

Estructura de la Materia 2

Clase 11 - 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

Electrones en un potencial periódico y teorema de Bloch: Cristal finito

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

Índice de banda
 $\psi_{n\bar{k}}(\vec{r}) = e^{i\bar{k}\cdot\vec{r}} u_{n\bar{k}}(\vec{r})$ con $u_{n\bar{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\bar{k}}(\vec{r})$
 $\in 1\text{ZB}$ y cumple con CCP de BvK

$\psi_{n\bar{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\bar{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\bar{k}}(\vec{r})$; Volumen por \bar{k} permitido: $\frac{(2\pi)^3}{V}$

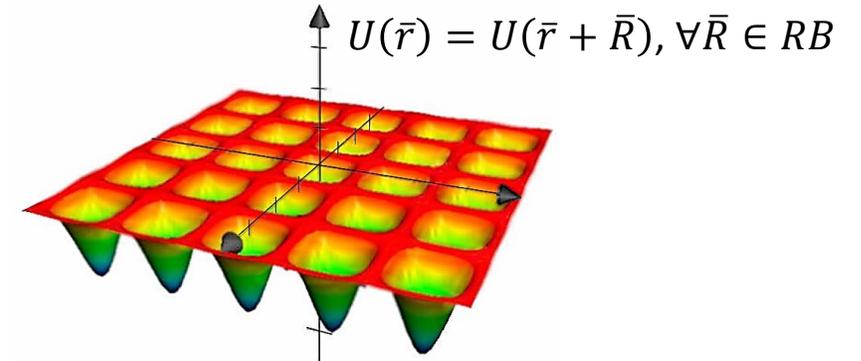
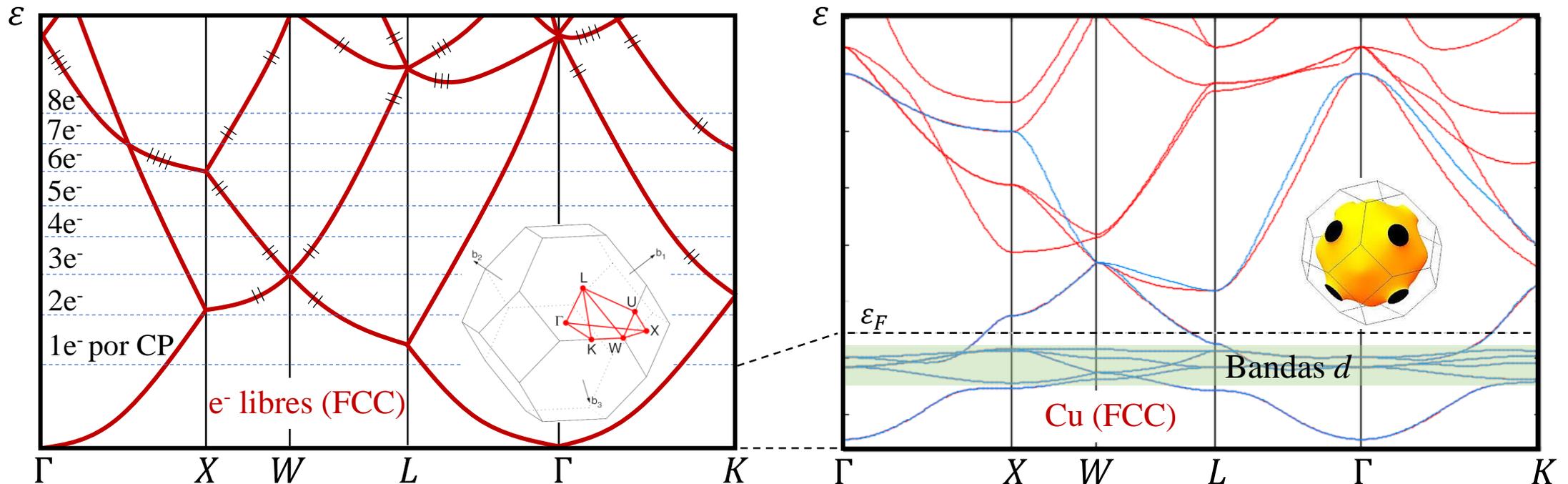
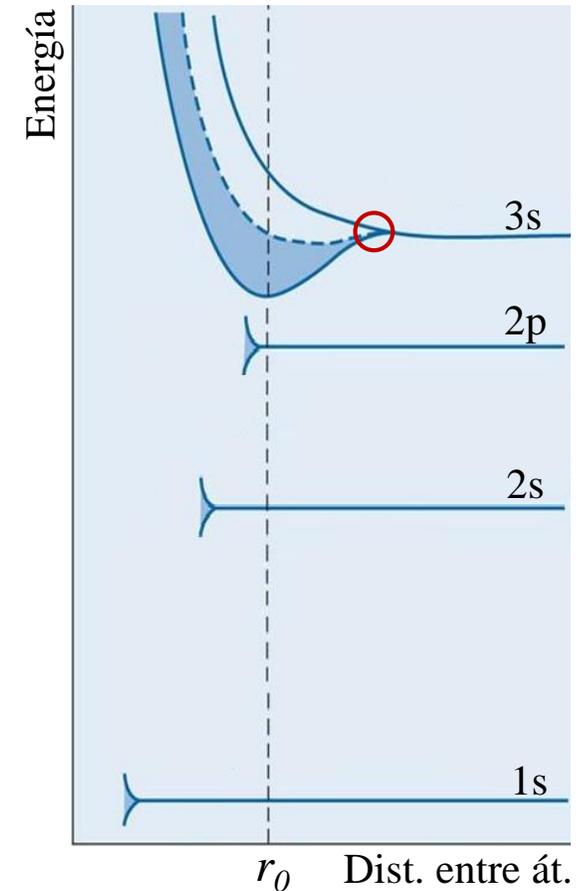
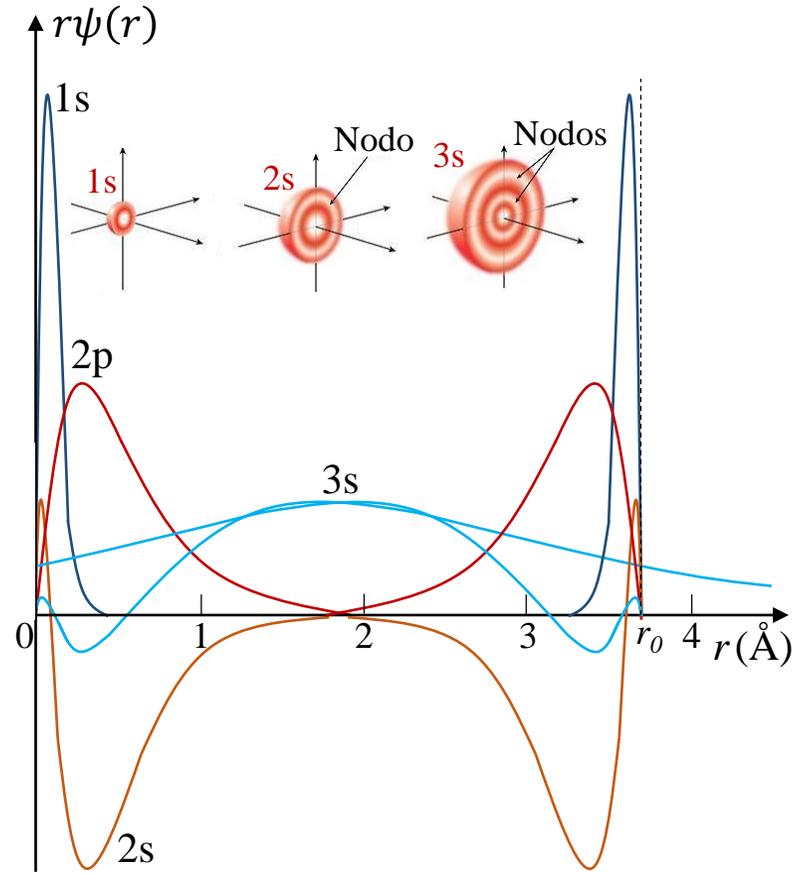
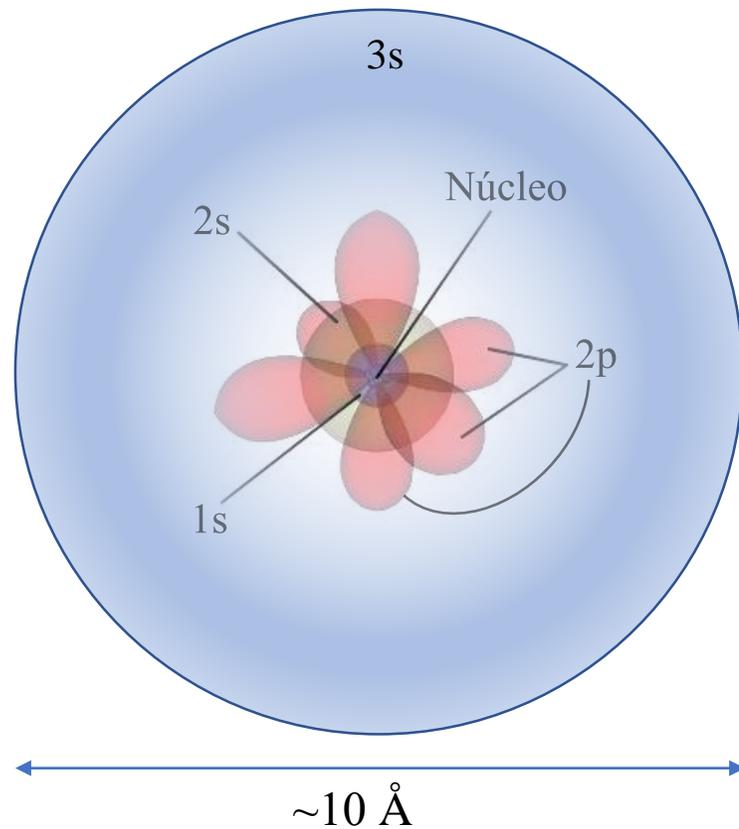


