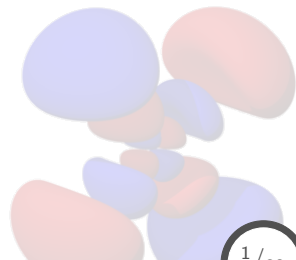


Contenido

1. Teoría de bandas electrónicas



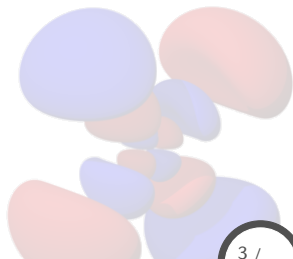
Contenido: Tema 02

1. Teoría de bandas electrónicas
 - 1.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas
 - 1.2 Generalidades de un potencial periódico: teorema de Bloch, densidad de estados, y superficie de Fermi
 - 1.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier
 - 1.4 Teoría de pseudopotenciales
 - 1.5 Método APW (& LAPW)
 - 1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)



Contenido: Tema 02

1. Teoría de bandas electrónicas
 - 1.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas
 - 1.2 Generalidades de un potencial periódico: teorema de Bloch, densidad de estados, y superficie de Fermi
 - 1.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier
 - 1.4 Teoría de pseudopotenciales
 - 1.5 Método APW (& LAPW)
 - 1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)



Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Redes de Bravais, clasificación

las simetrías de **traslación** son las más importantes en la teoría del estado sólido:

$$\mathbf{a}_i = \mathbf{T} + \mathbf{a}_j \quad \forall \quad \mathbf{T} = \text{vec. de traslación.}$$

Sin embargo, las redes de Bravais muestran ciertas estructuras que no pueden ser generadas únicamente mediante traslaciones, sino tomando en cuenta operaciones de simetría adicionales, conocidas como **grupos de simetría** o **grupos espaciales**.

Tales operaciones sólo pueden ser de las siguientes formas:

- (1) **Traslaciones** a través de vectores de la red de Bravais.
- (2) Operaciones que dejan un punto particular de la red fijo: **grupos puntuales**.
- (3) Operaciones que son resultado de aplicaciones sucesivas de las dos anteriores.

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

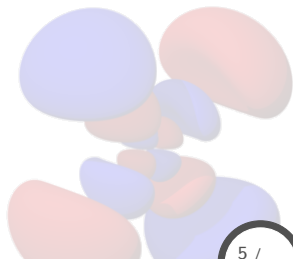
Redes de Bravais, clasificación

Existen sólo **siete** diferentes grupos puntuales que una red de Bravais puede presentar. Por tanto, cualquier estructura cristalina pertenece a uno de los siete **sistemas cristalinos**.

Eliminando la restricción de simetrías no-traslacionales, \Rightarrow se tienen **catorce** diferentes tipos de **redes de Bravais**.

Los diferentes sistemas cristalinos o (grupos puntuales) y las redes de Bravais o (grupos espaciales) pertenecientes a cada uno son:

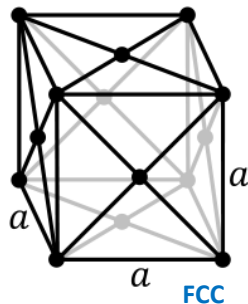
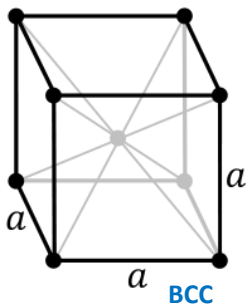
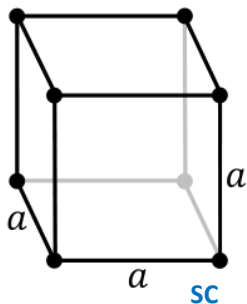
- 1) **Cúbico** (3)
- 2) **Tetragonal** (2)
- 3) **Ortorrómbico** (4)
- 4) **Monoclínico** (2)
- 5) **Triclínico** (1)
- 6) **Trigonal** (1)
- 7) **Hexagonal** (1)



Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: clasificación

Cúbico (3)



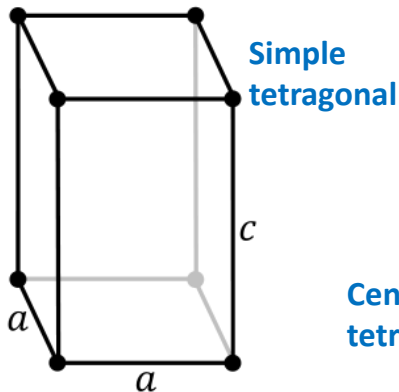
Características:

- lados: $a = b = c$
- ángulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

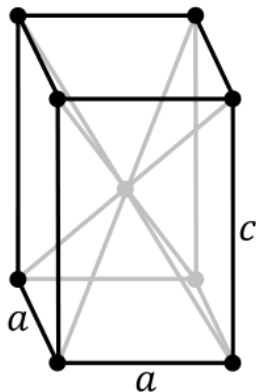
Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: clasificación

Tetragonal (2)



Centered tetragonal



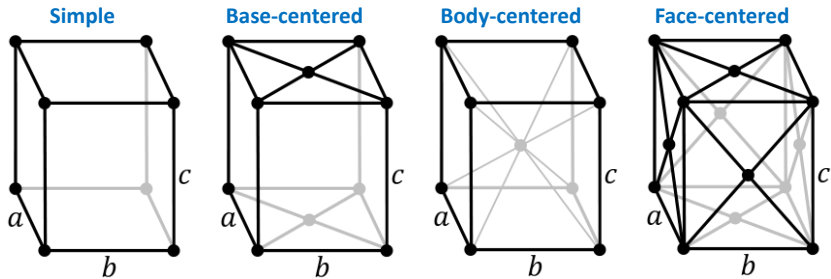
Características:

- lados: $a = b \neq c$
- ángulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: clasificación

Ortorómbico (4)



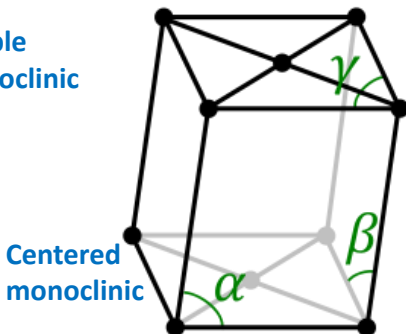
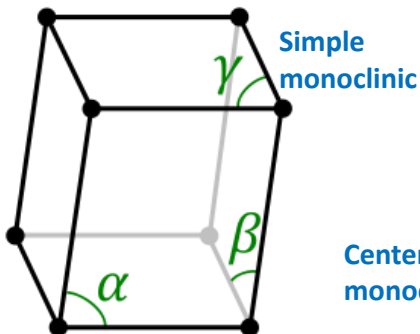
Características:

- lados: $a \neq b \neq c$
- ángulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: clasificación

Monoclínico (2)



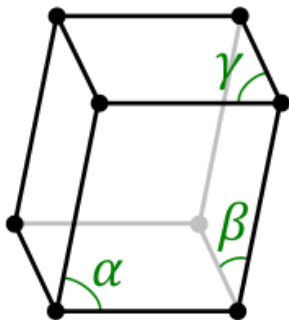
Características:

- lados: $a \neq b \neq c$
- ángulos: $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

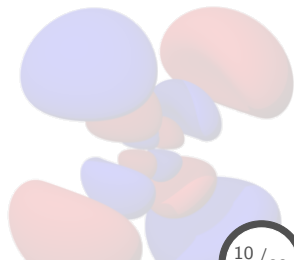
Grupos puntuales y grupos espaciales: clasificación

Triclínico (1)



Características:

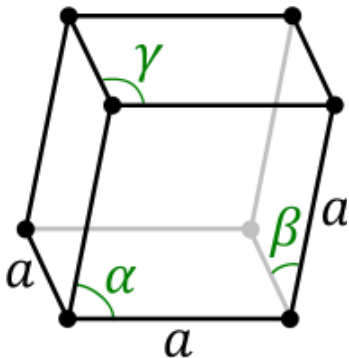
- lados: $a \neq b \neq c$
- ángulos: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: clasificación

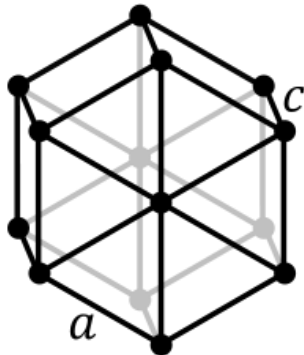
Trigonal (1)



Características:

- lados: $a = b = c$
- ángulos: $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Hexagonal (1)



Características:

- lados: $a = b \neq c$
- ángulos: $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: estructuras cristalinas

Los **14** grupos espaciales anteriores fueron obtenidos considerando que la base posee simetría esférica.

