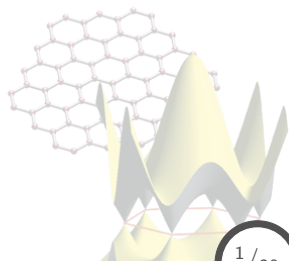


4. Electrón en un potencial periódico



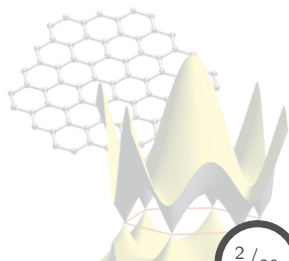
Contenido: Tema 04

4. Electrón en un potencial periódico

4.1 Modelo del electrón cuasi-libre y funciones de Bloch

4.2 Estructura electrónica en un potencial periódico: metales y aislantes

4.3 Modelo de Kronig-Penney



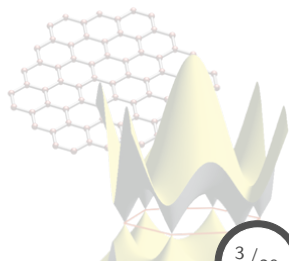
Contenido: Tema 04

4. Electrón en un potencial periódico

4.1 Modelo del electrón cuasi-libre y funciones de Bloch

4.2 Estructura electrónica en un potencial periódico: metales y aislantes

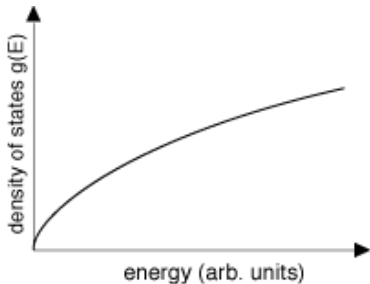
4.3 Modelo de Kronig-Penney



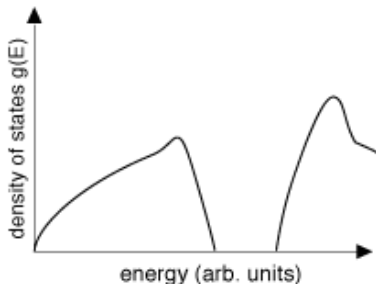
Modelo del electrón cuasi-libre

Motivación del modelo del electrón cuasi-libre

DOS Metal



DOS Semiconductor/Aislante



$$\begin{aligned} D(\epsilon) &\propto \epsilon^{1/2}, \\ \epsilon(k) &\propto k^2 \text{ (esq. continuo),} \\ \sigma &\propto n\tau > 0. \end{aligned}$$

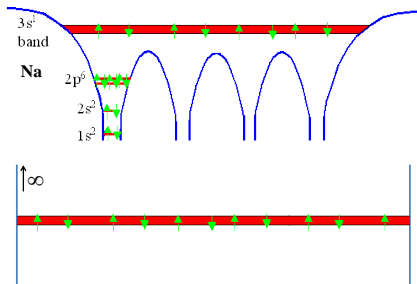
$$D(\epsilon_F) = 0, \quad \sigma \begin{cases} = 0 & \Delta V < \epsilon_g, \\ > 0 & \Delta V > \epsilon_g. \end{cases}$$

En el modelo del **gas de electrones libres** no existe el fenómeno de **brecha o gap de energía**.

Modelo del electrón cuasi-libre

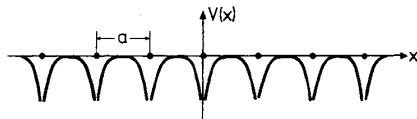
Modelo del electrón cuasi-libre

Gas de electrones libres



- Los iones (positivos) se consideran como una carga de **background**.
- los electrones sólo interaccionan vía el **principio de exclusión de Pauli**.

Gas de electrones cuasi-libres



- Los iones (positivos) representan un potencial **periódico** muy pequeño.
- tal potencial es de **corto alcance**.
- los e^- mantienen como única interacción entre ellos al término de **Pauli**.

