

**Estructura de la Materia 2**  
**Segundo cuatrimestre 2020**

**Guía 4: Métodos de cálculo de estructura electrónica (Enlaces Fuertes)**

1. TIGHT BINDING EN UNA DIMENSION

Considere una cadena lineal de átomos iguales separados por una distancia  $a$ . El hamiltoniano del sistema está caracterizado por términos diagonales  $\varepsilon$  y no diagonales entre primeros vecinos  $t$ .

- i) Encuentre la estructura de bandas (considerando un solo orbital tipo  $s$  por sitio).
- ii) Calcule la densidad de estados.
- iii) Si hay un electrón por sitio, calcule el nivel de Fermi.
- iv) Estime cualitativamente que ocurriría al aplicar presión

2. TIGHT BINDING UNIDIMENSIONAL CON BASE

Considere una cadena lineal de átomos alternados tipo  $A$  y  $B$  y con energías de sitio  $\varepsilon_A$  y  $\varepsilon_B$  respectivamente. El término de salto  $t$  es distinto de cero sólo entre primeros vecinos. Repita los puntos **i)**, **ii)** y **iii)** del problema anterior.

3. TIGHT BINDING EN TRES DIMENSIONES

Encuentre las bandas de energía por el método tight-binding en un sólido de estructura cúbica simple. Suponga que cada sitio aporta un único orbital de tipo  $s$  con energía  $\varepsilon$ , e interacción con los primeros vecinos  $t$ . Calcule la masa efectiva a lo largo de toda la banda. Grafique las curvas de dispersión a lo largo del siguiente recorrido:  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow W \rightarrow K$ , donde  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ;  $X = (k, 0, 0)$ ;  $K = (k, k, 0)$  y  $W = (k, k, k)$ , con  $k = \pi/a$ .

Repita el cálculo para una red FCC.

4. Encuentre las bandas de energía por el método *tight binding* en un sólido de estructura BCC. Suponga que cada sitio aporta un único orbital tipo  $s$  con energía de sitio  $\varepsilon$ , la interacción con los primeros vecinos es  $-t$  y con los segundos vecinos  $-\gamma$ . Grafique las curvas de dispersión a lo largo del siguiente recorrido:  $\Gamma \rightarrow H \rightarrow N \rightarrow P \rightarrow \Gamma$ , donde  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ;  $H = (0, 2k, 0)$ ;  $N = (k, k, 0)$  y  $P = (k, k, k)$ , con  $k = \pi/a$ .

5. Se tiene una cadena unidimensional en la que los electrones se pueden considerar fuertemente ligados, con dos orbitales por sitio, uno tipo  $s$  y otro tipo  $p$ , de energías de sitio  $\varepsilon_s$  y  $\varepsilon_p$ , respectivamente. Los parámetros de "salto" son  $t_{ps}$  entre orbitales  $p$  y  $s$  del mismo sitio, y  $-t_s(t_p)$  entre orbitales  $s(p)$  de sitios primeros vecinos.

- i) Escriba el hamiltoniano en el espacio real.
- ii) ¿Cómo es la relación de dispersión si  $t_s = t_p = 0$ ? Grafique la densidad de estados.
- iii) ¿Cómo es la relación de dispersión si  $t_s \neq t_p \neq 0$ ? Ubique el nivel de Fermi si cada átomo aporta dos electrones  $s$  y uno  $p$ .
- iv) Suponga  $t_{sp} = 0$  y  $t_s$  y  $t_p$  "chicos" (¿con respecto a qué?). Grafique cualitativamente la densidad de estados.

6. Considere una bicapa de una red FCC de parámetro  $a$ , a lo largo de la dirección (100). Suponiendo que la interacción es sólo entre primeros vecinos y que cada átomo aporta un electrón  $s$ , halle la energía por el método de electrones fuertemente ligados.

## 7. FUNCIONES DE WANNIER

Si  $\psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})$  es la función de Bloch de vector de onda  $\mathbf{k}$  (perteneciente a la primer zona de Brillouin) e índice de banda  $n$ , entonces se define la función de Wannier como:

$$\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

Demuestre que dos funciones de Wannier centradas en diferentes sitios o con diferentes índices de banda  $n$  son ortogonales. Pruebe que las funciones de Wannier están normalizadas si las funciones de Bloch lo están (o sea son ortonormales).

8. El grafeno puede describirse como un sólido bidimensional en el que los átomos de carbono ocupan los sitios de una red tipo panal de abeja. Esta monocapa puede describirse usando los vectores primitivos:  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$  y  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3 - \sqrt{3})$  y una base con dos átomos de carbono dada por  $\vec{d}_1 = (0, 0)$  y  $\vec{d}_2 = (a, 0)$ , con  $a$  la distancia entre primeros vecinos.

