

Estructura de la Materia 2

Clase 10 - Teoría

Docentes

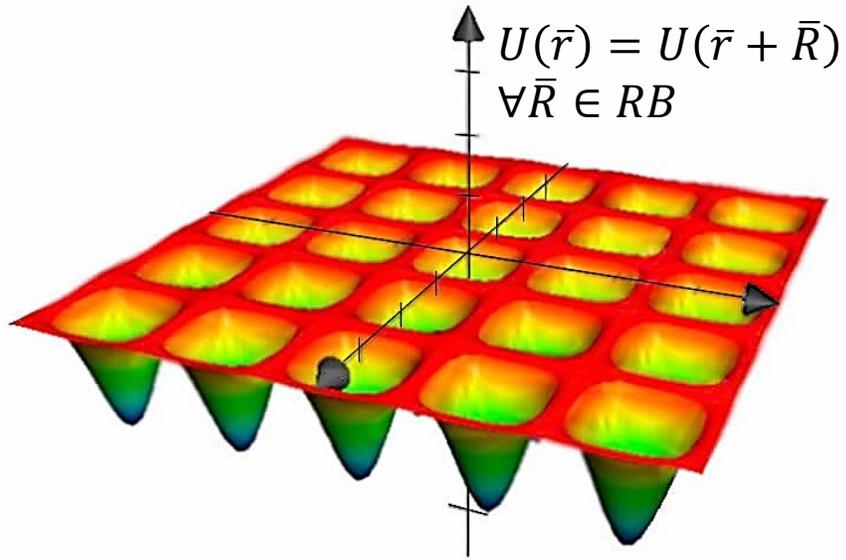
Gustavo Grinblat, Mariano Marziali Bermúdez, Tomás Bortolin

Departamento de Física, FCEN, UBA - 1er Cuatrimestre, 2020

Web: <http://materias.df.uba.ar/edlm2a2020c1>

Repaso

Potencial periódico



Teorema de Bloch y condiciones periódicas de contorno

Los autoestados de $\mathcal{H} = K + U$ pueden elegirse como:

$$\psi_{n\bar{k}}(\vec{r}) = e^{i\bar{k}\cdot\vec{r}} u_{n\bar{k}}(\vec{r}) \quad \text{con} \quad u_{n\bar{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\bar{k}}(\vec{r})$$

$$\rightarrow \psi_{n\bar{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\bar{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\bar{k}}(\vec{r})$$

$$\rightarrow \bar{k} = \frac{m_1}{N_1} \bar{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \bar{b}_2 + \frac{m_3}{N_3} \bar{b}_3, m_i \in \mathbb{Z}$$

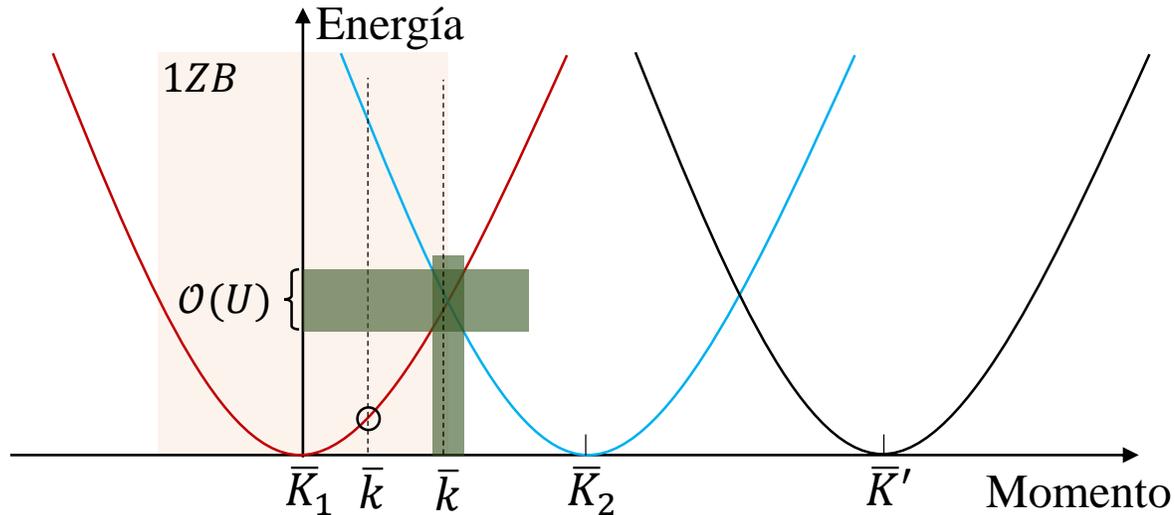
$$\psi(\vec{r} + N_i \bar{a}_i) = \psi(\vec{r}); i = 1, 2, 3, N_1 N_2 N_3 = N$$