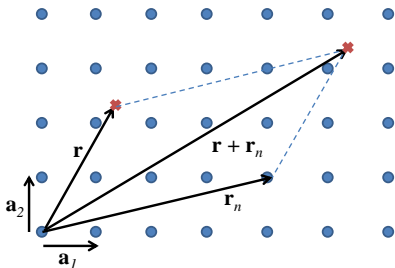
Modelo del electrón cuasi-libre

Propiedades generales de simetría

Considerando la inclusión de un potencial **periódico** $V(\mathbf{r}) \neq 0$,

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n),$$

$$\forall \mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$



siendo $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, los **vectores de la red** en el espacio real, con $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$.

Por tanto, se debe resolver la sig. ec. de Schrödinger,

$$H\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}),$$

$$\forall H = -\left(\hbar^2/2m\right) \nabla^2 + V(\mathbf{r}).$$

Expandiendo en el espacio de Fourier el potencial, debido a la periodicidad de la red,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}},$$

$$\forall \mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3,$$

en donde $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$, representan **vectores de la red recíproca**, con $h, k, l \in \mathbb{Z}$.

Modelo del electrón cuasi-libre

Propiedades generales de simetría para un potencial periódico

Expandiendo los **orbitales** en ondas planas, para poder resolver la ec. de Schrödinger,

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

siendo \mathbf{k} un punto/vector del espacio **recíproco** compatible con las condiciones de periodicidad de la red:

$$k_x = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots \pm 2\pi n_x/L,$$

$$k_y = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots \pm 2\pi n_y/L,$$

$$k_z = 0, \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \dots \pm 2\pi n_z/L.$$

Con tales expresiones para $V(\mathbf{r})$ y $\psi(\mathbf{r})$ expresamos la ec. de Schrödinger en el espacio de Fourier,

$$\begin{aligned} & \left[-\left(\hbar^2/2m \right) \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r}), \\ \Rightarrow & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right] \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \epsilon \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Modelo del electrón cuasi-libre

Ecuación de Schrödinger en el espacio de Fourier

De la ec. anteriormente obtenida,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \right] \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \epsilon \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$
$$\sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} = 0,$$

renombrando los índices ¹ se tiene,

$$\sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 0,$$
$$\Rightarrow \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \right] = 0,$$
$$\therefore \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k} - \mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} = 0.$$

¹ $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ y luego $\mathbf{k}' + \mathbf{G} \rightarrow \mathbf{k}$.

Modelo del electrón cuasi-libre

Ecuación secular en el espacio recíproco

La ecuación secular obtenida anteriormente,

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} = 0,$$

acopla los coeficientes de expansión $C_{\mathbf{k}}$ que difieran entre ellos por sólo un **vector recíproco**:

$$C_{\mathbf{k}} \quad \text{está acoplado a} \quad C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}'}, C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''}, \dots,$$

por tanto, del sistema de ecs. cada una dará una solución que se puede expresar como una **superposición** de ondas planas cuyo \mathbf{k} difiere sólo por un vector \mathbf{G} ,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \Rightarrow \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}.$$

Modelo del electrón cuasi-libre

Teorema de Bloch

De la expresión deducida para los orbitales,

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

es decir, el orbital representa una onda plana **modulada** por $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Analizando la función $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$,

$$\begin{aligned}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \\ \Rightarrow u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n) &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{r}_n)} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_n}, \\ \text{pero } \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_n &= 2\pi\alpha \quad \forall \quad \alpha \in \mathbb{Z}, \\ \therefore u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n) \quad \leftarrow \text{ondas de Bloch.}\end{aligned}$$

El resultado anterior se le conoce como el **teorema de Bloch**.

Modelo del electrón cuasi-libre

Teorema de Bloch: propiedades de periodicidad

Analizando la periodicidad de los orbitales,

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \\ &= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\end{aligned}$$

haciendo $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$ y analizando el orbital cuando $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$,

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}-\mathbf{G}'} e^{-(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

y renombrando $\mathbf{G}'' = \mathbf{G}' - \mathbf{G}$,

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \left[\sum_{\mathbf{G}''} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} e^{-i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

$$\Rightarrow \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

$$\therefore \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \psi_{\mathbf{k}}.$$

Finalmente, analizando la periodicidad de las energías,

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

$$H\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G})\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}),$$

pero $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \psi_{\mathbf{k}}$,

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G})\psi_{\mathbf{k}}$$

$$\therefore \epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{G}).$$

Modelo del electrón cuasi-libre

Teorema de Bloch: periodicidad de los orbitales

Gas de electrones libres

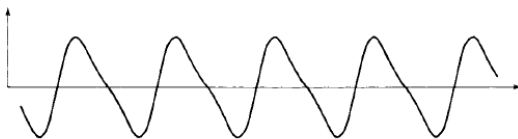
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