Si consideramos ahora una base de simetría arbitraria (ejem.: NaCl), entonces obtenemos:

	Red de Bravais (base con simetría esférica)	Estructura Cristalina (base con simetría arbitraria)
Grupos puntuales	7 (7 sist. cristalinos)	32 (32 grupos puntuales crist.)
Grupos espaciales	14 (14 redes de Bravais)	230 (230 grupos espaciales)

Existen dos notaciones para poder clasificar a los 230 grupos espaciales:

- **no-cúbicos:**
 - **Notación Schoenflies.** Ejem: C_n , S_n , D_{nh} .
 - **Notación internacional.** Ejem: n , \bar{n} , n/mmm .
- **Cúbicos.** Son sólo **cinco** grupos espaciales: $O_h (m\bar{3}m)$, $O (432)$, $T_h (m\bar{3})$, $T_d (\bar{4}3m)$, $T (23)$.

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Redes de Bravais y zonas de Brillouin

Algunas de las redes de Bravais (convencionales y unitarias) más comunes, así como las zonas de Brillouin asociadas son las siguientes:

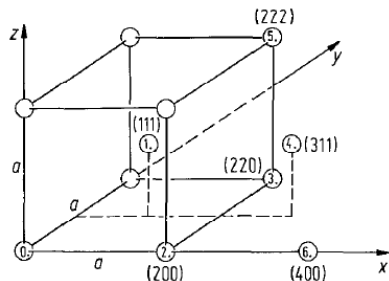
- (1) Body centred cubic (bcc), red recíproca: fcc.
- (2) Face centred cubic (fcc), red recíproca: bcc.
- (3) Hexagonal close packed (hcp), red recíproca: hcp.
- (4) Body centred tetragonal (bct), red recíproca: fct.
- (5) Face centred tetragonal (fct), red recíproca: nearly bcc.
- (6) Rhombohedral, red recíproca: rhombohedral (nearly bcc).
- (7) Rhombohedral (triatomic hexagonal), red recíproca: rhombohedral (nearly bcc).
- (8) Base centred orthorhombic, red recíproca: base centred orthorhombic.
- (9) Simple cubic (c), red recíproca: c.
- (10) Simple tetragonal (t), red recíproca: t.



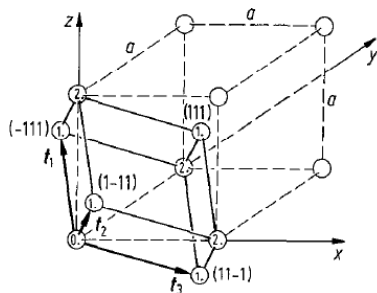
Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Redes de Bravais y zonas de Brillouin: body centred cubic (bcc)

Celda convencional



Celda primitiva



Los vectores base **de la celda primitiva**, \mathbf{t}_i , en términos de los vectores cartesianos son,

$$\mathbf{t}_1 = (-a/2, a/2, a/2) = (a/2)(-1, 1, 1),$$

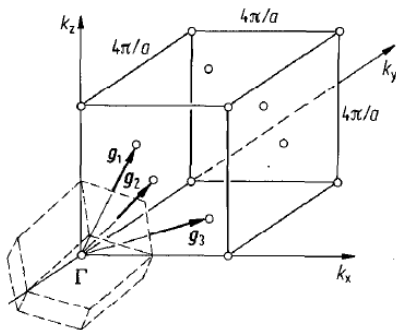
$$\mathbf{t}_2 = (a/2, -a/2, a/2) = (a/2)(1, -1, 1),$$

$$\mathbf{t}_3 = (a/2, a/2, -a/2) = (a/2)(1, 1, -1).$$

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Redes de Bravais y zonas de Brillouin: body centred cubic (bcc)

Red recíproca



Los vectores base **de la celda recíproca**, \mathbf{g}_j , en términos de los vectores cartesianos en el espacio recíproco (k_x, k_y, k_z) , son,

$$\mathbf{g}_1 = (0, 2\pi/a, 2\pi/a) = (2\pi/a)(0, 1, 1),$$

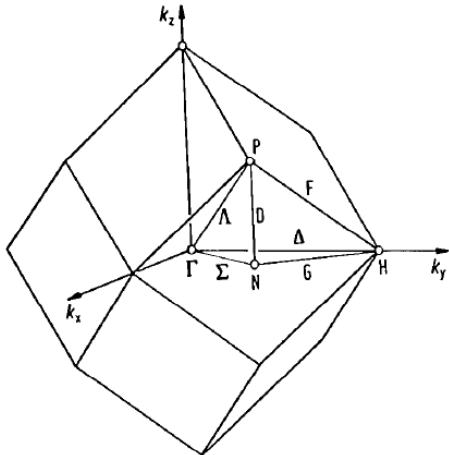
$$\mathbf{g}_2 = (2\pi/a, 0, 2\pi/a) = (2\pi/a)(1, 0, 1),$$

$$\mathbf{g}_3 = (2\pi/a, 2\pi/a, 0) = (2\pi/a)(1, 1, 0).$$

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Redes de Bravais y zonas de Brillouin: body centred cubic (bcc)

Primera zona de Brillouin



Coordenadas (cartesianas) de los puntos de alta simetría:

$$\Gamma : (000); \quad H : (010);$$

$$N : (1/21/20); \quad P : (1/21/21/2).$$

Caminos de alta simetría:

$$\Delta = [0\zeta 0] \quad \forall \quad 0 < \zeta < 1;$$

$$\Lambda = [\zeta\zeta\zeta] \quad \forall \quad 0 < \zeta < 1/2;$$

$$G = [\zeta\zeta 1] \quad \forall \quad 0 < \zeta < 1/2;$$

$$\Sigma = [\zeta\zeta 0] \quad \forall \quad 0 < \zeta < 1/2;$$

$$F = [\zeta\zeta\zeta] \quad \forall \quad 1/2 < \zeta < 1;$$

$$D = [1/21/2\zeta] \quad \forall \quad 0 < \zeta < 1/2;$$

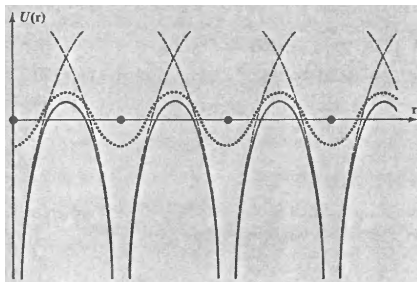
Contenido: Tema 02

1. Teoría de bandas electrónicas
 - 1.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas
 - 1.2 Generalidades de un potencial periódico: teorema de Bloch, densidad de estados, y superficie de Fermi
 - 1.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier
 - 1.4 Teoría de pseudopotenciales
 - 1.5 Método APW (& LAPW)
 - 1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)



Generalidades de un potencial periódico

El potencial periódico



Debido al arreglo periódico de un sólido cristalino, el potencial que siente un electrón reproduce tal periodicidad,

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}).$$

El problema de electrones en un sólido (prob. de muchos cuerpos) se transforma en un prob. de un electrón en un potencial **efectivo** $U(\mathbf{r})$,

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi = \varepsilon\psi.$$

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch

Electrones de Bloch: cada uno de los electrones que obedecen ecs. de Schrödinger independientes tendrá con el potencial periódico $U(\mathbf{r})$.

Teorema de Bloch

Los eigenestados ψ de:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}), \quad \forall U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

pueden ser expresados como,

$$\begin{aligned}\psi_{n\mathbf{k}} &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \forall u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \\ \Rightarrow \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \\ \therefore \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

para todo \mathbf{R} en la red de Bravais.

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: demostración

Consideremos al cristal formado por N celdas primitivas con la siguiente condición de periodicidad:

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}) \quad \forall \quad i = 1, 2, 3$$

donde \mathbf{a}_i son los vectores primitivos y $N_i \propto N^{1/3}$ con $N = \prod_{i=1}^3 N_i$.

Debido a tales condiciones de periodicidad, podemos expandir cualquier función (que obedezca tales condiciones) en ondas planas:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$$

en donde \mathbf{q} es un vector de la red recíproca dado por,

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad \forall \quad m_i \in \mathbb{Z}.$$

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: demostración

Debido a que $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, entonces su expansión sólo contendrá ondas planas con la periodicidad de la red \therefore los vectores de onda serán vectores de la red recíproca:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad \forall \quad U_{\mathbf{G}} = \frac{1}{v} \int_{cell} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}.$$

Ahora, como $U(\mathbf{r})$ es real, entonces de los coeficientes de Fourier se deduce,

$$U_{-\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}^{\dagger},$$

si además se asume que el potencial posee simetría de inversión:

$$U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad U_{-\mathbf{G}} = U_{\mathbf{G}}^{\dagger} = U_{\mathbf{G}},$$

por tanto, $U_{\mathbf{G}}$ será real.