Consecuencias del teorema de Bloch

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\bar{q}} c_{\bar{q}} e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}}; \quad U(\vec{r}) = \sum_{\bar{K}} U_{\bar{K}} e^{i\bar{K}\cdot\vec{r}} \rightarrow \begin{cases} \psi_{n\bar{k}}(\vec{r}) = \sum_{\bar{K}} c_{\bar{k}-\bar{K}} e^{i(\bar{k}-\bar{K})\cdot\vec{r}} \\ (\varepsilon - \underbrace{\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0}_{\frac{\hbar^2}{2m}(\bar{k}-\bar{K})^2}) c_{\bar{k}-\bar{K}} = \sum_{\bar{K}'} U_{\bar{K}'-\bar{K}} c_{\bar{k}-\bar{K}'} \end{cases} \quad (\bar{k} \in 1ZB, \bar{K} \in RR)$$

Repaso

Potencial periódico débil



- Tomamos \bar{k} y \bar{K}_1 tal que:

$$\left| \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_1}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0 \right| \gg U, \forall \bar{K} \neq \bar{K}_1 \rightarrow \varepsilon = \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_1}^0 + \sum_{\bar{K}} \frac{|U_{\bar{K}-\bar{K}_1}|^2}{\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_1}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0}$$

- Tomamos \bar{k} y $\bar{K}_1, \dots, \bar{K}_m$, con $\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_i}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_j}^0 \leq \mathcal{O}(U)$ y tal que:

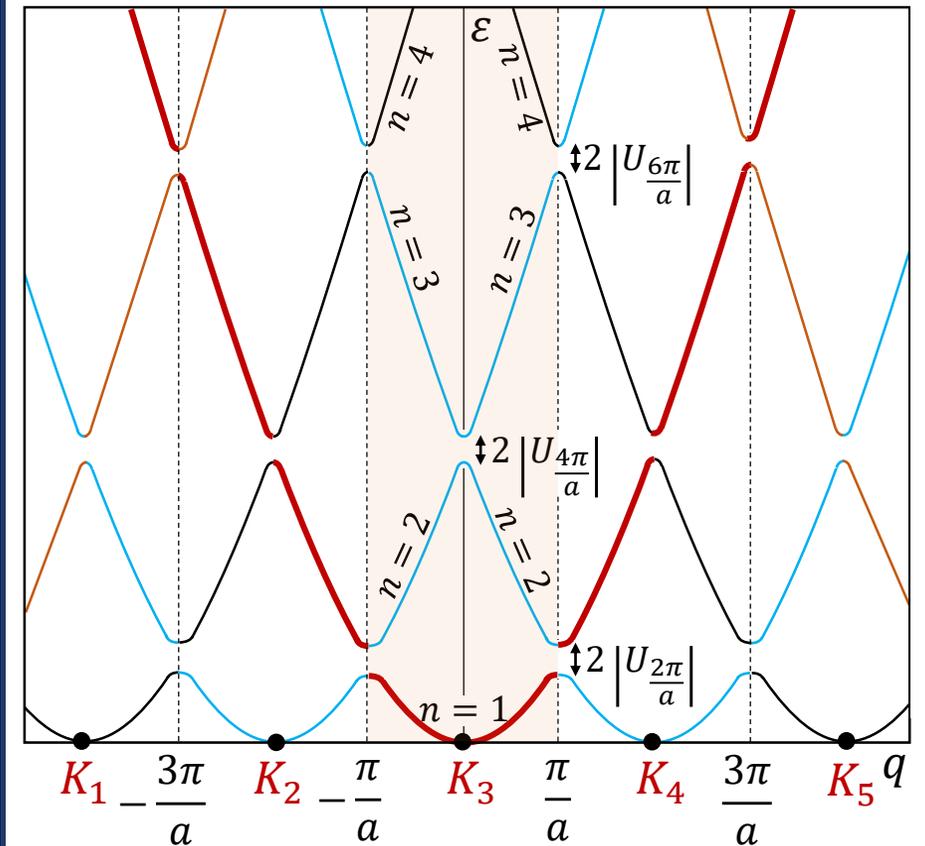
$$\left| \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_i}^0 \right| \gg U, \quad i = 1, \dots, m, \quad \forall \bar{K} \neq \bar{K}_1, \dots, \bar{K}_m$$