Diagrama de bandas: Comparación entre e⁻ libres (FCC) y e⁻ en Cu (FCC)



Formación de bandas a partir de orbitales atómicos

¿Qué sucede cuando acercamos átomos aislados para formar un cristal?: Ejemplo del Na



Configuración e⁻ del Na: $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^1$
Ne

Hay una amplia superposición entre orbitales 3s, y esencialmente nula entre orbitales 1s, 2s, y 2p.

La superposición entre orbitales da lugar a la formación de bandas de energía.

Modelo de enlaces fuertes

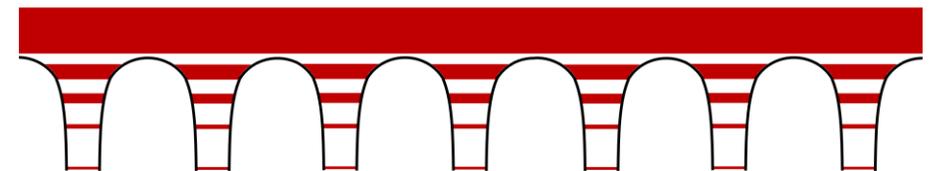
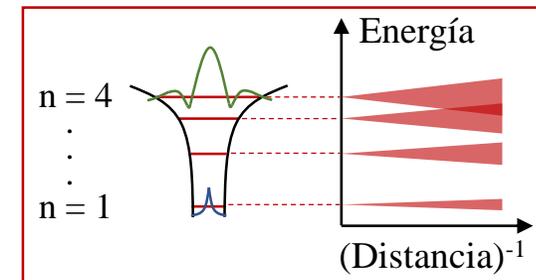
Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)

El modelo de enlaces fuertes (TB) trata el caso en que la superposición entre funciones de onda atómicas de átomos vecinos es suficientemente grande como para requerir correcciones respecto del caso de átomos aislados, pero no tanto como para que la descripción atómica sea totalmente irrelevante.

→ Es útil para describir las bandas de energía que provienen de capas d en metales de transición, y para describir la estructura electrónica de aislantes.



Modelo de e⁻ casi-libres (potencial periódico débil)



Formación de bandas a partir de la superposición entre orbitales atómicos.

