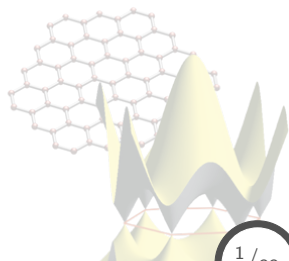


5. Electrón en un potencial periódico



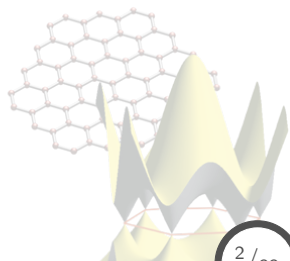
Contenido: Tema 05

5. Electrón en un potencial periódico

5.1 Modelo del electrón cuasi-libre y funciones de Bloch

5.2 Estructura electrónica en un potencial periódico: metales y aislantes

5.3 Modelo de Kronig-Penney



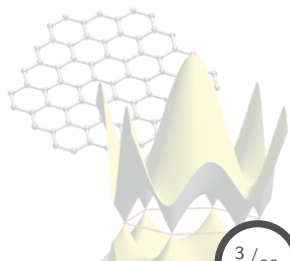
Contenido: Tema 05

5. Electrón en un potencial periódico

5.1 Modelo del electrón cuasi-libre y funciones de Bloch

5.2 Estructura electrónica en un potencial periódico: metales y aislantes

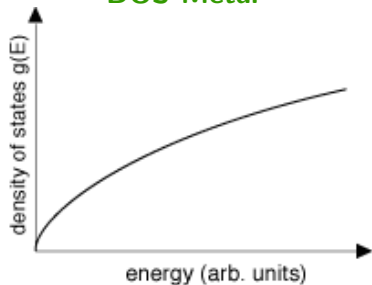
5.3 Modelo de Kronig-Penney



Modelo del electrón cuasi-libre

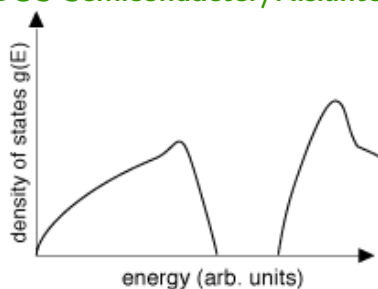
Motivación

DOS Metal



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

DOS Semiconductor/Aislante



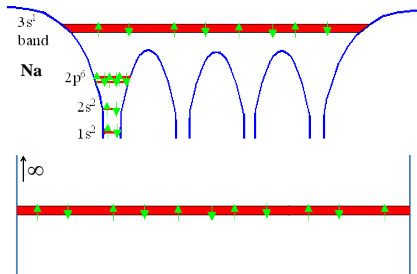
$$D(\epsilon_F) = 0,$$
$$\sigma \begin{cases} = 0, & \Delta V < \epsilon_g, \\ > 0, & \Delta V > \epsilon_g. \end{cases}$$

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

Modelo del electrón cuasi-libre

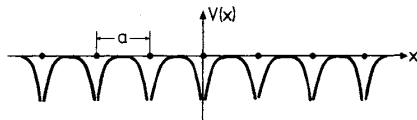
Modelo del electrón cuasi-libre

Gas de electrones libres



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

Gas de electrones cuasi-libres



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

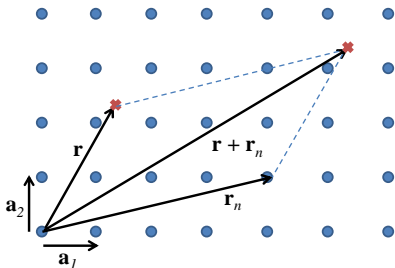
Modelo del electrón cuasi-libre

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. ecuación de Schrödinger,

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

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

Aprovechando a la **periodicidad** de la red, se expresa el potencial en el **espacio de Fourier**

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

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

en donde $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$, representan los **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 ecuación 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 $\psi(\mathbf{r})$ es posible expresar 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 Schödinger en el espacio de Fourier

