

Estructura de la Materia 2

Primer Cuatrimestre - 2020

Guía 4

Seguimos trabajando sobre la guía 4: potencial periódico débil. En esta clase vamos a retomar los ejemplos que dio Tomás en la clase por Zoom y completar la resolución, investigando cómo se modifica la estructura de bandas en casos concretos. Comenzaremos con una introducción muy general para recordar qué tipo de problemas estamos resolviendo y los supuestos involucrados. Luego retomaremos el ejemplo de la cadena unidimensional e iremos introduciendo las herramientas vistas en la teórica a medida que avancemos. Intentaremos pasar en limpio los pasos cual receta de cocina para luego aplicarlos a la red 2D de forma más sistemática.

Potencial periódico débil

Comencemos con un repaso algunos puntos importantes:

- **¿Qué potencial?** Todo este formalismo apunta a resolver los estados electrónicos, asumiendo núcleos fijos. Es decir, nos concentraremos en el efectos de un potencial $U(\mathbf{r})$ sobre electrones que, en ausencia de dicho potencial, estarían libres. Más puntualmente, deberíamos decir que lo que buscamos son los estados de *un electrón* en dicho potencial, ya que ignoraremos la interacción entre electrones, salvo por el principio de exclusión. Por lo tanto, los problemas tendrán un Hamiltoniano de la forma

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U. \quad (1)$$

- **Periódico** La motivación de este formalismo es hallar los estados electrónicos y las propiedades que se derivan de este en sólidos cristalinos. Por lo tanto, asumiendo que cada *celda* del cristal (podríamos pensar en una red con base) aporta un potencial de tipo Coulombiano, $U_i(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, el potencial total

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i U_i(\mathbf{r}) = \sum_i U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad (2)$$

satisface que

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = \sum_i U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i + \mathbf{R}_j) = \sum_{i'} U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i'}) = U(\mathbf{r}), \quad (3)$$

ya que $\mathbf{R}_{i'} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$ es también un vector de la red de Bravais y la suma es sobre todos los sitios de la red. Por lo tanto, consideraremos potenciales cuya periodicidad esté dada por la periodicidad de la red de Bravais subyacente. Como consecuencia inmediata de esto, el potencial puede desarrollarse como una serie de Fourier

$$U(\mathbf{r}) = \sum_l e^{i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{K}_l), \quad \text{con } U(\mathbf{K}) = \frac{1}{v} \int_{\text{CP}} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} U(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Según el **Teorema de Bloch**, los autoestados de un Hamiltoniano con potencial periódico son de la forma $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, donde $\mathbf{k} \in 1\text{ZB}$ y $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ para todo \mathbf{R}_l de la red de Bravais subyacente. Es decir, tienen la misma periodicidad que el potencial.

La misma demostración del teorema nos muestra que cada $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ puede escribirse como una serie de Fourier **de la forma**¹

$$u(\mathbf{r}) = \sum_l c_l e^{-i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}}, \quad (5)$$

donde la suma es sobre todos los vectores \mathbf{K}_l de la red recíproca. Es decir, **cada una** de las soluciones es una combinación de ondas planas con vectores de onda \mathbf{q}_i que solo difieren entre sí por un vector de la red recíproca. Dicho de otra forma, el Hamiltoniano del problema, expresado en términos de ondas planas con $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, queda automáticamente diagonalizado *en bloques* de igual \mathbf{k} , independientemente de los detalles del potencial. Así, **para cada uno** de los N vectores \mathbf{k} en la 1ZB, tenemos un problema de autovalores (energía $\epsilon(\mathbf{k})$) y autovectores (conjunto de coeficientes c_l) de la forma

$$\left(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_l^0(\mathbf{k})\right) c_l = \sum_{l'} U_{l,l'} c_{l'}, \quad \text{con } \epsilon_l^0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{K}_l)^2 \quad (6)$$

donde cada índice l corresponden a un vector \mathbf{K}_l de la red recíproca y $U_{l',l} = U(\mathbf{K}_{l'} - \mathbf{K}_l)$ es el coeficiente de Fourier del potencial, correspondiente al vector $\mathbf{K} = \mathbf{K}_{l'} - \mathbf{K}_l$.

En el límite $N \rightarrow \infty$, el conjunto de vectores \mathbf{k} permitidos se aproximan a un continuo. Así, si ordenamos los autovalores correspondientes a cada \mathbf{k} como $\epsilon_1(\mathbf{k}) \leq \epsilon_2(\mathbf{k}) \leq \dots$, cada uno de los $\epsilon_n(\mathbf{k})$ es una función continua y periódica en la 1ZB que denominaremos como *banda de energía*.

