$ la ecuación (A.33) es:

$$\rho_j^b = \frac{1}{|2\gamma|}\int_{-1}^{\omega_b+2}du\int_{-1}^{-u+(\omega_b+1)}dv \qquad (A.35)$$

si $\omega_b \in (1,3]$ la ecuación (A.33) es:

$$\rho_j^b = \frac{1}{|2\gamma|}\int_{\omega_b-2}^{1}du\int_{-u+(\omega_b-1)}^{1}dv \qquad (A.36)$$

finalmente, si $\omega_b \in [-1,1]$

$$\rho_j^b = \frac{1}{|2\gamma|}\int_{-1}^{\omega_b}du\int_{-u+(\omega_b-1)}^{1}dv + \int_{\omega_b}^{1}du\int_{-1}^{-u+(\omega_b+1)}dv \qquad (A.37)$$

Cara (100) de la red b.c.c.

$$\rho_j^b(\omega_b) = \frac{4}{|8\gamma|}\int_0^1\int_0^1\frac{du\,dv}{(u^2v^2-\omega_b^2)^{1/2}((1-v^2)(1-u^2))^{1/2}}\Big[1+$$

$$\left(\frac{(u^2v^2-\omega_b^2)^{1/2}-\omega_b}{uv}\right)^{2j}\left(\frac{u^2v^2-\omega_b^2-(\omega_b+u_0/4\gamma)^2}{u^2v^2-\omega_b^2+(\omega_b+u_0/4\gamma)^2}\right)\Big] X \qquad (A.38)$$

$$u(64\gamma^2u^2v^2-64\gamma^2\omega_b^2).$$

la condición es:

$$\pm uv > \omega_b \tag{A.39}$$

En este caso $\omega_b \in [-1,1]$ para que (A.38) no sea cero . De nuevo, hay tres regiones diferentes:

Si $\omega_b \in (0,1]$, (A.38) es:

$$\Gamma_j^b = \frac{4}{|8\gamma|}\int_{\omega_b}^{1} du \int_{\frac{\omega_b}{u}}^{1} dv \quad , \tag{A.310}$$

si $\omega_b \in [-1,0)$

$$\Gamma_j^b = \frac{4}{|8\gamma|}\int_{-\omega_b}^{1} du \int_{-\frac{\omega_b}{u}}^{1} dv \quad , \tag{A.311}$$

y si $\omega_b=0$

$$\Gamma_j^b = \frac{4}{|8\gamma|}\int_{0}^{1} du \int_{0}^{1} dv \quad . \tag{A.312}$$

Cara (100) de la red f.c.c.

$$\Gamma_j^b(\omega_b) = \frac{4}{|4\gamma|}\int_{-1}^{1}\int_{-u}^{1} \frac{du\,dv}{\left((u+v)^2-(uv-\omega_b)^2\right)^{1/2}\left((1-v^2)(1-u^2)\right)^{1/2}} \left[1+\left(\frac{uv-\omega_b+\left((u+v)^2-(uv-\omega_b)^2\right)^{1/2}}{u+v}\right)^{2j}\left(\frac{(u+v)^2-(uv-\omega_b)^2-(uv-\omega_b-u_0/2\gamma)^2}{(u+v)^2-(uv-\omega_b)^2+(uv-\omega_b-\frac{u_0}{2\gamma})^2}\right)\right] \times \tag{A.313}$$

$$u\left(16\gamma^2(u+v)^2-16\gamma^2(uv-\omega_b)^2\right) ,$$

la condición es:

$$\pm(u+v) > uv-\omega_b \tag{A.314}$$

En este caso $\omega_b \in [-1,3]$ para que (A.313) no sea cero. Hay dos regiones diferentes :