$$\rightarrow \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_i}^0 \right) c_{\bar{k}-\bar{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\bar{K}_j-\bar{K}_i} c_{\bar{k}-\bar{K}_j} + \mathcal{O}(U^2)$$

RB 1D



$$\varepsilon_{k-K_i}^0 = \varepsilon_{k-K_j}^0 \rightarrow \varepsilon = \varepsilon_{k-K_i}^0 \pm |U_{K_j-K_i}|$$



Electrones en un potencial periódico débil

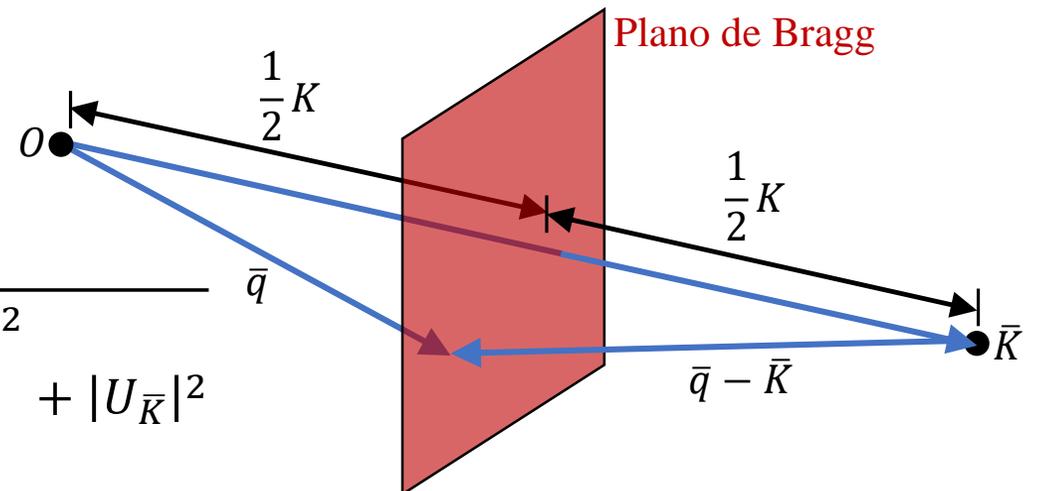
Potencial periódico débil: Niveles de energía cerca de un plano de Bragg

Tomamos \bar{k} , \bar{K}_1 y \bar{K}_2 tal que $\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_1}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_2}^0 \leq \mathcal{O}(U) \wedge \left| \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_{1,2}}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0 \right| \gg U \forall \bar{K} \neq \bar{K}_1, \bar{K}_2$.

$$\left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_i}^0 \right) c_{\bar{k}-\bar{K}_i} = \sum_{j=1}^2 U_{\bar{K}_j-\bar{K}_i} c_{\bar{k}-\bar{K}_j} \quad \begin{cases} \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_1}^0 \right) c_{\bar{k}-\bar{K}_1} = U_{\bar{K}_2-\bar{K}_1} c_{\bar{k}-\bar{K}_2} \\ \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_2}^0 \right) c_{\bar{k}-\bar{K}_2} = U_{\bar{K}_1-\bar{K}_2} c_{\bar{k}-\bar{K}_1} \end{cases} \xrightarrow{\bar{q} = \bar{k} - \bar{K}_1; \bar{K} = \bar{K}_2 - \bar{K}_1} \begin{cases} \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}}^0 \right) c_{\bar{q}} = U_{\bar{K}} c_{\bar{q}-\bar{K}} \\ \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0 \right) c_{\bar{q}-\bar{K}} = U_{\bar{K}} c_{\bar{q}} \end{cases}$$

$\varepsilon_{\bar{q}}^0 = \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0 \leftrightarrow |\bar{q}| = |\bar{q} - \bar{K}| \rightarrow$ La punta de \bar{q} debe caer en el plano de Bragg que bisecta la línea que une el origen con \bar{K} (y en ningún otro).

