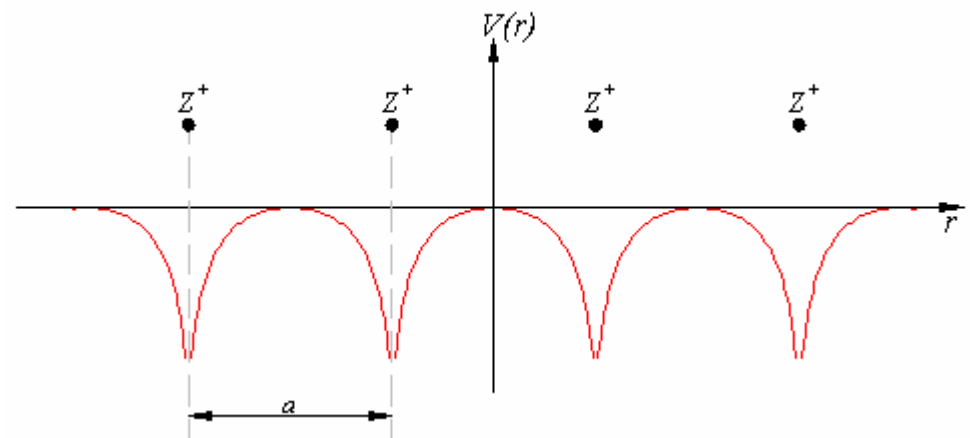
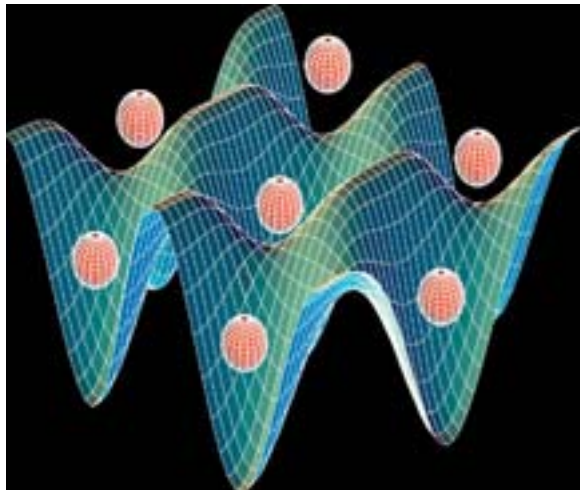
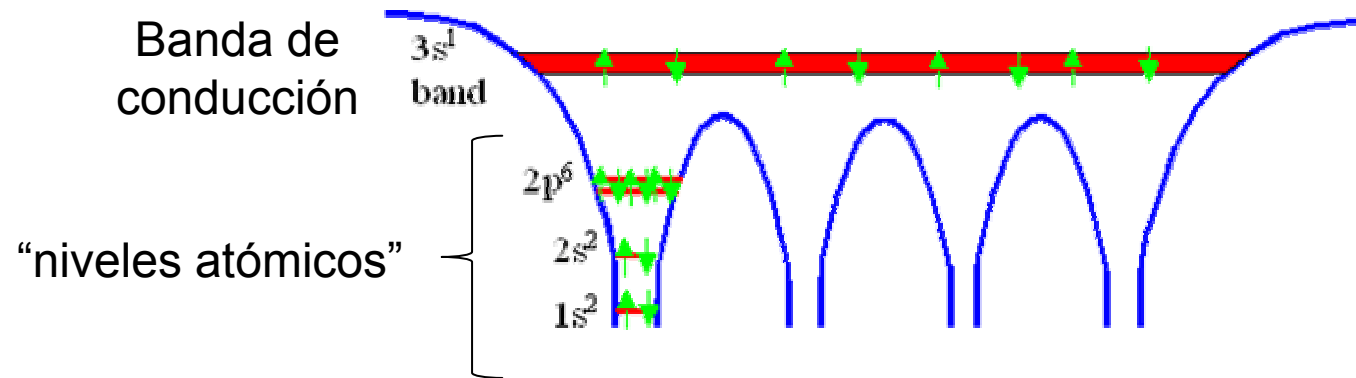


