

Estructura electrónica de superficies y sólidos

I. Estructura electrónica de los sólidos

Lorenzo Pueyo

Departamento de Química Física y Analítica.

Facultad de Química. Universidad de Oviedo. E-33006-Oviedo.

`lorenzo@carbono.quimica.uniovi.es`

6 de febrero de 2005

Índice

| | |
|---|-----------|
| 1. Introducción | 2 |
| 2. Información deducible de la estructura electrónica | 7 |
| 2.1. El cálculo de la estructura de bandas | 7 |
| 2.2. Enlace químico en la teoría de bandas | 8 |
| 2.3. Densidad de estados | 11 |
| 2.4. Excitaciones ópticas y excitones | 13 |
| 2.5. Energía total y propiedades termodinámicas | 17 |
| 3. Simetría de traslación | 21 |
| 3.1. Importancia de la simetría | 21 |
| 3.2. Operadores de traslación | 22 |
| 3.3. Traslaciones infinitesimales | 23 |
| 3.4. Simetría y degeneración | 24 |
| 3.5. Magnitudes observables y traslaciones | 25 |
| 3.6. Problemas | 27 |
| 4. Consecuencias de la simetría de traslación | 28 |
| 4.1. Consecuencias en el espacio euclídeo | 28 |
| 4.2. Consecuencias en el espacio recíproco | 30 |
| 4.3. Red Recíproca y Difracción | 32 |
| 4.4. Organización de la simetría | 34 |
| 4.5. Problemas | 43 |
| 5. El gas de Fermi de electrones libres e independientes | 45 |
| 5.1. Propiedades del estado fundamental | 45 |
| 5.2. Ecuación de la energía y ecuación de estado | 47 |
| 5.3. Propiedades térmicas del gas de Fermi | 49 |
| 5.4. Interacción de cambio y correlación electrónica | 54 |
| 5.5. Problemas | 59 |
| 6. Niveles electrónicos en un potencial periódico | 60 |
| 6.1. Teorema de Bloch | 60 |
| 6.2. Condiciones de contorno periódicas | 62 |
| 6.3. Momento cristalino, estructura de bandas, velocidad y masa efectiva del electrón | 63 |
| 6.4. Superficie de Fermi y densidad de estados | 65 |
| 6.5. Funciones de Wannier | 67 |
| 6.6. La representación k | 68 |
| 6.7. Electrones fuertemente enlazados | 73 |
| 6.8. Problemas | 79 |
| 7. Métodos de cálculo de la estructura de bandas | 81 |
| 7.1. El método celular | 81 |
| 7.2. Método de las ondas planas aumentadas | 83 |
| 7.3. Método de las funciones de Green | 85 |
| 7.4. Método de ondas planas orthogonalizadas | 88 |
| 7.5. El pseudopotencial | 90 |
| 7.6. Teoría de Hartree-Fock y Teoría del Funcional de la Densidad | 94 |

1. Introducción

El estudio teórico de la estructura electrónica de los sólidos ha sido un fértil campo de investigación desde los primeros días de la teoría cuántica. Esta teoría nació de los intentos de interpretación de los espectros atómicos, la distribución de frecuencias de la radiación térmica, el efecto fotoeléctrico y otros fenómenos de interacción entre los sólidos y la radiación. Max Planck propuso por primera vez, en 1900, la idea de la cuantización del intercambio de energía en la interacción radiación-materia para poder explicar la distribución espectral de la energía radiante del cuerpo negro. Esa idea tan particular y relativamente marginal inspiró los trabajos de Einstein sobre la capacidad calorífica de los sólidos y el efecto fotoeléctrico, dos problemas muy bien caracterizados en el laboratorio y en cuya interpretación encontraba dificultades insalvables la física teórica del momento. Einstein demostró en 1905 que si la vibración de los átomos de una red cristalina se imagina cuantizada, se explica cualitativamente el abrupto y misterioso descenso de la capacidad calorífica de los sólidos observado a muy bajas temperaturas. En el mismo año Einstein aclaró también las características de la emisión de fotoelectrones por los metales alcalinos irradiados con luz visible-ultravioleta, invocando la hipótesis de la cuantización de la propia radiación. Estos trabajos produjeron una enorme perplejidad en una comunidad científica educada en la dinámica de Newton y la electrodinámica de Maxwell pero hicieron posible que algunos científicos consideraran la hipótesis de la cuantización de la radiación y la vibración atómica como un punto de partida serio y aceptable en el análisis del mundo microscópico.

Niels Bohr aplicó esta hipótesis al modelo planetario del átomo monoeléctrico de Rutherford, dándole más relevancia teórica que a la predicción de Maxwell de que toda partícula cargada que se mueve con aceleración emite radiación electromagnética. El modelo atómico de Bohr explica cuantitativamente la estabilidad atómica y la posición de las líneas espectrales, que él asocia a transiciones entre los niveles de energía estacionarios E_i y E_j y que supone reguladas por su célebre ecuación $\Delta E = E_j - E_i = h\nu$, donde ν es la frecuencia del *quantum* de radiación que hoy llamamos fotón y h la constante de Planck. El análisis minucioso de estas líneas y de los datos experimentales de la radiación térmica le llevaron a proponer y mantener una defensa infatigable de la necesidad de crear una teoría de la cuantización que (a) resolviera las dificultades conceptuales de su modelo atómico, (b) recuperara los resultados teóricos clásicos correctos en los límites correspondientes, como el de Rayleigh y Jeans sobre la distribución espectral de la radiación térmica, y (c) ofreciera una descripción rigurosa y consistente de la materia y la radiación. Los trabajos de Bohr, a partir de 1913, tuvieron una gran influencia en la comunidad científica e inspiraron a un amplio número de jóvenes investigadores. Louis de Broglie, Werner Heisenberg, Pascual Jordan, Paul Dirac y Wolfgang Pauli, nacidos en torno a 1900, sumaron su excepcional talento creativo a la experiencia e imaginación de físicos quince o veinte años mayores, como Max Born, Erwin Schrödinger, Niels Bohr, Albert Einstein y otros. El resultado fue la aparición de la mecánica cuántica como una nueva teoría microscópica de la materia que explicaba cuantitativamente la estructura electrónica de los átomos, un cuarto de siglo después del trabajo pionero de Max Planck.

Las ideas de la Mecánica Cuántica se extendieron muy tempranamente a varios campos de estudio relacionados con la composición y propiedades de la materia. Así, ya en 1927 fueron utilizadas por Walter Heitler y Fritz London para ofrecer una explicación de la estabilidad de la molécula de hidrógeno, en un trabajo que es considerado el origen de la química cuántica. Heitler tenía 23 años y London 27. Estas ideas se aplicaron también a la estructura nuclear, la física del sólido, la óptica y la radiación. Pero esta propagación no fue un camino sencillo. La teoría era difícil de entender, tenía un lenguaje matemático complicado y poco familiar y las soluciones de sus ecuaciones no eran accesibles en forma analítica salvo en un reducido número de casos. Pero el esfuerzo constante de los pioneros, su ilusión y su capacidad de persuasión vencieron innumerables

resistencias. Uno de estos pioneros, Frederick Seitz, escribe *The Modern Theory of Solids* [1] en los años finales de la década de los 1930. En la edición de Dover de 1987 señala:

When this book was written, it had the limited but idealistic goal of attempting to pull together many diverse strands of basic and applied solid state science that could be regarded in a coherent way as a result of understading derived from quantum theory.

Esta creencia entusiasta en la capacidad interpretativa de la nueva mecánica cuántica ha dejado de ser, en gran medida, un sueño idealista. Hoy la teoría cuántica unifica conceptualmente los numerosos campos que integran la física de la materia condensada. El éxito del programa de Seitz, comparable al que obtuvieron John C. Slater en teoría de la estructura electrónica, Henry Eyring en química o John van Vleck en magnetismo, ha hecho de la física del estado sólido una de las regiones más fértiles y brillantes de la física. También ha permitido establecer estrechas relaciones entre sus métodos y procedimientos y los de la química cuántica y computacional. Semejante progreso ha sido posible gracias la combinación de factores muy diversos. La investigación aplicada ha contribuido poderosamente a través de la evolución de la instrumentación, especialmente en resonancia magnética, microscopía electrónica, espectroscopía y aplicaciones del láser. Un factor esencial ha sido, como en otras muchas áreas, el crecimiento vertiginoso y sostenido de la capacidad de computación. Además, el desarrollo de la teoría ha sido sobresaliente en el tratamiento del problema de muchos cuerpos, creando nuevas herramientas conceptuales y computacionales y explicando multitud de fenómenos que, como la superconductividad, eran un completo misterio en 1930. Finalmente, la continuada cooperación entre científicos teóricos y experimentales en un escenario internacional ha sido un ingrediente crucial para este gran desarrollo.

El estudio de la estructura electrónica de los sólidos se realiza en el laboratorio utilizando una amplia variedad de experimentos, espectroscópicos, ópticos, magnéticos, eléctricos, etc. Y se complementa con el análisis y cálculo teóricos basados en los principios de la teoría cuántica. El enfoque teórico ha jugado un papel creciente en la investigación de la estructura electrónica en la segunda mitad del siglo XX. Hoy se considera una ruta insustituible, salvo en casos de sistemas muy desordenados o extremadamente complejos en los que los análisis empíricos son ineludibles. La teoría y la computación son apreciadas no sólo por su capacidad de generar descripciones cuantitativas de muchos aspectos de la conducta de los materiales, sino por aportar nuevo conocimiento y sugerir nuevos problemas de investigación. Los cálculos más rigurosos coexisten con métodos simplificados en este segundo y esencial objetivo.

El desarrollo de la teoría de la estructura electrónica de los sólidos ha ido paralelo al de la química cuántica, pero la conexión entre los dos campos ha sido relativamente escasa hasta la última década del siglo XX. El análisis de la estructura electrónica de los cristales se ha fundamentado en argumentos de simetría. Lo mismo puede decirse de la química teórica. Pero la simetría preponderante en los sólidos es la simetría traslacional, mientras que en las moléculas es la simetría de los grupos puntuales. Esta diferencia ha creado una notable separación en los métodos de trabajo y en el lenguaje de estos dos campos con objetivos conceptualmente tan próximos. En los últimos años, debido especialmente a los grandes progresos en la disponibilidad de códigos y recursos computacionales, han surgido amplias regiones de interés común a físicos del estado sólido y químicos teóricos, en el estudio de sistemas de defectos e impurezas, superficies y catálisis.

En esta parte de la asignatura se ha pretendido exponer una muestra del enfoque característico de la física del estado sólido sobre la estructura electrónica de los materiales. Este enfoque difiere del que es habitual en química teórica debido esencialmente a que la física del sólido trata con sistemas periódicos. Por ello, los apartados se han ordenado de modo que un material preparatorio inicial permita estudiar, aunque sea brevemente, varios de los métodos importantes del cálculo de

la estructura de bandas electrónicas. Se presenta, así, un capítulo breve de teoría cuántica básica, dedicado al estudio de la simetría de traslación, el apartado 3. En él se discuten los operadores de traslación, su álgebra y las relaciones entre simetría, degeneración y magnitudes observables.

El apartado 4 trata de examinar concisamente las consecuencias de la simetría de traslación, tanto en el espacio euclídeo como en el espacio recíproco, un concepto clave en el lenguaje de la teoría del sólido. En este apartado se describe brevemente la organización de las operaciones de simetría, organización necesaria porque si bien la simetría traslacional es la preponderante en estos sistemas, no es en modo alguno la única que debemos considerar.

El siguiente apartado se dedica al modelo más sencillo de la teoría electrónica de los sólidos: el modelo del gas de Fermi de electrones no interactuantes. Este modelo analiza las propiedades de un sistema de electrones libres e independientes que están obligados a ocupar los estados cuánticos disponibles obedeciendo la estadística de Fermi-Dirac. Calculamos las propiedades de su estado fundamental y, como ejemplo de análisis de estados excitados, calculamos también la dependencia de la energía interna con la temperatura y la capacidad calorífica electrónica, un análisis central en la historia de la teoría del sólido por su predicción analítica de la dependencia lineal de C_V con T , en contraste con la ley T^3 de Debye que describe la contribución vibracional a la capacidad calorífica. El apartado termina con una breve referencia a la incorporación de correcciones cuánticas de cambio y correlación en este modelo. Estas correcciones se han discutido casi ininterrumpidamente desde los orígenes de la teoría cuántica y hoy continúan ocupando la atención de los teóricos de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT).

El apartado 6 se dedica a estudiar los efectos de un potencial periódico débil como extensión natural del modelo de gas de Fermi. La simetría traslacional, a través del teorema de Bloch, y la imposición de condiciones de contorno periódicas a la ecuación de Schrödinger, dan lugar a conceptos fundamentales como estructura de bandas electrónicas, momento cristalino, velocidad y masa efectiva del electrón, superficie de Fermi, etc. En este apartado estudiamos también las funciones localizadas de Wannier, la representación k y el tratamiento perturbativo del potencial periódico que permite ilustrar la aparición de *bandgaps* en las fronteras de la celda elemental del espacio k . El apartado termina con la discusión del modelo límite de electrones fuertemente ligados, o aproximación *tight binding*. Esta aproximación es un límite conceptualmente antagónico al límite del potencial débil y ha jugado un papel esencial en la comprensión de las estructuras de bandas de muchos materiales.

El último apartado muestra una visión panorámica de varios métodos clásicos de cálculo de la estructura de bandas que contienen una extensa y rica colección de intuiciones y desarrollos formales anteriores a la era de la computación. Además de su poder formativo, estos métodos están en la base de muchos códigos actuales y su estudio puede servir para familiarizar al estudiante de química teórica con el enfoque de los físicos del estado sólido. Como los métodos discutidos en el apartado anterior, los de este apartado representan diferentes formas de resolver la ecuación de autovalores de un hamiltoniano monoeléctrico efectivo, mostrando diferencias en sus hipótesis básicas, en la elección de las funciones de base y en otros aspectos de su formulación. Presentamos las ideas básicas del método celular de Wigner y Seitz, el método de las ondas planas aumentadas de Slater, el método de las funciones de Green de Korringa, Kohn y Rostoker, el método de las ondas planas ortogonalizadas de Herring y la teoría del pseudopotencial, que tantas conexiones tiene con la química computacional. El apartado termina con una breve referencia a las teorías de Hartree-Fock (HF) y DFT, estudiadas en otra asignatura, en relación con sus analogías y diferencias y su aplicación al estudio de los sólidos.

Los métodos basados en hamiltonianos monoeléctricos sufren las consecuencias de substituir los términos de repulsión interelectrónica por un potencial promedio de una partícula. Es el caso

del método Hartree-Fock. Esta substitución introduce el error llamado de *correlación electrónica* porque el cálculo promedio de la repulsión interelectrónica es un tratamiento insuficiente de la correlación real entre electrones. De hecho, la energía de correlación se puede definir como la diferencia entre la energía HF y la energía experimental corregida por los efectos relativistas. En teoría atómica, el error de correlación produce errores en el cálculo de los estados excitados que pueden ser superiores al electrónvoltio. En moléculas, la descripción HF da buenos valores individuales para la geometría molecular de equilibrio, pero no reproduce las tendencias en series de moléculas análogas, ni siquiera en las diatómicas sencillas. El cálculo HF de las energías de enlace y de los estados electrónicos moleculares requiere la consideración de la energía de correlación para alcanzar una descripción cuantitativa.

La DFT, por su parte, es una teoría de la densidad electrónica que no necesita tratar con la ecuación de Schrödinger de N electrones, lo que representa una enorme simplificación. En esta teoría la energía total del sistema está determinada por la densidad electrónica a través de un funcional que contiene términos de energía cinética, atracción electrón-núcleo, repulsión interelectrónica, intercambio y correlación. La forma de este funcional no queda fijada por la teoría y su búsqueda ha generado una gran cantidad de investigación, que continuará en el inmediato futuro. El tratamiento de Kohn y Sham de la DFT incorpora el método variacional. Estos autores consideran un sistema auxiliar de N fermiones no interactuantes que permite introducir funciones de una partícula y ecuaciones variacionales de Euler-Lagrange, cuyas soluciones autoconsistentes son tales funciones y sus energías monopartícula asociadas. Mientras la teoría HF parte de la hipótesis de que la función N -electrónica es aproximable por un determinante de Slater construido con funciones de una partícula y llega a las ecuaciones de Euler-Lagrange en términos de operadores de Coulomb y cambio conocidos, la DFT plantea exactamente las ecuaciones de una partícula para un sistema de N fermiones ficticios, que tiene la misma densidad que el sistema real, en términos del potencial de Coulomb y un funcional de la densidad de cambio y correlación. La dificultad de la DFT es que estas ecuaciones no pueden resolverse exactamente porque el funcional de cambio y correlación no se conoce. Las dos teorías reducen el problema de N electrones a una formulación de una partícula y las dos deben realizar aproximaciones. La DFT, sin embargo, ha tenido una gran aceptación, primero en el estudio de los sólidos y después en química cuántica, por su relativa economía de cálculo y sus buenos resultados.

Los modelos de una partícula son apropiados para estudiar problemas en los que los efectos del cambio cuántico y la correlación electrónica no sean preponderantes. Entre estos problemas están la determinación de la energía total del sistema, el cálculo de las magnitudes relacionadas con la cohesión, la absorción óptica en los sólidos y la conductividad eléctrica clásica. En problemas en los que el cambio y la correlación juegan el papel principal, como la superconductividad o las propiedades de transporte en el seno de campos magnéticos intensos, los modelos de una partícula fallan y deben utilizarse metodologías más complejas. Tales métodos quedan fuera del objetivo de estas notas.

Queda también fuera la descripción pormenorizada de las teorías necesarias para estudiar propiedades observables a partir de los resultados del cálculo de la estructura electrónica. Para paliar, muy parcialmente, esta carencia y hacer algo más visibles las ventajas de la teoría de bandas electrónicas, hemos incluido en un *capítulo preliminar* varios ejemplos que ilustran diversas aplicaciones de la misma. Hay que notar que esta teoría se ha utilizado con profusión en diferentes niveles de desarrollo durante el último medio siglo, por lo que estos ejemplos no son más que una reducida muestra de las innumerables aplicaciones conocidas.

En la primera parte de este capítulo preliminar resumimos las ideas y el lenguaje básicos del cálculo de la estructura electrónica. Comentamos después la información deducible del diagrama

de energías frente al vector de ondas electrónico acerca de la naturaleza del enlace químico y la conductividad eléctrica. También discutimos la importancia de la función densidad de estados frente a la energía. Comentamos después la aplicación de la estructura de bandas al problema de la absorción óptica de los materiales, subrayando el papel que juega la densidad de estados conjunta en este problema. Hacemos luego una referencia a las excitaciones colectivas y a la espectroscopía excitónica. Señalamos, finalmente, el interés del cálculo de la *energía total* del cristal como función de las coordenadas atómicas, desarrollado en la física del sólido principalmente en el marco de la DFT. De la energía total del estado fundamental se obtiene una enorme cantidad de información, desde la energía de cohesión del cristal y la geometría de equilibrio del sistema hasta la descripción detallada de las transiciones politrópicas del material inducidas por la presión o la temperatura. La determinación de propiedades mecánicas, acústicas, dieléctricas, magnéticas y termodinámicas a partir del cálculo cuántico de la estructura electrónica tiene interés principal en ciencia básica por lo que significa de comprensión de la materia y su respuesta al medio. Pero también encuentra múltiples aplicaciones en problemas fundamentales como la comprensión de la estructura y dinámica de nuestro planeta, así como en numerosos campos de gran importancia industrial, como microelectrónica, caracterización de nuevos materiales, dispositivos ópticos, materiales nanoestructurados y otros muchos.

