

Electrones en un cristal

Bibliografía:

Atomic and Electronic Structure of Solids

Efthimios Kaxiras

Cambridge University Press

The Edinburgh Building, Cambridge, United Kingdom

Published in the United States of America by Cambridge University
Press, New York

First published in print format 2003

Págs. 42-54, 93-92.

Sólidos: electrones en un cristal

Hay que resolver la **ecuación de Schrödinger** para un sistema de muchos cuerpos: M carozos iónicos y N electrones

$$\mathcal{H}\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\})$$

$\{\mathbf{R}_I\} \equiv$ *posiciones iónicas*

$\{\mathbf{r}_i\} \equiv$ *posiciones electrónicas*

$Z_I \equiv$ *números atómicos*

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \overset{\text{cinética}}{-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2} - \overset{\text{ión - electrón}}{\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}} + \overset{\text{electrón - electrón}}{\frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{IJ(J \neq I)} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & \text{ión - ión} \end{aligned}$$

La obtención de ψ es una tarea compleja. El principio de Pauli requiere que las funciones de onda multieléctricas sean antisimétricas. Por ejemplo, la función para dos electrones debe cambiar de signo cuando se realiza el intercambio $1 \leftrightarrow 2$:

espacial

$$\Psi_{ij}^{rs}(1,2) = \psi_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{ij}(s_1, s_2) \quad \Psi \text{ antisimétrica} \Rightarrow \Psi_{ij}^{rs}(2,1) = -\Psi_{ij}^{rs}(1,2)$$

espín

$$\psi_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) - \phi_i(\vec{r}_2)\phi_j(\vec{r}_1) \Rightarrow \psi_{ij}(\vec{r}_1 = \vec{r}_2) = 0 \quad \text{espines iguales}$$

ψ antisimétrica

χ simétrica

$$\psi_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_i(\vec{r}_1)\phi_j(\vec{r}_2) + \phi_i(\vec{r}_2)\phi_j(\vec{r}_1) \Rightarrow \psi_{ij}(\vec{r}_1 = \vec{r}_2) \neq 0 \quad \text{espines opuestos}$$

ψ simétrica

χ antisimétrica

Otro problema a considerar se conoce como “**correlación**”. Cada electrón es afectado por el movimiento de los otros.

Si se tratan estos efectos de un modo promediado (**aproximación de campo medio**), se obtiene una solución conocida como **aproximación de partícula simple**.

En general la aproximación de partícula simple es útil para estudiar fenómenos de excitaciones ópticas, conducción eléctrica en sólidos óhmicos y propiedades mecánicas. No es adecuada para el estudio de fenómenos como por ejemplo superconductividad y fenómenos de transporte bajo campos magnéticos elevados (efecto Hall cuántico).

Para el caso de muchos electrones se aproxima la función multielectrónica por una combinación lineal de productos de funciones de un electrón (**aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock**).

En la **aproximación de Hartree** el factor espacial es de la forma:

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N)$$

En este caso no se introduce el efecto de intercambio y el Hamiltoniano mantiene una forma relativamente simple:

$$\begin{aligned}
 E^H &= \langle \Psi^H | \mathcal{H} | \Psi^H \rangle \\
 &= \sum_i \langle \phi_i | \underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e}}_{\text{cinética}} + \underbrace{V_{ion}(\mathbf{r})}_{\text{i3n - electr3n}} | \phi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \underbrace{\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{electr3n - electr3n}} | \phi_i \phi_j \rangle
 \end{aligned}$$

En la aproximación de **Hartree - Fock** se exige que la función completa (espacial y de espín) sea **antisimétrica** a causa del principio de Pauli. En caso de que la función de espín sea simétrica, la parte espacial debe ser antisimétrica. Una forma de construirla es a través de una combinación lineal apropiada de productos del tipo “Hartree”. La manera más simple de hacerlo es empleando un **determinante de Slater**:

$$\Psi^{HF}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

determinante de Slater

La consideración del principio de Pauli lleva a que en el Hamiltoniano aparezca un término asociado al potencial, llamado de “**intercambio**”, el cual no tiene contraparte en una formulación clásica. En esta aproximación, la energía es:

$$\begin{aligned}
 E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \mathcal{H} | \Psi^{HF} \rangle \\
 &= \sum_i \langle \phi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{ion}(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle \\
 &\quad + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle \\
 &\quad - \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \phi_i \rangle
 \end{aligned}$$

cinética → $\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e}$
ión – electrón → $V_{ion}(\mathbf{r})$
directo → $\frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle$
intercambio → $-\frac{e^2}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi_j \phi_i \rangle$
electrón – electrón {