Gas de electrones cuasi-libres

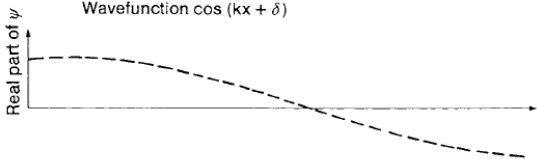
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}.$$

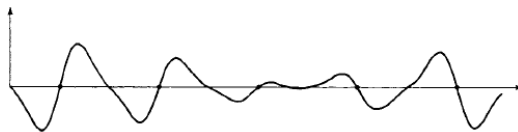
p-type lattice-periodic function $u_{\mathbf{k}}(x)$



Wavefunction $\cos(kx + \delta)$



Bloch wave $u_{\mathbf{k}}(x) \cos(kx + \delta)$



Distance x

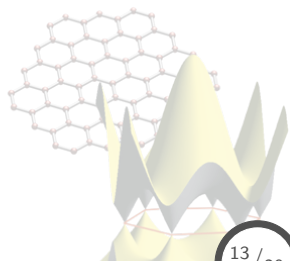
Contenido: Tema 04

4. Electrón en un potencial periódico

4.1 Modelo del electrón cuasi-libre y funciones de Bloch

4.2 Estructura electrónica en un potencial periódico: metales y aislantes

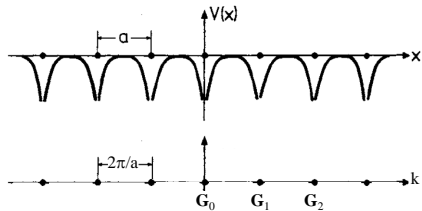
4.3 Modelo de Kronig-Penney



Estructura electrónica en un potencial periódico

Ecuación secular: consideraciones generales

Consideremos un sistema 1D,



de la ecuación secular,

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} = 0,$$

obtenemos también la ex. para $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{G}$, (haciendo $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$),

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} = 0,$$

renombrando variables mudas: $\mathbf{G} + \mathbf{G}' \rightarrow \mathbf{G}''$, entonces obtenemos,

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}''} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} = 0.$$

Estructura electrónica en un potencial periódico

Cálculo del espectro de energía

De la ecuación anterior se puede obtener una expresión para los coeficientes $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$,

$$C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} = \frac{\sum_{\mathbf{G}''} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}}}{\epsilon - \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2}$$

para **pequeñas perturbaciones**, a **1ra aprox.** al cálculo de $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ aplicamos las siguientes consideraciones:

- $\epsilon \approx \hbar^2 k^2 / 2m$,
- \therefore sólo los $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ más grandes tendrán validez en la expansión,
- $\Rightarrow k^2 \approx |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2$.

De la relación secular para \mathbf{k} , analicemos expandiendo hasta \mathbf{G} , es decir, sin considerar términos de orden \mathbf{G}' , \mathbf{G}'' , ...

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} = 0$$

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + C_{\mathbf{k}} V_0 + C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \right) C_{\mathbf{k}} + C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} = 0$$

en donde $V_0 = 0$ para $\mathbf{G} = 0$.

Estructura electrónica en un potencial periódico

Cálculo del espectro de energía

Ahora, para el caso de $\mathbf{k} - \mathbf{G}$, se tiene:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - \epsilon\right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}''} C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}''} V_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} &= 0, \\ \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - \epsilon\right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + C_{\mathbf{k}} V_{-\mathbf{G}} + C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} V_0 &= 0, \\ \Rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - \epsilon\right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + C_{\mathbf{k}} V_{-\mathbf{G}} &= 0,\end{aligned}$$

por tanto tenemos que resolver el siguiente sistema,

$$\begin{aligned}\mathbf{k} : \quad & \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon\right) C_{\mathbf{k}} + C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} = 0, \\ \mathbf{k} - \mathbf{G} : \quad & \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - \epsilon\right) C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} + C_{\mathbf{k}} V_{-\mathbf{G}} = 0.\end{aligned}$$

