

MÉTODOS SIMPLIFICADOS PARA CÁLCULOS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA ①

(CAP. 10 - J. Kohn et al).

PRIMERO ESCOGEAMOS UNA REPRESENTACIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE UN CONJUNTO DE ÁTOMOS EN TÉRMINOS DE FUNCIONES DE ONDA DE UN ELECTRÓN.

1) KOHN-SHAM : $\Psi(r_1, \dots, r_N) \rightarrow \rho(r)$

$$\Psi_{KS} = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

$\rho(r) = \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2$

KS WAVEFUN.
 $\neq \Psi$

2) HARTREE-FOCK

$$\Psi_{HF}(r_1, \dots, r_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

HF WAVEFUN.
 $\hat{=}$
 Ψ

UNA VEZ DECIDIDO, HAY QUE ELEGIR ALGUNA FORMA DE REPRESENTAR $\psi_i(r)$ MATEMÁTICAMENTE.

$$\psi_j(r) = \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha} \psi_{\alpha}(r)$$

COEF. DE EXPANSIÓN FUNCIONES DE BASE

BASIS FUNCTIONS : - ENERGY DEPENDENT CAN BE VERY EFFICIENT, BUT FUNCTIONAL FORM NOT KNOWN.
 - ENERGY INDEPENDENT ARE EASIER, EFFICIENT AND FLEXIBLE. MORE NEEDED.

SCHRÖDINGER-TYPE EQUATION:

$$\sum_{\beta=1}^M (H_{\alpha\beta} - \epsilon_j S_{\alpha\beta}) C_{j\beta} = 0$$

$$(H C = \Lambda S C)$$

CON:

$$H_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \hat{H} | \phi_\beta \rangle = \int \phi_\alpha^*(\sigma) \hat{H} \phi_\beta(\sigma) d\sigma$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle = \int \phi_\alpha^*(\sigma) \phi_\beta(\sigma) d\sigma$$

NORMALIZATION:

$$\int \phi_j^* \phi_j d\sigma = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta=1}^M C_{j\alpha}^* S_{\alpha\beta} C_{j\beta} = 1$$

KS: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\sigma) + \int \frac{\rho(\sigma')}{|\sigma - \sigma'|} + V_{xc}(\rho)$

HF: $\hat{F} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\sigma) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$
 (with arrows pointing to \hat{J}_j labeled 'COLONIAL' and \hat{K}_j labeled 'EXCHANGE')

③ FUNCIONES DE BASE CENTRADAS EN LOS ÁTOMOS:

$$\phi_{\alpha}(r) \rightarrow \phi_{\alpha}(r - \underline{R}_{\alpha})$$

ATOMIC POSITION

AOs (ATOMIC ORBITALS)
PAOs (PSEUDO-ATOMIC FOR SPOT)

Hydrogenic & Λ -functions

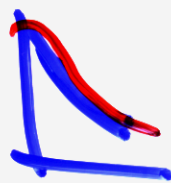
STO (Slater)

$$e^{-\beta r}$$

GTO (Gaussian)

$$e^{-\beta r^2}$$

BOYS

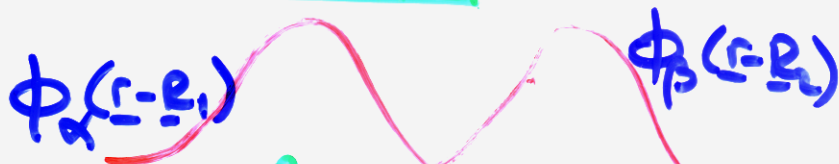


Numericas

GENERALMENTE NON-ORTHOGONAL

LÖWDIN: TRANSF.

A UNA BASE ORTOGONAL



$$\phi'_{\alpha}(r) = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta}^{-1/2} \phi_{\beta}(r)$$

$$\sum_{\gamma} (H_{\alpha\gamma} - E_j S_{\alpha\gamma}) C_{j\gamma} = 0$$

$$= \sum_{\beta\gamma} (H_{\alpha\gamma} - E_j S_{\alpha\gamma}) S_{\beta\gamma}^{-1/2} S_{\beta\gamma}^{1/2} C_{j\gamma} = 0$$

MULTIPLICANDO DERECHA E IZQ. POR $S^{-1/2}$:

$$\left(S^{-1/2} H S^{-1/2} - E_j \underbrace{S^{-1/2} S S^{-1/2}}_{\mathbf{I}} \right) \underbrace{\left(S^{1/2} C_j S^{-1/2} \right)}_{C'_j} = 0$$

$$\boxed{(H' - E_j \mathbf{I}) C'_j = 0}$$

ORTOGONAL

EL HAMILTONIANO EN UNA BASE LOCAL.

