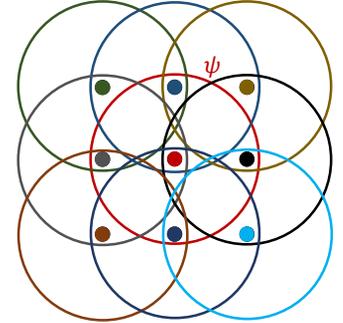
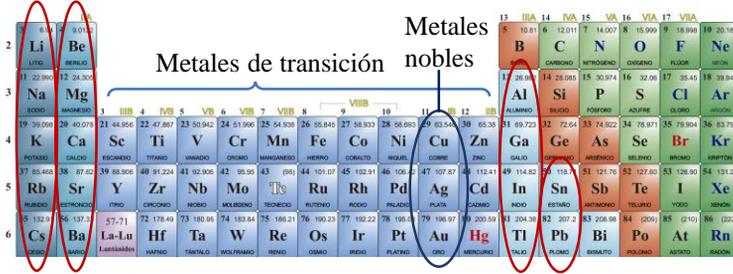


Electrones cuasi-libres - Modelo de enlaces fuertes

¿Para qué elementos funciona bien la aproximación de electrones cuasi-libres?

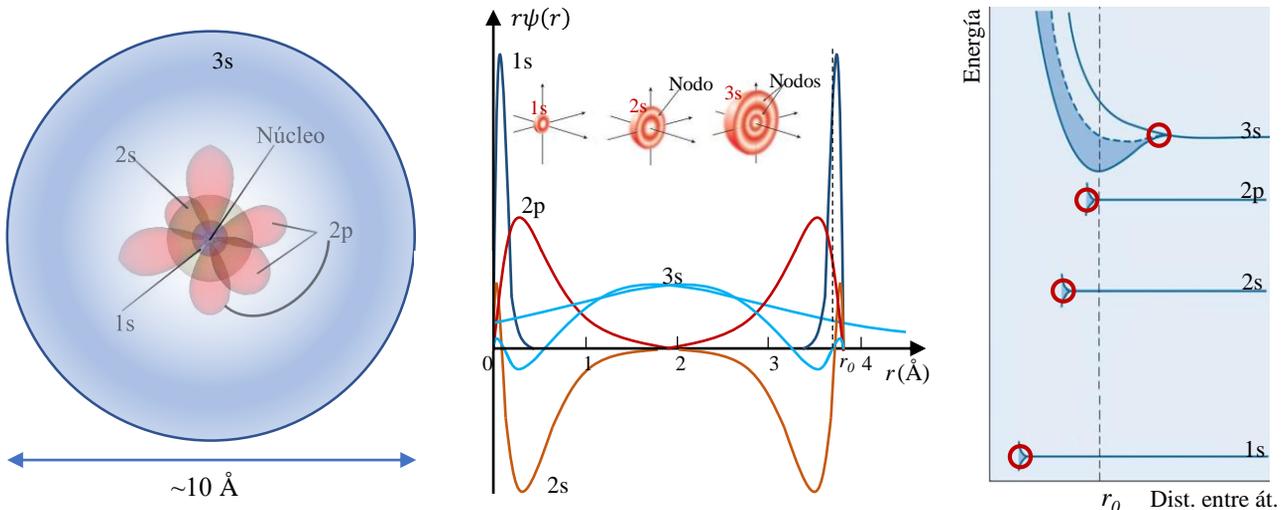
Describe adecuadamente propiedades de metales de la columna I, II, III, IV, que cuentan con electrones s y p externos a capas cerradas de gases nobles. En menor medida la aproximación funciona también para metales nobles (monovalentes en orbitales s).



¿Por qué funciona bien esta descripción?

