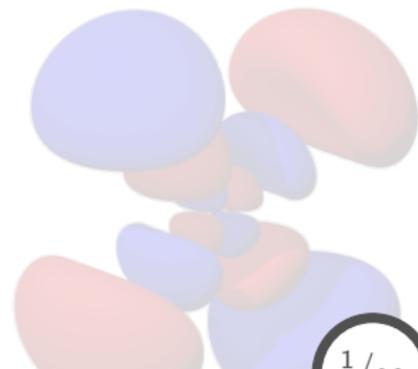
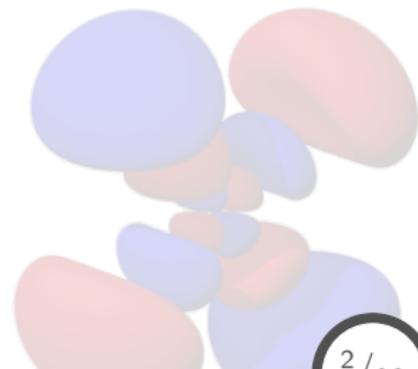


2. Teoría de bandas electrónicas



Contenido: Tema 02

- 2. Teoría de bandas electrónicas
 - 2.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas
 - 2.2 Generalidades de un potencial periódico: teorema de Bloch, densidad de estados, y superficie de Fermi
 - 2.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier
 - 2.4 Teoría de pseudopotenciales
 - 2.5 Método APW (& LAPW)



2. Teoría de bandas electrónicas

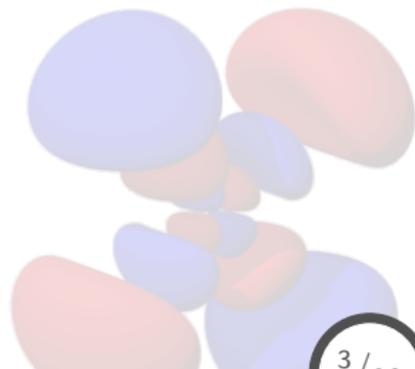
2.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas

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

2.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier

2.4 Teoría de pseudopotenciales

2.5 Método APW (& LAPW)



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

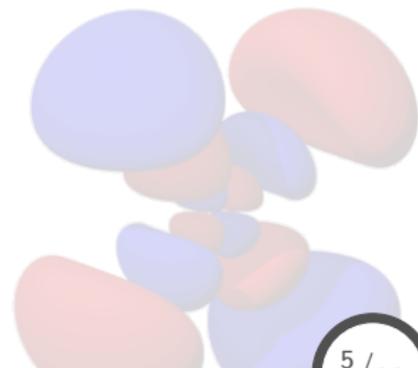
Redes de Bravais, clasificación

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:

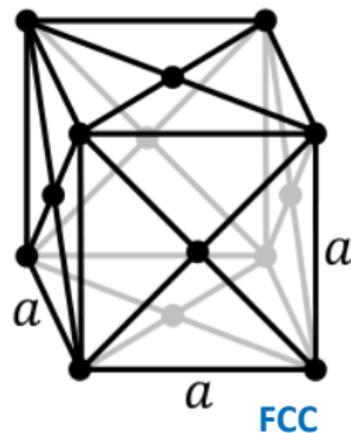
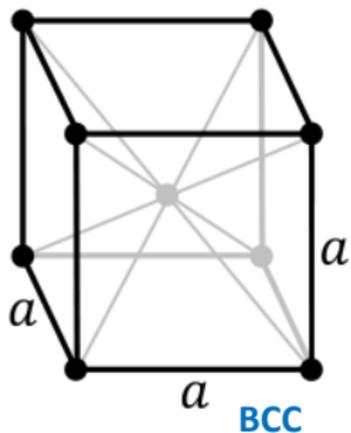
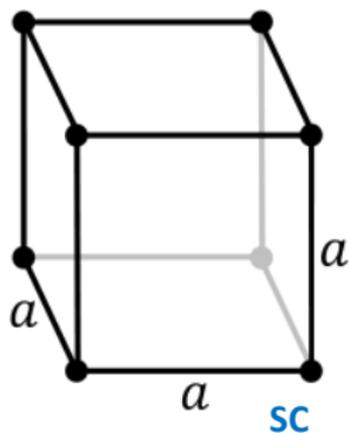
- 1) **Cúbico** (3)
- 2) **Tetragonal** (2)
- 3) **Ortorrómbico** (4)
- 4) **Monoclínico** (2)
- 5) **Triclínico** (1)
- 6) **Trigonal** (1)
- 7) **Hexagonal** (1)



Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: Clasificación

Cúbico (3)



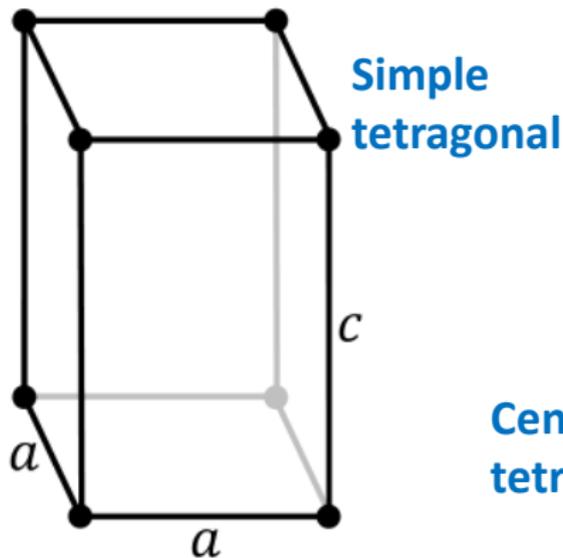
Características:

- Lados: $a = b = c$.
- Ángulos: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

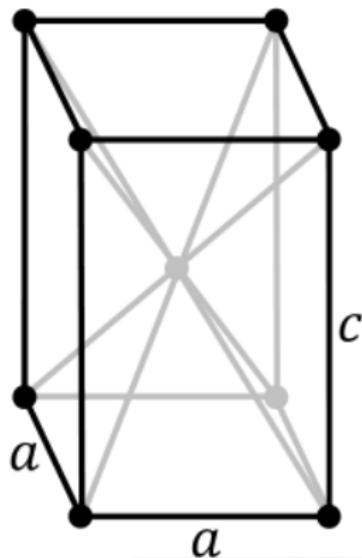
Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: Clasificación

Tetragonal (2)



Centered tetragonal



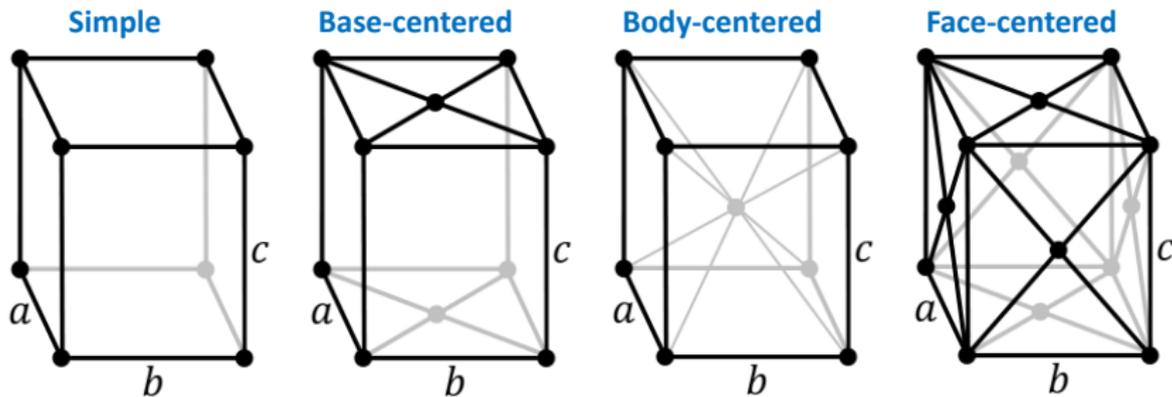
Características:

- 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)