Adenda

Electrones en potencial periódico

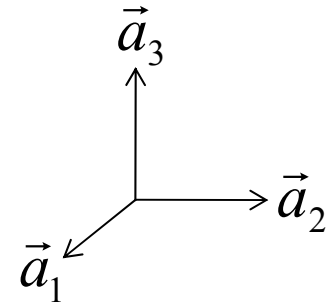
Bandas en potencial periódico



Electrones en un potencial periódico

red \rightarrow simetría traslacional

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

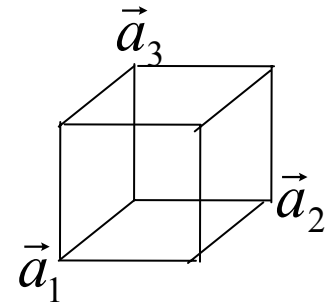


donde

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

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

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

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



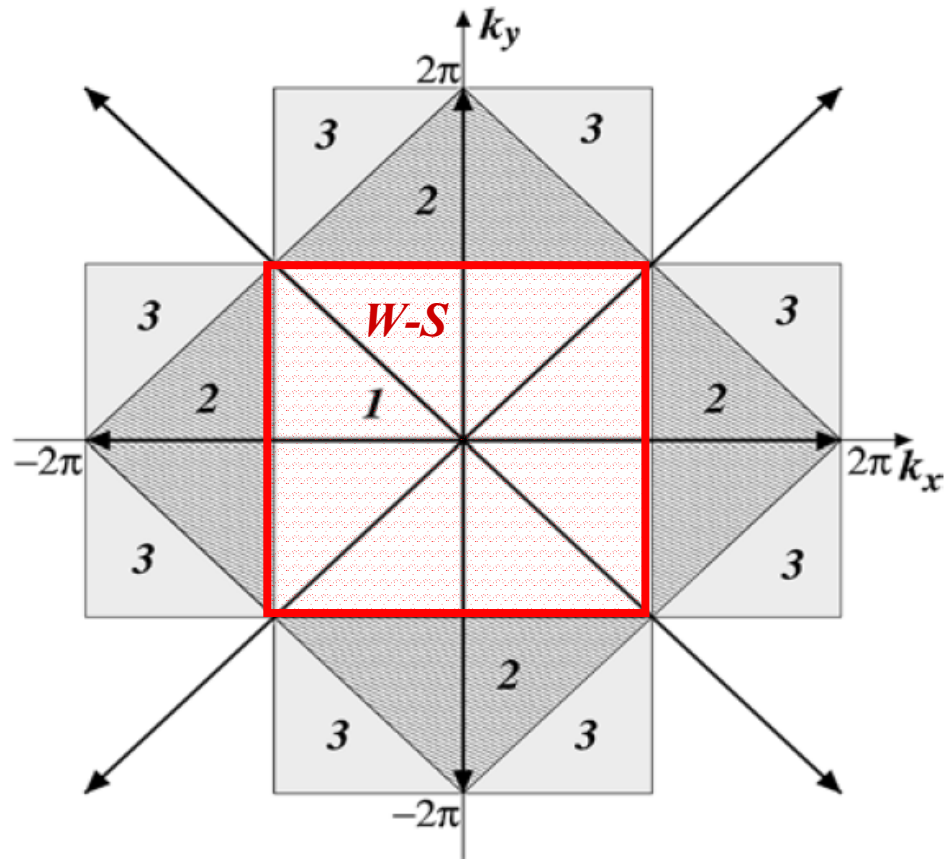
$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1$$

la periodicidad de la red determina las propiedades electrónicas.

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

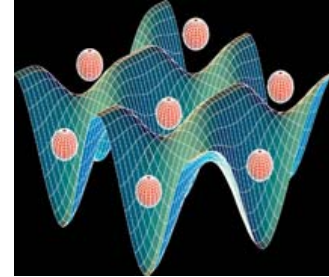
“Teorema de Bloch”.

zonas de Brillouin en el espacio recíproco para una red cuadrada (recordar la celda de Wigner – Seitz)



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:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \xrightarrow{\text{Factor de fase}} \quad \left| \psi_{\mathbf{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \right|^2 = \left| \psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \right|^2$$

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

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

Diagram illustrating the decomposition of the Bloch wave function $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ into its components:

- Estado de Bloch (Bloch state) points to $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$
- Factor de fase (Phase factor) points to $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$
- Factor periódico (Periodic factor) points to $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

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 $u_{\mathbf{k}}$

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

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 de Born – von Karman

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

Junto con el teorema de Bloch

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

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



$$\kappa_j = \frac{n_j}{N_j}, \quad n_j = 1, 2, \dots, N_j \quad \mathbf{k} = \kappa_1 \mathbf{b}_1 + \kappa_2 \mathbf{b}_2 + \kappa_3 \mathbf{b}_3$$