- Las funciones de onda de e^- de valencia se superponen ampliamente entre átomos vecinos y se forman estados (casi) completamente deslocalizados. Los e^- de conducción tienen prohibido acercarse demasiado a los iones positivos debido a la presencia de e^- en torno al núcleo que ocupan los estados disponibles (PEP).
- Los e^- de conducción mismos reducen el potencial atractivo neto que un e^- percibe, puesto que apantallan los campos producidos por los iones positivos, dando lugar a un potencial efectivo menor.

¿Qué sucede cuando acercamos átomos aislados para formar un cristal?: Ejemplo del Na



Configuración e^- del Na: $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^1$
Ne

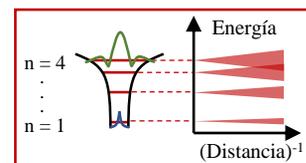
Hay una amplia superposición entre orbitales 3s, y esencialmente nula entre orbitales 1s, 2s, y 2p.

La superposición entre orbitales da lugar a la formación de bandas de energía.

Modelo de enlaces fuertes (Tight Binding)

El modelo de enlaces fuertes (TB) trata el caso en que la superposición entre funciones de onda atómicas de átomos vecinos es suficientemente grande como para requerir correcciones respecto del caso de átomos aislados, pero no tanto como para que la descripción atómica sea totalmente irrelevante.

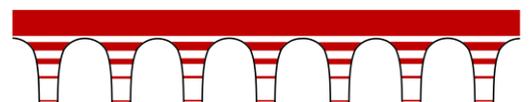
Es útil para describir las bandas de energía que provienen de capas d en metales de transición, y para describir la estructura electrónica de aislantes.



Potencial periódico percibido por los e^-



Modelo de e^- cuasi-libres (potencial periódico débil)



Formación de bandas a partir de la superposición entre orbitales atómicos.

Modelo de enlaces fuertes

Modelo de enlaces fuertes (*Tight Binding*)

Corrección que genera el potencial periódico completo

$$\mathcal{H} = \underbrace{H_{at}}_{= K + U_{at} \text{ (átomo aislado)}} + \underbrace{\Delta U(\vec{r})}_{\text{Estado ligado de } H_{at}}; \quad U(\vec{r}) = U_{at}(\vec{r}) + \Delta U(\vec{r}); \quad H_{at}\phi_n = E_n\phi_n$$

Si ϕ_n satisface $H_{at} \rightarrow$ Satisface \mathcal{H} si $\phi_n = 0$ cuando $\Delta U(\vec{r}) \neq 0$

\rightarrow Cada ϕ_n da N (N° de CP) niveles degenerados con funciones de onda $\phi_n(\vec{r} - \vec{R})$ y energías E_n

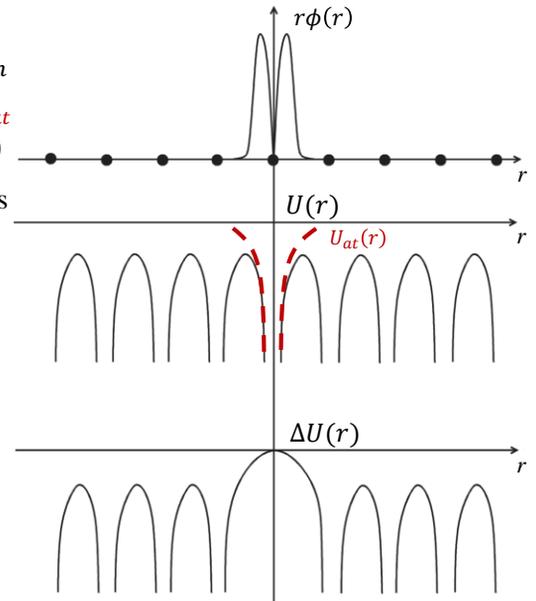
Teorema de Bloch $\rightarrow \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$
 \in 1ZB y cumple con CCP de BvK

\rightarrow Proponemos: $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\phi_n(\vec{r} - \vec{R})$

$\rightarrow \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'}\phi_n(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}')$

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left[\sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}' - \vec{R})} \phi_n(\vec{r} - (\vec{R}' - \vec{R})) \right] = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