(4)

$$\psi_i(\underline{r}) = \sum_{\mu=1}^M \sum_{I=1}^P c_{i\mu}^I \phi_{\mu}(\underline{r} - \underline{R}_I)$$

$M = N^{\circ}$ FUNCIONES DE BASE
 $P = N^{\circ}$ ÁTOMOS

$$\sum_{\beta=1}^M \sum_{J=1}^P (H_{\alpha\beta}^{IJ} - \epsilon_j S_{\alpha\beta}^{IJ}) c_{j\beta}^J = 0 \quad \text{SCHR.}$$

OVERLAP:

$$S_{\mu\nu}^{IJ} = \langle \phi_{\mu}^I | \phi_{\nu}^J \rangle = \int \phi_{\mu}^*(\underline{r} - \underline{R}_I) \phi_{\nu}(\underline{r} - \underline{R}_J) d\underline{r}$$

$S_{\mu\nu}^{II} = 0$ ~~SIEMPRE~~ SÓLO SI μ Y ν CORRESPONDEN A DISTINTO MOMENTO ANGULAR.

BASES LOCALES:

MÍNIMA (S_Z)
DOBLE (D_Z)
DOBLE POLARIZADA (D_{ZP})
...

S_Z: 1 ORBITAL POR CADA (L_m) OCUPADO EN EL ÁTOMO.

D_Z: 2 ORB. X OCUPADO

D_{ZP}: 2 ORB. X OCUPADO + 1 POR DESOCUPADO.

EJEMPLO: O (1s² 2s² 2p⁴)

S_Z: 1s + 3p (4)

D_Z: 2s + 6p (8)

D_{ZP}: 2s + 6p + 5d (13)

ENTONCES, EN UNA BASE DEP, LAS 2 FC. (5)
 S NO SON ORTOGONALES EN GENERAL.

MATRIZ DENSIDAD

$$P(\underline{r}) = \sum_{\mu, \nu=1}^M \sum_{I, J=1}^P \rho_{\mu\nu}^{IJ} \phi_{\mu}^*(\underline{r}-\underline{R}_I) \phi_{\nu}(\underline{r}-\underline{R}_J)$$

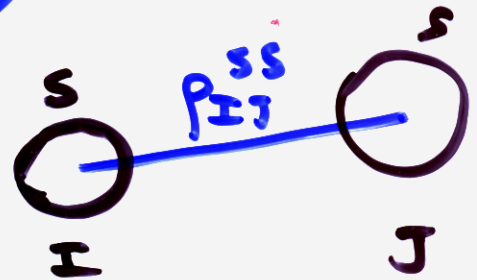
DONDE

$$\rho_{\mu\nu}^{JI} = \sum_{i=1}^N c_{i\nu}^J c_{i\mu}^{I*} [f_i]$$

Nº DE OCCUPACION

MATRIZ DENSIDAD $\rho(\underline{r}, \underline{r}')$ EN UNA BASE LOCAL.

BOND ORDERS: LOS ELEMENTOS DE $\rho_{\mu\nu}^{JI}$ CON $J \neq I$ (DOS CENTROS \neq). INDICA LA FUERZA DE UN ENLACE $\nu\mu$ ENTRE DOS ÁTOMOS EN \underline{R}_I Y \underline{R}_J .



TIENE SENTIDO SUMARLOS SOBRE TODOS LOS JUEGOS DE ORBITALES:

$$\rho^{JI} = \sum_{\nu\mu} \rho_{\nu\mu}^{JI}$$

ENERGÍA TOTAL

HARTREE-FOCK: $E_{HF} = \sum_{i=1}^N E_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$

ONE-ELECTRON

$$\sum_i E_{ii} = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\underline{r}) \hat{h}_1 \phi_i(\underline{r}) d\underline{r} = \text{EN BASE LOCAL}$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\mu, \nu=1}^M \sum_{I, J=1}^P c_{i\nu}^{I*} c_{i\mu}^J \langle \phi_{\mu}^I | \hat{h}_1 | \phi_{\nu}^J \rangle_{h, \mu\nu}$$

$$\sum_i E_{ii} = \sum_{\nu=1}^M \sum_{\tau=1}^P \left(\sum_{\mu=1}^M \sum_{\sigma=1}^P \rho_{\nu\mu}^{J\tau} h_{\mu\nu}^{\tau J} \right) = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{h}_1) \quad (6)$$

\hat{h}_1 SON LOS TÉRMINOS ONE-ELECTRON DE \hat{H} .