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

Bandas de energía $\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e} \pm |V(\mathbf{G}_0)|$ ← En los bordes de las zonas de Brillouin

Momento de los electrones $\vec{p}_k \psi_k = \left(\frac{\hbar \vec{\nabla}}{i} + \hbar \vec{k} \right) \psi_k \Rightarrow \vec{p}_k = \frac{\hbar \vec{\nabla}}{i} + \hbar \vec{k}$

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

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

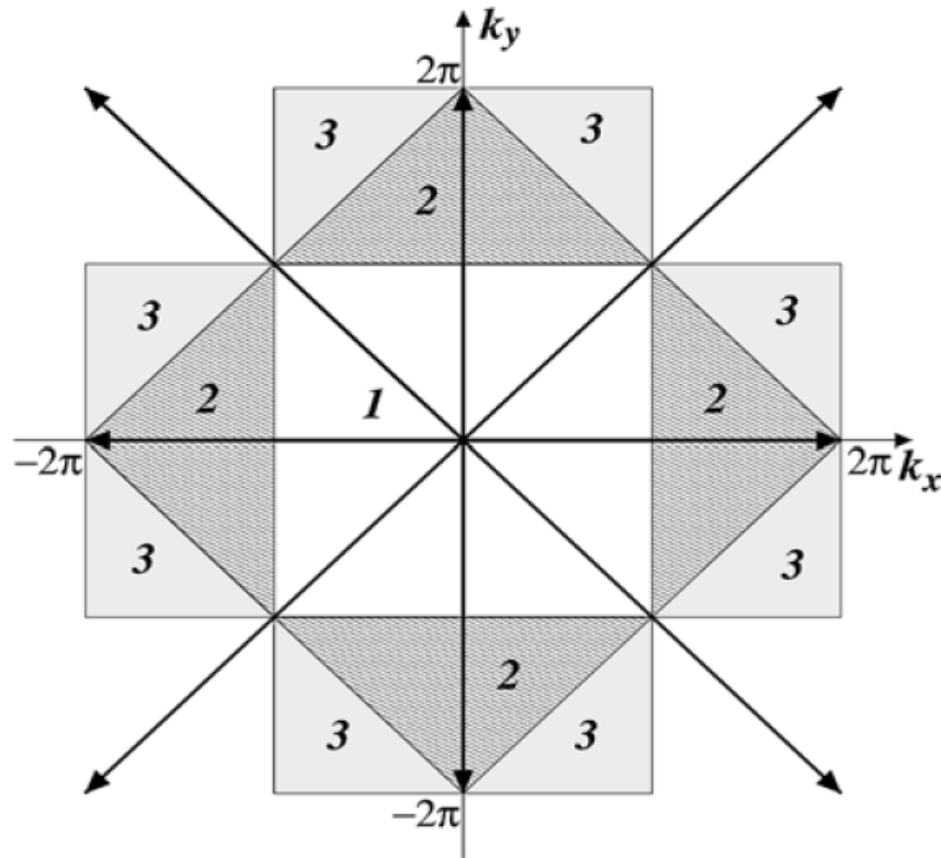
representa una **onda plana** de vector de onda **k**.

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 $u_k(\mathbf{r}) \longrightarrow \psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r})$

2. **k** puede tomar los $N = N_1N_2N_3$ 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.