Para tener solo 2 niveles cuasi-degenerados, el e^- debe estar cerca de satisfacer la condición de dispersión de Bragg para un único plano. Múltiples niveles degenerados aparecen al tratar reflexiones de Bragg simultáneas.



$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}}^0 & -U_{\bar{K}} \\ -U_{\bar{K}} & \varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0 \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \varepsilon = \frac{\varepsilon_{\bar{q}}^0 + \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\bar{q}}^0 - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0}{2} \right)^2 + |U_{\bar{K}}|^2}$$

Electrones en un potencial periódico débil

Potencial periódico débil: Niveles de energía cerca de un plano de Bragg

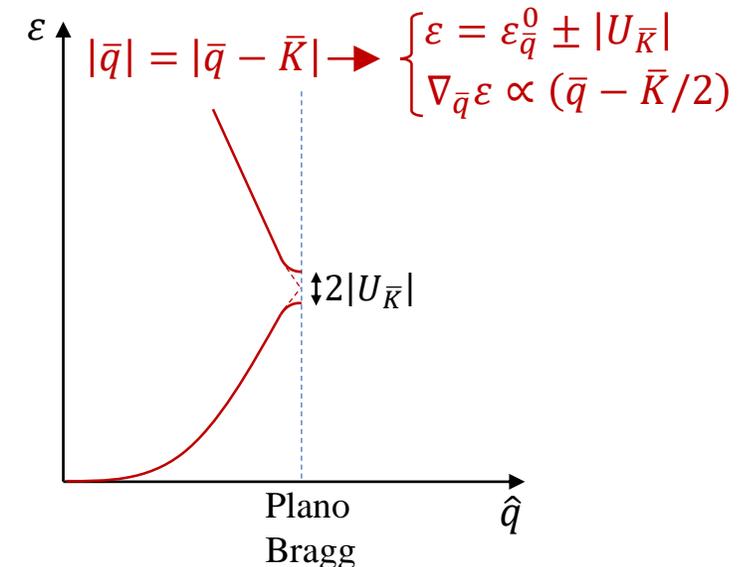
Tomamos \bar{k} , \bar{K}_1 y \bar{K}_2 tal que $\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_1}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_2}^0 \leq \mathcal{O}(U) \wedge \left| \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_{1,2}}^0 - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0 \right| \gg U \forall \bar{K} \neq \bar{K}_1, \bar{K}_2$.

$$\left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_i}^0 \right) c_{\bar{k}-\bar{K}_i} = \sum_{j=1}^2 U_{\bar{K}_j-\bar{K}_i} c_{\bar{k}-\bar{K}_j} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_1}^0 \right) c_{\bar{k}-\bar{K}_1} = U_{\bar{K}_2-\bar{K}_1} c_{\bar{k}-\bar{K}_2} \\ \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_2}^0 \right) c_{\bar{k}-\bar{K}_2} = U_{\bar{K}_1-\bar{K}_2} c_{\bar{k}-\bar{K}_1} \end{array} \right. \xrightarrow{\substack{\bar{q} = \bar{k} - \bar{K}_1; \bar{K} = \bar{K}_2 - \bar{K}_1 \\ \downarrow}} \left\{ \begin{array}{l} \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}}^0 \right) c_{\bar{q}} = U_{\bar{K}} c_{\bar{q}-\bar{K}} \\ \left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0 \right) c_{\bar{q}-\bar{K}} = U_{\bar{K}} c_{\bar{q}} \end{array} \right.$$

$\varepsilon_{\bar{q}}^0 = \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0 \leftrightarrow |\bar{q}| = |\bar{q} - \bar{K}| \rightarrow$ La punta de \bar{q} debe caer en el plano de Bragg que bisecta la línea que une el origen con \bar{K} (y en ningún otro).