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: demostración

Una vez asegurada la naturaleza de los eigenvalores ε ¹ podemos expresar la ec. de Schrödinger,

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi = \varepsilon\psi \Rightarrow \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) - \varepsilon \right) \psi = 0,$$

en el espacio recíproco:

$$T : \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}},$$

$$U : \quad U(\mathbf{r})\psi = \left[\sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right] \left[\sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right] = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{q}} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}$$

$$U(\mathbf{r})\psi = \sum_{\mathbf{G}\mathbf{q}'} U_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{q}'-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} \quad \forall \quad \mathbf{G} + \mathbf{q} = \mathbf{q}'$$

$$U(\mathbf{r})\psi = \sum_{\mathbf{G}'\mathbf{q}} U_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad \forall \quad \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}' \ \& \ \mathbf{q}' \rightarrow \mathbf{q}.$$

¹Si $U_{\mathbf{G}}$ es real $\Rightarrow \varepsilon \in \mathbb{R}$.

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: demostración

Sustituyendo lo anterior en la ec. de Schrödinger,

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) - \varepsilon \right) \psi = 0 \\ & \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}'\mathbf{q}} U_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - \varepsilon \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 0 \\ & \Rightarrow \sum_{\mathbf{q}} \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'} \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 0. \end{aligned}$$

Debido a que las ondas planas forman una base ortonormal completa, entonces cada elemento de la expresión anterior debe anularse uno a uno,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'} = 0.$$

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: demostración

Si trasladamos \mathbf{q} a la primera zona de Brillouin mediante: $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{G}'} = 0$$
$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} = 0$$

haciendo: $\mathbf{G}' \rightarrow \mathbf{G}' - \mathbf{G} \Rightarrow$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = 0.$$

De la ecuación anterior observamos lo siguiente:

- para un $\mathbf{k} \in \text{IBZ}$ dado, el set de ecs. en todos los \mathbf{G} 's está acoplado mediante los $c_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''}, \dots$
- \therefore el prob. original se ha separado en N problemas **independientes**, uno para cada \mathbf{k} en la IBZ.

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: demostración

Si tomamos en cuenta el resultado anterior ² para la expansión de la función de onda ψ ,

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \\ \Rightarrow \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \\ &= \left[\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},\end{aligned}$$

lo cual corresponde al **teorema de Bloch** con,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad \forall \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}),$$

en donde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es la función de Bloch.

²los vectores permitidos en la expansión son $\mathbf{k}, \mathbf{k} - \mathbf{G}, \mathbf{k} - \mathbf{G}', \mathbf{k} - \mathbf{G}'', \dots$

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: generalidades

$$(1) \quad \hbar \nabla / i = \mathbf{p} \neq \hbar \mathbf{k},$$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{n\mathbf{k}} &= \frac{\hbar}{i} \nabla \left[u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \right], \\ &= \hbar \mathbf{k} \psi_{n\mathbf{k}} + \frac{\hbar}{i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

por tanto $\psi_{n\mathbf{k}}$ **no** es una eigenestado de \mathbf{p} , y $\hbar \mathbf{k}$ se le conoce como el **momento cristalino**, el cual determina la simetría traslacional del potencial periódico.

(2) El vector de onda \mathbf{k} siempre se puede confinar a la IBZ, ya que

$$\forall \mathbf{k}' \notin \text{IBZ} \Rightarrow \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$$

donde $\mathbf{k} \in \text{IBZ}$ y \mathbf{G} =vector de la red recíproca, y en ambos casos el teorema de Bloch se cumple.

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: generalidades

(3) De la ec. de Schrödinger en el espacio recíproco,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} - \mathbf{G})^2 - \varepsilon \right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'} = 0,$$

se observa que para cada \mathbf{k} habrá varias soluciones, las cuales son agrupadas en una familia de funciones continuas $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ conocidas como **bandas**, y donde n es el **índice de banda**.

(4) Debido a la periodicidad del potencial (y el teorema de Bloch), se tiene que:

$$\psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \psi_{n\mathbf{k}} \quad \& \quad \varepsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \varepsilon_{n\mathbf{k}}.$$

(5) En general, un electrón con $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ posee una velocidad promedio $\neq 0$ dada por:

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}),$$

es decir, los electrones se mantienen en un estado **estacionario**, a pesar de las interacciones con los iones.

Generalidades de un potencial periódico

Densidad de estados electrónicos (DOS)

Normalmente se calculan cantidades que son sumas ponderadas sobre los estados electrónicos,

$$Q = 2 \sum_{n\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}),$$

en donde el factor 2 se debe a la posibilidad de acomodar dos electrones de diferente espín en cada nivel.

En el límite de cristales muy grandes, los valores de k se pueden considerar muy cercanos entre ellos y por tanto reemplazar la sumatoria por una integral,

$$q = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q_n(\mathbf{k})$$

Considerando que, en general, $Q_n(\mathbf{k}) \propto \varepsilon_n(\mathbf{k})$, entonces podemos definir una **densidad de estados** $g(\varepsilon)$ tal que,

$$q = \int d\varepsilon g(\varepsilon) Q(\varepsilon).$$

Generalidades de un potencial periódico

Densidad de estados electrónicos (DOS)

Comparando las dos expresiones anteriores vemos que:

$$g(\varepsilon) = \sum_n g_n(\varepsilon), \quad \forall g_n(\varepsilon) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})),$$

en donde la integral es en la celda primitiva y $g_n(\varepsilon)$ es la DOS de la n -ésima banda en un rango de energías ε y $\varepsilon + d\varepsilon$.

Otra expresión alternativa para la DOS, viene del siguiente análisis,

$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2}{V} \times \{\text{num. de } \mathbf{k} \text{ de la } n\text{-ésima banda en el rango } \varepsilon \text{ y } \varepsilon + d\varepsilon\}$$

tal núm. de \mathbf{k} permitidos en el rango $\varepsilon \leq \varepsilon_n(\mathbf{k}) \leq \varepsilon + d\varepsilon$ corresponde a:

$$\frac{1}{\Delta\mathbf{k}} \times \int d\mathbf{k}, \quad \forall \Delta(\mathbf{k}) = \frac{(2\pi)^3}{V},$$

por tanto,

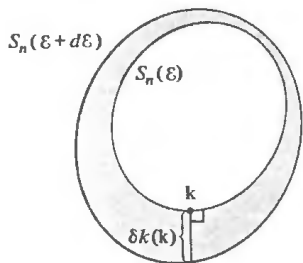
$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3},$$

y cero para valores de $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ fuera del rango mencionado.

Generalidades de un potencial periódico

Densidad de estados electrónicos (DOS)

Debido a que $d\varepsilon$ es infinitesimal, por tanto también lo es $d\mathbf{k}$ y podemos considerar la integral como una de superficie,



$$\int d\mathbf{k} \rightarrow \int_{S_n(\varepsilon)} dS \delta k(\mathbf{k}),$$

en donde,

- $S_n(\varepsilon)$ es la superficie $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon$,
- $\delta k(\mathbf{k})$ es la distancia \perp entre las superficies de energía cte. $S_n(\varepsilon)$ y $S_n(\varepsilon + d\varepsilon)$.

Recordando la definición de gradiente,

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})| = \frac{d\varepsilon}{dk_{\perp}}, \quad \Rightarrow \quad dk_{\perp} = \delta k(\mathbf{k}) = \frac{d\varepsilon}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})|}.$$

Sustituyendo en la expresión de $g_n(\varepsilon)$,

$$g_n(\varepsilon) d\varepsilon = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \quad \Rightarrow \quad g_n(\varepsilon) = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})|}.$$

Generalidades de un potencial periódico

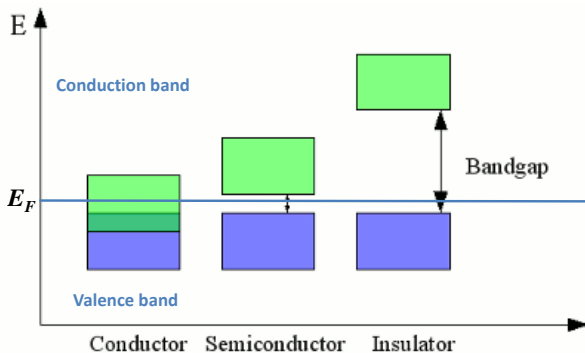
Superficie de Fermi

El estado base de N electrones de Bloch se construye ocupando todos los niveles por sólo un electrón (o dos contando el espín) con:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) \geq \varepsilon_F \quad \forall \quad N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon.$$

en donde ε_F se le conoce como **nivel de Fermi**.

Dependiendo del sistema se pueden tener los siguientes casos:



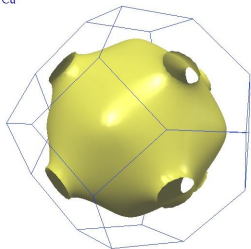
Generalidades de un potencial periódico

Superficie de Fermi

Para el caso de un sistema **metálico**, habrá en el espacio k una superficie con $\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_F$ (cte.) que separa los estados ocupados de los desocupados, lo que se conoce como **superficie de Fermi**.