La resolución del problema es **iterativa** y sigue los pasos que se indican a continuación:

1. $\boxed{\text{Choose } \phi_i^{(in)}(\mathbf{r})}$

↓

2. $\boxed{\text{Construct } \rho^{(in)}(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i^{(in)}(\mathbf{r})|^2, \quad V^{sp}(\mathbf{r}, \rho^{(in)}(\mathbf{r}))}$

↓

3. $\boxed{\text{Solve } \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V^{sp}(\mathbf{r}, \rho^{(in)}(\mathbf{r})) \right] \phi_i^{(out)}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{(out)} \phi_i^{(out)}(\mathbf{r})}$

↓

4. $\boxed{\text{Construct } \rho^{(out)}(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i^{(out)}(\mathbf{r})|^2}$

↓

5. $\boxed{\text{Compare } \rho^{(out)}(\mathbf{r}) \text{ to } \rho^{(in)}(\mathbf{r})}$

$$\boxed{\text{If } |\rho^{(in)}(\mathbf{r}) - \rho^{(out)}(\mathbf{r})| < \delta_{tol} \rightarrow \text{STOP}; \text{ else } \phi_i^{(in)}(\mathbf{r}) = \phi_i^{(out)}(\mathbf{r}), \quad \text{GOTO 2.}}$$

Aproximación de un metal como “Gas de Electrones Libres”: Modelo “Jellium”.

En este caso el **potencial** corresponde a una distribución uniforme de carga iónica positiva: es una **constante positiva**. Esto se conoce como el **Modelo Jellium**. Los electrones no interactúan entre sí, excepto por el término de intercambio.

Como los estados electrónicos deben reflejar la simetría del potencial, están representados por **ondas planas**.