Estructura electrónica en un potencial periódico

Cálculo del espectro de energía

El sistema anterior lo podemos definir como un sistema matricial,

$$\begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon & V_{\mathbf{G}} \\ V_{-\mathbf{G}} & \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 - \epsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{\mathbf{k}} \\ C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} \end{bmatrix} = 0,$$

para que tenga solución el determinante se debe eliminar,

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}}^0 - \epsilon & V_{\mathbf{G}} \\ V_{\mathbf{G}} & \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - \epsilon \end{vmatrix} = 0, \quad \text{donde: } \epsilon_{\mathbf{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2,$$

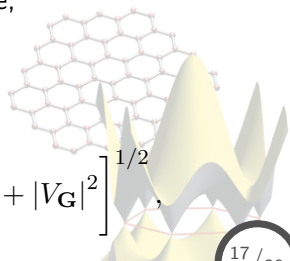
y considerando que el potencial es **simétrico**: $V_{\mathbf{G}} = V_{-\mathbf{G}}$.

Resolviendo el determinante llegamos a lo siguiente,

$$0 = (\epsilon_{\mathbf{k}}^0 - \epsilon) (\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - \epsilon) - |V_{\mathbf{G}}|^2,$$

$$0 = \epsilon^2 - \epsilon (\epsilon_{\mathbf{k}}^0 + \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0) - |V_{\mathbf{G}}|^2,$$

$$\therefore \epsilon = \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 + \epsilon_{\mathbf{k}}^0}{2} \right) \pm \left[\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - \epsilon_{\mathbf{k}}^0}{2} \right)^2 + |V_{\mathbf{G}}|^2 \right]^{1/2},$$



Estructura electrónica en un potencial periódico

Cálculo del espectro de energía

Recordando que, a primera aproximación se tenía que,

$$\begin{aligned} \mathbf{k}^2 &\approx |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2, \\ \Rightarrow \mathbf{G} \cdot (\mathbf{G} - 2\mathbf{k}) &= 0, \\ \therefore \mathbf{G}/2 &= \mathbf{k}, \end{aligned}$$

es decir, la máxima perturbación en el espectro de energía ocurrirá cuando \mathbf{G} sea **máximo**, es decir, en la **frontera de la IBZ**.

Por tanto, consierando $\mathbf{k}^2 \approx |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2$, obtendremos

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mathbf{k}}^0 &\approx \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0, \quad \forall \quad \epsilon_{\mathbf{k}}^0 = \hbar^2 k^2 / 2m, \\ \& \quad \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 &= \hbar^2 |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2 / 2m. \end{aligned}$$

Analizando en esta condición la diferencia en energía del espectro obtenido:

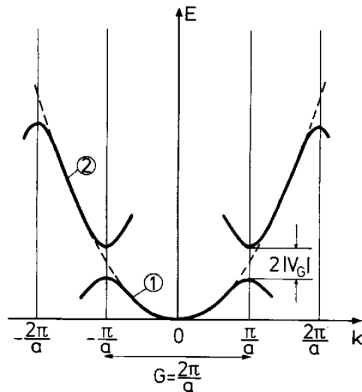
$$\begin{aligned} \epsilon &= \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 + \epsilon_{\mathbf{k}}^0}{2} \right) + \dots \\ \dots \pm \left[\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - \epsilon_{\mathbf{k}}^0}{2} \right) + |V_{\mathbf{G}}|^2 \right]^{1/2} \\ \therefore \Delta\epsilon &= \epsilon^+ - \epsilon^- = 2|V_{\mathbf{G}}|, \end{aligned}$$

es decir, la **diferencia** entre valores de **energía** en la frontera de la IBZ será dos veces la \mathbf{G} -ésima componente de Fourier del **potencial**.