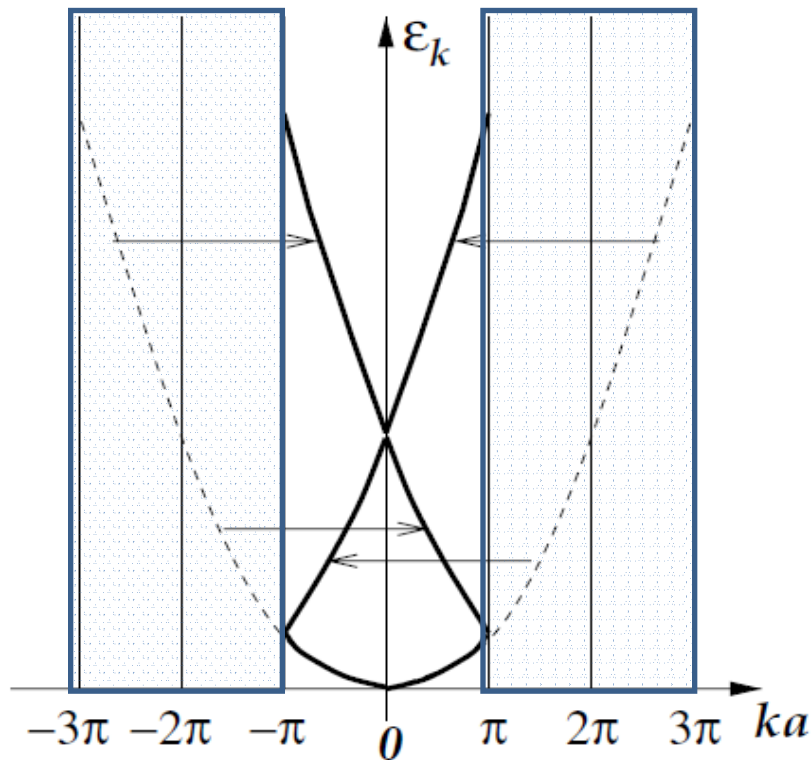
zonas de Brillouin para una red cuadrada (recordar la celda de Wigner – Seitz)



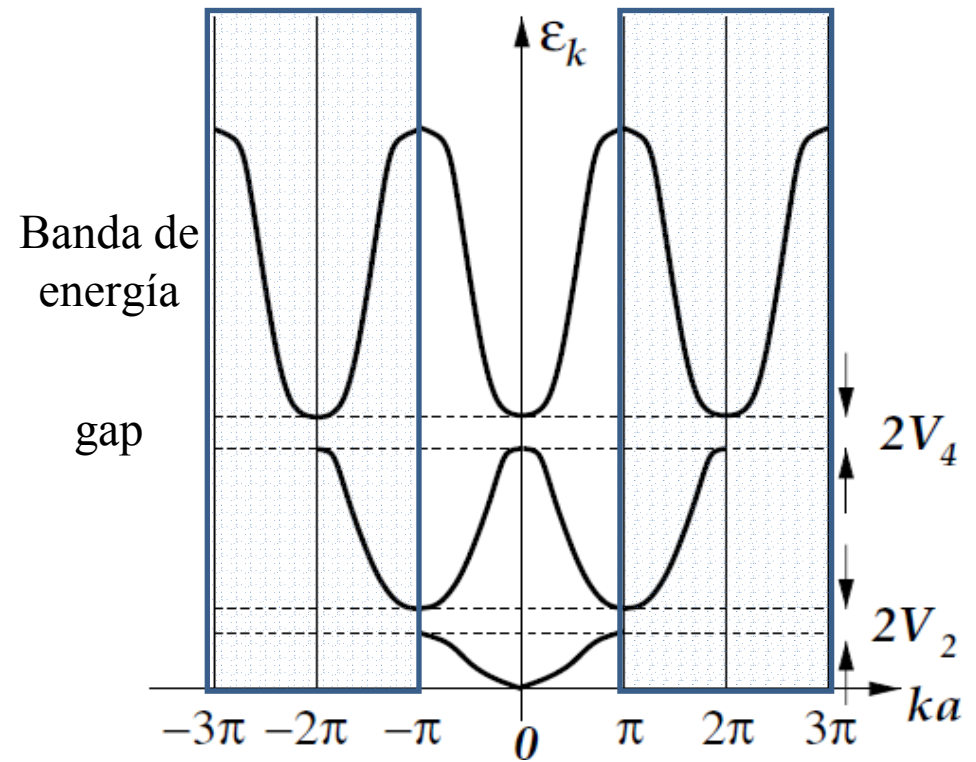
Si bien puede haber diferentes funciones para un mismo valor de k , la importante consecuencia de este análisis es que **resulta suficiente restringirse a valores de k de la primera zona de Brillouin (1BZ)**. Esto es análogo a lo que ocurre en el espacio directo, en cual podemos restringirnos a los valores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

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**”.