Para tener solo 2 niveles cuasi-degenerados, el e^- debe estar cerca de satisfacer la condición de dispersión de Bragg para un único plano. Múltiples niveles degenerados aparecen al tratar reflexiones de Bragg simultáneas.

$$\begin{vmatrix} \varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}}^0 & -U_{\bar{K}} \\ -U_{\bar{K}} & \varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0 \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \varepsilon = \frac{\varepsilon_{\bar{q}}^0 + \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\bar{q}}^0 - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0}{2} \right)^2 + |U_{\bar{K}}|^2}$$



Electrones en un potencial periódico débil

Potencial periódico débil: Autoestados sobre un plano de Bragg

$$\begin{cases} (\varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}}^0) c_{\bar{q}} = U_{\bar{K}} c_{\bar{q}-\bar{K}} \\ (\varepsilon - \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0) c_{\bar{q}-\bar{K}} = U_{\bar{K}} c_{\bar{q}} \\ \varepsilon = \varepsilon_{\bar{q}}^0 \pm |U_{\bar{K}}| \end{cases} \xrightarrow{\begin{cases} \pm |U_{\bar{K}}| c_{\bar{q}} = U_{\bar{K}} c_{\bar{q}-\bar{K}} \\ c_{\bar{q}} = \pm \text{sgn}(U_{\bar{K}}) c_{\bar{q}-\bar{K}} \\ U_{\bar{K}} < 0 \rightarrow c_{\bar{q}} = \mp c_{\bar{q}-\bar{K}} \end{cases}} \begin{cases} \psi_{n\bar{q}}(\vec{r}) = \sum_{\bar{K}'} c_{\bar{q}-\bar{K}'} e^{i(\bar{q}-\bar{K}')\cdot\vec{r}} = c_{\bar{q}} (e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}} + e^{i(\bar{q}-\bar{K})\cdot\vec{r}}) \\ \psi_{n+1,\bar{q}} = c_{\bar{q}} (e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}} - e^{i(\bar{q}-\bar{K})\cdot\vec{r}}) \end{cases}$$

$\varepsilon_{\bar{q}}^0 = \varepsilon_{\bar{q}-\bar{K}}^0$

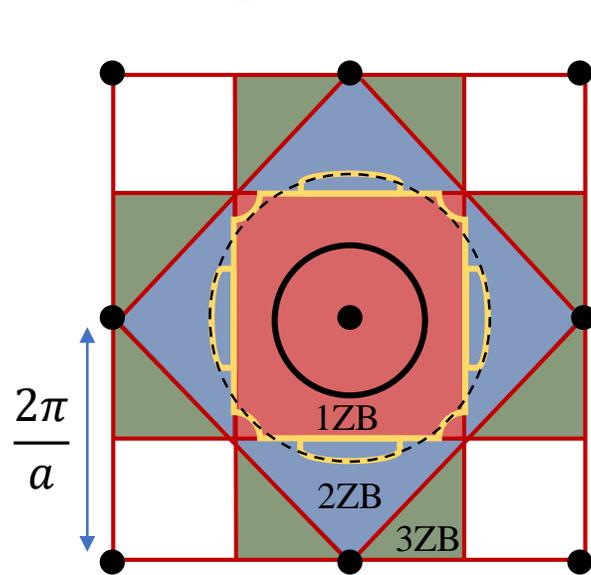
$$|\psi_{n\bar{q}}(\vec{r})|^2 \propto |e^{i\bar{q}\cdot\vec{r}} + e^{i(\bar{q}-\bar{K})\cdot\vec{r}}|^2 = 2 + e^{i\bar{K}\cdot\vec{r}} + e^{-i\bar{K}\cdot\vec{r}} = 2(1 + \cos \bar{K} \cdot \vec{r}) \rightarrow \begin{cases} |\psi_{n\bar{q}}(\vec{r})|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\bar{K}}{2} \cdot \vec{r}\right) \\ |\psi_{n+1,\bar{q}}(\vec{r})|^2 \propto \text{sen}^2\left(\frac{\bar{K}}{2} \cdot \vec{r}\right) \end{cases}$$

$$\frac{\bar{K}}{2} \cdot \bar{R} = \frac{2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3)}{2} = \pi m \quad \begin{matrix} \in \mathbb{Z} \\ \text{---} \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} |\psi_n|^2 & |\psi_{n+1}|^2 & & & & & & & & & |\psi|^2 (U=0) \\ \text{---} & \text{---} \end{matrix}$$

→ El nivel con menos energía es aquel que presenta mayor densidad de carga en la posición de los iones.

