

TIGHT-BINDING EMPÍRICO PARA VARIAS BANDAS.

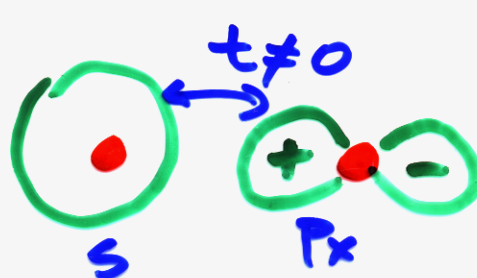
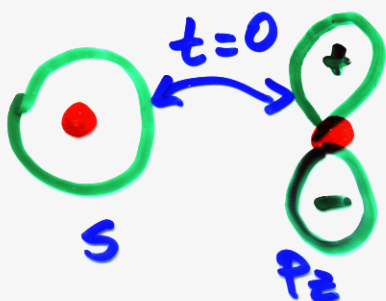
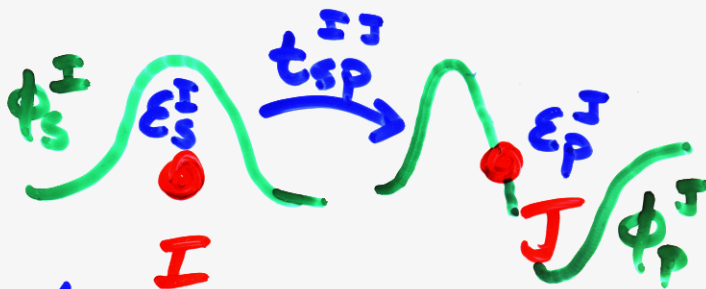
CUANDO HAY MAS DE 2 ELECTRONES DE VALENCIA POR ÁTOMO (E.G. S Y P PARA LA PRIMERA FILA), ~~EN~~ HAY QUE CONSIDERAR MÁS DE UN ESTADO ATÓMICO $|I\rangle$ POR SITIO. LO VAMOS A INDICAR CON $|\phi_\alpha^I\rangle$ DONDE α INDICA EL ESTADO. EN UNA BASE MÍNIMA, $\alpha =$ MOMENTO ANGULAR. (HAY UNA SOLA FC. DE BASE PARA $\phi(r, m)$).

LAS ENERGÍAS DE SITIO (ϵ_α^I) Y LOS HOPPINGS ($t_{\alpha\beta}$) DEPENDEN DE LOS ESTADOS α Y β . \Rightarrow

$$\hat{H}_{TB} = \sum_{I, \alpha} \epsilon_\alpha^I |\phi_\alpha^I\rangle \langle \phi_\alpha^I| + \sum_{I, \alpha} \sum_{J, \beta} t_{\alpha\beta}^{IJ} |\phi_\alpha^I\rangle \langle \phi_\beta^J|$$

TIGHT-BINDING MULTI-BANDA.

LOS HOPPINGS DEPENDEN DE LA ORIENTACIÓN TAMBIÉN:



(MÁS DESPUÉS)
 $\rightarrow x$

PARÁMETROS TIGHT-BINDING \leftarrow AB INITIO EXPERIMENT (22)

- NO HAY GARANTÍA DE QUE UNA BASE MÍNIMA Y LA APROXIMACIÓN DE 2 CENTROS SEAN SUFIC.
- EN GENERAL TB FUNCIONA BIÉN CUANDO LA IMAGEN TIPO ATÓMICA EN QUE SE BASA, ES UNA BUENA REPRESENTACIÓN DE LOS ENLACES, E.G. BANDAS ANGOSTAS TIPO 3d (METALES DE TRANS.)
- SIN EMBARGO TAMBIÉN FUNCIONA PARA SISTEMAS SP COMO Silicio.

FORMALMENTE, \hat{H}_{TB} ES SIMILAR A \hat{H}_{HF} O \hat{H}_{KS} CUANDO SE EXPRESAN EN UNA BASE DE ORBITALES CENTRADOS EN LOS ÁTOMOS.

DIFERENCIAS:

- 1) LAS INTEGRALES DE 2 ELECTRONES (COULOMB Y EXCHANGE) NO SE CALCULAN EXPLICITAMENTE SINO QUE SE INCORPORAN EMPÍRICAMENTE EN LOS PARÁMETROS. (ENERGÍAS ONE-ELECTRON RENORMALIZADAS).
- 2) LAS FUNCIONES DE BASE SON SIMBÓLICAS, NO EXPLÍCITAS. \Rightarrow NO SE PUEDE RECONSTRUIR LAS FC. DE ONDA O LA DENSIDAD ELECTRÓNICA EN ESPACIO REAL.

