

# Enlaces fuertes

Prof. Alberto Camjaya

# Introducción

## Aproximación de enlaces fuertes

Este método simple de resolución parte de un punto de vista complementario al del potencial débil, donde se piensa a los electrones como localizados en los átomos ( $e^-$  como partícula) y se corrige la descripción por el solapamiento con sus vecinos.

La aproximación trata el caso donde el solapamiento de las funciones de onda **atómicas** impone correcciones a la descripción de átomos aislados, pero no tan importantes como para volverlo completamente irrelevante.

Es útil en la obtención de las bandas *d* de metales de transición y en general de las bandas de aislantes (covalentes).

# Introducción

## Problema atómico

Supongamos que, en cada sitio de la red, podemos describir la física del sistema como un **problema atómico**.

$$H_A \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}); \quad i \text{ niveles atómicos.}$$

Por periodicidad,

$$H_A \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = E_i \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Para recuperar el cristal, incorporemos un término que describa la diferencia entre el hamiltoniano atómico y el cristalino  $\Delta U(\mathbf{r})$ .

# Introducción

## Problema atómico

Entonces, en el cristal tendremos:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = [H_A + \Delta U(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi(\mathbf{r})$$

con  $\Delta U(\mathbf{r}) / H_A + \Delta U(\mathbf{r}) = \hat{H}_{\text{cristal}}$ .

Si el producto  $\Delta U(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \approx 0$ , la base atómica será un buen punto de partida (una base adecuada) para resolver el problema.

Las soluciones para el cristal se podrán expresar como combinaciones lineales de los mismos.

# Teoría

## Caso general

En la mayoría de los libros de texto se analiza el caso particular de una red sin base. Aquí resolveremos el caso más general, para después especializar el resultados en casos más sencillos.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{\alpha,n} b_n^\alpha \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{R})$$

donde

$\mathbf{v}_\alpha$  son los vectores de la base

$n$  es el índice del orbital atómico

Así escrita, la función de onda cumple el teorema de Bloch.

# Teoría

## Caso general

Partiendo de la ecuación de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = [H_A + \Delta U(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}}\psi(\mathbf{r})$$

proyectando sobre  $\phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^*$  y usando que

$$\int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* H_A \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = E_m^\beta \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

# Teoría

## Caso general

Obtenemos

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_m^\beta) \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ = \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \Delta U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

Si escribimos la función de onda en la base atómica, obtendremos varios términos.

# Teoría

## Caso general

Primer término:

$$\int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} =$$

$$= \sum_{\alpha, n} \left( \sum_{\mathbf{R}} \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) b_n^\alpha$$

$$= b_m^\beta + \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_n \left( \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha) d\mathbf{r} \right) b_n^\alpha +$$

$$+ \sum_{\alpha, n} \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) b_n^\alpha$$



# Teoría

## Caso general

Segundo término:

$$\int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \Delta U(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} =$$

$$= \sum_{\alpha, n} \left( \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \Delta U(\mathbf{r}) \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha) d\mathbf{r} \right) b_n^\alpha +$$

$$+ \sum_{\alpha, n} \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \Delta U(\mathbf{r}) \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{r} \right) b_n^\alpha$$

# Teoría

## Caso general

Si definimos las integrales

$$\alpha_{\alpha\beta}^{nm}(\mathbf{R}) = \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

$$\beta_{\alpha\beta}^{nm} = - \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \Delta U(\mathbf{r}) \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha) d\mathbf{r}$$

$$\gamma_{\alpha\beta}^{nm}(\mathbf{R}) = - \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \Delta U(\mathbf{r}) \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

$$[\beta_{\alpha\beta}^{nm} = \gamma_{\alpha\beta}^{nm}(\mathbf{R} = 0)]$$

# Teoría

## Caso general

Si definimos las integrales

$$\alpha_{\alpha\beta}^{nm}(\mathbf{R}) = \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

Overlap

$$\beta_{\alpha\beta}^{nm} = - \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \Delta U(\mathbf{r}) \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha) d\mathbf{r}$$