$$\hat{h}_1 = \underbrace{\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m}}_{\text{CINÉTICO}} + \sum_{\kappa=1}^P \underbrace{u_{\kappa}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\kappa})}_{\substack{\text{INTERACCIÓN} \\ \text{CON NÚCLEOS} \\ \text{(COULOMB O PSEUDO)}}}$$

TWO-ELECTRON

$$\sum_{ij=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{ij=1}^N \sum_{\mu\gamma\nu\delta=1}^M \sum_{\tau J\kappa L=1}^P c_{i\mu}^{\tau*} c_{j\tau}^{\kappa*} c_{\nu}^J c_{\delta}^L [\langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle - \langle \mu\gamma | \delta\nu \rangle]$$

INTEGRALS

$$\langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle = \langle \phi_{\mu}^{\tau} \phi_{\gamma}^{\kappa} | \hat{v}_2 | \phi_{\nu}^J \phi_{\delta}^L \rangle = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

= ELECTRÓN-ELECTRÓN

$$= \iint \frac{\phi_{\mu}^{\tau}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\tau}) \phi_{\gamma}^{\kappa}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\kappa}) \phi_{\nu}^J(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_J) \phi_{\delta}^L(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_L)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

DEPENDIENDO DE $\tau, J, \kappa, L \rightarrow 2, 3, 4$ CENTROS.

$$\sum_{ij=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{\mu\nu\delta\epsilon=1}^M \sum_{\substack{I,J,K,L=1 \\ I \neq J, K \neq L}}^P \left(\rho_{\mu\nu}^{JI} \rho_{\delta\epsilon}^{LK} - \rho_{\delta\mu}^{LI} \rho_{\nu\epsilon}^{JK} \right) \cdot \text{<}\mu\nu|\nu\delta\text{>} \quad (7)$$

JUNTANDO TODO Y DEFINIENDO:

$$F_{\mu\nu}^{IJ} = h_{\mu\nu}^{IJ} + \sum_{\delta\epsilon=1}^M \sum_{K,L=1}^P \rho_{\delta\epsilon}^{LK} \left[\text{<}\mu\nu|\nu\delta\text{>} - \text{<}\mu\nu|\delta\epsilon\text{>} \right]$$

MATRIZ
DE FOCK

TENEMOS QUE LA ENERGÍA ES:

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu=1}^M \sum_{I,J=1}^P \rho_{\mu\nu}^{JI} \left(h_{\mu\nu}^{IJ} + F_{\mu\nu}^{IJ} \right) + V_{nn}$$

$$= \frac{1}{2} \text{Tr} \left[\hat{\rho} (\hat{h}_1 + \hat{F}) \right] + V_{nn}$$

CON ÉSTO, LA ECUACION DE HARTREE-FOCK SE TRANSFORMA EN:

$$\sum_{\nu=1}^M \sum_{J=1}^P \left(F_{\mu\nu}^{IJ} - \epsilon_i S_{\mu\nu}^{IJ} \right) C_{i\nu}^J = 0$$

ROOTHAN-HALL

KOHN-SHAM: SOLO HAY QUE CAMBIAR K_{ij} POR EL CANJE LOCAL.

$$E_{KS} = \frac{1}{2} \text{Tr} \left[\hat{\rho} \left(\hat{h}_1 + \hat{\mu}_{xc} + \hat{H}_{KS} \right) \right] + V_{nn}$$

CON

$$\hat{H}_{KS}^{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^{IJ} + \underbrace{\mu_{xc}^{\mu\nu}}_{xc} + \underbrace{\sum_{\delta\epsilon=1}^M \sum_{K,L=1}^P \rho_{\delta\epsilon}^{LK} \text{<}\mu\nu|\nu\delta\text{>}}_{\text{HARTREE}}$$

Y LAS ECUACIONES DE KOHN-SHAM SON: (8)

$$\sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^P (H_{\mu\nu}^{IJ} - \epsilon_i S_{\mu\nu}^{IJ}) C_{i\nu}^J = 0$$

INTEGRALES DE 1-ELECTRÓN

- CINÉTICO
- ATRACCIÓN NUCLEAR

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu}^{IJ} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_{\mu}^*(\underline{r}-\underline{R}_I) \nabla^2 \phi_{\nu}(\underline{r}-\underline{R}_J) d\underline{r} \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int \underline{\nabla} \phi_{\mu}^*(\underline{r}-\underline{R}_I) \cdot \underline{\nabla} \phi_{\nu}(\underline{r}-\underline{R}_J) d\underline{r} \end{aligned}$$

CUANDO $I=J$ SE LLAMAN ONSITE TERMS
 PARA $I \neq J$ SON INTEGRALES DE 2 CENTROS.

$$V_{\mu\nu}^{IJ} = \sum_{k=1}^P \int \phi_{\mu}^*(\underline{r}-\underline{R}_I) U_k(\underline{r}-\underline{R}_k) \phi_{\nu}(\underline{r}-\underline{R}_J) d\underline{r}$$

$$\frac{1}{|\underline{r}-\underline{R}_k|}$$

Coulomb puro
 o
 PSEUDO POT.
 (EFFECTIVE COEF)
 POT.