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$$

$\Omega \equiv \text{volumen del sólido}$

$\vec{k}_i \equiv \text{vector de onda}$

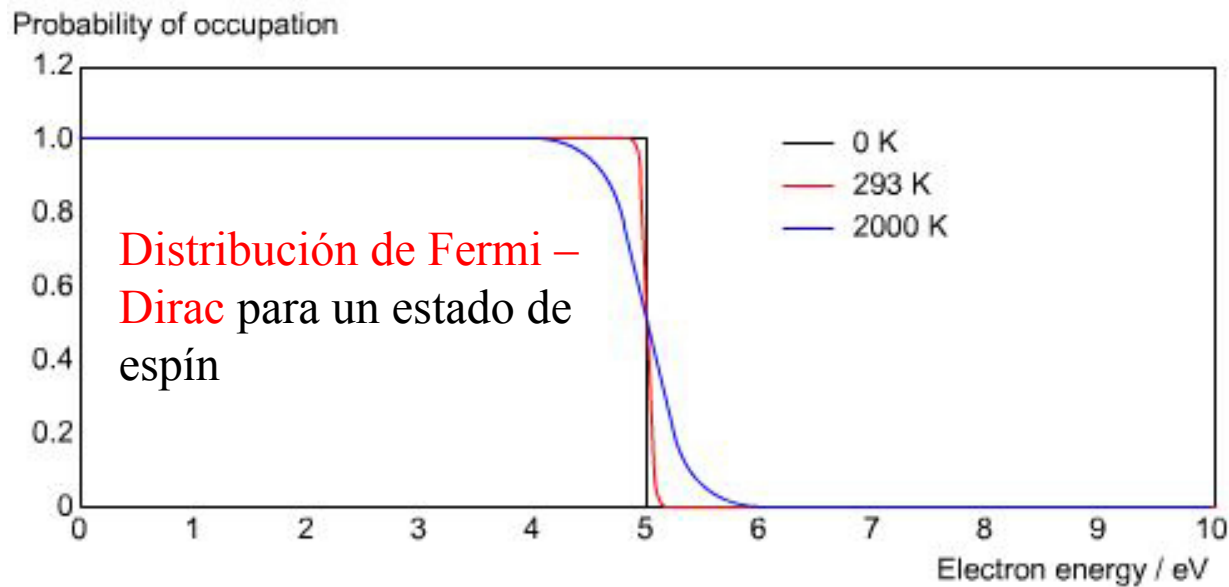
La densidad de electrones es

$$n = N / \Omega$$

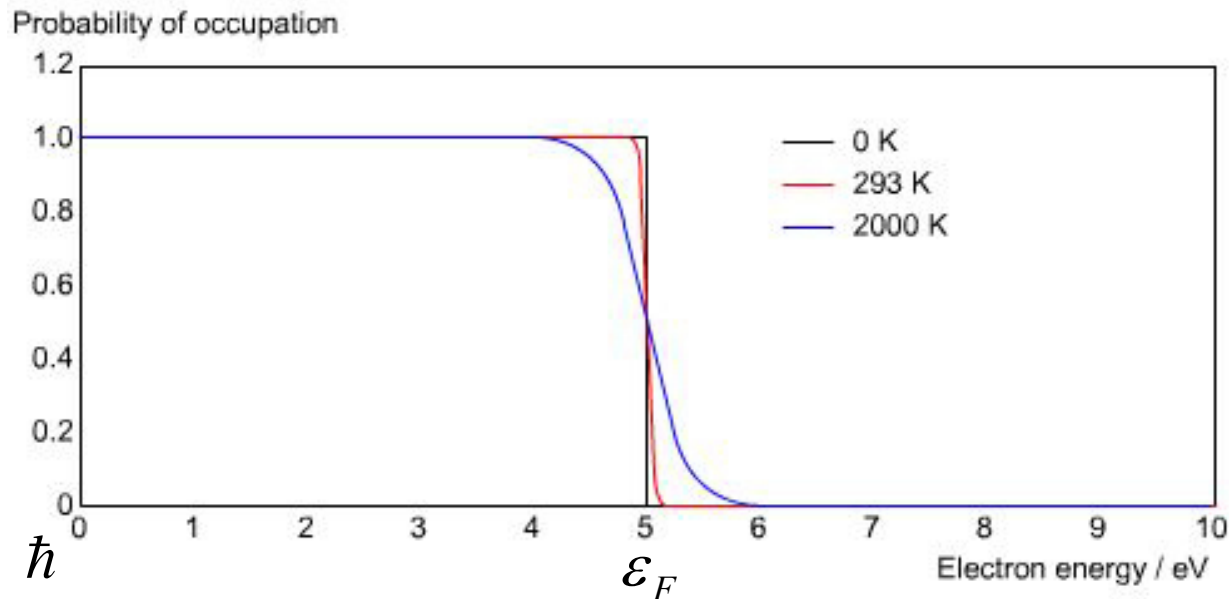
Debido al principio de exclusión cada estado espacial (cada valor de \mathbf{k}) puede contener sólo dos electrones ($\uparrow\downarrow$). Dado que \mathbf{k} está relacionado al momento lineal y a la energía cinética por

$$\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i \quad \varepsilon_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_e}$$

por cada nuevo par de electrones se requiere poblar un nivel de energía superior (mayor k):



Fermi-Dirac distribution for several temperatures



Fermi-Dirac distribution for several temperatures

Los valores máximos de $\hbar k$ y de ϵ se denominan **momento de Fermi y energía de Fermi**, respectivamente y son funciones de la densidad n (fermiones por unidad de volumen).

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e}$$

Algunos sistemas de Fermiones

	metal	átomo	Estrella de neutrones
Masa (kg)	1	10^{-27} - 10^{-25}	3×10^{30}
N	10^{28}	1-100	10^{57}
R (m)	5×10^{-2}	10^{-10}	10^4
n (m^{-3})	8×10^{28}	2.4×10^{30}	1.4×10^{47}
k_F	1.3×10^{10}	4.13×10^{10}	1.6×10^{16}
ϵ_F (J)	10^{-18}	2×10^{-17}	9×10^{-10}
ϵ_F (eV)	7	10^2	6×10^9

Introducimos r_s que es el radio de la esfera con un volumen igual al volumen promedio por electrón:

$$k_F = \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \implies k_F a_0 = \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{(r_s/a_0)}$$

$a_0 \equiv \text{radio de Bohr (H)}$

Energía de un estado:

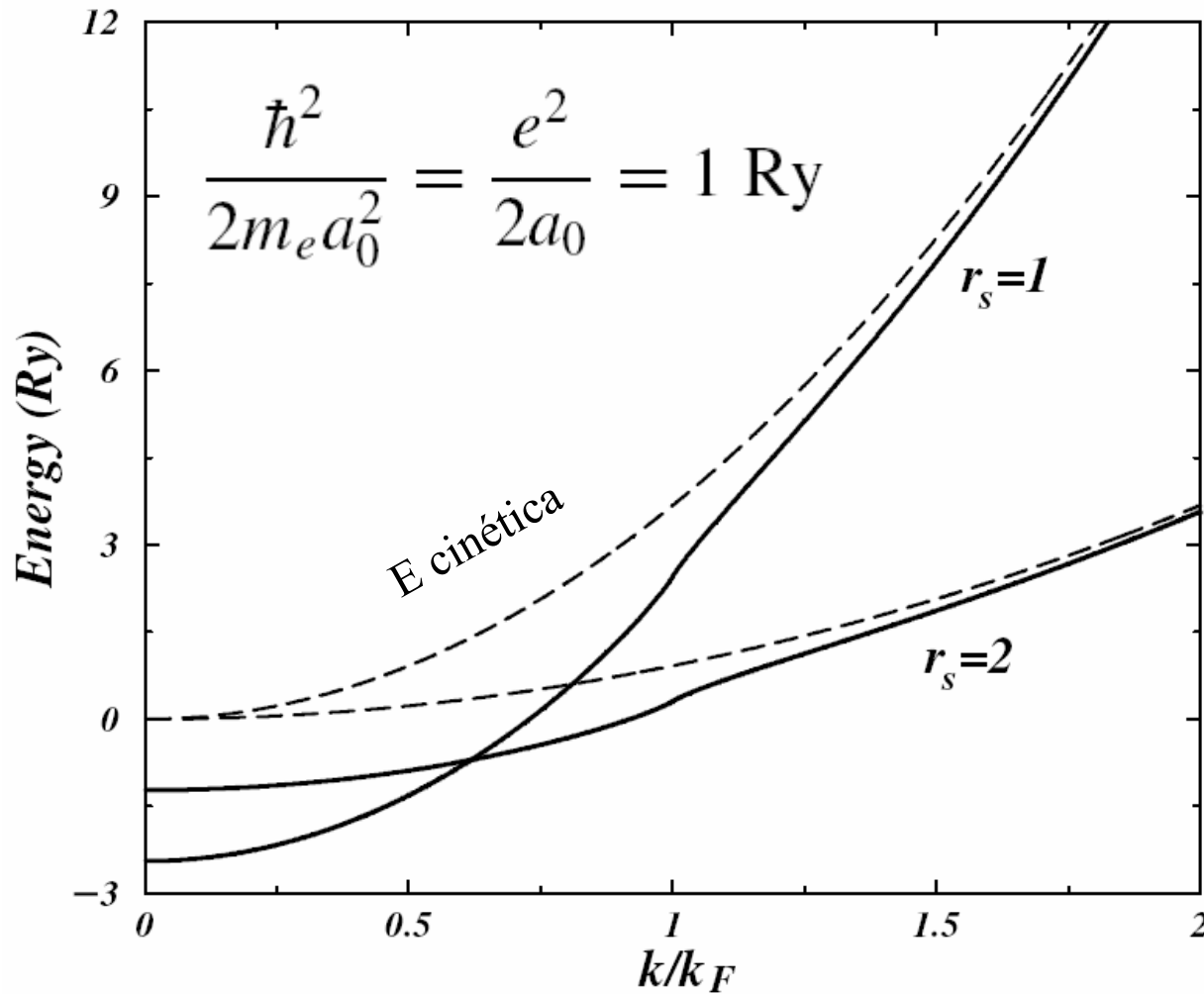
$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \frac{e^2}{\pi} k_F F(k/k_F) \quad F(x) = 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|$$

e. cinética

intercambio

la energía de un estado de partícula queda:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \left[\underbrace{\left(\frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s/a_0} \right)^2 (k/k_F)^2}_{e. \text{ cinética}} - \frac{2}{\pi} \underbrace{\left(\frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s/a_0} \right) F(k/k_F)}_{\text{intercambio}} \right] \text{Ry}$$



La energía total se obtiene sumando las energías de partícula hasta el nivel de Fermi

$$\frac{E^{HF}}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_F - \frac{3}{4}\frac{e^2 k_F}{\pi} \quad \text{ó} \quad \frac{E^{HF}}{N} = \left[\frac{2.21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0.916}{(r_s/a_0)} \right] \text{Ry}$$

e. cinética

intercambio

↓

$$-\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}$$

e. cinética

intercambio

↓

$$-1.477(a_0^3 n)^{1/3} \text{Ry}$$

El término de intercambio disminuye a medida que decrece la densidad electrónica → como $n^{1/3}$.

Electrones en un potencial periódico

Simplicidad \rightarrow redes primitivas.

red \rightarrow simetría traslacional

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3; \quad n_1, n_2, n_3 \text{ enteros}$$

donde

$$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$$

vectores primitivos \rightarrow celda unidad primitiva (PUC)

$$\Omega_{PUC} = | \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) | \quad \text{volumen PUC}$$

simetrías de la PUC \rightarrow propiedades del sólido \rightarrow estados electrónicos.