De la ecuación obtenida anteriormente,

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

renombrando los índices¹ 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 obtenido anteriormente se conoce como **ecuación secular** en el espacio recíproco,

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

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

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

por tanto, del sistema de ecuaciones se tendrán como soluciones orbitales que se pueden expresar como una **superposición** de ondas planas cuyo \mathbf{k} difiere sólo por un vector \mathbf{G} ,

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

Modelo del electrón cuasi-libre

Teorema de Bloch

De la expresión obtenida para los orbitales, se observa:

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

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

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

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

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

pero $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_n = 2\pi\alpha \quad \forall \quad \alpha \in \mathbb{Z}$,

$\therefore u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_n) \leftarrow$ **ondas de Bloch.**

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 $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$,

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

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

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

$$\begin{aligned}\Rightarrow \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} &= u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \\ \therefore \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} &= \psi_{\mathbf{k}}.\end{aligned}$$

Finalmente, analizando la periodicidad de las **energías**,

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

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

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

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

es decir, las energías también son funciones **periódicas**.

Modelo del electrón cuasi-libre

Teorema de Bloch: Periodicidad de los orbitales

Gas de electrones libres

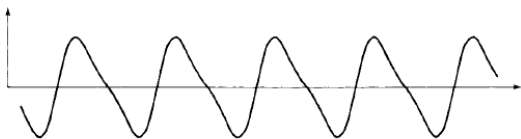
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

Gas de electrones cuasi-libres

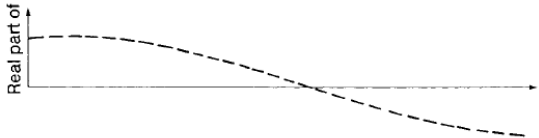
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

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

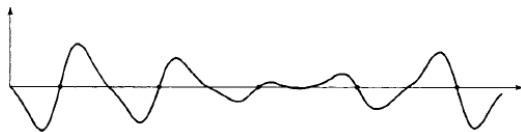
p-type lattice-periodic function $u_{\mathbf{k}}(x)$



Wavefunction $\cos(kx + \delta)$



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



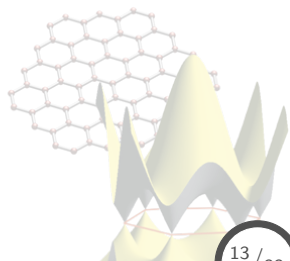
Distance x

5. Electrón en un potencial periódico

5.1 Modelo del electrón cuasi-libre y funciones de Bloch

5.2 Estructura electrónica en un potencial periódico: metales y aislantes

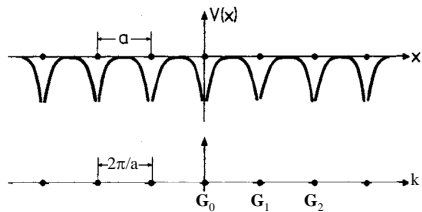
5.3 Modelo de Kronig-Penney



Estructura electrónica en un potencial periódico

Ecuación secular: Consideraciones generales

Para un sistema **periódico**:



de la **ecuación secular**,

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

se obtiene también la exp. para $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{G}$, (con $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}'$),

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

y renombrando variables mudas, $\mathbf{G} + \mathbf{G}' \rightarrow \mathbf{G}''$, se llega a lo siguiente:

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

Estructura electrónica en un potencial periódico

Cálculo del espectro de energía

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

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

como 1^{era} aprox., considerando **pequeñas perturbaciones**, en el cálculo de $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$ se aplica lo siguiente:

- $\epsilon \approx \hbar^2 k^2 / 2m$.
- 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 $C_{\mathbf{k}}$, se expande 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

