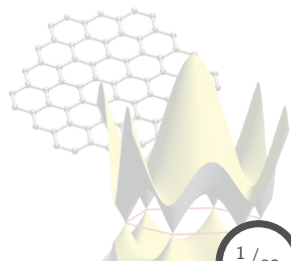


6. Estructura de bandas



Contenido: Tema 06

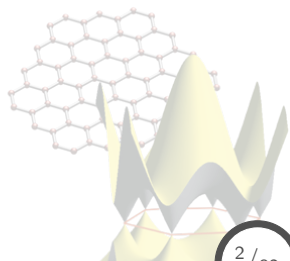
6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



Contenido: Tema 06

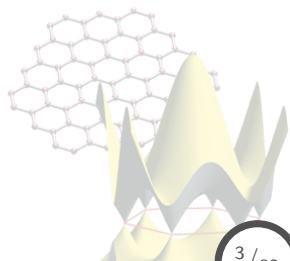
6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

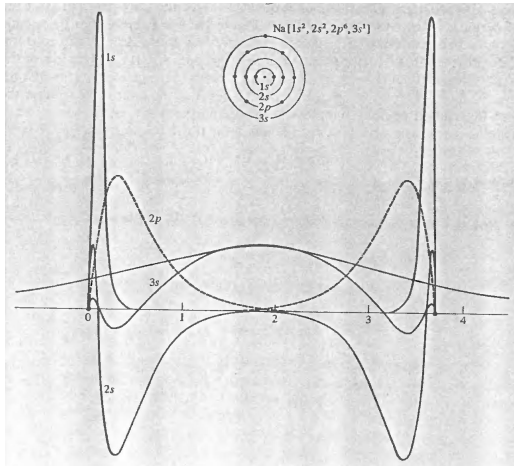
6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO)

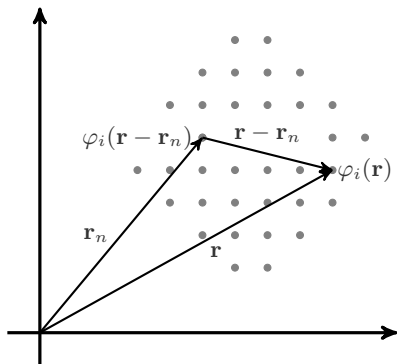


El método de enlace fuerte, o **tight-binding**, consiste en expandir los estados de un cristal en combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) de los átomos que lo conforman.

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

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 tales orbitales como base de expansión 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**,

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

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,

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

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

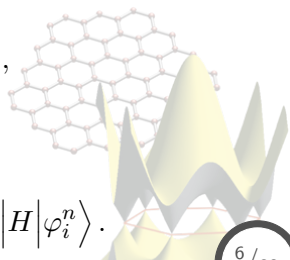
Multiplicando por $\langle\phi_j(\mathbf{k})|$ a la ec. de igenvalores:

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

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 de enlace fuerte (*tight-binding*)

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 de enlace fuerte (*tight-binding*)

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 de enlace fuerte (*tight-binding*)

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 de enlace fuerte (*tight-binding*)

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**,¹ 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, $\dim \{H\} = 9 \times 9$.

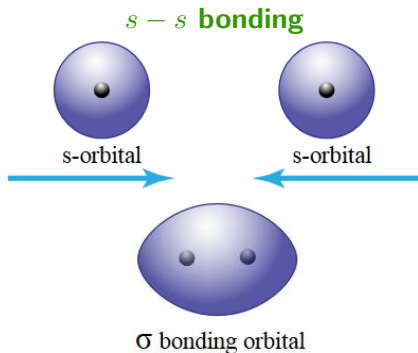
¹Vecinos de primer, segundo, tercer orden, y así sucesivamente.

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: Hibridación

La estructura de bandas depende enteramente de la **integral de interacción** $\langle \varphi_j^0 | H | \varphi_i^n \rangle$, la cual definirá nuevos **orbitales** o **híbridos**, dependientes de los orbitales originales de interacción.

Considerando como base de expansión orbitales s y p , se tienen los siguientes casos: $s - s$ **bonding**, $s - p$ **bonding**, $p - p$ **bonding**.



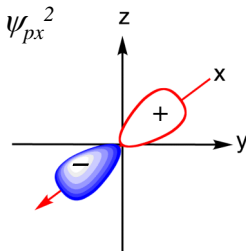
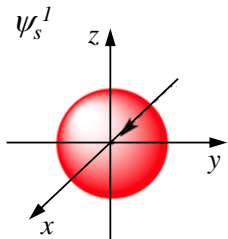
- Interacción de naturaleza **isotrópica**.
- Al resultado de la interacción $s - s$ se le conoce como **hibridación $ss\sigma$** .
- La interacción $\langle \psi_s^1 | H | \psi_s^2 \rangle = \langle s_1 | H | s_2 \rangle = V_{ss\sigma}$ es de naturaleza **atractiva**: $V_{ss\sigma} < 0$.

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: Hibridación

La interacción $s - p$ **no** es isotrópica, si no que depende de la **direccionalidad** del enlace, por tanto se deben analizar las diferentes simetrías por separado.

$s - p_x$ bonding



El resultado de la interacción $s - p$ se le conoce como **hibridación $sp\sigma$** ,

$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_x}^2 \rangle = V_{sp\sigma},$$

siendo que $V_{sp\sigma} > 0$ entre signos **contrarios**, mientras que $V_{sp\sigma} < 0$ entre signos **iguales**.

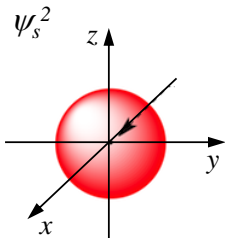
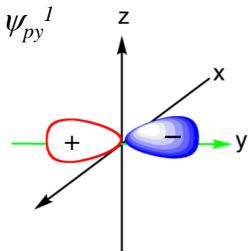
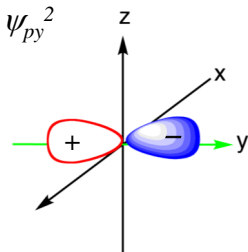
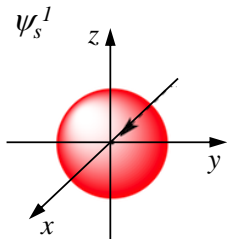
Para este caso, $V_{sp\sigma}$ se **anula**, debido a que la contribución del lóbulo **positivo** de $\psi_{p_x}^2$ cancela la contribución del lóbulo **negativo**,

$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_x}^2 \rangle = \langle s^1 | H | p_x^2 \rangle = V_{sp\sigma} = 0.$$

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: Hibridación

$s - p_y$ **bonding**



En este caso se tiene,

$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_y}^2 \rangle = V_{sp\sigma},$$

$$\forall V_{sp\sigma} \neq 0,$$

$$\& V_{sp\sigma} < 0.$$

Para este ordenamiento diferente se observa:

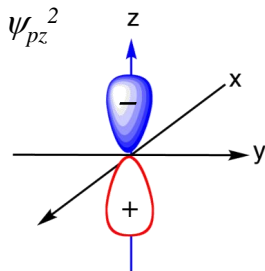
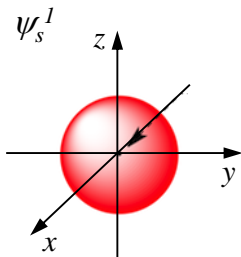
$$V_{sp\sigma} > 0,$$

$$\langle \psi_{p_y}^1 | H | \psi_s^2 \rangle = -V_{sp\sigma}.$$

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: Hibridación

s - *p_z* bonding



Para esta configuración, al igual que en el caso *s* - *p_x*, $V_{sp\sigma}$ se **anula**² para el bonding *s* - *p_z*,

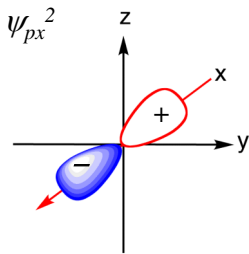
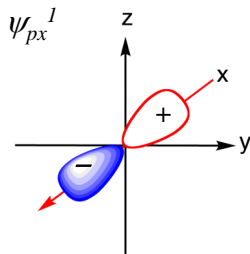
$$\langle \psi_s^1 | H | \psi_{p_z}^2 \rangle = \langle s^1 | H | p_z^2 \rangle = V_{sp\sigma} = 0.$$

²Las contribuciones de ambos lóbulos se cancelan por simetría.