Hopping  
Interorbital  
intra-celda

$$\gamma_{\alpha\beta}^{nm}(\mathbf{R}) = - \int \phi_m^\beta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\beta)^* \Delta U(\mathbf{r}) \phi_n^\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{R}) d\mathbf{r}$$

Hopping inter-celda

$$[\beta_{\alpha\beta}^{nm} = \gamma_{\alpha\beta}^{nm}(\mathbf{R} = 0)]$$

# Teoría

## Caso general

Juntando todos los términos, la ecuación de Schrödinger es:

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_m^\beta) b_m^\beta &= - (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_m^\beta) \sum_{\alpha \neq \beta, n} \alpha_{\alpha\beta}^{nm} (\mathbf{R} = 0) b_n^\alpha \\ &- (\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_m^\beta) \sum_{\alpha, n} \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha_{\alpha\beta}^{nm} (\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \right) b_n^\alpha \\ &- \sum_{\alpha, n} \beta_{\alpha\beta}^{nm} b_n^\alpha \\ &- \sum_{\alpha, n} \left( \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma_{\alpha\beta}^{nm} (\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \right) b_n^\alpha \end{aligned}$$

# Teoría

## Caso general

Es importante recordar que, mientras la aproximación sea válida, las integrales definidas son mucho menores que la unidad.

El cálculo *ab initio* de las integrales es uno de los objetivos de la fisicoquímica, aunque es común que su valor sea estimado experimentalmente o utilizado como parámetros de modelización.

Habitualmente el valor de las mismas se simbolizan utilizando la letra  $t$ .

Para ganar familiaridad con la formulación, resolvamos algunos ejemplos típicos.

# Ejemplos

## Un solo orbital “s”, sin base

Es el ejemplo típico. Se considera un solo orbital atómico “s” en una red sin base.

$$(\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_s)b_s = -(\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_s) \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} b_s - \beta b_s - \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} b_s$$

$$\implies \varepsilon_{\mathbf{k}} = E_s - \frac{\beta + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{1 + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \alpha(\mathbf{R})}$$

# Ejemplos

## Un solo orbital “s”, sin base

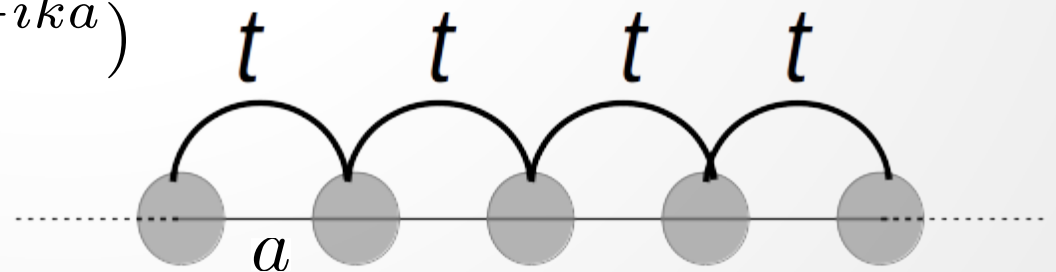
Es el ejemplo típico. Se considera un solo orbital atómico “s” en una red sin base. Es habitual ignorar los términos de denominador, ya que los mismos dan una pequeña corrección al numerador.

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = E_s - \beta - \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

Tomemos el caso más simple, 1D y salto solo a primeros vecinos  $t$ .

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = E_s - \beta - t(e^{ika} + e^{-ika})$$

$$= E_s - \beta - 2t \cos(ka)$$



# Ejemplos

## Un solo orbital “s”, sin base

Es el ejemplo típico. Se considera un solo orbital atómico “s” en una red sin base. Es habitual ignorar los términos de denominador, ya que los mismos dan una pequeña corrección al numerador.