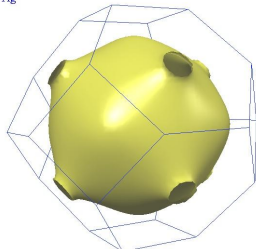
Cobre

Cu



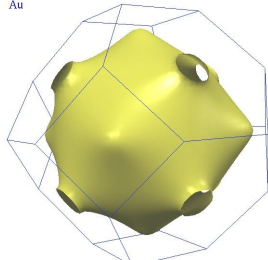
Plata

Ag



Oro

Au



En el caso de electrones libres se tiene:

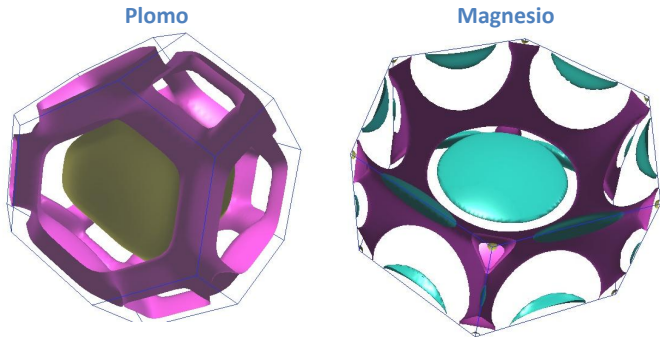
$$\varepsilon_F(k) = \hbar^2 k_F^2 / 2m \quad \Leftarrow \quad \text{ec. de una esfera,}$$

Se observa de las sup. de Fermi que los metales nobles tienen gran semejanza con el gas electrones libres.

Generalidades de un potencial periódico

Superficie de Fermi

También existen casos bastante complejos, que involucran varias bandas de diferente simetría,



Información adicional de superficies de Fermi de elementos metálicos:

<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>

<http://www.physik.tu-dresden.de/~fermisur/>

Contenido: Tema 02

1. Teoría de bandas electrónicas

1.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas

1.2 Generalidades de un potencial periódico: teorema de Bloch, densidad de estados, y superficie de Fermi

1.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier

1.4 Teoría de pseudopotenciales

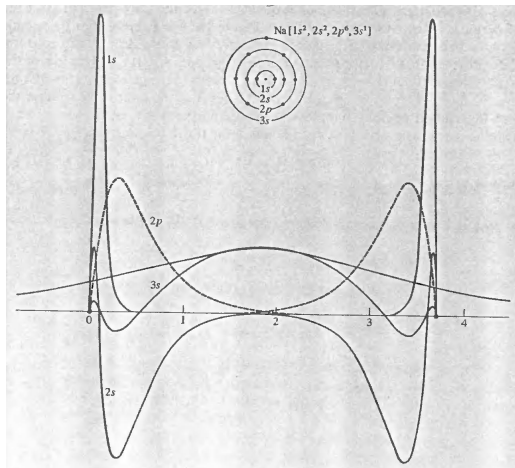
1.5 Método APW (& LAPW)

1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)



Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

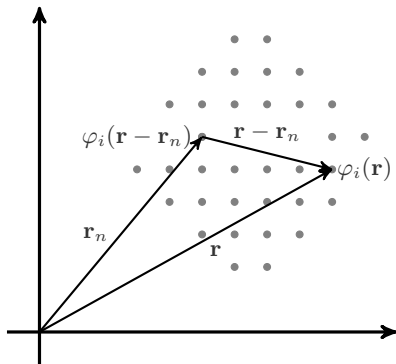


El método de **tight-binding** consiste en expandir los estados de un cristal en combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) de los átomos que lo conforman.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

Consideremos un cristal simple con un átomo por celda unitaria, en donde $\varphi_i(\mathbf{r})$ representa un **orbital local**, con número cuántico i y energía E_i , \therefore el mismo orbital se puede describir en la celda n -ésima como: $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$,



Entonces, podemos construir mediante expansión en ondas de Bloch,

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n).$$

Realizando una expansión utilizando ésta base se obtiene,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

lo cual se conoce como **combinación lineal de orbitales atómicos**,

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*

Ya teniendo una base de expansión para las funciones de onda, se procede a resolver la ecuación del Schrödinger para el cristal,

$$H |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle,$$

en donde,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \Rightarrow |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_i c_i(\mathbf{k}) |\phi_i(\mathbf{k})\rangle,$$

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \Rightarrow |\phi_i(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} |\varphi_i^n\rangle.$$

Calculando la **estructura de bandas** $E_{\mathbf{k}}$,

$$\langle \psi'_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = E_{\mathbf{k}} \langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle,$$

donde,

$$\langle \psi'_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{ji} c_j^*(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}) \langle \phi_j(\mathbf{k}) | H | \phi_i(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{ji} c_j^*(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}) M_{ji}(\mathbf{k})$$

$$\forall M_{ji}(\mathbf{k}) = \langle \phi_j(\mathbf{k}) | H | \phi_i(\mathbf{k}) \rangle \quad \text{int. de interacción}$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*

y también,

$$\langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{ji} c_j^*(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}) \langle \phi_j(\mathbf{k}) | \phi_i(\mathbf{k}) \rangle \quad \text{integral de traslape,}$$

donde,

$$\langle \phi_j(\mathbf{k}) | = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \langle \varphi_i^m |.$$

Por tanto, la estructura de bandas ³ vendrá dada como,

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\langle \psi'_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle} = \frac{1}{\langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle} \frac{1}{N} \sum_{nm} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_j^m | H | \varphi_i^n \rangle.$$

Usando el hecho de la invariancia traslacional de $H \Rightarrow \mathbf{r}_m \rightarrow 0$ y considerando a la base ortonormal ($\langle \psi'_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \delta_{ij}$), tenemos:

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle.$$

³obviando los productos $c_j^* c_i$'s

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*

De la expresión obtenida anteriormente,

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle$$

observamos que la distancia \mathbf{r}_n representa el **orden de la interacción**,⁴ lo cual define el tamaño del elemento de matriz.

La dimensión de la integral de interacción $\langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle$ dependerá de:

- base de expansión: s , p , o d ,
- base cristalina: número de átomos en la base.

Ejemplo: compuesto **AB**

$$H = \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{A} - \mathbf{A} & \mathbf{A} - \mathbf{B} \\ \hline \mathbf{B} - \mathbf{A} & \mathbf{B} - \mathbf{B} \end{array} \right]$$

base **A**: s y $p \Rightarrow \dim \{\mathbf{A} - \mathbf{A}\} = 4 \times 4$,

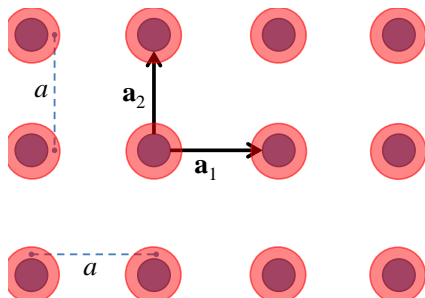
base **B**: $d \Rightarrow \dim \{\mathbf{B} - \mathbf{B}\} = 5 \times 5$,

por tanto, $\dim \{H\} = 9 \times 9$.

⁴vecinos de primer, segundo, tercer orden, y así sucesivamente.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada



Consideremos:

- cristal monoatómico,
- base de expansión tipo s ,
- interacción:
 - (a) primeros vecinos,
 - (b) segundos vecinos.

Las coordenadas de los vecinos son:

primeros: $(1, 0)a$, $(0, 1)a$, $(-1, 0)a$, $(0, -1)a$.

segundos: $(1, 1)a$, $(-1, 1)a$, $(1, -1)a$, $(-1, -1)a$.

Y donde las integrales de interacción son:

$$\langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(0) \rangle = \varepsilon_s,$$

$$\langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(1) \rangle = V_{ss\sigma}^1 < 0 \quad \& \quad \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_s(2) \rangle = V_{ss\sigma}^2 < 0$$

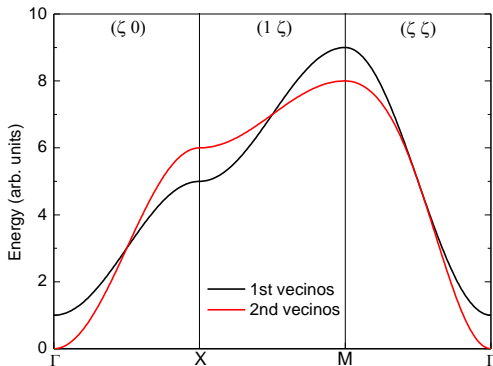
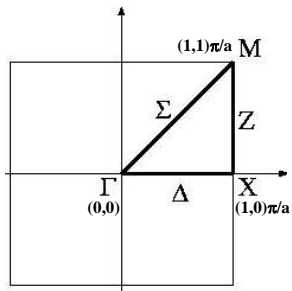
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada

Con las consideraciones anteriores se obtiene la sig. est. de bandas:

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_s + 2V_{ss\sigma}^1 [\text{Cos } k_x a + \text{Cos } k_y a] + \dots \\ \dots + 2V_{ss\sigma}^2 [\text{Cos}(k_x a + k_y a) + \text{Cos}(k_x a - k_y a)],$$

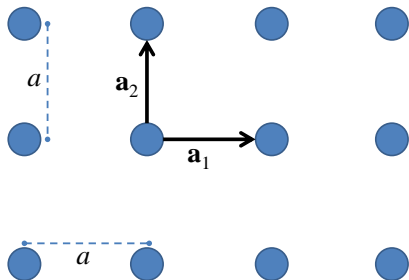
Graficando:



Usando: $\varepsilon_s = 5$, $V_{ss\sigma}^1 = -1$ y $V_{ss\sigma}^2 = -1/4$,

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



Consideremos:

- cristal monoatómico,
- base de expansión tipo s, p
- interacción: primeros vecinos.