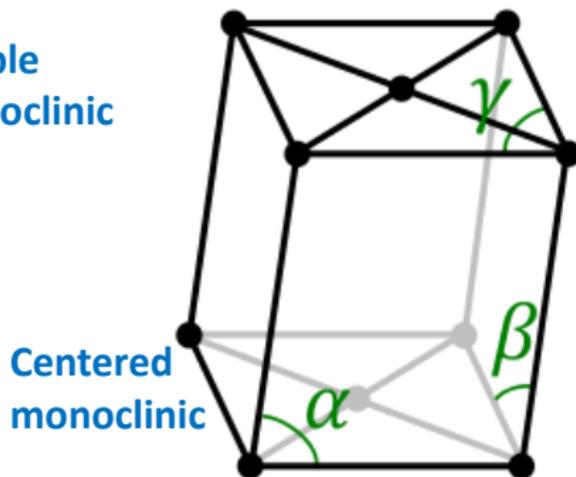
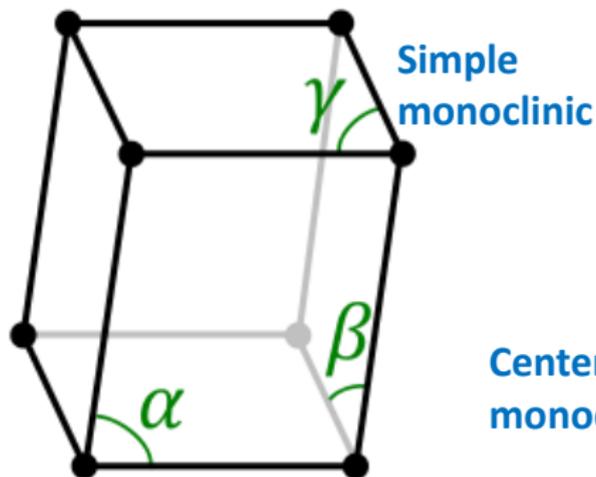
Características:

- 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)



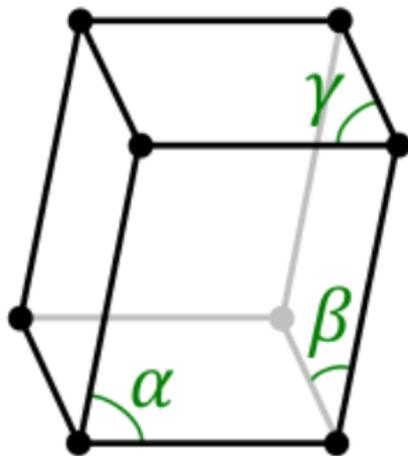
Características:

- Lados: $a \neq b \neq c$.
- Ángulos: $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$.

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

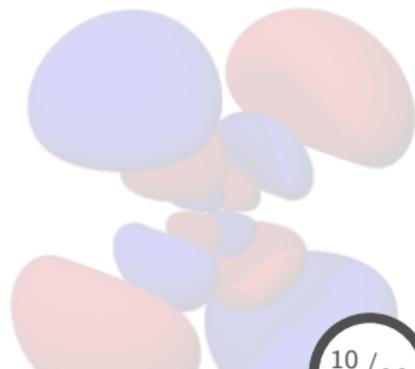
Grupos puntuales y grupos espaciales: Clasificación

Triclínico (1)



Características:

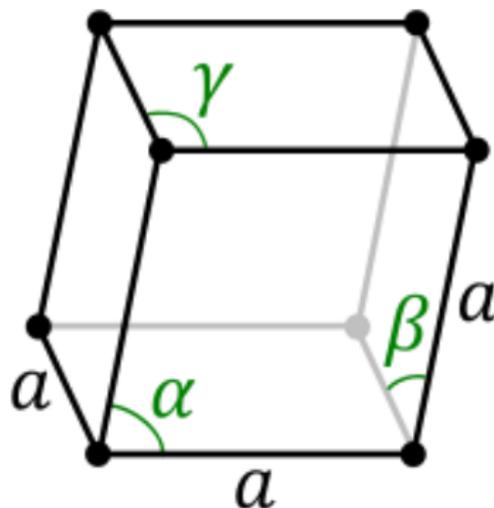
- Lados: $a \neq b \neq c$.
- Ángulos: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.



Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Grupos puntuales y grupos espaciales: Clasificación

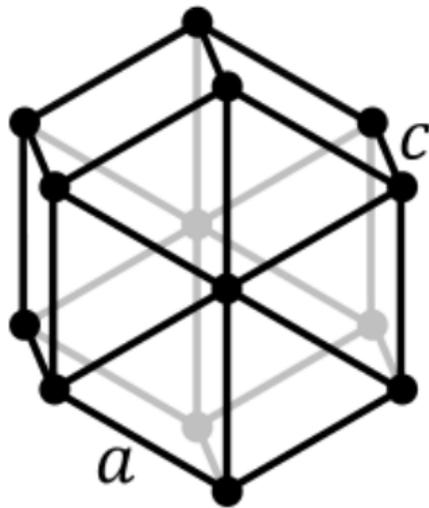
Trigonal (1)



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 se obtienen considerando que la base posee simetría **esférica**.

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

	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 clasificar a los 230 grupos espaciales:

- **Notación Schoenflies**. Ejem: C_n , S_n , D_{nh} .
- **Notación internacional**. Ejem: n , \bar{n} , n/mmm .

De los 32 grupos puntuales cristalográficos, se dividen en:

- **No-cúbicos**: son 27 grupos.
- **Cúbicos**: son sólo **cinco** grupos espaciales: $O_h (m3m)$, $O (432)$, $T_h (m3)$, $T_d (\bar{4}3m)$, $T (23)$.

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Redes de Bravais y zonas de Brillouin

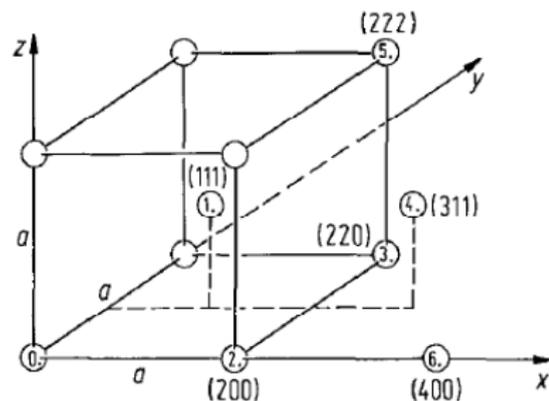
Algunas de las redes de Bravais (convencionales y unitarias) más comunes, así como las zonas de Brillouin asociadas, son las siguientes:

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

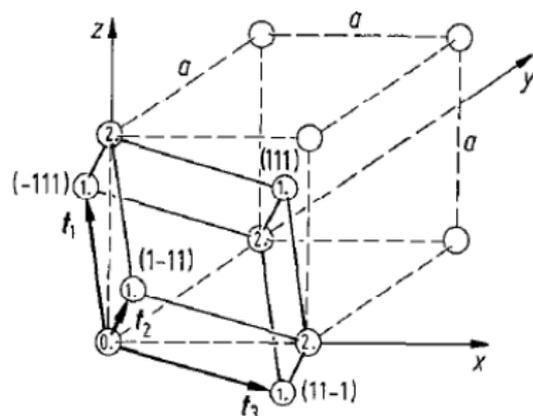
Redes de Bravais y estructuras cristalinas

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

Celda convencional



Celda primitiva



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

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

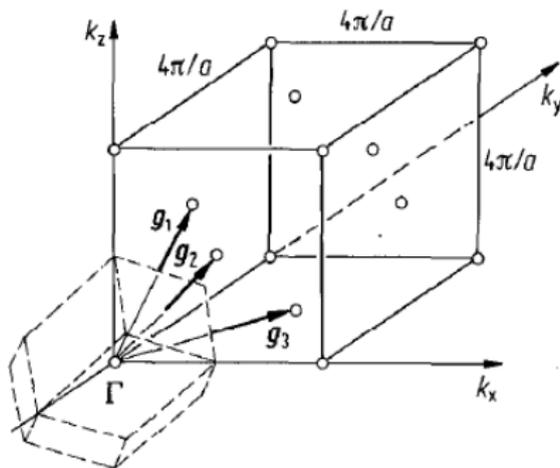
$$\mathbf{t}_2 = (a/2, -a/2, a/2) = (a/2)(1, -1, 1),$$

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

Redes de Bravais y estructuras cristalinas

Redes de Bravais y zonas de Brillouin: body centered 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:

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

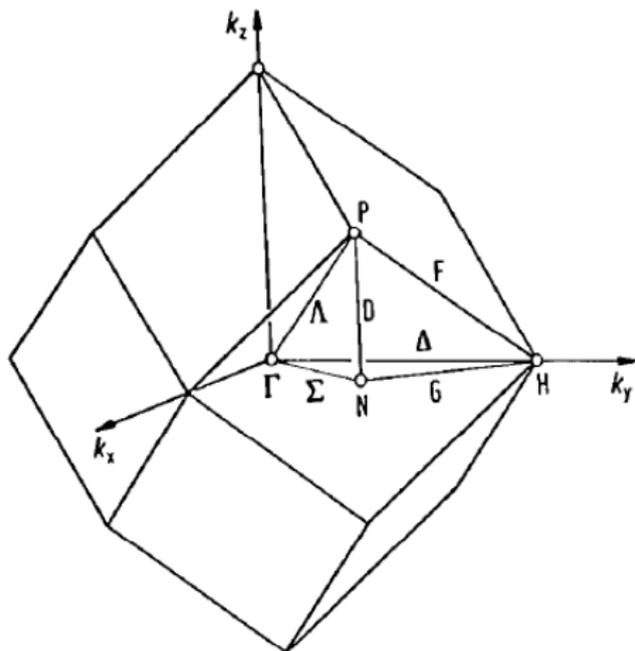
$$\mathbf{g}_2 = (2\pi/a, 0, 2\pi/a) = (2\pi/a)(1, 0, 1),$$

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

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**:

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

$$N : (1/2, 1/2, 0); \quad P : (1/2, 1/2, 1/2).$$

Caminos de **alta simetría**:

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

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

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

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

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

$$D = [1/2, 1/2, \zeta] \quad \forall \quad 0 < \zeta < 1/2.$$

2. Teoría de bandas electrónicas

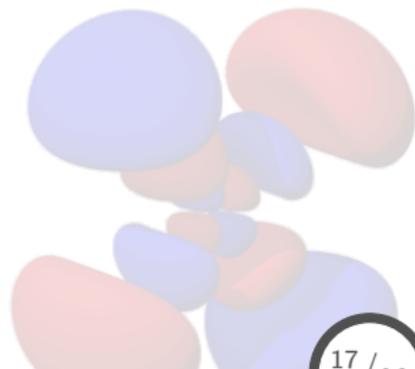
2.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas

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

2.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier

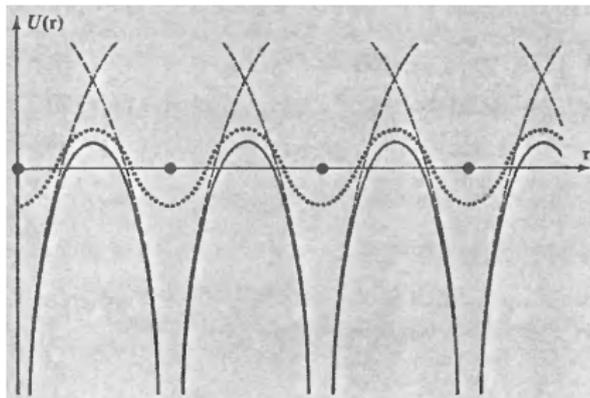
2.4 Teoría de pseudopotenciales

2.5 Método APW (& LAPW)



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** bajo 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,

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

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

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: Demostración

Se considera 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, se puede expandir cualquier función (que obedezca estas 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 se puede 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:

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

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

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

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

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,

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

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

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

Generalidades de un potencial periódico

Teorema de Bloch: Demostración

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

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

y haciendo $\mathbf{G}' \rightarrow \mathbf{G}' - \mathbf{G}$ entonces se tiene:

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

De la ecuación anterior se observa lo siguiente:

- Para un $\mathbf{k} \in \text{IBZ}$ dado, el set de ecuaciones en todos los \mathbf{G} 's está **acoplado** mediante los coeficientes $c_{\mathbf{k}}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}, c_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''}, \dots$
- El problema 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

Tomando en cuenta el resultado anterior² 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

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

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

por tanto, $\psi_{n\mathbf{k}}$ **no** es una eigenestado de \mathbf{p} , siendo que $\hbar\mathbf{k}$ 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} representa al 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 $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, 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 diferente de cero 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, debido a su volumen macroscópico, 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 se puede 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 se observa 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 energía 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 número de \mathbf{k} 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,

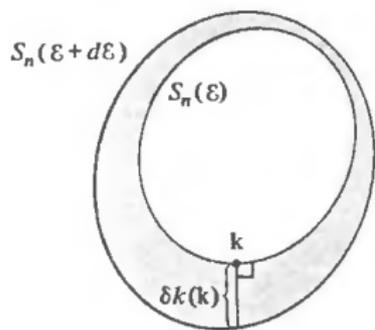
$$g_n(\varepsilon)d\varepsilon = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3},$$

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 $d\mathbf{k}$, con lo cual se puede 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,

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

Entonces, sustituyendo en la expresión de $g_n(\varepsilon)$,

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

Generalidades de un potencial periódico

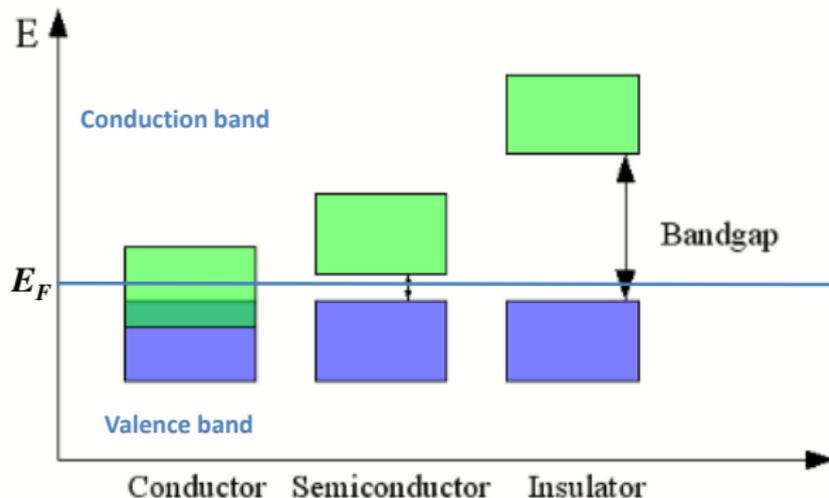
Superficie de Fermi

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

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

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

Dependiendo del sistema se pueden tener los siguientes casos:



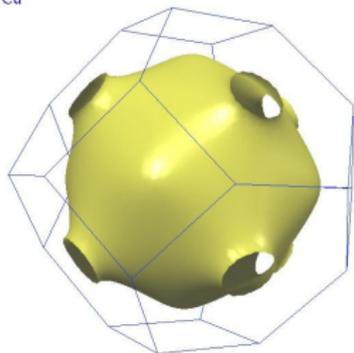
Generalidades de un potencial periódico

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**.

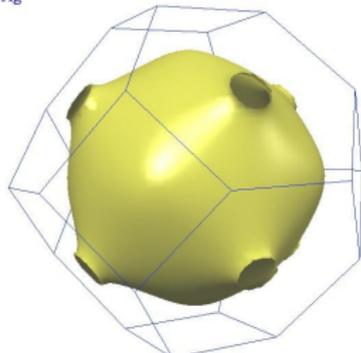
Cobre

Cu



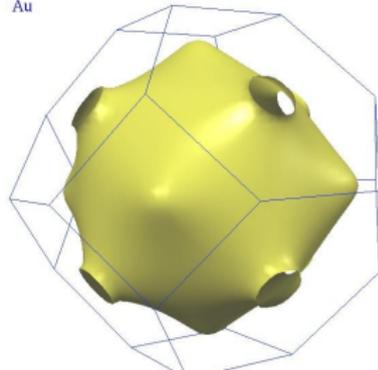
Plata

Ag



Oro

Au



En el caso de electrones libres se tiene:

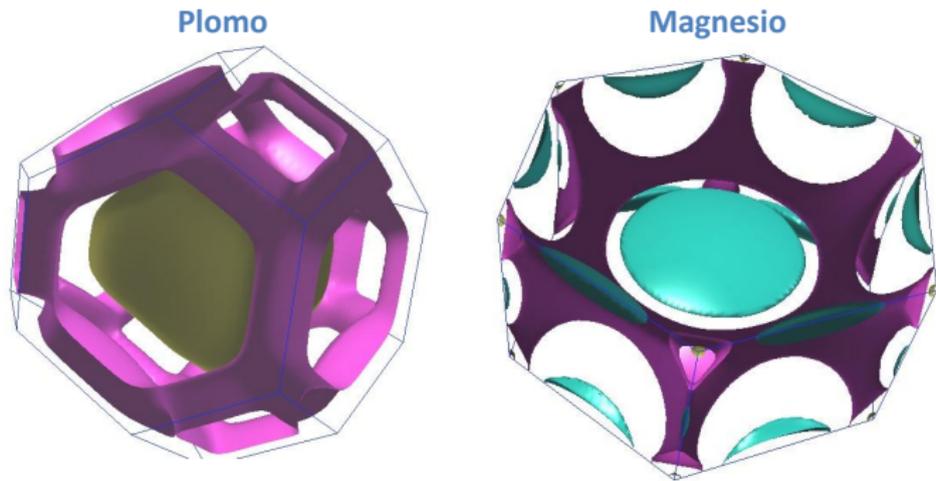
$$\varepsilon_F(k) = \hbar^2 k_F^2 / 2m \quad \Leftarrow \quad \text{ec. de una esfera.}$$

Se observa de las superficies 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/>

2. Teoría de bandas electrónicas

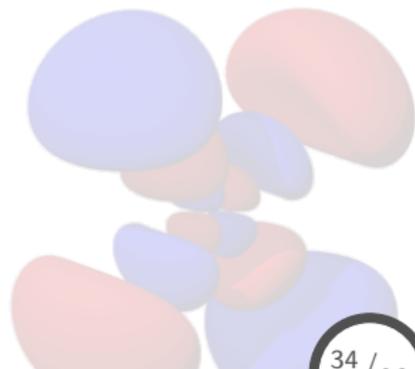
2.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas

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

2.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier

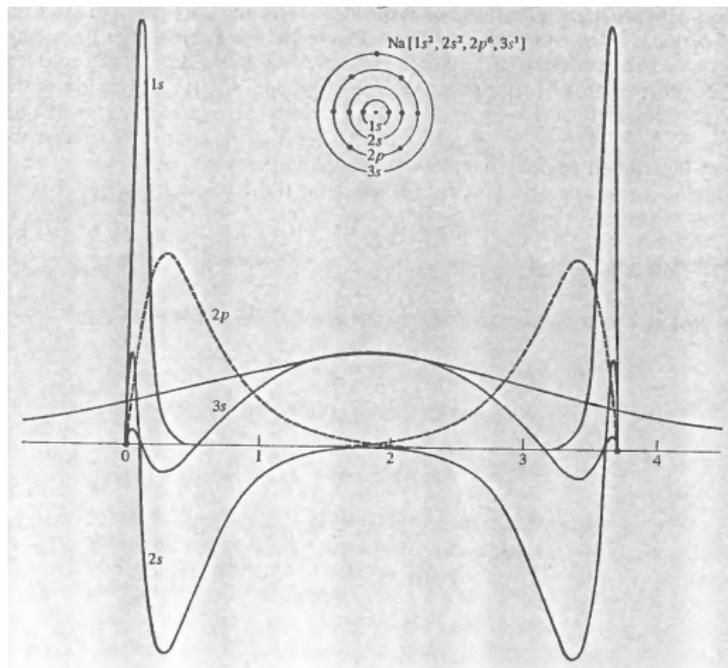
2.4 Teoría de pseudopotenciales

2.5 Método APW (& LAPW)



Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

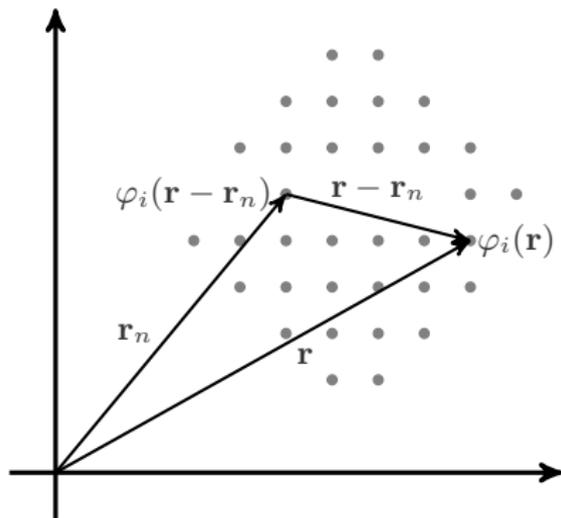


El método de enlace fuerte, o **tight-binding** consiste en expandir los estados de un cristal en combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) de los átomos que lo conforman.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

Considerando un cristal con un átomo por celda unitaria, siendo $\varphi_i(\mathbf{r})$ un **orbital local**, con número cuántico i y energía E_i ∴ el mismo orbital se puede describir en la celda n -ésima como $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$.



Utilizando esos orbitales como base de exp. tipo **ondas de Bloch**,

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

$$\forall \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_0) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0} \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}),$$

y realizando ahora una expansión utilizando lo anterior como **base**:

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

lo cual se conoce como **combinación lineal de orbitales atómicos**, o método LCAO.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*

Teniendo una base de expansión para los orbitales, 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,

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

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

Multiplicando por $\langle\phi_j(\mathbf{k})|$ a la ec. de igenvalores:

$$\langle\phi_j(\mathbf{k})|H|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} \langle\phi_j(\mathbf{k})|\psi_{\mathbf{k}}\rangle,$$

siendo,

$$\langle\phi_j(\mathbf{k})|H|\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_i c_i(\mathbf{k}) H_{ji}(\mathbf{k}),$$

$$\forall H_{ji}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle\varphi_j^m|H|\varphi_i^n\rangle.$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*

En donde también se define,

$$\langle \phi_j(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_i c_i(\mathbf{k}) S_{ji}(\mathbf{k}),$$
$$\forall S_{ji}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_j^m | \varphi_i^n \rangle,$$

con lo cual sustituyendo en la ec. de eigenvalores,

$$\langle \phi_j(\mathbf{k}) | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = E_{\mathbf{k}} \langle \phi_j(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle,$$
$$\Rightarrow \sum_i H_{ji}(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}} \sum_i S_{ji}(\mathbf{k}) c_i(\mathbf{k}),$$
$$\therefore \sum_i [H_{ji}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} S_{ji}(\mathbf{k})] c_i(\mathbf{k}) = 0,$$

lo cual arroja un problema típico de eigenvalores, en donde se deben de determinar tanto $E_{\mathbf{k}}$ como $c_i(\mathbf{k})$.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*

Debido a la **invariancia traslacional** del sistema, entonces $\mathbf{r}_m \rightarrow 0$, con lo cual se tiene $\sum_m \rightarrow N$, por tanto:

- **Integrales de interacción**

$$H_{ji}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_j^m | H | \varphi_i^n \rangle,$$
$$\Rightarrow H_{ji}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle.$$

- **Integrales de traslape**

$$S_{ji}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m)} \langle \varphi_j^m | \varphi_i^n \rangle,$$
$$\Rightarrow S_{ji}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n} \langle \varphi_j^0 | \varphi_i^n \rangle,$$

cumpléndose, además, que para $n = 0$ $\langle \varphi_j^0 | \varphi_i^0 \rangle = \delta_{ji}$ debido a la **ortonormalidad** de la base.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*

Con el análisis anterior, la ecuación de eigenvalores se reduce:

$$\sum_i [H_{ji}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} S_{ji}(\mathbf{k})] c_i(\mathbf{k}) = 0,$$
$$\Rightarrow H_{ji}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} S_{ji}(\mathbf{k}) = 0 \quad \forall c_i(\mathbf{k}),$$

despejando $E_{\mathbf{k}}$:

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

lo cual representa la **relación de dispersión** del cristal, considerando sin pérdida de generalidad a $S_{ji}(\mathbf{k}) = \mathbb{1}$.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*

De la expresión obtenida anteriormente,

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

se observa que la distancia \mathbf{r}_n representa el **orden de la interacción**,³ 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 $p \Rightarrow \dim \{\mathbf{A} - \mathbf{A}\} = 4 \times 4$,