2. Información deducible de la estructura electrónica

2.1. El cálculo de la estructura de bandas

Como veremos en los apartados 6 y 7, el cálculo más común de la estructura de bandas electrónicas consiste en diagonalizar un hamiltoniano monoeléctrico que contiene, en el contexto de la aproximación Born-Oppenheimer, energía cinética electrónica y un potencial periódico con la simetría traslacional del cristal puro. La solución de este problema de valores propios puede llevarse a cabo de muy diversas formas. Una de ellas, conceptual y computacionalmente sencilla, es la aproximación de electrones fuertemente enlazados o aproximación *tight binding*. Es un método análogo a la aproximación de combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO) de la teoría orbital molecular y es importante porque se ha utilizado ampliamente [2] y porque ha introducido un lenguaje descriptivo eficaz. Con él es posible calcular la energía total y las fuerzas interatómicas mediante una modificación de las expresiones de la DFT [3]. En este apartado utilizamos muchos términos procedente de esta aproximación.

El resultado de un cálculo típico de estructura de bandas es un conjunto discreto de autovalores $\epsilon_{\vec{k}}$ y un conjunto ortonormal de funciones de onda $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$. Tanto los autovalores como las autofunciones son funciones continuas del vector de ondas, por lo que puede alcanzarse una visión muy completa de la estructura electrónica del cristal diagonalizando el hamiltoniano sólo en una serie discreta de puntos de la primera zona de Brillouin (PZB), celda elemental del espacio recíproco o espacio k . La aparición del espacio recíproco y el etiquetado de las energías y funciones de onda con el vector de ondas \vec{k} son consecuencia de la simetría traslacional del cristal, aportan periodicidad a las soluciones de la ecuación de Schrödinger y constituyen una diferencia notable con la descripción de la estructura electrónica atómica (simetría esférica) y molecular (simetría puntual) propia de la química cuántica. Esta diferencia se discute ampliamente en los capítulos siguientes

La información característica de la estructura de bandas se recoge en los mapas que representan la energía de las diferentes bandas frente a las coordenadas de la PZB. Este diagrama, junto con la información cristalográfica del cristal y la estructura electrónica de los átomos que lo componen, permite extraer conclusiones sobre la naturaleza del enlace químico, las causas de la estabilidad del cristal y su respuesta a perturbaciones externas.

La estructura de bandas introduce conceptos característicos del lenguaje del sólido, como energía de Fermi, ϵ_F , bandas de valencia y conducción, espaciado interbanda (*bandgap*) y anchura de banda. La energía de Fermi aparece al ocupar con electrones los autovalores a partir del valor mínimo y cumpliendo el Principio de Pauli. Representa la frontera entre los estados ocupados y los no ocupados. Las bandas de valencia son bandas con energía menor que la energía de Fermi, predominantemente ocupadas, mientras que las bandas de conducción aparecen a energías superiores y están predominantemente vacías. En materiales semiconductores y aislantes surgen rangos de energía entre la banda de valencia más alta y la vacía más baja que no contienen bandas en ningún punto de la PZB. Este vacío de bandas es el *bandgap*, concepto de gran importancia en el estudio de las transiciones ópticas y la conducción eléctrica. La anchura de una banda es la diferencia de energía entre el valor más bajo y el más alto de su estructura.

El diagrama de las bandas se construye seleccionando puntos especiales que son importantes por sus propiedades de simetría. El centro de la PZB se llama punto Γ y es el origen de coordenadas o punto $(0, 0, 0)$. Las coordenadas de la PZB son longitudes recíprocas, las dimensiones del vector de ondas. Tomando como ejemplo el sistema cúbico, que se caracteriza por una única constante de celda, a , las coordenadas suelen darse en unidades de π/a . El punto Γ tiene toda la simetría del cristal. Otros puntos tienen simetría igual o menor. Así, en la red cúbica centrada en caras, *fcc*, la PZB es un poliedro con caras cuadradas y caras hexagonales. Las primeras son normales a las direcciones (100) (los ejes ortogonales cartesianos) y las segundas son normales a las direcciones

(111). El centro de la cara cuadrada se llama punto X y sus coordenadas son $(1,0,0)$. El centro de la cara hexagonal se llama L y es el punto $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Así se definen otros puntos especiales en la PZB para cada estructura del espacio euclídeo. El diagrama de bandas contiene trazos verticales asociados a los puntos especiales elegidos. Entre dos líneas verticales tenemos, así, una dirección de la PZB a lo largo de la cual se diagonaliza el hamiltoniano en una colección de puntos. La unión de las energías correspondientes a estos puntos forma la estructura de las bandas. De esta forma, el diagrama recorre las direcciones más relevantes de la PZB informando sobre la evolución de la energía con el vector de ondas.

Las bandas suelen numerarse con un índice de banda de menor a mayor energía. Como en la teoría orbital de la química cuántica, las bandas se pueblan por índice creciente a partir de la de menor energía, respetando el Principio de Pauli. Esta ocupación permite identificar el valor más alto ocupado y con él la energía de Fermi. Es frecuente tomar el cero de energías en ϵ_F , de modo que los estados ocupados tienen energía negativa y los vacíos positiva.

2.2. Enlace químico en la teoría de bandas

La teoría de bandas permite identificar muchos detalles sobre el tipo de enlace de un cristal, utilizando el diagrama energía-vector de onda y la densidad electrónica calculada a partir de las autofunciones del hamiltoniano monoeléctrico. En este apartado discutimos ejemplos de semiconductores, aislantes y metales tomados del cálculo de la referencia [4].

Consideremos, en primer lugar, dos sólidos covalentes como el silicio y el diamante y dos esencialmente covalentes como el SiC y el GaAs. El Si y el C cristalizan en la red del diamante, formada por dos estructuras *fcc* interpenetradas, con dos átomos por celda primitiva. El SiC y el GaAs cristalizan en la red de la blenda de cinc, semejante a la del diamante pero con dos átomos distintos en cada celda. En los cuatro casos tenemos 8 electrones de valencia por celda. En el Si, C, y SiC cada átomo aporta cuatro electrones. En el GaAs, el Ga aporta tres y el As cinco. Los cristales de Si y C son ejemplos de enlace homopolar covalente. En los compuestos SiC y GaAs debemos esperar contribuciones iónicas.

La estructura de bandas de estos cuatro cristales muestra un claro *bandgap*. Si el techo de las bandas ocupadas define el cero de energías, en los cuatro casos encontramos las cuatro bandas de energía más baja (bandas de valencia, de índice $n = 1, 2, 3$ y 4) completamente ocupadas por tener cada cristal 8 electrones de valencia. El *bandgap* se extiende desde el techo de la banda 4 hasta el fondo de la banda vacía de menor energía. Los cristales puros, libres de defectos e impurezas, tienen la energía de Fermi en el centro del *bandgap*. Todas las bandas por encima del *bandgap* están vacías. Como consecuencia, en las inmediaciones de la energía de Fermi no hay estados electrónicos, ni llenos ni vacíos. La transición electrónica desde el techo o máximo de la banda de valencia (MBV) hasta el fondo o mínimo de la banda de conducción (MBC) no puede darse por activación térmica: la energía del *bandgap*, ϵ_{gap} , es del orden de $1.5 \text{ eV} \approx 18000\text{K}$, de modo que el cristal funde antes de alcanzar una temperatura que implique un factor de Boltzmann $\exp(-\epsilon_{\text{gap}}/k_B T)$ apreciable. A las temperaturas accesibles, la ocupación electrónica de la banda de conducción es por tanto despreciable, lo que hace que estos sistemas no conduzcan, pues sus bandas de valencia están completamente ocupadas. Una banda llena en un cristal puro no conduce porque un campo eléctrico aplicado modifica por igual todos los vectores de onda, por lo que todos los estados permanecen ocupados y no puede fluir corriente eléctrica alguna. Este argumento es tan válido para los semiconductores Si y GaAs ($\epsilon_{\text{gap}} = 1,17$ y $1,52 \text{ eV}$, respectivamente) como para los aislantes C y SiC ($\epsilon_{\text{gap}} = 5,48$ y $2,39 \text{ eV}$, respectivamente).

Este resultado es general: la ausencia de niveles próximos (dentro del orden de 0.01 eV) al nivel de Fermi identifica a semiconductores puros (intrínsecos) y aislantes. Sólo si estos sistemas adquieren defectos o impurezas pueden tener niveles próximos a ϵ_F y gracias a ellos convertirse

en conductores. Por esta razón los semiconductores y aislantes impurificados son tan relevantes en microelectrónica.

En estos sistemas la banda de menor energía tiene un acusado mínimo en el punto Γ . En las inmediaciones de este punto es parabólica y muy parecida a la correspondiente banda del modelo de electrones libres. La segunda banda presenta un máximo en el punto Γ que es el MBV. La banda de conducción puede tener el mínimo en Γ , como ocurre en el GaAs, pero puede tenerlo en otro punto de menor simetría, como ocurre en los otros tres casos. Si el MBV y el MBC están ambos en Γ decimos que el cristal tiene *bandgap* directo. En caso contrario el *gap* se llama indirecto. Esta diferencia de tipo de *gap* juega un papel importante en el cálculo de las propiedades ópticas del material, como veremos en el apartado 2.4.

Un detalle importante de la banda de valencia es su anchura o diferencia de energía entre su techo y su fondo. Para el Si y el AsGa ronda los 12.5 eV mientras que para el SiC es de unos 16 eV y en el diamante de unos 23 eV. Esta anchura se origina por la interacción enlazante de los estados s y p de valencia. En ella influyen la separación atómica $s - p$ y la intensidad de la interacción entre los estados híbridos sp^3 de dos átomos vecinos. En el C, los $2s$ y $2p$ están más separados que los $3s$ y $3p$ del Si. Además, los híbridos $2s 3p^3$ dan elementos de matriz mayores que los $3s 3p^3$ del Si. Ambos fenómenos cooperan para dar una anchura de banda de valencia casi doble en el C que en el Si.

La imagen de enlace de estos sistemas deducible de la estructura de bandas es la de los híbridos sp^3 . La banda fundamental es esencialmente s mientras que las tres siguientes son predominantemente p . Los estados enlazantes están doblemente ocupados y los antienlazantes vacíos forman las bandas de conducción. En los compuestos heteroatómicos, los estados enlazantes cercanos al MBV se asocian con el elemento más electronegativo (C en SiC, As en GaAs) mientras que los estados p antienlazantes cercanos al fondo de la banda de conducción se asocian al elemento menos electronegativo.

En el punto Γ , los tres estados p están degenerados debido a la alta simetría de este punto, pero la degeneración se rompe a medida que la banda se aleja de él, como consecuencia de la caída de simetría y de la variación de composición de los estados cristalinos. Asimismo, los cristales con dos átomos distintos muestran una banda fundamental bien separada de las otras tres componentes de la valencia. Es el estado s , análogo al estado fundamental del elemento más electronegativo.

Como en el análisis habitual de la estructura electrónica molecular, las representaciones de la densidad electrónica permiten identificar los enlaces covalentes por la acumulación de carga entre dos centros. La densidad en Si y C muestra simetría propia del enlace homopolar, mientras que en los compuestos SiC y GaAs la distribución es asimétrica, acumulándose en torno al elemento más electronegativo. Análogamente, la densidad revela las diferencias entre las densidades s y las p , así como las habituales entre estados enlazantes, con acumulación de carga entre núcleos, y antienlazantes, con nodos en el centro del enlace.

El cálculo de bandas resulta muy diferente para cristales metálicos como el Al, que es un metal simple con estados s y p , o la plata, con estados $4d$ y $5s$. El Al tiene una banda fundamental casi parabólica. Tiene 3 electrones de valencia por átomo ($3s^2 3p^1$) y un único átomo por celda, lo que implica tres electrones para ocupar las bandas de valencia. En promedio esta carga representa 1.5 bandas ocupadas. La banda fundamental está completamente llena y la segunda, que es esencialmente una banda p , está vacía en el punto Γ pero ocupada parcialmente en otras regiones de la PZB, contribuyendo así al enlace. La imagen resultante es la típica del enlace metálico, con una banda fundamental s distribuida uniformemente en torno a cada centro y una densidad de carga total repartida por todo el cristal también de modo uniforme. Las bandas por encima de la $n = 4$ son antienlazantes y están vacías en toda la PZB. Como corresponde a un metal, la estructura de bandas muestra estados ocupados y vacíos muy próximos a la energía de Fermi.

Un metal como la Ag, finalmente, tiene una estructura de bandas más compleja que la del Al.

Tiene la capa $4d$ llena y un electrón en los estados $5s$, lo que hace 11 electrones de valencia por celda. Por eso presenta cinco bandas $4d$ profundas, con muy poca dispersión y completamente ocupadas. Esta distribución uniforme en la PZB revela que la interacción entre estos estados es muy pequeña. La sexta banda, sin embargo, es una banda $5s$ con gran dispersión. En el punto Γ está casi degenerada con las cinco $4d$, indicando una fuerte interacción $d - s$ con ellas, pero en otros puntos se aleja mucho de estas bandas llenas. De hecho, cruza el nivel de Fermi varias veces y en promedio está sólo semiocupada. Si prescindimos de las bandas $4d$, el resto del diagrama es similar al discutido para el Al y como en él, existen estados muy próximos al nivel de Fermi en toda la PZB, haciendo de este cristal un buen conductor. Los mapas de densidad electrónica muestran que la mayoría de la carga de valencia se concentra esféricamente en torno a los centros (10 electrones de cada 11) mientras que la densidad $5s$ se reparte entre los centros y determina el enlace metálico. La imagen de la densidad es la típica de un metal noble.

La estructura de bandas de los compuestos de metales de transición es más difícil de obtener cuantitativamente que la de los compuestos de los grupos principales, dada la degeneración de los estados nd y su interacción con otros estados próximos en energía, tanto del metal como de los aniones. Estos sistemas son difíciles de caracterizar mediante estructura de bandas porque en ellos es importante la energía de correlación. Se sabe que el uso de potenciales efectivos monoeléctricos produce errores en el *bandgap* de incluso un orden de magnitud. El análisis de Zaanen, Sawatzky y Allen [5] mostró que puede obtenerse una imagen coherente para muchos haluros, óxidos y sulfuros de estos metales con un modelo en el que los estados nd se consideran localizados, debido a su escasa dispersión (ondas casi planas) y los estados aniónicos deslocalizados. Es una rotura de simetría traslacional limitada a los estados nd . La estructura electrónica se describe con cuatro magnitudes: U es la energía de interacción de Coulomb y cambio que aparece en las excitaciones de transferencia de carga $d_i^n d_j^n \rightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$, donde (i, j) son posiciones del metal y n número de electrones; Δ es la energía de transferencia de carga correspondiente a la excitación $d_i^n \rightarrow d_i^{n+1} L^1$, donde L^1 es el símbolo de un hueco en la banda aniónica de valencia; T es la energía de hibridación, que se supone localizada (independiente del vector de onda); W es la anchura de la banda de valencia. Todas se calculan mediante una metodología de funciones de Green sobre estados n -electrónicos que incorpora energía de correlación. El *bandgap* depende de U y Δ y el método permite identificar un diagrama de fases en el plano $U/T - \Delta/T$. Las regiones más características de este diagrama son:

- (A) Si $U < \Delta$ el *gap* es proporcional a U , es de naturaleza $d - d$, lo que se conoce como régimen de Mott-Hubbard (MH) y es un aislante MH. En este régimen, los electrones y los huecos se mueven en la banda d y ambos tienen masas efectivas altas (electrones y huecos pesados). La masa efectiva m^* es una magnitud tensorial que aparece en la dinámica de las partículas. El elemento ij del tensor de masa efectiva inverso, $\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij}$, es la derivanda segunda de la energía de banda $E(\vec{k})$ respecto de los componentes k_i y k_j . Tanto los electrones como los huecos tienen masa efectiva, que depende de la banda y de su dirección. Cuando m^* es grande se dice que la partícula es pesada y cuando es pequeña se habla de partícula ligera. Ejemplos de este régimen son los óxidos y haluros de los elementos de la parte izquierda del período d , como V_2O_3 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3 .
- (B) Si $U > \Delta$, el *gap* es proporcional a Δ y su naturaleza no es $d - d$ sino de transferencia de carga. Son semiconductores con huecos ligeros en la banda de valencia aniónica y electrones pesados en la banda d . La energía del *gap* crece con la electronegatividad del anión. Ejemplos: algunos haluros y óxidos de los elementos de la parte derecha del período: cobalto, níquel y cobre.
- (AB) Región intermedia entre las dos anteriores, atravesada por la bisectriz del plano y limitada

por dos curvas definidas por la aparición de estados ligados de la configuración d^{n-1} . En esta región el sistema tiene electrones pesados y huecos de masa intermedia. Compuestos como NiO, NiF₂, CuF₂.

- (C) Zona de valores muy pequeños de U . Son los compuestos metálicos de tipo banda- d , con huecos y electrones pesados. Las fases de alta temperatura de los trióxidos de los elementos con menos de 5 electrones d son ejemplos de esta región.
- (D) Metales tipo p , correspondientes a la región próxima al eje U/T , de bajo valor de Δ , con huecos ligeros en la banda aniónica de valencia. Ejemplos: sulfuros y seleniuros de metales de la parte derecha del período.
- (CD) Región intermedia entre los metales p y los semiconductores de transferencia de carga, de más difícil caracterización, dadas las fuertes fluctuaciones de los estados d^n , $d^{n-1}L^1$ y otros.

El análisis de este modelo revela una gran variedad de conductas entre los compuestos de metales de transición. Un valor alto de la interacción coulombiana U es condición necesaria pero no suficiente para la aparición de *gaps* altos y con ellos el carácter aislante o semiconductor. También muestra que la substitución del cambio y la correlación por un potencial monoeléctrico efectivo implica una reducción muy fuerte del *bandgap* y la aparición errónea del carácter metálico. Finalmente, en el límite de valores grandes del *bandgap*, el modelo produce resultados que tienden a los encontrados con modelos de *cluster*.

2.3. Densidad de estados

Como consecuencia de la simetría traslacional del cristal puro, los autovalores y autovectores del hamiltoniano monoeléctrico dependen del vector de onda \vec{k} . Esto hace que cada nivel de energía sea función de las tres componentes k_x, k_y, k_z , de modo que no es posible hacer una representación de la energía frente \vec{k} . Esta limitación la encontramos, por ejemplo, al analizar las autofunciones del átomo monoeléctrico, $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$, y la resolvemos representando, por un lado, la función radial frente a la coordenada r y, por otro, preparando diagramas polares de los armónicos esféricos. La PZB de los cristales no tiene, sin embargo, simetría esférica, por lo que no es ventajoso analizar la energía frente al módulo de \vec{k} y, separadamente, frente a los ángulos. Hemos visto que una solución general es representar la energía a lo largo de una serie de direcciones especiales de la PZB, desde el origen Γ hasta los puntos seleccionados en la frontera de la zona. El resultado es el diagrama de las bandas electrónicas. Esta solución explora toda la información relevante de la energía y permite analizar también su gradiente, $\vec{\nabla}_k E_n(\vec{k})$, que mide la velocidad media de los electrones y los huecos y permite hablar de partículas pesadas y ligeras. Otra solución consiste en representar el número de estados, por unidad de energía, como función de la energía. Esta función se llama *densidad de estados*, (DOS), y su variación con E es una representación monodimensional menos detallada que la estructura de bandas pero igualmente importante en la caracterización de la estructura electrónica de los materiales.