Recordamos que a cada red cristalina

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3; \quad n_1, n_2, n_3 \text{ enteros}$$

le corresponde una red recíproca

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3; \quad m_1, m_2, m_3 \text{ enteros}$$

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi l, \quad l = n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3$$



$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$$

la periodicidad de la red determina las propiedades electrónicas.

La aplicación de este enunciado a los estados de partícula simple se conoce como

“Teorema de Bloch”.

Teorema de Bloch

El potencial V^{sp} de un Hamiltoniano de Partícula Simple tiene la periodicidad traslacional de la red de Bravais

$$V^{sp}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V^{sp}(\mathbf{r})$$

Las funciones de onda de partícula simple tienen la misma simetría, a menos de un factor de fase:

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

Factor
de fase

Donde \mathbf{k} es un índice vectorial que identifica las funciones de onda:

$$\mathbf{k} = \kappa_1 \mathbf{b}_1 + \kappa_2 \mathbf{b}_2 + \kappa_3 \mathbf{b}_3$$

Nota: Es fácil verificar que la expresión anterior implica que las funciones de onda de Bloch deben tener la forma

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

Estado
de Bloch

Factor
de fase

Factor
periódico

Al aplicar la ecuación de Schrödinger a una función de Bloch

$$\left[\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar \nabla_{\vec{r}}}{i} \right)^2 + V^{sp} \right] \psi_{\vec{k}} = \epsilon_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}$$

Se obtiene la siguiente ecuación diferencial para la función periódica u_k

$$\left[\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar \nabla_{\mathbf{r}}}{i} + \hbar \mathbf{k} \right)^2 + V^{sp}(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

La gran ventaja del cambio efectuado es que ahora **sólo necesitamos resolver la ecuación para u dentro de la PUC**, ya que es una función periódica.

El procedimiento efectuado puede ser visualizado formalmente como el cambio del operador momento lineal en $+\hbar\vec{k}$

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \implies \mathcal{H}(\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k}, \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Espacio \mathbf{k} (recíproco) y zonas de Brillouin

Veremos ahora que el índice \mathbf{k}

$$\mathbf{k} = \kappa_1 \mathbf{b}_1 + \kappa_2 \mathbf{b}_2 + \kappa_3 \mathbf{b}_3$$

Tiene un significado físico

Consideramos un cristal macroscópico, con un número de celdas N del orden de N_{Av} .

$$N = N_1 N_2 N_3 \approx N_{Av}$$

Los N_j indican las extensiones del cristal (en celdas) en las direcciones de los vectores primitivos \mathbf{a}_j ($j = 1, 2, 3$).

A continuación especificamos las condiciones de borde para las funciones de onda de partícula simple. Una elección conveniente es la de condición de borde periódica (**Born – von Karman**):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j)$$

para \mathbf{r} dentro de la primera PUC. Esta condición es consistente con la idea de que estamos tratando con un sólido “infinito”.

La condición de borde

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j)$$

Junto con el teorema de Bloch

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



$$\kappa_j = \frac{n_j}{N_j}, \quad n_j = 1, 2, \dots, N_j$$

$$\mathbf{k} = \kappa_1 \mathbf{b}_1 + \kappa_2 \mathbf{b}_2 + \kappa_3 \mathbf{b}_3$$

$N \sim 10^{23} \rightarrow \mathbf{k} \sim \text{continuo}$

Del resultado anterior se extraen conclusiones importantes.

1. El vector **k es real**. Es un vector del espacio recíproco con unidades de 1/m y puede considerarse por lo tanto un vector de onda. Es decir

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

representa una **onda plana** de vector de onda **k**.

La física de este resultado es que la función de onda del electrón (Bloch) no decae sino que se extiende a todo el cristal como una onda plana estacionaria

modificada por la función periódica $u_k(\vec{r}) \longrightarrow \psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r})$

2. **k** puede tomar los $N = N_1 N_2 N_3$ valores diferentes. Estos ubican a **k** dentro de la **primera zona de Brillouin (celda recíproca primitiva)**.