\in RB



Si $\phi_n(\vec{r})$ es pequeño pero $\neq 0$ cuando $\Delta U(\vec{r})$ se hace apreciable \rightarrow Proponemos: $\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\phi(\vec{r} - \vec{R}); \phi(\vec{r}) = \sum_n b_n\phi_n(\vec{r})$

Esperamos que sea similar a ϕ_n o a funciones con las cuales ϕ_n sea (cuasi)degenerada

Queremos resolver: $\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{k})\psi(\vec{r}) = [H_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi(\vec{r})$. Multiplicamos por $\phi_m^*(\vec{r})$ e integramos:

$$\varepsilon(\vec{k}) \int \phi_m^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \int \underbrace{\phi_m^*(\vec{r})[H_{at} + \Delta U(\vec{r})]}_{= \langle \phi_m | H_{at} + \Delta U | \psi \rangle} \psi(\vec{r})d\vec{r} \rightarrow (\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \int \phi_m^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \int \phi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r}$$

$\phi_m^*(\vec{r})[H_{at} + \Delta U(\vec{r})]\psi(\vec{r})d\vec{r} = [H_{at}\phi_m(\vec{r})]^* = E_m\phi_m^*(\vec{r})$

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\phi(\vec{r} - \vec{R}); \phi(\vec{r}) = \sum_n b_n\phi_n(\vec{r}); \int \phi_m^*(\vec{r})\phi_n(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{nm} \quad (\text{Ortonormalidad entre funciones de onda atómicas}) \\ (\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \int \phi_m^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} = \int \phi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\psi(\vec{r})d\vec{r} \end{array} \right.$$

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \int \phi_m^*(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{R},n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_n \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \right] d\vec{r} = \underbrace{(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)}_{\vec{R}=0} b_m + (\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n \left[\sum_{\vec{R}\neq 0} \int \phi_m^*(\vec{r})\phi_n(\vec{r} - \vec{R})d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \right] b_n$$

$$\int \phi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r}) \left[\sum_{\vec{R},n} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} b_n \phi_n(\vec{r} - \vec{R}) \right] d\vec{r} = \sum_n \left[\int \phi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\phi_n(\vec{r})d\vec{r} \right] b_n + \sum_n \left[\sum_{\vec{R}\neq 0} \int \phi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\phi_n(\vec{r} - \vec{R})d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \right] b_n$$

$$(\varepsilon(\vec{k}) - E_m)b_m = -(\varepsilon(\vec{k}) - E_m) \sum_n \left[\sum_{\vec{R}\neq 0} \int \phi_m^*(\vec{r})\phi_n(\vec{r} - \vec{R})d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \right] b_n + \sum_n \left[\int \phi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\phi_n(\vec{r})d\vec{r} \right] b_n$$

$\alpha_{mn}(\vec{R})$ $-\beta_{mn}$

$$+ \sum_n \left[\sum_{\vec{R}\neq 0} \int \phi_m^*(\vec{r})\Delta U(\vec{r})\phi_n(\vec{r} - \vec{R})d\vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \right] b_n$$

$-\gamma_{mn}(\vec{R})$

Modelo de enlaces fuertes – Ejemplo en 1D

Despreciando la superposición directa entre orbitales centrados en distintos sitios ($\alpha = 0$)

$$(\varepsilon(\bar{k}) - E_m)b_m = - \sum_n \beta_{mn} b_n - \sum_n \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \gamma_{mn}(\bar{R}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_n$$

Corren sobre niveles con energías $\approx E_0$

$(\varepsilon(\bar{k}) - E_m)b_m \approx 0 \rightarrow \varepsilon(\bar{k})$ debe estar cerca de algún nivel atómico, $E_0 \rightarrow b_m \approx 0$ a menos que $E_m \approx E_0$

- Para un nivel s , si no se hibrida con otros niveles, tendremos una única ecuación, dando lugar a una “banda s ”.
- De igual manera, para un nivel p tendremos que resolver una matriz de 3×3 , para un nivel d sería de 5×5 , etc.
- Si $\varepsilon(\bar{k})$ resulta extenderse hacia energías cercanas a niveles que no se consideraron, debe repetirse el cálculo.
- Como las ϕ_n tienen un rango muy corto, suele alcanzar con tomar las sumas sobre \bar{R} solo a primeros vecinos.