Como veremos en el apartado 5, la densidad de estados del gas de electrones libres se obtiene inmediatamente de la relación analítica que liga la energía con el vector de onda en ese modelo. Resulta variar con la energía como $E^{1/2}$:

$$g(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{3n}{2E_F} \left(\frac{E}{E_F} \right)^{\frac{1}{2}} dE, \quad (1)$$

donde $n = N/V$ es la densidad electrónica, $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ la energía de Fermi y $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ el vector de Fermi. Por tanto, $g(E_F) = 3n / 2E_F$. En un cristal real necesitamos la estructura de

bandas $E = E_n(\vec{k})$ para calcular la DOS. Veremos en el apartado 6.4 que es posible encontrar las expresiones generales para esta función:

$$g(E) = \sum_n g_n(E) = \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \int_{E_n(\vec{k})=E} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_k E_n(\vec{k})|} = \sum_n \frac{1}{4\pi^3} \int \delta(E - E_n(\vec{k})) d\vec{k}, \quad (2)$$

en la primera de las cuales la integral se realiza sobre una superficie del espacio k en la que la energía es constante e igual a E . Los ceros del gradiente en el denominador son de primer orden por lo que contribuyen en una cantidad finita a la integración sobre la superficie S , pero introducen discontinuidades en la pendiente de la densidad de estados, características del material. Son las singularidades de van Hove. Si el gradiente es nulo en $\vec{k} = \vec{k}_0$, el desarrollo de la energía en serie de Taylor en torno al punto crítico adopta la forma:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \sum_{i=1}^d c_i (k_i - k_{0,i})^2, \quad (3)$$

y los signos de los c_i determinan el tipo de punto crítico. En tres dimensiones, tenemos los casos siguientes. Si los tres coeficientes son positivos, el extremo es un mínimo y suele llamarse punto crítico de tipo 0. Si hay uno o dos coeficientes negativos, los extremos son puntos de silla llamados puntos críticos de tipo 1 o de tipo 2, respectivamente. Si los tres son negativos, se trata de un máximo o punto crítico de tipo 3. El número de puntos críticos de cada tipo viene determinado por un teorema que establece que una función de d variables, periódica en todas ellas, como es la energía en las componentes de \vec{k} , tiene $N^l = \binom{d}{l}$ puntos críticos de tipo l , donde l es el número de coeficientes negativos en el desarrollo de Taylor. En tres dimensiones tenemos, por tanto, un mínimo y un máximo, y tres puntos críticos de tipo 1 y de tipo 2. Jones y March [6] discuten en detalle el análisis de estos puntos críticos, subrayando la utilidad de las relaciones de Morse, que establecen los resultados:

$$N^0 \geq 1, \quad N^1 - N^0 \geq 2, \quad N^2 - N^1 + N^0 \geq 1, \quad N^3 - N^2 + N^1 - N^0 = 0. \quad (4)$$

Estas relaciones son más fértiles que el teorema citado porque de ellas deducimos que $N^0 \geq 1, N^1 \geq 3, N^2 \geq 3, N^3 \geq 1$, relaciones que permiten continuar la búsqueda de puntos críticos. Así, si encontramos varios puntos críticos por argumentos de simetría, podemos verificar si se cumplen las relaciones de Morse. Si no se satisfacen, es necesario continuar la búsqueda.

En la función DOS pueden identificarse muchas de las características de la estructura de bandas comentadas en el subapartado anterior. Así, los materiales semiconductores y aislantes revelan claramente la presencia de bandas llenas, *bandgaps*, y bandas vacías o semiocupadas. Los metales de los grupos principales, con estados electrónicos s y p , muestran densidad de estados apreciable en las inmediaciones de la energía de Fermi, lo que los diferencia claramente de los semiconductores y los aislantes. Los compuestos de los metales de transición exhiben riqueza de picos en su DOS en la zona correspondiente a los estados de valencia nd , pero escasa estructura a mayores energías, donde aparece la densidad de tipo $(n+1)s$ con comportamiento análogo al de los estados del modelo del electrón libre.

La función DOS, como imagen de la estructura electrónica del material, juega un papel interpretativo muy importante en el análisis de múltiples propiedades observables, especialmente porque su forma puede determinarse experimentalmente a partir de datos espectroscópicos. La combinación de resultados de espectroscopía de absorción (XAS) y emisión (XES) de rayos X se utiliza habitualmente para identificar el *bandgap* y muchos detalles importantes de las bandas de valencia en cristales puros, sistemas de impurezas, *clusters* y materiales nanoestructurados. Los datos espectroscópicos permiten en muchos casos, especialmente en combinación con cálculos

cuánticos, identificar las diferentes excitaciones e interacciones electrónicas relevantes. En general, la DOS experimental es un instrumento adecuado para examinar el rendimiento de la metodología computacional adoptada y la relevancia de los diferentes refinamientos teóricos. Un ejemplo típico es la determinación experimental de la estructura electrónica del ZnO nanoestructurado completada por Dong *et al.* [7]. La DOS puede también determinarse, al menos parcialmente, a partir de medidas de resonancia magnética nuclear. En compuestos de composición variable, estas medidas revelan la dependencia de la densidad de estados con la composición y con el desorden iónico, como han demostrado Serventi *et al.* [8] en la familia $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$. Otra fuente de información experimental sobre la forma de la DOS de un semiconductor es el experimento de paso de corriente eléctrica por efecto túnel a través de una unión metal-semiconductor. Puede demostrarse que la derivada de la intensidad con respecto al voltaje aplicado al metal viene dada en función de la DOS del semiconductor, de modo que el barrido del voltaje equivale a un barrido de esta función, por lo que el experimento da cuenta de sus detalles, incluido el *bandgap* [9].

La DOS es sensible al polimorfismo. La comprensión de su sensibilidad a este tipo de cambios de fase es un problema muy exigente para los métodos computacionales, como han discutido Ziglstra *et al.* [10] en relación con el AlCuFe, y Gnani *et al.* [11] en su estudio de cuatro fases polimórficas de la sílice, en el que comparan resultados HF y DFT. La DOS es también muy sensible al tratamiento de la repulsión electrón-electrón, como ilustra el análisis de Kogan y Rosenstein [12] sobre el gas electrónico bidimensional con interacción interelectrónica. La DOS de este sistema muestra una cúspide en las inmediaciones de la energía de Fermi, cuya naturaleza y posición varían con la forma de incluir la repulsión interelectrónica. Asimismo, la interacción electrón-fonón modifica la geometría de la DOS, que muestra una respuesta monótona ante la intensidad de esta interacción, como han demostrado recientemente Dogan y Marsiglio [13].

Estos ejemplos pueden ser suficientes para ilustrar la ubicuidad y relevancia de los análisis de la función DOS en problemas de teoría de enlace, interpretación espectral, composición, estructura geométrica, cambios de fase y otras muchas características de la conducta de los materiales.

2.4. Excitaciones ópticas y excitones

En el lenguaje de la química, la absorción óptica se produce cuando un átomo o una molécula absorben un fotón y pasan del estado electrónico fundamental a un estado electrónico excitado. El electrón captura la energía del fotón incidente haciéndose inestable. Desde su estado excitado puede seguir una variedad de caminos para su desactivación, caminos que estudia la fotoquímica. En el lenguaje de los sólidos, la absorción es una interacción entre el fotón incidente y un electrón que ocupa una banda de valencia, en virtud de la cual el electrón desaparece de esa banda dejando un hueco y, simultáneamente, aparece un electrón en una banda vacía de mayor energía. El sistema electrón-hueco así formado es inestable y necesita de un medio disipativo que lo estabilice, pues, de lo contrario, el proceso se reversibiliza emitiendo un fotón. Este medio, en los cristales, es el sistema de fonones, vibraciones cuantizadas de los núcleos del cristal, o pseudopartículas, que poseen momento y capacidad para interactuar con los electrones.

En los dos lenguajes podemos utilizar la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo para calcular la probabilidad de que el sistema irradiado absorba el fotón incidente. En esta aproximación consideramos que el sistema electrónico se describe, antes de irradiarlo, con un hamiltoniano inicial no perturbado. La perturbación es el campo electromagnético del fotón incidente. El cálculo perturbativo revela que la probabilidad de transición entre dos estados discretos viene dada por la *regla de oro* de Fermi, que aquí escribiremos, en la notación propia del sólido, en términos de estados que tienen momento \vec{k} , es decir, simetría traslacional:

$$P(|i\rangle \rightarrow |f\rangle; \omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n'k' | H^{int} | nk \rangle|^2 \delta(E_{n'}(\vec{k}') - E_n(\vec{k}) - \hbar\omega), \quad (5)$$

donde $|i\rangle \equiv |nk\rangle$ y $|f\rangle \equiv |n'k'\rangle$ son los estados inicial y final del electrón, con energías $E_n(\vec{k})$ y $E_{n'}(\vec{k}')$, respectivamente. Los números n y n' son los índices de banda que se utilizan para etiquetar las bandas electrónicas. El hamiltoniano de interacción es:

$$H^{int} = \frac{e}{mc} \left(e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} \vec{A} \cdot \vec{p} + cc \right), \quad (6)$$

siendo $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, \vec{q} el vector de propagación, ω la frecuencia y \vec{A} el potencial vector del campo del fotón y $cc =$ complejo conjugado. La absorción corresponde al término en $e^{-i\omega t}$ y la emisión al término complejo conjugado.

Si $|nk\rangle$ y $|n'k'\rangle$ son funciones periódicas de Bloch, la integral sobre el espacio real de la probabilidad de transición recoge los factores exponenciales que contienen los vectores \vec{k}, \vec{k}' (habitualmente, ambos en la PZB) y \vec{q} , e impone la regla de selección $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$, que para radiación óptica (visible-UV) se reduce a $\vec{k}' = \vec{k}$, pues $q = 2\pi/\lambda$, con $\lambda \approx 10^4 \text{ \AA}$, mientras que la longitud de onda típica de los vectores k es del orden del espaciado interatómico, es decir, del orden de 1 \AA . Las transiciones que satisfacen la regla de selección $\vec{k} = \vec{k}'$, conocida como regla de *conservación del momento*, son las transiciones directas o verticales en la PZB, las únicas permitidas en el espectro óptico si no hay otras excitaciones presentes. Si entran en juego otras excitaciones con su momento correspondiente, la función inicial contiene el vector electrónico \vec{k} y el vector de la pseudopartícula presente, digamos \vec{k}_p , de modo que la regla de selección pasa a ser $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{k}_p$ y podemos tener valores no nulos de la probabilidad de absorción con $\vec{k} \neq \vec{k}'$. Estas pseudopartículas pueden ser fonones, impurezas, defectos o bien otros electrones o huecos. En cristales puros el caso más común es el que involucra fonones. Estas transiciones que modifican el vector electrónico no son verticales en la PZB y se llaman indirectas. A diferencia de las directas, pueden darse entre dos bandas (transiciones interbanda) o en una misma banda (intrabanda), pero entonces la banda debe cruzar el nivel de Fermi, porque la transición debe producirse desde un estado ocupado a otro vacío.

Para calcular la probabilidad de transición de una absorción de radiación de frecuencia ω , hay que realizar la suma de todos los términos de la ecuación 5 que involucren parejas de estados cuya diferencia de energía $\Delta E = E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k}')$ sea igual a $\hbar\omega$, pues tales parejas son las únicas que sobreviven a la acción de la delta de Dirac en tal ecuación. Además, los estados involucrados deben respetar la conservación del momento y el estado inicial debe ser un estado ocupado mientras que el final debe ser un estado vacío. El estado inicial suele ser un estado de la banda de valencia y el final uno de la banda de conducción. Las transiciones indirectas intrabanda son una excepción, pues en ellas los dos estados pertenecen a la misma banda de valencia, pero difieren en su energía: el inicial está por debajo del nivel de Fermi y por tanto ocupado y el final está por encima y está vacío. Una aproximación frecuente consiste en aceptar que en la ecuación 5 los elementos de matriz del hamiltoniano de interacción son independientes del vector de ondas y de los detalles de los estados inicial y final. Entonces el cálculo se reduce a una suma sobre deltas de Dirac de la forma:

$$P(i \rightarrow f; \omega) = P_0 \sum_{\vec{k}} \sum_v \sum_c \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega), \quad (7)$$

donde los subíndices c y v indican conducción y valencia, respectivamente, y P_0 es el valor constante que recoge las constantes de la ecuación 5 y el elemento de matriz calculado para el valor elegido de \vec{k} .

Esta expresión tiene un gran parecido con la fórmula de la densidad de estados recogida en la parte final de la ecuación 2, que incluye todos los estados con energía $E_n(\vec{k})$ igual al valor especificado E . La diferencia es que ahora, en la absorción óptica, la suma que da la probabilidad de transición es una suma sobre *parejas* de estados, en la que hay que contar las bandas de valencia (suma sobre la v), las de conducción (suma sobre la c) y recoger todos los estados \vec{k} (la integral)

que satisfagan la regla de selección de conservación del momento y la delta de Kronecker sobre la diferencia de energías. El resultado es una densidad de estados conjunta o de parejas, conocida en la literatura como JDOS, por las iniciales inglesas de *joint density of states*.

La ecuación anterior para la probabilidad de transición de excitaciones a través del *bandgap* determina la forma del espectro de absorción, de ahí su importancia. En las transiciones directas el elemento de matriz del hamiltoniano de interacción aparece como factor multiplicativo en la JDOS y produce un término espectral de la forma $(E - E_{\text{gap}})^{1/2}$. En las transiciones indirectas estos elementos de matriz dependen del momento que transfiere al cristal la partícula incidente (fotón o electrón) y dan lugar a términos de la forma $(E - E_{\text{gap}})^{3/2}$ en el espectro. La presencia del momento de la partícula que asiste la transición modifica notablemente el espectro, como han discutido Rafferty y Brown [14] en su análisis de las transiciones directas e indirectas a través del *bandgap*.

Como la DOS, la JDOS puede determinarse experimentalmente a partir de datos espectroscópicos. Y, desde luego, puede obtenerse a partir de los resultados del cálculo de la estructura de bandas. También como la DOS, esta densidad de parejas tiene singularidades de van Hove que producen detalles significativos en el espectro y ayudan a interpretar el origen y naturaleza de los picos espectrales.

La JDOS es sensible a la interacción electrón-fonón, que puede ensanchar sus singularidades y alterar de diferentes modos su estructura. Privalov *et al.* [15] han discutido en detalle el papel de esta densidad en los espectros Raman de rayos X, en relación con la importancia relativa de las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón. La JDOS es también sensible a alteraciones del material como cambios de concentración de uno o varios componentes, presencia de defectos e imperfecciones o grado de desorden cristalino, como demostraron Knief y von Niessen en sus estudios sobre α -Si y α -Si:H [16] y Kudryavtsev, Lee y Rhee en el problema del desorden estructural en aleaciones [17].

La discusión sobre la absorción óptica presentada hasta aquí corresponde a la imagen monoeléctrica, centrada en el concepto de transición banda-banda. Este modelo encuentra dificultades insalvables cuando se aplica a la interpretación del espectro de absorción óptica de materiales aislantes como los cristales iónicos. Estos cristales tienen un *bandgap* de varios electronvoltios y sin embargo presentan en las inmediaciones del origen de la absorción una gran riqueza de picos espectrales difícilmente asignables a transiciones entre bandas. Esta dificultad fue el origen de la teoría de las excitaciones colectivas o *excitones* desarrollada en los primeros tiempos de la mecánica cuántica por Frenkel [18] y Wannier [19]. Las excitaciones colectivas implican movimiento coherente de muchas partículas, con un comportamiento diferente del de las partículas reales. Por ejemplo, los excitones son bosones, tienen vector \vec{k} y transportan energía, aunque no transportan carga. El electrón excitado no es capaz de separarse del hueco producido en la banda de valencia, de modo que el par electrón-hueco forma un sistema estable con espectro discreto y continuo, formalmente análogo al del átomo monoeléctrico. Esta teoría muestra que la repulsión coulombiana interelectrónica produce un desdoblamiento de los niveles de la teoría de bandas que es apropiado para interpretar la riqueza espectral observada.

Se habla habitualmente de dos tipos de excitones: excitones fuertemente enlazados o de Frenkel y excitones con enlace débil o de Mott-Wannier. Ambos son estados ligados electrón-hueco y no existe una diferencia nítida entre ambos. Son más bien dos límites bien conocidos. Los excitones de Frenkel tienen energías de enlace del orden del electronvoltio. Están muy localizados, de modo que el electrón y el hueco tienen alta probabilidad de hallarse en el mismo átomo o ion. Aparecen en haluros alcalinos y en cristales moleculares. Son bien conocidos los de cristales de moléculas aromáticas. Los excitones de Mott-Wannier tienen energía de enlace menor, del orden de 1-10 meV. Están deslocalizados en una región que incluye varios átomos y aparecen en semiconductores de pequeño *bandgap* y alta constante dieléctrica. Es frecuente hablar, también, de excitones de

transferencia de carga, como un tercer tipo de excitón, para referirse al caso en el que el electrón excitado está localizado en un primer vecino del sitio en el que se localiza el hueco.

El tratamiento cuantitativo de los excitones consiste en calcular los efectos de la interacción interelectrónica sobre la estructura de bandas obtenida en la aproximación de una partícula. Los dos tipos de excitones se tratan de modo formalmente análogo, aunque con diferencias de detalle. Además de las referencias originales, [18], [19], pueden consultarse los textos de Kaxiras, capítulo 5 [9]. Kittel, capítulo 15 [20], o Callaway, capítulo 6 [21]. El hamiltoniano del problema de N electrones se puede escribir como:

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} \hat{V}(\vec{r}_i - \vec{r}_j), \quad (8)$$

donde $\hat{h}(\vec{r}_i)$ es el hamiltoniano monopartícula periódico y $\hat{V}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ es el potencial que incluye la repulsión interelectrónica coulombiana no incluida en $\hat{h}(\vec{r}_i)$. Las funciones de base más apropiadas para tratar el excitón de Mott-Wannier son las funciones deslocalizadas de Bloch. Para los de Frenkel son más adecuadas las funciones localizadas de Wannier. Las funciones monoeléctricas se acoplan con funciones de espín y con las funciones resultantes se construyen determinantes de Slater.

Si consideramos un sistema con las bandas de valencia llenas (doblemente ocupadas) y las de conducción vacías, el estado fundamental del hamiltoniano de una partícula correspondiente al cristal sin perturbar será un singlete con vector de onda cero ya que para cada valor de \vec{k} ocupado hay un valor $-\vec{k}$ ocupado y hay tantos estados con $m_s = 1/2$ como con $m_s = -1/2$. A continuación creamos funciones excitónicas eliminando un electrón de un sitio de la banda de valencia y creando un electrón en otro sitio en una banda vacía. El estado resultante de la excitación puede tener espín cero o uno, por lo que es ventajoso adaptar los determinantes a estos valores de espín. Los estados multieletrónicos con espín total bien definido serán, en general, combinaciones lineales de determinantes. El cálculo de elementos de matriz del hamiltoniano en esta base se simplifica porque dado que el hamiltoniano no contiene espín, sus elementos de matriz entre funciones de distinto espín son nulos. Además, como hemos discutido antes, el vector de onda se debe conservar porque el vector del fotón es del orden de 10^{-4} veces el electrónico.

La diagonalización del hamiltoniano multieletrónico en la base de determinantes excitónicos da los estados excitónicos y las correspondientes energías. Este desdoblamiento es el que permite analizar los picos espectrales. De una parte, donde antes de contemplar la existencia de excitones teníamos sólo las energías de las bandas, ahora tenemos más estados porque los autovalores del hamiltoniano de la ecuación 8 no son, en general, todos iguales. Esta situación es comparable a la que encontramos en teoría de perturbaciones de un nivel estacionario degenerado. En segundo lugar, la probabilidad de transición equivalente a la descrita en la ecuación 5 se modifica porque el hamiltoniano de interacción hay que calcularlo entre los autoestados excitónicos en lugar de hacerlo sobre estados de las bandas. La ecuación correspondiente incorpora una delta de Kronecker sobre el espín total, porque el hamiltoniano de interacción tampoco contiene variables de espín. La JDOS involucra ahora, como parejas de energía, la del estado fundamental antes de la excitación y la del estado excitónico considerado. El resultado es que obtenemos una colección de picos en las inmediaciones del origen de absorción predicho por la teoría de bandas. Alguna de estas absorciones puede aparecer a energías menores que el valor del *bandgap* y el resto están en el *gap*.