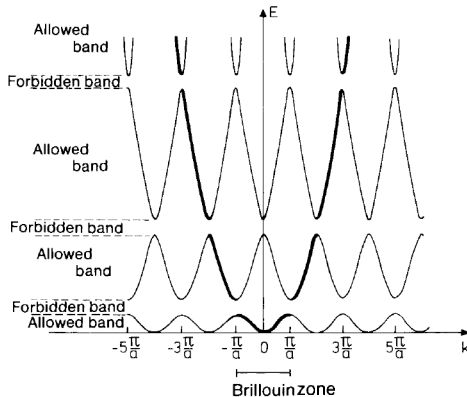
Estructura electrónica en un potencial periódico

Estructura de bandas

1ra zona de Brioullin

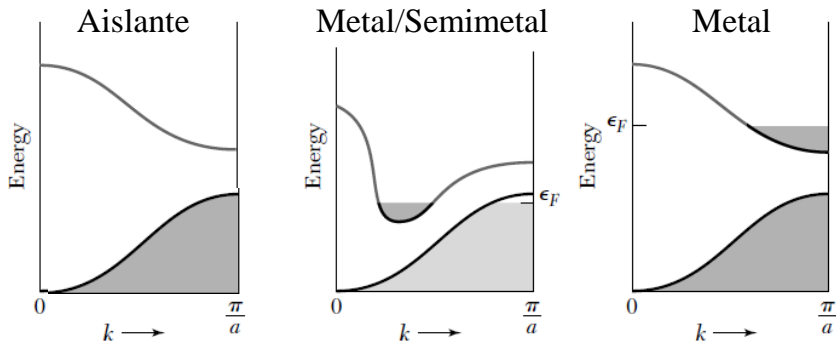


Zona extendida



Estructura electrónica en un potencial periódico

Estructura de bandas: metales y aislantes



- **Aislante:** existen bandas completamente vacías, **bandas de conducción**, que están separadas por las de **valencia** (bandas llenas) por un gap de energía amplio.
- **Metal:** existe un **traslape** en bandas de energía parcialmente llenas.
- **Semimetal:** cuando el traslape en estados es **pequeño**.

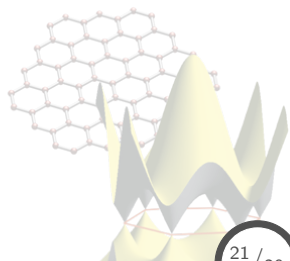
Contenido: Tema 04

4. Electrón en un potencial periódico

4.1 Modelo del electrón cuasi-libre y funciones de Bloch

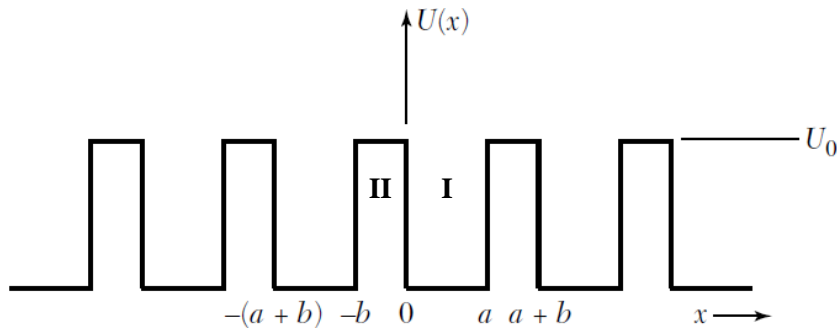
4.2 Estructura electrónica en un potencial periódico: metales y aislantes

4.3 Modelo de Kronig-Penney



Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: serie de potenciales cuadrados

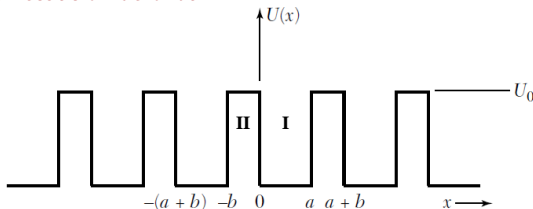


Un potencial periódico para el cual la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de manera sencilla, es el arreglo de **potenciales cuadrados**, propuesto por **Kronig y Penney**.