AL CONTENER SÓLO TÉRMINOS DE 1 ELECTRON, ES COMO SI TUVIERAMOS SOLO \hat{h}_1 , CON LO

CUAL: $\hat{H}_{TB} = \hat{h}_a$ Y $H_{TB}^{IJ} = h_{\mu\nu}^{IJ}$

CON $h_{\mu\nu}^{IJ} = \langle \phi_{\mu}^I | \frac{1}{2m} \nabla^2 + \sum_{k=1}^p u_k(\epsilon - \epsilon_k) | \phi_{\nu}^J \rangle$

SOLO QUE AHORA SE REEMPLAZAN:

$$\left. \begin{aligned} h_{\mu\nu}^{II} &= \epsilon_{\mu}^I \\ h_{\mu\nu}^{IJ} &= t_{\mu\nu}^{IJ} \end{aligned} \right\} \text{EMPÍRICOS.}$$

COMO NO HAY CONTRIB. DE 2 ELECTRONES \rightarrow TENEMOS QUE RESOLVER:

$$(\hat{H}_{TB} - \epsilon_m \hat{S}) |\psi_m\rangle = 0$$

NIVELES ELECTRÓNICOS \rightarrow FC. DE ONDA OVERLAP

$|\psi_m\rangle$ ESTÁ DADA POR LOS COEFICIENTES DE EXPANSIÓN EN LA BASE SIMBÓLICA.

\hat{S} = MATRIZ DE OVERLAP: TAMBIÉN SE PARAMETRIZA $S_{\alpha\beta}^{IJ} = 0_{\alpha\beta}$

LOS $0_{\alpha\beta}$ NO PROVIENEN DE NINGÚN CÁLCULO, SINO QUE SE AJUSTAN PARA REPRODUCIR PROPIEDADES ELECTRÓNICAS: NO-ORTOGONAL

LO MÁS USUAL ES PONER $S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$
CON LO CUAL $S = I$ y LA EC. SECULAR SE
SIMPLIFICA A: $\hat{H}T_B | \phi_m \rangle = E_m | \phi_m \rangle$

TIGHT-BINDING ORTOGONAL.

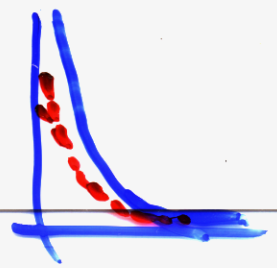
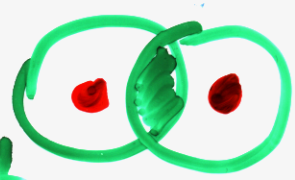
ENERGÍA: SOLO SE CONSERVA EL PRIMER
TÉRMINO: $E_{TB} = \sum_i E_{ii} = \text{Tr}(\hat{p}\hat{h}_i) = \text{Tr}(\hat{p}\hat{H}_0)$
QUE ESTÁ DADA POR LA SUMA DE LOS AUTOVAL.

$$E_{TB} = \sum_{m=1}^N E_m$$

LAS FUERZAS SON PURAMENTE ATRACTIVAS
⇒ HAY QUE AGREGAR UN POTENCIAL
REPULSIVO.

TENEMOS V_{mm} , PERO NO TIENE EN CUENTA
LA REPULSIÓN ELECTRÓNICA DE CAPA LENA
(PAULI)

∴ SUMAMOS UN POTENCIAL
REPULSIVO:



$$E_{REP} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} V_{REP}(|R_I - R_J|)$$

DE 2 ELECTRONES.

$V_{REP}(r)$ DEPENDE DE LAS ESPECIES QUÍMICAS Y SE FITEA PARA REPRODUCIR PROPIEDADES ESTRUCTURALES (CONST. DE RED, MODULO DE BULK, etc.) O BIEN GEOMETRÍAS EN MOLECULAS, CLUSTERS, etc.

AUTO CONSISTENCIA: EN GENERAL LOS MODELOS TB EMPÍRICOS NO SON AUTOCONS.
[\hat{H}_{TB} NO DEPENDE DE $\langle \psi_M \rangle$].

AB INITIO TIGHT-BINDING

BASADO EN DFT - Kohn-Sham.

$$H_{KS, \mu\nu}^{IJ} = \langle \phi_\mu^I | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{KS}[p] | \phi_\nu^J \rangle$$

KS POTENTIAL.

$$\hat{V}_{KS}[p] = \underbrace{U_{\mu\nu}^{IJ}}_{\substack{\text{ATRACCIÓN} \\ \text{NUCLEAR} \\ (1-3 \text{ CENT.})}} + \underbrace{K_{xc, \mu\nu}^{IJ}[p]}_{XC} + \underbrace{\sum_{TS} \sum_{RL} P_{ST}^{LK} \langle \phi_\mu^I \phi_\nu^J | \frac{1}{r_{ST}} | \phi_\tau^K \phi_\rho^L \rangle}_{\substack{\text{HARTREE} \\ (1-4 \text{ CENT.})}}$$

LAS INTEGRALES DE 3 y 4 CENTROS SE ~~NO~~ ELIMINAN.