Los espectros excitónicos se identificaron en la década de 1930 en haluros alcalinos, en cristales moleculares en los 1940s y en semiconductores en los 1950s. Desde entonces la espectroscopía y, en general, la física excitónica, se ha desarrollado intensamente. Se han identificado complejos de excitones, como los análogos a la molécula diatómica bielectrónica, llamados biexcitones, o los complejos estables excitón-impureza. Se ha investigado la interacción excitón-fonón, cuya importancia ya fue señalada por Frenkel. Los excitones se pueden acoplar fuertemente con los fonones

porque su energía depende de la interacción interatómica que es muy sensible al movimiento nuclear. Una consecuencia de esta interacción fuerte es la autocaptura (*self-trapping*) de los excitones, que puede aparecer cuando la anchura de banda excitónica es tan pequeña que el excitón no se propaga. La anchura de banda depende del factor de Boltzmann $\exp(-E_{ef}/\hbar\bar{\omega})$, donde $\bar{\omega}$ es la frecuencia fonónica media y E_{ef} la estabilización producida por la interacción excitón-fonón. Cuando E_{ef} es muy grande, la anchura de banda del excitón tiende a cero. Este fenómeno es importante en haluros alcalinos y cristales de gases nobles, en los que la autocaptura excitónica suele verse como la causa principal del éxito de las teorías de campo cristalino y campo de los ligandos, que no consideran explícitamente los efectos excitónicos y tratan los estados electrónicos excitados e incluso la interacción vibrónica como fenómenos completamente localizados. Una buena referencia sobre física excitónica es la recopilación de Rashba y Sturge [22] y un ejemplo de la fertilidad del campo, el trabajo de Lefebvre *et al.* [23] en el que los autores argumentan que el movimiento relativo del par electrón-hueco no debe considerarse de dimensión 1, 2 o 3. Por ello, describen los excitones en términos de un espacio métrico de dimensión no entera del que obtienen muchas de las características conocidas, como los espectros discreto y continuo o la JDOS.

2.5. Energía total y propiedades termodinámicas

La determinación de la energía total de los cristales y superficies como función de las coordenadas de sus átomos componentes ha sido una de las extensiones más interesantes de la teoría de bandas en los últimos veinte años. Este interés procede de la gran cantidad de información deducible de la función energía total. Muchas magnitudes elásticas y termodinámicas de equilibrio se obtienen de forma no empírica a partir de esta energía. Además, las fuerzas que actúan entre los átomos del sistema se deducen de la energía total a través del teorema de Hellmann-Feynman. Si la energía total se obtiene con métodos cuánticos rigurosos, las fuerzas interatómicas y su variación con la separación internuclear son calculables a partir de las leyes de la mecánica cuántica. Con ellas se ha podido implementar la dinámica molecular *ab initio*, en contraste con la versión clásica en la que los potenciales de interacción son empíricos.

En sistemas con muchos átomos en la celda unidad, el cálculo de la energía total ha incorporado frecuentemente tres ingredientes básicos: (a) un esquema DFT para formular la obtención de los estados electrónicos del material, muchas veces en el contexto de la aproximación de la densidad local (LDA), que para este objetivo ha dado buenos resultados, (b) un uso sistemático de pseudopotenciales para representar los *cores* iónicos, reduciendo así el problema a los electrones de valencia. Esta aproximación ha conocido muchas variantes y es especialmente ventajosa cuando el cristal contiene átomos de muchos electrones, y (c) una conexión entre la formulación DFT y la aproximación de electrones fuertemente enlazados (*tight binding*, TB), a veces denominada DFTB, que ha permitido formular una variedad de métodos simplificados cuya rapidez procede de las aproximaciones propias del concepto TB, que, en esencia, limita las interacciones a los primeros vecinos.

La conexión DFTB surgió del deseo de tratar sistemas muy complejos con métodos no tan costosos como la DFT estándar. Su difusión se aceleró gracias a las ideas de Foulkes y Haydock [24]. Estos autores mostraron que los modelos TB son interpretables como aproximaciones estacionarias de la DFT autoconsistente y propusieron reglas para obtener formas apropiadas de los potenciales de interacción y elementos de matriz del hamiltoniano. Muchos de los trabajos que siguieron simulaban la energía con esquemas TB bien parametrizados a partir de cálculos rigurosos en sistemas modelo. Más recientemente, se han desarrollado varios métodos libres de parámetros. Como ejemplo podemos citar el trabajo de Elstner *et al.* [3] en el que la energía total DFT se desarrolla en serie de las fluctuaciones de la densidad electrónica. La expresión de orden cero es la versión TB no autoconsistente estándar, mientras que la de segundo orden contiene en los elementos de matriz

contribuciones coulombianas entre las fluctuaciones que representan la interacción electrostática de largo alcance entre cargas puntuales. Este método ha resultado ser apropiado para calcular una gran variedad de propiedades en sistemas de interés biológico con muchos átomos en la celda elemental.

La estructura básica de un cálculo DFT-LDA como el indicado puede resumirse del siguiente modo. La energía total de un cristal en una configuración nuclear etiquetada con el símbolo colectivo \vec{R} , $E^{tot}(\vec{R})$, se escribe en la forma:

$$E^{tot}(\vec{R}) = E_{cin} + E_{ion-elec} + E_{elec-elec} + E_{ion-ion}, \quad (9)$$

donde

$$E_{cin} = \sum_{\vec{k}} \langle \psi_{\vec{k}} | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 | \psi_{\vec{k}} \rangle, \quad (10)$$

es la energía cinética de los electrones de valencia (unidades atómicas) y los $|\psi_{\vec{k}}\rangle$ son los autoestados del hamiltoniano cristalino monoeléctrico, caracterizados por su vector \vec{k} . La suma se extiende a todos los estados ocupados, es decir, $\vec{k} \leq \vec{k}_F$. La energía $E_{ion-elec}$ es la atracción entre los electrones de valencia y los *cores* descritos por el pseudopotencial $V^{ps}(\vec{r})$:

$$E_{ion-elec} = \sum_{\vec{k}} \langle \psi_{\vec{k}} | V^{ps}(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}} \rangle. \quad (11)$$

$E_{ion-ion}$ es la energía de repulsión electrostática entre los *cores*, calculable por el método de Ewald (Ver, por ejemplo, Ref. [9], apéndice F.2):

$$E_{ion-ion} = \sum_{i < j} Z_i \cdot Z_j |\vec{R}_i - \vec{R}_j|^{-1}, \quad (12)$$

donde Z_i es la carga del *core* en la posición \vec{R}_i .

$E_{elec-elec}$ es la interacción interelectrónica, que debe incluir repulsión coulombiana, cambio y correlación electrónica, y que en DFT puede escribirse como:

$$E_{elec-elec} = \frac{1}{2} \int V^C(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E^{XC}[\rho(\vec{r})], \quad (13)$$

cuyo primer término es la repulsión interelectrónica coulombiana, que viene dada por la integral del operador de Coulomb $V^C(\vec{r})$ sobre la densidad, y el segundo recoge las contribuciones de cambio y correlación a través el funcional de la densidad correspondiente, $E^{XC}[\rho(\vec{r})]$. La densidad electrónica es la suma sobre estados ocupados:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}|^2, \quad (14)$$

y el operador de Coulomb es:

$$V^C(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} d\vec{r}' = \sum_{\vec{k}} \int \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (15)$$

En la aproximación LDA, el funcional E^{XC} viene dado por una función local de la densidad, que llamamos $\epsilon^{XC}[\rho(\vec{r})]$, a través de la integral:

$$E^{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon^{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (16)$$

$\epsilon^{XC}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de cambio y correlación por electrón del gas electrónico uniforme de densidad $\rho(\vec{r})$, de modo que la aproximación LDA implica que el gas electrónico *no* uniforme del sistema real puede tratarse como si fuera un gas uniforme de densidad constante. Esta aproximación debería dar buenos resultados en los casos en los que la densidad fuera casi uniforme, pero también los da en otros en los que $\rho(\vec{r})$ está lejos de serlo, como ocurre, por ejemplo, en las moléculas.

Con estas expresiones disponemos de una forma para $E^{tot}(\vec{R})$ en la que la energía cinética, la interacción *core*-valencia y la repulsión coulombiana son integrales sobre los estados $\psi_{\vec{k}}$, mientras que los términos de cambio y correlación aparecen en una integral sobre la densidad de un funcional. Esta energía puede tratarse variacionalmente con la ligadura de que los estados sean un conjunto ortonormal. Las ecuaciones de Euler-Lagrange resultantes son las ecuaciones de Kohn-Sham que tienen forma análoga a las ecuaciones de Fock salvo en la contribución de cambio y correlación, que se escribe en términos del operador de cambio y correlación, $V^{XC}(\vec{r})$, derivada funcional de la función local $\epsilon^{XC}[\rho(\vec{r})]$ $\rho(\vec{r})$:

$$V^{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial \rho(\vec{r})} [\epsilon^{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r})] = \epsilon^{XC}[\rho(\vec{r})] + \frac{\partial \epsilon^{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \rho(\vec{r}) = \epsilon^{XC}[\rho(\vec{r})] + \Delta V^{XC}[\rho(\vec{r})], \quad (17)$$

de modo que las ecuaciones de una partícula son:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + V^{ps}(\vec{r}) + \int \rho(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} d\vec{r}' + V^{XC}(\vec{r}) \right] |\psi_{\vec{k}}\rangle = \epsilon_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}\rangle. \quad (18)$$

De estas ecuaciones obtenemos las energías monoeléctricas multiplicando por la izquierda por la función $\psi_{\vec{k}}$ e integrando. La suma de estas energías es:

$$\sum \epsilon_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} \langle \psi_{\vec{k}} | -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + V^{ps}(\vec{r}) | \psi_{\vec{k}} \rangle + \int \int \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} d\vec{r} d\vec{r}' + \int V^{XC}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (19)$$

Con esta suma escribimos la energía total en la forma:

$$E^{tot}(\vec{R}) = \sum_{\vec{k}} \epsilon_{\vec{k}} - \frac{1}{2} \int V^C(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} - \int \Delta V^{XC} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{ion-ion}. \quad (20)$$

Vemos que la energía total es expresable como la suma de las energías monoeléctricas propias del cálculo de estructura de bandas, corregida por un término de repulsión coulombiana, otro de cambio y correlación y la interacción electrostática entre los *cores*. En el tratamiento de los cristales periódicos la densidad electrónica y los potenciales se substituyen por sus transformadas de Fourier. La energía total es entonces la suma de las $\epsilon_{\vec{k}}$ y una colección de sumas sobre vectores de la red recíproca. Este forma es especialmente apropiada para el cálculo de la energía total en sistemas periódicos.

Una expresión como la ecuación 20 puede verse como el origen del acoplamiento DFT-TB, desarrollado con el fin de obtener métodos de cálculo rápidos, robustos y transferibles apropiados para sistemas complejos. Un modelo TB bien parametrizado puede simular aceptablemente el término de la suma de energías monoeléctricas, que suele ser dominante en el cómputo de la energía total. Los restantes términos pueden recogerse en una repulsión efectiva que ha sido simulada con notable éxito mediante potenciales de pareja, ajustados a los resultados de cálculos *ab initio* en sistemas sencillos. A esta operación se refiere el concepto de transferibilidad enunciado antes.

Un programa que calcula bien la energía total de un cristal o superficie para una configuración nuclear arbitraria es una herramienta extremadamente poderosa. La minimización de esta energía

frente a las variables de posición nuclear conduce a la *geometría de equilibrio* del sistema. Dado que el volumen del sistema es expresable como función de las constantes de la celda unidad, la configuración de equilibrio puede obtenerse a partir de los diagramas energía-volumen, en los que en cada valor de volumen se han optimizado los parámetros internos de la estructura.

La diferencia entre la energía de la configuración de equilibrio y la de los átomos a separación infinita da la *energía de cohesión*. La obtención de esta diferencia presenta la dificultad de que el cálculo atómico y el del sistema periódico no tienen, en general, la misma calidad. Sin embargo, el esquema simplificado DFT-LDA descrito ha permitido obtener energías de cohesión de semiconductores y aislantes en buen acuerdo con la información experimental disponible, como ha demostrado la extensa investigación de Marvin L. Cohen y sus numerosos colaboradores durante los últimos veinticinco años. Por ejemplo, Yin y Cohen [25] mostraron que el cálculo *ab initio* basado en el uso de pseudopotenciales y DFT-LDA permite obtener geometrías de equilibrio, entender la estabilidad cristalina y describir correctamente el polimorfismo inducido por presión en cristales de silicio y germanio.

La curvatura en el mínimo de la curva $E^{tot}(V)$ da el *módulo de compresibilidad* a temperatura nula:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E^{tot}}{\partial V^2}, \quad (21)$$

que es una función respuesta del sistema ante la presión aplicada. Cohen ha demostrado [26] que en cristales covalentes como los elementos del grupo IV y los semiconductores III-V y II-VI, el módulo de compresibilidad, ligado íntimamente a la densidad electrónica, varía con la distancia internuclear R como $R^{7/2}$. Esta investigación permite explorar la compresibilidad de compuestos hipotéticos, como el β - C_3N_4 [27], que tiene la estructura del β - Si_3N_4 pero que resultaría ser más covalente, podría ser metastable a la vista de su energía de cohesión relativamente alta, y tendría un módulo de compresibilidad comparable al del diamante.

Magnitudes que definen la respuesta del cristal a la presión aplicada, como la compresibilidad y las constantes elásticas, se extraen de la variación de la energía total con la geometría del cristal. De este cálculo se sigue un análisis termodinámico *a temperatura nula* a través de la función de Gibbs $G = E + pV$. Las curvas de G frente a la presión son las que permiten identificar la fase cristalina más estable y las correspondientes presiones de transición. Con ayuda de la mecánica estadística se puede calcular la entropía del cristal, lo que posibilita el estudio termodinámico a temperaturas finitas, incluyendo la ecuación de estado del material y sus capacidades caloríficas. Estas propiedades abren el camino al análisis *ab initio* de la termodinámica del material.

3. Simetría de traslación

En esta sección examinamos la simetría de traslación por la importancia que tiene en el estudio de los cristales puros. Veremos algunas propiedades algebraicas de los operadores de traslación, las traslaciones infinitesimales y la relevancia de las operaciones de simetría en la resolución de la ecuación de Schrödinger y en la clasificación de sus soluciones.

3.1. Importancia de la simetría

El estudio de la simetría es importante tanto en física clásica como en física cuántica porque muchos aspectos de la conducta observable de los sistemas son deducibles de la existencia de simetrías. Las simetrías describen la invariancia de las ecuaciones fundamentales ante transformaciones de coordenadas. Así, la ecuación de Lagrange para la coordenada k :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_k} = \dot{p}_k, \quad (22)$$

además de determinar la trayectoria $q_k(t)$ permite concluir que si q_k no aparece explícitamente en la lagrangiana, su momento canónico conjugado p_k es una constante de movimiento. Las coordenadas que no aparecen explícitamente en L se llaman cíclicas o ignorables. Decimos que L tiene simetría k para expresar que los cambios de q_k no alteran L ni p_k . Esta forma de ver las ecuaciones de movimiento es todavía más explícita en la formulación hamiltoniana, en la que las coordenadas y momentos tienen el mismo tratamiento, como se ve en las ecuaciones de Hamilton:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (23)$$

Estas dos ecuaciones determinan las funciones $q_k(t)$ y $p_k(t)$ pero además nos dicen que si q_k no aparece en H , p_k se conserva y si p_k no aparece en H , q_k se conserva. Este punto de vista permite ver las ecuaciones de movimiento como teoremas de conservación o enunciados de simetría del problema. Así, si H no contiene la coordenada de posición x , decimos que el espacio es homogéneo a lo largo de esa dirección porque todos los puntos del eje x son dinámicamente equivalentes. Si la coordenada cíclica es un ángulo de rotación en torno a un eje, decimos que el espacio es isótropo y encontramos que el momento angular es una constante de movimiento. Si H no contiene explícitamente el tiempo, decimos que el tiempo es homogéneo y entonces es H la magnitud que se conserva.

En Mecánica Cuántica el punto de vista de la simetría es formalmente análogo al que acabamos de ver. Decimos que un sistema cuántico tiene una simetría cuando podemos encontrar una transformación que deja su operador hamiltoniano invariante. Algunos ejemplos familiares son:

- (i) Rotaciones y reflexiones que transforman el sistema de modo que las configuraciones inicial y final sean indistinguibles.
- (ii) Traslaciones discretas en un cristal puro.
- (iii) Inversión de coordenadas.
- (iv) Permutación de partículas idénticas (electrones o núcleos).
- (v) Traslaciones y rotaciones infinitesimales.

Dado que el operador \hat{H} determina los estados permitidos de un sistema cuántico, la definición de simetría como invariancia de \hat{H} ante una transformación de coordenadas implica conservación del conjunto de tales estados. Una simetría transforma un autoestado de \hat{H} en otro autoestado, conservando su norma, en general. Las simetrías que conservan la norma son transformaciones isométricas o isometrías y representarse por un operador lineal o antilineal, de acuerdo con el enunciado de Wigner [28]: *Toda transformación de simetría es implementable por una isometría lineal o antilineal*. Las transformaciones unitarias, de especial importancia en química cuántica, son isometrías. Las antiunitarias también lo son, porque una transformación es antiunitaria si es isométrica y antilineal.

La simetría es importante, entre otras cosas, porque su existencia impone condiciones sobre los autoestados de \hat{H} (en Mecánica Clásica, sobre las trayectorias) que tienen repercusiones observables. Los operadores de simetría conmutan con \hat{H} , por lo que sus autoestados pueden elegirse de modo que formen un conjunto completo de autoestados comunes al hamiltoniano y a los operadores de simetría. Muchos de estos operadores, como la inversión de coordenadas, las reflexiones, la permutación de dos partículas idénticas, etc., son operadores de cuadrado unidad, por lo que los autoestados permitidos deben ser simétricos o antisimétricos ante la transformación de simetría. La diferente respuesta de los autoestados de \hat{H} al operador de permutación, por ejemplo, impone restricciones de ocupación diferentes, lo que, a su vez, determina la conducta observable de los sistemas.

3.2. Operadores de traslación

Consideremos un sistema de una partícula y un desplazamiento espacial definido por el vector $\vec{\rho}$ que transforma un estado cuántico $|\alpha\rangle \equiv \psi_\alpha(\vec{r})$ en un estado final $|\alpha'\rangle \equiv \psi_{\alpha'}(\vec{r})$. De acuerdo con lo discutido antes, decimos que el sistema tiene simetría de traslación si los estado inicial y final de la transformación coinciden:

$$\psi_{\alpha'}(\vec{r} + \vec{\rho}) = \psi_\alpha(\vec{r}). \quad (24)$$

Hay que observar que en esta ecuación cambian tanto la función como su argumento. Esta identidad no es un fenómeno cuántico sino la invariancia ante la transformación de coordenadas. Así, podemos imaginar un campo escalar $f(\vec{r})$ (que podría ser, por ejemplo, la temperatura) y considerar la transformación $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \mathbf{R}\vec{r}$, donde \mathbf{R} es una rotación representada por una matriz 3×3 . La forma de f tras la rotación será, en general, diferente de la original, digamos $f \rightarrow g$. Como el valor de la temperatura en un punto no depende de la orientación del sistema de referencia, deberá cumplirse la relación:

$$g(\vec{r}') = f(\vec{r}), \quad (25)$$

que es idéntica a la ecuación 24. Esta relación se cumple si $g(\vec{r})$ se obtiene de $f(\vec{r})$ a través del operador $P_{\mathbf{R}}$, asociado a \mathbf{R} , y definido como:

$$g(\vec{r}) = P_{\mathbf{R}}f(\vec{r}) = f(\mathbf{R}^{-1}\vec{r}) \quad (26)$$

puesto que:

$$g(\vec{r}') = f(\mathbf{R}^{-1}\vec{r}') = f(\vec{r}). \quad (27)$$

Si la forma de $g(\vec{r})$ coincide con la de $f(\vec{r})$, decimos que el campo $f(\vec{r})$ es invariante ante la rotación \mathbf{R} .