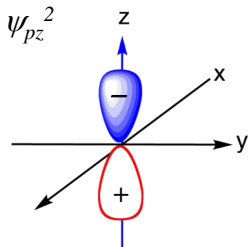
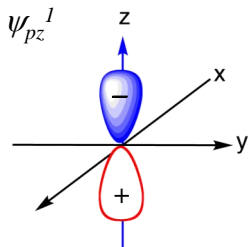
Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: Hibridación

$p_x - p_x$ bonding



$p_z - p_z$ bonding



En este tipo de interacciones se tiene,

$$\langle \psi_{p_x}^1 | H | \psi_{p_x}^2 \rangle = V_{pp\pi},$$
$$\forall V_{pp\pi} < 0,$$

en donde al resultado de la interacción se le llama **hibridación $pp\pi$** .

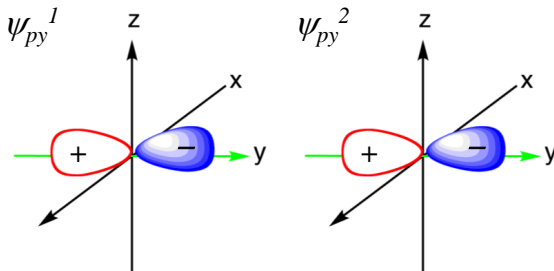
De la misma manera, se observa una hibridación $pp\pi$ para el caso $p_z - p_z$,

$$\langle \psi_{p_z}^1 | H | \psi_{p_z}^2 \rangle = V_{pp\pi},$$
$$\forall V_{pp\pi} < 0.$$

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Traslape de orbitales: Hibridación

$p_y - p_y$ **bonding**



Para la configuración actual, se tiene:

$$\langle \psi_{p_y}^1 | H | \psi_{p_y}^2 \rangle = \langle p_y^1 | H | p_y^2 \rangle = V_{pp\sigma},$$

generando una **hibridación** $pp\sigma$ siendo $V_{pp\sigma} > 0$, debido a que los lóbulos próximos dominan la interacción del sistema.

Finalmente, se tiene que las interacciones $p_i - p_j \quad \forall \quad i \neq j$ se **anularán** debido a la simetría de los mismos.

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Resumen de interacciones

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



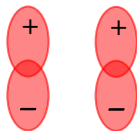
$$V_{ss\sigma} < 0$$



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



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



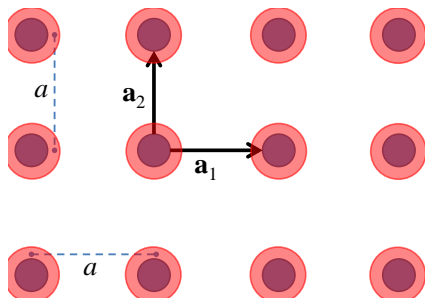
$$V_{pp\pi} < 0$$

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 de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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:

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

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

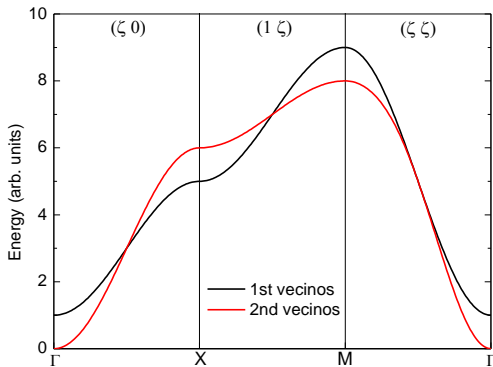
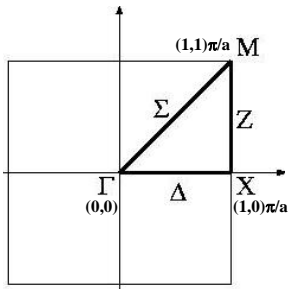
Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: Celda cuadrada

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

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

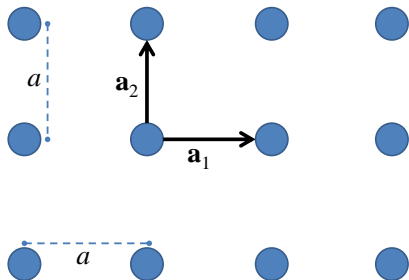
Graficando:



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

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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: $\dim\{H\} = 4 \times 4$.

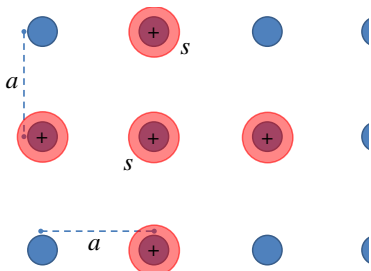
La **matriz de interacción** viene dada por,

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

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 de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: Celda cuadrada v2.0



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

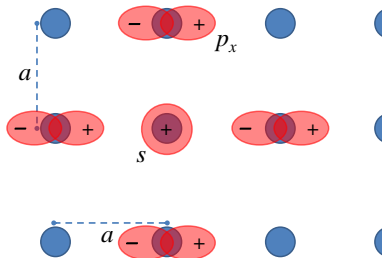
Calculando la interacción $E_{11}(s/s)$:

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

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

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: Celda cuadrada v2.0



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

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

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

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

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

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

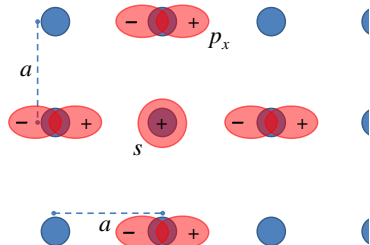
Ejemplo: Celda cuadrada v2.0

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

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

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

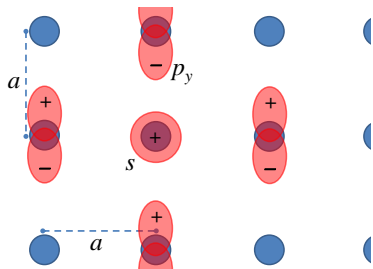
Por tanto se tiene,



$$\begin{aligned} E_{12}(s/p_x) &= V_{sp\sigma} \left(e^{ik_x a} - e^{-ik_x a} \right), \\ E_{12}(s/p_x) &= 2iV_{sp\sigma} \text{Sen } k_x a. \end{aligned}$$

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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 -.

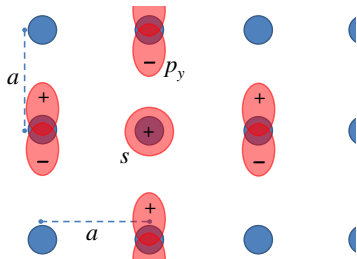
Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: Celda cuadrada v2.0

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

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

Por tanto se tiene,

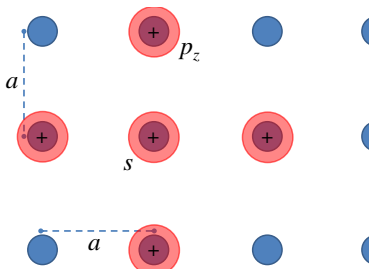


$$\begin{aligned} E_{13}(s/p_y) &= V_{sp\sigma} \left(e^{ik_y a} - e^{-ik_y a} \right), \\ E_{13}(s/p_y) &= 2iV_{sp\sigma} \text{Sen } k_y a. \end{aligned}$$

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 de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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:

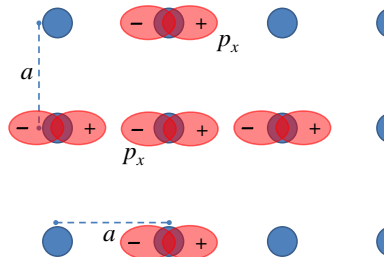
$$\begin{aligned} \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(1, 0) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(-1, 0) \rangle = 0, \\ \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(0, 1) \rangle &= \langle \varphi_s(0) | H | \varphi_{p_z}(0, -1) \rangle = 0, \end{aligned}$$

por tanto,

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

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

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

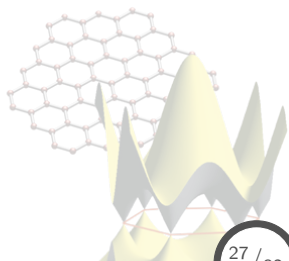
$$\langle \varphi_{p_x}(0) | H | \varphi_{p_x}(1, 0) \rangle = V_{pp\sigma},$$

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

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

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

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



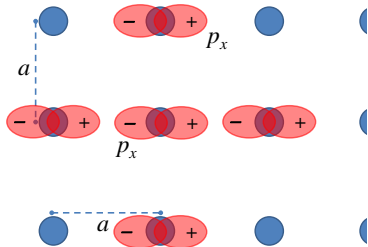
Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: Celda cuadrada v2.0

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

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

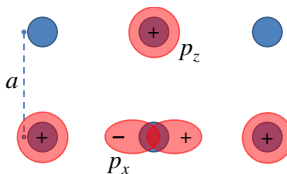
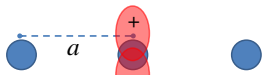
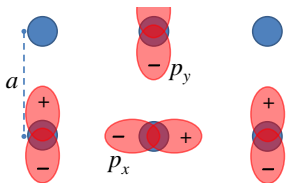
Por tanto se tiene,



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

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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**

$$\therefore E_{23}(p_x/p_y) = 0.$$

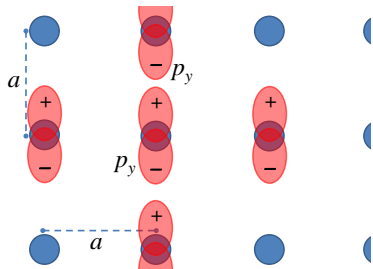
$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & p_z/p_y & p_z/p_z \end{bmatrix},$$

de igual manera, se obtiene que:

$$E_{24}(p_x/p_z) = 0.$$

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: Celda cuadrada v2.0



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

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

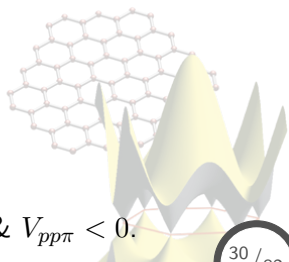
$$\langle \varphi_{p_y}(0) | H | \varphi_{p_y}(1, 0) \rangle = V_{pp\pi},$$

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

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

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

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



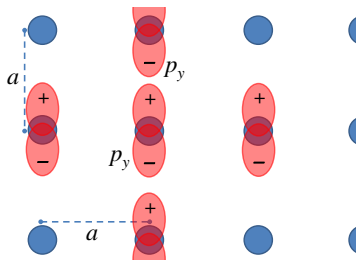
Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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,

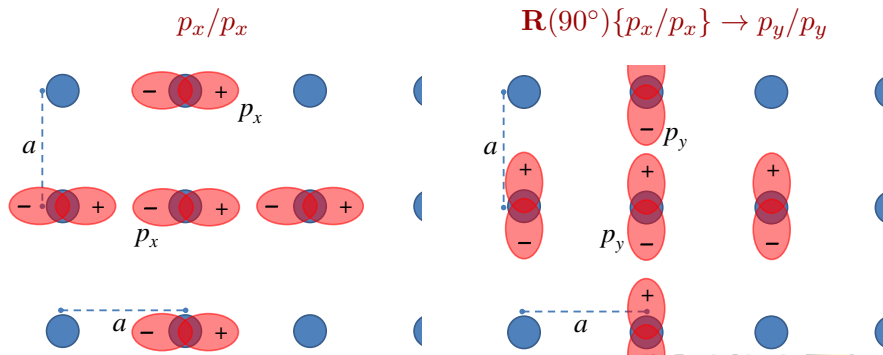


$$\begin{aligned}
 E_{33}(p_y/p_y) = & \varepsilon_{p_y} + V_{pp\pi} \left(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} \right) + \dots \\
 & \dots + V_{pp\sigma} \left(e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \right), \\
 E_{33}(p_y/p_y) = & \varepsilon_{p_y} + 2V_{pp\pi} \text{Cos } k_x a + 2V_{pp\sigma} \text{Cos } k_y a.
 \end{aligned}$$

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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° :

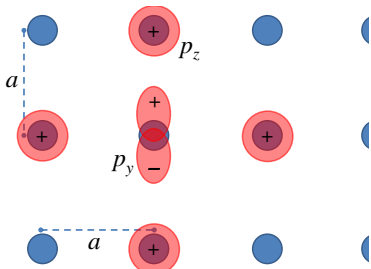


Lo cual es equivalente a realizar la sustitución: $p_x \rightarrow p_y$ y $k_x \rightarrow k_y$:

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

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: Celda cuadrada v2.0

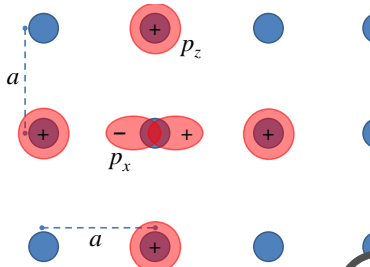


$$H = \begin{bmatrix} s/s & s/p_x & s/p_y & s/p_z \\ p_x/s & p_x/p_x & p_x/p_y & p_x/p_z \\ p_y/s & p_y/p_x & p_y/p_y & p_y/p_z \\ p_z/s & p_z/p_x & \cancel{p_z/p_y} & p_z/p_z \end{bmatrix}$$

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

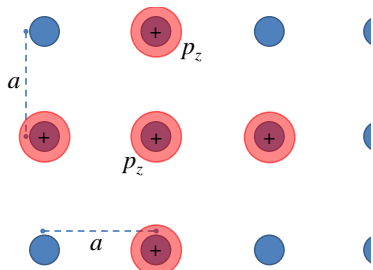
Lo anterior se pudo deducir también al considerar $E_{34}(p_y/p_z)$ como el elemento $E_{24}(p_x/p_z)$ aplicando una rotación de 90° :

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



Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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 .

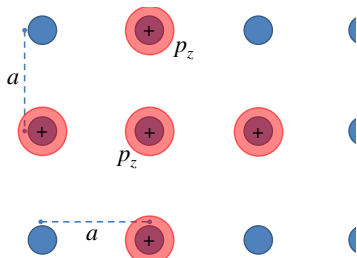
Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: 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,



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

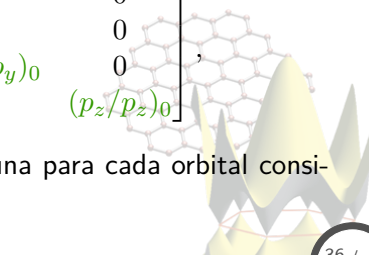
Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Ejemplo: Celda cuadrada v2.0

Ya teniendo todos los elementos de la matriz,

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

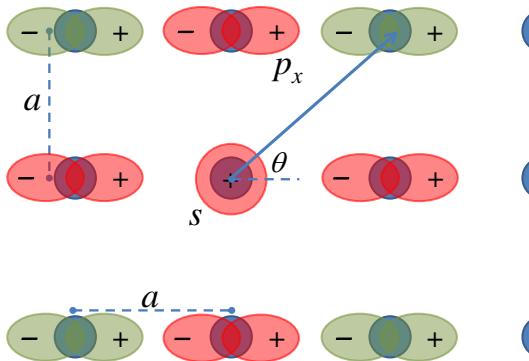
ésta se diagonaliza,

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


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

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Celda cuadrada v3.0: Interacción a segundos vecinos



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

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Parámetros Slater–Koster

En los casos en donde no es simple obtener los **elementos de matriz**, se recurre a tablas, como las de **Slater & Koster**:³

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

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

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

³Phys. Rev. B **94**, 1498 (1954), en donde se reportan integrales considerando hasta una base con estados d .

