

## Densidades electrónicas y electrones efectivos

Las densidades electrónicas del modelo de dispersión son “el número de electrones por volumen” que intervienen en un “oscilador” del modelo de dispersión. La pregunta es, ¿podemos realizar medidas indirectas para hallar estas densidades electrónicas? ¿O la única forma de hallarlas es ajustando el modelo a una curva de permitividad eléctrica frente a energía?

En primer lugar, la única ecuación, que no calcula, pero sí crea una relación entre las densidades electrónicas que puede servir de restricción al modelo es:

The number densities of the bound electrons are inter-related by the effective number of electrons  $n_j^*$  ( $j = 1,2$ ) contributing to the optical properties over the frequency range  $0 < \omega < \omega_{nj}^{12}$  such that

$$\frac{n_1}{n_2} = \left( \rho \frac{N_0}{M} n_1^* \right) / \left( \rho \frac{N_0}{M} n_2^* \right) = \frac{n_1^*}{n_2^*} = \frac{1}{12} \quad (5)$$

where  $\rho$  is the density,  $N_0$  the Avogadro number, and  $M$  the molecular mass. An additional relation is provided by the conservation equation

Propuesta por Lee\_Tien1981.

Costó mucho encontrar la explicación a dicha relación. En primer lugar porque no lo utiliza ningún otro autor (relación entre densidades electrónicas del modelo de dispersión y electrones efectivos) y por otro lugar, por la equivocada (quizá simplificada) explicación que se da en Bond\_Bergstrom2006:

Stull and Plass (1960) introduced the dispersion equations to model the refractive index of carbon, estimating parameters from the data of Senfleben and Benedict (1918). Boynton et al. (1968) and Dalzell and Sarofim (1969) were among the first to apply the theory to carbon in flames. Subsequent studies provided different measurements and interpretations (Lee and Tien 1981; Ben Hamadi et al. 1987; Habib and Vervisch 1988; Chang and Charalampopoulos 1990). Most commonly, three types of electrons are considered: (1)  $sp^2$ -bonded electrons, (2)  $\pi$  electrons, and (3) free conduction electrons, which have a resonant frequency of zero. Electrons in the  $\sigma$  shell absorb at ultraviolet wavelengths and do not affect visible absorption (Lee and Tien 1981).

Esta explicación de relacionar el “n1” con electrones  $sp^2$  y “n2” con electrones “pi” no es correcta. A pesar de ello, dada la semejanza entre “12” y el número “6” (electrones en el carbono), siguiendo un razonamiento propuesto por un contacto de Alexis (erróneo, pero que nos hizo pensar que era el camino), llegamos a la siguiente explicación:

Hay 6 electrones en total en un átomo de carbono. En el grafito, 2 electrones están metidos en un orbital s. Otros 3 electrones están metidos en orbitales  $sp^2$ . El último electrón está metido en el orbital “pi”, que sabemos que tiene dos “lóbulos”.

Imaginamos 6 electrones repartidos en 7 cajas. Las densidades serían:  $1/6 + 1/6 + 1/6 + 1/6 + 1/6 + 0,5/6 + 0,5/6$ .

Por tanto... es como si consideramos que el orbital “pi” tiene 2 cajas y por tanto el electrón se divide entre esos dos espacios. Los otros 5 electrones están cada uno en su caja.

Así, la densidad de los electrones “pi” es  $0,5/6 = 1/12$  la densidad total electrónica.

Si hubiera enlaces sp3... esto cambiaría. Ya que no habría 3 electrones en sp2 y 1 en "pi" (de media). Imaginemos que tenemos 3,3 electrones en sp2 y sp3, tendríamos 0,7 electrones en "Pi" y la relación sería:

$$0,7/(6*2)$$

Que tiene sentido, porque cuanto más sp3... menos electrones libres en "pi".