Análogamente, la traslación $\vec{\rho}$ de la ecuación 24, podrá representarse por un *operador de traslación* unitario, \hat{U}_ρ , que transforma los estados electrónicos del sistema [29] en la forma:

$$\hat{U}_\rho\psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_{\alpha'}(\vec{r}) = \psi_\alpha(\vec{r} - \vec{\rho}), \quad (28)$$

que es idéntica a la ecuación 26. La ecuación 28 puede escribirse como:

$$\hat{U}_\rho|\alpha\rangle = |\alpha'\rangle. \quad (29)$$

A partir de esta ecuación, es inmediato comprobar que el producto de dos operadores de traslación es un operador de traslación y que el conjunto de estos operadores forma un grupo abeliano. Como veremos, estos operadores juegan un papel esencial en la teoría de la estructura electrónica de los sólidos cuando los vectores $\vec{\rho}$ son vectores de la red cristalina.

3.3. Traslaciones infinitesimales

En esta apartado veremos la forma general del operador de traslación \hat{U}_ρ y su forma infinitesimal.

Si escribimos el vector $\vec{\rho}$ como $\vec{\rho} = \rho_x\vec{i} + \rho_y\vec{j} + \rho_z\vec{k}$, podemos imaginar la variación de la función $\psi_\alpha(\vec{r})$ a lo largo del eje x como un desarrollo de Taylor:

$$\psi_\alpha(x - \rho_x) = \psi_\alpha(x) - \rho_x \frac{\partial}{\partial x} \psi_\alpha(x) + \frac{1}{2} \rho_x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_\alpha(x) - \dots, \quad (30)$$

que puede escribirse como:

$$\psi_\alpha(x - \rho_x) = \exp\left(-\rho_x \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi_\alpha(x). \quad (31)$$

y en tres dimensiones:

$$\psi_\alpha(\vec{r} - \vec{\rho}) = \exp(-\vec{\rho} \cdot \vec{\nabla}) \psi_\alpha(\vec{r}). \quad (32)$$

Comparando las ecuaciones 28 y 32, encontramos la forma del operador de traslación:

$$\hat{U}_\rho = \exp(-\vec{\rho} \cdot \vec{\nabla}) = \exp(-i\vec{\rho} \cdot \hat{p}/\hbar). \quad (33)$$

De la ecuación 33 extraemos las siguientes consecuencias:

En primer lugar, el operador de traslación está íntimamente ligado al operador momento lineal. Además, \hat{U}_ρ es unitario porque el vector $\vec{\rho}$ es real y el operador \hat{p} es hermítico. Así, $\hat{U}_\rho^\dagger = \exp(i\vec{\rho} \cdot \hat{p}/\hbar)$ y por tanto $\hat{U}_\rho \hat{U}_\rho^\dagger = \hat{U}_\rho^\dagger \hat{U}_\rho = 1$.

En segundo lugar, la ecuación 33 contiene el desplazamiento arbitrario $\vec{\rho}$, pero si consideramos el desplazamiento infinitesimal $\vec{\epsilon}$, la exponencial puede aproximarse por las formas lineales:

$$\hat{U}_\epsilon = 1 - i\vec{\epsilon} \cdot \hat{p}/\hbar, \quad \hat{U}_\epsilon^\dagger = 1 + i\vec{\epsilon} \cdot \hat{p}/\hbar, \quad (34)$$

que son unitarias porque $\vec{\epsilon}$ es un infinitésimo.

Los operadores de la ecuación 34 son operadores de traslación infinitesimales y vienen dados por el operador hermítico \hat{p} y el infinitésimo $\vec{\epsilon}$. En esta formas infinitesimales, decimos que \hat{p} es el *generador* de \hat{U}_ϵ y también el generador de la traslación. Estos operadores forman grupo, pero aquí no discutiremos las propiedades de los grupos continuos [30].

Por último, se plantea la cuestión de si el estado $|\alpha'\rangle$ obtenido de $|\alpha\rangle$ por la acción de \hat{U}_ρ es un estado cuántico preparable, es decir, permitido. La respuesta es que lo será si cumple la ecuación de Schrödinger. Podemos probar que la condición necesaria y suficiente para que $|\alpha'\rangle$ cumpla la ecuación de Schrödinger es que $[\hat{H}, \hat{U}_\rho] = 0$. En efecto, supongamos en primer lugar que $|\alpha'\rangle = \hat{U}_\rho|\alpha\rangle$ cumple la ecuación de Schrödinger. Entonces podemos escribir:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\alpha'\rangle = \hat{H} |\alpha'\rangle = \hat{H} \hat{U}_\rho |\alpha\rangle. \quad (35)$$

Aplicando el operador $i\hbar\frac{d}{dt}$ a la ecuación $|\alpha'\rangle = \hat{U}_\rho|\alpha\rangle$ y recordando que en la imagen de Schrödinger los vectores evolucionan con el tiempo mientras que los operadores permanecen estacionarios:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha'\rangle = \hat{U}_\rho i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha\rangle = \hat{U}_\rho \hat{H}|\alpha\rangle. \quad (36)$$

Dado que el vector $|\alpha\rangle$ es arbitrario, estas dos ecuaciones muestran que $[\hat{U}_\rho, \hat{H}] = 0$. Supongamos ahora que $|\alpha'\rangle = \hat{U}_\rho|\alpha\rangle$ y que $[\hat{U}_\rho, \hat{H}] = 0$. Aplicando el operador $i\hbar\frac{d}{dt}$ a $|\alpha'\rangle = \hat{U}_\rho|\alpha\rangle$ encontramos:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha'\rangle = \hat{U}_\rho i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha\rangle = \hat{U}_\rho \hat{H}|\alpha\rangle = \hat{H}\hat{U}_\rho|\alpha\rangle = \hat{H}|\alpha'\rangle, \quad (37)$$

que demuestra que $|\alpha'\rangle$ cumple la ecuación de Schrödinger.

Como la conmutación de \hat{U}_ρ con \hat{H} implica la conmutación de \hat{p} con \hat{H} , concluimos que estos operadores pueden diagonalizarse simultáneamente y es posible preparar estados cuánticos con valores bien definidos de energía total y momento lineal. Tales estados se relacionan entre sí (es decir, se interconvierten) por la acción de los unitarios \hat{U}_ρ y \hat{U}_ρ^\dagger . Cuando ésto ocurre, decimos que el sistema tiene simetría traslacional y que el momento lineal *es un buen número cuántico* del sistema. Esta descripción cuántica es análoga a la descripción clásica que afirma que si sobre una partícula no actúan fuerzas (potencial nulo), su momento lineal es constante.

3.4. Simetría y degeneración

En este apartado presentamos un efecto de la simetría en la estructura del espectro del operador hamiltoniano del sistema. Hemos visto que la aparición de una simetría implica la existencia de estados propios de \hat{H} que se conectan mediante operadores unitarios, vehículos de la simetría. En estas circunstancias aparece una degeneración. En efecto, supongamos que el vector $|\alpha\rangle$ es autovector de \hat{H} y que la simetría implementada por el operador unitario \hat{U} lo transforma en el vector $|\beta\rangle$:

$$|\beta\rangle = \hat{U}|\alpha\rangle. \quad (38)$$

Como $|\alpha\rangle$ es autofunción de \hat{H} , se cumplirá la relación:

$$\hat{H}|\alpha\rangle = E|\alpha\rangle \quad (39)$$

y si, como hemos visto, \hat{U} conmuta con \hat{H} :

$$\hat{H}\hat{U}|\alpha\rangle = \hat{H}|\beta\rangle = \hat{U}\hat{H}|\alpha\rangle = E\hat{U}|\alpha\rangle = E|\beta\rangle, \quad (40)$$

de modo que $|\beta\rangle$ es también autovector de \hat{H} , con el autovalor asociado al vector $|\alpha\rangle$, E . Si $|\beta\rangle$ es linealmente independiente de $|\alpha\rangle$, el nivel de energía E está, al menos, doblemente degenerado.

En el ejemplo de la traslación, el estado desplazado debe tener la misma energía que el estado original. Así, en el problema de la partícula libre, la energía depende de la magnitud del momento lineal ($E = p^2/2m$), no de su dirección, por lo que aparece la degeneración de los estados \vec{p} y $-\vec{p}$, que se propagan en sentidos opuestos. La excepción es el estado de reposo, en el que $p = 0$ y no hay degeneración porque el operador desplazamiento se convierte en el operador identidad.

Finalmente, hay que señalar que identificar la degeneración cuando se conoce la simetría y el operador que la implementa es una labor inmediata. El problema inverso (hallar la simetría responsable de una degeneración observada) puede ser mucho más complejo y requiere analizar con detalle las propiedades de transformación del Hamiltoniano. Así ocurre, por ejemplo, con el átomo monoeléctrico, cuyo \hat{H} es invariante bajo el grupo de rotaciones $O^+(3)$, cuyos generadores

son los operadores de momento angular. La degeneración de su espectro es, en ausencia de espín, n^2 , siendo n el número cuántico principal, de modo que estados con igual n y diferente l son degenerados. Esta degeneración no es la esperable de las propiedades de los generadores del grupo $O^+(3)$, pues los operadores de momento angular diferencian los estados de distinto número l . Por eso suele llamarse degeneración accidental y su presencia indica que debe haber más magnitudes compatibles con el hamiltoniano. La solución la presentó Fock, demostrando que la ecuación de Schrödinger de este problema es invariante bajo rotaciones en un espacio tetradimensional y que el grupo del problema es el $O^+(4)$, del que el $O^+(3)$ es subgrupo. Los detalles pueden verse en la referencias [29], página 235, o [31], página 246.

3.5. Magnitudes observables y traslaciones

En este apartado examinamos la relación entre la representación de un operador $\hat{\Omega}$, asociado a una variable dinámica Ω , en una base dada y su representación en una segunda base obtenida de la primera por una transformación de simetría. Sea $\xi = \{|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots\}$ la base inicial en la que $\hat{\Omega}$ tiene la representación $\mathbf{\Omega}$:

$$\mathbf{\Omega}_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{\Omega} | \beta \rangle, \quad (41)$$

y $\xi' = \{|\alpha'\rangle, |\beta'\rangle, \dots\}$ la base obtenida de ξ mediante la simetría implementada por el unitario \hat{U} : $\xi' = \hat{U} \xi$, es decir, $|\alpha'\rangle = \hat{U} |\alpha\rangle$, etc. Si \mathbf{O} es la representación de $\hat{\Omega}$ en la base ξ' , sus elementos son:

$$\mathbf{O}_{\alpha'\beta'} = \langle \alpha' | \hat{\Omega} | \beta' \rangle = \langle \alpha | \hat{U}^\dagger \hat{\Omega} \hat{U} | \beta \rangle = \langle \alpha | \hat{\Omega}' | \beta \rangle = \mathbf{\Omega}'_{\alpha\beta}, \quad (42)$$

ecuación que muestra que la representación en la base transformada puede entenderse, equivalentemente, como la representación de un operador transformado en la base original. Es decir, la transformación de simetría puede expresarse como un cambio de los vectores manteniendo los operadores constantes, o bien como un cambio de los operadores manteniendo los vectores constantes. En este ejemplo, el operador transformado es:

$$\hat{\Omega}' = \hat{U}^\dagger \hat{\Omega} \hat{U}, \quad (43)$$

de modo que si los vectores transforman linealmente, los operadores lo hacen por semejanza.

Si el operador de simetría es un operador infinitesimal $\hat{U} = 1 - i\vec{\epsilon} \cdot \vec{A} / \hbar$ generado por el operador vectorial hermítico \vec{A} , la ecuación 43 conduce a:

$$\begin{aligned} \vec{\Omega}' &= \left(1 + \frac{i}{\hbar} \vec{\epsilon} \cdot \vec{A}\right) \vec{\Omega} \left(1 - \frac{i}{\hbar} \vec{\epsilon} \cdot \vec{A}\right) = \vec{\Omega} - \frac{i}{\hbar} \vec{\Omega} \vec{\epsilon} \cdot \vec{A} + \frac{i}{\hbar} \vec{\epsilon} \cdot \vec{A} \vec{\Omega} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \\ &= \vec{\Omega} + \frac{i}{\hbar} [\hat{P}, \vec{\Omega}] + \mathcal{O}(\epsilon^2), \end{aligned} \quad (44)$$

donde el operador \hat{P} es el producto escalar $\vec{\epsilon} \cdot \vec{A}$. En teoría cuántica encontramos parejas de operadores vectoriales cuyas componentes conmutan si tienen distinto índice y no conmutan si lo tienen igual. Así, el vector $\vec{r} = x_1 \vec{i} + x_2 \vec{j} + x_3 \vec{k}$ y el vector momento lineal $\vec{p} = p_1 \vec{i} + p_2 \vec{j} + p_3 \vec{k}$ obedecen la regla de conmutación $[x_i, p_j] = i\hbar \delta_{ij}$. Si los operadores considerados, \vec{A} y $\vec{\Omega}$, son de este tipo, la relación anterior puede escribirse:

$$\vec{\Omega}' = \vec{\Omega} + \frac{i}{\hbar} \left[\epsilon_x [A_x, \Omega_x] \vec{i} + \epsilon_y [A_y, \Omega_y] \vec{j} + \epsilon_z [A_z, \Omega_z] \vec{k} \right] = \vec{\Omega} + \frac{i}{\hbar} \vec{\epsilon} \cdot \vec{S}, \quad (45)$$

donde $\vec{\epsilon} = \epsilon_x \vec{i} + \epsilon_y \vec{j} + \epsilon_z \vec{k}$, y $\vec{S} = [A_x, \Omega_x] \vec{i} + [A_y, \Omega_y] \vec{j} + [A_z, \Omega_z] \vec{k}$

De esta ecuación concluimos que en las circunstancias mencionadas si el operador $\vec{\Omega}$ conmuta con el hermítico generador de la simetría \hat{U} , es invariante ante ella.

En la traslación, el generador es el momento lineal \vec{p} , lo que nos permite considerar tres tipos de variables dinámicas:

1. $\vec{\Omega} = \vec{p}$. La ecuación 45 muestra que el operador transformado $\vec{p}' = \vec{p}$. Como todo operador conmuta consigo mismo y sus potencias, concluimos que \vec{p} , cualquier función expresable en serie de potencias de \vec{p} y cualquier operador que conmuta con \vec{p} son invariantes ante la transformación de traslación 43. El propio unitario \hat{U} es una función de \hat{p} y es obviamente invariante ante 43.
2. $\vec{\Omega} = \vec{r}$. La ecuación 45 y la relación de conmutación $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$ conducen a que $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{\epsilon}$ y, en general, $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{\rho}$, es decir, los elementos de matriz del vector \vec{r} entre estados desplazados por $\vec{\rho}$ coinciden con los elementos del operador $\vec{r} + \vec{\rho}$ en la base no desplazada. El resultado final es, por tanto, la equivalencia entre la imagen que asigna el desplazamiento a los estados cuánticos, manteniendo inmóviles los operadores y la que asigna el desplazamiento a los operadores manteniendo inmóviles los estados.
3. La tercera categoría de operadores constituye, en realidad, una generalización del primer tipo, pero merece mención especial por su importancia. Se trata de la familia de los operadores de espín, que conmutan con el operador momento lineal por actuar en espacios disjuntos. Todos ellos son invariantes ante la traslación: $\hat{S}' = \hat{S}$.

Los tres casos descritos se resumen en la ecuación:

$$\begin{aligned}
 \hat{U}_\rho^\dagger \vec{r} \hat{U}_\rho &= \vec{r} + \vec{\rho} \\
 \hat{U}_\rho^\dagger \vec{p} \hat{U}_\rho &= \vec{p} \\
 \hat{U}_\rho^\dagger \hat{S} \hat{U}_\rho &= \hat{S}
 \end{aligned} \tag{46}$$

3.6. Problemas

1. Considera la rotación arbitraria en torno al eje z :

$$\mathbf{R}_z = \begin{pmatrix} \cos \theta & \text{sen } \theta & 0 \\ -\text{sen } \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (47)$$

- (a) Comprueba que \mathbf{R}_z es unitaria, observando que $\mathbf{R}_z^\dagger \mathbf{R}_z = \mathbf{R}_z \mathbf{R}_z^\dagger = \mathbf{1}$.
 - (b) Obtén la función $g(\vec{r}) = \hat{P}_{R_z} f(\vec{r}) = f(\mathbf{R}_z^{-1} \vec{r})$ para $f(\vec{r}) = x^2 + y^2 + z^2$ y comprueba que esta forma es invariante ante \mathbf{R}_z , es decir que $f(\vec{r})$ es simétrica (o totalmente simétrica) ante esta transformación.
 - (c) Obtén la función transformada de $f_1 = x^2 - y^2$ y $f_2 = 2xy$ y observa que estas dos funciones transforman entre ellas.
 - (d) Examina la transformación de este par de funciones para las rotaciones C_2, C_3, C_4 , y C_6 en torno al eje z .
2. Prueba que todo operador unitario es isométrico
 3. Prueba que si U es lineal e isométrico, es unitario.
 4. Prueba que si U es unitario y $U|\alpha\rangle = |\beta\rangle$ se cumplen las relaciones:
 $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | U U^\dagger | \alpha \rangle$; $\langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | U^\dagger U | \beta \rangle$; $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | U U^\dagger | \beta \rangle$; $\langle \beta | \beta \rangle = \langle \alpha | U^\dagger U | \alpha \rangle$
 5. Prueba que si U es un operador de cuadrado unidad (tal como la inversión espacial, las reflexiones, los giros C_2 , o el intercambio de las partículas i, j) y $U|\alpha\rangle = |\beta\rangle$, se cumplen las relaciones:
 $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | U^\dagger U | \alpha \rangle$; $\langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | U^\dagger U | \beta \rangle$; $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | U^\dagger U | \beta \rangle$; $\langle \beta | \beta \rangle = \langle \alpha | U^\dagger U | \alpha \rangle$

4. Consecuencias de la simetría de traslación

Esta sección contiene una breve descripción de los conceptos elementales de la teoría de los sólidos que surgen como consecuencia de la simetría de traslación de los cristales puros. Algunos de ellos pertenecen al espacio ordinario y se recogen en el apartado 4.1. Otros pertenecen al espacio recíproco o espacio k , un espacio que se define a partir del euclídeo, y los discutimos en el apartado 4.2. En el siguiente apartado revisamos la relación entre el espacio recíproco y el fenómeno de difracción. El último apartado se dedica a la organización de la simetría cristalina y es, por fuerza, esquemático y muy simplificado ya que los conceptos que trata constituyen un campo muy extenso de conceptos cristalográficos y grupísticos.