En este caso tenemos una matriz con dimensiones: $\dim\{H\} = 4 \times 4$.

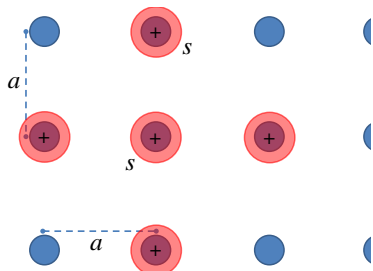
La matriz de interacción viene dada por,

$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ \cancel{p_x/s} & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ \cancel{p_y/s} & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ \cancel{p_z/s} & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix}, \quad \forall \quad H_{ji} = H_{ij}^*$$

en donde cada elemento representa una energía $E(\mathbf{k})$, y de los cuales sólo hay que calcular **10** debido a la simetría de la interacción.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ \cancel{p_x/s} & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ \cancel{p_y/s} & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ \cancel{p_z/s} & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

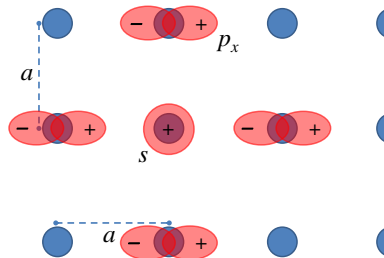
Calculando la interacción $E_{11}(s/s)$:

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_s + 2V_{ss\sigma} [\cos k_x a + \cos k_y a] \quad \forall \quad V_{ss\sigma} < 0,$$

lo cual corresponde al caso anterior en donde sólo se consideró interacción tipo s .

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ \cancel{p_x/s} & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ \cancel{p_y/s} & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ \cancel{p_z/s} & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

en este caso las interacciones ya no son isotrópicas, debido a la naturaleza del orbital p_x .

Calculando la interacción $E_{12}(s/p_x)$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(1,0) \rangle &= V_{sp\sigma} \quad \forall \quad V_{sp\sigma} > 0 \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(-1,0) \rangle &= -V_{sp\sigma} \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0,1) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0,-1) \rangle = 0 \end{aligned}$$

donde las últimas dos interacciones son cero debido a que la contribución del lóbulo + cancela la del -.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

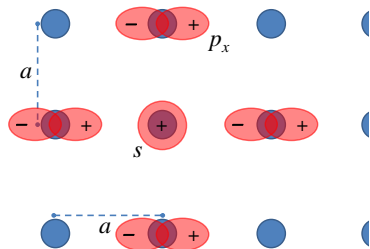
Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de $E_{12}(s/p_x)$,

$$E_{\mathbf{k}} = \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle,$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{12}(s/p_x) &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(1,0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(-1,0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0,1) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_x}(0,-1) \rangle \end{aligned}$$

Por tanto tenemos,

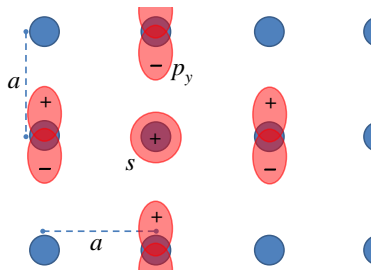


$$E_{12}(s/p_x) = V_{sp\sigma} (e^{ik_x a} - e^{-ik_x a})$$

$$E_{12}(s/p_x) = 2iV_{sp\sigma} \text{Sen } k_x a.$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Calculando la interacción $E_{13}(s/p_y)$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(1, 0) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(-1, 0) \rangle = 0 \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0, 1) \rangle &= V_{sp\sigma} \quad \forall \quad V_{sp\sigma} > 0 \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0, -1) \rangle &= -V_{sp\sigma} \end{aligned}$$

en donde las primeras dos interacciones son cero debido a que la contribución del lóbulo + cancela la del -.

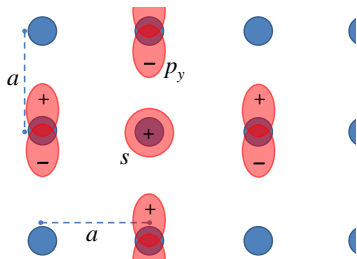
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de $E_{13}(s/p_y)$,

$$\begin{aligned}\Rightarrow E_{13}(s/p_y) &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(1, 0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(-1, 0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0, 1) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_y}(0, -1) \rangle\end{aligned}$$

Por tanto tenemos,



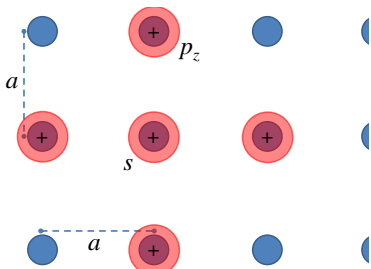
$$E_{13}(s/p_y) = V_{sp\sigma} \left(e^{ik_y a} - e^{-ik_y a} \right)$$

$$E_{13}(s/p_y) = 2iV_{sp\sigma} \text{Sen } k_y a.$$

Se observa que este caso es **simétrico** al caso $E_{12}(s/p_y)$ con sólo hacer $p_x \rightarrow p_y$.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Observando la simetría de las interacciones partícipes en $E_{14}(s/p_z)$ se puede concluir que:

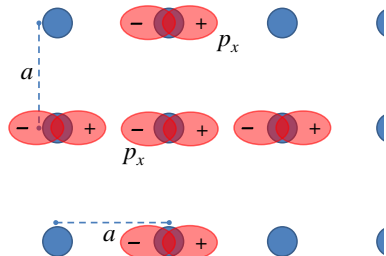
$$\begin{aligned} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(1, 0) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(-1, 0) \rangle = 0, \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(0, 1) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(0, -1) \rangle = 0, \end{aligned}$$

Por tanto,

$$E_{14}(s/p_z) = 0.$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & \cancel{p_y/p_x} & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & \cancel{p_z/p_x} & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Calculando la interacción $E_{22}(p_x/p_x)$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(1, 0) \rangle &= V_{pp\sigma}, \\ \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(-1, 0) \rangle &= V_{pp\sigma}, \\ \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0, 1) \rangle &= V_{pp\pi}, \\ \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0, -1) \rangle &= V_{pp\pi}, \end{aligned}$$

donde se tiene: $V_{pp\sigma} > 0$ & $V_{pp\pi} < 0$.

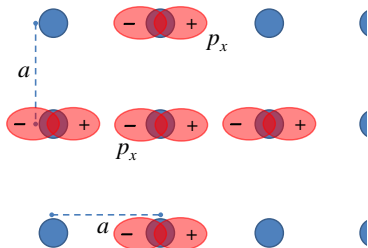
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de $E_{22}(p_x/p_x)$,

$$\begin{aligned}
 E_{22}(p_x/p_x) &= \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(1,0) \rangle + \dots \\
 &\dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(-1,0) \rangle + \dots \\
 &\dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0,1) \rangle + \dots \\
 &\dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(0,-1) \rangle
 \end{aligned}$$

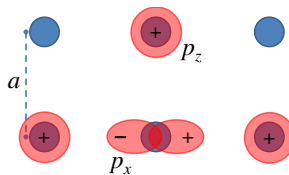
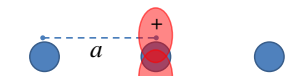
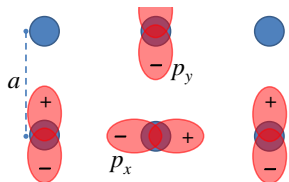
Por tanto tenemos,



$$\begin{aligned}
 E_{22}(p_x/p_x) &= \\
 \varepsilon_{p_x} + V_{pp\sigma} \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} \right) + \dots \\
 \dots + V_{pp\pi} \left(e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \right) \\
 E_{22}(p_x/p_x) &= \\
 \varepsilon_{p_x} + 2V_{pp\sigma} \text{Cos } k_x a + 2V_{pp\pi} \text{Cos } k_y a.
 \end{aligned}$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

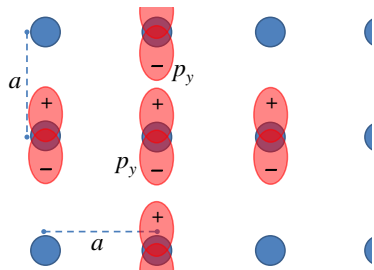
debido a la simetría de las interacciones todas las integrales se **elimin**an, $\therefore E_{23}(p_x/p_y) = 0$.