Esta explicación se basa en considerar a los electrones "bound1" como electrones "pi". Según el modelo, esos electrones estarían realizando el salto del infrarrojo (el que tiene menos energía). No cuadra perfectamente, ya que todo parecía indicar que solo los electrones "pi" interactúan con la luz. Pero, al menos en el modelo de dispersión, sí parece que se distribuye el "1" a los "pi" y el "2" a los sigma.

La explicación anterior es una manera forzada de llegar al 1/12. De hecho, la primera inconsistencia es con el balance total de Lee\_Tien1981:

$$n_t = n_1 + n_2 + n_f$$

Como comentaba Magín:

El problema de interpretar que los electrones pi "valen por medio" es que en entonces no tiene consistencia el "balance" de electrones que propone Lee\_Tien1981. Por ejemplo, para el grafito:  $n_2 = n_{total} - n_1 - n_f$ , es decir:  $n_2/n_{total} = 1 - 1/12 - n_f/12$ . Según tu interpretación, suponiendo que no haya electrones libres ( $n_f=0$ ), se obtendría  $n_2/n_{total} = 11/12$ . ¿Tiene sentido esto? ¿Tiene sentido que el lóbulo no ocupado de los pi ( $n_1$ ) se le asigne a los sigma ( $n_2$ )? ¿Tiene sentido que se tomen 5.5 electrones sigma, cuando en realidad solo tiene 5 (2 s y 3 sp2)?

En realidad, la forma razonable de obtener dicha relación es a partir de los electrones efectivos. No obstante, cabe señalar la importancia que tiene los electrones "pi" y "sp2" en las explicaciones de muchos artículos cuando el grafito interactúa con la luz.

Por ejemplo, en Marinopounlus2004 se dice:

the matrix inversion. Making the approximation  $\epsilon_{\vec{c},\vec{c}}^{-1}(\mathbf{q})$  range with a pronounced peak at 14 eV. The origin of the

245419-3

---

MARINOPOULOS, REINING, RUBIO, AND OLEVANO

PHYSICAL REVIEW B 69, 245419 (2004)

peaks at 4 and 14 eV is due to  $\pi \rightarrow \pi^*$  and  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  interband transitions, respectively, according to the earlier interpretations by Bassani and Parravicini<sup>16</sup> who assumed a two-

and/or  $\sigma \rightarrow \pi^*$  interband transitions according to the selection rule analysis of Bassani and Parravicini.<sup>16</sup> We have found that the 11 eV peak originates principally from  $\pi$

between bands in the Brillouin zone. The  $\pi \rightarrow \pi^*$  type transitions (between the bands of  $\pi$  and  $\pi^*$  character close to the Fermi energy  $E_F$ ) are responsible for the peak structure in the spectrum at 0–5 eV. The most prominent peak in this range is at 4 eV and originates from  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions between parallel bands in the region of the M and L points of the Brillouin zone (denoted by the solid arrows in Fig. 2).

Antes de presentar el artículo de Taft1965 y la explicación de los electrones efectivos, cabe señalar que se realizó un esfuerzo importante intentando aclarar esto a través de teorías más complejas que la de los orbitales atómicos (s, sp2, sp3, pi...). Como se ve en la explicación de Marinopounlus2004, aparecen términos como pi\*, puntos M y L y zona de Brillouin. Pensábamos que, aclarando esto, podríamos llegar a la relación de 1/12.

Brevemente, podemos explicar la base de dichas teorías. Primero, en relación al “asterisco”, se refiere a “antibonding” orbitals.