4.1. Consecuencias en el espacio euclídeo

Empezamos discutiendo *la red de Bravais*, un concepto que admite varias definiciones equivalentes. Una definición cualitativa entiende la red como un conjunto de puntos en el espacio que por su ordenación y orientación tiene la misma forma cuando se examina desde cualquiera de los puntos de la red. Una segunda visión, más adecuada para el análisis, consiste en definir la red como un conjunto de puntos con vectores de posición $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$, o en forma matricial, $\vec{R} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{n}$, siendo \mathbf{a} el vector fila $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ que contiene los tres *vectores primitivos* no coplanares y \mathbf{n} el vector columna formado por los tres enteros n_1, n_2 y n_3 . Los vectores primitivos unen un punto cualquiera de la red con sus inmediatos vecinos y se dice que *generan* la red. Una tercera definición introduce la red como un conjunto de vectores no coplanares que es cerrado para la adición, es decir, que la suma de dos vectores cualesquiera del conjunto es un vector del conjunto.

Para caracterizar la red se define una *celda unidad* como el paralelepípedo subtendido por los vectores primitivos. Esta celda cierra el espacio mediante traslaciones. La elección de la celda no es unívoca. La *celda primitiva unidad* es la celda unidad de volumen mínimo y es un paralelepípedo con un único punto de red, pues tiene ocho vértice y cada uno de ellos pertenece a ocho primitivas. Las celdas no primitivas llamadas *convencionales* o centradas cierran el espacio con un subconjunto de los vectores de la red. Su volumen es un múltiplo entero del volumen de la celda primitiva y contienen un número entero de puntos de red. Son útiles para mostrar la simetría del ordenamiento de puntos. Utilizando celdas primitivas, todo punto de la red se genera con un vector \vec{R} que tiene como coordenadas números enteros. Utilizando celdas convencionales, algunos puntos de la red se describen con vectores que tienen coordenadas fraccionarias.

La celda primitiva se caracteriza por los tres vectores primitivos, lo que implica 6 *parámetros de celda*: los tres módulos $a_1 = |\vec{a}_1|$, $a_2 = |\vec{a}_2|$, $a_3 = |\vec{a}_3|$ y los tres ángulos entre los vectores, según el convenio habitual:

$$\cos \alpha_1 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 / a_2 a_3, \quad \cos \alpha_2 = \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1 / a_3 a_1, \quad \cos \alpha_3 = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 / a_1 a_2. \quad (48)$$

En las celdas ortogonales, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/2$.

Un punto arbitrario i en el interior de la celda se caracteriza por sus coordenadas (x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}) , de modo que su vector de posición es $\vec{r}_i = x_{1i}\vec{a}_1 + x_{2i}\vec{a}_2 + x_{3i}\vec{a}_3$ o bien $\vec{r}_i = \mathbf{a} \cdot \mathbf{x}^i$, siendo \mathbf{a} la matriz fila que contiene los tres vectores primitivos y \mathbf{x}^i el vector columna de componentes $x_j^i = x_{ji}$. Asimismo, un conjunto de N vectores de posición \vec{r}_i , ($i = 1, N$) puede recogerse en una matriz fila de N elementos, $\mathbf{r} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{x}$, siendo \mathbf{x} la matriz $3 \times N$ cuyo elemento x_{ij} es la componente i del vector \vec{r}_j . Las tres coordenadas de cada vector en la base \mathbf{a} son números reales en el conjunto $[0, 1]$.

El producto escalar de los vectores de posición se define, en la forma habitual, como el producto

matricial:

$$\mathbf{P} = \mathbf{r}^T \cdot \mathbf{r} = \mathbf{x}^T \mathbf{a}^T \mathbf{a} \mathbf{x} = \mathbf{x}^T \mathbf{g} \mathbf{x}, \quad (49)$$

donde $\mathbf{g} = \mathbf{a}^T \mathbf{a}$ es la *matriz métrica* de la base primitiva \mathbf{a} :

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} a_1^2 & a_1 a_2 \cos \alpha_3 & a_1 a_3 \cos \alpha_2 \\ a_1 a_2 \cos \alpha_3 & a_2^2 & a_2 a_3 \cos \alpha_1 \\ a_1 a_3 \cos \alpha_2 & a_2 a_3 \cos \alpha_1 & a_3^2 \end{pmatrix}, \quad (50)$$

que es simétrica y en los sistemas ortogonales, diagonal.

En forma explícita, los productos escalares son:

$$P_{ij} = \sum_k \sum_l x_{ik}^T g_{kl} x_{lj}, \quad (51)$$

y en sistemas ortogonales, donde $g_{kl} = g_k \delta_{kl}$:

$$P_{ij} = \sum_k g_k x_{ki} x_{kj} \quad (52)$$

La raíz cuadrada del elemento diagonal P_{ii} es el módulo del vector \vec{r}_i y da la distancia desde el origen de la celda hasta el punto i . El elemento no diagonal P_{ij} es el producto escalar $\vec{r}_i \cdot \vec{r}_j$ y permite calcular el ángulo α_{ij} entre las direcciones i y j :

$$\cos \alpha_{ij} = P_{ij} P_{ii}^{-1/2} P_{jj}^{-1/2}. \quad (53)$$

El volumen de la celda primitiva viene dado por el producto mixto de los vectores primitivos:

$$v_B = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \times \vec{a}_1 = \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1 \times \vec{a}_2, \quad (54)$$

y también por la raíz cuadrada del determinante de la matriz métrica:

$$v_B = |\mathbf{g}|^{1/2} = a_1 a_2 a_3 (1 + 2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 - \cos^2 \alpha_1 - \cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_3)^{1/2}, \quad (55)$$

que para celdas ortogonales se reduce a:

$$v_B = a_1 a_2 a_3. \quad (56)$$

El ángulo entre tres átomos, i , j , k , siendo j el vértice, se obtiene del producto escalar entre $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j = \mathbf{a} \mathbf{x}^{ij}$ y $\vec{r}_{kj} = \vec{r}_k - \vec{r}_j = \mathbf{x}^{kj}$:

$$\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{kj} = |\vec{r}_{ij}| \cdot |\vec{r}_{kj}| \cos \alpha_{ijk} = [\mathbf{x}^{ij}]^T \mathbf{g} \mathbf{x}^{kj}. \quad (57)$$

Si un cristal de volumen V contiene N puntos de red, $v = V/N = 1/n$ es el volumen de la celda primitiva, que contiene un único punto de red; n es el número de puntos por unidad de volumen. Este simple argumento muestra que si bien la celda primitiva es arbitraria, su volumen viene dado por la densidad de puntos en el cristal.

La *celda de Wigner-Seitz* (WS) no es paralelepípedica pero contiene también la simetría completa de la red de Bravais. Puede definirse como el lugar geométrico de los puntos que son más próximos a un punto dado de la red que a cualquier otro. Esta definición puede aplicarse a un conjunto de puntos que no formen una red de Bravais y en el caso general recibe el nombre de *poliedro de Voronoi*. La celda WS se construye con los planos perpendiculares a las rectas que unen el punto central con sus vecinos, en el punto medio. Por traslación genera la red de Bravais. En el espacio k , que definimos en el apartado siguiente, encontraremos también la celda WS, que

allí se llama *primera zona de Brillouin* y juega un papel de gran importancia en la teoría de la estructura electrónica de los cristales.

Una *estructura cristalina* es una red de Bravais con una base. La base es el conjunto de puntos \vec{r}_i alrededor de cada nudo de la red de Bravais, generalmente asociados a un átomo o ion. Las coordenadas x_{ij} de los puntos de la base son números fraccionarios y se refieren al origen de la celda unidad. Una estructura puede describirse mediante una red y una base si se utiliza una celda unidad no primitiva. Así, la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), de *body-centered cubic*, puede describirse como la red cúbica simple con la base $[(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$ y la red cúbica centrada en las caras (fcc), de *face-centered cubic*, como la red cúbica simple con la base $[(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})]$. Estas descripciones hacen patente la simetría cúbica de las estructuras bcc y fcc.

4.2. Consecuencias en el espacio recíproco

Hemos visto que una red de Bravais puede definirse como un conjunto \mathcal{R}_B de vectores \vec{R} que desarrollados sobre una base primitiva de tres vectores no coplanares tienen componentes enteros. Esta red es periódica, lo que quiere decir que los puntos \vec{r} y $\vec{r} + \vec{R}$ son dinámicamente equivalentes. Una función $f(\vec{r})$ tiene la periodicidad de \mathcal{R}_B si $f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R})$.

Si consideramos una onda plana arbitraria $f(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, observamos que no tiene la periodicidad de \mathcal{R}_B , pero vemos también que el conjunto de vectores \vec{K} que cumple la relación $\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi n$, con n entero, produce ondas planas con la periodicidad de \mathcal{R}_B , porque $e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$. Este conjunto de vectores \vec{K} es *la red recíproca* de \mathcal{R}_B y lo designaremos por \mathcal{R}_R .

La red recíproca juega un papel esencial en la teoría de los sólidos, por su íntima conexión con el análisis de Fourier, la difracción cristalina y el estudio analítico de las funciones periódicas, entre otras cuestiones. Podemos ver que a cada red \mathcal{R}_B le corresponde una red recíproca \mathcal{R}_R que mantiene íntegra la simetría de traslación de \mathcal{R}_B . Si \mathcal{R}_B genera \mathcal{R}_R , decimos que \mathcal{R}_B es la *red directa*.

La densidad electrónica del cristal $\rho(\vec{r})$ tiene la periodicidad de la red, por lo que es expresable en serie de ondas planas que contienen vectores $\vec{K} \in \mathcal{R}_R$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{K} \in \mathcal{R}_R} A_K e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (58)$$

Esta serie es invariante ante la transformación periódica $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}$. Por eso el espacio k se llama también espacio de Fourier del cristal. Los coeficientes A_K son los coeficientes de Fourier de la densidad, magnitudes complejas que satisfacen la relación $A_{-K} = A_K^*$ porque la densidad es una función real. Se obtienen, como es habitual en las series, multiplicando la ecuación 58 por la onda $e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ e integrando sobre la celda elemental de volumen v_B :

$$\int_{v_B} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{\vec{K}} A_K \int_{v_B} e^{i(\vec{K}-\vec{G})\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \sum_{\vec{K}} A_K v_B \delta_{\vec{K},\vec{G}} = v_B A_G. \quad (59)$$

En la ecuación anterior, si $\vec{K} = \vec{G}$, la integral vale v_B y si $\vec{K} \neq \vec{G}$, $\vec{K} - \vec{G} = \vec{H} \in \mathcal{R}_R$, por lo que la onda es una función periódica y adopta el mismo valor en las fronteras de la celda elemental, anulando la integral.

La definición de red recíproca muestra que si K_1 y K_2 pertenecen a \mathcal{R}_R , su suma también pertenece a \mathcal{R}_R , por lo que la red recíproca es también una red de Bravais.

Dado que \mathcal{R}_R es el espacio recíproco de \mathcal{R}_B , su base se obtiene a partir de la base de la red directa mediante la regla del cálculo vectorial:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (60)$$

Los vectores primitivos \vec{b}_i no son coplanares, como no lo son los \vec{a}_i , y son ortogonales a los \vec{a}_i :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (61)$$

El caso $i = j$ se cumple por la propiedad cíclica del producto mixto. El caso $i \neq j$ se cumple porque da lugar, en el numerador, a un producto mixto con dos vectores iguales, que es nulo.

Los \vec{b}_i generan la red recíproca igual que los \vec{a}_i generan la red de Bravais, de modo que todo $\vec{K} \in \mathcal{R}_R$ es expresable en la forma:

$$\vec{K} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3, \quad (62)$$

con (k_1, k_2, k_3) enteros.

La ecuación 60 permite obtener los productos escalares entre los \vec{b}_i (elementos de la matriz métrica de la red recíproca) y a partir de ellos los ángulos entre estos vectores:

$$\cos \theta_1 = \vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3 / (b_2 b_3) = \frac{\cos \alpha_2 \cos \alpha_3 - \cos \alpha_1}{\sin \alpha_2 \sin \alpha_3}, \quad (63)$$

$$\cos \theta_2 = \vec{b}_3 \cdot \vec{b}_1 / (b_3 b_1) = \frac{\cos \alpha_3 \cos \alpha_1 - \cos \alpha_2}{\sin \alpha_3 \sin \alpha_1}, \quad (64)$$

$$\cos \theta_3 = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 / (b_1 b_2) = \frac{\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 - \cos \alpha_3}{\sin \alpha_1 \sin \alpha_2}. \quad (65)$$

De las ecuaciones anteriores deducimos que la red recíproca de una red ortogonal es ortogonal. Asimismo, de la ecuación 60 deducimos el producto vectorial:

$$\vec{b}_1 \times \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v_B} \vec{b}_1 \times (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) = \frac{2\pi}{v_B} (\vec{a}_3 (\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1) - \vec{a}_1 (\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_3)) = \frac{4\pi^2}{v_B} \vec{a}_3, \quad (66)$$

relación obtenida de la propiedad general $\vec{u} \times (\vec{v} \times \vec{w}) = \vec{v}(\vec{u} \cdot \vec{w}) - \vec{w}(\vec{u} \cdot \vec{v})$ [32]. El producto vectorial entre los \vec{b}_i tiene la propiedad cíclica:

$$\vec{b}_1 \times \vec{b}_2 = \frac{4\pi^2}{v_B} \vec{a}_3, \quad \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{4\pi^2}{v_B} \vec{a}_1, \quad \vec{b}_3 \times \vec{b}_1 = \frac{4\pi^2}{v_B} \vec{a}_2. \quad (67)$$

Una aplicación inmediata del producto vectorial es el cálculo del volumen de la celda elemental de la red recíproca, $v_R = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3$, que puede ponerse en términos del volumen de la celda elemental de la red de Bravais, $v_B = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$, tomando para \vec{b}_1 el valor de la ecuación 60 y para el producto $\vec{b}_2 \times \vec{b}_3$ la relación 67:

$$v_R = \frac{2\pi}{v_B} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{2\pi}{v_B} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \cdot \frac{4\pi^2}{v_B} \vec{a}_1 = \frac{8\pi^3}{v_B}, \quad (68)$$

o directamente:

$$v_R = \vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{4\pi^2}{v_B} \vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = \frac{8\pi^3}{v_B}. \quad (69)$$

De los productos vectoriales entre los \vec{b}_i deducimos también los vectores primitivos de la red recíproca de \mathcal{R}_R :

$$\vec{c}_1 = \frac{2\pi}{v_R} \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{8\pi^3} v_B \frac{4\pi^2}{v_B} \vec{a}_1 = \vec{a}_1, \quad (70)$$

y análogamente, $\vec{c}_2 = \vec{a}_2$ y $\vec{c}_3 = \vec{a}_3$, observando que \mathcal{R}_B y \mathcal{R}_R son espacios recíprocos el uno del otro. A este resultado se llega también mediante este argumento: la red recíproca de \mathcal{R}_R , $(\mathcal{R}_R)_R$, está formada por todos los vectores $\vec{G} = m_1\vec{c}_1 + m_2\vec{c}_2 + m_3\vec{c}_3$, con (m_1, m_2, m_3) enteros, que satisfacen la relación $e^{i\vec{G}\cdot\vec{K}} = 1, \forall \vec{K} \in \mathcal{R}_R$. Pero esta relación es la que cumple todo $\vec{R} \in \mathcal{R}_B$, luego todo $\vec{R} \in \mathcal{R}_B$ está en $(\mathcal{R}_R)_R$.

La ecuación 60 es el camino para estudiar la red recíproca de una red dada. Usándola deducimos, por ejemplo, que la red recíproca de una red cúbica simple con parámetro de celda a es una red cúbica simple con parámetro $2\pi/a$. Asimismo, la red fcc puede describirse con una celda convencional de parámetro a y vectores primitivos $\vec{a}_1 = (a/2, a/2, 0)$, $\vec{a}_2 = (0, a/2, a/2)$ y $\vec{a}_3 = (a/2, 0, a/2)$. Estos vectores tienen módulo $a/\sqrt{2}$ y sus ángulos son $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \pi/3$. El volumen de la celda unidad primitiva es $v_B = a^3/4$. Su red recíproca tiene vectores primitivos $\vec{b}_1 = (2\pi/a)(1, 1, \bar{1})$, $\vec{b}_2 = (2\pi/a)(\bar{1}, 1, 1)$ y $\vec{b}_3 = (2\pi/a)(1, \bar{1}, 1)$, que tienen módulo $2\pi\sqrt{3}/a$ y forman ángulos $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \arccos(-1/3) = 109^\circ 28' 16''$. Este ángulo revela que esta red recíproca es una red bcc, con parámetro convencional λ , tal que $\lambda\sqrt{3}/2 = |\vec{b}_i| = 2\pi\sqrt{3}/a$, es decir, $\lambda = 4\pi/a$. Análogamente, podemos describir la red bcc con una celda convencional de parámetro a , vectores $\vec{a}_1 = (a/2, a/2, \bar{a}/2)$, $\vec{a}_2 = (\bar{a}/2, a/2, a/2)$ y $\vec{a}_3 = (a/2, \bar{a}/2, a/2)$ de módulo $\sqrt{3}a/2$, volumen $v_B = a^3/2$ y ángulos $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \arccos(-1/3)$, y encontrar que su red recíproca es una red fcc, de vectores $\vec{b}_1 = (2\pi/a)(1, 1, 0)$, $\vec{b}_2 = (2\pi/a)(0, 1, 1)$ y $\vec{b}_3 = (2\pi/a)(1, 0, 1)$, de módulo $2\pi\sqrt{2}/a$, ángulos $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \arccos(1/2) = \pi/3$ y parámetro de red λ , tal que $\sqrt{2}\lambda/2 = 2\pi\sqrt{2}/a$, es decir, $\lambda = 4\pi/a$.

La celda WS de la red recíproca es la primera zona de Brillouin (PZB). Podemos definir zonas de Brillouin de orden superior, pero la información contenida en la PZB es de especial importancia.

4.3. Red Recíproca y Difracción

Como hemos señalado, la red recíproca está estrechamente ligada al fenómeno de la difracción cristalina porque los vectores de esta red determinan las posibles reflexiones de los rayos X. En este apartado examinamos brevemente esta relación.

De una parte, *la condición de difracción de von Laue especifica que la diferencia entre los vectores de onda incidente y dispersado debe ser un vector de la red recíproca* [33]. De otra, la amplitud de la onda dispersada viene dada por la integral del producto de la densidad electrónica y el factor de diferencia de fase, dado por estos dos vectores.

La condición de von Laue puede entenderse del siguiente modo [34]. Consideremos, para simplificar, una red cristalina formada por átomos idénticos. Tomamos como origen uno de los átomos y consideremos un segundo átomo con vector de posición \vec{r} respecto del origen. Imaginemos una onda que incide con dirección \vec{n} y vector de onda $\vec{k} = 2\pi\vec{n}/\lambda$. La onda se dispersa por su interacción con la densidad electrónica de los átomos de la red y emerge con dirección \vec{n}' y vector $\vec{k}' = 2\pi\vec{n}'/\lambda$. La diferencia de caminos entre la onda dispersada por el átomo en el origen y el átomo en \vec{r} será $\vec{r} \cdot \vec{n} - \vec{r} \cdot \vec{n}' = \vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')\lambda/2\pi$. Si esta diferencia es $m\lambda$, con m entero, se produce interferencia constructiva, es decir, si $\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m$, o $e^{i\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} = 1$. Como los nodos de la red están separados por vectores de Bravais \vec{R} , podemos escribir la condición de difracción de von Laue como:

$$e^{i\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} = 1, \quad \text{o bien} \quad \vec{k} - \vec{k}' = \vec{K} \in \mathcal{R}_R. \quad (71)$$

La amplitud de la onda dispersada por el elemento de volumen dV en torno al extremo del vector \vec{r} es proporcional a la densidad electrónica en dV , $\rho(\vec{r})$, y al factor de dispersión, $e^{i\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')}$.