- **Débil** Hablaremos de potencial débil porque consideraremos que su magnitud es mucho menor que las diferencias *típicas* de energía cinética entre los estados de electrones libres con igual \mathbf{k} (es decir, la separación entre bandas). Esto nos habilitará a trabajar el problema como si este potencial fuera una *perturbación* del Hamiltoniano de partícula libre. Por lo tanto, siempre pensaremos **primero** en la estructura de bandas de los electrones libres y **luego** en las correcciones que se introducen al tomar en cuenta el potencial.

En la teoría se mostró que podemos distinguir dos situaciones *extremas*:

1. Un estado de electrón libre con $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}_l$ tal que $|\epsilon_{l'}^0(\mathbf{k}) - \epsilon_l^0(\mathbf{k})| \gg U$ para todo $l' \neq l$ solo tendrá correcciones de segundo orden en U ,

$$\epsilon_l(\mathbf{k}) = \epsilon_l^0(\mathbf{k}) + \sum_{l'} \frac{|U_{l',l}^2|}{\epsilon_l^0(\mathbf{k}) - \epsilon_{l'}^0(\mathbf{k})}, \quad (7)$$

que no calcularemos en los ejercicios. Estos estados son prácticamente la mayoría, como veremos en seguida, y van a preservar su identificación con el vector \mathbf{K}_l original. Por eso es que resulta tan útil la descripción inicial partiendo de $U = 0$.

2. Aquellos estados que correspondan a un mismo \mathbf{k} y se encuentren en bandas muy próximas, constituyen un subespacio cuasidegenerado. Esto ocurre típicamente para estados con \mathbf{q} cerca de los planos de Bragg, donde podemos hallar estados con \mathbf{q} y $\mathbf{q} + \mathbf{K}_l$ que correspondan a un mismo \mathbf{k} y tengan igual energía. Vamos a tratar estos casos diagonalizando el Hamiltoniano sobre el subespacio degenerado únicamente. Una vez obtenidas las correcciones a las energías en estos puntos, podemos *interpolarse* la corrección a los estados vecinos, sabiendo que lejos de la degeneración las energías permanecen prácticamente inalteradas.

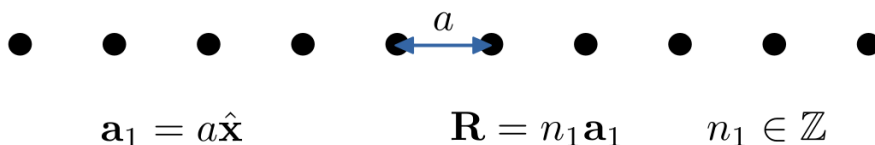
¹En la teoría y en los textos los coeficientes aparecen con el subíndice $\mathbf{k} - \mathbf{K}$. Dado que esta notación solo es "útil" en la demostración del teorema, la simplificaremos por un único índice l .

Ejemplo 1D

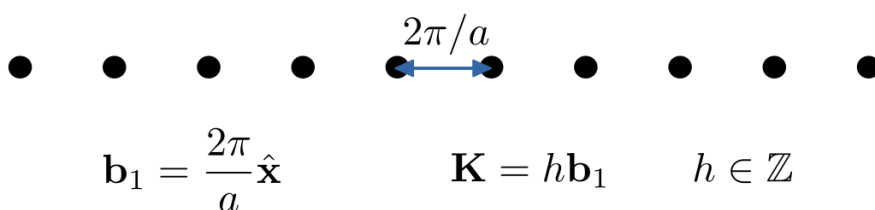
El ejemplo que tomaremos como punto de partida es el mismo que se dio en la clase por Zoom:

Considere una cadena unidimensional de átomos iguales a distancia a .

Red directa



Red recíproca



En este caso, los estados de partícula libre eran simplemente ondas planas,

$$\psi_q(x) = \frac{e^{iqx}}{\sqrt{L}}, \quad \text{con } q = \frac{2\pi n}{L}, n \in \mathbb{Z}. \quad (8)$$

La condición sobre q proviene de pedir condiciones de contorno periódicas para una cadena de N átomos y longitud $L = Na$. De esto mismo se desprende que la *separación* entre estados es $\Delta q = 2\pi/(Na)$ o, lo que es lo mismo, hay N estados de partícula libre (ignorando el espín) en cada intervalo $[q, q + 2\pi/a)$. La energía de partícula libre para estos estados es simplemente su energía cinética, $\hbar^2 q^2/(2m)$.

A continuación vamos a graficar la estructura de bandas de estos estados en el esquema de zona reducida, es decir, partiendo explícitamente cada q en un vector de la red recíproca, $K_h = 2\pi h/a$, y otro dentro de la 1ZB, $k \in [-\pi/a, \pi/a]$, tales que $q = k - K_h$. Al hacer esto, nos queda un diagrama como el de la figura 1, donde cada banda está etiquetada con el índice h correspondiente al vector K_h de la red recíproca. Las intersecciones entre bandas corresponden a estados degenerados con igual k , que difieren en $K_h - K_{h'} = 2\pi(h - h')/a$, con el valor de $h - h'$ señalado. En problemas unidimensionales no puede haber intersecciones de más de dos bandas, por lo que el caso de degeneración doble es el único que nos va a interesar. En la teoría (Clase 10) se resolvió este problema y se mostró que las nuevas energías de los estados son

$$\epsilon(k) = \epsilon^0(k) \pm |U_{h,h'}|, \quad (9)$$

es decir, las bandas se separan abriendo un *gap* de energía $2|U_{h,h'}|$.