JUSTIFICACIÓN:

- 1. SE PUEDEN CALCULAR, Y SE VE QUE LA CONTRIBUCIÓN ES PEQUEÑA (AUNQUE SON MUCHAS!)
- 2. SE ESPERA QUE EL EFECTO DE ELIMINARIAS PUEDA SER ABSORBIDO EN LA PARAMETRIZACIÓN.

HAY QUE TESTEAR !!

- INT. DE 1 CENTRO → ON SITE
- INT. DE 2 CENTROS → HOPPING
- NO HOPPING.

APROXIMACIÓN:

$$\hat{V}_{KS} = \sum_K \hat{V}_{KS}(K)$$

EL POTENCIAL DE KOHN-SHAM SE ESCRIBE COMO SUMA DE POTENCIALES CENTRADOS EN LOS ÁTOMOS

- EL ÚNICO TÉRMINO QUE SE ESCRIBE ASÍ ES $\sum_{IJ} U_{IJ}$

- HARTREE ES LINEAL EN ρ , PERO EN GENERAL $\rho \neq \sum_K \rho^{(K)}$ ASA!

- XC NI SI QUIERA ES LINEAL EN ρ .

CON ÉSTA APROXIMACIÓN TENEMOS:

$$\hat{H}_{KS}^{TB} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_K V_{KS}^{(K)}(\underline{r} - \underline{R}_K)$$

$$\Rightarrow H_{KS\mu\nu}^{TB\ IJ} = \langle \phi_\mu^I | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}^{(I)}(\underline{r} - \underline{R}_I) + V_{KS}^{(J)}(\underline{r} - \underline{R}_J) \right) | \phi_\nu^J \rangle + \sum_{K \neq I, J} \langle \phi_\mu^I | V_{KS}^{(K)}(\underline{r} - \underline{R}_K) | \phi_\nu^J \rangle$$

INT. DE 3 CENTROS

EFFECTO DEL CAMPO

CRISTALINO O MOLECULAR

SE DESCARTAN, Y SE AÑADEN EN LA PARAMETRIZACIÓN.

CON LO CUAL:

$$t_{\mu\nu}^{IJ} = \langle \phi_\mu^I | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}^{(I)}(\underline{r} - \underline{R}_I) + V_{KS}^{(J)}(\underline{r} - \underline{R}_J) \right) | \phi_\nu^J \rangle$$

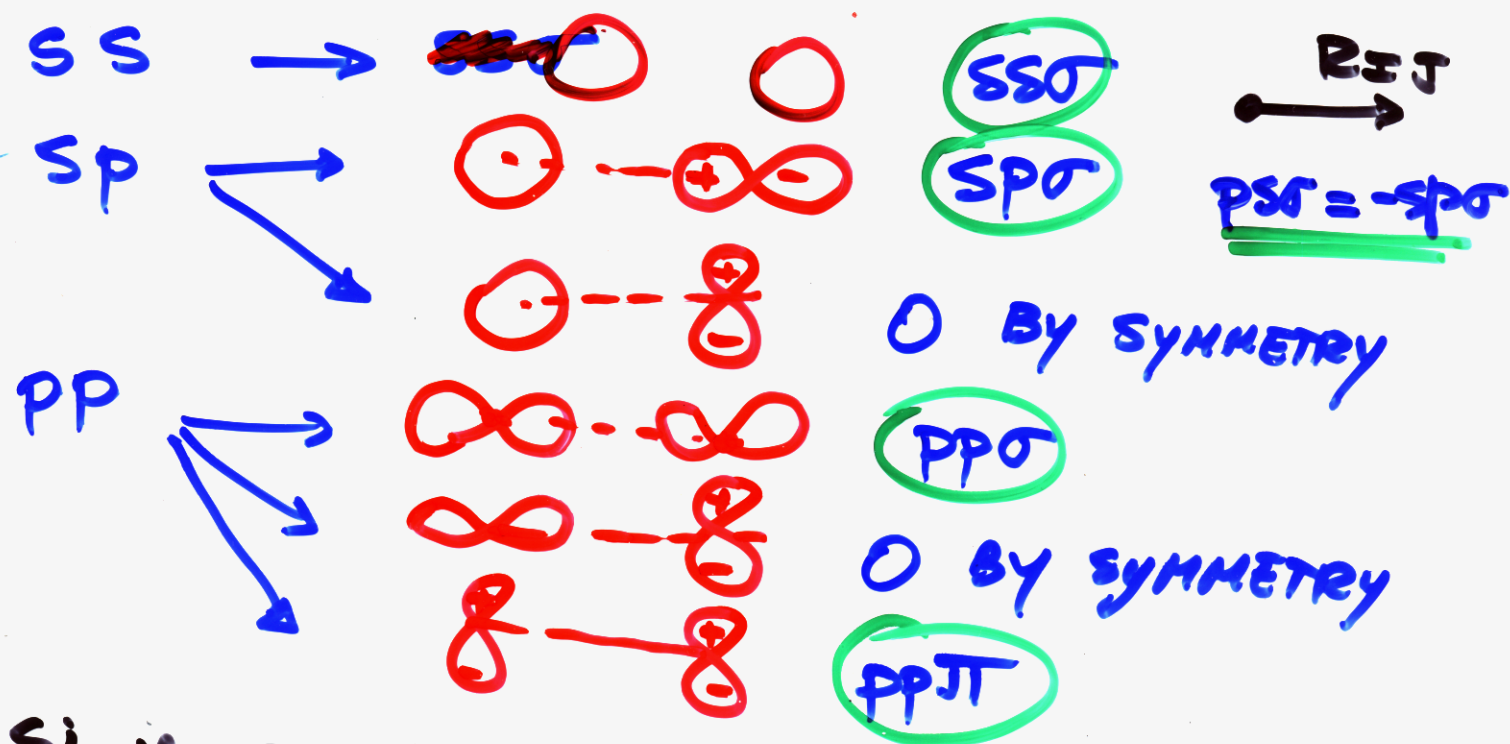
SERÍAN LOS HOPPINGS AB INITIO.