$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

de igual manera se obtiene que: $E_{24}(p_x/p_z) = 0$.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Calculando la interacción $E_{33}(p_y/p_y)$:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(1,0) \rangle &= V_{pp\pi}, \\ \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(-1,0) \rangle &= V_{pp\pi}, \\ \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0,1) \rangle &= V_{pp\sigma}, \\ \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0,-1) \rangle &= V_{pp\sigma}, \end{aligned}$$

donde se tiene, como en el caso p_x/p_x : $V_{pp\sigma} > 0$ & $V_{pp\pi} < 0$.

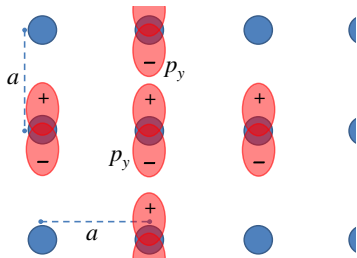
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de $E_{33}(p_y/p_y)$,

$$\begin{aligned}
 E_{33}(p_y/p_y) &= \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(1, 0) \rangle + \dots \\
 &\dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(-1, 0) \rangle + \dots \\
 &\dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0, 1) \rangle + \dots \\
 &\dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0, -1) \rangle
 \end{aligned}$$

Por tanto tenemos,

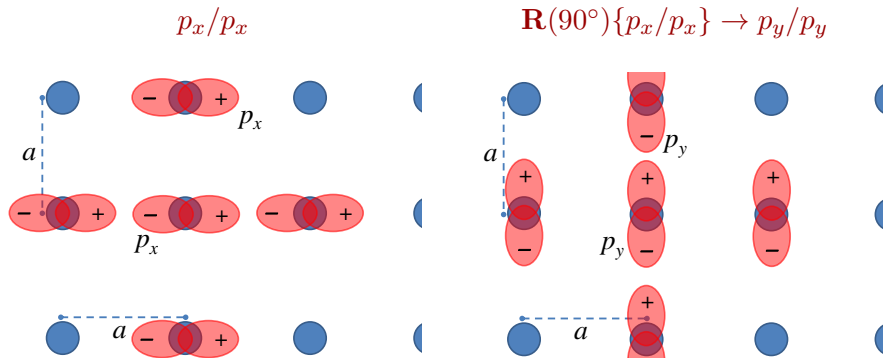


$$\begin{aligned}
 E_{33}(p_y/p_y) &= \varepsilon_{p_y} + V_{pp\pi} \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} \right) + \dots \\
 &\dots + V_{pp\sigma} \left(e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \right) \\
 E_{33}(p_y/p_y) &= \varepsilon_{p_y} + 2V_{pp\pi} \text{Cos } k_x a + 2V_{pp\sigma} \text{Cos } k_y a.
 \end{aligned}$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0

El caso anterior para $E_{33}(p_y/p_y)$ se puede considerar como el $E_{22}(p_x/p_x)$, aplicando una rotación de 90° :

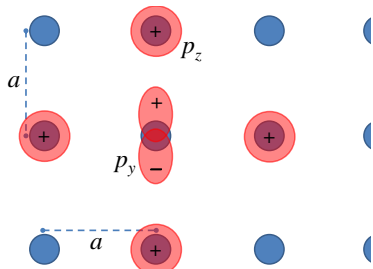


Lo cual equivale a hacer la siguiente sustitución: $p_x \rightarrow p_y$

$$\begin{aligned}
 E_{22}(p_x/p_x) &= e_{p_x} + 2V_{pp\sigma} \cos k_x a + 2V_{pp\pi} \cos k_y a, \\
 \Rightarrow E_{33}(p_y/p_y) &= e_{p_y} + 2V_{pp\sigma} \cos k_y a + 2V_{pp\pi} \cos k_x a.
 \end{aligned}$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0

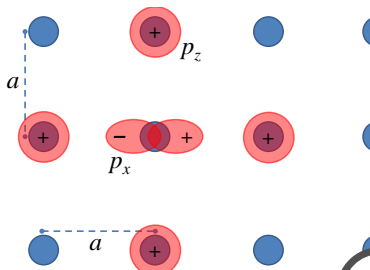


$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Debido a la simetría de las interacciones, todas las integrales se **eliminan** $\therefore E_{34}(p_y/p_z) = 0$.

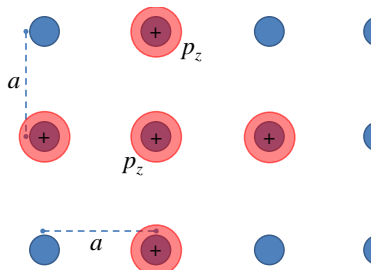
Lo anterior se pudo deducir también considerando $E_{34}(p_y/p_z)$ como el $E_{24}(p_x/p_z)$ aplicando una rotación de 90° :

$$\mathbf{R}(90^\circ) \{p_x/p_z\} \rightarrow p_y/p_z \quad \Rightarrow$$



Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0



$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

Finalmente, calculando la interacción $E_{44}(p_z/p_z)$:

$$\langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(1, 0) \rangle = \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(-1, 0) \rangle = V_{pp\pi},$$

$$\langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0, 1) \rangle = \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0, -1) \rangle = V_{pp\pi},$$

debido a la simetría propia de los orbitales p_z .

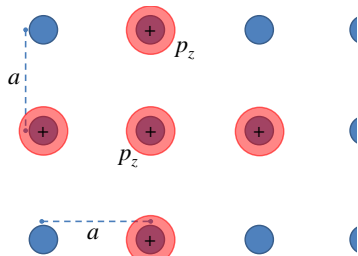
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0

Calculando la contribución a la estructura de bandas de $E_{44}(p_z/p_z)$,

$$\begin{aligned} E_{44}(p_y/p_y) &= \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0) \rangle + e^{ik_x a} \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(1, 0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_x a} \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(-1, 0) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{ik_y a} \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0, 1) \rangle + \dots \\ &\dots + e^{-ik_y a} \langle \varphi_{p_z}(0) | H | \varphi_{p_z}(0, -1) \rangle \end{aligned}$$

Por tanto tenemos,



$$\begin{aligned} E_{44}(p_z/p_z) &= \varepsilon_{p_z} + V_{pp\pi} (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a}) + \dots \\ &\dots + V_{pp\pi} (e^{ik_y a} + e^{-ik_y a}) \\ E_{44}(p_z/p_z) &= \varepsilon_{p_z} + 2V_{pp\pi} [\text{Cos } k_x a + \text{Cos } k_y a]. \end{aligned}$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada v2.0

Ya teniendo todos los elementos de la matriz,

$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix}, \quad \forall \quad H_{ji} = H_{ij}^*$$

ésta se diagonaliza,

$$H_0 = \begin{bmatrix} (s/s)_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & (p_x/p_x)_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (p_y/p_y)_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (p_z/p_z)_0 \end{bmatrix},$$

obteniendo así **cuatro** diferentes bandas, una para cada orbital considerado en la expansión de la base.

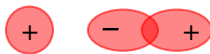
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: resumen de interacciones

De la interacción $s - p$ sólo habrá cuatro términos que sobreviven,



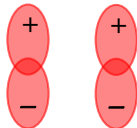
$$V_{ss\sigma} < 0$$



$$V_{sp\sigma} > 0$$



$$V_{pp\sigma} > 0$$



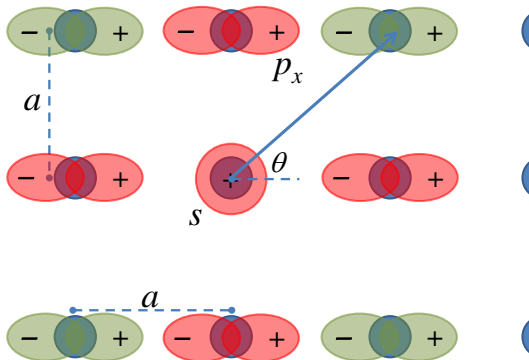
$$V_{pp\pi} < 0$$

Aun que las integrales de interacción dependen de la distancia relativa entre orbitales, se puede inferir una relación de proporcionalidad:

$$V_{ss\sigma} : V_{sp\sigma} : V_{pp\sigma} : V_{pp\pi} = -1.40 : 1.84 : 3.24 : -0.81$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: celda cuadrada con interacción a segundos vecinos



Si quisieramos considerar además de interacción a **primeros**, también de **segundos** vecinos, las integrales se complican debido al ángulo de interacción θ .