Comparemos el efecto de distintos potenciales:

- (a) **Sinusoidal** El potencial periódico más simple que podemos proponer es una función senoidal pura

$$U(x) = -V_0 \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) = -\frac{V_0}{2} \left(e^{i2\pi x/a} + e^{-i2\pi x/a} \right). \quad (10)$$

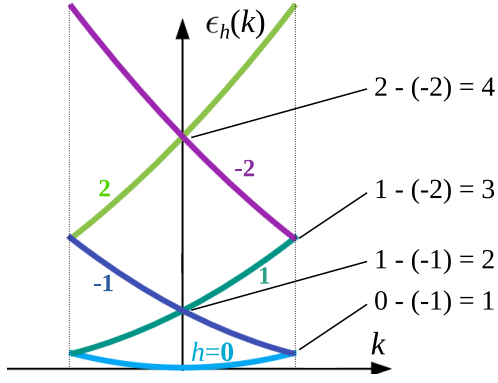


Figura 1: Estructura de bandas para electrones libres en el esquema de zona reducida para una cadena unidimensional de parámetro a . Las líneas punteadas señalan los límites de la 1ZB en $k = \pm\pi/a$.

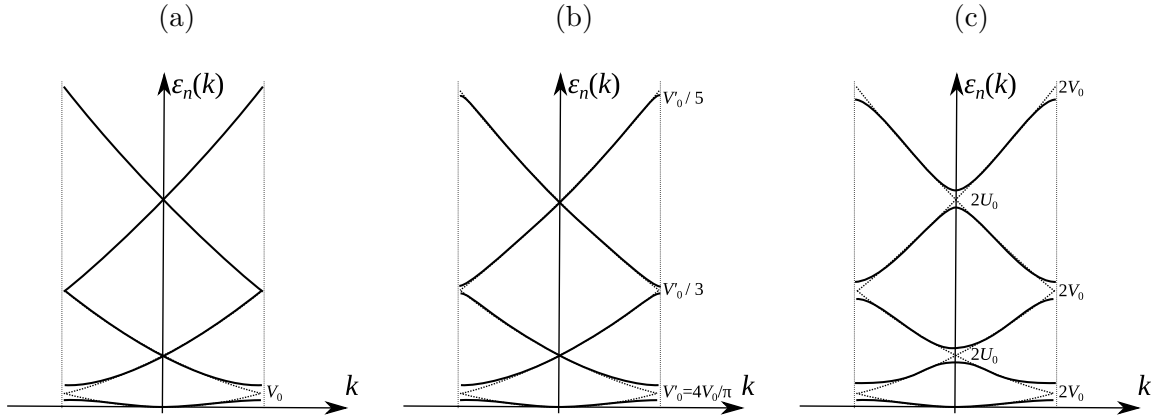


Figura 2: Estructura de bandas de energía de la cadena unidimensional con distintos potenciales débiles: (a) sinusoidal, (b) pozos cuadrados y (c) peine de Dirac. La línea continua muestra las bandas en presencia del potencial y las líneas punteadas reproducen las bandas de electrones libres, como referencia.

Este potencial tiene solo dos componentes no nulas en su serie de Fourier, que corresponden a los $K_1 = 2\pi/a$ y $K_{-1} = -2\pi/a$ y tienen amplitudes $-V_0/2$. Por lo tanto, este potencial rompe la degeneración entre bandas de electrones libres **únicamente si difieren en una unidad** de h . Observando el esquema anterior vemos que esto solo ocurre en los bordes de la 1ZB, entre la bandas con $h = 0$ y las bandas con $h = \pm 1$. En la figura 2a se muestra cómo se modifica la estructura de bandas:

- en los bordes de la 1ZB se abre un *gap* de energía $2|U_{0,1}| = V_0$ entre la bandas con $h = 0$ y las bandas con $h = \pm 1$;
- lejos de los estados degenerados las bandas se *pegan* a las de electrones libres;
- cerca de los planos de Bragg donde se ha roto la degeneración, las nuevas bandas se aproximan al plano de Bragg $K/2$ con pendiente $d\epsilon/dq \propto q - K/2$ (Teórica, clase 10). Por lo tanto, las bandas se *achatan*, llegando al plano de Bragg con pendiente nula.