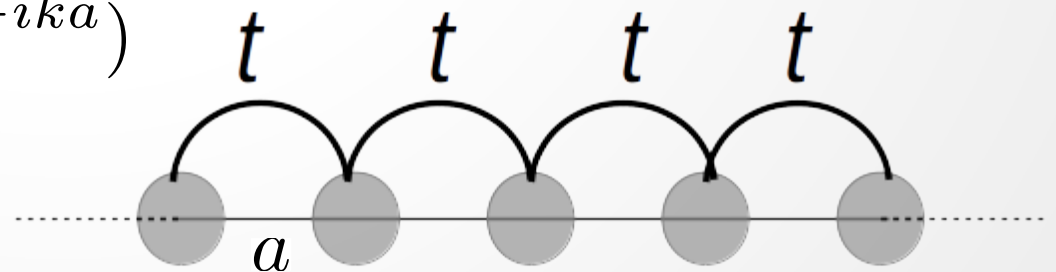
$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = E_s - \beta - \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

Tomemos el caso más simple, 1D y salto solo a primeros vecinos  $t$ .

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = E_s - \beta - t(e^{ika} + e^{-ika})$$

$$= \underbrace{E_s - \beta}_{\text{Energía de sitio}} - 2t \cos(ka)$$

Energía de sitio



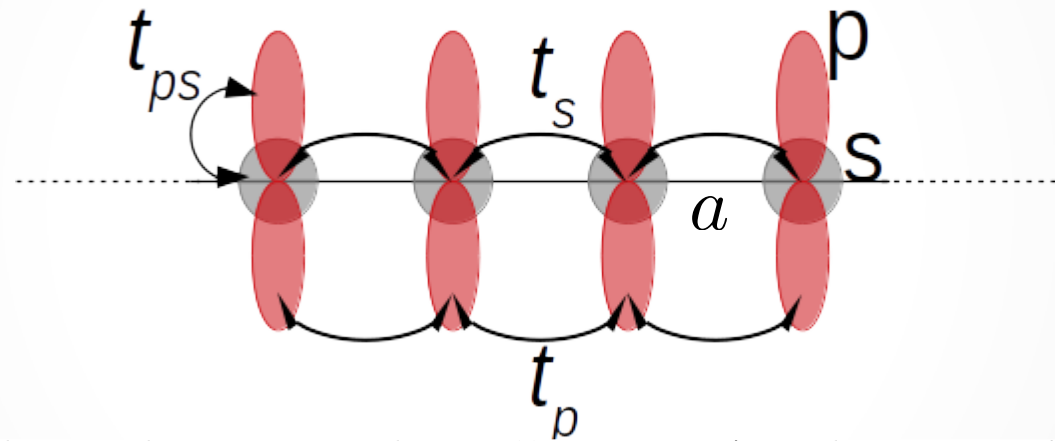




# Ejemplos

## Dos orbitales “s” y “p”, sin base

Tomemos dos orbitales atómicos “s” y “p”, en una red sin base. Despreciamos las integrales de solapamiento. Ejemplo concreto:



$\beta^{ss}, \beta^{pp}$  se absorben en las “energía de sitio”

$$\beta^{sp} = t_{ps}$$

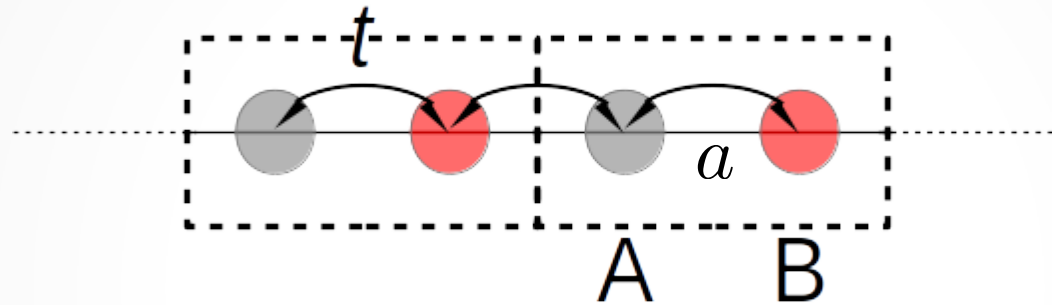
$$\gamma^{ss} = t_s, \gamma^{pp} = t_p$$