Electrones en un potencial periódico débil

Potencial periódico débil en 2D: Red cuadrada



$$N_e = 2(\pi k_F^2) \left(\frac{A}{4\pi^2} \right) = k_F^2 \left(\frac{Na^2}{2\pi} \right) = \overset{\text{N}^\circ \text{ de e}^- \text{ por CP}}{N_{ec}} N \quad \rightarrow \quad k_F = \frac{1}{a} \sqrt{2\pi N_{ec}}$$

2.5

Si cada CP aporta $1e^-$, la “esfera” de Fermi de e^- libres queda contenida en la 1ZB.

Las correcciones a la energía son solo de $\mathcal{O}(U^2)$:

$$\varepsilon = \varepsilon_k^0 + \underbrace{\sum_{\bar{K}} \frac{|U_{\bar{K}}|^2}{\varepsilon_k^0 - \varepsilon_{k-\bar{K}}^0}}_{\text{corrections}}$$

→ Tenemos esencialmente e^- libres.

Para ningún \bar{k} ocupado tenemos niveles cuasi-degenerados

Si cada CP aporta $2e^-$, la “esfera” de Fermi cruza a la 2ZB ($k_F = 3.55/a$), y tenemos cuasi-degeneración.

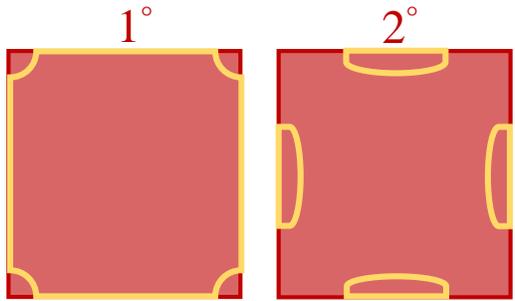
Las correcciones a la energía son de $\mathcal{O}(U)$:

$$\left(\varepsilon - \varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}_i}^0 \right) c_{\bar{k}-\bar{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\bar{K}_j-\bar{K}_i} c_{\bar{k}-\bar{K}_j} \quad \rightarrow \quad \text{Se abren gaps, y la superficie de Fermi deja de ser esférica.}$$

Electrones en un potencial periódico débil

Potencial periódico débil en 2D: Red cuadrada

Esquema de zona reducida



$$N_e = 2(\pi k_F^2) \left(\frac{A}{4\pi^2} \right) = k_F^2 \left(\frac{Na^2}{2\pi} \right) = \overset{\text{N}^\circ \text{ de e}^- \text{ por CP}}{N_{ec}} N \quad \rightarrow \quad k_F = \frac{1}{a} \sqrt{2\pi N_{ec}}$$

2.5

Si cada CP aporta $1e^-$, la “esfera” de Fermi de e^- libres queda contenida en la 1ZB.

Las correcciones a la energía son solo de $\mathcal{O}(U^2)$:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\vec{k}}^0 + \underbrace{\sum_{\vec{K}} \frac{|U_{\vec{K}}|^2}{\varepsilon_{\vec{k}}^0 - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}}^0}}_{\text{corrections}}$$

→ Tenemos esencialmente e^- libres.

Para ningún \vec{k} ocupado tenemos niveles cuasi-degenerados

Si cada CP aporta $2e^-$, la “esfera” de Fermi cruza a la 2ZB ($k_F = 3.55/a$), y tenemos cuasi-degeneración.