La *amplitud total de dispersión*, que suele designarse por F , es la integral:

$$F = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{r} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} d\vec{r} = \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{r} \cdot \Delta\vec{k}} d\vec{r}, \quad (72)$$

donde $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ es el *vector de dispersión*, o variación del vector de onda en este fenómeno. Si en esta integral introducimos el desarrollo de Fourier de la densidad, ecuación 58, encontramos:

$$F = \sum_{\vec{K}} A_K \int e^{i\vec{r} \cdot (\vec{K} - \Delta\vec{k})} d\vec{r}, \quad (73)$$

que expresa la amplitud total de dispersión en términos de los coeficientes de Fourier A_K . Si el vector de dispersión, $\Delta\vec{k}$, que ha de ser un $\vec{K} \in \mathcal{R}_R$, es \vec{K}_i , el término \vec{K}_i de la suma tiene la exponencial igual a la unidad y por tanto $F = v A_{K_i}$. Los demás sumandos $\vec{K} \neq \vec{K}_i$ dan integrales nulas por la periodicidad de la exponencial. También es comprobable [34] que si el vector $\Delta\vec{k}$ difiere apreciablemente de cualquier vector de la red recíproca, el valor de F es despreciable.

En la dispersión elástica, en la que se conserva la energía, los vectores \vec{k} y \vec{k}' tienen igual módulo. Como $\vec{k} - \vec{k}' = \vec{K}$, podemos escribir $|\vec{k}'| = |\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{K}|$, cuyo cuadrado indica que el producto escalar $\vec{k} \cdot \vec{K} = \frac{1}{2}|\vec{K}|^2$ o, equivalentemente, $|\vec{k}| \cos \phi = \frac{1}{2}|\vec{K}|$, siendo ϕ el ángulo entre los vectores \vec{k} y \vec{K} . La condición de dispersión elástica equivale, por tanto, a exigir que la proyección de \vec{k} sobre \vec{K} sea exactamente la mitad de la magnitud de \vec{K} , de modo que un vector incidente \vec{k} cumplirá la condición de von Laue si su extremo está en un plano que corta perpendicularmente al vector \vec{K} en su punto medio. Este plano del espacio k se llama *plano de Bragg* y es paralelo, como vamos a ver, a la familia de planos en \mathcal{R}_B responsables de la difracción en la formulación de Bragg. Veremos ahora, brevemente, la relación entre las familias de planos de la red de Bravais y los vectores de la red recíproca, relación que permite probar la equivalencia entre la condición de difracción de von Laue y la de Bragg.

Un plano de \mathcal{R}_B es cualquier plano que contiene, al menos, tres puntos de red no colineales. Todo plano de red contiene infinitos puntos de la red que forman una red de Bravais bidimensional. Los planos de red se agrupan en familias de planos paralelos equiespaciados que, en su conjunto, contienen todos los puntos de la red tridimensional. Cada familia de planos puede caracterizarse por los vectores de la red recíproca perpendiculares a sus miembros y, en particular, por el vector $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ de módulo mínimo de entre los infinitos vectores normales a los planos. Las componentes de este vector son tres enteros (h, k, l) , llamados *índices de Miller*. Un plano en \mathcal{R}_B corta a los ejes de la celda unidad en las posiciones $u\vec{a}_1, v\vec{a}_2, w\vec{a}_3$, donde u, v, w son escalares. A este plano se le asocian tres enteros que guardan entre sí las relaciones $\frac{1}{u} : \frac{1}{v} : \frac{1}{w}$ y son, por tanto (vw, uw, uv) o un grupo de submúltiplos. Estos tres enteros son los (h, k, l) .

Los índices de Miller se escriben sin comas y entre paréntesis, utilizando tildes para los valores negativos. Las direcciones en la red directa se escriben también con este convenio, pero usando corchetes: $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ está en la dirección $[n_1n_2n_3]$. Las familias de planos equivalentes por simetría, como (100), (010), (001) en el cristal cúbico, se designan colectivamente por el símbolo $\{100\}$. Análogamente, $\langle n_1n_2n_3 \rangle$ es el conjunto de direcciones $[n_1n_2n_3]$ y sus equivalentes por simetría.

Para ver que el vector de la red recíproca $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ es normal al plano (h, k, l) , observamos que el producto vectorial entre los vectores $\vec{u}\vec{v} = \vec{O}v - \vec{O}u = v\vec{a}_2 - u\vec{a}_1$ y $\vec{u}\vec{w} = \vec{O}w - \vec{O}u = w\vec{a}_3 - u\vec{a}_1$ es un vector normal al plano (h, k, l) :

$$\begin{aligned} \vec{u}\vec{v} \times \vec{u}\vec{w} &= (v\vec{a}_2 - u\vec{a}_1) \times (w\vec{a}_3 - u\vec{a}_1) \\ &= vw\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 - uv\vec{a}_2 \times \vec{a}_1 - uw\vec{a}_1 \times \vec{a}_3 - u^2\vec{a}_1 \times \vec{a}_1 \\ &= \frac{v_B}{2\pi}(vw\vec{b}_1 + uv\vec{b}_3 + uw\vec{b}_2) = \frac{v_B}{2\pi}\vec{G} = \vec{K} \in \mathcal{R}_R, \end{aligned} \quad (74)$$

que es un múltiplo del vector \vec{G} .

Como $\vec{K} \in \mathcal{R}_R$, el producto escalar $\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi n$, con n entero, si $\vec{R} \in \mathcal{R}_B$. Si este \vec{R} es un vector que une dos átomos de dos planos paralelos contiguos, separados por la distancia d , $\vec{K} \cdot \vec{R} = |\vec{K}| \cdot d = 2\pi n$. Por tanto, $d = 2\pi n / |\vec{K}|$.

Este resultado permite concluir que la condición de von Laue para la dispersión elástica, $\vec{k} \cdot \vec{K} = |\vec{K}|^2/2$ implica la relación $2|\vec{k}| \cos \phi = |\vec{K}|$. El ángulo de incidencia de la radiación, θ , entre el vector \vec{k} y el plano difusor (h, k, l) es $\frac{\pi}{2} - \phi$, y por tanto la relación anterior se convierte en $2|\vec{k}| \sin \theta = |\vec{K}|$. Como $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ y $|\vec{K}| = 2\pi n/d$, la condición es, finalmente, $2d \sin \theta = n\lambda$, que es la condición de Bragg.

Con la prueba de esta equivalencia vemos uno de los aspectos importantes de la red recíproca: su papel en la descripción de las leyes de la difracción. Hemos visto también su significación en el establecimiento de la periodicidad en los observables cristalinos, como la densidad electrónica. En apartados posteriores veremos más propiedades del espacio k .

Todo cristal tiene, por tanto, dos representaciones que despliegan su simetría de traslación: la red de Bravais y la red recíproca. Las imágenes de difracción son mapas de \mathcal{R}_R en el mismo sentido en el que una imagen microscópica de alta resolución es un mapa de \mathcal{R}_B .

4.4. Organización de la simetría

El estudio de la simetría de los cristales infinitos es el objeto de la cristalografía, ciencia que caracteriza detalladamente las operaciones que dejan invariante el cristal y que clasifica las diferentes estructuras cristalinas. En este apartado veremos los elementos de esta clasificación, el lenguaje y alguno de los conceptos básicos para la interpretación de la conducta observable de los cristales.

(a) Operadores de Seitz y grupos espaciales

La simetría de traslación es la simetría genuina de los cristales pero no la única. Junto a las traslaciones debemos examinar las rotaciones, las reflexiones y la inversión de coordenadas. Una operación de simetría cristalina puede expresarse como combinación de una rotación \hat{R} y una traslación \hat{a} , en la forma de un *operador de Seitz* ($\hat{R}|\hat{a}$), que indica una rotación seguida de una traslación:

$$(\hat{R}|\hat{a}) \vec{r} = \mathbf{R} \vec{r} + \vec{a} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad (75)$$

La matriz \mathbf{R} es una representación real y ortogonal del operador \hat{R} , propia o impropia según su determinante sea $+1$ o -1 . Las operaciones ($\hat{R}|\hat{0}$) son rotaciones puras, transformaciones homogéneas de coordenadas, a diferencia de las ($\hat{R}|\hat{a}$) que son no homogéneas. Asimismo, los operadores ($\hat{1}|\hat{a}$) son traslaciones puras. El producto de dos operadores de Seitz obedece la regla:

$$(\hat{R}|\hat{a}_1)(\hat{S}|\hat{a}_2) \vec{r} = (\hat{R}|\hat{a}_1)(\mathbf{S} \vec{r} + \vec{a}_2) = \mathbf{R} \mathbf{S} \vec{r} + \mathbf{R} \vec{a}_2 + \vec{a}_1 = (\hat{R}\hat{S}|\hat{a}_1 + \hat{R}\hat{a}_2) \vec{r} \quad (76)$$

que implica que el producto de dos operadores de Seitz es un operador de Seitz, cuya rotación es el producto de las rotaciones y su traslación es la suma de la traslación del primero y la traslación del segundo rotada por la rotación del primero. Además, existe el elemento neutro ($\hat{1}|\hat{0}$), con la propiedad:

$$(\hat{1}|\hat{0})(\hat{R}|\hat{a}) = (\hat{R}|\hat{a})(\hat{1}|\hat{0}) = (\hat{R}|\hat{a}) \quad (77)$$

y el elemento inverso ($\hat{R}|\hat{a}$)⁻¹ = ($\hat{R}^i|\hat{a}^i$), que al actuar sobre ($\hat{R}|\hat{a}$) da el elemento neutro:

$$(\hat{R}^i|\hat{a}^i)(\hat{R}|\hat{a}) = (\hat{R}^i \hat{R}|\hat{a}^i + \hat{R}^i \hat{a}) = (\hat{1}|\hat{0}). \quad (78)$$

con lo que $\hat{R}^i = \hat{R}^{-1}$ y $\hat{a}^i = -\hat{R}^{-1}\hat{a}$, es decir:

$$(\hat{R}|\hat{a})^{-1} = (\hat{R}^{-1}| - \hat{R}^{-1}\hat{a}). \quad (79)$$

Es también inmediato comprobar que la regla de multiplicar de la ecuación 76 es asociativa y no conmutativa por lo que podemos concluir que los operadores de Seitz forman grupo. Este grupo es el *grupo espacial del cristal*. Existen 230 grupos espaciales, que están tabulados detalladamente en las *International Tables for X-Ray Crystallography* [36]. El *Bilbao Crystallographic Server*, en <http://www.cryst.ehu.es>, es una buena fuente de información sobre grupos espaciales.

(b) El grupo de traslaciones

El subconjunto de traslaciones formado por las operaciones:

$$\hat{t}_{\mathbf{n}} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (n_1, n_2, n_3) \text{ enteros,} \quad (80)$$

es el *grupo de traslaciones* \mathcal{T} de la red de Bravais. Este grupo es el producto directo de los tres grupos \mathcal{T}_1 , \mathcal{T}_2 y \mathcal{T}_3 formados por traslaciones monodimensionales a lo largo de las direcciones primitivas \vec{a}_1 , \vec{a}_2 y \vec{a}_3 , respectivamente. Son tres grupos abelianos cíclicos con elementos: $\mathcal{T}_1 : [E, \hat{t}_{11}, \hat{t}_{11}^2, \dots, \hat{t}_{11}^{N_1-1}]$ y análogamente para \mathcal{T}_2 y \mathcal{T}_3 . En la expresión anterior $\hat{t}_{11} = \vec{a}_1$ es la traslación primitiva a lo largo de \vec{a}_1 , $\hat{t}_{12} = 2\vec{a}_2 = \hat{t}_{11}^2$, etc. Para hacer el grupo útil al estudio de cristales finitos consideramos que el ciclo se cierra con N_1 celdas primitivas a lo largo de \vec{a}_1 , N_2 a lo largo de \vec{a}_2 y N_3 a lo largo de \vec{a}_3 . Este convenio equivale a establecer condiciones periódicas en el cristal que, como veremos al tratar el modelo del electrón libre y al discutir el teorema de Bloch, implican que en los extremos del sistema el estado dinámico es idéntico. Estas condiciones son las que obligan a que las traslaciones satisfagan relaciones de la forma $\hat{t}_{11}^{N_1} = E$, o bien:

$$\hat{t}_{N_1,0,0} = \hat{t}_{0,N_2,0} = \hat{t}_{0,0,N_3} = \hat{t}_{0,0,0}. \quad (81)$$

El grupo de traslaciones \mathcal{T} tiene por tanto $N_1N_2N_3$ elementos y es también abeliano, por lo que todas sus representaciones irreducibles son monodimensionales, lo que implica que el grupo tiene $N_1N_2N_3$ representaciones distintas. Decimos que un cristal pertenece a una red de Bravais dada si es invariante ante los elementos de \mathcal{T} .

En los grupos espaciales, sin embargo, no todas las traslaciones son de Bravais. Muchos de estos grupos contienen traslaciones que no son múltiplos enteros de las constantes de la celda primitiva. Escribiremos $(\hat{1}|\hat{a})$ para indicar una traslación arbitraria y $(\hat{1}|\hat{t})$ para referirnos a las traslaciones de Bravais. El producto de una traslación $(\hat{1}|\hat{t})$ por el elemento arbitrario $(\hat{R}|\hat{a})$ es el elemento $(\hat{R}|\hat{a} + \hat{t})$, lo que indica que todo elemento del grupo espacial puede entenderse como una rotación seguida de una traslación de red y otra traslación que se produce dentro de la celda WS y que es única. Esta traslación \hat{a} es única porque si para una rotación dada, \hat{R} , hubiera dos traslaciones distintas \hat{a} y \hat{a}' en la celda WS, tendríamos

$$(\hat{R}|\hat{a})^{-1}(\hat{R}|\hat{a}') = (\hat{R}^{-1}| - \hat{R}^{-1}\hat{a})(\hat{R}|\hat{a}') = (\hat{1}|\hat{R}^{-1}(\hat{a}' - \hat{a})), \quad (82)$$

que implica que $\hat{R}^{-1}(\hat{a}' - \hat{a}) = \hat{a}''$ y, por tanto, $(\hat{a}' - \hat{a}) = \hat{R}\hat{a}''$ sería una tercera traslación no nula y distinta en la celda WS, en contra de la hipótesis de que hay sólo dos distintas. Por tanto, \hat{a} y \hat{a}' deben estar en diferente celda.

La imposición de condiciones periódicas en el cristal afecta a la estructura del grupo de traslaciones y a las funciones de onda, que deben cumplir las relaciones de simetría traslacional:

$$\psi(\vec{r} + N_1\vec{a}_1) = \psi(\vec{r} + N_2\vec{a}_2) = \psi(\vec{r} + N_3\vec{a}_3) = \psi(\vec{r}), \quad (83)$$

de las que se derivan importantes resultados.

Las representaciones irreducibles de \mathcal{T} se etiquetan con un vector \vec{k} :

$$\hat{t}_n \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \hat{t}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \hat{t}_n} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (84)$$

Esta ecuación es el teorema de Bloch. Decimos que $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ transforma como la representación irreducible \vec{k} .

(c) Grupos puntuales o clases cristalinas

Las operaciones ($\hat{R}|\hat{0}$) que dejan un punto del cristal invariante forman el *grupo puntual del cristal*, llamado también, en este contexto, *clase cristalina*. Hay 32 clases cristalinas de las que sólo 11 contienen la inversión de coordenadas. Estas 11 clases centrosimétricas son los *grupos de Laue* del cristal. La clase cristalina puede determinarse por la morfología del cristal y por la simetría de las propiedades tensoriales, como la conductividad, la piezoelectricidad, etc.

El grupo puntual que describe completamente la simetría rotacional de una red de Bravais es el *grupo holoédrico*. De los 32 grupos puntuales, sólo 7 son holoédricos, es decir, sólo 7 son posibles cuando tratamos con redes de Bravais. Estos son los grupos C_i , C_{2h} , D_{2h} , D_{4h} , D_{3d} , D_{6h} y O_h . Estos grupos holoédricos permiten organizar los cristales en otros tantos *sistemas cristalinos*, que reciben los siguientes nombres: triclinico (C_i), monoclinico (C_{2h}), ortorrómbico (D_{2h}), tetragonal (D_{4h}), trigonal o romboédrico (D_{3d}), hexagonal (D_{6h}) y cúbico (O_h). Las redes de Bravais que pertenecen a un sistema cristalino dado tienen la misma holoedría y se distinguen entre sí porque pueden ser primitivas (P), centradas en el cuerpo (I), centradas en dos caras opuestas (A , B , o C) y centradas en todas las caras (F).

Cada sistema cristalino tiene un conjunto característico de constantes de celda y un número variable de redes de Bravais, lo que significa que los grupos holoédricos tienen varios grupos puntuales como subgrupos. Así, el sistema cúbico, con tres redes de Bravais diferentes, P , I y F , tiene como grupo holoédrico el grupo O_h y los cuatro subgrupos T_h , T_d , O y T . El sistema ortorrómbico, con cuatro redes de Bravais, P , I , C , y F , tiene el grupo holoédrico D_{2h} y los dos subgrupos C_{2v} y D_2 . Esta información se recoge en la Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos implican en total 14 redes de Bravais diferentes, que fueron identificadas por primera vez por August Bravais (1811-1863) en 1848.

(d) Operaciones congruentes

La estructura cristalina es el resultado de acoplar un objeto de simetría arbitraria, llamado comunmente *base* o *motivo*, con una red de Bravais. Análogamente, una red de Bravais puede considerarse como una estructura cristalina con una base de simetría esférica que no altera la simetría intrínseca de la red de traslaciones. Mientras la red de Bravais es compatible con sólo 7 grupos puntuales, (los grupos holoédricos) y 14 grupos espaciales (las 14 redes de Bravais diferentes), la estructura cristalina general admite 32 grupos puntuales y 230 grupos espaciales.

La organización de la simetría del cristal requiere identificar todas las operaciones que dejan los componentes de la base o motivo invariantes. Estas operaciones se llaman congruentes si a cada punto inicial corresponde un punto final, conservando las distancias. Los ángulos entre tres puntos conservan su valor absoluto pero pueden cambiar el signo (son operaciones de cuadrado unidad). Suelen clasificarse las congruencias o isometrías en directas e inversas u opuestas, según conserven o no el signo de los ángulos. Las operaciones de congruencia directa son:

1. Traslaciones de red, que llevan un nodo de la red a otro (ecuación 80).
2. Rotaciones en torno a un eje de simetría de ángulo $2\pi/n$, llamado de orden n . Los valores de n están limitados en redes infinitas por las ligaduras de los operadores de traslación a los valores 1, 2, 3, 4 y 6.

3. Roto-traslaciones, que son operaciones formadas por una rotación en torno a un eje seguida por una traslación que es una fracción de traslación de red. Son los ejes helicoidales que discutimos brevemente después.

Las congruencias opuestas son:

1. Inversión de coordenadas respecto de un punto tomado como origen. Se representa por el operador \hat{i} o C_i .
2. Reflexiones respecto de planos de simetría, representadas por la letra m , de *mirror*.
3. Roto-inversiones, que son operaciones formadas por una rotación seguida de la inversión. Se designan con el símbolo \bar{n} . Dado que $\bar{1}$ es la inversión y $\bar{2}$ es un plano de reflexión, sólo las roto-inversiones $\bar{3}$, $\bar{4}$ y $\bar{6}$ son nuevas operaciones.

