

1. Teorema de Bloch.

Sea $H = p^2/2m + V(\vec{r})$ el hamiltoniano de un electrón en la red periódica, esto es $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ para todo \vec{R} perteneciente a la red de Bravais. Demuestre entonces que la función de onda es de la forma

$$\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u(\vec{r}) ,$$

con $u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R})$.

Para ello, considere el operador de traslación “propio” de la red, definido por

$$T_R f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) ,$$

con \vec{R} en la red y proceda del siguiente modo:

- Demuestre que $[H, T_R] = 0$ y $[T_R, T_{R'}] = 0$, i.e que H y todos los T pueden diagonalizarse simultáneamente.
- Si $t(\vec{R})$ es el valor propio de T_R asociado a Φ , i.e.

$$T_R \Phi = t(\vec{R})\Phi ,$$

demuestre que

$$t(\vec{R} + \vec{R}') = t(\vec{R})t(\vec{R}') .$$

- Sea $t(\vec{a}_i) = t_i$, con $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vectores generadores de la red. Muestre que si $\vec{R} = \sum_i n_i \vec{a}_i$, entonces

$$t(\vec{R}) = t_1^{n_1} t_2^{n_2} t_3^{n_3} .$$

- Luego, como siempre se puede escribir $t_i = \exp(2\pi i x_i)$, deduzca que

$$t(\vec{R}) = \exp(i\vec{R} \cdot [x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3]) .$$

- Defina $\vec{k} = \sum_i x_i \vec{b}_i$ y demuestre que

$$T_R \Phi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})\Phi(\vec{r}) .$$

- Armado con lo anterior, muestre que

a) si a) $\Phi(\vec{r} + \vec{R}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})\Phi(\vec{r})$; y

b) $\Phi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})u(\vec{r})$,

donde $u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r})$,

a) y b) son formas equivalentes del Teorema de Bloch.

- b) \vec{k} es desconocido por ahora y parte del problema consiste en determinarlo. Los valores posibles de \vec{k} quedan determinados por las condiciones de borde periódicas vistas en clase.

Note que los \vec{k} son reales, por lo que la función de Bloch $\psi = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u$ corresponde a una onda plana ($e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$) modulada por una amplitud con la periodicidad de la red.

2. **Modelo de Kronig–Penney con deltas.** El modelo de Kronig–Penney es uno de los pocos potenciales periódicos que admiten una solución sencilla. Aunque su solución es algo tediosa, conviene revisarla, para convencerse que la energía en el caso de un potencial periódico no entrega niveles discreto separados (como es el caso de un pozo de potencial, por ejemplo), sino bandas de energía (niveles muy pegados entre sí) separadas entre sí por brechas. Un bonito tratamiento de este problema puede verlo en Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, p. 116.

Considere aquí el problema unidimensional con un potencial consistente en un arreglo periódico de N deltas de Dirac (cada una de ellas representa un ión positivo)

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} V_o \delta(x - na) \ ,$$

donde V_o es la intensidad del potencial.

- Escriba (en general) la condición de contorno para la función de onda y su derivada en $x = 0$.
- Luego, use el teorema de Bloch para escribirlas explícitamente.
- Expresar la condición para que (ii) tenga solución no trivial (determinante secular).
- Calcule el determinante y redúzcalo a una ecuación trascendental que defina implícitamente la energía E como función del vector de onda k .
- Deduzca que en el límite de partícula libre se reobtiene la energía conocida pero en forma de estructura de bandas.
- Considere el caso de una partícula de baja energía. Muestre que en este límite

$$E(k) \approx E_o + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \ .$$

Calcule m^* y verifique que puede ser mayor, menor o igual a m .

Esto significa que una partícula cerca del “fondo” de la banda se comporta como una partícula libre pero con una masa efectiva m^* .

- Deduzca que en el caso 1-dim la densidad de estados es

$$g(E) = \frac{1}{\pi} \frac{dk}{dE}$$

y calcule explícitamente $\frac{dk}{dE}$ para obtener $g(E)$. Muestre que (en este caso) $g(E)$ diverge si $ka = n\pi$.

- Demuestre que en general existen *gaps* (brechas, zanjas) de energía prohibidas, es decir, existen valores de energía E para los cuales no existen estados de Bloch.
- Muestre que para los valores de E prohibidos la ecuación trascendental no tiene solución para k real.

3. Degeneración en el límite de zona

- Demuestre que las funciones de onda de los electrones libres en una red unidimensional de período d son degeneradas para los estados que se encuentran en el límite de la zona de Brillouin.
- Demuestre que si se introduce un potencial perturbador pequeño en cada posición atómica, al considerar perturbaciones de primer orden, las funciones de onda, en el límite de zona, son proporcionales a

$$\text{sen} \frac{G}{2} x \quad y \quad \cos \frac{G}{2} x \ ,$$

donde $G = 2\pi/d$ es vector de la red recíproca. Dibuje la densidad de carga para cada caso.

- Brechas de energía y condición de Bragg.** Demuestre que la existencia de una brecha (o *gap*) de energía en el borde (o límite) de la zona de Brillouin de una red unidimensional es equivalente a la condición de reflexión de Bragg de ondas electrónicas.