Las correcciones a la energía son de $\mathcal{O}(U)$:

$$\left(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{K}_i}^0 \right) c_{\vec{k}-\vec{K}_i} = \sum_{j=1}^m U_{\vec{K}_j-\vec{K}_i} c_{\vec{k}-\vec{K}_j} \quad \rightarrow$$

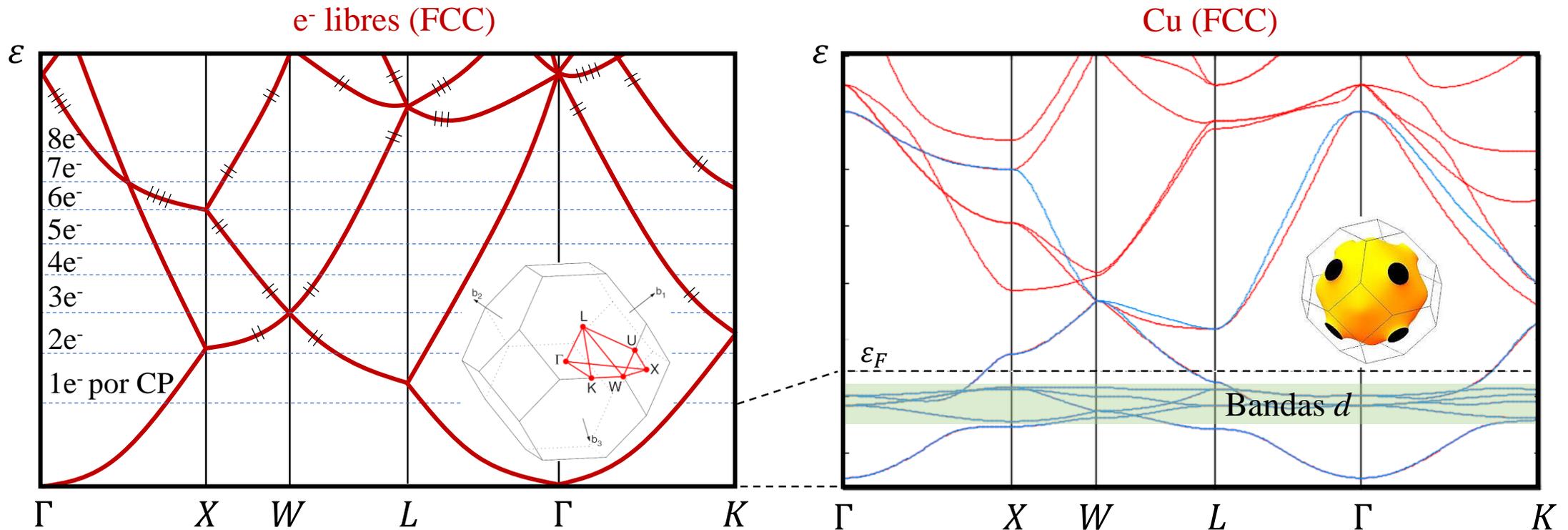
Se abren *gaps*, y la superficie de Fermi deja de ser esférica.

Electrones en un potencial periódico débil

Relación de dispersión para redes en 3D

En el caso de e^- libres, se grafican los valores de $\varepsilon_{\bar{k}-\bar{K}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (\bar{k} - \bar{K})^2$ para recorridos específicos de \bar{k} dentro de la 1ZB, considerando vectores \bar{K} en torno al origen.

Ejemplo: e^- libres en red FCC y comparación con el caso del Cu



Electrones en un potencial periódico débil

¿Para qué elementos funciona bien la aproximación de electrones cuasi-libres?

Describe adecuadamente propiedades de metales de la columna I, II, III, IV, que cuentan con electrones s y p externos a capas cerradas de gases nobles.

El diagrama muestra la tabla periódica con las siguientes regiones delimitadas:

- Cristales iónicos:** Se extiende por las columnas I, II, III, IV, V y VI.
- Cristales covalentes:** Se extiende por las columnas VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII y XVIII.
- Metales de transición:** Se extiende por las columnas III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII.
- Cristales moleculares:** Se extiende por las columnas XIII, XIV, XV, XVI, XVII y XVIII.

Además, se han circulado con líneas rojas los elementos de las columnas I, II, III, IV y V, así como los elementos de las columnas XIII, XIV, XV y XVI.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
2	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

¿Por qué funciona bien esta descripción?

- Si bien la interacción e^- -ion es mayor a separaciones pequeñas, los e^- de conducción tienen prohibido (PEP) acercarse demasiado, debido a la presencia e^- en torno al núcleo que ocupan los estados disponibles.
- Los e^- de conducción mismos reducen el potencial neto que un e^- percibe, puesto que apantallan los campos producidos por las iones positivos, disminuyendo el potencial efectivo.