(b) **Pozos cuadrados** Un potencial cuadrado

$$U(x) = -V_0 \operatorname{sgn} \left[\cos \left(\frac{2\pi x}{a} \right) \right] = -\frac{2V_0}{\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^n e^{i2\pi(2n+1)x/a}}{2n+1} \quad (11)$$

contiene todas las componentes $K_h = 2\pi h/a$ con h impar, con amplitudes $\pm 2V_0/(\pi h)$. Por lo tanto, ahora el potencial rompe la degeneración en todos los casos donde la diferencia del valor de h entre las bandas de electrones libres sea impar. A diferencia del caso anterior, esto ocurre para todas las bandas en los bordes de la 1 ZB, y los *gaps* de energía $2|U_{h,h'}| = 4V_0/(\pi|h - h'|)$ se van reduciendo a medida que las diferencias de h aumentan, como se muestra en la figura 2b.

- (c) **Peine de Dirac** Por último, consideremos un potencial periódico formado por deltas de Dirac centradas en los átomos, que podemos desarrollar en series de Fourier como

$$U(x) = -V_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i2\pi nx/a}. \quad (12)$$

Este potencial contiene todas las componentes K_h y, por lo tanto, romperá la degeneración en todos los planos de Bragg. Además, dado que los coeficientes son todos iguales, los *gaps* de energía serán también todos $2|U_{h,h'}| = 2V_0$, como se muestra en la figura 2c.

En resumen: Lo importante para poder aplicar el método de potencial débil es (i) identificar correctamente las zonas de Brillouin y representar la estructura de bandas para electrones libres en la representación de zona reducida (ii) hallar estados degenerados (bandas que se tocan) y determinar cuáles son los vectores \mathbf{K} asociados a dichas bandas (iii) diagonalizar el subespacio degenerado (para dos bandas ya tenemos el resultado *cerrado*) y calcular los *gaps*, y (iv) señalar correctamente los puntos donde se modifican las bandas en el diagrama, interpolando a mano desde donde se resolvió la degeneración hacia donde las bandas no fueron alteradas.

¿Y la densidad de estados? Por último, veamos qué pasa con la densidad de estados cuando se rompe la degeneración. En el caso unidimensional que analizamos, vimos que cada estado ocupa un $\Delta k = 2\pi/(Na)$. La definición de densidad de estados es la cantidad de estados por unidad de volumen y de energía. Por lo tanto, para una banda $\epsilon(k)$ tenemos

$$g(E)dE = \frac{1}{N} \frac{dk}{a} \frac{dE}{\Delta k} \Rightarrow g(E) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{d\epsilon}{dk} \right)^{-1}. \quad (13)$$

En la práctica pasada, Tomás mostró que para electrones libres, donde $d\epsilon(q)/dk = \frac{\hbar^2 q}{m} \propto q$, la densidad de estados $g(E)$ diverge cerca de $q = 0$. Ahora vemos que cerca de los *gaps*, donde $d\epsilon/dq \propto q - K/2$, encontramos una situación idéntica. Por lo tanto, en sistemas unidimensionales, la densidad de estados de las bandas diverge en cada punto donde se abre un *gap*.

Ejemplo 2D

En esta segunda parte, continuaremos con la red cuadrada bidimensional que les presentó Tomás. Para esta red, de parámetro a , tomamos los vectores primitivos

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} \quad \text{y} \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}, \quad (14)$$

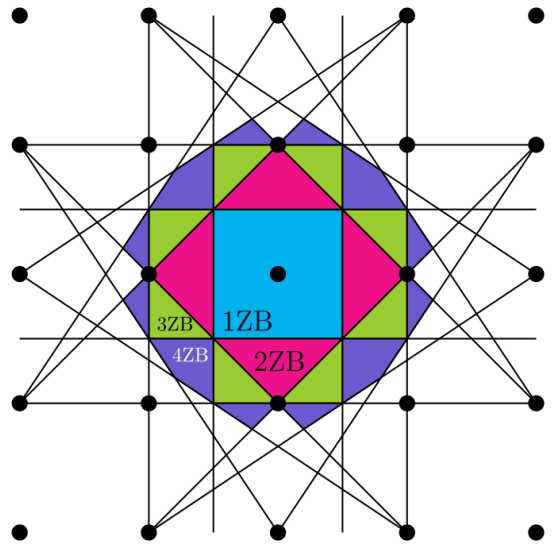
y vimos que la red recíproca son todos los puntos

$$\mathbf{K}_{hl} = h\mathbf{b}_1 + l\mathbf{b}_2, \quad \text{con } \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{x}} \text{ y } \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}. \quad (15)$$