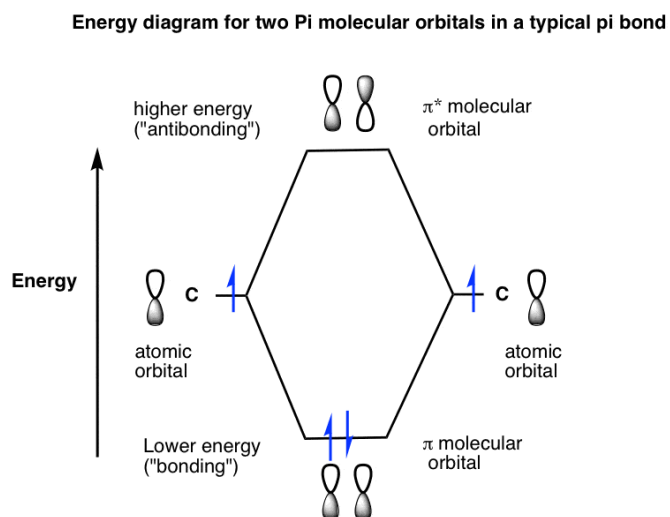
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Book%3A\\_CLUE\\_\(Cooper\\_and\\_Klymkowsky\)/3%3A\\_Elements\\_Bonding\\_and\\_Physical\\_Properties/3.3%3A\\_Carbon%3A\\_An\\_Amazingly\\_Allotropic\\_Element/3.3.3%3A\\_Graphite](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_CLUE_(Cooper_and_Klymkowsky)/3%3A_Elements_Bonding_and_Physical_Properties/3.3%3A_Carbon%3A_An_Amazingly_Allotropic_Element/3.3.3%3A_Graphite)

To explain the fact that graphite conducts electricity, we use an idea from molecular orbital (MO) theory, namely that bonding and antibonding MOs are formed from the adjacent p orbitals that extend over the sheet surface. The energy difference between these orbitals is not large and electrons can move from one to the other, allowing the movement of electrons throughout the whole sheet of graphite, which gives it many of the properties that we associate with metals. Note that we use both the hybridization model, which explains the planar framework of C–C bonds in graphite, and molecular orbital theory, which explains graphite’s electrical conductivity.

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Chemical\\_Bonding/Molecular\\_Orbital\\_Theory/Bonding\\_and\\_antibonding\\_orbitals#:~:text=Antibonding%20vs.,Bonding%20Orbitals,are%20placed%20into%20antibonding%20orbitals.&text=Electrons%20will%20fill%20according%20to%20the%20energy%20levels%20of%20the%20orbitals.](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Chemical_Bonding/Molecular_Orbital_Theory/Bonding_and_antibonding_orbitals#:~:text=Antibonding%20vs.,Bonding%20Orbitals,are%20placed%20into%20antibonding%20orbitals.&text=Electrons%20will%20fill%20according%20to%20the%20energy%20levels%20of%20the%20orbitals.)

<https://www.masterorganicchemistry.com/2017/02/14/molecular-orbital-pi-bond/>

No electrons may have the exact same quantum number. A bonding orbital can hold two electrons, each with opposite spin, and that’s it. Polygamy may be a thing in some cultures, and “alternative lifestyles” abound, but Wolfgang Pauli’s exclusion principle is more unbreakable than any religious or cultural ordinance.



By “quantum numbers”, we mean ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ , and spin), the parameters of the Schrödinger wave equation which describes the energy and positions of electrons. What we call “orbitals” are actually 3-dimensional shapes where there is a 95% probability of an electron being found. Each orbital (a unique combination of  $n$ ,  $l$ , and  $m$ ) can accommodate a pair of electrons with opposite spin,  $+1/2$  and  $-1/2$ .

Hence, when we populate our energy diagram with electrons, the most that any individual orbital can accommodate is two.

The Aufbau principle states that the lowest energy orbitals are filled first. It’s a bit like a Greyhound bus; people only stand in the aisles once the seats fill up.

*When atomic orbitals overlap, they form molecular orbitals: areas of space where electrons are shared between atoms. The number of molecular orbitals always equals the number of contributing atomic orbitals. For the simple case of a pi bond, note that the Pi molecular orbital is the "highest occupied molecular orbital" (or HOMO) and the Pi\* orbital is the "lowest-unoccupied molecular orbital", or LUMO.*

La explicación anterior fue una "calle sin salida". Por ello, pensamos que la relación 1/12 podía hallarse en la teoría más avanzada sobre la estructura electrónica del grafito: la teoría de bandas del grafito, desarrollada por Wallace1946 y McClure1957. Aunque no se va a desarrollar aquí, dicha teoría básicamente aplica la mecánica cuántica (ecuación de Schrödinger) a la geometría del grafito, y obtiene una serie de "puntos" y "zonas" en un determinado "espacio vectorial". En ningún caso esto sirvió para hallar la relación de 1/12, pero ciertos "saltos energéticos" entre zonas descritos en esta teoría van a tener relación con las frecuencias de resonancia del modelo de dispersión.