5. **Electrones casi libres en una dimensión.** Considere N electrones de masa m confinados en una red unidimensional de parámetro de red a . Se aplica un potencial periódico débil descrito por una serie de Fourier de la forma $V(x) = V_0 + v_1 \cos 2\pi/a + V_2 \cos 4\pi/a + \dots$

- Bajo que condiciones funcionará la aproximación de electrones casi libres? Suponiendo que las condiciones son satisfechas, bosqueje las primeras primeras bandas de energía más baja en la primera zona de Brillouin. Numere las bandas, partiendo desde la más baja.
- Calcule (a primer orden) el gap de energía Δ en $k = \pi/a$ (es decir, entre la primera y segunda banda) y en $k = 0$ (i.e. entre la segunda y tercera banda). Muestre que si el potencial fuera simplemente un potencial tipo armónico, entonces no existiría un gap en $k = 0$. (R: en $k = \pi/a$, $\Delta = V_1$; en $k = 0$, $\Delta = V_2$.)

6. **Electrones casi libres en red cuadrada bidimensional.** Considere una red cuadrada en dos dimensiones, de lado a .

- Dibuje la primera zona de Brillouin de la red recíproca.
- La energía cinética de un electrón libre en una esquina de la primera zona de Brillouin es mayor que la de un electrón en un punto medio de una arista de la zona por un factor b . Muestre que $b = 2$.
- El potencial cristalino del material está dado por

$$V(x, y) = -2V_0 \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \right),$$

donde V_0 es una constante. Encuentre el gap de energía Δ en un punto medio de la arista de la zona. (R: $\Delta = 2|V_0|$)

7. **Cadena de átomos en aproximación *tight binding*** Considere una cadena de N átomos con condiciones periódicas de borde (cadena infinita) con parámetro de red a . Repita lo hecho en ayudantía, es decir encuentre los autovalores y autovectores para este sistema en la en la aproximación de enlace fuerte o *tight binding* (también llamada LCAO (Linear Combination of Atomic orbitals en el contexto de la química de sólidos). Verá que la estructura de bandas $E(k)$ está dada por

$$E(k) = \alpha + 2h \cos(ka)$$

donde \mathbf{k} es un vector que pertenece a la primera zona de Brillouin $(-\pi/a, \pi/a)$, α es la energía en el sitio y h el término de *hopping*. a) Grafique las bandas

b) Bosqueje la forma de la función de onda para los primeros autoestados considerando $N = 5$. Extrapole a N grande.

c) La velocidad de grupo de un electrón en el autoestado $\Phi_{\mathbf{k}}$ está definida por

$$v_{\mathbf{k}} = \langle \Phi_{\mathbf{k}} | (p/m) | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle ,$$

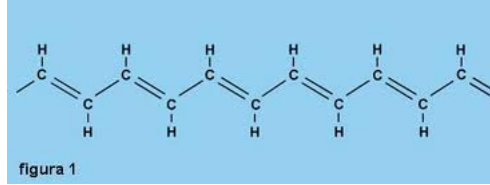
donde

$$p = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

es el operador de momentum y m la masa en reposo del electrón. Usando el Teorema de Bloch y la ecuación de Schrödinger para $\Phi_{\mathbf{k}}$ deduzca que

$$v_{\mathbf{k}}(x) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}.$$

Muestre que la velocidad de grupo es nula en los bordes de zona. Calcule la velocidad de grupo máxima para $a = 1 \text{ \AA}$ y $|h| = 1 \text{ eV}$.



8. **Polímero lineal.** El poliacetileno es una nueva clase de polímeros conductores cuyo estudio le dio el Premio Nobel de Química a Alan J. Heeger el año 2000. Su estructura es la de la fig. 1.

Se sabe que es posible dejar libre un electrón de un doble enlace sin alterar el esqueleto del polímero y entonces este se comportará como un metal unidimensional. La estructura de banda ideal tiene una banda de conducción cuya energía E está dada por

$$E = E_0 - 2A \cos(ka)$$

donde k es el vector de onda y a es la distancia carbón-carbón.

- Dibuje la curva $E - k$ en la primera zona de Brillouin.
- Calcule y dibuje la densidad de estados

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{dN/dk}{d\epsilon/dk}$$

donde $dN/dk = Na/2\pi$ es la densidad de estados k en el espacio recíproco. Una forma equivalente es

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{dN}{dk} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \delta(\epsilon - E(k)) dk$$

- Determine la masa efectiva m^* , definida como

$$m^* = \frac{\hbar^2}{(\partial^2 E / \partial k^2)},$$

en el borde de zona. (R: $m^* = -\hbar/(2a^2A)$.)

- Determine la masa efectiva en E_0 . (R: $m^* \rightarrow \infty$.)

Note que la energía de Fermi coincide con E_0 (¿porqué?) y para evitar el problema de la masa efectiva infinita, el poliacetileno se dimeriza, esto es, la distancia carbón-carbón ahora es diferente en los enlaces dobles respecto de los enlaces simples (fenómeno llamado distorsión de Peierls) y aparece un gap en el borde de la nueva zona de Brillouin.

- Dibuje la nueva estructura de bandas (o sea, para el poliacetileno dimerizado) en las dos primeras zonas de Brillouin y muestre claramente el tamaño de tales zonas. Con esta nueva estructura, ¿el material es metal o aislador? (R: El tamaño de las nuevas zonas es $\pi/2a$, o sea la mitad de original. El material ahora es aislador.)