Cuando $\omega_b \in (0,3]$, (A.313) es:

$$\Gamma_j^b = \frac{4}{|4\gamma|}\int_{\frac{1}{2}(\omega_b-1)}^{1} du \int_{\frac{\omega_b-u}{u+1}}^{1} dv \tag{A.315}$$

y cuando $\omega_b \in [-1,0]$

$$\rho_j^b = \frac{4}{|4\gamma|}\left[\int_{\frac{1}{2}(\omega_b-1)}^{-\sqrt{-\omega_b}} du \int_{\frac{\omega_b-u}{u+1}}^{1} dv + \int_{-\sqrt{-\omega_b}}^{\sqrt{-\omega_b}} du \int_{\frac{u+\omega_b}{u-1}}^{1} dv + \int_{\sqrt{-\omega_b}}^{1} du \int_{\frac{\omega_b-u}{u+1}}^{1} dv\right] \tag{A.316}$$

Cara (110) de la red c.s.

$$\rho_j^b(\omega_b) = \frac{\sqrt{2}}{|2\gamma|}\int_{-1}^{1}\int_{0}^{1}\frac{du\,dv}{(4u^2-(\omega_b-v)^2)^{1/2}\left((1-u^2)(1-v^2)\right)^{1/2}}$$

$$\times\left[1+\left(\frac{\omega_b-v+(4u^2-(\omega_b-v)^2)^{1/2}}{2u}\right)^{2j}\left(\frac{4u^2-(\omega_b-v)^2-(\omega_b-v-\frac{u_0}{\gamma})^2}{4u^2-(\omega_b-v)^2+(\omega_b-v-\frac{u_0}{\gamma})^2}\right)\right]\times$$

$$u\left(16\gamma^2u^2-4\gamma^2(\omega_b-v)^2\right). \tag{A.317}$$

la condición es:

$$\pm 2u > \omega_b - v \tag{A.318}$$

En este caso $\omega_b \in [-3,3]$ para que (A.317) no sea cero. Existen cuatro regiones diferentes:

Cuando $\omega_b \in [-3,-1)$

$$\rho_j^b = \frac{\sqrt{2}}{|2\gamma|}\int_{-\frac{1}{2}(\omega_b+1)}^{1} du \int_{-1}^{2u+\omega_b} dv \tag{A.319}$$

Cuando $\omega_b \in (1,3]$

$$\rho_j^b = \frac{\sqrt{2}}{|2\gamma|}\int_{\frac{1}{2}(\omega_b-1)}^{1} du \int_{-2u+\omega_b}^{1} dv \tag{A.320}$$

Cuando $\omega_b \in [-1,0)$

$$\rho_j^b = \frac{\sqrt{2}}{|2\gamma|}\left[\int_{0}^{\frac{1}{2}(\omega_b+1)} du \int_{-2u+\omega_b}^{2u+\omega_b} dv + \int_{\frac{1}{2}(\omega_b+1)}^{\frac{1}{2}(1-\omega_b)} du \int_{-1}^{2u+\omega_b} dv + \int_{\frac{1}{2}(1-\omega_b)}^{1} du \int_{-1}^{1} dv\right] \tag{A.321}$$

Finalmente, cuando $\omega_b \in [0,1]$

$$\rho_j^b = \frac{\sqrt{2}}{|2\gamma|}\left[\int_0^{\frac{1}{2}(1+\omega b)} du \int_{-2u+\omega b}^{2u+\omega b} dv + \int_{\frac{1}{2}(1-\omega b)}^{\frac{1}{2}(\omega b+1)} du \int_{-2u+\omega b}^{1} dv + \int_{\frac{1}{2}(\omega b+1)}^{1} du \int_{-1}^{1} dv\right] \qquad (A.322)$$

Cara (110) de la red b.c.c.