Modelo de enlaces fuertes

Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)

Corrección que genera el potencial periódico completo

$$\mathcal{H} = \underbrace{H_{at}}_{= K + U_{at} \text{ (átomo aislado)}} + \underbrace{\Delta U(\vec{r})}_{\text{Estado ligado de } H_{at}}; \quad U(\vec{r}) = U_{at}(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r}); \quad H_{at}\phi_n = E_n\phi_n$$

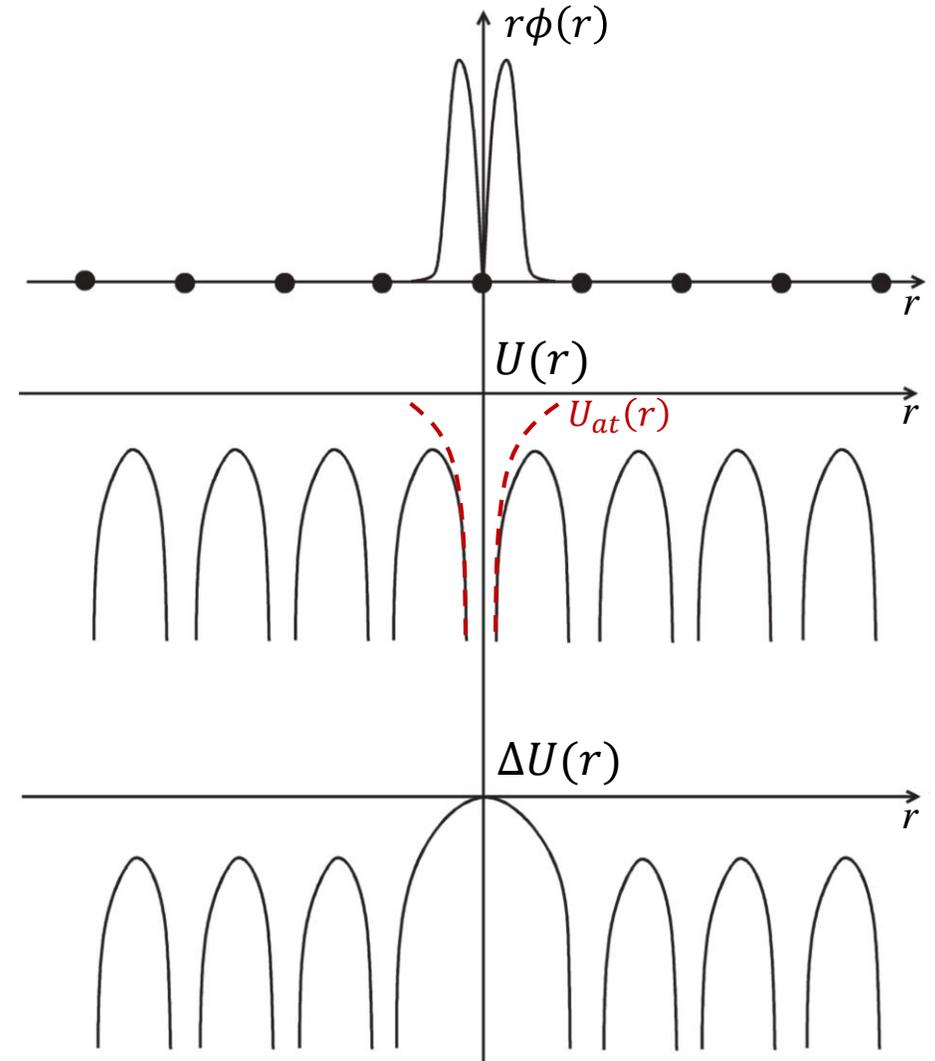
Si ϕ_n satisface $H_{at} \rightarrow$ Satisface \mathcal{H} si $\phi_n = 0$ cuando $\Delta U(\vec{r}) \neq 0$

\rightarrow Cada ϕ_n da N (N° de CP) niveles degenerados con funciones de onda $\phi_n(\vec{r} - \vec{R})$ y energías E_n

Teorema de Bloch $\rightarrow \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$
 \in 1ZB y cumple con CCP de BvK

\rightarrow Proponemos: $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\phi_n(\vec{r} - \vec{R})$

$$\begin{aligned} \rightarrow \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'}\phi_n(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') = \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left[\sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}' - \vec{R})} \phi_n(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \right] = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$



Modelo de enlaces fuertes

Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)

Si $\phi_n(\vec{r})$ es pequeño pero $\neq 0$ cuando $\Delta U(\vec{r})$ se hace apreciable

→ Proponemos: $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}); \phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\vec{r})$

Esperamos que sea similar a ϕ_n o a funciones con las cuales ϕ_n sea (cuasi)degenerada