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a, & \text{(I)} \\ U_0 & -b < x < 0, & \text{(II)} \end{cases}$$

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: ecuación de onda



Recordando que la ecuación de onda viene dada por,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \epsilon\psi,$$

en donde,

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < a, & \text{(I)} \\ U_0 & -b < x < 0, & \text{(II)} \end{cases}$$

Proponiendo para la **región I** ($0 < x < a$) la siguiente solución,

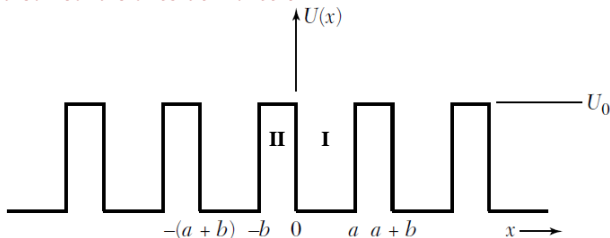
$$\begin{aligned} \psi &= Ae^{i\kappa x} + Be^{-i\kappa x}, \\ \forall \epsilon &= \hbar^2 \kappa^2 / 2m. \end{aligned}$$

Para la **región II** ($-b < x < 0$), dentro de la barrera, se propone:

$$\begin{aligned} \psi &= Ce^{qx} + De^{-qx}, \\ \forall U_0 - \epsilon &= \hbar^2 q^2 / 2m. \end{aligned}$$

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: condiciones de frontera



La solución completa debe de cumplir con la forma de los orbitales en pot. periódicos:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\forall u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n),$$

donde la última expresión representa el **teorema de Bloch**.

Por tanto, la sol. en la región $a < x < a + b$ debe relacionarse con la sol. en la región $-b < x < 0$ como:

$$\psi(a < x < a+b) = \psi(-b < x < 0)e^{ik(a+b)}$$

lo cual define la solución completa, junto con las **condiciones de frontera**:

$$\psi(x = 0, a)_{\text{I}} = \psi(x = 0, a)_{\text{II}},$$

$$\psi'(x = 0, a)_{\text{I}} = \psi'(x = 0, a)_{\text{II}}.$$

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: condiciones de frontera

De las soluciones propuestas de los orbitales para ambas regiones,

$$\begin{aligned}\psi_{\text{I}} &= Ae^{i\kappa x} + Be^{-i\kappa x} & \& \quad \psi_{\text{II}} = Ce^{qx} + De^{-qx}, \\ \psi'_{\text{I}} &= i\kappa (Ae^{i\kappa x} - Be^{-i\kappa x}) & \& \quad \psi'_{\text{II}} = q (Ce^{qx} - De^{-qx}),\end{aligned}$$

aplicamos las condiciones de continuidad y diferenciabilidad en $x = 0$:

$$\begin{aligned}\psi(x=0)_{\text{I}} &= \psi(x=0)_{\text{II}} \Rightarrow A + B = C + D, \\ \psi'(x=0)_{\text{I}} &= \psi'(x=0)_{\text{II}} \Rightarrow i\kappa(A - B) = q(C - D).\end{aligned}$$

Para el caso de la frontera $x = a$,

$$\begin{aligned}\psi(x=a)_{\text{I}} &= \psi(x=a)_{\text{II}} = \psi(x=-b)_{\text{II}} e^{ik(a+b)}, \\ \Rightarrow Ae^{i\kappa a} + Be^{-i\kappa a} &= (Ce^{-qb} + De^{qb}) e^{ik(a+b)}, \\ \psi'(x=a)_{\text{I}} &= \psi'(x=a)_{\text{II}} = \psi'(x=-b)_{\text{II}} e^{ik(a+b)}, \\ \Rightarrow i\kappa (Ae^{i\kappa a} - Be^{-i\kappa a}) &= q (Ce^{-qb} - De^{qb}) e^{ik(a+b)}.\end{aligned}$$

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: solución

De las cuatro ecuaciones se construye un sistema de ecuaciones,

$$A + B - C - D = 0,$$

$$i\kappa A - i\kappa B - qC + qD = 0,$$

$$Ae^{i\kappa a} + Be^{-i\kappa a} - Ce^{-qb}e^{ik(a+b)} - De^{qb}e^{ik(a+b)} = 0,$$

$$i\kappa Ae^{i\kappa a} - i\kappa Be^{-i\kappa a} - qCe^{-qb}e^{ik(a+b)} + qDe^{qb}e^{ik(a+b)} = 0,$$

$$\therefore \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\kappa & -i\kappa & -q & q \\ e^{i\kappa a} & e^{-i\kappa a} & -e^{-qb}e^{ik(a+b)} & -e^{qb}e^{ik(a+b)} \\ i\kappa e^{i\kappa a} & -i\kappa e^{-i\kappa a} & -qe^{-qb}e^{ik(a+b)} & qe^{qb}e^{ik(a+b)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = 0,$$