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Integrales de interacción

Las **integrales de interacción** en el método *tight-binding*,

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

son obtenidas mediante un proceso de **ajuste** a estructuras de bandas experimentales u obtenidas mediante otros cálculos más precisos.⁴

INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING

JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER

J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) R413–R440

PII: S0953-8984(03)56655-3

TOPICAL REVIEW

The Slater–Koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach

D A Papaconstantopoulos and M J Mehl

Center for Computational Materials Science, Naval Research Laboratory, Washington, DC, USA

⁴Métodos *full-potential, all-electron* tal como el DFT-LAPW.

Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

Integrales de interacción

TiNi

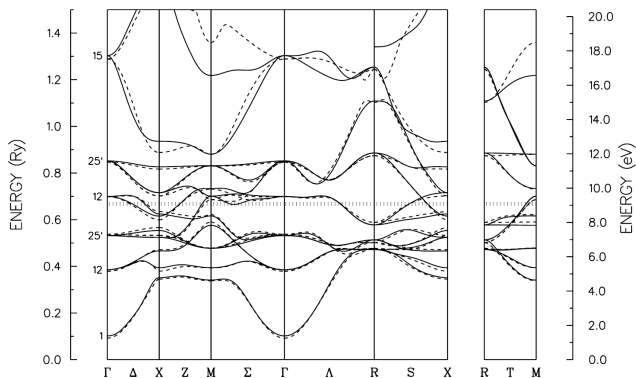


Figure 1. Comparison of the first-principles APW band structure of B2 (CsCl structure) TiNi (solid curves) with the band structure calculated using the SK parametrization (broken curves) of [22].

5

⁵D.A. Papaconstantopoulos and M.J. Mehl, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R413 (2003).

Contenido: Tema 06

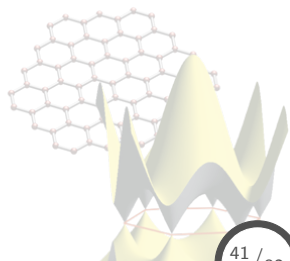
6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



Densidad de estados, superficie de Fermi

Densidad de estados electrónicos (DOS)

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

$$Q = 2 \sum_{n\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}),^6$$

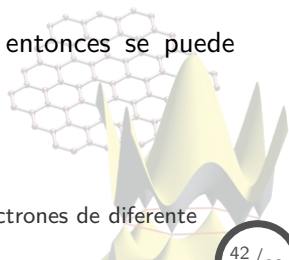
En el límite de cristales muy grandes, los valores de k se pueden considerar muy cercanos entre ellos y por tanto reemplazar la sumatoria por una integral,

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

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

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

⁶El factor 2 se debe a la posibilidad de acomodar dos electrones de diferente espín en cada nivel.



Densidad de estados, superficie de Fermi

Densidad de estados electrónicos (DOS)

Comparando las dos expresiones anteriores se observa:

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

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

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

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

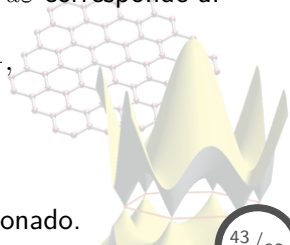
tal núm. de \mathbf{k} permitidos en el rango $\varepsilon \leq \varepsilon_n(\mathbf{k}) \leq \varepsilon + d\varepsilon$ corresponde a:

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

por tanto,

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

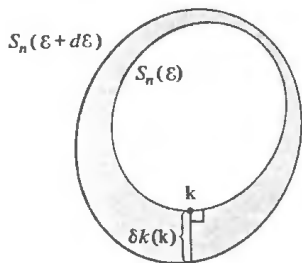
y cero para valores de $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ fuera del rango mencionado.



Densidad de estados, superficie de Fermi

Densidad de estados electrónicos (DOS)

Debido a que $d\varepsilon$ es infinitesimal, por tanto también lo es $d\mathbf{k}$ y por tanto 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,

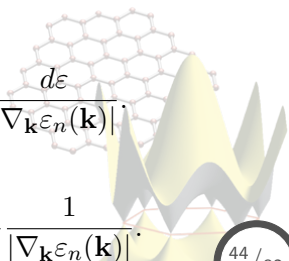
- $S_n(\varepsilon)$ es la superficie $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon$.
- $\delta k(\mathbf{k})$ es la distancia \perp entre las superficies de energía cte. $S_n(\varepsilon)$ y $S_n(\varepsilon + d\varepsilon)$.

Recordando la definición de gradiente,

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

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

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



Densidad de estados, superficie de Fermi

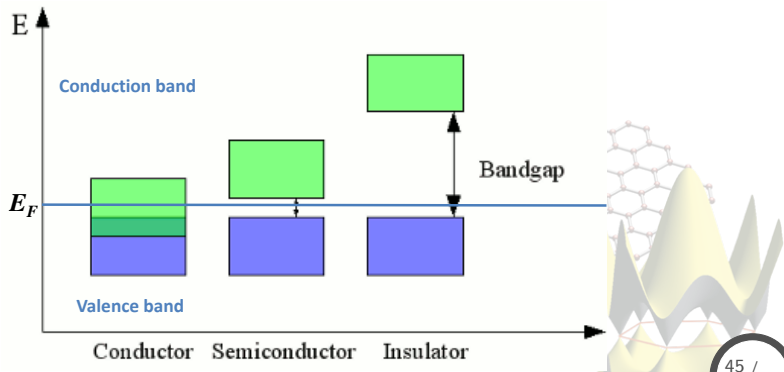
Superficie de Fermi: Generalidades

El estado base de N electrones se construye ocupando todos 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 representa el **nivel de Fermi**.

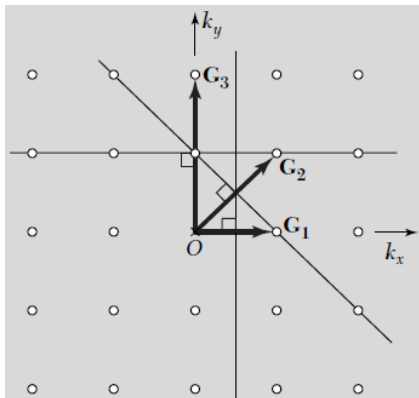
Dependiendo del sistema se pueden tener los siguientes casos:



Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: Construcción

Para construir la superficie de Fermi de un sistema metálico, se considera una **red cuadrada**, la cual en el espacio recíproco cumple con la **condición de difracción** $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} + G^2 = 0$.



En donde los \mathbf{G}_1 definen a la **primera zona de Brillouin (IBZ)**,

$$\mathbf{G}_1 = \pm (2\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_x \ \& \ \pm (2\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_y,$$

mientras que para \mathbf{G}_2 y \mathbf{G}_3 , **segunda** y **tercera zona** respectivamente, vienen dados como:

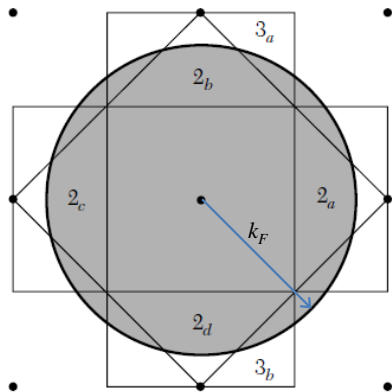
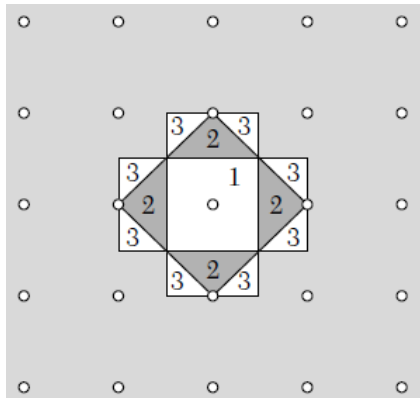
$$\mathbf{G}_2 = \pm (2\pi/a) \left(\hat{\mathbf{k}}_x \pm \hat{\mathbf{k}}_x \right),$$

$$\mathbf{G}_3 = \pm (4\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_x \ \& \ \pm (4\pi/a) \hat{\mathbf{k}}_y,$$

siendo que las zonas de Brillouin se construyen con el procedimiento de **Wigner-Seitz**.

Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: Gas de electrones libres

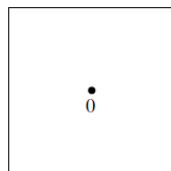
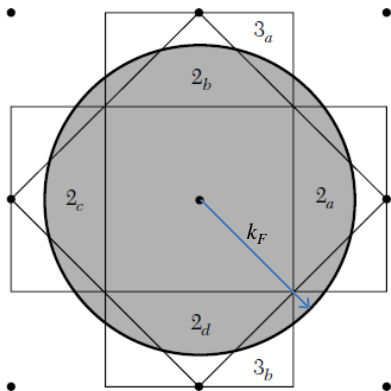


El número de zonas de Brillouin a considerar dependerá de la **concentración** de los **electrones de valencia** del sistema, lo cual influye en el radio de la **esfera de Fermi**: k_F .

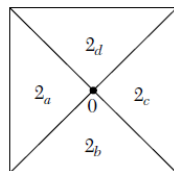
Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: Mapeo a la primera zona de Brillouin

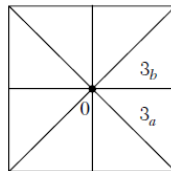
Las diferentes zonas de Brillouin, definidas conforme la SF, se pueden expresar en un esquema de **zona reducida** mapeándolas a la IBZ.



1st zone



2nd zone



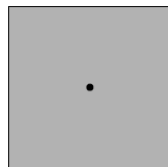
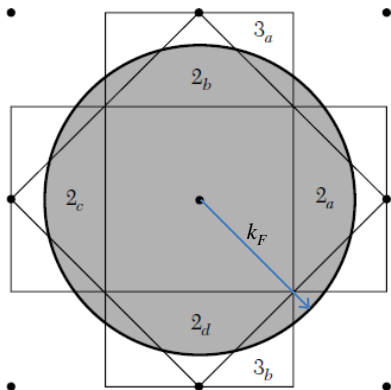
3rd zone

El mapeo se realiza mediante el uso de los **vectores de la red recíprocos** G_i 's.

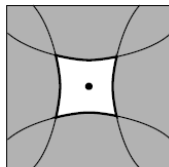
Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: Esquema de zona reducida

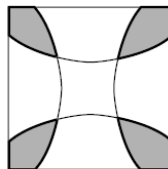
La superficie de Fermi en el esquema **extendido** puede ser representada, mediante el procedimiento anterior, en el esquema de **zona reducida** para las diferentes zonas de Brillouin.



1st zone



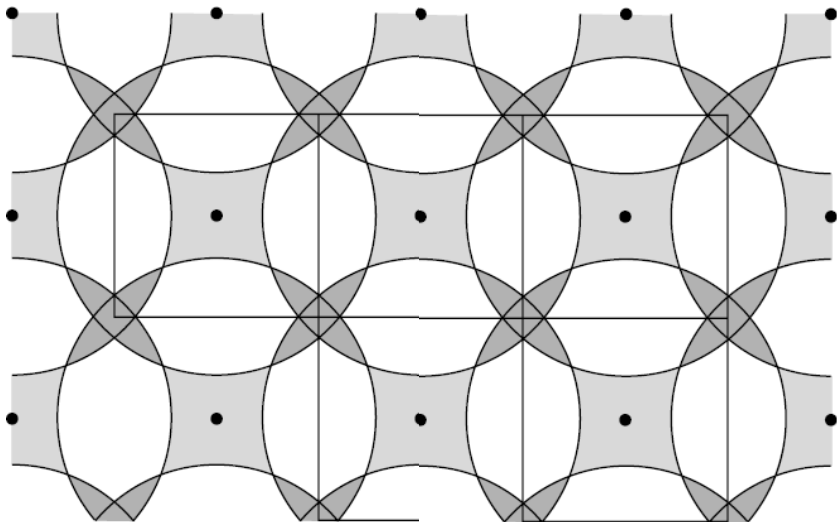
2nd zone



3rd zone

Densidad de estados, superficie de Fermi

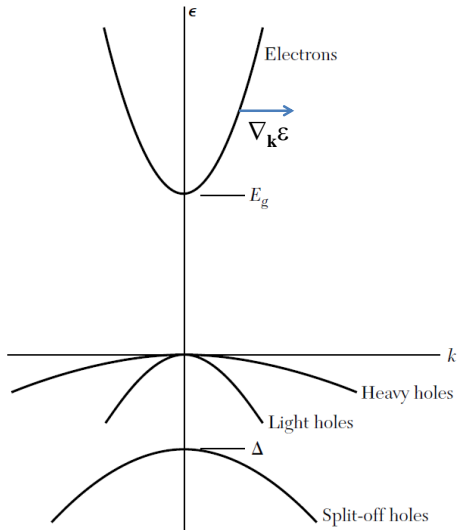
Superficie de Fermi: Esquema de zona periódica



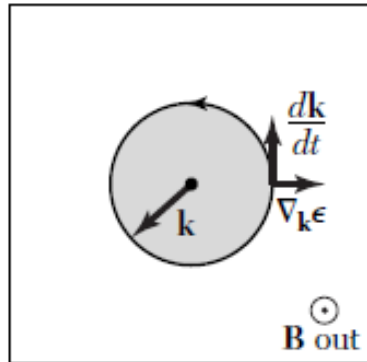
Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: Carácter de la superficie

Electrones



Superficie de Fermi

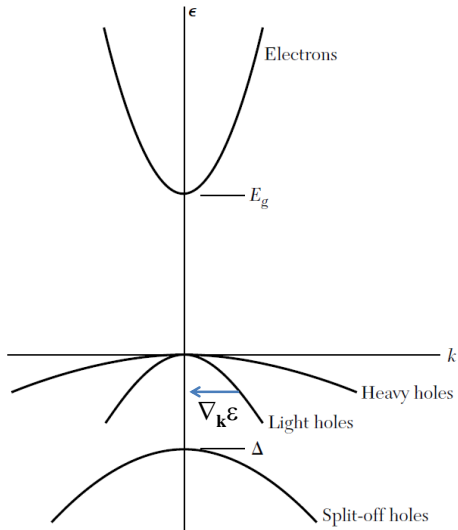


Superficies cuyo $\nabla_k \epsilon$ apunta hacia **afuera** son de **electrones**.

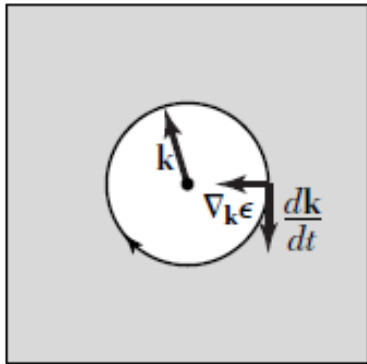
Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: Carácter de la superficie

Huecos



Superficie de Fermi



Superficies cuyo $\nabla_{\mathbf{k}}\epsilon$ apunta hacia **adentro** son de **huecos**.