$$\rho_j^b(\omega b) = \frac{4\sqrt{2}}{|8\gamma|}\int_{\cos\frac{\pi}{\sqrt{2}}}^{1}\int_{u}^{1}\frac{du\,dv}{\left(v^2/4-(-\omega b+v(u^2-\frac{1}{2}))\right)^{1/2}\left((1-u^2)(1-v^2)\right)^{1/2}}$$

$$\times\left[1+\left(\frac{\omega b+v(u^2-\frac{1}{2})+\left(\frac{v^2}{4}-(\omega b+v(u^2-\frac{1}{2}))\right)^{1/2}}{v/2}\right)^2\right]^{-1}\left(\frac{\frac{v^2}{4}-(-\omega b+v(u^2-\frac{1}{2}))-\left(-\omega b+v(u^2-\frac{1}{2})-\frac{u_0}{4\gamma}\right)^2}{\frac{v^2}{4}-(-\omega b+v(u^2-\frac{1}{2}))+\left(-\omega b+v(u^2-\frac{1}{2})-\frac{u_0}{4\gamma}\right)^2}\right)$$

$$\times\, u\left(16\gamma^2 v^2-64\gamma^2(-\omega b+v(u^2-1/2))^2\right). \qquad (A.323)$$

la condición es:

$$\pm v > 2(\omega b - v(u^2-1/2)) \qquad (A.324)$$

Para este caso $\omega_b \in [0,1]$. Hay tres regiones diferen - tes:

Cuando $\omega_b \in (0, \cos^2\frac{\pi}{\sqrt{2}}]$

$$\rho_j^b = \frac{4\sqrt{2}}{|8\gamma|}\left[\int_{\cos\frac{\pi}{\sqrt{2}}}^{-\frac{\sqrt{\omega b}}{u} = u\cos\frac{\pi}{2}+\operatorname{Sen}\frac{\pi}{2}\operatorname{Sen}(\cos^{-1}u)} du \int_{u\cos\frac{\pi}{2}+\operatorname{Sen}\frac{\pi}{2}\operatorname{Sen}(\cos^{-1}u)}^{1} dv + \int_{\sqrt{\omega b}}^{1} du\int_{\sqrt{\omega b}/u}^{1} dv\right] \qquad (A.325)$$

Cuando $\omega b \in (\cos^2\frac{\pi}{\sqrt{2}}, 1]$

$$\rho_j^b = \frac{4\sqrt{2}}{|8\gamma|}\int_{\sqrt{\omega b}}^{1} du \int_{\sqrt{\omega b}/u}^{1} dv \qquad (A.326)$$

Finalmente, cuando $\omega_b = 0$

$$\rho_j^b = \frac{4\sqrt{2}}{|8\gamma|}\int_{\cos\frac{\pi}{\sqrt{2}}}^{1} du \int_{\cos\frac{\pi}{\sqrt{2}}u+\operatorname{Sen}\frac{\pi}{\sqrt{2}}\operatorname{Sen}(\cos^{-1}u)}^{1} dv \qquad (A.327)$$

Cara (111) de la red c.s.

$$\rho_j^b(\omega_b) = \frac{\sqrt{3}}{|2\gamma|}\left\{\int_{\cos\frac{\pi}{3}}^{1}\int_{-1}^{u}\frac{du\,dv}{(1-\omega_b^2+4u^2+4uv)^{1/2}\left((1-v^2)(1-u^2)\right)^{1/2}}\right.$$

$$\times\left[1+\left(\frac{\omega_b+(1-\omega_b^2+4u^2+4uv)^{1/2}}{(1+4u^2+4uv)^{1/2}}\right)^{2j}\left(\frac{1-\omega_b^2+4u^2+4uv-(\omega_b-u_0/\gamma)^2}{1-\omega_b^2+4u^2+4uv+(\omega_b-u_0/\gamma)^2}\right)\right]\times$$

$$\left. u\left(4\gamma^2(1+4u^2+4uv)-4\gamma^2\omega_b^2\right)+\int_0^{\cos\frac{\pi}{3}}\int_{4u^3-3u}^{u}\cdots\right\} \qquad (A.328)$$

la condición es:

$$(1+4u^2+4uv) > \omega_b^2 \qquad (A.329)$$

En este caso $\omega_b \in [-3,3]$ para que (A.328) no sea cero. Hay cinco regiones diferentes:

Cuando $\omega_b \in (1,3]$ y $\quad_b$ $[-3,-1)$

$$\rho_j^b = \frac{\sqrt{3}}{|2\gamma|}\left[\int_{\frac{\omega_b^2}{4}-5/4}^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}(\omega_b^2-1)\right)^{1/2}} dv \int_{-\frac{v}{2}+\frac{1}{2}(v^2-(1-\omega_b^2))^{1/2}}^{1} du + \int_{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}(\omega_b^2-1)\right)^{1/2}}^{1} dv \int_{v}^{1} du\right] \qquad (A.330)$$

Cuando $\omega_b=0$, se integra sobre toda la zona.

Cuando $\omega_b \in (0,1]$ y $\omega_b \in [-1,0)$

$$\rho_j^b = \frac{\sqrt{3}}{|2\gamma|}\left[\int_{-1}^{-(1-\omega_b^2)^{1/2}} dv \int_{-\frac{v}{2}+\frac{1}{2}(v^2-(1-\omega_b^2))^{1/2}}^{1} du + \int_{v_0}^{-(1-\omega_b^2)^{1/2}} dv \int_{(v=4u^3-3u)f(v)}^{-\frac{v}{2}-\frac{1}{2}(v^2-(1-\omega_b^2))^{1/2}} du\right.$$

$$\left.+\int_{-(1-\omega_b^2)}^{0} dv \int_{(v=4u^3-3u)f(v)}^{1} du + \int_{0}^{1} dv \int_{-v}^{1} du\right] \qquad (A.331)$$

En (A.331) v_0 es solución de las ecuaciones acopladas $v = 4u_0^3-3u_0$ y $u_0 = -\frac{v_0}{2}-\frac{1}{2}(v_0^2-(1-\omega_b^2))^{1/2}$. Además $u(v)$ es la solución a la ecuación $v = 4u^3-3u$.

Cara (111) de la red f.c.c.

$$\rho_j^b(\omega_b) = \frac{4\sqrt{3}}{|4\gamma|}\left\{\int_{1/2}^{1}\int_{-1}^{u}\frac{du\,dv}{\left(\frac{1}{4}+uv+u^2-(uv+u^2-\omega_b-\frac{1}{2})^2\right)^{1/2}\left((1-v^2)(1-u^2)\right)^{1/2}}\right.$$

$$\left[1+\left(\frac{uv+u^2-\omega_b-\frac{1}{2}+(1/4+uv+u^2-(uv+u^2-\omega_b-1/2)^2)^{1/2}}{(1/4+uv+u^2)^{1/2}}\right)^{2j} \times\right.$$

$$\left.\left(\frac{1/4+uv+u^2-(uv+u^2-\omega_b-1/2)^2-(uv+u^2-\omega_b-1/2-u_0/2\gamma)^2}{1/4+uv+u^2-(uv+u^2-\omega_b-1/2)^2+(uv+u^2-\omega_b-1/2-u_0/2\gamma)^2}\right)\right] \times$$

$$u\left(16\gamma^2(1/4+uv+u^2)-16\gamma^2(uv+u^2-\omega_b-1/2)^2\right) \tag{A.332}$$

$$\left.+\int_0^{1/2}\int_{4u^3-3u}^{u}\cdots\cdots\right\};$$

la condición es:

$$(1/4+uv+u^2)>(uv+u^2-\omega_b-1/2)^2 \tag{A.333}$$

Para este caso $\omega_b \in [-1,3]$. Aquí no se discute la condición (A.333).

A.4 Densidad Local de Estados: contribución de los estados de superficie.

$$\rho_j^s(E) = \frac{1}{4}\iint_{(SBZ)} u(|u_0|-T(k_{\parallel}))\left(\frac{T(k_{\parallel})}{u_0}\right)^{2j}\left(1-\frac{T(k_{\parallel})^2}{u_0^2}\right)$$

$$\delta\left(E-W(k_{\parallel})-u_0-T(k_{\parallel})^2/u_0\right)dk_{\parallel} \tag{A.41}$$

Cara (100) de la red c.s.