$$\epsilon_\mu^I = \langle \phi_\mu^I | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}^{(I)}(\underline{r} - \underline{R}_I) \right) | \phi_\mu^I \rangle$$

SON LAS ENERGÍAS ONSITE.

TIPOS DE INTEGRALES DE 2 CENTROS (28)

(SLATER-KOSTER)



SI NO SON PARALELOS O PERPENDICULARES, SE PUEDEN CALCULAR LAS INTEGRALES COMO UNA COMBINACIÓN LINEAL DE ÉSTOS ROTANDO LOS EJES.

SI LAS 2 ESPECIES SON $\neq \Rightarrow P\sigma \neq -SPO$.

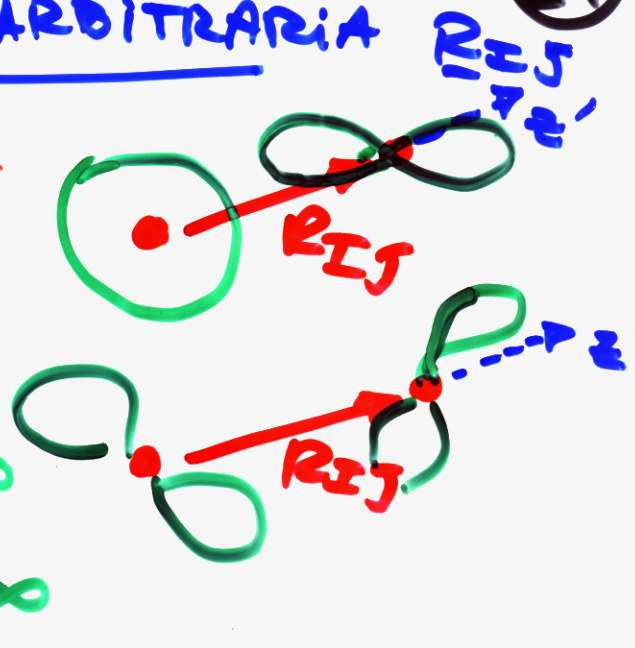
\Rightarrow EN UN SISTEMA DE $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ COMPONENTE: } \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ ONSITE (Si)} \\ 4 \text{ HOPPINGS.} \end{array} \right. \\ 2 \text{ COMPONENTES: } \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ ONSITE (SiO}_2) \\ 13 \text{ HOPPINGS } \begin{array}{l} 2+2 \\ 4+4+5 \end{array} \end{array} \right. \end{array} \right.$

SE PUEDE EXTENDER A ORBITALES d.

$sd\sigma, ds\sigma, pd\sigma, dp\sigma, pd\pi, dp\pi, dd\sigma, dd\pi, dd\delta$ (9)

PARA UNA ORIENTACIÓN ARBITRARIA

ROTATE AXES SO THAT z' COINCIDES WITH R_{EJ} .



$$E_{x'x'} = E_{y'y'} \neq E_{z'z'}$$

$$0 \cdot 8 = 0$$

$$8 \cdot 8 = PPJ$$

$$SP\sigma \quad \infty$$

$$PP\sigma \quad \infty$$

AL RETORNAR A LA ORIENTACIÓN ORIGINAL, EL ORBITAL SE PUEDE ESCRIBIR COMO:

$$\Phi_{Px}^I = a_{xx} \Phi_{Px}^I + a_{xy} \Phi_{Py}^I + a_{xz} \Phi_{Pz}^I$$

Y SIMILAR PARA Φ_{Py}^I Y Φ_{Pz}^I .