Por tanto, dejando de lado la estructura electrónica del grafito, centramos la atención en el artículo de Taft1965. Es importante indicar que en este punto descartamos la posibilidad de hallar densidades electrónicas del modelo de dispersión con medidas como el Raman, DRX o similar (nuestra idea inicial). Dichas medidas sí están relacionadas con la estructura electrónica del grafito y con la teoría de bandas, pero el salto de aquí a nuestros "n1" o "n2" no lo logramos. Esto se debe a que el modelo de dispersión es muy específico a "modelar" la interacción con la luz. Los osciladores del modelo, no tienen un paralelismo físico completo, sino que explican un "fenómeno" a través de una simplificación del "material (en nuestro caso grafito)" compuesto por "muelles" que responden a determinadas frecuencias.

Centrándonos ahora en el artículo de Taft1965. En primer lugar, la medida experimental necesaria para poder avanzar es la reflectancia:

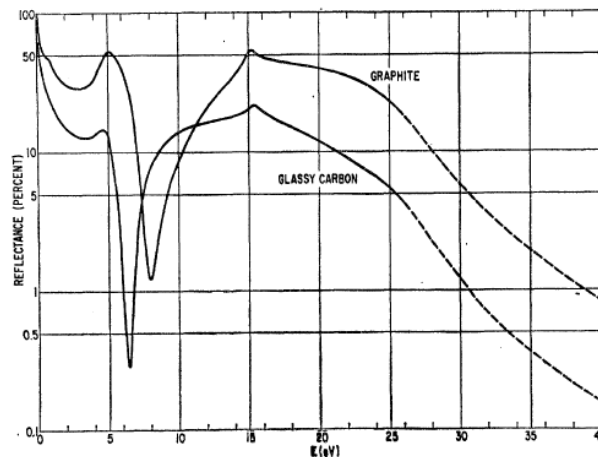


FIG. 1. The spectral dependence of the reflectance of graphite and glassy carbon. The extrapolations of the reflectance curves above 26 eV, used in the analysis of these data, are indicated by the dashed lines.

Taft1965 comenta que las curvas de constante dieléctricas en función de la energía las obtiene a partir de la reflectancia y de la aplicación de un análisis de Kramers-Kronig. La reflectancia (o reflectividad) se puede definir como:

$$R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2}$$

Las relaciones de Kramers-Kronig son (según PDF: Propiedades ópticas de los semiconductores):

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' [\epsilon_1(\omega') - 1]}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

A pesar de intentarlo (Chari), no se llegó a aclarar perfectamente cómo obtener las constantes dieléctricas a través de la reflectancia. No obstante, no vamos a poder obtener la reflectancia de muestras de hollín de forma experimental.

Pasamos ahora a la figura, probablemente más importante de este apartado, de Taft1965:

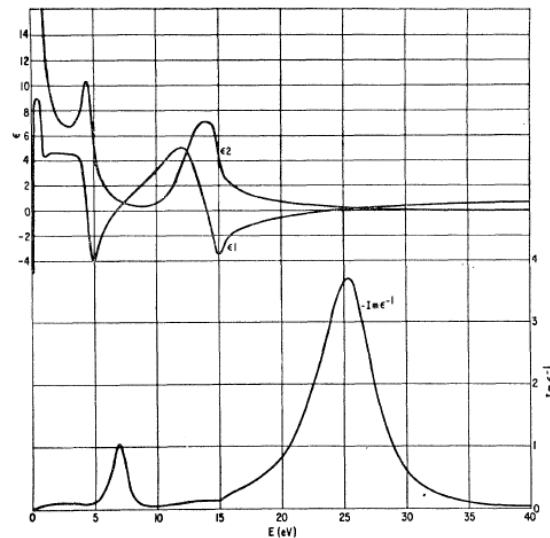


FIG. 2. The spectral dependence of the real and imaginary parts of the dielectric constant,  $\epsilon_1$  and  $\epsilon_2$ , and the energy-loss function  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  for graphite obtained by Kramers-Kronig analysis of the curve of Fig. 1.