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: parámetros Slater–Koster

Estos casos, en donde no es simple obtener las **integrales de interacción**, ya han sido analizados por **Slater & Koster**⁵

$E(s/s)$	$V_{ss\sigma}$
$E(s/x)$	$lV_{sp\sigma}$
$E(x/x)$	$l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi}$
$E(x/y)$	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$
$E(x/z)$	$lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$

en donde l , m , y n representan los **cosenos directores** del vector relativo \mathbf{r}_ξ :

$$\mathbf{r}_\xi = \frac{\hat{\mathbf{r}}_\xi}{r_\xi} = x\hat{\mathbf{i}} + y\hat{\mathbf{j}} + z\hat{\mathbf{k}} \Rightarrow l = \frac{x}{r_\xi}, \quad m = \frac{y}{r_\xi}, \quad n = \frac{z}{r_\xi}.$$

⁵Phys. Rev. B **94**, 1498 (1954), en donde se analizó hasta una base con estados d .

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Funciones de Wannier

En general, una función de onda ⁶ se puede expandir en una base dada,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i(\mathbf{k}) \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

Tight-binding

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n),$$

$\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$: orbitales atómicos que, en general, no son siempre ortogonales.

Wannier

$$\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} w_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n),$$

donde,

$$w_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

forma un set completo **ortonormal** de funciones base, las cuales son localizadas en el espacio.

⁶que cumple con el teorema de Bloch: $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$

Contenido: Tema 02

1. Teoría de bandas electrónicas

1.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas

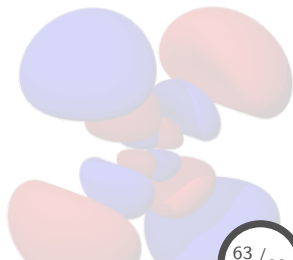
1.2 Generalidades de un potencial periódico: teorema de Bloch, densidad de estados, y superficie de Fermi

1.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier

1.4 Teoría de pseudopotenciales

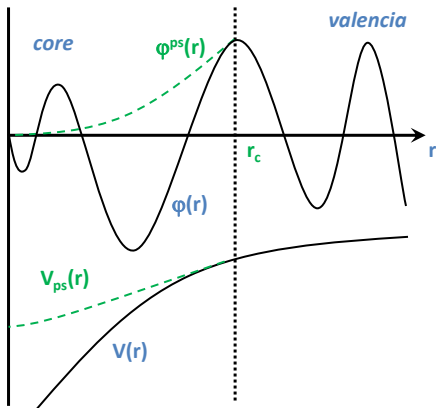
1.5 Método APW (& LAPW)

1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)



Teoría de pseudopotenciales

Fundamentos de pseudopotenciales



- **core**: no participan de manera activa en el enlace,
- **valencia**: determinan las propiedades del sólido.

all-electron:

$\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow$ función de onda

$V(\mathbf{r}) \rightarrow$ potencial de core

pseudopotencial:

$\varphi^{ps}(\mathbf{r}) \rightarrow$ función de onda

$V_{ps}(\mathbf{r}) \rightarrow$ pseudopotencial

en donde V es sustituido por V_{ps} , cuya φ^{ps} reproduce $\varphi \forall r > r_c$ y de esta manera reduciendo la expansión en funciones base de φ .

Teoría de pseudopotenciales

Construcción de un pseudopotencial

Consideremos que H es el Hamiltoniano original con funciones de core y de valencia φ_c y φ_v , respectivamente, entonces:

$$\varphi_v^{ps} = \varphi_v + \sum_c \alpha_{vc} \varphi_c \quad \forall \quad \alpha_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{ps} \rangle.$$

Aplicando H se obtiene,

$$\begin{aligned} H |\varphi_v^{ps}\rangle &= \varepsilon_v |\varphi_v\rangle + \sum_c \alpha_{vc} \varepsilon_c |\varphi_c\rangle \\ &= \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \sum_c \alpha_{vc} (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle \\ &= \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \varphi_v^{ps}\rangle \\ &= \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \left[\sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \right] |\varphi_v^{ps}\rangle \end{aligned}$$

en donde ε_c y ε_v son los eigenvalores de core y de valencia, respectivamente.

Teoría de pseudopotenciales

Construcción de un pseudopotencial

De la expresión anterior,

$$H |\varphi_v^{ps}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle + \left[\sum_c (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right] |\varphi_v^{ps}\rangle,$$

podemos relacionar,

$$\begin{aligned} \left[H + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right] |\varphi_v^{ps}\rangle &= \varepsilon_v |\varphi_v^{ps}\rangle \\ \Rightarrow H_{ps} |\varphi_v^{ps}\rangle &= \varepsilon_v^{ps} |\varphi_v^{ps}\rangle, \end{aligned}$$

en donde vemos que los pseudo-orbitales φ_v^{ps} satisfacen una ecuación tipo Schrödinger, con:

$$H_{ps} = H + V_R = T + (V + V_R) = T + V_{ps},$$

donde V_{ps} representa un **pseudopotencial** el cual es dependiente de ε_v mediante,

$$V_R = \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c|.$$

Teoría de pseudopotenciales

Construcción de un pseudopotencial

El **pseudopotencial**,

$$V_{ps} = V + V_R = V + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c|,$$

posee las siguientes propiedades:

- $V_{ps} \rightarrow V \quad \forall \quad r > r_c$, debido a que las funciones de core son cero en esa región,
- la construcción del pseudopotencial es lineal, en el sentido de que la contribución de cada átomo es aditiva y separada,
- debido a que la contribución al potencial de core es repulsiva, V_{ps} es generalmente más suave que V ,
- lo anterior da como resultado una expansión reducida en funciones base para los pseudo-orbitales.

Teoría de pseudopotenciales

Clasificación y propiedades de los pseudopotenciales

Existen básicamente dos tendencias para la generación de pseudopotenciales, las cuales difieren del método de construcción y propiedades de los mismos,

- **Pseudopotenciales que conservan la norma,**
- **Pseudopotenciales ultrasuaves.**

Ambos esquemas tratan de cumplir con las siguientes metas:

- (1) Deben ser tan **suaves** como sea posible, tal que la expansión de los pseudo-orbitales de valencia use un número de funciones base lo más **pequeño** posible.
- (2) Deben ser lo más **transferible** posible, tal que si un pseudo es generado para una conf. atómica, éste sea aún **válido** para otras configuraciones, por ejemplo en sólidos.
- (3) La **pseudo-densidad de carga** ($\sum_v \langle \varphi_v^{ps} | \varphi_v^{ps} \rangle$) debe reproducir la densidad de carga de valencia tan **preciso** como sea posible.

Teoría de pseudopotenciales

Pseudopotenciales que conservan la norma

El concepto de **conservación de norma** realiza importantes esfuerzos en conciliar las metas anteriormente propuestas, proponiendo lo siguiente:

$$\begin{aligned}\varphi^{ps} &= \varphi \quad \& \quad V_{ps} = V \quad \forall \quad r > r_c, \\ \varphi^{ps} &\neq \varphi \quad \& \quad V_{ps} \neq V \quad \forall \quad r < r_c,\end{aligned}$$

en donde para $r < r_c$, a pesar de que φ^{ps} difiera de φ , se requiere que la **norma se conserve**:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{ps*}(r) \varphi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r)$$

y se tendrá una expresión diferente para cada momento angular l , implicando que el pseudopotencial debe ser dependiente de l , lo que se conoce como **pseudopotencial semi-local**.

Teoría de pseudopotenciales

Pseudopotenciales que conservan la norma

Una medida de la **transferibilidad** se obtiene de exigir:

$$\left. \frac{1}{\varphi^{ps}(r, E)} \frac{d\varphi^{ps}(r, E)}{dr} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{1}{\varphi(r, E)} \frac{d\varphi(r, E)}{dr} \right|_{r=r_c} \quad \forall r \geq r_c$$

en donde E es la energía de referencia, y se usa para definir la transferibilidad,

Transferibilidad

El rango de energía E en el cual la relación

$$\left. \frac{1}{\varphi^{ps}(r, E)} \frac{d\varphi^{ps}(r, E)}{dr} \right|_{r=r_c} = \left. \frac{1}{\varphi(r, E)} \frac{d\varphi(r, E)}{dr} \right|_{r=r_c}$$

se cumple de manera adecuada y precisa.

y donde cabe señalar que tal relación es exacta cuando E es la energía atómica de referencia.

Teoría de pseudopotenciales

Pseudopotenciales que conservan la norma

En general también se tiene que,

$$-\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r, E) \Big|_{r=r_c} = \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, E) \varphi(r_c, E)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E)$$

por lo que debido a la conservación de norma:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{ps*}(r, E) \varphi^{ps}(r, E) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, E) \varphi(r, E)$$

y al asegurar que la pseudofunción tiende a la función all-electron en $r \geq r_c$,

$$\varphi^{ps}(r_c) = \varphi(r_c),$$

se llega a que:

$$\frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi^{ps}(r, E) \Big|_{r=r_c} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r, E) \Big|_{r=r_c}.$$

Lo cual indica que las diferencias son de segundo orden en la desviación respecto a la energía de referencia, ayudando a asegurar la transferibilidad del pseudopotencial.