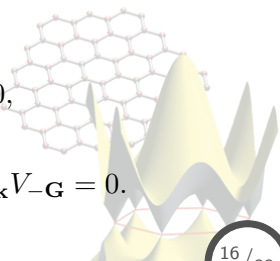
Cálculo del espectro de energía

Analizando el caso de $C_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}$, 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 se debe 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 se puede definir como un sistema matricial,

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

donde el determinante se debe anular para que tenga solución:

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

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

Resolviendo el determinante se llega a lo siguiente,

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

Estructura electrónica en un potencial periódico

Cálculo del espectro de energía

Recordando que, a 1^{era} aproximación, se tenía:

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

donde, la máx. perturbación en el espectro de energía se da cuando $C_{\mathbf{k}}$ es **máximo**: en la **frontera** de la **IBZ** ($|\mathbf{G}| = 2\pi/a$)

Por tanto, considerando $\mathbf{k}^2 \approx |\mathbf{k} - \mathbf{G}|^2$, se obtiene:

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

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

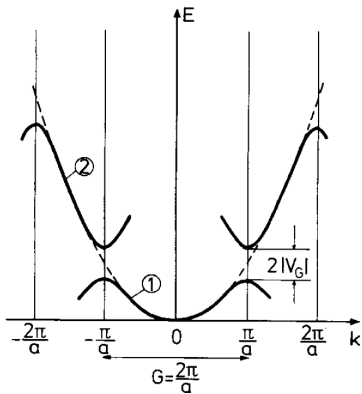
$$\begin{aligned} \epsilon &= \left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 + \epsilon_{\mathbf{k}}^0}{2} \right) + \dots \\ &\dots \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}^0 - \epsilon_{\mathbf{k}}^0}{2} \right)^2 + |V_{\mathbf{G}}|^2}, \\ \therefore \Delta\epsilon &= \epsilon^+ - \epsilon^-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

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**.

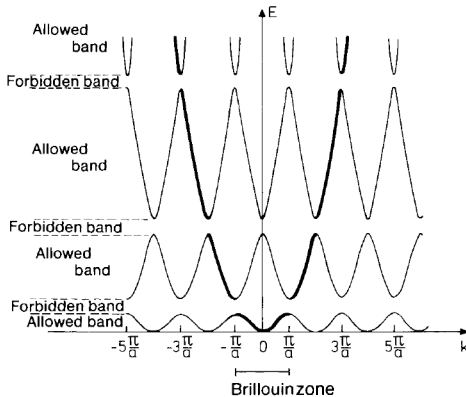
Estructura electrónica en un potencial periódico