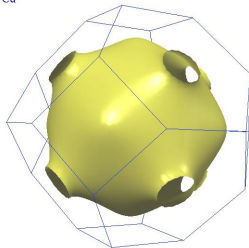
Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: Elementos metálicos

Para el caso de metales **nobles**, se tienen las sig. superficies de Fermi,

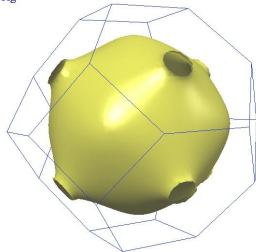
Cobre

Cu



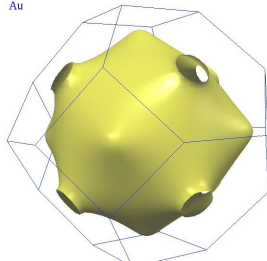
Plata

Ag



Oro

Au



Por otro lado, recordando que en el caso de sistemas tipo **electrón libre** se tiene:

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

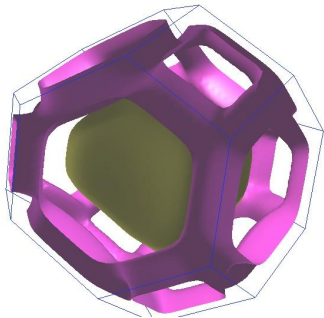
lo cual concuerda con la forma de las SF para los metales nobles, indicando que la naturaleza electrónica de los mismos es muy similar a un **gas electrones libres**.

Densidad de estados, superficie de Fermi

Superficie de Fermi: Elementos metálicos

Para metales en donde las interacciones son mas complejas, en donde involucran la participación de varias bandas de diferente simetría, las SF difieren fuertemente del modelo de gas de electrones libres:

Plomo



Magnesio



Inf. adicional sobre superficies de Fermi para elementos metálicos:

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

Contenido: Tema 06

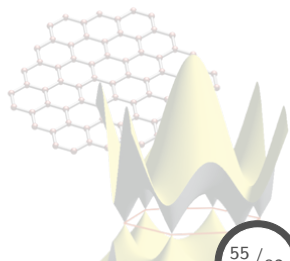
6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

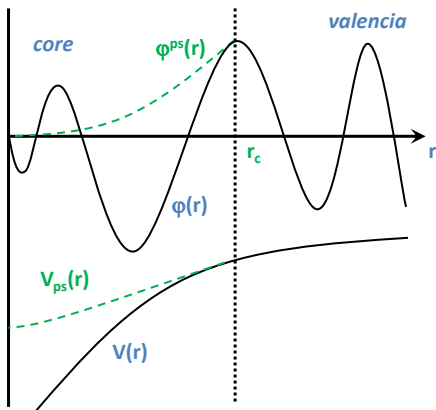
6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



Teoría de pseudopotenciales

Fundamentos de pseudopotenciales



- **Core:** No participan de manera activa en el enlace.
- **Valencia:** Determinan principalmente las propiedades del sólido.

All-electron:

$\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow$ función de onda,
 $V(\mathbf{r}) \rightarrow$ potencial completo.

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** $\varphi \forall r > r_c$, reduciendo de esta manera 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 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,

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

es posible describir como,

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

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 la siguiente relación,

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

Teoría de pseudopotenciales

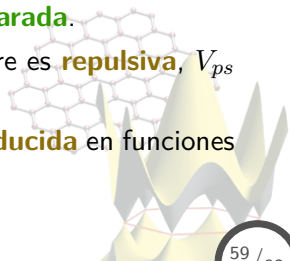
Propiedades del pseudopotencial

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 características de los pseudopotenciales

Existen básicamente **dos** formulaciones para la generación de pseudopotenciales, las cuales difieren del método de construcción y características de los mismos:

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

Ambos esquemas tratan de cumplir con las siguientes metas:

- (1) Deben ser tan **suaves** como sea posible, tal que la expansión de los pseudo-orbitales de valencia use un número de funciones base lo más **pequeño** posible.
- (2) Deben ser lo más **transferible** posible, tal que si un pseudo es generado para una 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**:

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

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

Teoría de pseudopotenciales

Pseudopotenciales que conservan la norma

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

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

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.

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,

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

por lo que debido a la conservación de norma:

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

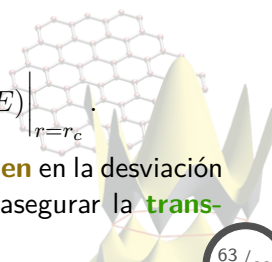
y al asegurar que la pseudofunción tiende a la función all-electron en $r \geq r_c$,

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

se llega a que:

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

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.



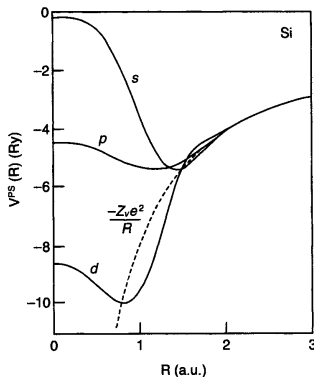
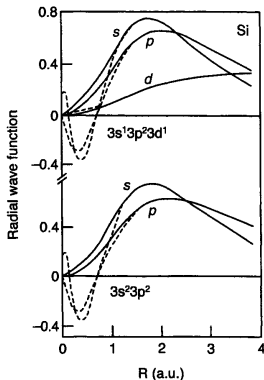
Teoría de pseudopotenciales

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 cualidad de transferibilidad se ve **gravemente afectada**.



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

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

en donde,

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

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

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

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

Teoría de pseudopotenciales

Pseudopotenciales ultrasuaves

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

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

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

Para este pseudopotencial la ecuación secular se expresa como:

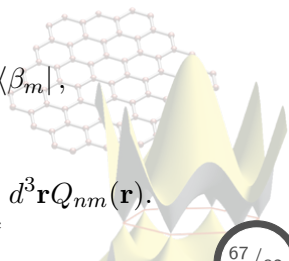
$$H |\varphi_j\rangle = \varepsilon_j S |\varphi_j\rangle,$$

en donde,

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

con:

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



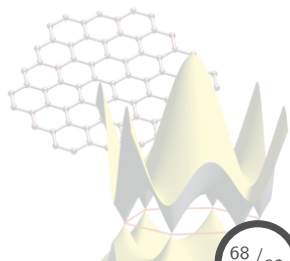
6. Estructura de bandas

6.1 Método de enlace fuerte (*tight-binding*)

6.2 Densidad de estados, superficie de Fermi

6.3 Teoría de pseudopotenciales

6.4 Métodos experimentales para la determinación de la estructura electrónica



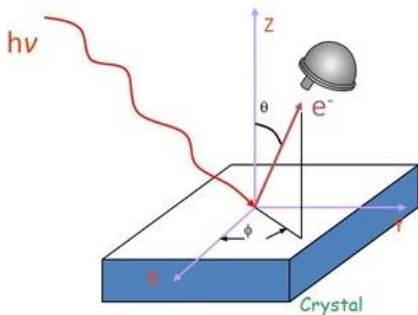
Métodos experimentales

Estructura de bandas: ARPES

ARPES: Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy

Técnica que mide la estructura de bandas electrónicas (energía vs momento), basada en el efecto **fotoeléctrico**.

Efecto fotoeléctrico



- Radiando una muestra con luz $\hbar\nu$, los electrones de la superficie serán **fotoemitidos**.
- Estos electrones poseen información de su **movimiento** en el cristal, excepto por la energía absorbida del fotón (conocida).
- El **momento inducido** por el fotón a los electrones es **despreciable** en el rango de longitud de onda usada en los experimentos.