Teoría de pseudopotenciales

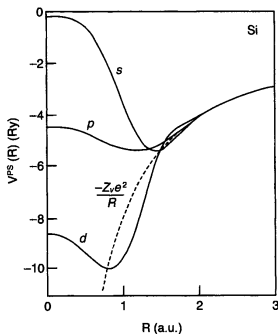
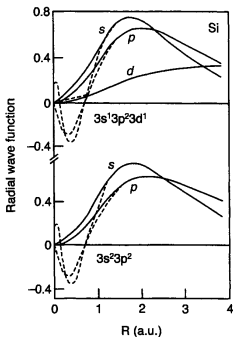
Pseudopotenciales que conservan la norma

Finalmente, respecto al punto de **suavizar** el potencial, se tiene que depende de la elección de r_c para cada l , es decir, $r_{c,l}$:

$r_{c,l}$ pequeño resulta en pseudopotenciales muy **duros**, pero altamente transferibles,

$r_{c,l}$ grande resulta en pseudopotenciales mas **suaves**, pero la habilidad de transferibilidad se ve gravemente afectada.

Ejemplo de un pseudopotencial que conserva la norma:



Teoría de pseudopotenciales

Pseudopotenciales ultrasuaves

El esquema de **pseudopotenciales ultrasuaves** también requiere que:

$$\varphi^{ps} = \varphi \quad \& \quad V_{ps} = V \quad \forall \quad r > r_c,$$

$$\varphi^{ps} \neq \varphi \quad \& \quad V_{ps} \neq V \quad \forall \quad r < r_c,$$

en donde se ha removido la restricción de conservación de norma, para permitir que el pseudopotencial sea tan **suave** como sea posible.

Ventajas

- se reduce enormemente la expansión en funciones base,
- no hay restricción en que tan grande puede ser r_c .

Desventajas

- para $r < r_c$, φ^{ps} no tienen la misma norma que φ (all-electron),
- la densidad no se puede obtener mediante $\sum \varphi^* \varphi$,
- los pseudopotenciales se vuelven menos transferibles,

Teoría de pseudopotenciales

Pseudopotenciales ultrasuaves

En el enfoque de Vanderbilt ⁷ para los pseudopotenciales ultrasuaves, se considera al pseudopotencial como,

$$V^{ps} = V^L + V^{NL} = V^L + \sum_{mn} D_{mn}^{(0)} |\beta_n\rangle \langle \beta_m|,$$

en donde,

V^L es la componente local del pseudopotencial (independiente de l),

$\beta_{n,m}$ vienen dadas por expansiones angulares moduladas por funciones radiales, las cuales se anulan para $r > r_c$.

$D_{mn}^{(0)}$ coeficientes a determinar en la generación del pseudopotencial.

⁷D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990):.

Teoría de pseudopotenciales

Pseudopotenciales ultrasuaves

La densidad de carga se calcula bajo el enfoque de pseudopotenciales ultrasuaves como,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occ} \left[\varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) + \sum_{mn} Q_{nm} \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle \right],$$

en donde se ha incluido el término de **augmentación** dentro de la esfera con $r < r_c$.

Para este pseudopotencial la ecuación secular queda como:

$$H |\varphi_j\rangle = \varepsilon_j S |\varphi_j\rangle,$$

en donde,

$$H = T + V + V^L(\mathbf{r}) + \sum_{mn} D_{mn} |\beta_n\rangle \langle \beta_m|,$$

con:

$$S = \mathbf{1} + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad \forall \quad q_{nm} \int_{r < r_c} d^3\mathbf{r} Q_{nm}(\mathbf{r}).$$

Contenido: Tema 02

1. Teoría de bandas electrónicas

1.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas

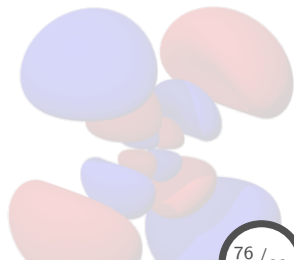
1.2 Generalidades de un potencial periódico: teorema de Bloch, densidad de estados, y superficie de Fermi

1.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier

1.4 Teoría de pseudopotenciales

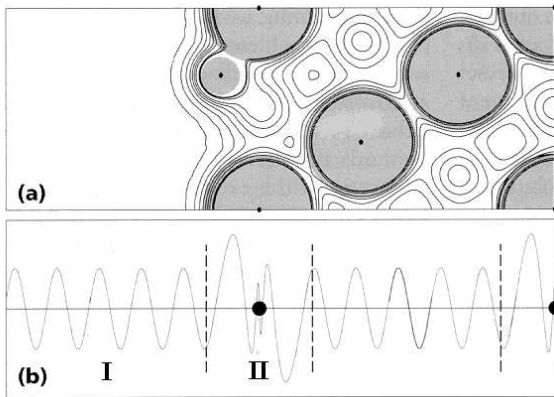
1.5 Método APW (& LAPW)

1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)



Método APW (& LAPW)

Fundamentos del método APW



Slater⁸ propuso una separación en regiones para las funciones de onda,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in II \end{cases}$$

⁸J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).

Método APW (& LAPW)

Fundamentos del método APW

De la ecuación anterior,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in II \end{cases}$$

se tiene que:

$c_{\mathbf{G}}$ y A_{lm} son coeficientes de expansión,

E_l es un parámetro de energía,

$V(r)$ es la componente esférica del potencial,

$u_l(r)$ es la solución regular de:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0$$

en donde las funciones $u_l(r)$ son automáticamente ortogonales a cualquier otro estado dentro de la región II que cumpla con:

$$(E_j - E_i) r u_i(r) u_j(r) = u_j \frac{d^2 r u_i(r)}{dr^2} - u_i \frac{d^2 r u_j(r)}{dr^2} \quad \& \quad u_l(r)|_{r=r_c} \rightarrow 0$$

Método APW (& LAPW)

Fundamentos del método APW

La representación por regiones de la función de onda **no** garantiza que sean continuas en la frontera: $r = R_{mt}$, por lo que se tiene que **imponer** tal condición:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_{mt})} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| R_{mt}) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}),$$

por tanto, los coef. A_{lm} son completamente determinados por los $c_{\mathbf{G}}$ y los parámetros de energía E_l , en donde todos son obtenidos variacionalmente.

La condición anterior no asegura que las APW sean **diferenciables** en la frontera: $r = r_c$, lo cual da como resultado discontinuidades en las derivadas de las funciones de onda.

Método APW (& LAPW)

Método LAPW

En el método LAPW, Andersen ⁹ propuso que $\varphi(\mathbf{r})$ y $\dot{\varphi}(\mathbf{r})$ se hicieran continuas en la frontera ajustándolas a una función radial con E_l fijo más su derivada respecto a E_l ,

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \text{intersticio} \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in \text{esfera} \end{cases}$$

en donde B_{lm} son los coef. de las derivadas respecto a la energía, análogo a A_{lm} , y las $\dot{u}_l Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ satisfacen,

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{u}_l(r) = r u_l(r).$$

Incluir los elementos \dot{u}_l en la parte esférica, permite tener mayor libertad en el parámetro E_l , ya que si $\varepsilon - E_l$ es pequeño, entonces:

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{u}_l(\varepsilon, r) + O\left((\varepsilon - E_l)^2\right),$$

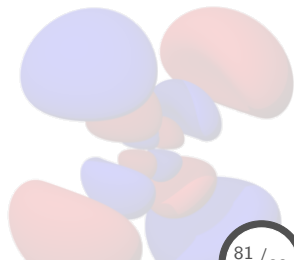
lo cual arroja un error de $(\varepsilon - E_l)^4$ en la estructura de bandas.

⁹O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).

Contenido: Tema 02

1. Teoría de bandas electrónicas

- 1.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas
- 1.2 Generalidades de un potencial periódico: teorema de Bloch, densidad de estados, y superficie de Fermi
- 1.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier
- 1.4 Teoría de pseudopotenciales
- 1.5 Método APW (& LAPW)
- 1.6 Teoría del funcional de la densidad (DFT)



Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Temas

Temas a exponer dentro del topic **DFT**

- Fundamentos, teorías primigenias, teoremas de Hohenberg-Kohn:

Mónica

Source: Martin: ch06 (6.1–6.3); Koch: ch03, ch04.

- Ecuaciones de Kohn-Sham:

Jorge

Source: Martin: ch07 (7.1–7.4); Koch: ch05 (5.1–5.3{5.3.3})

- Funcionales de intercambio y correlación:

Jesús

Source: Martin: ch08 (8.1–8.3,8.6,8.8); Koch: ch06 (6.1–6.7).

- Métodos de solución a las ecuaciones de KS:

Mario

Source: Martin: ch09 (9.1–9.4); Singh ch05.

Fecha de exposiciones: **01 Octubre**