Estructura de bandas

1^{era} zona de Brioullin

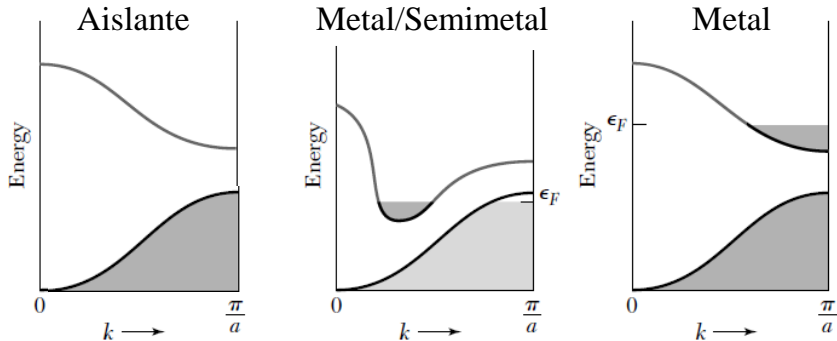


Zona extendida



Estructura electrónica en un potencial periódico

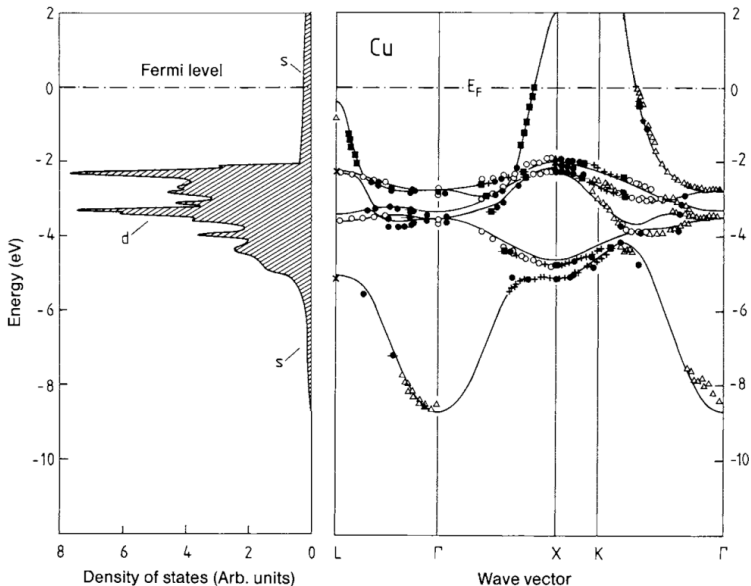
Estructura de bandas: Metales y aislantes



- **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**, incluso cero.

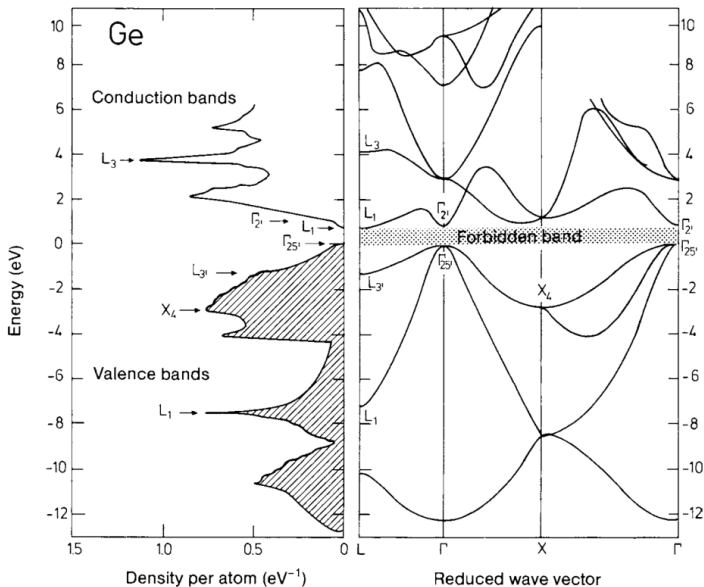
Estructura electrónica en un potencial periódico

Ejemplo de estructura de bandas: Metales



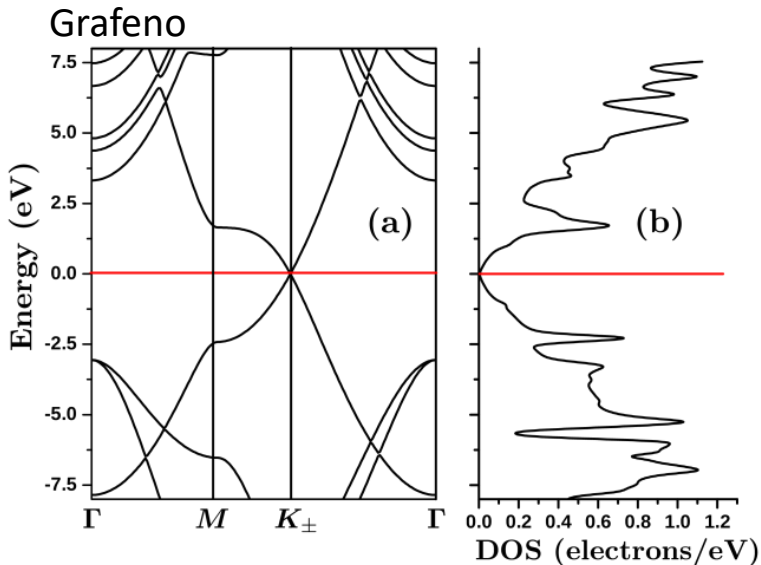
Estructura electrónica en un potencial periódico