Métodos experimentales

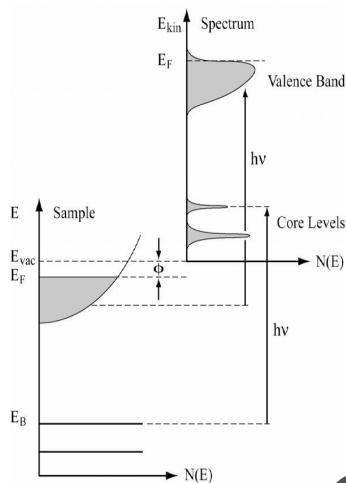
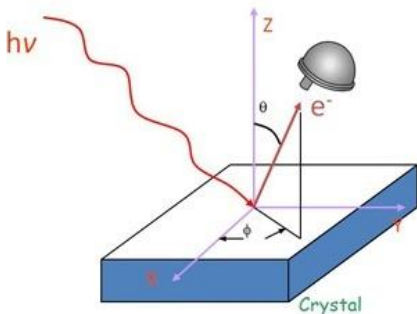
Estructura de bandas: ARPES

Midiendo la **energía cinética** y el **ángulo de emisión** de los fotoelectrones se puede construir las relaciones de **energía vs momento**.

$$E_{kin} = \hbar\nu - \Phi - |E_B|,$$

$$\mathbf{p}_{\parallel} = \hbar\mathbf{k}_{\parallel},$$

$$= \sqrt{2mE_{kin}} \text{Sen}\theta (\mathbf{i}\text{Cos}\phi + \mathbf{j}\text{Sen}\phi),$$



Métodos experimentales

Estructura de bandas: ARPES

Características

Conservación del momento: En el proceso de fotoemisión, sólo el momento paralelo al plano de la superficie se conserva.

Técnica sensible sólo a la superficie: La sensibilidad de la superficie depende de E_{kin} de los electrones. Valores típicos de profundidad: $10 - 30 \text{ \AA}$.

Ultra-alto vacío (UHV): $\sim 5 \times 10^{11}$ Torr, lo cual limita el tipo de materiales que pueden ser analizados.

Sistemas cuasi-2D: Materiales con estructuras cuasi-2D son más sencillos de medir. Para obtener información fuera del plano (z), es necesario utilizar muy diversas $\hbar\nu$.

Fuentes brillantes: La gran mayoría de exp. utilizan fuentes de sincrotrón, debido a que se requiere de luz UV muy brillante (muchos fotones) para realizar experimentos eficientes.

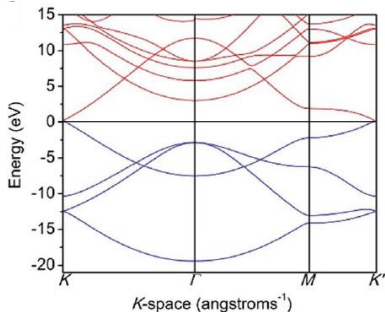
Calidad de las muestras: Se requiere de monocristales o películas delgadas epitaxiales para analizar información angular.

Métodos experimentales

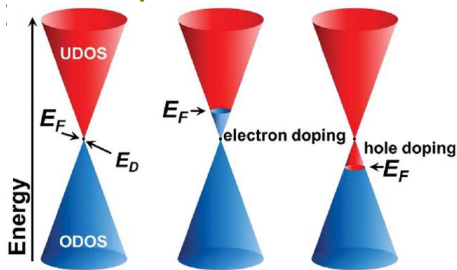
Estructura de bandas: ARPES

Grafeno

Estructura de bandas



Superficie de Fermi



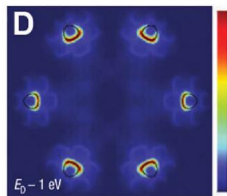
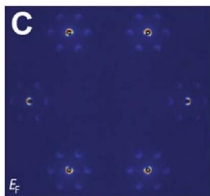
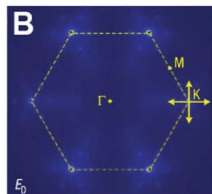
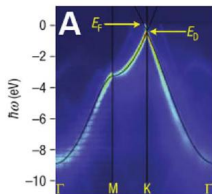
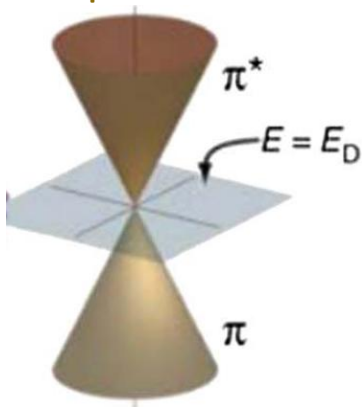
- Sistema **semi-metálico**, con bandas de carácter π en la frontera del nivel de Fermi.
- Relación de dispersión **lineal** en la vecindad de K .
- Portadores de carga sin masa: **fermiones de Dirac**.
- Superficie de Fermi: punto de **Dirac**.

Métodos experimentales

Estructura de bandas: ARPES

Grafeno

Superficie de Fermi

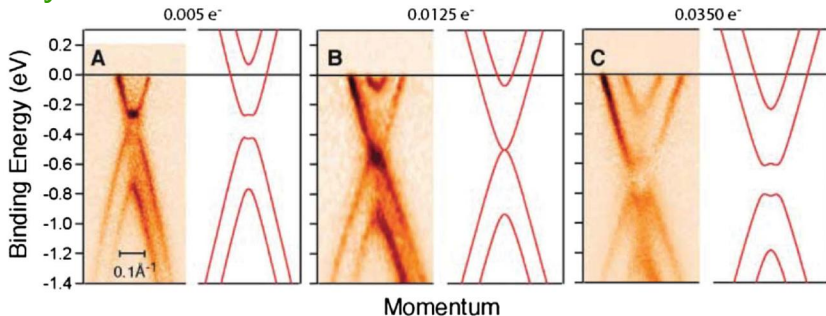


- Mediciones de la estructura de bandas de grafeno crecido en SiC(0001) y comparación con cálculos
- Medición de la superficie de Fermi a diferentes energías.

Métodos experimentales

Estructura de bandas: ARPES

Bilayer de Grafeno⁸



- Bilayer de grafeno crecido en una superficie de SiC(0001),
- Dopaje tipo n debido a la interface SiC(0001)/grafeno.
- Absorción de potasio (K) en el grafeno, incrementando la concentración del dopaje.

⁸T.Ohnta *et al.*, Science **313**, 951 (2006).

Métodos experimentales

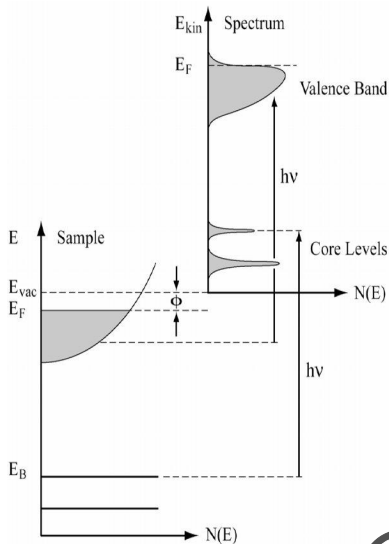
Densidad de estados: Espectroscopía de fotoemisión (XPS & UPS)

La **espectroscopía de fotoemisión** mide la energía cinética de los fotoelectrones, obteniendo así información de la energía de enlace (E_B) en el material:

$$E_{kin} = \hbar\nu - \Phi - |E_B|.$$

En general, la región de energía de donde proviene el fotoelectrón dependerá de la fuente:

- **UPS**: Estados de **valencia**, con energías de enlace muy pequeñas.
- **XPS**: Estados de **core**, con altas energías de enlace.

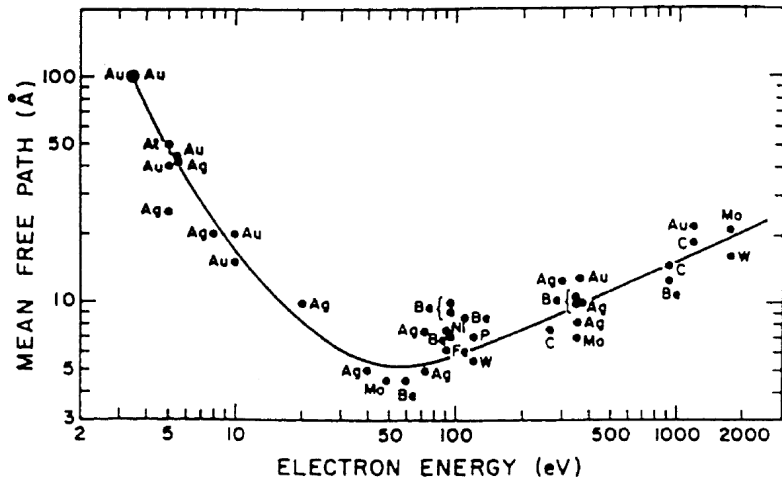


Métodos experimentales

Densidad de estados: Espectroscopía de fotoemisión (XPS & UPS)

Existen procesos de **dispersión inelástica** que reducen E_{kin} y previenen que los fotoelectrones escapen de la superficie.