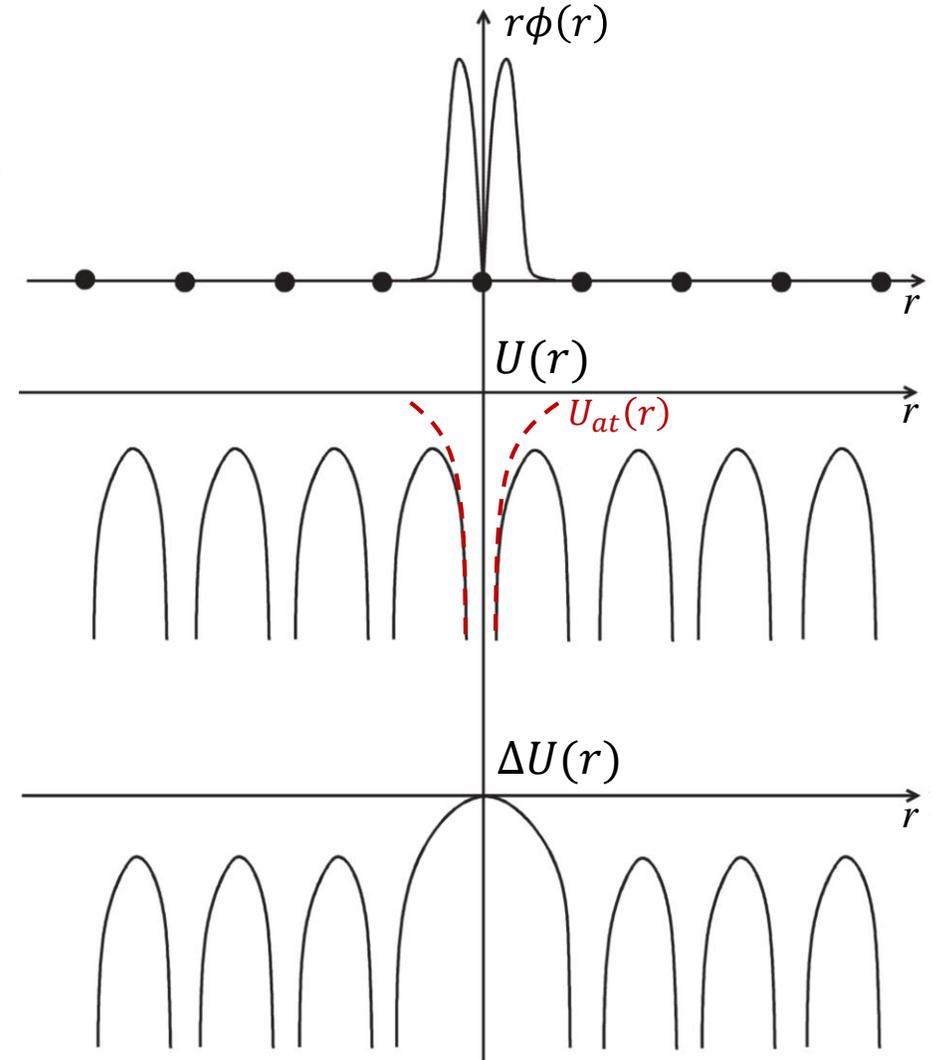
Queremos resolver: $\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) = [H_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi(\vec{r})$

Multiplicamos por $\phi_m^*(\vec{r})$ e integramos:

$$\varepsilon(\vec{k}) \int \phi_m^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \int \underbrace{\phi_m^*(\vec{r})[H_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi(\vec{r})d\vec{r}}_{= \langle \phi_m | H_{at} + \Delta U | \psi \rangle}$$

$$= [H_{at}\phi_m(\vec{r})]^* = E_m \phi_m^*(\vec{r})$$

→ $(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \int \phi_m^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \int \phi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r}$



Modelo de enlaces fuertes

Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R}); \quad \phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\vec{r}); \quad \int \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{nm} \\ (\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \int \phi_m^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} \end{array} \right. \quad \text{(Ortonormalidad entre funciones de onda atómicas)}$$

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \int \phi_m^*(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{R},n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_n \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \right] d\vec{r} = \overbrace{(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) b_m}^{\vec{R}=0} + (\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n \left[\sum_{\vec{R}\neq 0} \int \phi_m^*(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \right] b_n$$

$$\int \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{R},n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_n \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \right] d\vec{r} = \sum_n \left[\int \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r}) d\vec{r} \right] b_n + \sum_n \left[\sum_{\vec{R}\neq 0} \int \phi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \right] b_n$$