Ejemplo de estructura de bandas: Semiconductor



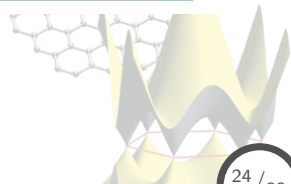
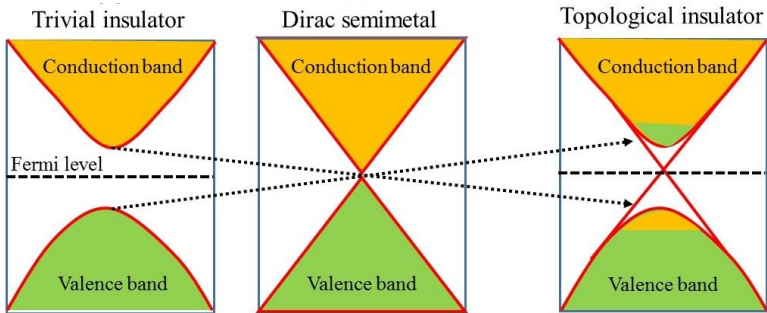
Estructura electrónica en un potencial periódico

Ejemplo de estructura de bandas: Semimetal



Estructura electrónica en un potencial periódico

Ejemplo de estructura de bandas: Estados topológicos

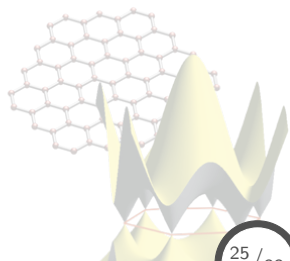


5. Electrón en un potencial periódico

5.1 Modelo del electrón cuasi-libre y funciones de Bloch

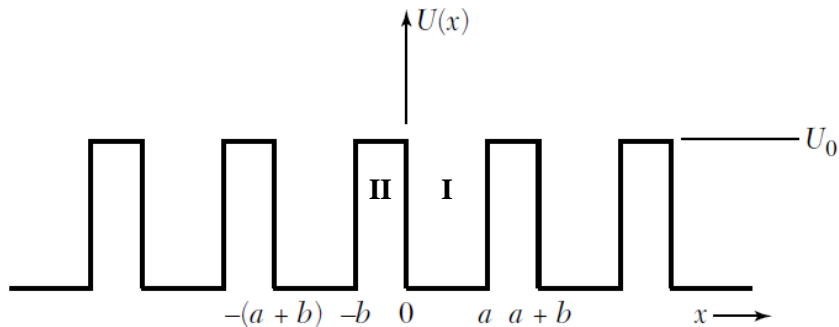
5.2 Estructura electrónica en un potencial periódico: metales y aislantes

5.3 Modelo de Kronig-Penney



Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: Serie de potenciales cuadrados

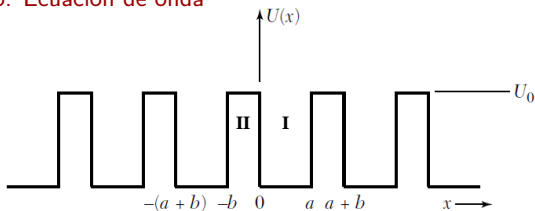


Un potencial periódico para el cual la ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de manera sencilla, es el arreglo de **potenciales cuadrados**, propuesto por **Kronig y Penney**.