Modelo de enlaces fuertes: Ejemplo a 1^{eros} vecinos en red monoatómica 1D con una base y orbitales s



$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\bar{R}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \phi(\vec{r} - \bar{R})$$

$$(\varepsilon(k) - E_m)b_m = - \sum_n \beta_{mn} b_n - \sum_n \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \gamma_{mn}(\bar{R}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_n$$

$\phi(r) = \sum_n b_n \phi_n(r) = b_1 \phi_1(r) + b_2 \phi_2(r)$
 Consideramos todos los orbitales (cuasi)degenerados presentes en una CP

$$m = 1: (\varepsilon(k) - E_1)b_1 = -\beta_{11}b_1 - \beta_{12}b_2 - \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \gamma_{11}(\bar{R}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_1 - \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \gamma_{12}(\bar{R}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_2$$

$$(\varepsilon(k) - E'_1)b_1 = -\beta_{12}b_2 - 0 - \gamma_{12}(-a)e^{-ika}b_2 = -t_1b_2 - t_2e^{-ika}b_2$$

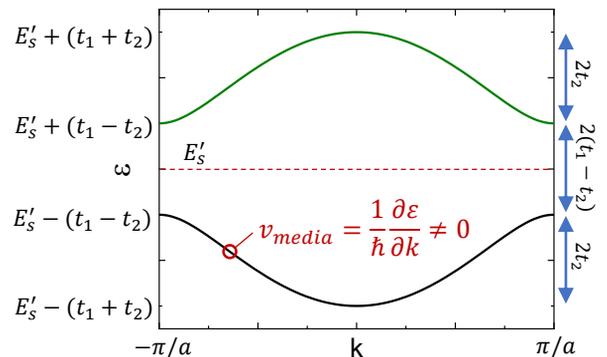
$$m = 2: (\varepsilon(k) - E_2)b_2 = -\beta_{21}b_1 - \beta_{22}b_2 - \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \gamma_{21}(\bar{R}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_1 - \left[\sum_{\bar{R} \neq 0} \gamma_{22}(\bar{R}) e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \right] b_2$$

$$(\varepsilon(k) - E'_2)b_2 = -\beta_{21}b_1 - \gamma_{21}(a)e^{ika}b_1 - 0 = -t_1b_1 - t_2e^{ika}b_1$$

$$\begin{cases} (\varepsilon(k) - E'_s)b_1 + (t_1 + t_2e^{-ika})b_2 = 0 \\ (t_1 + t_2e^{ika})b_1 + (\varepsilon(k) - E'_s)b_2 = 0 \end{cases}$$

$$\rightarrow (\varepsilon(k) - E'_s)^2 = t_1^2 + 2t_1t_2 \cos ka + t_2^2$$

$$\rightarrow \varepsilon(k) = E'_s \pm \sqrt{t_1^2 + 2t_1t_2 \cos ka + t_2^2}$$



- El ancho de cada banda está determinado por t_2 (γ_{12}), que corresponde a la magnitud de la superposición entre orbitales de celdas vecinas mediada por ΔU . Es un parámetro de “salto” (por tuneleo cuántico).
- A medida que consideramos niveles atómicos de mayor energía, los orbitales se encuentran menos ligados (al núcleo) y por tanto menos localizados, aumenta la superposición entre sitios vecinos y así el ancho de la banda.
- Un e^- en un estado de TB se mueve a través de todo el cristal siempre que $\gamma \neq 0$, y la magnitud de γ determina su velocidad.