POE EJEMPLO: $E_{xy}^{(PP)} = a_{xz} a_{yz} PP\sigma + (a_{xx} a_{yx} + a_{xy} a_{yy}) PPJ$

DONDE LOS COEF. a_{ij} SE EXPRESAN EN TÉRMINOS DE LOS COSENO DIRECTORES DE R_{EJ}

DEPENDENCIA DE LA DISTANCIA.

$$t_{\text{KB}}^{IJ} = f_{\text{KB}}(|R_{IJ}|)$$

DEPENDE DE LA FORMA DE LAS FC. DE BASE.

GAUSIANAS $\Rightarrow \sum_{\text{KB}} \propto e^{-\gamma R_{IJ}^2}$
EXPOENCIALES $\Rightarrow \sum_{\text{KB}} \propto e^{-\gamma R_{IJ}}$ (OVERLAP)
(LSTO)

POSIBILIDADES:

$$t(r) = t_0 e^{-\gamma R}$$

DUCSTELLE

$$t(R) = t_0 / R^m \quad \text{HARRISON}$$

$$SP \Rightarrow m = 2$$

$$dd \Rightarrow m = 5 \quad \text{(HEINE)}$$

R^{-m} DECAE MUY LENTAMENTE CON R . SI QUEREMOS AHORRAR (CALCULO Y SPARSITY DE H) CONVIENE MODIFICARLO PARA QUE "MUERA" EN UN RADIO DE CUTOFF R_0 . 3-4 CENTER!

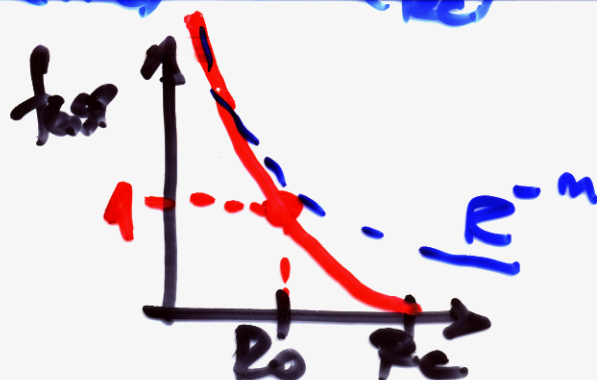
GOODWIN-SKINNER-PETTIFOR (GSP)

$$t(R) = t(R_0) f_{\text{GSP}}(R)$$

$$f_{\text{GSP}}(R) = \left(\frac{R_0}{R}\right)^m e^{-m\left(\frac{R}{R_0}\right)^{m_c} + m\left(\frac{R_0}{R}\right)^{m_c}}$$

$R_0 = \text{mm dist.}$

n, m, m_c parámetros a fijar



DEPENDENCIA DEL ENVIRONMENT

Ejemplo: Mo



NO ES POSIBLE ENCONTRAR UNA LEY SIMPLE DE ESCALEO, COMO GSP

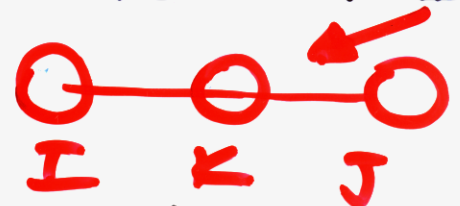
LA IDEA ES QUE EL ENLACE ENTRE 2 ÁTOMOS ES DEBILITADO POR LA PRESENCIA DE UN 3^{er}. (3 INT. DE 3 CENTROS) - UNA POSIBILIDAD ES MODIFICAR $t^{IJ} = t_0^{IJ} f_{GSP}^{(R)} \cdot (1 - S_0^{IJ})$

CON $S_0^{IJ} = \frac{1}{A} \left[\sum_{K \neq I, J} e^{-\lambda \left(\frac{|R_I - R_K| + |R_J - R_K|}{|R_I - R_J|} \right)} \right]$

[Hoss et al., PRB 57, 1461 (1998)].

CUANDO UN 3^{er} ÁTOMO SE ACERCA AL ENLACE, EL EXPONENTE SE ACHICA Y SE APROXIMA A 1.

LA EXPONENCIAL CRECE, Y LA TANH TAMBIÉN, PERO ACOTADA A 1.



→ $1 - S_0^{IJ}$ DECRECE, DE MODO QUE EL ENLACE SE DEBILITA.