Densidad de estados de electrones

Densidad de estados

La densidad de estados $g(\varepsilon)$, se define tal que $g(\varepsilon)d\varepsilon$ es el número total de estados de $1e^-$ con energías entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$, por unidad de volumen del cristal.

$$g_s(\omega) = \int \delta(\omega - \omega_s(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{(2\pi)^3}$$

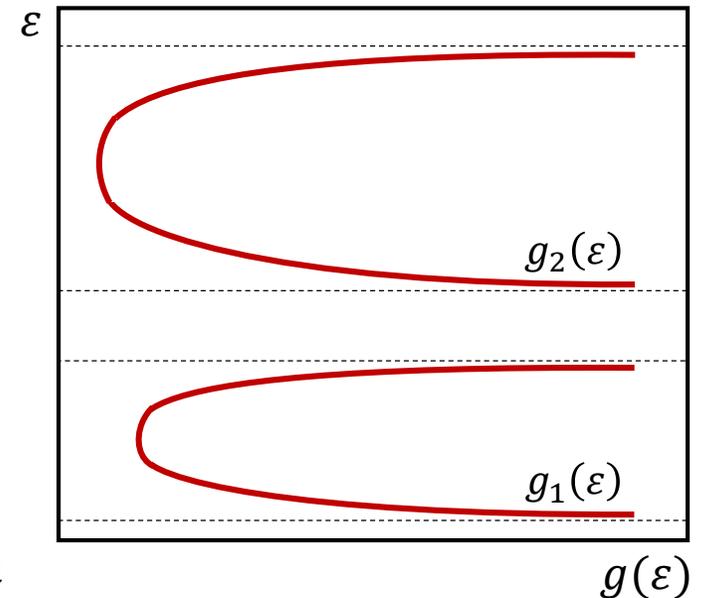
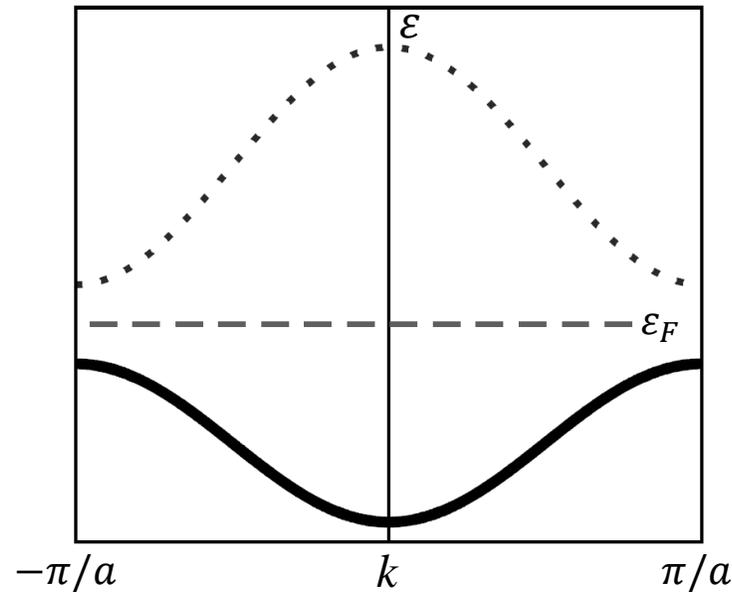
$$g_s(\omega) = \int_{A_s(\omega)} \frac{1}{|\nabla\omega_s(\bar{k})|} \frac{dA}{(2\pi)^3}$$

De fonones
a electrones

$$g_n(\varepsilon) = \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\bar{k})) \frac{d\bar{k}}{4\pi^3}$$

$$g_n(\varepsilon) = \int_{A_n(\varepsilon)} \frac{1}{|\nabla\varepsilon_n(\bar{k})|} \frac{dA}{4\pi^3}$$

Ejemplo (cualitativo)



Densidad de estados total: $g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon)$

Resumen

- Potencial periódico débil cerca de un plano de Bragg
- Ejemplo en red cuadrada
- Relación de dispersión para redes en 3D
- Densidad de estados de electrones