Los valores de **k** fuera de este rango son equivalentes a los de dentro porque difieren de un vector de la primera zona de Brillouin en un vector **G** de red recíproca. Ello agrega un término 2π al argumento de la exponencial. Por el teorema de Bloch.

$$\psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r})$$

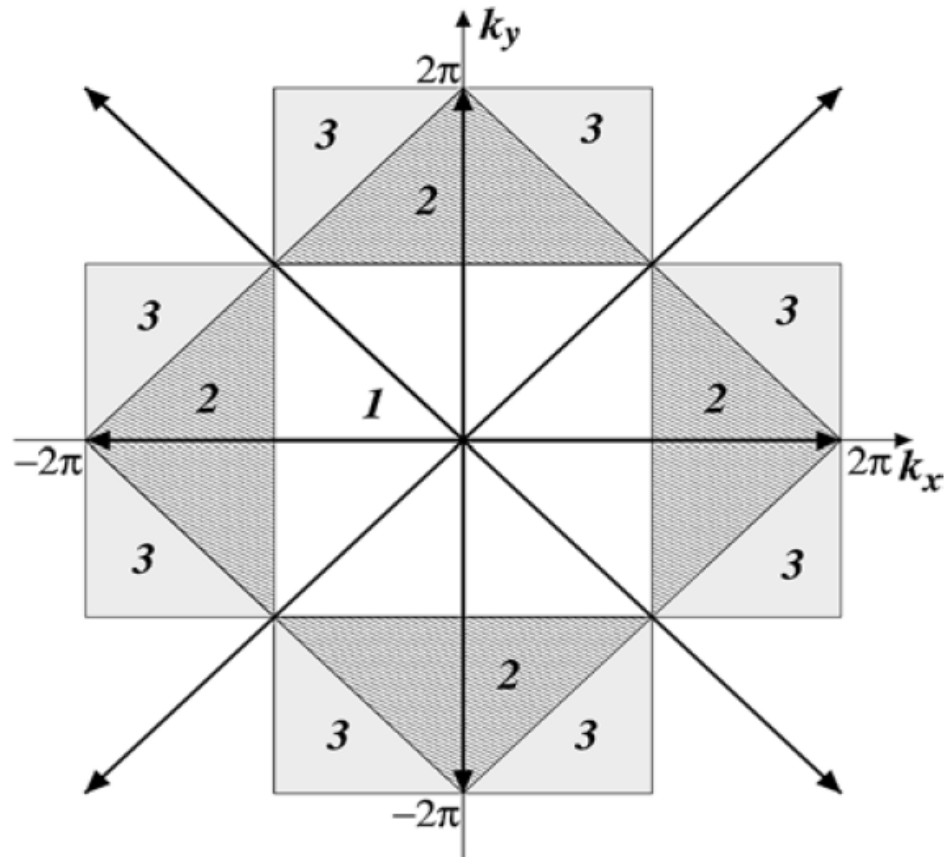
$$\longrightarrow \left| \psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r} + \vec{R}) \right|^2 = \left| \psi_{\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) \right|^2$$

Es decir que las funciones para ambos índices \mathbf{k} y $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ se transforman con un factor de fase idéntico, que corresponde a un único valor de \mathbf{k}

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$
$$\psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k} + \vec{G}}(\vec{r})$$

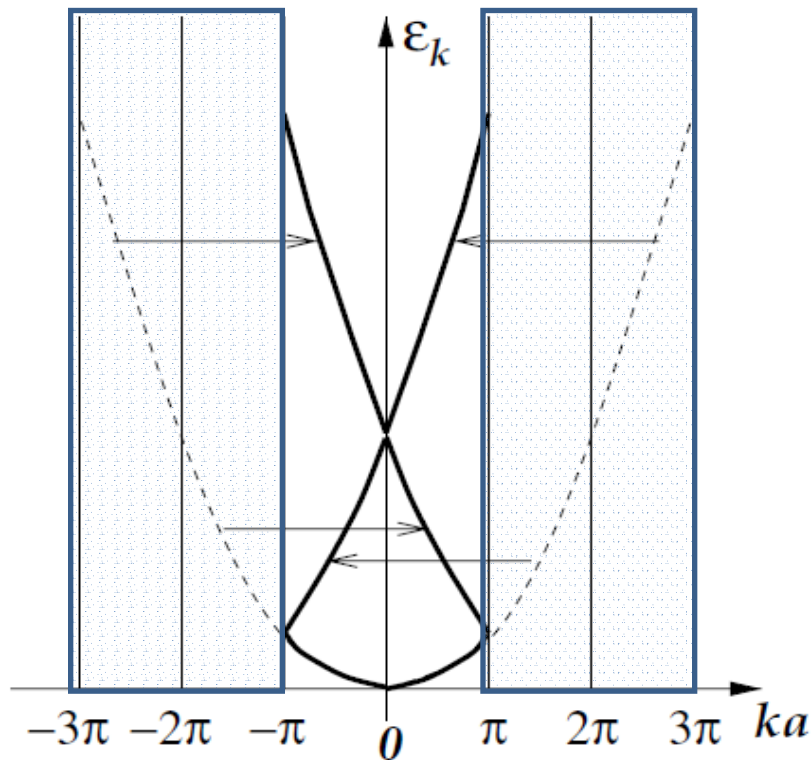
Si bien puede haber diferentes funciones para un mismo valor de \mathbf{k} , la importante consecuencia de este análisis es que **resulta suficiente restringirse a valores de \mathbf{k} de la primera zona de Brillouin (1BZ)**. Esto es análogo a lo que ocurre en el espacio directo, en cual podemos restringirnos a los valores de \mathbf{r} dentro de la PUC.