$I=J=K$: UN CENTRO

$I=J \neq K$
 $I=K \neq J$
 $I \neq J=K$ } : DOS CENTROS

$I \neq J \neq K$: TRES CENTROS.

INTEGRALES DE 2 ELECTRONES

(9)

$\langle \mu \nu | \gamma \delta \rangle$ 1 ~~to~~ 4 CENTROS.

COULOMB^(EW) Y EXCHANGE^(EX) SON PARECIDAS, PERO EN LA PRÁCTICA $E_H = \frac{1}{2} \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{v}_2 \hat{\rho})$ MIENTRAS QUE EX. NO SE PUEDE ESCRIBIR ASI.

HARTREE:

(1) BASES AUXILIARES PARA ρ :
 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{M_{\text{aux}}} \sum_{I=1}^P d_{\alpha}^I \phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I)$ FITADOS CON MIN. SR.

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta=1}^{M_{\text{aux}}} \sum_{I J=1}^P d_{\alpha}^I d_{\beta}^J \iint \frac{\phi_{\alpha}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_I) \phi_{\beta}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_J)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

TAMBIÉN SE PUEDE USAR UNA REPRESENT. EN UNA GRÍD EN ESPACIO REAL, Y FFT (SIESTA - QUICKSTEP).

(2) TRATAR HARTREE^{-xc} JUNTO CON ATRACCIÓN NUCLEAR: $\begin{cases} V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + V_H + V_{xc} \text{ (KS)} \\ V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + \sum_j (V_j \otimes K_j) \text{ (HF)} \end{cases}$

Y EXPRESARLO COMO SUMA DE TÉRMINOS CENTRADOS EN LOS ÁTOMOS.

$$V_{\text{eff}}(\Gamma) = \sum_{k \neq I} \frac{V^{(k)}}{(\Gamma - R_k)}$$

(10)

(COMO SE
HIZO PARA
 Γ_{ext})

APROXIMACIÓN UN POCO DESCONTROLADA.

PERO ELIMINA INTEGRALES 3 + 4 CENTROS.

(PRECURSOR DE TB).

$$\tilde{V}_{\mu\nu}^{IJ} = \tilde{V}_{\mu\nu}^{(I)IJ} + \tilde{V}_{\mu\nu}^{(J)IJ} + \sum_{k \neq I, J} \tilde{V}_{\mu\nu}^{(k)IJ}$$

$I \neq J$: HOPPING
 $I = J$: ONSITE.

3 - CENTROS
IGNORADO EN TB.

FUERZAS GENERALIZADAS

HELLMANN-FEYNMAN :

$$F_\lambda = \langle \Phi(\lambda) | \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} | \Phi(\lambda) \rangle$$

$\lambda =$ EXTERNAL
PARAMETER
E.G. R

SI LA BASE NO ES COMPLETA :

$$F_\lambda = \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle \Phi(\lambda) | \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} | \Phi(\lambda) \rangle + 2 \langle \frac{\partial \Phi(\lambda)}{\partial \lambda} | \hat{H} | \Phi(\lambda) \rangle$$

VARIACIONES DE LAS
FC. DE BASE

PULAY CORRECTIONS

$$F_{\lambda} = \sum_{\mu\nu=1}^M \sum_{\alpha\beta=1}^P p_{\mu\nu}^{JI} \frac{\partial h_{\mu\nu}^{IJ}}{\partial \lambda} + \frac{\partial V_{nn}}{\partial \lambda} \quad (11)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\sigma\tau}^M \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^P (p_{\mu\nu}^{IJ} p_{\sigma\tau}^{LK} - p_{\sigma\mu}^{LI} p_{\nu\tau}^{JK}) \frac{\partial (c_{\mu\alpha} c_{\nu\beta} c_{\sigma\gamma} c_{\tau\delta})}{\partial \lambda}$$

$$- \sum_{\mu\nu=1}^M \sum_{\alpha\beta=1}^P w_{\mu\nu}^{JI} \frac{\partial S_{\mu\nu}^{IJ}}{\partial \lambda}$$

CORRECCIÓN DE PULAY

$$w_{\mu\nu}^{JI} = \sum_{i=1}^M \epsilon_i c_{i\nu}^J c_{i\mu}^{I*}$$

ENERGY-WEIGHTED D.M.