Modelo de enlaces fuertes

Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)

$$\begin{aligned}
 (\varepsilon(\bar{k}) - E_m)b_m = & -(\varepsilon(\bar{k}) - E_m) \sum_n \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \int \phi_m^*(\bar{r}) \phi_n(\bar{r} - \bar{R}) d\bar{r} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_n + \sum_n \left[\int \phi_m^*(\bar{r}) \Delta U(\bar{r}) \phi_n(\bar{r}) d\bar{r} \right] b_n \\
 & + \sum_n \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \int \phi_m^*(\bar{r}) \Delta U(\bar{r}) \phi_n(\bar{r} - \bar{R}) d\bar{r} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_n
 \end{aligned}$$

$\alpha_{mn}(\bar{R})$ $-\beta_{mn}$
 $-\gamma_{mn}(\bar{R})$ **Corren sobre niveles con energías $\approx E_0$**

Despreciando la superposición directa entre orbitales centrados en distintos sitios ($\alpha = 0$)

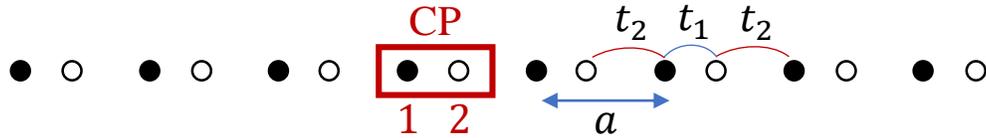
$$(\varepsilon(\bar{k}) - E_m)b_m = - \sum_n \beta_{nm} b_n - \sum_n \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \gamma_{nm}(\bar{R}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_n$$

$(\varepsilon(\bar{k}) - E_m)b_m \approx 0 \rightarrow \varepsilon(\bar{k})$ debe estar cerca de algún nivel atómico, $E_0 \rightarrow b_m \approx 0$ a menos que $E_m \approx E_0$

- Para un nivel s , si no se hibrida con otros niveles, tendremos una única ecuación, dando lugar a una “banda s ”.
- De igual manera, para un nivel p tendremos que resolver una matriz de 3x3, para un nivel d sería de 5x5, etc.
- Si $\varepsilon(\bar{k})$ resulta extenderse hacia energías cercanas a niveles que no se consideraron, debe repetirse el cálculo.
- Como las ϕ_n tienen un rango muy corto, suele alcanzar con tomar las sumas sobre \bar{R} solo a primeros vecinos.

Modelo de enlaces fuertes: Ejemplo en 1D

Modelo de enlaces fuertes: Ejemplo a 1^{eros} vecinos en red monoatómica 1D con una base y orbitales s



$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi(\vec{r} - \vec{R})$$

$$(\varepsilon(k) - E_m)b_m = - \sum_n \beta_{mn} b_n - \sum_n \left[\sum_{R \neq 0} \gamma_{mn}(R) e^{ikR} \right] b_n$$

$\phi(r) = \sum_n b_n \phi_n(r) = b_1 \phi_1(r) + b_2 \phi_2(r)$
 Consideramos todos los orbitales (cuasi)degenerados presentes en una CP

$\beta_{mn} = - \int \phi_m^*(r) \Delta U(r) \phi_n(r) dr$
 $\gamma_{mn}(R) = - \int \phi_m^*(r) \Delta U(r) \phi_n(r - R) dr$

$$m = 1: (\varepsilon(k) - E_1)b_1 = -\beta_{11}b_1 - \beta_{12}b_2 - \left[\sum_{R \neq 0} \gamma_{11}(R) e^{ikR} \right] b_1 - \left[\sum_{R \neq 0} \gamma_{12}(R) e^{ikR} \right] b_2$$

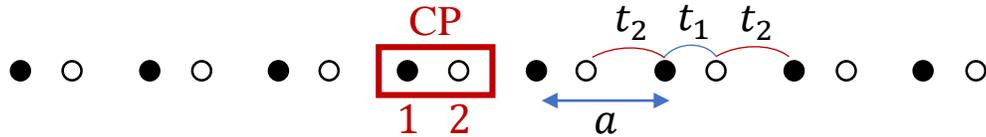
$$(\varepsilon(k) - E'_1)b_1 = -\beta_{12}b_2 - 0 - \gamma_{12}(-a)e^{-ika}b_2 = -t_1b_2 - t_2e^{-ika}b_2$$

$$m = 2: (\varepsilon(k) - E_2)b_2 = -\beta_{21}b_1 - \beta_{22}b_2 - \left[\sum_{R \neq 0} \gamma_{21}(R) e^{ikR} \right] b_1 - \left[\sum_{R \neq 0} \gamma_{22}(R) e^{ikR} \right] b_2$$

$$(\varepsilon(k) - E'_2)b_2 = -\beta_{21}b_1 - \gamma_{21}(a)e^{ika}b_1 - 0 = -t_1b_1 - t_2e^{ika}b_1$$