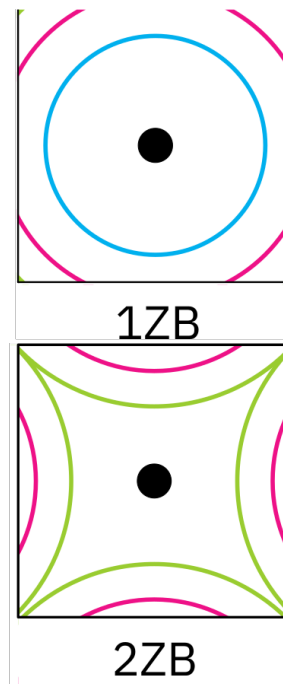
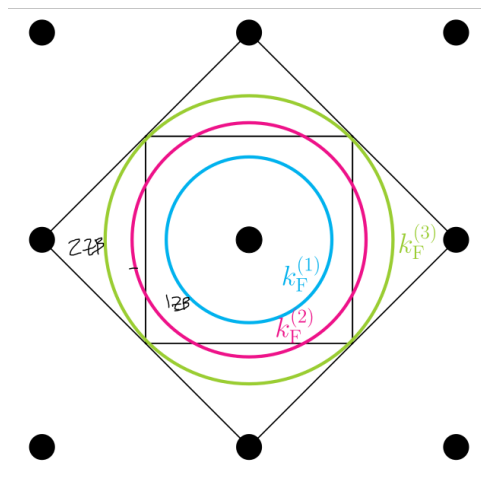
A partir de esto, habíamos identificado los planos de Bragg y enumerado las zonas de Brillouin,

a) Dibuje las primeras cuatro zonas de Brillouin.

- La **n-ésima zona de Brillouin** (nZB) es la región de puntos en el espacio k a los que se puede llegar cruzando $(n-1)$ planos de Bragg.
- Un **plano de Bragg** es la bisectriz de la línea que une un punto del espacio recíproco \mathbf{K} con el origen



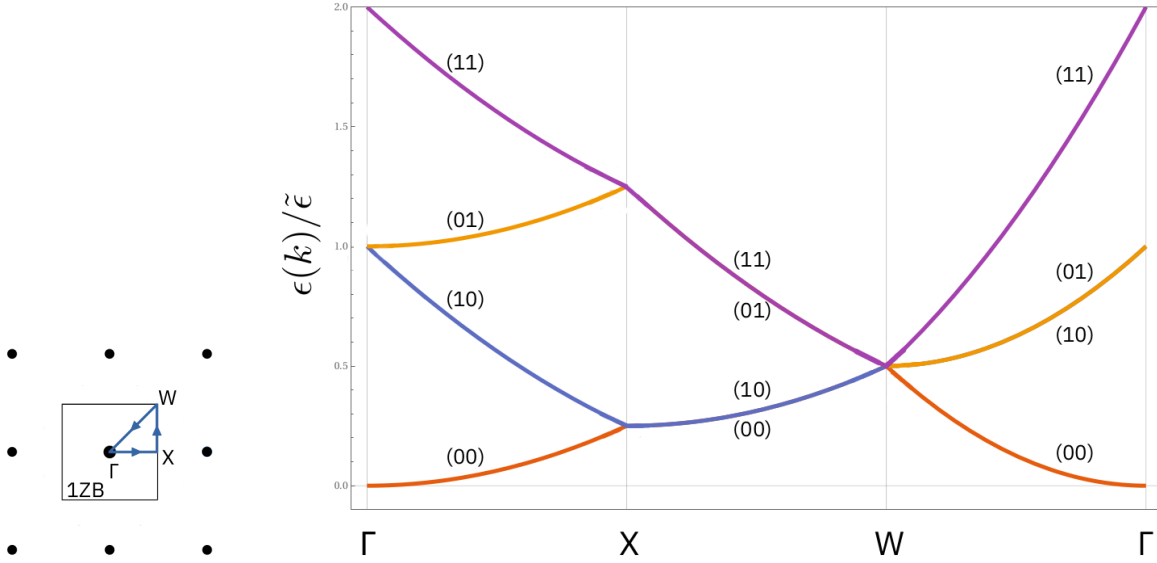
y, seguidamente, ubicamos la superficie de Fermi para distintas cantidades de electrones por celda unidad (en las representaciones extendida y reducida).



Por último, evaluamos las energías de electrones libres

$$\epsilon_{hl}(\mathbf{k}) = \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2}_{\tilde{\epsilon}} \left[(\tilde{k}_x - h)^2 + (\tilde{k}_y - l)^2 \right], \quad \text{con } \tilde{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}a}{2\pi}, \quad (16)$$

y trazamos la estructura de bandas correspondiente sobre recorrido $\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow \Gamma$ a través de los puntos de *alta simetría* ($\Gamma = (0, 0)$, $X = (1/2, 0)$, $W = (1/2, 1/2)$).