ORTHOGONAL BASIS SETS: ÚLTIMO TÉRMINO DESAPARECE.

MÉTODOS SIMPLIFICADOS

ELECTRONES EXPLÍCITOS → CARO

NO ELECTRONES → INSUFICIENTE EN CIERTOS CASOS.

● HABIENDO IDENTIFICADO LAS OPERACIONES CARAS EN AB INICIO, SE PUEDE TRATAR DE SIMPLIFICAR Y REDUCIR EL COSTO.

CRITERIOS GENERALES

- 1) MÉTODO SUFICIENTEMENTE SIMPLE QUE PERMITA ESTUDIAR SISTEMAS GRANDES
- 2) LAS APROXIMACIONES DEBEN SER TALES QUE NO MODIFIQUEN APPRECIABLEMENTE LAS PROPIEDADES, C.G. ESTRUCTURA, NIVELES ELECTRÓNICOS, PROP. DINÁMICAS.
- 3) LA FC. DE ONDA APROXIMADA DEBE SER LO MÁS UNBIASED POSIBLE.
- 4) DEBE TENER EN CUENTA ELECTRONES ACTIVOS (VALENCIA)
- 5) SUFIC. GENERAL PARA PERMITIR MEJORAS SISTEMÁTICAS (HASTA AB INICIO) DEBERÍA PODER DERIVARSE DE AB INICIO Y LAS APROX. CONTROLADAS O VALIDADAS.

APROXIMACIONES BÁSICAS

(13)

① ELIMINAR ELECTRONES DE CORE.

PSEUDO POTENTIALS $V_{eff}(r)$

EFFECTIVE CHARGE Z_{eff}/r

② RESTRICT BASIS TO MINIMAL (SZ).

ESTO REDUCE EL TAMAÑO DE H \Rightarrow
DIAGONALIZACIÓN: MENOS MENOS.

③ SIMPLIFICAR EL CÁLCULO DE ELEMENTOS DE MATRIZ DE H .

TIGHT
BINDING
(FÍSICA)

SEMIPÍRICOS
(QUÍMICA)

CONEXIÓN

OTRAS ALTERNATIVAS

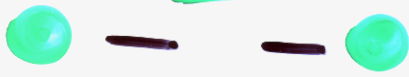
- HÍBRIDOS CUÁNTICO-CLÁSICO
- ~~MODELO~~ MODELO DE CAPAS (POLARIZACIÓN)
- MÉTODOS DENSITY-ONLY (THOMAS-FERMI...)
- BOND-ORDER POTENTIALS
EMBEDDED ATOM
POTENCIALES REACTIVOS



TIGHT-BINDING EMPÍRICO

(14)

DIATÓMICA



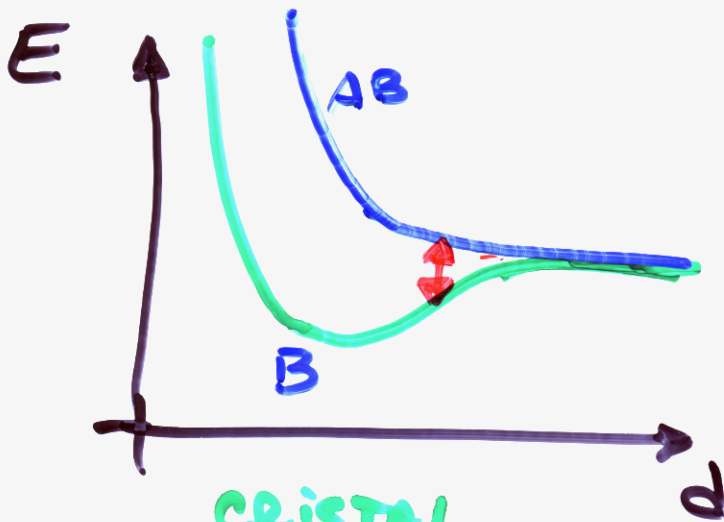
LEJOS \Rightarrow NÍVELES ATÓMICOS DEGENERADOS