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

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: Ecuación de onda



Recordando que la ecuación de onda en 1D 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:

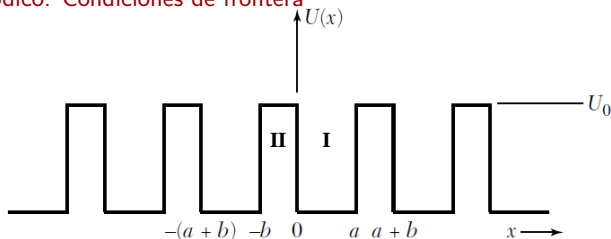
$$\psi = Ae^{i\kappa x} + Be^{-i\kappa x},$$
$$\forall \epsilon = \hbar^2 \kappa^2 / 2m.$$

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

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

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: Condiciones de frontera



La solución completa debe de cumplir con la forma de los orbitales en potenciales 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 exp. representa el **teorema de Bloch**.

Por tanto, la solución 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

A las soluciones propuestas de los orbitales para ambas regiones:

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

se les aplican las condiciones de continuidad y diferenciabilidad en el valor $x = 0$:

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

Para el caso en 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 obtenidas se construye un sistema:

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

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

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

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

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

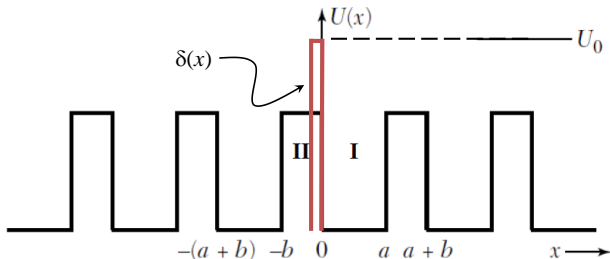
el cual tendrá solución si el determinante de los coeficientes A , B , C , y D se anula, dando como resultado:

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

Modelo de Kronig-Penney

Potencial periódico: Aproximación del potencial a una serie de funciones delta

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



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

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

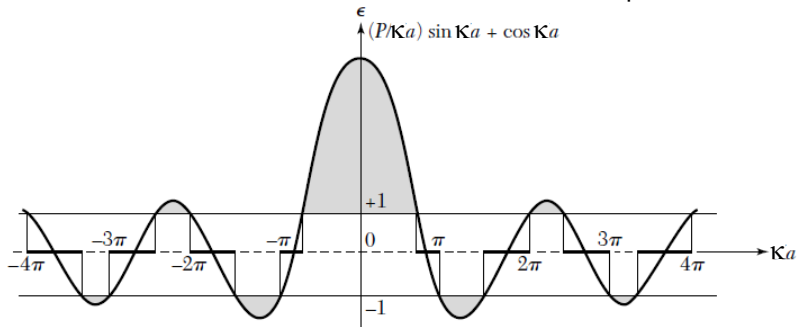
En tal límite se tiene que $q \gg \kappa$ y $qb \ll 1$, por tanto, la ecuación previamente obtenida se aproxima de la siguiente manera,

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

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 solución 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, también conocidos como **gaps**.

Modelo de Kronig-Penney

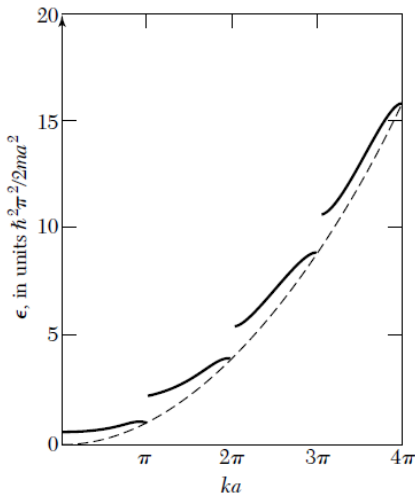
Potencial periódico: Gaps de energía

La **estructura de bandas** se representa en términos del vector de onda de Bloch, $\epsilon = \epsilon(k)$, siendo los rangos válidos determinados por la condición:

$$\begin{aligned} |(P/\kappa a)\text{Sen } \kappa a + \text{Cos } \kappa a| &= \dots \\ \dots &= |\text{Cos } \kappa a| \leq 1, \end{aligned}$$

donde,

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



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