Los cuatro orbitales de valencia del carbono son  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ . Se encuentra que, para el grafeno, los niveles electrónicos que involucran los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  y  $2p_y$  están fuertemente desacoplados de los niveles que involucran a los orbitales  $2p_z$ , e incluso se encuentran a energías alejadas del nivel de Fermi,  $E_F$ . Por lo tanto, la estructura de bandas del grafeno cerca de  $E_F$  puede describirse por un único orbital  $2p_z$  por átomo de carbono.

- Obtenga las bandas del grafeno  $E(\vec{k})$  en la aproximación de enlaces fuertes, suponiendo como base atómica un único orbital de tipo  $2p_z$  por átomo. Considere la energía de sitio  $\epsilon_{p_z} = 0$  y sólo interacción entre átomos primeros vecinos  $t = 2.9$  eV. Se desprecia el overlap entre orbitales.
- A partir de los valores de  $E(\vec{k})$  en los puntos  $\Gamma = (0, 0)$ ,  $\mathbf{M} = \frac{2\pi}{3a}(1, 0)$  y  $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a}(1, \frac{1}{\sqrt{3}})$ , grafique cualitativamente la estructura de bandas a lo largo del camino  $\mathbf{K} \rightarrow \Gamma \rightarrow \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{K}$ . Ubique el nivel de Fermi. Justifique. ¿Cómo espera que sea la superficie de Fermi?
- La conducción eléctrica está determinada por los estados alrededor del  $E_F$ , entonces es útil hacer un desarrollo de la relación de dispersión alrededor de  $E_F$ . Muestre que, usando la sustitución  $\vec{k} = \mathbf{K} + \vec{q}$ , las bandas se pueden aproximar por  $E(\vec{q}) = \pm \frac{3ta}{2}|\vec{q}|$ . Es decir, se obtiene una relación de dispersión lineal de las bandas, en la vecindad de las esquinas de la primera zona de Brillouin. Calcule la densidad de estados alrededor de  $E_F$ .
- Obtenga el hamiltoniano efectivo que describe el comportamiento electrónico de los portadores de carga de baja energía desarrollando el hamiltoniano tight-binding alrededor del punto  $\mathbf{K}$ . Expresado en función de las matrices de Pauli  $\sigma_x, \sigma_y$ , se obtiene:

$$H(\mathbf{K} + \vec{q}) = \frac{3ta}{2}\vec{q} \cdot \sigma.$$

Note la semejanza con la ecuación de Dirac en dos dimensiones, reemplazando  $m = 0$  y la velocidad de la luz,  $c$ , por la velocidad de Fermi  $v_F = \frac{3at}{2\hbar}$ .

9. Si se enrolla una lámina de grafeno formando un cilindro se tiene un nanotubo de carbono. Hay varias maneras en la que una lámina de grafeno puede ser enrollada, por lo tanto existen una variedad de nanotubos. Para especificar como está enrollado el nanotubo, se define el vector  $\vec{C}$  que pertenece a la red de Bravais del grafeno como  $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  con  $n$  y  $m$  enteros y  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  vectores primitivos del grafeno.  $\vec{C}$  conecta 2 puntos equivalentes de la lámina de grafeno que van a quedar unidos al formarse el nanotubo. El módulo de  $\vec{C}$ ,  $|\vec{C}|$ , es la longitud de la circunferencia del nanotubo.

- Se puede estimar los niveles de energía de los nanotubos a partir de la estructura de bandas  $E(k_x, k_y)$  del grafeno, teniendo en cuenta que los valores permitidos para el

vector de onda  $\vec{k}$  que caracteriza a los autoestados del nanotubo están determinados por la imposición de condiciones de contorno periódicas a lo largo de la circunferencia del nanotubo. Por lo tanto, los  $\vec{k}$  en esa dirección tomarán valores discretos. En contraste, los vectores de onda  $\vec{k}$  a lo largo del eje del nanotubo permanecerán continuos (nanotubo infinito). Encuentre la condición de cuantización para  $\vec{k}$ .

Especializarla para los casos: a)  $\vec{C}$  tiene dirección  $\hat{x}$  (nanotubo del tipo arm-chair) y b)  $\vec{C}$  tiene dirección  $\hat{y}$  (nanotubo Del tipo zig-zag). Interprete gráficamente (sobre la primera zona de Brillouin del grafeno) la condición encontrada para los casos a) y b).

- (b) La estructura de bandas de un nanotubo específico puede ser aproximada como la superposición de los estados electrónicos del grafeno para los  $\vec{k}$  permitidos. A partir de las bandas del grafeno que obtuvo en el ejercicio anterior, puede explicar por qué todos los nanotubos del tipo arm-chair son metálicos y por qué los del tipo zig-zag pueden ser metálicos o aislantes? En este último caso, ¿cuál sería la condición para que se observe el comportamiento metálico?