Modelo de enlaces fuertes: Ejemplo en 1D

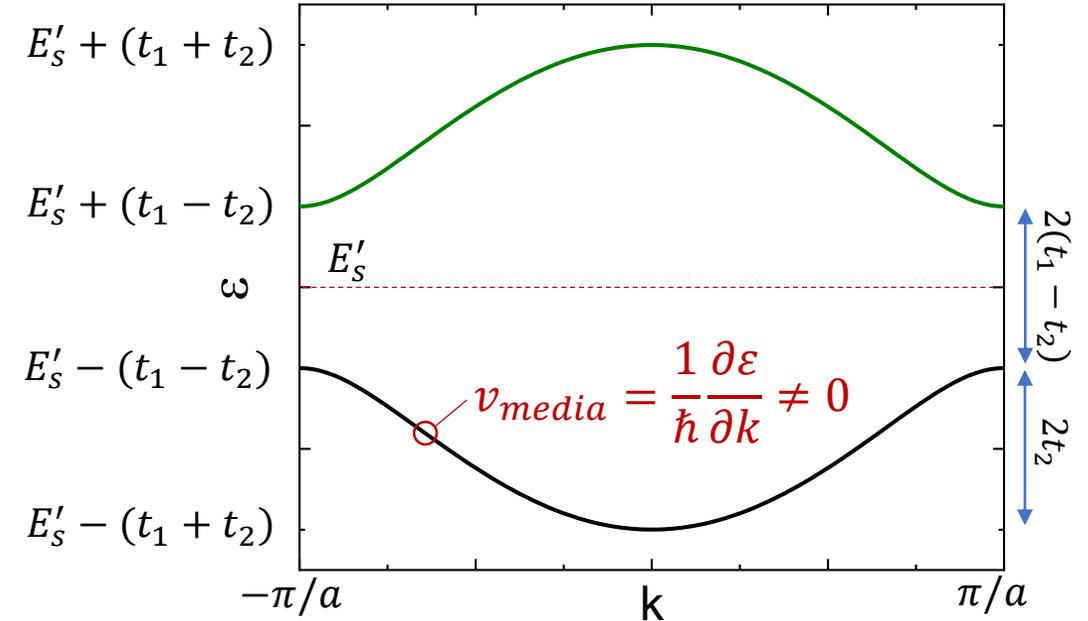
Modelo de enlaces fuertes: Ejemplo a 1^{eros} vecinos en red monoatómica 1D con una base y orbitales s



$$\begin{cases} (\varepsilon(k) - E'_s)b_1 + (t_1 + t_2 e^{-ika})b_2 = 0 \\ (t_1 + t_2 e^{ika})b_1 + (\varepsilon(k) - E'_s)b_2 = 0 \end{cases}$$

$$\rightarrow (\varepsilon(k) - E'_s)^2 = t_1^2 + 2t_1 t_2 \cos ka + t_2^2$$

$$\rightarrow \varepsilon(k) = E'_s \pm \sqrt{t_1^2 + 2t_1 t_2 \cos ka + t_2^2}$$



- El ancho de cada banda está determinado por t_2 (γ_{12}), que corresponde a la magnitud de la superposición entre orbitales de celdas vecinas mediada por ΔU . Es un parámetro de “salto” (por tuneleo cuántico).
- A medida que consideramos niveles atómicos de mayor energía, los orbitales se encuentran menos ligados (al núcleo) y por tanto menos localizados, aumenta la superposición entre sitios vecinos y así el ancho de la banda.
- Un e^- en un estado de TB se mueve a través de todo el cristal siempre que $\gamma \neq 0$, y la magnitud de γ determina su velocidad.

Resumen

- Formación de bandas a partir de orbitales atómicos
- Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)
- Ejemplo en red 1D con base
- Propiedades generales de electrones en una banda de TB