La condición para la existencia de estados de superficie es:

$$\gamma<|u_0|. \tag{A.42}$$

Se define

$$\chi \equiv \omega_s-\frac{u_0}{2\gamma}-\frac{\gamma}{2u_0} \tag{A.43}$$

Resulta que $\chi \in [-2,2]$ para que (A.41) sea diferente de cero. Hay dos regiones diferentes:

Si $\chi \in (0,2]$

$$f_j^S(\omega_s)=\frac{1}{|2\gamma|}\,u(|u_0|-\gamma)\left(\frac{\gamma}{u_0}\right)^{2j}\left(1-\frac{\gamma^2}{u_0^2}\right)\int_{\chi-1}^{1}\frac{dv}{(1-v^2)^{1/2}(1-(\chi-v)^2)^{1/2}} \qquad (A.44)$$

Si $\chi \in [-2,0]$

$$f_j^S(\omega_s)=\frac{1}{|2\gamma|}\,u(|u_0|-\gamma)\left(\frac{\gamma}{u_0}\right)^{2j}\left(1-\frac{\gamma^2}{u_0^2}\right)\int_{-1}^{\chi+1}\frac{dv}{(1-v^2)^{1/2}(1-(\chi-v)^2)^{1/2}} \qquad (A.45)$$

Cara (100) de la red b.c.c.

La condición de existencia es:

$$-4\gamma\, uv < |u_0| \qquad (A.46)$$

Se define

$$\chi \equiv \left(\frac{u_0}{2\gamma}\left(-\omega_s-\frac{u_0}{8\gamma}\right)\right)^{1/2} \qquad (A.47)$$

Resulta que $\chi \in [-1,1]$ para que $f_j^S \neq 0$. Para este caso:

$$f_j^S(\omega_s) = \frac{4}{|8\gamma|}\left(\frac{4\gamma}{u_0}\chi\,\mathrm{Sig}(\chi)\right)^{2j-1}\left(1-\frac{16\gamma^2}{u_0^2}\chi^2\right)\times$$

$$\int_{\chi\,\mathrm{Sig}(\chi)}^{1}\frac{dv}{(1-v^2)^{1/2}(v^2-\chi^2)^{1/2}} \qquad (A.48)$$

donde $\mathrm{Sig}(\chi)$ es la función signo de χ.

Para los siguientes casos, no se hace la discusión sobre la condición de existencia.

Cara (100) de la red f.c.c.

La condición de existencia es:

$$-2\gamma(u+v) < |u_0| \qquad (A.49)$$

$$\rho_j^s(\omega_s) = \frac{4}{|4\gamma|}\int_{-1}^{1}\int_{-u}^{1} u\left(|u_0| + 2\gamma(u+v)\right)\left(\frac{2\gamma}{u_0}(u+v)\right)^{2j} \times$$

$$\frac{\left(1-\frac{4\gamma^2}{u_0^2}(u+v)^2\right)\delta\left(u+(2v-u_0v/\gamma)/2 \mp \frac{1}{2}\left((2v-\frac{u_0 v}{\gamma})^2 - 4(v^2+u_0\omega_s/\gamma + \frac{u_0^2}{4\gamma^2})\right)^{1/2}\right)}{(1-u^2)^{1/2}(1-v^2)^{1/2}\left|-v+\frac{2\gamma}{u_0}\left(\frac{u_0 v}{2\gamma}\pm\frac{1}{2}\left((2v-\frac{u_0v}{\gamma})^2-4(v^2+\frac{u_0\omega_s}{\gamma}+\frac{u_0^2}{4\gamma^2})\right)^{1/2}\right)\right|}\,du\,dv \qquad (A.410)$$

Cara (110) de la red c.s.