Ahora vamos a **introducir el potencial periódico**. Para este ejemplo, vamos a considerar un potencial de pozo cuadrado centrado en cada átomo, definido dentro de cada celda como

$$U(x, y) = \begin{cases} -V_0, & \text{si } |x| \leq a/2 \wedge |y| \leq a/2 \\ 0, & \text{en caso contrario} \end{cases} = -\frac{V_0}{4} W(x/a) W(y/a), \quad (17)$$

donde

$$W(z) = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos [2\pi(2n+1)z].$$

Lo primero que debemos determinar son los valores de las componentes de Fourier del potencial. Dado que ya tenemos la expresión en forma de serie (lo que sería un *dato* del problema), solo necesitamos un poco de álgebra para reordenar los términos. La función $W(x/a)$ puede reescribirse como

$$W(x/a) = 1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \frac{e^{i2\pi(2n+1)x/a} + e^{-i2\pi(2n+1)x/a}}{2} = 1 + \frac{2}{\pi} \sum_{\dot{h}} \frac{(-1)^{\frac{h-1}{2}} e^{i\frac{2\pi}{a}hx}}{h}, \quad (18)$$

donde la suma $\sum_{\dot{}}$ es solo sobre los valores **impares** de h . La expresión para $W(y/a)$ puede desarrollarse de forma análoga. Luego, distribuyendo los términos en el producto $W(x/a) W(y/a)$, el potencial queda finalmente como

$$U(x, y) = -\frac{V_0}{4} - \frac{V_0}{2\pi} \left[\sum_{\dot{h}} \frac{(-1)^{\frac{h-1}{2}} e^{i\frac{2\pi}{a}hx}}{h} + \sum_{\dot{l}} \frac{(-1)^{\frac{l-1}{2}} e^{i\frac{2\pi}{a}ly}}{l} \right] - \frac{V_0}{\pi^2} \sum_{\dot{h}, \dot{l}} \frac{(-1)^{\frac{h-1}{2} + \frac{l-1}{2}} e^{i\frac{2\pi}{a}(hx+ly)}}{h l}. \quad (19)$$

Analizamos a vectores de la red recíproca \mathbf{K}_{hl} qué corresponde cada término:

- El primer término es una constante aditiva, no afecta en nada.²
- Los términos entre corchetes corresponden a vectores de la forma $(h, 0)$ y $(0, l)$, es decir, son paralelos a los ejes y no mezclan las componentes. De aquí obtenemos los coeficientes

$$U(h, 0) = U(0, l) = \begin{cases} -\frac{V_0}{2\pi} \frac{(-1)^n}{2n+1} & \text{si } h, l = 2n+1, n \in \mathbb{Z} \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (20)$$

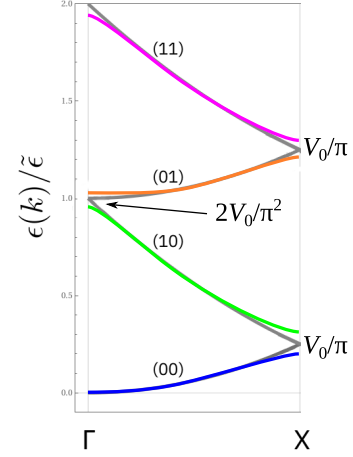
²Estrictamente, corre **todos** los niveles en $-\frac{V_0}{4}$, independientemente de la degeneración.

- La última suma contiene términos correspondientes a vectores (h, l) con h y l impares. Es importante notar que el caso anterior no se incluye aquí, ya que el 0 es par. Los coeficientes ahora valen

$$U(h, l) = \begin{cases} -\frac{V_0}{\pi^2} \frac{(-1)^{\frac{h-1}{2} + \frac{l-1}{2}}}{h l} & \text{si } h, l \text{ son impares} \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (21)$$

Vamos a analizar ahora el efecto sobre la estructura de bandas:

Comencemos por los puntos Γ y X . En estos puntos solo tenemos degeneraciones dobles, similares a las que vimos en el caso unidimensional. Sabemos que en estos casos se abre un *gap* de energía, que para el caso 2D podemos escribir como $2|U(h - h', l - l')|$. Sobre el punto X , ambas intersecciones corresponden al vector $(1, 0) - (0, 0) = (1, 1) - (0, 1) = (1, 0)$, cuyo término en el potencial tiene amplitud $U(1, 0) = -V_0/(2\pi)$. Por lo tanto, ambos pares de bandas se separan en energía V_0/π . Sobre el punto Γ el plano de Bragg involucrado en la degeneración es el correspondiente al vector $(1, 0) - (0, 1) = (1, -1)$. Por lo tanto, aquí el *gap* será $2|U(1, -1)| = 2V_0/\pi^2$. Recordemos que nos estamos acercando en el sentido perpendicular al plano de Bragg que rompe la degeneración, por lo que las curvas $\epsilon(\mathbf{k})$ tendrán pendiente nula cerca de X . Entre los puntos Γ y X no había degeneración, por lo tanto los estados intermedios no se ven afectados significativamente por el potencial.