zonas de Brillouin para una red cuadrada (recordar la celda de Wigner – Seitz)

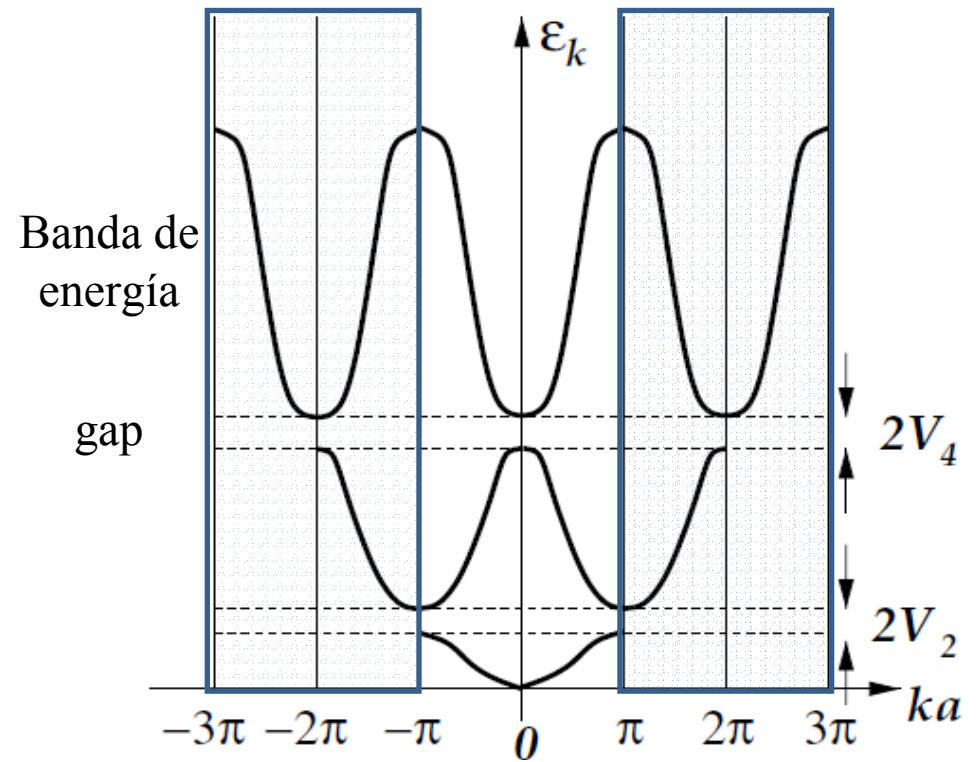


Por lo que hemos visto basta con resolver la ecuación de Schrödinger dentro de una de las zonas de Brillouin, pero como puede haber diferentes soluciones para cada valor de k dentro de la zona, es necesario marcar las funciones de onda de partícula simple con un segundo índice. Éste índice (discreto) denota las bandas electrónicas, las cuales son consecuencia de la proximidad de los átomos y de la estructura cristalina del sólido. $\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$

Los autovalores correspondientes se denotan de la misma manera $\epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)}$. Un gráfico de las bandas de energía se denomina “**estructura de bandas**”. Debe notarse que hay energías prohibidas (sin estados electrónicos) llamadas “**gaps**”.