• TAMBIÉN EL POT. REPULSIVO SE MODIFICA DE ESTE MODO $[V_{rep}(|R_I - R_J|) \cdot (1 - S_0^{IJ})]$

EL FUNCIONAL DE HARRIS-FOULKES:

(32)

PARA HACER LA CONEXIÓN ENTRE KS Y TB
HACE FALTA ESCRIBIR $V_{KS}^{(E)} = \sum_K V_{KS}^{(K)} (\mathbb{1} - P_K)$
(COMO SUMA SOBRE CENTROS)

HARRIS (1985) - FOULKES (1987) PROPUSIERON UNA
FORMA DE LA ENERGÍA TOTAL ~~CONSTRUCCIÓN~~
BASADA EN UNA
CONSTRUCCIÓN DE LA DENSIDAD COMO SUPERPOS.
SOBRE SITIOS: $\rho_{in}(\mathbb{r}) = \sum_i \tilde{\rho}_i(\mathbb{r})$

LA ENERGÍA SE EVALÚA SÓLO EN TÉRMINOS
DE ESTA DENSIDAD "DE ENTRADA":

$$E_{Harris}[\rho_{in}] = \sum_{m=1}^N E_m[\rho_{in}] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_{in}(\mathbb{r}) \rho_{in}(\mathbb{r}')}{|\mathbb{r} - \mathbb{r}'|} d\mathbb{r} d\mathbb{r}'$$

DOUBLE COUNTING

$$+ \int (E_{xc}[\rho_{in}] - \mu_{xc}[\rho_{in}]) d\mathbb{r} + V_{nn}$$

E_m son los AUTOVALORES DE $H_{KS}[\rho_{in}]$.

CUANDO $\rho_{in} = \rho_{out} = \rho_{sc} \Rightarrow E_{Harris} = E_{KS}$.
PERO NO PARA UNA DENSIDAD CUALQUIERA.

KS: USA LA DENSIDAD $\rho_{out} = \sum_m |\psi_m[\rho_{in}]|^2$
QUE ES INCONSISTENTE CON $\hat{H}[\rho_{in}]$.

$\Rightarrow E_{KS}[\rho]$ NO ES UN BUEN ESTIMADOR DE E_{xc}

EN CAMBIO E_{Harris} ES UN MEJOR ESTIMADOR

$$E_{Harris}[P_{in}] - E_{Harris}[P_{sc}] \propto (P_{in} - P_{sc})^2$$

P_{sc} IS A SADDLE POINT FOR E_{Harris} (MIN. FOR E_{KS})

⇒ EN GENERAL, UN PROCEDIMIENTO AUTOCONS. CON E_{Harris} , MAXIMIZA LA ENERGÍA Y CONVERGE MAS RÁPIDO QUE E_{KS} .



HARRIS-FOULKES → TB

LA ENERGÍA DE BANDA YA ESTÁ ESCRITA EN LA FORMA TB. ($\sum_m E_m[P_{in}]$)

QUEDAN LOS TERMINOS DE DOUBLE COUNTING. UNA POSIBILIDAD ES ABSORBERLOS EN EL POTENCIAL REPULSIVO:

$$E_{rep} = \frac{1}{2} \iint \frac{P_{in}(r) P_{in}(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int (E_{xc} - J_{xc}) dr + V_{int}$$

$P_{in} = \sum_I P_I^I$
TIENE LA FORMA DE LOS CENTROS

$$\approx \sum_{I,J} V_{REP}(R_I - R_J)$$

FIJADO A PROPIEDADES ESTRUCTURALES

TIGHT-BINDING BAND MODEL

34

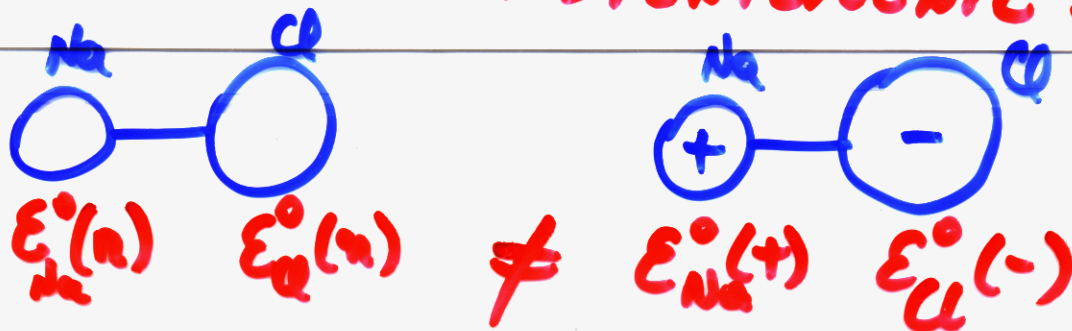
$$E_{\text{band}}[p(n)] = \text{Tr} \left[\underbrace{\hat{\rho}_{\text{out}}}_{\text{DENSIDAD DE SALIDA}} \hat{H}_{\text{TB}}[p(n)] \right] + E_{\text{REP}}$$

"EL HAMILTONIANO TIGHT-BINDING CORRESPONDE AL \hat{H} KOHN-SHAM EVALUADO PARA UNA DENSIDAD APROPIADA, QUE USUALMENTE TOMA LA FORMA DE UNA SUPERPOSICIÓN DE DENS. ATÓMICAS".