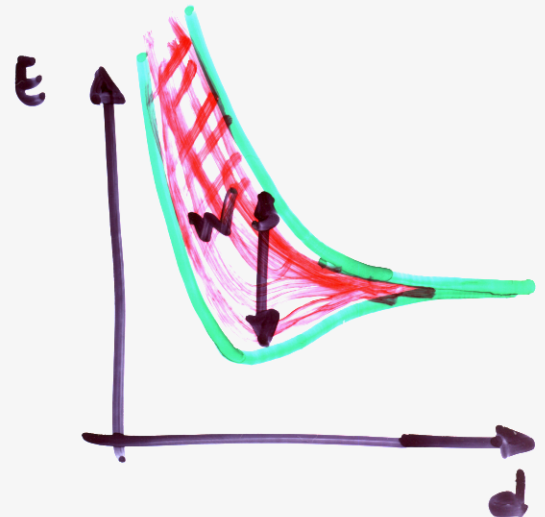
MÁS CERCA \Rightarrow BONDING-ANTIB.



MUY CERCA \Rightarrow SPLITTING AUMENTA.



CRISTAL



$W =$ ANCHO DE BANDA.

TOMAMOS UN MODELO CON 1 ELECTRÓN POR ÁTOMO (SITIO), EN EL ESTADO $|I\rangle$ (e.g. AUTOESTADO ATÓMICO).

ÁTOMOS LEJOS: $\hat{H}_0 = \epsilon_0 \sum_I |I\rangle \langle I|$
 AL ACERCARLOS PUEDEN PASAR DE UN ÁTOMO A OTRO.

$$\hat{H}_{TB} = \epsilon_0 \sum_I |I\rangle \langle I| + t \sum_{I \neq J} |I\rangle \langle J|$$

MODELO BÁSICO

PARA SIMPLIFICAR MÁS, SE RESTRINGEA I, J PRIMEROS VECINOS.

ϵ_0 = ENERGÍA DE SITIO (ONSITE)

t = HOPPING.



EN ESPACIO REAL (EXPANSION EN SITIOS $\psi_{\mathbf{k}}$)

$$\hat{H}_{TB} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{k}})$$

PROPONEMOS UNA FC. DE ONDA COMO COMB. LINEAL DE ORBITALES ATÓMICOS (LCAO) [ELECTRONES NO INTERACTUANTES - ONE ELEC.].

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_J C_J \phi_J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_J)$$

CON $\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_J(\mathbf{r}) \right] \phi_J(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \phi_J(\mathbf{r})$

ONSITE
ENERGÍA ATÓMICA

REENPLAZANDO:

(16)

$$\hat{H}_{TB} \phi(\underline{r}) = \sum_J C_J \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_J(\underline{r}-\underline{R}_J) + \sum_{K \neq J} V_K(\underline{r}-\underline{R}_K) \right] \phi_J(\underline{r})$$
$$= \epsilon_0 \sum_J C_J \phi_J(\underline{r})$$

MULTIPLICANDO POR $\phi_K^*(\underline{r})$ E INTEGRANDO:

$$\underline{H}_{TB}^{JJ} = \int \phi_J^*(\underline{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_J(\underline{r}-\underline{R}_J) \right] \phi_J(\underline{r}) d\underline{r}$$
$$= \underline{\epsilon_0} \quad (\text{DEFINICIÓN}) \quad \text{ONSITE}$$

$$\underline{H}_{TB}^{IJ} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \phi_I^*(\underline{r}) \nabla^2 \phi_J(\underline{r}) d\underline{r} +$$
$$+ \sum_K \int \phi_I^*(\underline{r}) V_K(\underline{r}-\underline{R}_K) \phi_J(\underline{r}) d\underline{r}$$
$$= \underline{t} \quad \text{HOPPING.}$$

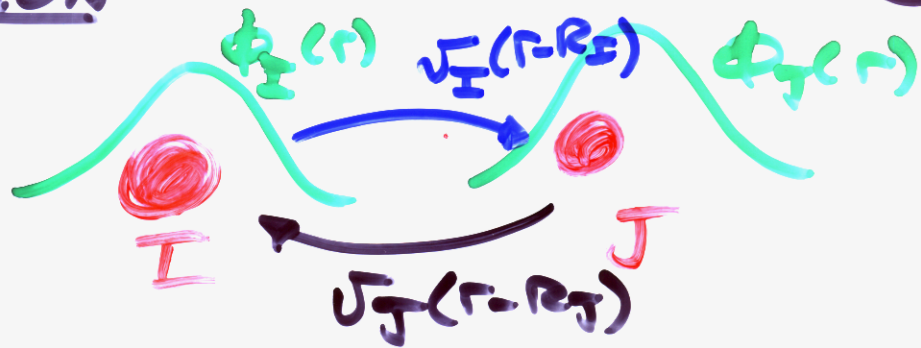
IGNORANDO INTEGRALES DE 3 CENTROS ($K \neq I \neq J$) TENEMOS:

$$\underline{H}_{TB}^{IJ} = t \approx \int \phi_I^*(\underline{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_I(\underline{r}-\underline{R}_I) + V_J(\underline{r}-\underline{R}_J) \right] \phi_J(\underline{r}) d\underline{r}$$

TWO-CENTER APPROX.