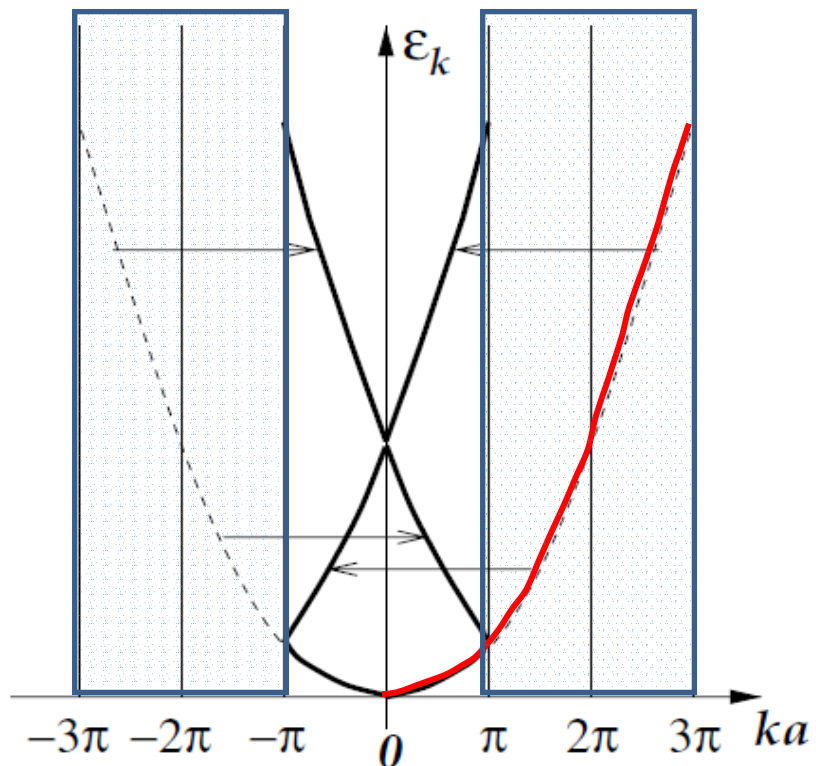


Sólido de electrones libres



electrones en potencial cristalino

$$V(\vec{r}) = cte$$

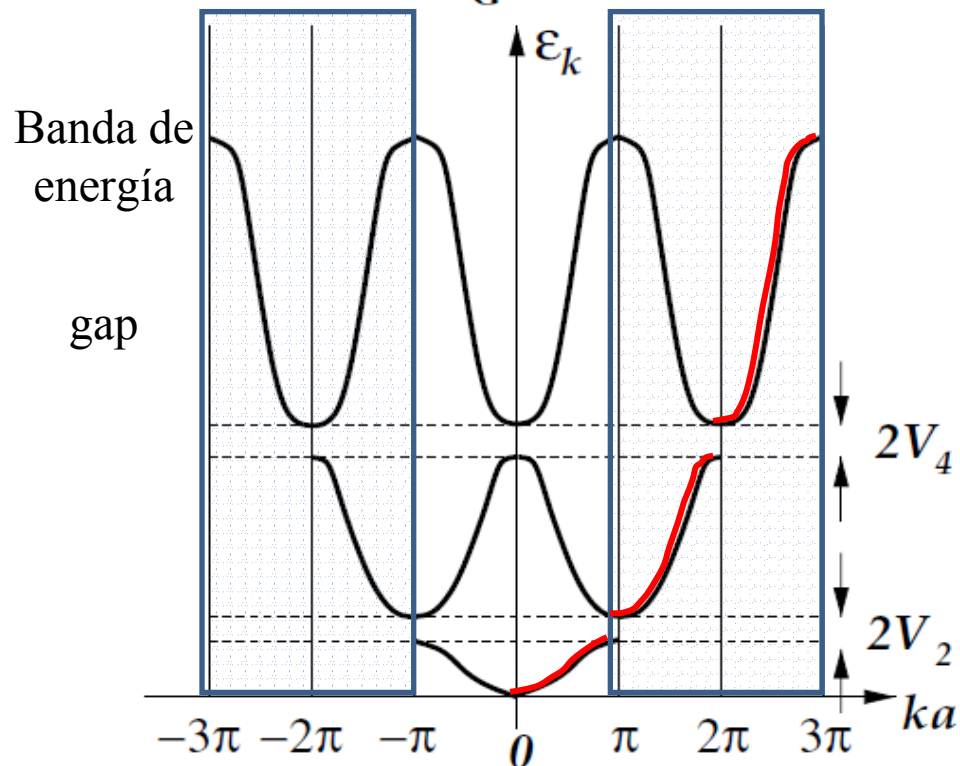


electrones libres en potencial
iónico uniforme

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e}$$

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



Banda de
energía

gap

electrones en potencial cristalino
débil

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e} \pm |V(\mathbf{G}_0)|$$