EL TÉRMINO $\int [E_{\text{xc}} - \mu_{\text{xc}}] d\mathbf{r}$ NO ES GENERALMENTE UNA ~~SUMA~~ SUMA DE POT. DE 2 CUERPOS, PERO PARA ρ SUAVE SE PUEDE JUSTIFICAR (FINNIS).

* PROBLEMAS:

LOS ELEMENTOS DE SITIO (E_{α}°) ESTÁN RELACIONADOS CON LA CARGA EN EL ÁTOMO \Rightarrow TIENE SENTIDO SI LAS CARGAS SE AJUSTAN AUTOCONSISTENTEMENTE.



EL RESULTADO ES UNA SOBRESTIMACIÓN (35) DEL GRADO DE TRANSFERENCIA DE CARGA

NEUTRALIDAD LOCAL DE CARGA SE IMPONE A VECES PARA EVITAR ÉSTO, PERO AL FINAL INHIBE LA TRANSFERENCIA.

TIGHT-BINDING BOND MODEL

$$E_{\text{bond}}[P_{in}] = \sum_{\nu=1}^M \sum_{J=1}^P \left(\sum_{\mu=1}^M \sum_{I=1}^P \frac{P_{\nu\mu}^{JI}}{P_{\nu\nu}^{JI}(\text{out})} H_{\nu\mu}^{IJ}[P_{in}] \right)$$

J ≠ I
↑
HOPPINGS

↑
BOND ORDERS (J ≠ I)

SE OCUPA DE DESCRIBIR LA COHESIÓN EN UN CRISTAL / ENLACE QUÍMICO EN MOLECULAS.

$$\Rightarrow E_{\text{bond}} \approx E_{\text{coh}} (\text{or } E_{\text{bind}}) = E_{\text{TOT}}^{KS} - \sum_I E_I^{KS}$$

ATOMOS AISLADOS

$$\therefore E_{\text{bond}} = E_{\text{bond}} + \tilde{E}_{\text{PROH}} + \tilde{E}_{\text{REP}} \neq E_{\text{REP}}$$

(PETTIFOR '95)

$$\sum_I (E_I^{KS} - E_I^{KS}) \approx \text{cst.}$$

EN LA MOLEC. O EL CRISTAL
AISLADO

EN EL TB BOND MODEL, \hat{H}_{TB} ES EL MISMO
DE 98A QUE LOS TÉRMINOS DE SITIO ESTÁN
ALLÍ. SON NECESARIOS PARA CALCULAR LOS
BOND ORDERS $P_{\mu\nu}^{IJ}$, RESOLVIENDO EL PROB.
DE AUTOVALORES NO-AUTOCONSISTENTE.

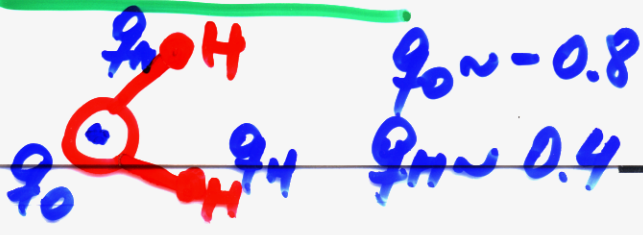
E_{μ}^{IJ} SE PUEDEN FITEAR, O AJUSTAR PARA QUE
LA CARGA EN C/ÁTOMO SEA CONSTANTE.
 $Q_I = \sum_{\mu} P_{\mu\mu}^{II}$ \rightarrow AUTOCONSISTENCIA.

MODELOS TB NO-ORTOGONALES: REDEFINIR E_{bond}

AUTO CONSISTENCIA

TRANSFERENCIA DE CARGA: CUANDO SE SABE
MÁS O MENOS LO QUE DEBE OCURRIR, SE
PUEDE EMBEBER EN P_{in} .

SI NO \Rightarrow HAY QUE HACER AUTOCONSISTENCIA EN
LA DENSIDAD DE CARGA.



- SE PUEDE CONSTRUIR
UNA NUEVA P_{in} CON P_{in} Y P_{out} (MIX)
Y CICLAR EL TB HASTA QUE $P_{in} = P_{out}$.
(SIMILAR A AB INITIO + BASE LOCAL)

OTRA POSIBILIDAD: FUNCIONAL DE SEGUNDO ORDEN EN LA CARGA (37) (~1998)

INCORPORA FLUCTUACIONES EN ρ DE LA FORMA $\Delta\rho$ con $\Delta\rho = (\rho - \rho_{in})$.