INTERPRETACIÓN

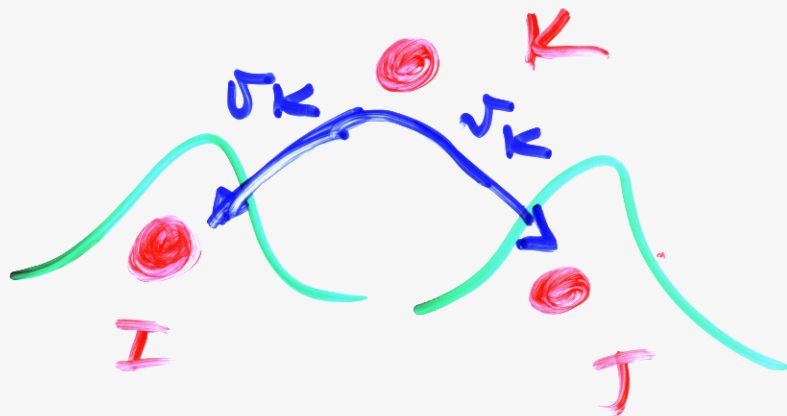
(17)



→ : ELECTRÓN SIENTE EL POTENCIAL DE I
← : " " " " DE J

TWO-CENTER: ELECTRÓN COMPARTIDO ENTRE LOS ÁTOMOS I y J.

TRES CENTROS:



$$\int \phi_I^* V_K(r-R_K) \phi_J$$

EL HOPPING ENTRE I y J ESTÁ INFLUENCIADO POR OTROS ÁTOMOS PRESENTES EN LA CERCANÍA.

HAY CORRECCIONES DE ESTE TIPO TAMBIÉN AL ONSITE:

$$H_{TB}^{JJ} = \epsilon_0 + \sum_{I \neq J} \int \phi_J^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_I(r-R_I) \right] \phi_J(r) dr$$

MODIFICA LOS NIVELES CAMPO MOLECULAR / CRISTALINO.

EJEMPLO: BANDAS ELECTRONICAS EN UN CRISTAL:

(18)

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_J e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_J} |J\rangle$$

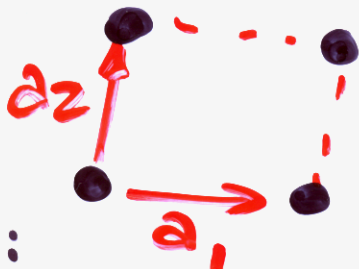
INVARIANTE
TRANSL.

↑
N SITOS

SATISFACE TEO. BLOCH.

ASUMIENDO ORTOGONALIDAD DE $|k\rangle$ $|J\rangle$ EN SITIOS DISTINTOS (NO NECESARIAMENTE VERDAD)

$$\hat{H}_{TB} |k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_J e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_J} (\epsilon_0 |J\rangle + t \sum_{\mathbf{a}} |J+\mathbf{a}\rangle)$$



\mathbf{a}
VECTORES DE RED.

USANDO:

$$\sum_J e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_J} |J+\mathbf{a}\rangle = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \sum_J e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_J} |J\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{H}_{TB} |k\rangle = \left(\epsilon_0 + t \sum_{\mathbf{a}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \right) |k\rangle$$

$$\Rightarrow \text{BANDAS: } \epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + t \sum_{\mathbf{a}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}}$$

CÚBICO SIMPLE:

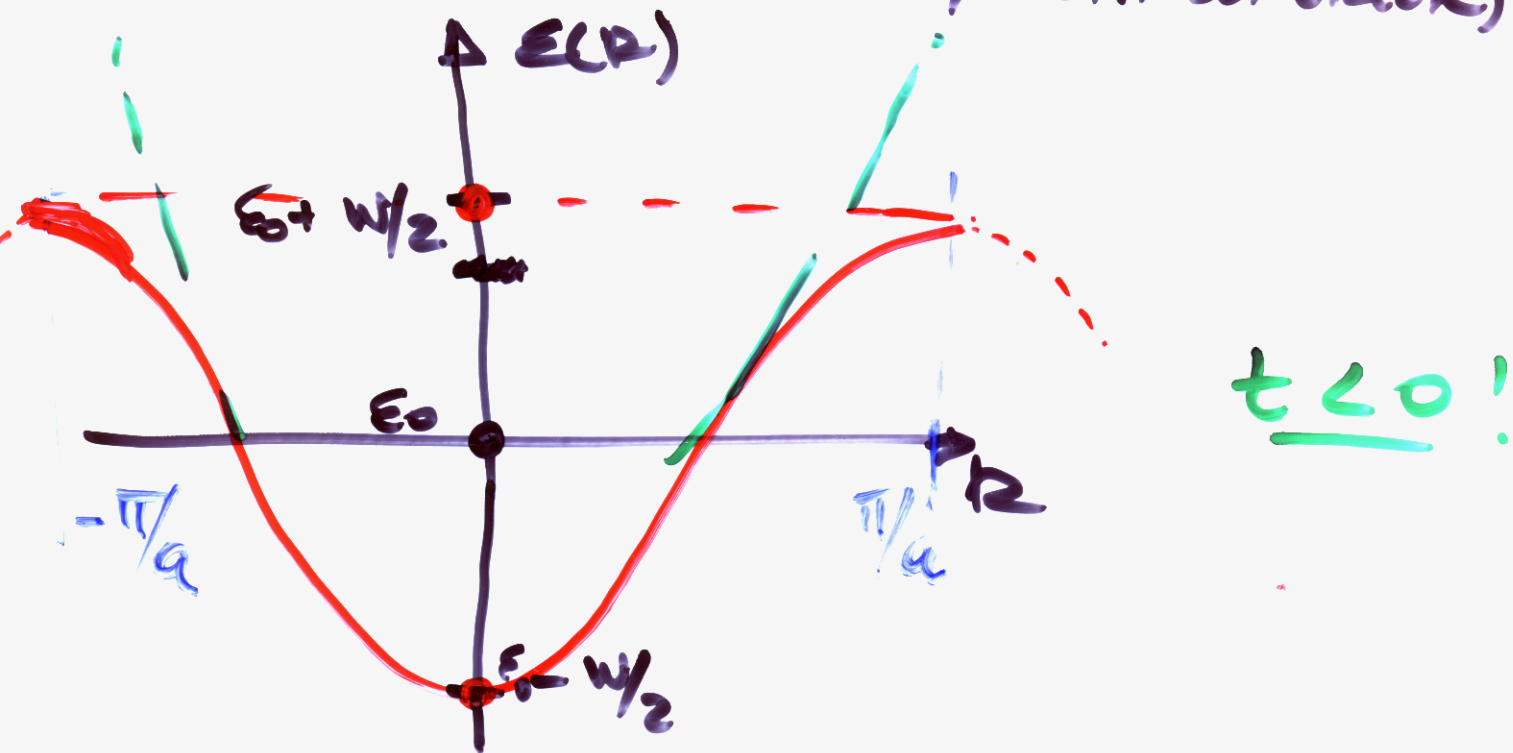
$$W = 12|t|$$

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 + 2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)]$$

HOPPING α ANCHO DE BANDA.

(19)

EN TB EL ESPECTRO ELECTRÓNICO ESTÁ ACOTADO ENTRE $\epsilon - \frac{W}{2}$ Y $\epsilon + \frac{W}{2}$ (EN ELECTR. LIBRES NO HAY COTA SUPERIOR).



DENSIDAD DE ESTADOS: $g(E)$

$$g(E) \approx 2 \left[\left(\frac{W}{2}\right)^2 - (E - E_0)^2 \right]^{1/2}$$

SPIN



EXPANSIÓN EN MOMENTOS
→ FINNIS-SINCLAIR

ENERGÍA:

(20)

$$E_{TB} = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon \quad (= \sum_i \epsilon_i)$$

(ELECTRONES NO INTERACTUANTES)

MODELOS TB EMPÍRICOS REALISTAS.

$$H_{TB} = \sum_I \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha}^I |\phi_{\alpha}^I\rangle \langle \phi_{\alpha}^I| + \sum_{\alpha\beta} \sum_{I \neq J} t_{\alpha\beta}^{IJ} |\phi_{\alpha}^I\rangle \langle \phi_{\beta}^J|$$

- VARIOS ORBITALES POR SITIO (BASE MÍNIMA)
- ONSITES Y HOPPINGS DEPENDIENTES DEL TIPO DE ORBITALES.

POR EJ: Silicio SP : 4 ORB.

ϵ^s, ϵ^p ONSITE ENERGIES

$t_{ss}, t_{sp_i}, t_{p_i p_j}$ (LAS ORIENTACIONES DE LOS p SON IMPORTANTES)

[SS σ , SP σ , PP σ , PP π : Slater-Koster].