$$\gamma^{sp} = 0$$

# Ejemplos

## Un orbitales, 2 átomos en la base

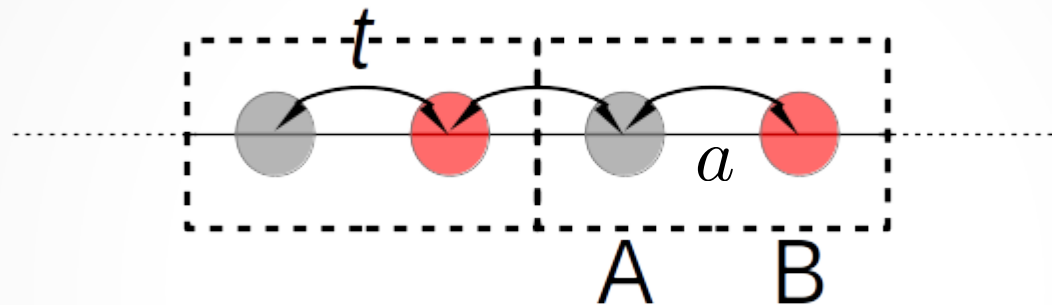
Partamos directamente de un ejemplo concreto, salto  $t$  y dos átomos A y B:



# Ejemplos

## Un orbitales, 2 átomos en la base

Partamos directamente de un ejemplo concreto, salto  $t$  y dos átomos A y B:



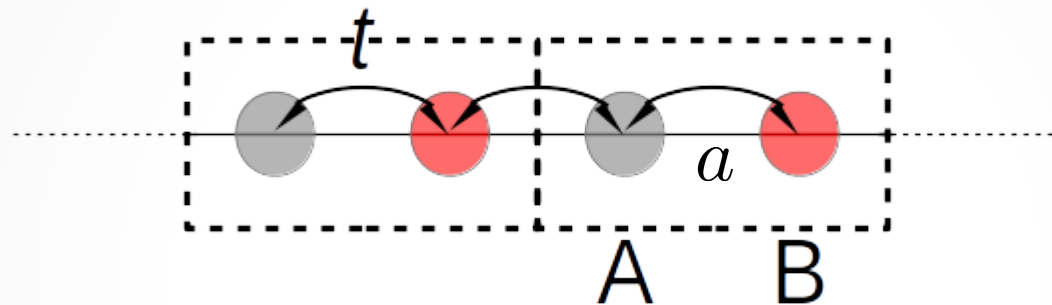
$\beta_{AA}, \beta_{BB}$  se absorben en las “energía de sitio”

$$\beta_{AB} = t$$

# Ejemplos

## Un orbitales, 2 átomos en la base

Partamos directamente de un ejemplo concreto, salto  $t$  y dos átomos A y B:



$\beta_{AA}, \beta_{BB}$  se absorben en las “energía de sitio”

$$\beta_{AB} = t$$

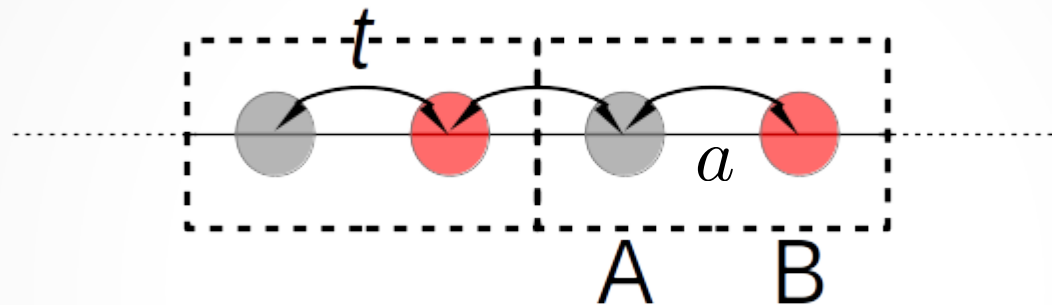
$$\gamma_{AA} = 0$$

$$\gamma_{BA} = t$$

# Ejemplos

## Un orbitales, 2 átomos en la base

Partamos directamente de un ejemplo concreto, salto  $t$  y dos átomos A y B:

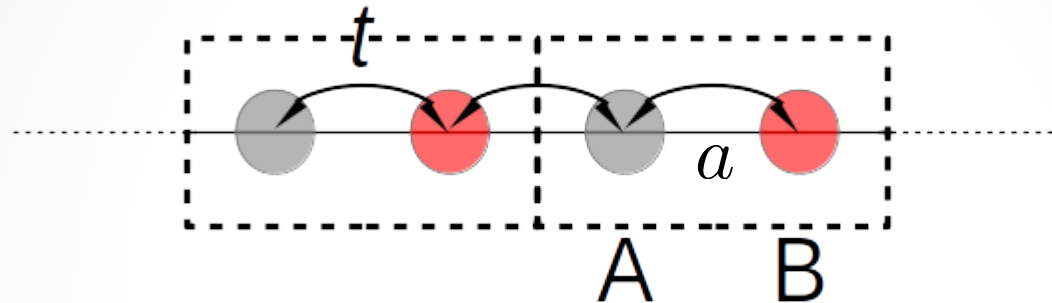


$$\begin{cases} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_A)b_A = -tb_B - te^{-ika}b_B \\ (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_B)b_B = -tb_A - te^{ika}b_A \end{cases}$$

# Ejemplos

## Un orbitales, 2 átomos en la base

Partamos directamente de un ejemplo concreto, salto  $t$  y dos átomos A y B:



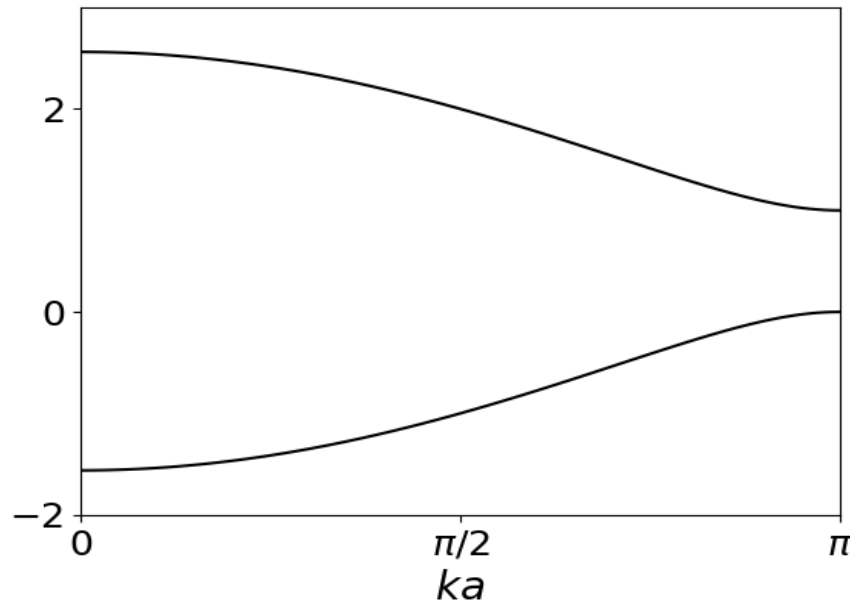
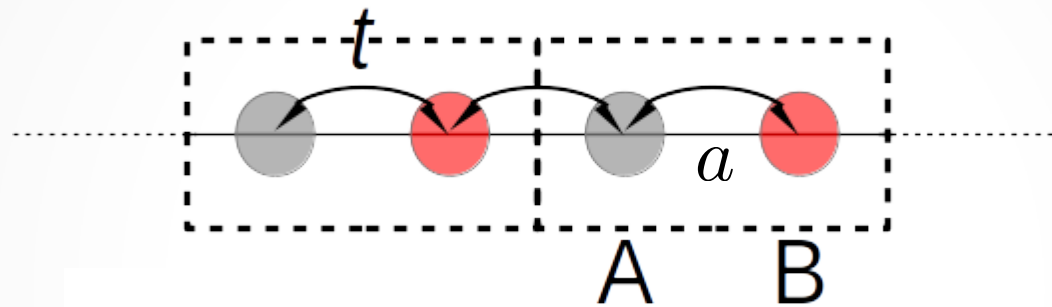
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_A & -t(1 + e^{-ika}) \\ -t(1 + e^{ika}) & \varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_A \\ b_B \end{pmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{(\varepsilon_A + \varepsilon_B) \pm \sqrt{(\varepsilon_A + \varepsilon_B)^2 + 8t^2(1 + \cos(ka))}}{2}$$