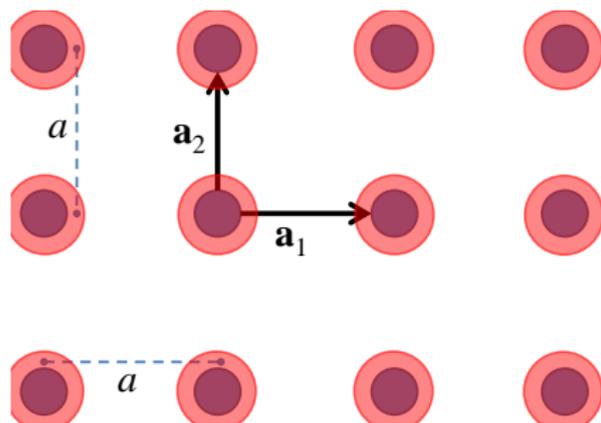
base **B**: $d \Rightarrow \dim \{\mathbf{B} - \mathbf{B}\} = 5 \times 5$,

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

³Vecinos de primer, segundo, tercer orden, y así sucesivamente.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: Celda cuadrada



Se considera:

- 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:

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

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

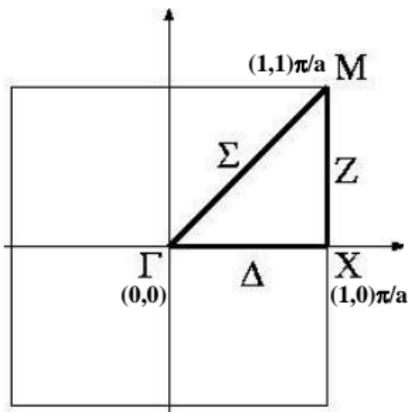
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: Celda cuadrada

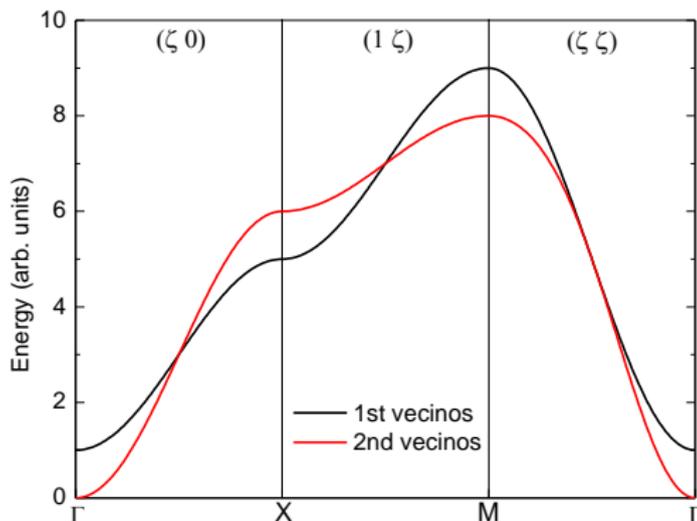
Con las consideraciones anteriores se obtiene la sig. est. de bandas:

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

Graficando:

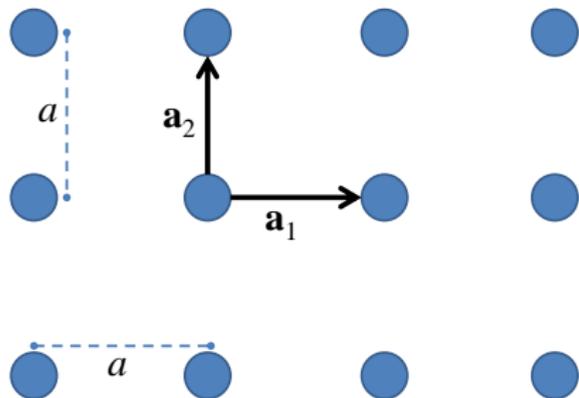


Usando: $\varepsilon_s = 5$, $V_{ss\sigma}^1 = -1$ y $V_{ss\sigma}^2 = -1/4$,



Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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



Se considera:

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

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

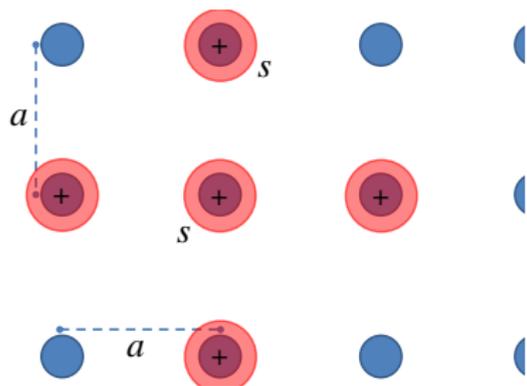
La **matriz de interacción** viene dada por,

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

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



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

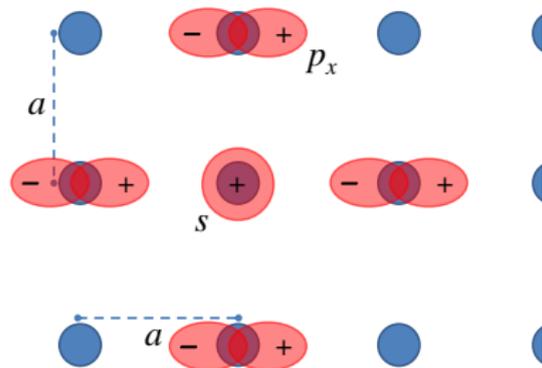
Calculando la interacción $E_{11}(s/s)$:

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

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 correspondiente del -.

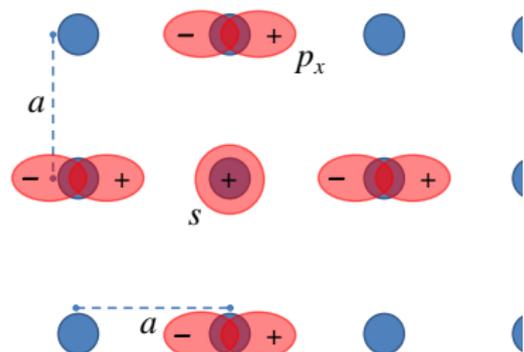
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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

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

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

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



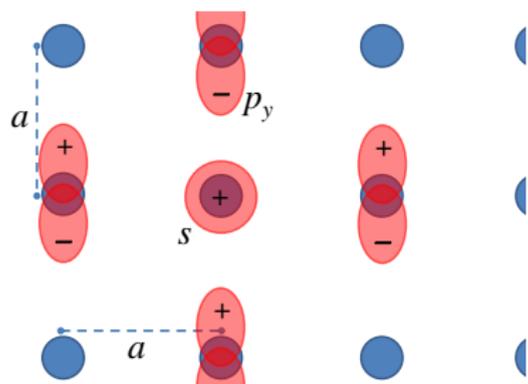
Por tanto se tiene,

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

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

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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



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

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

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

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

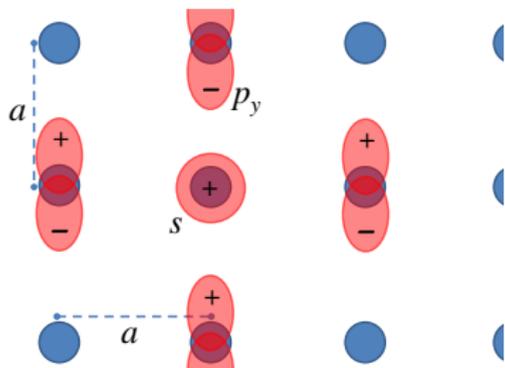
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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 se tiene,



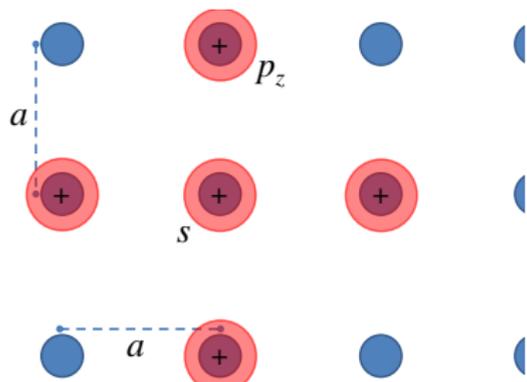
$$E_{13}(s/p_y) = V_{sp\sigma} \left(e^{ik_y a} - e^{-ik_y a} \right),$$

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

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

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 que participan en $E_{14}(s/p_z)$ se puede concluir lo siguiente:

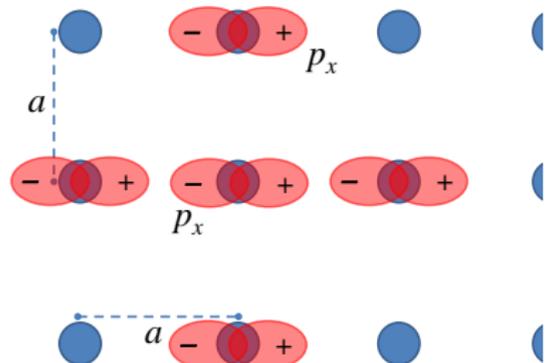
$$\begin{aligned} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(1, 0) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(-1, 0) \rangle = 0, \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(0, 1) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(0, -1) \rangle = 0, \end{aligned}$$

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 $E_{22}(p_x/p_x)$:

$$\langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(1, 0) \rangle = V_{pp\sigma},$$

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

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

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

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

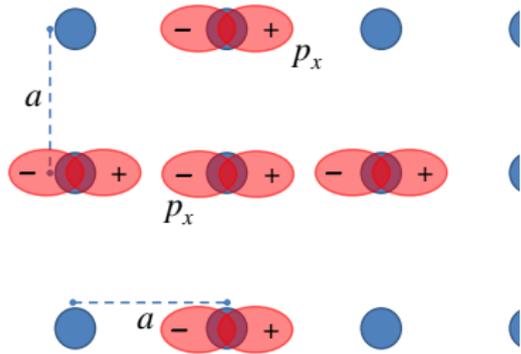
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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

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

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

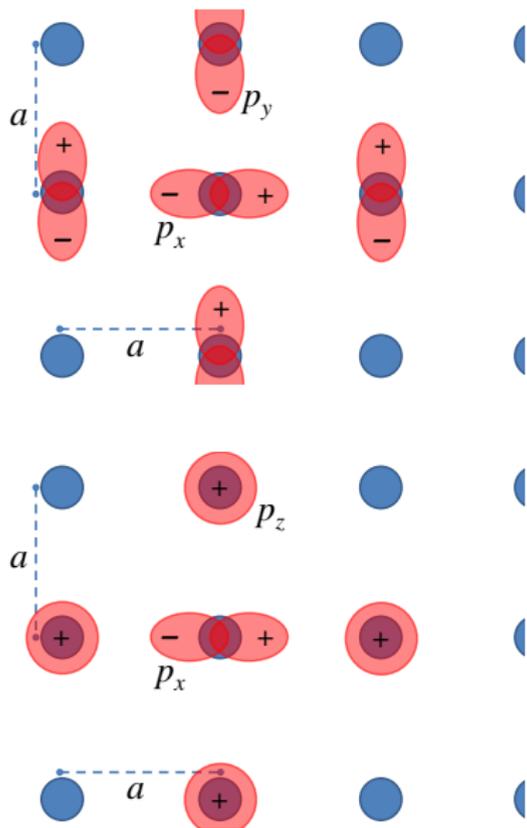
Por tanto se tiene,



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

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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



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

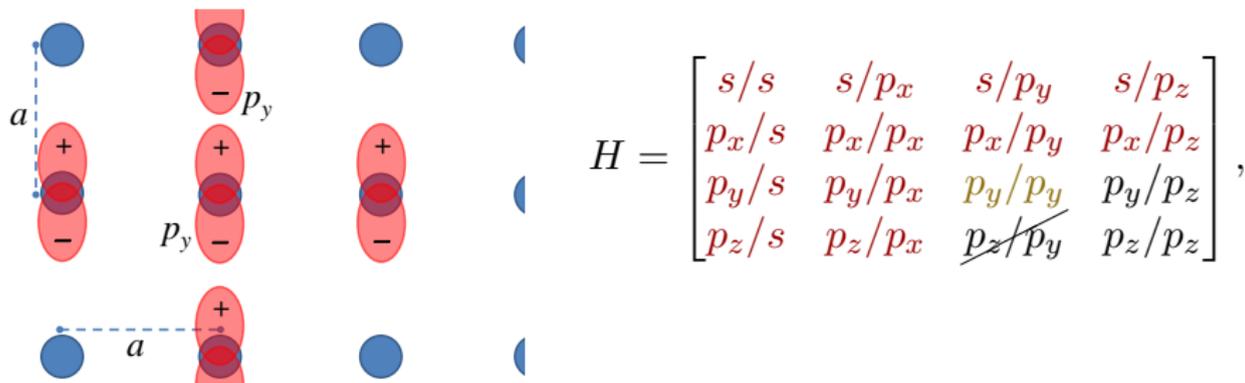
debido a la simetría de las interacciones, todas las integrales se **eliminan** $\therefore E_{23}(p_x/p_y) = 0$.

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

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



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

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

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

$$\langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(0, 1) \rangle = V_{pp\sigma},$$

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

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

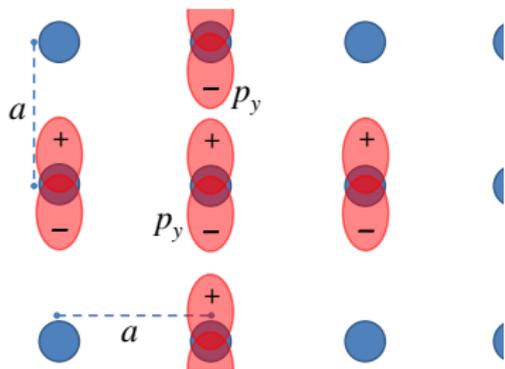
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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 se tiene,

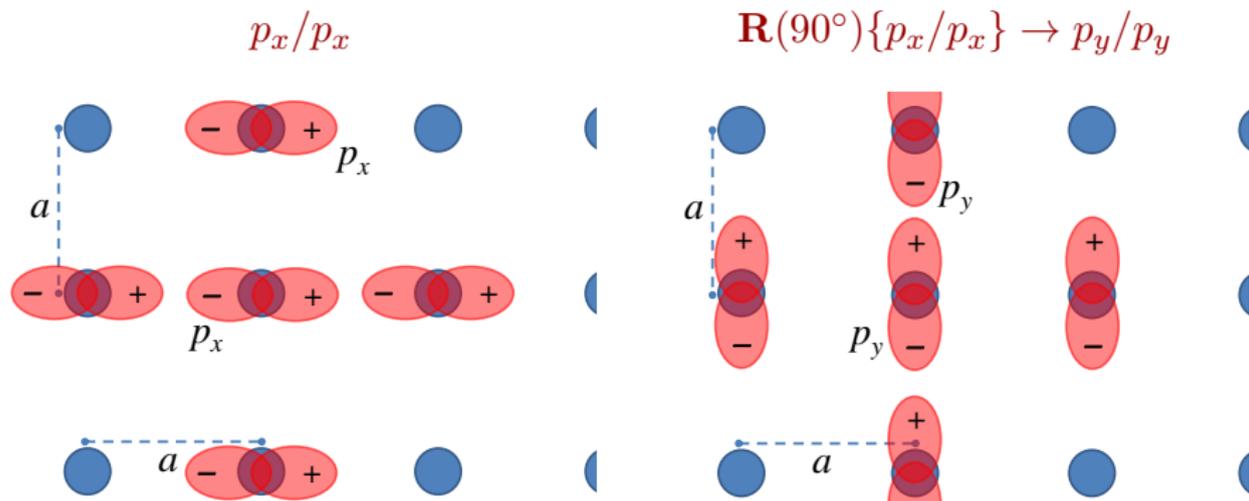


$$\begin{aligned}
 E_{33}(p_y/p_y) = & \varepsilon_{p_y} + V_{pp\pi} \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} \right) + \dots \\
 & \dots + V_{pp\sigma} \left(e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \right), \\
 E_{33}(p_y/p_y) = & \varepsilon_{p_y} + 2V_{pp\pi} \text{Cos } k_x a + 2V_{pp\sigma} \text{Cos } k_y a.
 \end{aligned}$$

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° :

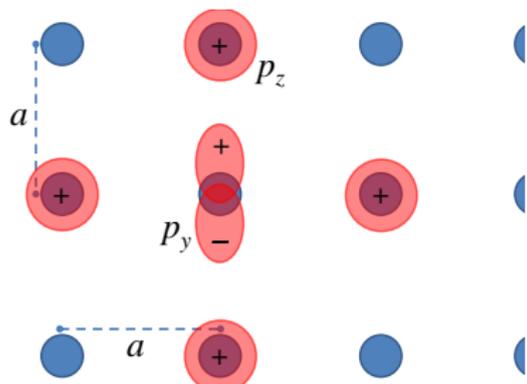


Lo cual es equivalente a realizar la sustitución $p_x \rightarrow p_y$ y $k_{x|y} \rightarrow k_{y|x}$:

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

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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

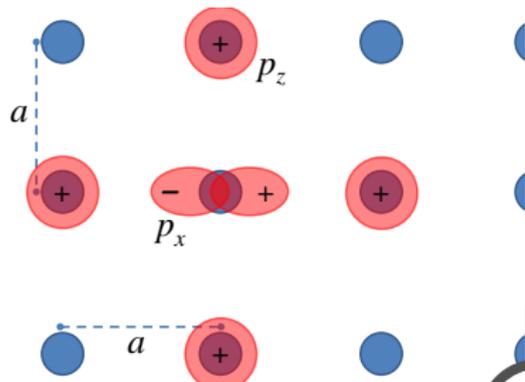


$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

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

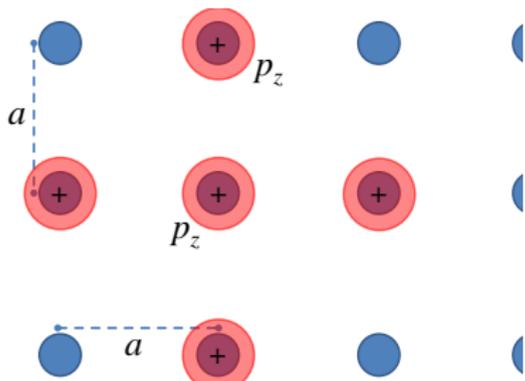
Lo anterior se pudo deducir al considerar también $E_{34}(p_y/p_z)$ como el $E_{24}(p_x/p_z)$ aplicando una rotación de 90° :

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



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 .

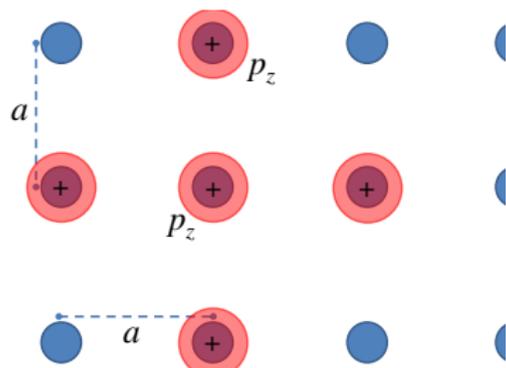
Método *tight-binding* y funciones de Wannier

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

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

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

Por tanto se tiene,



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

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

En general, de la interacción $s - p$ sólo habrá **cuatro** términos que sobreviven,



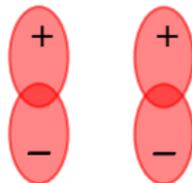
$$V_{ss\sigma} < 0$$



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



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



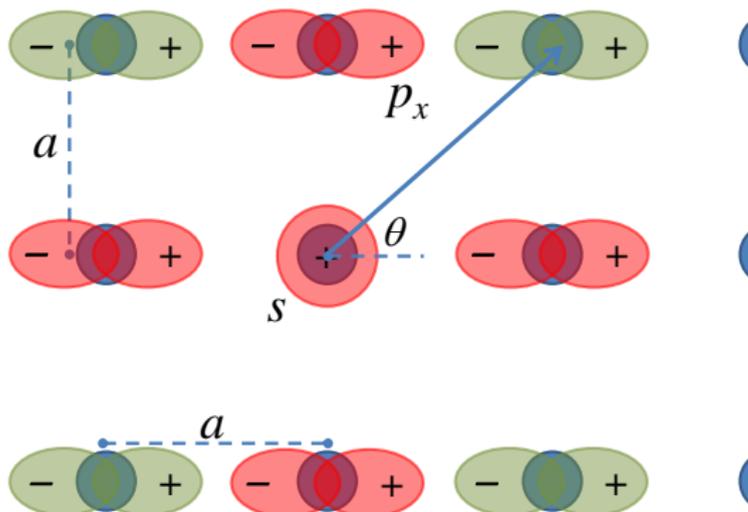
$$V_{pp\pi} < 0$$

Debido a que las integrales de interacción dependen de la **distancia relativa** y **orientación** entre orbitales, se infiere 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 se desea 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

En este caso en donde no es simple obtener los **elementos de matriz**, se recurre a tablas, como las de **Slater & Koster**,⁴

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

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

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

⁴Phys. Rev. B **94**, 1498 (1954), en donde se reportan integrales considerando hasta una base con estados d .

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: Hamiltoniano con una base poliatómica

En el caso de contar con una base **poliatómica**, la función de onda total se verá a una comb. lineal de las funciones de cada átomo l :

$$H |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}\rangle \quad \forall \quad |\psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sum_l \alpha_l |\psi_{\mathbf{k}}^l\rangle,$$

siendo,

$$|\psi_{\mathbf{k}}^l\rangle = \sum_i c_i^l(\mathbf{k}) |\phi_i^l(\mathbf{k})\rangle, \quad |\phi_i^l(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n^l} |\varphi_i^{n,l}\rangle.$$

Ahora, multiplicando por $\langle \phi_j^s(\mathbf{k}) |$ a la ec. de eigenvalores:

$$\langle \phi_j^s(\mathbf{k}) | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle = E_{\mathbf{k}} \langle \phi_j^s(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle,$$

donde se tiene:

$$\begin{aligned} \langle \phi_j^s(\mathbf{k}) | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle &= \sum_{l,i} \alpha_l c_i^l(\mathbf{k}) H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}), \\ \forall \quad H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n^l - \mathbf{r}_m^s)} \langle \varphi_j^{m,s} | H | \varphi_i^{n,l} \rangle. \end{aligned}$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: Hamiltoniano con una base poliatómica

Igualmente para el lado derecho de la expresión analizada:

$$\begin{aligned}\langle \phi_j^s(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle &= \sum_{l,i} \alpha_l c_i^l(\mathbf{k}) S_{ji}^{sl}(\mathbf{k}), \\ \forall S_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{mn} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_n^l - \mathbf{r}_m^s)} \langle \varphi_j^{m,s} | \varphi_i^{n,l} \rangle.\end{aligned}$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en la ec. de eigenvalores,

$$\begin{aligned}\langle \phi_j^s(\mathbf{k}) | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle &= E_{\mathbf{k}} \langle \phi_j^s(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}} \rangle, \\ \Rightarrow \sum_{l,i} H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) \alpha_l c_i^l(\mathbf{k}) &= E_{\mathbf{k}} \sum_{l,i} S_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) \alpha_l c_i^l(\mathbf{k}), \\ \therefore \sum_{l,i} [H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} S_{ji}^{sl}(\mathbf{k})] \alpha_l c_i^l(\mathbf{k}) &= 0,\end{aligned}$$

indicando un problema de eigenvalores para $E_{\mathbf{k}}$ y $\alpha_l c_i^l(\mathbf{k}) = c_i^l(\mathbf{k})$.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: Hamiltoniano con una base poliatómica

Considerando las posiciones de los átomos en términos de:

- **Vector relativo entre celdas** m y n : \mathbf{R}_{nm} .
- **Vector relativo entre átomos de una misma celda**: \mathbf{R}^{sl} .