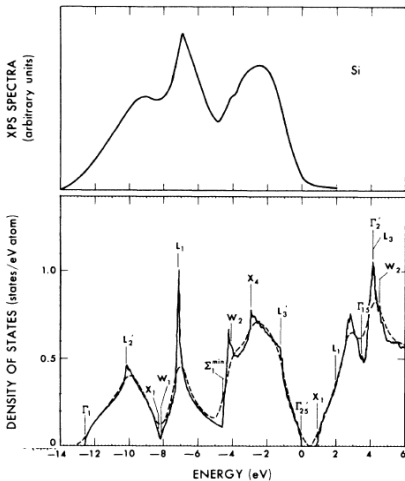
Inelastic mean free path, λ



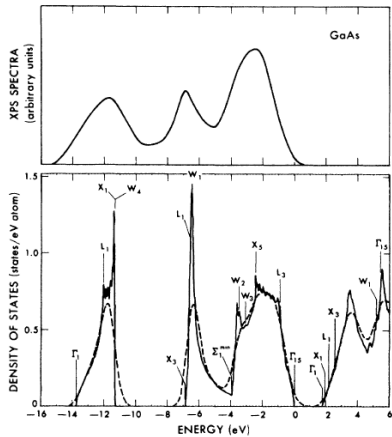
Métodos experimentales

Densidad de estados: Espectroscopía de fotoemisión (XPS & UPS)

Silicio (Si)



GaAs



J. Chelikowsky, *et al.*, Phys. Rev. B **8**, 2786 (1973).

Métodos experimentales

Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

Los métodos para la medición de la **superficie de Fermi** se basan en la observación de **oscilaciones cuantizadas** en presencia de un campo magnético aplicado.

Oscilaciones cuantizadas

Electrones en presencia de un campo magnético \mathbf{B} experimentan la **fuerza de Lorentz**,

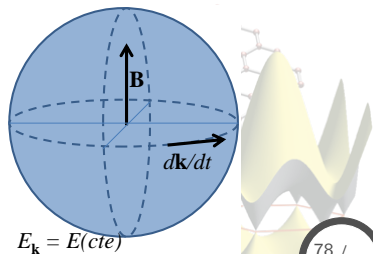
$$m\dot{\mathbf{v}} = e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

Para el caso de electrones en un sólido se tiene,

$$m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k} \quad \& \quad \mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})/\hbar,$$
$$\Rightarrow \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \frac{e}{\hbar^2} [\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}].$$

De lo anterior se observa lo sig.:

- Los e^- se mueven en un plano **perpendicular** al campo \mathbf{B} .
- También de manera **tangencial** a las superficies de energía cte. en el espacio \mathbf{k} .



Métodos experimentales

Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

Calc. el periodo de la órbita de e^- :

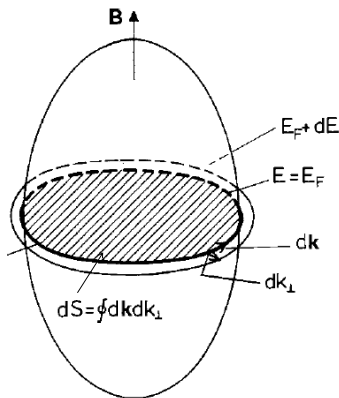
$$T = \int dt = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{d\mathbf{k}}{|\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})|_{\perp}},$$

en donde $|\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})|_{\perp}$ representa la comp. \perp al campo aplicado \mathbf{B} , y puede ser representado como:

$$|\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})|_{\perp} = \frac{dE}{dk_{\perp}},$$

siendo k_{\perp} la comp. de $\mathbf{k} \perp \mathbf{B}$ y al contorno de la sup. de energía cte. en la cual el e^- se mueve,

$$\Rightarrow \oint \frac{d\mathbf{k}}{|\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})|_{\perp}} = \oint \frac{dk_{\perp}}{dE} d\mathbf{k}.$$



Analizando la SF, se tiene que,

$$T = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{dk_{\perp}}{dE} d\mathbf{k} = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{dS}{dE}.$$

Métodos experimentales

Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

De la expresión del periodo,

$$T = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{dS}{dE},$$

se puede considerar que se trata con un gas de electrones libres,

$$S = \pi k^2 \quad \& \quad E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2,$$
$$\therefore \frac{dS}{dE} = 2\pi \frac{m^*}{\hbar^2} \Rightarrow T = \frac{2\pi m^*}{eB}.$$

De lo anterior se obtiene la **frecuencia de ciclotrón**, ω_c :

$$\omega_c = 2\pi/T = eB/m^*.$$

Por tanto, se puede expresar la energía de los e^- en términos de ω_c ,

$$E_n = (n + 1/2) \hbar\omega_c,$$

con lo cual se calcula la dif. de energía entre niveles vecinos:

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega_c = \frac{2\pi\hbar}{T},$$

y describiendo dS/dE , se tiene:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{S_{n+1} - S_n}{E_{n+1} - E_n},$$

$$\Rightarrow S_{n+1} - S_n = 2\pi \frac{eB}{\hbar}.$$

Métodos experimentales

Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

De la expresión anterior,

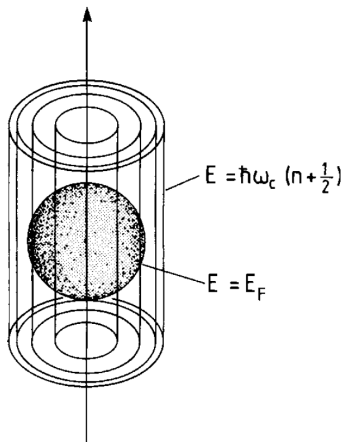
$$S_{n+1} - S_n = 2\pi \frac{eB}{\hbar},$$

se tiene que, en presencia de \mathbf{B} , las áreas encerradas por las trayectorias de los e^- en el espacio \mathbf{k} están **cuantizadas**, ubicando a los e^- en los **tubos de Landau**.

Al variar el campo magnético \mathbf{B} , los tubos de Landau se **expanden**, siendo expulsados de la SF.

Lo anterior hará oscilar el nivel promedio de energía del sistema, con un periodo dado por:

$$\Delta B = \frac{2\pi e}{\hbar S_F} B^2.$$



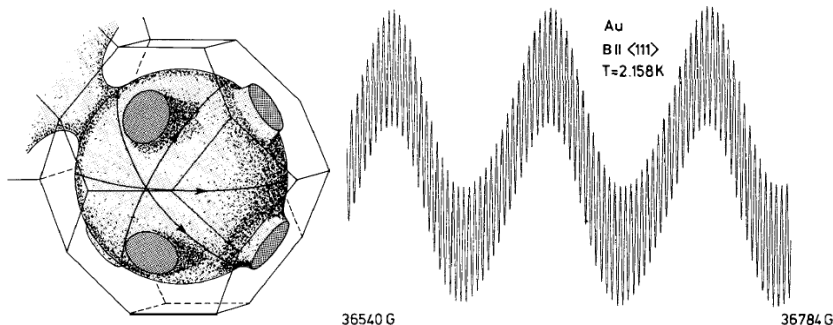
Métodos experimentales

Superficie de Fermi: de Haas-van Alphen (dHvA)

El periodo de oscilación,

$$\Delta B = \frac{2\pi e}{\hbar S_F} B^2,$$

observado en la susceptibilidad magnética⁹, se le conoce como **efecto de Haas-van Alphen**, y es utilizado para medir el área de la sección transversal de la superficie de Fermi.



⁹Puede también ser observado en mediciones de resistividad y calor específico