En dicha figura, sobre todo en la constante dieléctrica imaginaria, se ven “dos picos” que, obviamente, podía pensarse que estaban asociados a las “dos oscilaciones” ( $n_1$  y  $n_2$ ) tomadas por Lee\_Tien1981. Aclaremos esto que, como veremos, complicó la situación por una equivocación en la conversión de unidades.

and a network of 50 or more carbon atoms have approximately the same  $\pi$  bands as in graphite.<sup>9</sup> The typical soot particles range in size from a few hundred angstroms to a few microns, and as shown by electron microscope, they are generally spherical and formed of graphitic layers of about 20 Å in dimension.<sup>10</sup> It is therefore reasonable to assume that soot particles possess the same  $\pi$  bands as in graphite. Since the graphite optical transitions involving the  $\pi$  bands are in the visible and infrared<sup>11,12</sup> (0.26  $\mu\text{m}$  and 1.5  $\mu\text{m}$ ), while the  $\sigma$  band transitions occur well below the ultraviolet ( $<0.1 \mu\text{m}$ ), an accurate account of the optical properties in the visible and infrared can be obtained by considering the  $\pi$  bands only.

Lo primero que vemos, es que Lee\_Tien1981 descarta la implicación de “bound electrones” o electrones asociados a enlaces sigma. Habla de dos transiciones en el visible y el infrarrojo de 0,26 y 1,5 micrómetros.

1,5 micrómetros coincide con 0,82 eV (mencionado en el artículo de Yasinsky1965). En dicho artículo, se estudia la banda de infrarrojos.

Por otro lado, 0,26 micrómetros coinciden con 4,7 eV. La transición cerca de los 5 eV es ampliamente mencionada en otros artículos (ver Zunger1975).

El problema aquí, es que los picos de la figura 2 de Taft1965 no coinciden con estos números. El de 5 eV sí, pero luego hay uno en aproximadamente 14 eV, muy lejos de la banda de infrarrojos y visible, ¿qué está pasando?

Por otro lado, nos dimos cuenta que las frecuencias de resonancia debían coincidir con los picos de la constante dieléctrica imaginaria. Así, según menciona Lee\_Tien1981:

TABLE I  
Dispersion constants at 300°K

Electrons	Number density, n		Natural frequency $\omega \times 10^{-15}, \text{sec}^{-1}$	Damping constants $g \times 10^{-15}, \text{sec}^{-1}$	
	Present	Dalzall & Sarofim <sup>15</sup>		Present	Dalzall & Sarofim <sup>15</sup>
free	$n_f$	$n_f$	—	0.54	6.0
bound, 1	$n_1 = \frac{1}{12} n_t$	$n_1$	1.25	$g_{b1}$	6.0
bound, 2	$n_2 = n_t - n_1 - n_f$	$n_2$	7.25	2.53	7.25

Los valores 1,25 y 7,25 E-15 son las frecuencias de resonancia, pasadas a eV son:

1,25 E-15 s-1 son aproximadamente 5 eV

7,25 E-15 s-1 son aproximadamente 30 eV.