Ahora veamos qué sucede en el punto W . Aquí tenemos una degeneración cuádruple, ya que las cuatro bandas se tocan. Por lo tanto, debemos diagonalizar el Hamiltoniano,

$$\mathcal{H}(q, q') = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} + U_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \quad (22)$$

subespacio correspondiente a los estados ψ_{00} , ψ_{10} , ψ_{01} y ψ_{11} . El término de energía cinética es idéntico al de electrones libres y vale $\epsilon^0 = (\pi/a)^2 \hbar^2/m = \tilde{\epsilon}/2$ para los cuatro estados (por eso son degenerados). Los elementos de la matriz $U_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} = U(h - h', l - l')$ son los que ya evaluamos en el caso anterior. Con todo esto, las nuevas energías ϵ son las soluciones del problema

$$0 = \det \begin{pmatrix} \epsilon - \epsilon^0 & V_0/2\pi & V_0/2\pi & V_0/\pi^2 \\ V_0/2\pi & \epsilon - \epsilon^0 & V_0/\pi^2 & V_0/2\pi \\ V_0/2\pi & V_0/\pi^2 & \epsilon - \epsilon^0 & V_0/2\pi \\ V_0/\pi^2 & V_0/2\pi & V_0/2\pi & \epsilon - \epsilon^0 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

A pesar de que se trata de un determinante de 4×4 , gracias a la forma de la matriz, es posible encontrar los autovectores por inspección y así obtener los autovalores sin necesidad de hallar explícitamente las raíces del polinomio característico. Veamos cuáles son:

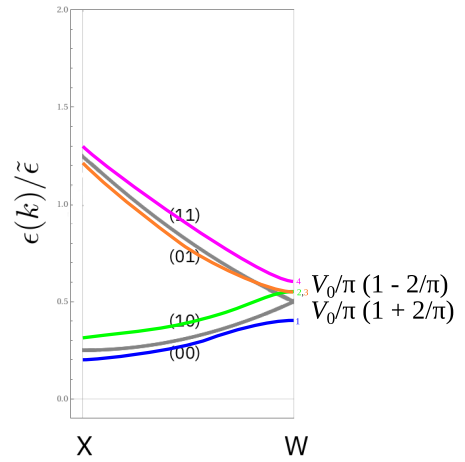
- Como primera observación, vemos que todas las filas tienen los mismos elementos, por lo que $\Psi_1 = \psi_{00} + \psi_{10} + \psi_{01} + \psi_{11}$ será autovector con autovalor igual a la suma de estos elementos, $\epsilon_1 = \epsilon^0 - V_0/(2\pi) - V_0/(2\pi) - V_0/\pi^2 \simeq \epsilon^0 - 0,420 V_0$.
- En segundo lugar, vemos que permutar filas y columnas entre los estados $\psi_{10} \Leftrightarrow \psi_{01}$ o entre $\psi_{00} \Leftrightarrow \psi_{11}$ no alteran la matriz. Si buscamos combinaciones entre estos dos pares de

estados, ortogonales a Ψ_1 , vemos que $\Psi_2 = \psi_{10} - \psi_{01}$ y $\Psi_3 = \psi_{00} - \psi_{11}$ son autovectores con autovalores $\epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon^0 + V_0/\pi^2 \simeq \epsilon^0 + 0,101 V_0$.

- Por último, si buscamos una combinación ortogonal a los tres autovectores hallados, encontramos que $\Psi_4 = \psi_{00} - \psi_{10} - \psi_{01} + \psi_{11}$ será el cuarto autovector, con autovalor $\epsilon_4 = \epsilon^0 + V_0/(2\pi) + V_0/(2\pi) - V_0/\pi^2 \simeq \epsilon^0 + 0,217 V_0$.