Entonces, se puede definir a \mathbf{r}_n^l y \mathbf{r}_m^s como:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_n^l &= \mathbf{r}_n^s + \mathbf{R}^{ls}, \\ \mathbf{r}_n^s &= \mathbf{r}_m^s + \mathbf{R}_{nm}, \\ \Rightarrow \mathbf{r}_n^l - \mathbf{r}_m^s &= \mathbf{R}^{ls} + \mathbf{R}_{nm},\end{aligned}$$

con lo cual, las integrales de interacción son:

$$\begin{aligned}H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{nm} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_n^l - \mathbf{r}_m^s)} \langle \varphi_j^{m,s} | H | \varphi_i^{n,l} \rangle, \\ \Rightarrow H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{nm} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}^{ls} + \mathbf{R}_{nm})} \langle \varphi_j^{m,s} | H | \varphi_i^{n,l} \rangle.\end{aligned}$$

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Método *tight-binding*: Hamiltoniano con una base poliatómica

Debido a la **invariancia traslacional** del sistema, entonces $m \rightarrow 0$, con lo cual m corresponde al origen, teniendo $\sum_m \rightarrow N$, entonces:

$$H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{nm} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}^{ls} + \mathbf{R}_{nm})} \langle \varphi_j^{m,s} | H | \varphi_i^{n,l} \rangle,$$
$$\Rightarrow H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) = \sum_n e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}^{ls} + \mathbf{R}_n)} \langle \varphi_j^{0,s} | H | \varphi_i^{n,l} \rangle.$$

Con la expresión anterior, y considerando que $S_{ji}^{sl} = \mathbb{1}$:

$$\sum_{l,i} \left[H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} S_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) \right] c_i^l(\mathbf{k}) = 0 \quad \forall \quad \alpha_l c_i^l(\mathbf{k}) = c_i^l(\mathbf{k}),$$
$$\Rightarrow \sum_{l,i} \left[H_{ji}^{sl}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}} \mathbb{1} \right] c_i^l(\mathbf{k}) = 0,$$

es decir, se debe de diagonalizar la matriz H_{ji}^{sl} para poder obtener las bandas $E_{\mathbf{k}}$.

Método *tight-binding* y funciones de Wannier

Funciones de Wannier

En general, una función de onda⁵ 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,

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

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

⁵La cual cumple con el teorema de Bloch: $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})$

2. Teoría de bandas electrónicas

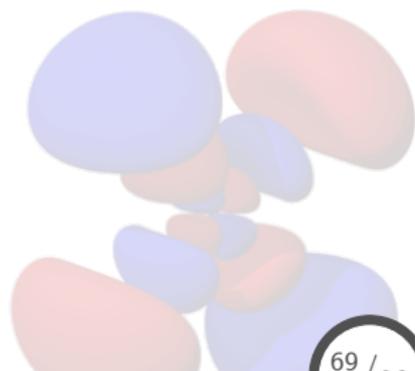
2.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas

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

2.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier

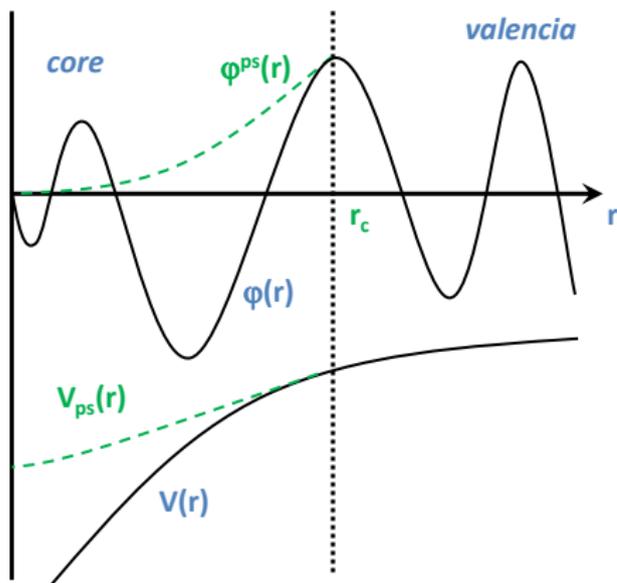
2.4 Teoría de pseudopotenciales

2.5 Método APW (& LAPW)



Teoría de pseudopotenciales

Fundamentos de pseudopotenciales



- **Core:** No participan de manera activa en el enlace.
- **Valencia:** Determinan las prop. del sólido y el enlace químico.

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 $\varphi \forall r > r_c$, de esta manera reduciendo la expansión en funciones base de φ .

Teoría de pseudopotenciales

Construcción de un pseudopotencial

Considerando 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 a la función anterior 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,

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

se puede reordenar, obteniendo:

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

en donde se observa 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 corrientes 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 condiciones:

- (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 configuración 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 de manera tan **precisa** 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**:

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

obteniendo una expresión diferente para cada momento angular l , lo que implica 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 al exigir:

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

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

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

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

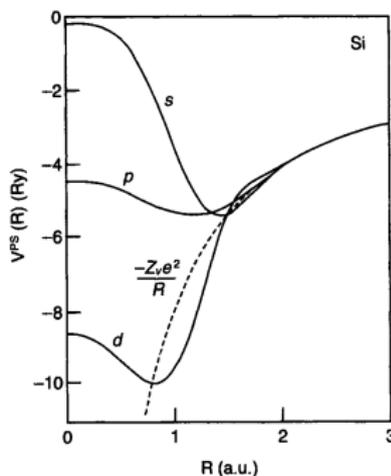
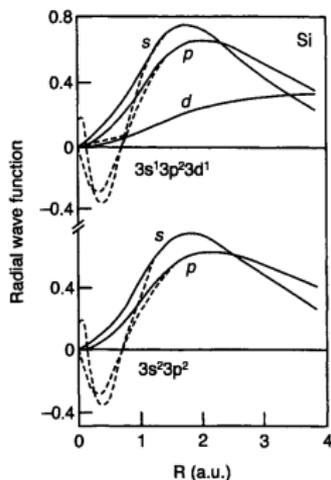
Pseudopotenciales que conservan la norma

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 seriamente 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 constricción 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 método de construcción de **Vanderbilt**⁶ 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.

⁶D. 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:

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

2. Teoría de bandas electrónicas

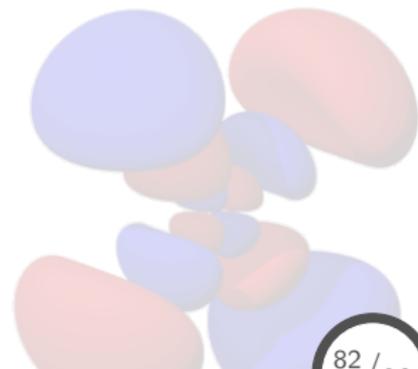
2.1 Redes de Bravais y estructuras cristalinas

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

2.3 Método *tight-binding* y funciones de Wannier

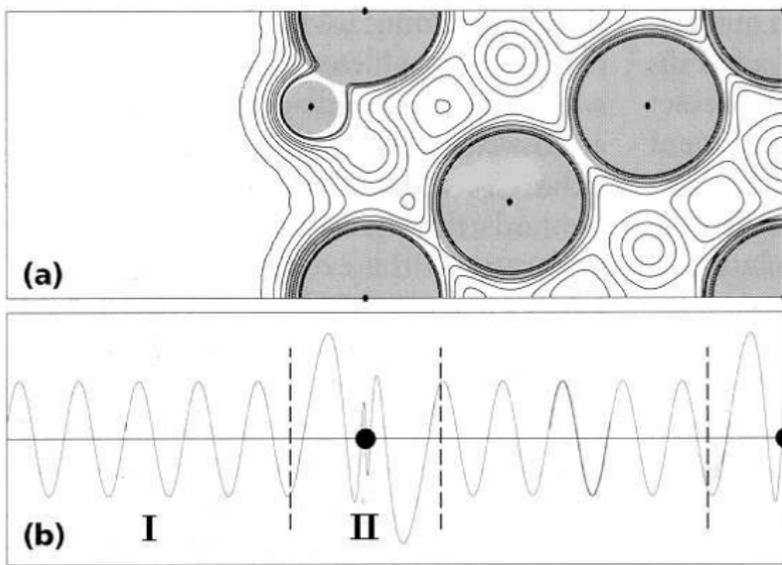
2.4 Teoría de pseudopotenciales

2.5 Método APW (& LAPW)



Método APW (& LAPW)

Fundamentos del método APW



Slater⁷ propuso una separación en **regiones** para las funciones de onda,

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

⁷J.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,
 $u_l(r)$ es la solución regular de:

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

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

E_l es un parámetro de energía.

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

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

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 coeficientes A_{lm} son completamente determinados por los $c_{\mathbf{G}}$ y los parámetros de energía E_l (vía la dependencia con u_l), en donde todos son obtenidos variacionalmente.

La condición anterior no asegura que las APW sean **diferenciables** en la frontera ($r = R_{mt}$), lo cual da como resultado discontinuidades en las derivadas de las funciones de onda.

Método APW (& LAPW)

Método LAPW

En el método LAPW, Andersen⁸ 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 coeficientes de las derivadas de u_l respecto a la energía (análogo a A_{lm}) y \dot{u}_l satisfaciendo,

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

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:

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

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

⁸O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).