Estos valores se acercan (no coinciden) con los picos de la función “energy loss”, que tal y como dice Taft1965, se define:

$$-\text{Im}\epsilon^{-1} = \epsilon_2 / (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2),$$

Este error de conversión de unidades y el parecido con los picos de la función “energy loss” nos retrasó sustancialmente los avances. La conversión se debe realizar considerando el “2pi” de “radianes/segundo”. Así, aproximadamente los valores de 5 y 30 eV se dividen entre 6, dando por tanto oscilaciones en el infrarrojo y visible, como era esperable:

1,25 E-15 s-1 se corresponde con 0,82 eV

7,25 E-15 s-1 se corresponde con 4,7 eV

Por tanto, y esto es importante, el modelo aplicado por Lee\_Tien1981 no modela la oscilación de 14 eV porque no le interesa. Eso sería el “n3\*”. Y, por otro lado, los valores de Taft1965 no muestran la oscilación de 0,82 eV, y por ello Lee\_Tien1981 hace referencia a los datos de Yasinsky1965 para el estudio de este pico. Con esto, queda aclarado dónde están nuestros “n1” y “n2”, electrones que interactúan en las franjas de infrarrojos (0,82 eV) y visible (4,7 eV) respectivamente.

A partir de aquí, necesitamos saber calcular los electrones efectivos que, según Taft1965, son:

Justification for the point of view taken in this paper is obtained from an evaluation of the sum rule

$$\int_0^{\omega_0} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega = (2\pi^2 N e^2 / m) n_{\text{eff}}, \quad (3)$$

where  $n_{\text{eff}}$  is the effective number of electrons per atom (in a crystal of atom density  $N$ ) contributing to the optical properties in the range to  $\omega_0$ .<sup>5,21</sup> Since transitions

Dicha fórmula es de compleja utilización, debido a las unidades. La fórmula que funciona es:

Unidades

$$n_{\text{eff}} = \frac{8 \epsilon_0 \cdot m_0 \cdot \pi}{e^2 \cdot N} \cdot \int_0^{\omega_0} \omega \cdot \epsilon_2(\omega) d\omega$$

$$\frac{\frac{C^2}{N \cdot m^2 \cdot kg}}{e^2 \cdot \frac{1}{m^3}} = \frac{kg \cdot m}{N} = \frac{kg \cdot m}{kg \cdot \frac{m}{s^2}} = s^2$$

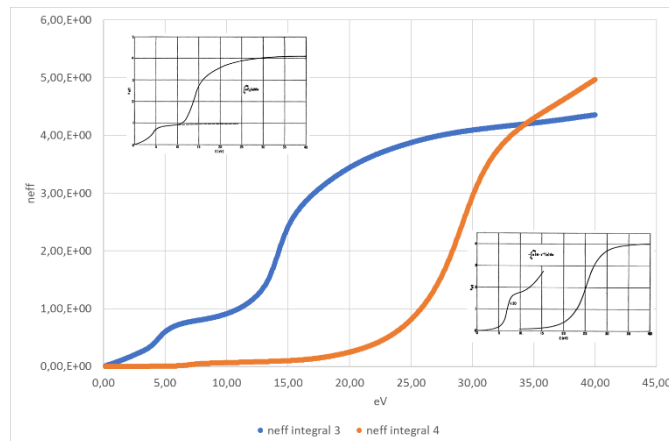
Esta BIEN

Necesitamos los datos de constante dieléctrica imaginaria para poder integrar y obtener los electrones efectivos. Dichos datos los obtenemos de:

<https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=C&page=Djurisic-o>

Basados en el artículo de Djurisic\_Li1999.

Con estos datos, obtuvimos gráficas similares a las representadas por Taft1965:



Hay que indicar (ver gráfica) que Taft1965 da otra ecuación para calcular los electrones efectivos, basada en la función “energy loss”:

$$-\int_0^{\omega_0} \omega \text{Im} \epsilon^{-1}(\omega) d\omega = (2\pi^2 N e^2 / m) n_{\text{eff}},$$

Según explica, este gráfico no distingue entre enlaces sigma y pi, tiene en cuenta “todo”. Aunque no lo entendemos del todo, parece claro que es la primera ecuación (línea azul) la que hay que

tener en cuenta para el cálculo de los electrones efectivos, al menos a las frecuencias que nosotros estamos trabajando.