NIVEL BÁSICO: TRANSF. DE CARGA.

$$E_{scet} = E_{band} + \frac{1}{2} \sum_I U_I \delta q_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} U_{IJ} \delta q_I \delta q_J$$

COULOMB ONSITE (HUBBARD)

COULOMB ENTRE SITIOS:

$$U_{IJ} = \frac{1}{|R_I - R_J|} \quad (\text{SCREENING})$$

$q_I^{out} - q_I^{in}$
 $\sum_{\mu} \rho_{\mu}^{II}$ CARGAS MULLIPLES

$$H_{\mu\nu}^{IJ} (scet) = H_{\mu\nu}^{IJ} [\rho_{in}] + \left[U_I \delta q_I + \sum_{K \neq I}^P U_K \delta q_K \right] \times \delta_{\mu\nu} \delta_{IJ}$$

SEGUNDO NIVEL: PLARIFICACION

$$E_{scotB} = E_{band} + \frac{1}{2} \sum_I U_I \delta q_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \sum_{\lambda, \mu} \sum_{\lambda', \mu'} \delta q_{\lambda\mu}(R_I) D_{\lambda\mu}^{\lambda'\mu'}(R_I - R_J) \delta q_{\lambda'\mu'}(R_J)$$

$$l=l'=0 \quad (m=m'=0) \Rightarrow$$

$$\sum_{\mathbf{r}_I} \underbrace{B_{00}^{00}}_{U_{IJ}} \sum_{\mathbf{r}_J} \text{ ES LO ANTERIOR}$$

$\sum_{\mathbf{r}_{lm}}^I =$ MOMENTOS MULTIPOLARES DE LA DISTRIBUCIÓN DE CARGA.

$$\sum_{\mathbf{r}_{lm}}^I = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}^{II} \underbrace{D_{\mu\nu lm}^I(\mathbf{r}_I)}$$

$$= \int \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}-\mathbf{r}_I) \rho_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_I) d\mathbf{r}$$

~~SOL. REGULARES~~
 SOL. REGULARES DE $\nabla^2 R = 0$.

$$H_{\mu\nu}^{IJ}(\text{SCTB}) = H_{\mu\nu}^{IJ}[\rho_{lm}] + \rho U_I \sum_{\mathbf{r}_I} \delta_{\mathbf{r}_I} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mathbf{r}_J} + \sum_{K \neq I}^P \sum_{l_m} \sum_{l_n} D_{\mu\nu l_m}^I(\mathbf{r}_I) B_{l_n}^{l_m'}(\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_K) \sum_{l_n'} \rho_{l_n'}(\mathbf{r}_K) \delta_{\mathbf{r}_J}$$

RETENIENDO SOLO $l=1$ ($m=0, \pm 1$)

\Rightarrow POLARIZABLE TB. (DIPOLE POLARIZAB.)

PARAMETRIZACIÓN:

POTENCIAL $V_{lm}(\mathbf{r}_I) = \sum_{l'm'} B_{l'm'}^{l'm'}(\mathbf{r}_I - \mathbf{r}_K) \sum_{l'm'} \rho_{l'm'}(\mathbf{r}_K)$

$D_{\mu\nu}^I \rightarrow \Delta_{\mu\nu}^I$ PARÁMETROS.

(39)

$$\Rightarrow H_{\mu\nu}^{IJ}(\text{SCTB}) = H_{\mu\nu}^{IJ}[\rho_{in}] + U_{\epsilon} \delta q_{\epsilon} \delta_{\mu\nu} \delta_{IJ} + \sum_{\ell m} V_{\ell m}(\rho_{\ell}) \Delta_{\mu\nu}^I \delta_{\ell J}$$

SÓLO TÉRMINOS DE SITIO (I=J).

FUERZAS EN LOS ÁTOMOS

NON-SC TB. (ORTOGONAL)

$$-F_{\alpha} = \frac{\partial E_{\text{B}}}{\partial R_{\alpha}} = \sum_{\substack{I \neq J \\ \mu \nu}} 2 \rho_{\mu\nu}^{IJ} \frac{\partial H_{\mu\nu}^{IJ}}{\partial R_{\alpha}} + \frac{\partial E_{\text{prom}}}{\partial R_{\alpha}} + \frac{\partial E_{\text{prob}}}{\partial R_{\alpha}}$$

I ≠ J EN EL BOND MODEL. (0 or cst.)

EN EL BOND MODEL LAS FUERZAS SON CONSISTENTES CON LA ENERGÍA, INCLUSO SI NO ES AUTOCONSISTENTE.

NO ES ASÍ EN EL BAND MODEL! PORQUE HAY VARIACIONES LINEALES EN $(\rho - \rho_{in})$.

SCTB: HAY UNA CONTRIBUCIÓN ADICIONAL

$$F_{\alpha}^{\text{es}} = - \sum_{\ell m} \frac{\partial V_{\ell m}(\rho_{\ell})}{\partial R_{\alpha}} \delta q_{\ell m}(\rho_{\ell})$$

RETORNA ESTE PROB.