La condición de existencia es:

$$+2\gamma v < |u_0|. \qquad (A.411)$$

$$\rho_j^s(\omega_s) = \frac{\sqrt{2}}{|2\gamma|}\int_0^1\int_{-1}^1 u\left(|u_0|-2\gamma v\right)\left(\frac{2\gamma}{u_0}v\right)^{2m}\left(1-\frac{4\gamma^2}{u_0^2}v^2\right)\times$$

$$\frac{\delta(\omega_s - u - u_0/2\gamma - 2\gamma/u_0\, u^2)}{(1-v^2)^{1/2}(1-u^2)^{1/2}}\,du\,dv \qquad (A.412)$$

Cara (110) de la red b.c.c.

La condición de existencia es:

$$-2\gamma u < |u_0| \qquad (A.413)$$

$$\rho_j^s(\omega_s) = \frac{4\sqrt{2}}{|8\gamma|}\int_{\cos\frac{\pi}{\sqrt{2}}}^{1}\int_u^1 u\left(|u_0|+2\gamma u\right)(2\gamma u/u_0)^{2j}\left(1-4\gamma^2u^2/u_0^2\right)$$

$$\times \frac{\delta\left(v-\left(\pm((\omega_s+u_0/8\gamma)/u+\gamma u/2u_0+1/2\right)^{1/2}\right)}{(1-u^2)^{1/2}(1-v^2)^{1/2}\left|-2u\left(\pm((\omega_s+\frac{u_0}{8\gamma})/u+u\gamma/2u_0+1/2\right)^{1/2}\right|}\,du\,dv \qquad (A.414)$$

Cara (111) de la red c.s.

La condición de existencia es:

$$2\gamma\left(u^2+uv+1/4\right)^{1/2} < |u_0| \qquad \text{(A.415)}$$

$$T_j^s(\omega_s) = \frac{\sqrt{3}}{|2\gamma|}\left\{\int_{\cos\frac{\pi}{3}}^{1}\int_{-1}^{u} u\left(|u_0| - 2\gamma\left(u^2+uv+\tfrac{1}{4}\right)\right)^{1/2}\left(\frac{2\gamma\left(u^2+uv+1/4\right)^{1/2}}{u_0}\right)^{2j}\right.$$

$$\times\left(1-\frac{4\gamma^2\left(u^2+uv+\frac{1}{4}\right)}{u_0^2}\right)\frac{\delta\left(\omega_s - u_0/2\gamma - \frac{2\gamma}{u_0}\left(u^2+uv+1/4\right)\right)\,du\,dv}{\left(1-v^2\right)^{1/2}\left(1-u^2\right)^{1/2}}$$

$$\left.+\int_0^{\cos\frac{\pi}{3}}\int_{4u^3-3u}^{u}\cdots\cdots\cdots\right\} \qquad \text{(A.416)}$$

Cara (111) de la red f.c.c.

La condición de existencia es:

$$-2\gamma\left(1/4+uv+u^2\right)^{1/2} < |u_0| \qquad \text{(A.417)}$$

$$T_j^s(\omega_s) = \frac{4\sqrt{3}}{|4\gamma|}\left\{\int_{1/2}^{1}\int_{-1}^{u} u\left(|u_0| + 2\gamma\left(1/4+uv+u^2\right)^{1/2}\right)\times\left(\frac{2\gamma\left(1/4+uv+u^2\right)^{1/2}}{u_0}\right)^{2j}\right.$$

$$\times\left(1-\frac{4\gamma^2\left(1/4+uv+u^2\right)}{u_0^2}\right)\frac{\delta\left(\omega_s+\left(uv+u^2-1/2\right)-u_0/4\gamma-\frac{\gamma}{u_0}\left(1/4+uv+u^2\right)\right)du\,dv}{\left(1-u^2\right)^{1/2}\left(1-v^2\right)^{1/2}}$$

$$\left.+\int_0^{1/2}\int_{4u^3-3u}^{u}\cdots\cdots\right\} \qquad \text{(A.418)}$$