Antes de continuar, podemos realizar un pequeño inciso, hablando sobre el diamante. El hollín puede ser estudiado como un material que se encuentra entre el grafito y el diamante. Por ello, es de interés tener datos del diamante. Así, en esta misma web, se puede encontrar datos para el diamante (nota: también hay datos para “soot” que quizá podríamos utilizar...):

<https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=C&page=Phillip>

Basados en el artículo de Philipp1964.

Sabiendo todo lo anterior, estamos preparados para calcular los electrones efectivos que contribuyen a cierto rango de frecuencias. Así, en el Excel del modelo de dispersión, tenemos:

Cálculo de los electrones efectivos totales “nt\*”: Desde la fila 66 hasta la fila 454, que se corresponde con 14,25 eV y 0,049 eV respectivamente (columna R).

Cálculo de los electrones efectivos “n1\*”: Desde la fila 220 hasta la fila 454, que se corresponde con 0,82 eV (aprox) y 0,049 eV respectivamente (columna R).

Cálculo de los electrones efectivos “n2\*”: Desde la fila 189 hasta la fila 219, que se corresponde con 4,7 eV y 0,82 eV respectivamente (columna R).

Cálculo de los electrones efectivos “n3\*”: Desde la fila 66 hasta la fila 188, que se corresponde con 14,25 eV y 4,7 eV (aprox) respectivamente (columna R).

Como vemos, no “superponemos” los cálculos, es decir, la integral propuesta por Taft1965, nos dice ir desde cero hasta la frecuencia de interés. Nuestras integrales van desde una frecuencia hasta otra, y los electrones efectivos n1\*, n2\* o n3\* no se superponen (se pueden sumar para hallar el total, siguiendo el “balance de electrones”).

Hay que recordar, que hay unos electrones libres que no estamos considerando. Este término es pequeño y podemos ignorarlo en este tipo de cálculos. Ya hablaremos de esto más y su relación con la conductividad.

Bien, pues dividiendo n1/(n1+n2) para el caso del grafito de Djurisc\_Li1999 tenemos que sale: 8,59 E-2, siendo 1/12=8,3 E-2. En este punto, podemos volver a la relación propuesta por Lee\_Tien1981:

The number densities of the bound electrons are inter-related by the effective number of electrons  $n_j^*$  ( $j = 1,2$ ) contributing to the optical properties over the frequency range  $0 < \omega < \omega_{bj}$ <sup>12</sup> such that

$$\frac{n_1}{n_t} = \left( \rho \frac{N_0}{M} n_1^* \right) / \left( \rho \frac{N_0}{M} n_2^* \right) = \frac{n_1^*}{n_2^*} = \frac{1}{12} \quad (5)$$

where  $\rho$  is the density,  $N_0$  the Avogadro number, and  $M$  the molecular mass. An additional relation is provided by the conservation equation

En primer lugar, hemos considerado un error que ponga n2\* y no nt\*. Eso, o que define n2\* como la integral de cero a 4,7 eV (es decir, que n2\* es igual a nt\*). En cualquier caso, nosotros hemos definido n2\* como los electrones efectivos que hay entre 0,82 eV y 4,7 eV. Y pensamos que es lo correcto. Por tanto nt\*=n1\*+n2\* (para nosotros). Y además:



$$n_1/nt=n_1^*/nt^*$$

Merece la pena aclarar qué es  $nt$  (o  $nt^*$ ).  $nt^*$  son los electrones efectivos totales de nuestro modelo. Si queremos modelar hasta 4,7 eV, serán los electrones que hay en el rango 0-4,7 eV.  $nt$  será la densidad electrónica de esos electrones. Por tanto, si no queremos modelar “ $n_3$ ” (el pico aprox 14 eV), no se incluye en el modelo.