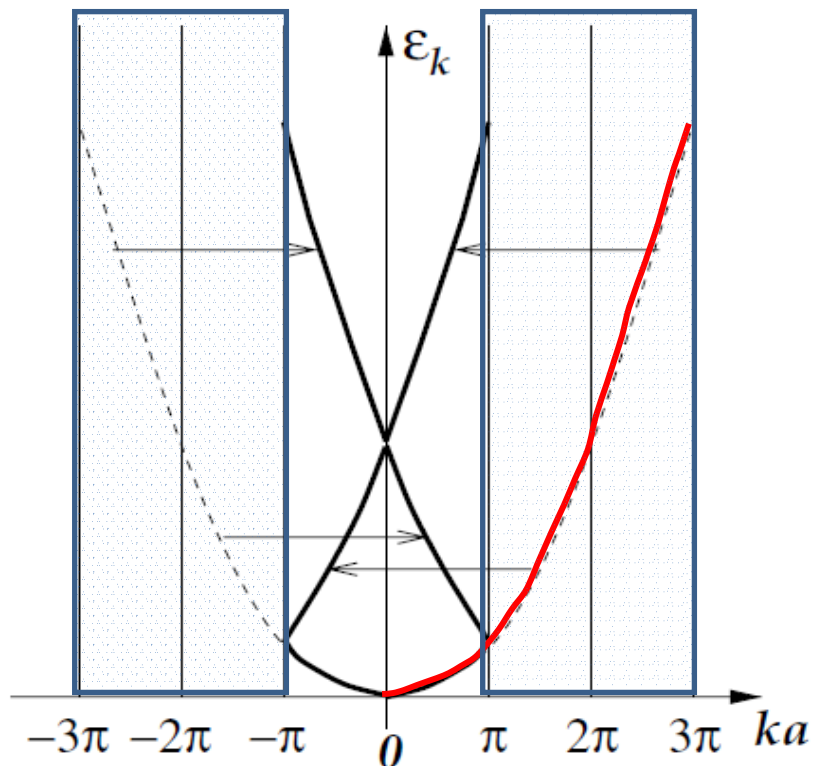


Sólido de electrones libres



electrones en potencial cristalino

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

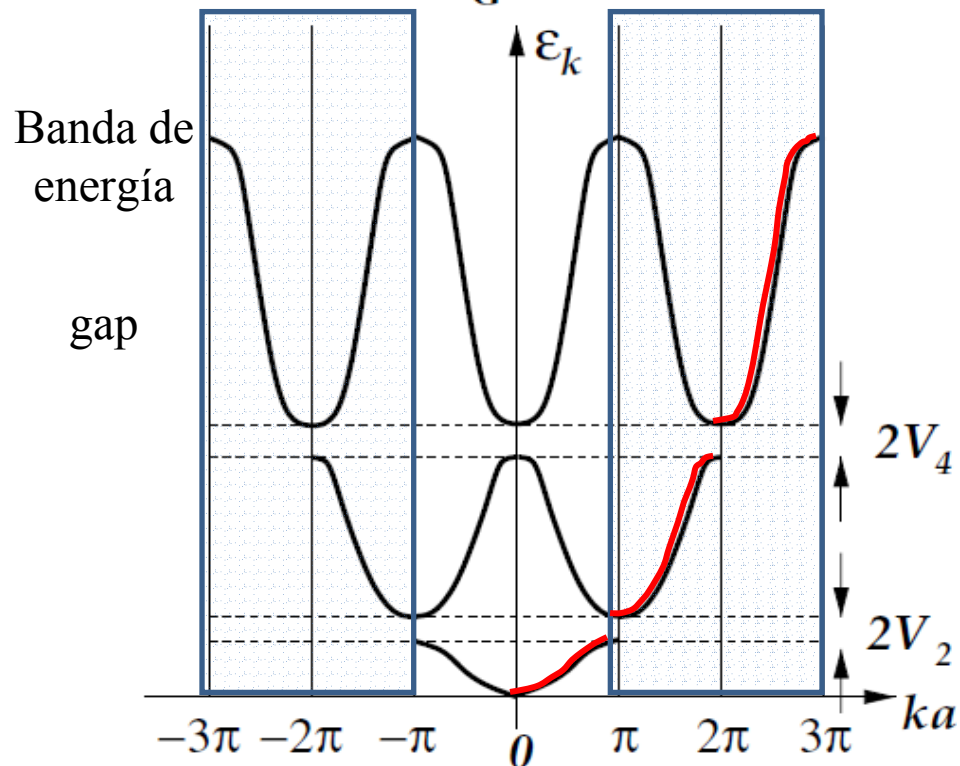


electrones libres en potencial
iónico uniforme

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

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

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



Banda de
energía

gap

electrones en potencial cristalino
débil

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

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