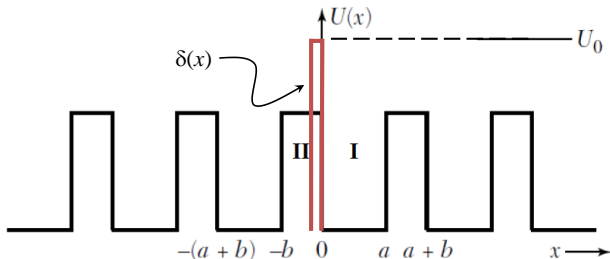
el cual tendrá solución si el determinante de los coeficientes A , B , C , y D se anula, dando como resultado,

$$\left[(q^2 - \kappa^2) / 2q\kappa \right] \text{Senh } qb \text{Sen } \kappa a + \text{Cosh } qb \text{Cos } \kappa a = \text{Cos } k(a+b).$$

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: aproximación del potencial a serie de funciones delta

Considerando a las barreras de potencial como **funciones delta** periódicas,



aplicando el límite a las condiciones del problema, se tiene:

$$b \rightarrow 0 \Rightarrow U_0 \rightarrow \infty \ni bU_0 = \text{cte.} \Rightarrow q^2 ba/2 = P = \text{cantidad finita,}$$

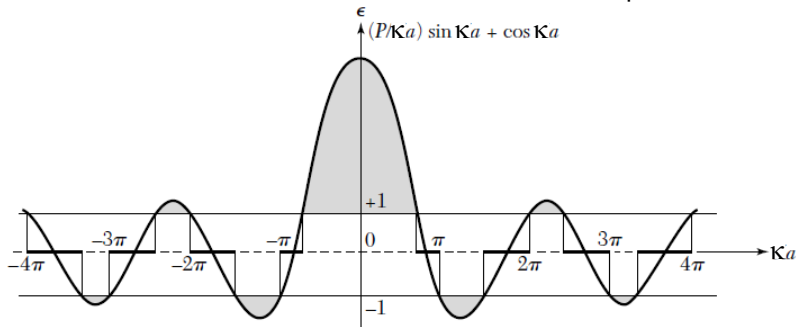
en tal límite se tiene que $q \gg \kappa$ y $qb \ll 1$, por tanto, la ecuación previamente obtenida se aproxima de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \left[(q^2 - \kappa^2) / 2q\kappa \right] \text{Senh } qb \text{Sen } \kappa a + \text{Cosh } qb \text{Cos } \kappa a &= \text{Cos } k(a+b), \\ \Rightarrow (P/\kappa a) \text{Sen } \kappa a + \text{Cos } \kappa a &= \text{Cos } ka. \end{aligned}$$

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: valores prohibidos

Graficando la solución en el límite de funciones delta periódicas:



Los valores **permitidos** para la energía serán aquellos en donde la sol. obtenida se encuentre entre -1 y $+1$, es decir:

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \Rightarrow \kappa a = \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{1/2} a \ni \text{solución} \in \{-1, +1\}.$$

para cualquier otro valor de κa se tendrán valores **prohibidos** de la energía.

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: gaps de energía

La **estructura de bandas** viene dada en términos del vector de onda de Bloch,

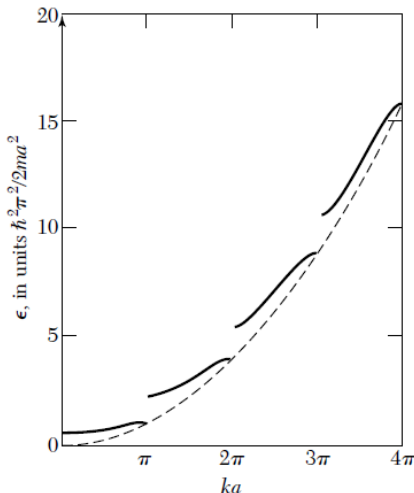
$$\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m,$$

siendo los rangos determinados por la condición,

$$|(P/\kappa a) \text{Sen } \kappa a + \text{Cos } \kappa a| < 1,$$

donde,

$$\kappa a = \left(\frac{2m\epsilon}{\hbar^2} \right)^{1/2} a.$$



Por tanto, tendremos **gaps de energía** en $ka = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$