Aquí, solo queda aclarar la ecuación de Lee\_Tien1981:

$$n_i = n_1 + n_2 + n_f$$

Hay que recordar que aquí se suman “densidades electrónicas”, que son electrones/m<sup>3</sup>. ¿Tiene sentido esta suma? Para que tenga sentido, hay que considerar que los electrones “ $n_1$ ” ocupan el mismo volumen que los electrones “ $n_2$ ” y que los electrones “ $n_f$ ”. ¿Es esto una simplificación? Parece como si fueran densidades electrónicas de “electrones por átomo” y se esté poniendo “el volumen del átomo” en el denominador (¿está esto relacionado con la deducción que hace Lee\_Tien1981 de la ecuación? Cuando introduce el número de Avogadro, la masa atómica y la densidad).

En el caso de los electrones efectivos:

$$nt^* = n_1^* + n_2^* + n_f^*$$

Como hemos dicho anteriormente, podemos despreocuparnos de los electrones libres en algunos cálculos, ya que son una cantidad (ver Lee\_Tien1981) con 2 órdenes de magnitud menor. Ahora bien, siguen siendo muy importantes para modelar las bajas energías (sin electrones libres, la constante dieléctrica imaginaria tiende a cero cuando nos acercamos a 0 eV). El término asociado a los electrones libres del modelo de dispersión (que no modela un oscilador, no tiene frecuencia de resonancia), será discutido en otro apartado.

Antes de continuar, queda una pregunta... que dejamos sin responder. ¿Por qué pone Lee\_Tien1981 1/12 y no pone 0,083? ¿Le dio exactamente la relación 1/12? Poner una fracción, sugiere que el número se puede deducir de principios “básicos”, que no requiere el cálculo complejo de electrones efectivos... y por ello (entre otras razones) dimos tantas vueltas para intentar explicarlo.

Entendido hasta aquí, tenemos una herramienta para poner una restricción a los parámetros de nuestro modelo:

$$n_1/nt=n_1^*/nt^*$$

De hecho, el modelo de Stag\_Champopoulos1993, cumple que la anterior relación es 1/12 exactamente.

¿Cómo podemos modificar dicha relación para nuestro hollín?

Aquí, se debe aplicar unas suposiciones lógicas, que probablemente no podamos comprobar, pero sabemos que van a acercarse más al valor real. El hollín se encuentra entre el grafito y el diamante, teniendo más enlaces sp<sup>3</sup> que el grafito (que no tiene) y menos que el diamante (todos los enlaces son sp<sup>3</sup>).

En el diamante se cumple que  $n_1^*=0$  y que  $n_2^*=0$ .

En el grafito de Stag\_Charampoulos1993 (utilizamos esto en el modelo de dispersión, porque no tenemos los valores del modelo de dispersión de Djurisc\_ Li1999),  $n1^*=3,8 \text{ E-1}$  o  $n2^*=4,18 \cdot 10^{-1}$ .

Se podría realizar una escala lineal:

- Para  $n1^*$ : entre 0 y  $3,8 \text{ E-1}$

- Para  $n2^*$ : entre 0 y  $4,18 \cdot 10^{-1}$

El valor "0" equivale al diamante, con un porcentaje de  $sp^2$  de "0 %". Y el valor de  $3,8 \text{ E-1}$  o  $4,18 \cdot 10^{-1}$  equivale al grafito, con un porcentaje de  $sp^2$  del "100 %". Algo parecido realizó Lascovich1991:

Table 2  
D parameter and percentages of  $sp^2$  sites for different samples

Samples	D (eV)	% $sp^2$
GRA	22.5	100
GRA*	22	98
i-C	19.4	75
i-C*	22	98
DIA	14.2	—
DIA*	16.0	20
i-C:H1	16	20
i-C:H1*	21.8	91
i-C:H2	16.5	28
i-C:H3	17	34
i-C:H4	16.5	28
i-C:H5	17	34
i-C:H6	19	58

The  $sp^2$  percentage is estimated by a linear interpolation between diamond (100%  $sp^2$ ) and graphite (0%  $sp^2$ ) D values.

Comentar aquí, que tenemos valores de electrones efectivos para hollín de varios modelos en el Excel, pero no tenemos un análisis de estos hollines para saber su porcentaje de  $sp^2$  o  $sp^3$ . No obstante, dichos valores pueden servirnos de referencia.