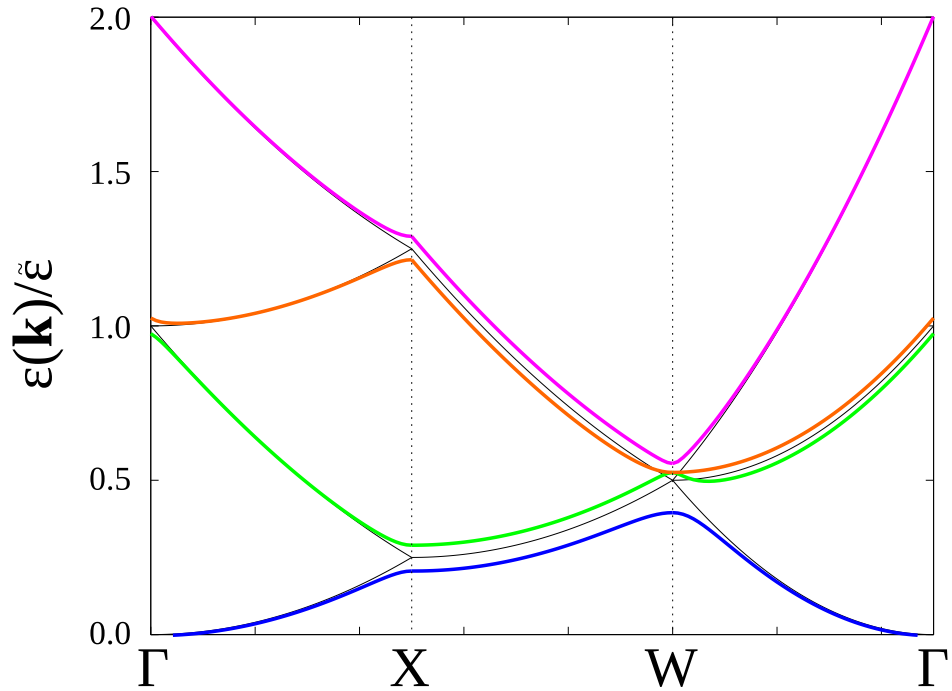
Vemos que, si bien el potencial rompe la degeneración cuádruple, aún quedan dos bandas degeneradas en el punto W (las de mayor energía). Además, los autoestados mezclan los cuatro estados originales en este punto. ¿Cómo trazamos las nuevas bandas en el camino $X \rightarrow W$? Repasemos algunos puntos **conceptualmente importantes** que nos van a ayudar:

- Los estados $\psi_{00}(\mathbf{k})$ y $\psi_{10}(\mathbf{k})$ eran degenerados sobre todo el plano $k_x = \pi/a$, como estados de electrones libres. El término $U(1, 0)$ del potencial va a romper esta degeneración, no solo en el punto X sino en todo el plano de Bragg correspondiente. Por lo tanto, el *gap* calculado en X se sostiene a lo largo de todo el recorrido $X \rightarrow W$, excepto cerca de W, donde se *agranda* la degeneración. Además, recordemos que al romperse la degeneración, cada banda ya **no corresponde** a uno de los ψ de electrones libres, sino que (para el caso de degeneración doble) son las combinaciones simétrica, $\psi_{00}(\mathbf{k}) + \psi_{10}(\mathbf{k})$ con energía $\epsilon^0(\mathbf{k}) - V_0/\pi$, y antisimétrica, $\psi_{00}(\mathbf{k}) - \psi_{10}(\mathbf{k})$ con energía $\epsilon^0(\mathbf{k}) + V_0/\pi$. Como nota adicional, es importante notar que, a diferencia del camino $\Gamma \rightarrow X$, no estamos acercándonos en el sentido perpendicular al plano de Bragg que rompe la degeneración, sino transitando sobre este. Por lo tanto, las curvas $\epsilon(\mathbf{k})$ no tendrán necesariamente pendiente nula cerca de X.



- La misma situación se da entre $\psi_{01}(\mathbf{k})$ y $\psi_{11}(\mathbf{k})$, por lo que tendremos otras dos bandas prácticamente paralelas lejos de W.
- Llegando al punto W sabemos que dos de las cuatro bandas deben *pegarse* porque tenemos un autovalor doble, ¿pero cuál con cuál? Como regla general, el potencial periódico *rompe* degeneraciones, no las crea. Por lo tanto, las bandas **no pueden cruzarse** por efecto del potencial. Por lo tanto, el *orden* de las bandas se mantiene. Puede parecer contradictorio que dos bandas se peguen cuando decimos que el potencial tiene a separar las bandas, pero ¡cuidado! Estamos tomando de referencia el problema de electrones libres. Recordemos que originalmente las cuatro bandas se tocaban en W, por lo tanto el potencial está **desdoblado dos niveles en cuatro** en el camino $X \rightarrow W$ y **un nivel en tres** justo sobre W.

Siguiendo estas mismas premisas, podemos trazar las bandas en el camino $W \rightarrow \Gamma$. En este caso, será el *gap* entre las bandas formadas por las combinaciones de $\psi_{01}(\mathbf{k})$ y $\psi_{11}(\mathbf{k})$ el que se mantendrá constante a lo largo del camino, lejos de W. El resultado final, calculado numéricamente para $V_0 = \tilde{\epsilon}/4$, es el siguiente:



Aclaro que este fue calculado numéricamente porque los anteriores los tracé a ojo sobre la figura de Tomás, **antes** de ver el resultado numérico. Esto resalta la utilidad del método y la importancia de **respetar unas pocas reglas conceptuales** para lograr resultados cualitativamente correctos.

Como último comentario, una advertencia: dado que no consideramos ningún estado de energía mayor a $2\tilde{\varepsilon}$, no analizamos qué pasa con la banda de ψ_{11} cerca del punto Γ . En mi dibujo a mano, *asumí* una degeneración rota, en el cálculo numérico no hay nada que romper porque no incluí más estados que los que mencionamos.