# Ejemplos

## Un orbitales, 2 átomos en la base

Partamos directamente de un ejemplo concreto, salto  $t$  y dos átomos A y B:





# Orbitales de Wannier

## Descripción localizada de los electrones

Más allá de la base atómica, ¿es posible describir las propiedades tipo partícula de los electrones? En general, ¿existe una base localizada que describa a los electrones de Bloch?

La respuesta es afirmativa y la base se denomina “base de Wannier”.

# Orbitales de Wannier

## Orbitales de Wannier

Los orbitales de Wannier se definen a través de la transformada de Fourier de la base de Bloch.

Así, la función de Wannier centrada en  $\mathbf{R}$  está dada por:

$$\phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{v} \int_{1BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

Propiedades:

$$\phi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \phi_{n\mathbf{R}+\mathbf{R}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}') \implies \phi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

$$\int d\mathbf{r} \phi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \phi_{n'\mathbf{R}'}(\mathbf{r})^* = \delta_{m,n} \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'}$$

# Orbitales de Wannier

## Orbitales de Wannier

Los orbitales de Wannier forman una base ortonormal completa. La misma puede ser optimizada para obtener su versión más localizada posible.

En general si una banda está separada del resto, cuanto mayor el gap que la separa, más localizados serán los orbitales de Wannier asociados.

Si las bandas se “tocan” (hibridación) los orbitales de Wannier no serán localizados.

En aisladores, por lo tanto, puede pensarse a los electrones como localizados alrededor de los sitios de la red. En un metal, por otro lado, los electrones están “delocalizados”.

# Ancho de banda

## Definición

El ancho de banda es el rango de energías permitidas en una banda.

$$W = \max(\varepsilon_n(\mathbf{k})) - \min(\varepsilon_n(\mathbf{k}))$$

Por ejemplo, si consideramos las bandas “tight binding” de una red SC:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 + 2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

$$\implies W = [\varepsilon_0 + 6t - (\varepsilon_0 - 6t)] = 12t$$

# Ancho de banda

## Definición

El ancho de banda es el rango de energías permitidas en una banda.

$$W = \max(\varepsilon_n(\mathbf{k})) - \min(\varepsilon_n(\mathbf{k}))$$

En general, el ancho de banda es proporcional a la amplitud de la integral de salto (hopping).

**Bandas angostas: electrones localizados.**

**Bandas anchas (dispersivas): electrones itinerantes.**

# Corriente eléctrica

## Banda llena

Cada elemento en el espacio de los vectores de onda, contribuye a la corriente:

$$d\mathbf{j}_n = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \frac{1}{(2\pi)^3 \hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$$

Si la banda está completa

$$\mathbf{j}_n = -\frac{e}{8\pi^3 \hbar} \int_{1BZ} d\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = 0$$

por simetría de inversión  $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k})$ .

También puede entenderse por simetría de inversión temporal

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}, \uparrow) = \varepsilon_n(-\mathbf{k}, \downarrow).$$

# Corriente eléctrica

## Banda llena

Cada elemento en el espacio de los vectores de onda, contribuye a la corriente:

$$d\mathbf{j}_n = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \frac{1}{(2\pi)^3 \hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})$$

Si la banda está completa

$$\mathbf{j}_n = -\frac{e}{8\pi^3 \hbar} \int_{1BZ} d\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = 0,$$

a consecuencia del teorema que asegura que la integral en una celda primitiva del gradiente de una función periódica (en la red) es nula [Aschcroft, apéndice I].

# Corriente eléctrica

## **Conducción**

Si la banda está completa la corriente es nula.

**La conducción es debida solo a los electrones que ocupan bandas parcialmente llenas.**



Fin de la clase

**¡Muchas gracias!**