Tabla 1. Redes de Bravais (14), sistemas cristalinos (7) y clases cristalinas (32).

| Red | Sistema | Clases cristalinas ^(a) | Dimensión ^(b) | Elementos ^(c) |
|--------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---|
| 1 <i>P</i> | Triclínico | $C_i = S_2 = \bar{1}$ | 2 | $E, \bar{1} = i$ |
| | $a \neq b \neq c$ | $C_1 = 1$ | 1 | E |
| | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | | | |
| 2 <i>P</i> | Monoclínico | $C_{2h} = 2/m$ | 4 | E, C_{2z}, m_z, i |
| 2 <i>B</i> | $a \neq b \neq c$ | $C_s = m = C_{1h}$ | 2 | E, m_z |
| | $\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$ | $C_2 = 2$ | 2 | E, C_{2z} |
| 222 <i>P</i> | Ortorrómbico | $D_{2h} = mmm = D_2 \otimes C_i$ | 8 | |
| 222 <i>C</i> | $a \neq b \neq c$ | $C_{2v} = 2mm$ | 4 | E, C_{2z}, m_x, m_y |
| 222 <i>F</i> | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | $D_2 = 222 = V$ | 4 | $E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}$ |
| 222 <i>I</i> | | | | |
| 4 <i>P</i> | Tetragonal | $D_{4h} = 4/mmm = D_4 \otimes C_i$ | 16 | |
| 4 <i>I</i> | $a = b \neq c$ | $D_4 = 422$ | 8 | $E, C_{4z}^2, C_{4z}(2), C_{2x}(2), C_{2y}(2)$ |
| | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | $C_4 = 4$ | 4 | $E, C_{4z}, C_{4z}^2, C_{4z}^3$ |
| | | $S_4 = \bar{4}$ | 4 | $E, S_{4z}, S_{4z}^2, S_{4z}^3$ |
| | | $C_{4v} = 4mm$ | 8 | $E, C_{4z}^2, C_{4z}(2), m_x(2), m_d(2)$ |
| | | $D_{2d} = \bar{4}2m$ | 8 | $E, C_{2z}, S_{4z}(2), C_{2x}(2), m_d(2)$ |
| | | $C_{4h} = 4/m = C_4 \otimes C_i$ | 8 | |
| 3 <i>R</i> | Trigonal | $D_{3d} = \bar{3}m = D_3 \otimes C_i$ | 12 | |
| | $a = b \neq c$ | $D_3 = 32$ | 6 | $E, C_{3z}(2), C_{2y}(3)$ |
| | $\alpha = \beta = 90$ | $C_{3v} = 3m$ | 6 | $E, C_{3z}(2), m_x(3)$ |
| | $\gamma = 120$ | $S_6 = \bar{3} = C_3 \otimes C_i$ | 12 | |
| | | $C_3 = 3$ | 3 | E, C_{3z}, C_{3z}^2 |
| 3 <i>P</i> | Hexagonal | $D_{6h} = 6/mmm = D_6 \otimes C_i$ | 24 | |
| | $a = b \neq c$ | $C_{6h} = 6/m = C_6 \otimes C_i$ | 12 | |
| | $\alpha = \beta = 90$ | $C_{6v} = 6mm$ | 12 | $E, C_{6z}^3, C_{6z}^2(2), C_{6z}(2), m_x(3), m_y(3)$ |
| | $\gamma = 120$ | $C_6 = 6$ | 6 | $E, C_{6z}, C_{6z}^2, C_{6z}^3, C_{6z}^4, C_{6z}^5$ |
| | | $D_{3h} = \bar{6}m2$ | 12 | $E, m_z, S_{6z}^2(2), S_{6z}(2), C_{2y}(3), m_x(3)$ |
| | | $D_6 = 622$ | 12 | $E, C_{6z}^3, C_{6z}^2(2), C_{6z}(2), C_{2x}(3), C_{2y}(3)$ |
| | | $C_{3h} = \bar{6} = C_3 \otimes C_s$ | 6 | $E, C_{3z}, C_{3z}^2, m_z, S_{6z}, S_{6z}^5$ |
| 23 <i>P</i> | Cúbico | $O_h = m\bar{3}m = O \otimes C_i$ | 48 | |
| 23 <i>I</i> | $a = b = c$ | $T_h = m\bar{3} = T \otimes C_i$ | 24 | |
| 23 <i>F</i> | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ | $T_d = \bar{4}3m$ | 24 | $E, C_{3z}(8), S_{4z}^2(3), m_d(6), S_{4z}(6)$ |
| | | $O = 432$ | 24 | $E, C_{3z}(8), C_{4z}^2(3), C_{2d}(6), C_{4z}(6)$ |
| | | $T = 23$ | 12 | $E, C_{2z}(3), C_{3z}(4), C_{3z}^2(4)$ |

(a) Notación en la forma Schönflies = Hermann-Mauguin.

(b) La dimensión es la de la clase cristalina.

(c) Elementos de la clase cristalina. Los de los grupos que son producto directo de un grupo puntual y la inversión C_i o el plano horizontal m no se incluyen.

4. Planos de deslizamiento, que son reflexiones seguidas de una traslación, fracción de una traslación de red y paralela al plano de reflexión.
5. Roto-reflexiones o rotaciones seguidas de la reflexión en un plano normal al eje de rotación.

En total se identifican ocho tipos de operaciones congruentes.

(e) Notación

La nomenclatura de los grupos puntuales no es única. En química se utiliza predominantemente la notación de Schönflies, basada en los operadores de rotación–reflexión. En cristalografía y física del estado sólido es muy común la notación Hermann-Mauguin o notación Internacional. Veremos un resumen de estas dos notaciones [33].

A. SCHÖNFLIES. Utiliza las letras C por cíclico, D por diedro, S por Spiegel (espejo) y los índices n , orden del eje, h para un plano horizontal, v para uno vertical y d para uno diagonal.

C_n : grupos con un único eje de rotación de orden n .

C_{nv} : grupos con un plano de reflexión que contiene el eje C_n , más los planos de reflexión adicionales requeridos por el C_n . Así, el eje C_4 implica cuatro planos de reflexión.

C_{nh} : grupos que contienen, además del eje C_n , un único plano de reflexión normal a tal eje.

S_n : grupos impropios, con un eje n -ario de rotación–reflexión.

D_n : grupos con un eje C_n y un eje C_2 perpendicular al C_n , más los ejes C_2 adicionales exigidos por la presencia del eje C_n .

D_{nh} : grupos con todas las operaciones del grupo D_n , más un plano de reflexión normal al eje C_n .

D_{nd} : grupos con todos los elementos del grupo D_n , más los planos de reflexión que contienen el eje C_n y bisecan los ángulos formados por los ejes C_2 normales al eje C_n .

B. HERMANN-MAUGIN (HM) O INTERNACIONAL. Tres nombres de esta notación son equivalentes a otros tantos de la notación Schönflies:

n : es equivalente a C_n en la notación anterior: un eje de rotación de orden n .

nmm : equivalente a C_{nv} . Las dos emes indican que hay dos tipos de plano de reflexión conteniendo el eje C_n . Así, en el C_4 , el eje tetragonal implica dos planos perpendiculares entre sí que contienen el eje C_4 , más dos planos que los bisecan. Con n impar hay sólo un tipo de plano y así, encontramos el grupo $3m$ pero no el $3mm$.

$n22$: equivale al D_n , pero con ejes binarios normales al eje C_n en lugar de planos verticales.

Las designaciones que siguen son diferentes a las de Schönflies y se relacionan con ellas como se indica:

n/m : coincide con la designación C_n de Schönflies salvo que interpreta el grupo C_{3h} como conteniendo un eje de rotación–inversión de orden 6, de modo que este grupo es el grupo $\bar{6}$ en la notación Internacional. Asimismo, para el grupo $C_{1h} = C_s$ de Schönflies, la notación HM escribe m en lugar de $1/m$.

\bar{n} : grupo con un eje de rotación–inversión de orden n . Esta notación nombra el grupo tetragonal S_4 como $\bar{4}$ pero el grupo hexagonal C_{3h} se convierte en $\bar{6}$, el trigonal S_6 se convierte en $\bar{3}$ y el triclinico $S_2 = C_i$ en $\bar{1}$, debido a las diferencias entre los ejes de rotación–reflexión y rotación–inversión.

$\frac{n}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$: que se abrevia como n/mmm . Es equivalente a la notación D_{nh} , salvo para el grupo D_{3h} , que en HG se interpreta como conteniendo un eje hexagonal de rotación–inversión, lo que lo convierte en $\bar{6}2m$. La notación larga indica un eje C_n con un plano especular y los correspondientes dos ejes C_2 normales al C_n y normales entre sí, cada uno con su plano normal.

$\bar{n}2m$: equivale a la notación D_{nd} , salvo que el D_{3h} se convierte en $\bar{6}2m$. El caso $n = 3$ es excepcional y el $\bar{3}2m$ se abrevia como $\bar{3}m$ para recordar que en este caso el plano de reflexión vertical es normal al eje binario.

Finalmente, los grupos puntuales cúbicos incluyen el grupo $O = 432$ que es el grupo del octaedro sin las operaciones impropias. Su producto directo con el grupo de la inversión C_i genera el grupo $O_h = 4m\bar{3}m = m\bar{3}m$, que contiene la simetría completa del octaedro, incluyendo las operaciones impropias permitidas por la presencia del plano horizontal h . El grupo $T = 23$ es el grupo del tetraedro sin las operaciones impropias y su producto directo con C_i genera el grupo T_h . El grupo completo del tetraedro, con operaciones impropias es el T_d .

(f) Grupos simórficos y no simórficos

Un grupo espacial contiene rotaciones puras y combinaciones de rotaciones y traslaciones. Pero estas traslaciones, como vamos a ver, no se limitan, necesariamente, a las traslaciones de red. Si $(\hat{R}|\hat{0})$ es un grupo cristalográfico puntual y $(\hat{1}|\hat{t})$ es el grupo de traslaciones, el grupo formado por la composición de las rotaciones y las traslaciones, que designamos por $(\hat{R}|\hat{t})$, es un grupo *simórfico*, así llamado por tener el grupo puntual como subgrupo. Esta composición no es, en general, el producto directo de los dos grupos porque tal producto obedece la regla encontrada en la ecuación 76:

$$(\hat{R}|\hat{0})(\hat{1}|\hat{t}) = (\hat{R}|\hat{R}\hat{t}), \quad (85)$$

que no coincide con $(\hat{R}|\hat{t})$. Como ejemplo, podemos considerar un grupo puntual de dos elementos, como C_i , de modo que $(\hat{R}|\hat{0})$ está compuesto por el elemento unidad $(\hat{1}|\hat{0})$ y por el segundo elemento, digamos $(\hat{R}_a|\hat{0})$. Asimismo, podemos representar el grupo de traslaciones en la forma: $(\hat{1}|\hat{t}) : \{(\hat{1}|\hat{0}), (\hat{1}|\hat{t}_1), \dots\}$. El grupo producto directo de estos dos grupos tendrá los elementos: $\{(\hat{1}|\hat{0}), (\hat{1}|\hat{t}_1), \dots, (\hat{R}_a|\hat{0}), (\hat{R}_a|\hat{R}_a\hat{t}_1), \dots\}$, mientras que la composición de rotaciones y traslaciones tendrá los elementos: $\{(\hat{1}|\hat{0}), (\hat{1}|\hat{t}_1), \dots, (\hat{R}_a|\hat{0}), (\hat{R}_a|\hat{t}_1), \dots\}$, que es un conjunto diferente. Aunque el grupo simórfico $(\hat{R}|\hat{t})$ tiene como subgrupo el grupo puntual $(\hat{R}|\hat{0})$, este no es un subgrupo invariante ya que la transformación de semejanza $(\hat{1}|\hat{t})^{-1}(\hat{R}|\hat{0})(\hat{1}|\hat{t}) = (\hat{R}|\hat{R}\hat{t} - \hat{t})$, en lugar de $(\hat{R}|\hat{0})$, para cualquier traslación \hat{t} .

Esta composición genera 66 grupos espaciales, que son los 61 recogidos en la Tabla 2 más 5 grupos originados por el hecho de que una base de simetría trigonal acoplada a una red hexagonal da un grupo espacial distinto del que se obtiene al acoplarla con una red trigonal. Por eso los cinco grupos puntuales trigonales dan cinco grupos espaciales adicionales a los listados en la Tabla 2 cuando se acoplan con la red hexagonal. Además, existen siete grupos simórficos diferentes de estos 66, que surgen como consecuencia de las dos posibles orientaciones no equivalentes de un grupo puntual dado con respecto a la red de Bravais que deja invariante. Así, el grupo ortorrómbico $D_2 = 222$ puede acoplarse con una red centrada en las caras A o en las caras C , lo que da lugar a los grupos espaciales $A222$ y $C222$, que son equivalentes.

Tabla 2. Algunos grupos espaciales simples.

| Sistema | Nº de clases | Nº de redes de Bravais | Producto |
|--------------|--------------|------------------------|----------|
| Cúbico | 5 | 3 | 15 |
| Tetragonal | 7 | 2 | 14 |
| Hexagonal | 7 | 1 | 7 |
| Trigonal | 5 | 1 | 5 |
| Ortorrómbico | 3 | 4 | 12 |
| Monoclínico | 3 | 2 | 6 |
| Triclínico | 2 | 1 | 2 |
| Total | 32 | 14 | 61 |

Sin embargo, el grupo $C_{2v} = 2mm$ produce con la red ortorrómbica $222C$ los grupos $Amm2$ y $Cmm2$ por cambio de las caras, pero estos dos grupos no son equivalentes porque en uno la orientación es a lo largo del eje C_{2z} y en el otro no. Asimismo, el grupo tetragonal $D_{2d} = \bar{4}2m$ genera cuatro grupos espaciales distintos en lugar de los dos contabilizados en la Tabla 2, y los grupos D_{3h} , D_3 , C_{3v} , y D_{3d} generan dos grupos espaciales cada uno en lugar del único grupo computado en la tabla. Esto hace los siete grupos espaciales adicionales.

Así, encontramos 73 grupos espaciales, que son todos los grupos simórficos conocidos. Los restante 157 grupos son no simórficos y no pueden obtenerse por producto de una operación puntual y una traslación de Bravais. Estos grupos contienen elementos $(\hat{R}|\hat{a})$ en los que el operador \hat{a} no es una traslación de red ni es posible encontrar una transformación de ejes que lleve el vector \hat{a} al vector nulo o a una traslación de red. Estos elementos $(\hat{R}|\hat{a})$ son *ejes helicoidales* si \hat{R} es una rotación y \hat{a} una traslación paralela al eje de rotación y de magnitud igual a un submúltiplo de traslación de red.

Si \vec{R} es un eje de orden n , la traslación \vec{a} se repite n veces para completar la rotación 2π . La periodicidad de la red exige que $n\vec{a}$ sea un múltiplo de una traslación de red \vec{t} , es decir $n\vec{a} = p\vec{t}$, con $0 \leq p \leq n$. Los valores $p = 0$ y $p = n$ corresponden a ejes normales C_n , por lo que no son helicoidales. Éstos quedan completamente caracterizados designando n y p , que puede ser $p = 1, 2, \dots, n - 1$. Así, los ejes helicoidales posibles son los $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4,$ y 6_5 .

Si en una operación no simórfica, $(\hat{R}|\hat{a})$, \hat{R} es un plano de reflexión, la operación es un *plano de deslizamiento*. La periodicidad de la red exige que $2\vec{a} = p\vec{t}$, con $p = 1$. Es decir, los planos de deslizamiento contienen traslaciones de módulo igual a la mitad de una traslación de red.

Hay tres tipos de planos de deslizamiento. El plano es *axial* si la traslación es a lo largo de un eje. Entonces el valor de \hat{a} puede ser $\vec{a}/2$, $\vec{b}/2$, o $\vec{c}/2$, a fin de que su cuadrado represente la traslación de red \vec{a} , \vec{b} o \vec{c} , respectivamente. Los planos de deslizamiento axiales se designan con las letras a, b, c .

Un plano de deslizamiento se llama *diagonal* y se designa con la letra n si la traslación es a lo largo de una cara, de la forma $(\vec{a} + \vec{b})/2$, $(\vec{a} + \vec{c})/2$, o $(\vec{b} + \vec{c})/2$, o $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/2$ en redes tetragonales o cúbicas.

En celdas convencionales las posiciones atómicas pueden tener coordenadas fraccionarias y pueden aparecer planos de deslizamiento con traslaciones que son $1/4$ de las traslaciones de red. Son los planos *diamantinos* que se representan por la letra d . Sus direcciones de traslación vienen dadas por los vectores $(\vec{a} \pm \vec{b})/4$, $(\vec{a} \pm \vec{c})/4$, $(\vec{b} \pm \vec{c})/4$, para una red centrada en las caras, o por $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})/4$ para una centrada en el cuerpo.

La existencia de planos de deslizamiento y ejes helicoidales da lugar a los 157 grupos espaciales no simórficos, que se distribuyen en número entre las clases y sistemas cristalinos como se indica

en la Tabla 3.

Tabla 3. Grupos espaciales simórficos y no simórficos.

| Sistema | Clase de simetría | Grupos simórficos | Grupos no simórficos | Total |
|--------------|----------------------|-------------------|----------------------|------------|
| Triclínico | $C_i = \bar{1}$ | 1 | 0 | 1 |
| | $C_1 = 1$ | 1 | 0 | 1 |
| Total | | 2 | 0 | 2 |
| Monoclínico | $C_{2h} = 2/m$ | 2 | 4 | 6 |
| | $C_s = m$ | 2 | 2 | 4 |
| | $C_2 = 2$ | 2 | 1 | 3 |
| Total | | 6 | 7 | 13 |
| Ortorrómbico | $D_{4h} = mmm$ | 4 | 24 | 28 |
| | $C_{2v} = 2mm$ | 5 | 17 | 22 |
| | $D_2 = 222$ | 4 | 5 | 9 |
| Total | | 13 | 46 | 59 |
| Tetragonal | $D_{4h} = 4/mmm$ | 2 | 18 | 20 |
| | $D_4 = 422$ | 2 | 8 | 10 |
| | $C_4 = 4$ | 2 | 4 | 6 |
| | $S_4 = \bar{4}$ | 2 | 0 | 2 |
| | $C_{4v} = 4mm$ | 2 | 10 | 12 |
| | $D_{2d} = \bar{4}2m$ | 4 | 8 | 12 |
| | $C_{4h} = 4/m$ | 2 | 4 | 6 |
| Total | | 16 | 52 | 68 |
| Trigonal | $D_{3d} = \bar{3}m$ | 3 | 3 | 6 |
| | $D_3 = 32$ | 3 | 4 | 7 |
| | $C_{3v} = 3m$ | 3 | 3 | 6 |
| | $S_6 = \bar{3}$ | 2 | 0 | 2 |
| | $C_3 = 3$ | 2 | 2 | 4 |
| Total | | 13 | 12 | 25 |
| Hexagonal | $D_{6h} = 6/mmm$ | 1 | 3 | 4 |
| | $C_{6h} = 6/m$ | 1 | 1 | 2 |
| | $C_{6v} = 6mm$ | 1 | 3 | 4 |
| | $C_6 = 6$ | 1 | 5 | 6 |
| | $D_{3h} = \bar{6}m2$ | 2 | 2 | 4 |
| | $D_6 = 622$ | 1 | 5 | 6 |
| | $C_{3h} = \bar{6}$ | 1 | 0 | 1 |
| Total | | 8 | 19 | 27 |
| Cúbico | $O_h = m\bar{3}m$ | 3 | 7 | 10 |
| | $T_h = m\bar{3}$ | 3 | 4 | 7 |
| | $T_d = \bar{4}3m$ | 3 | 3 | 6 |
| | $O = 432$ | 3 | 5 | 8 |
| | $T = 23$ | 3 | 2 | 5 |
| Total | | 15 | 21 | 36 |
| Total | | 73 | 157 | 230 |

4.5. Problemas

1. En este problema examinamos algunas propiedades del producto mixto.

- (a) Prueba que el producto mixto de los vectores $\vec{a} = a_x\vec{i} + a_y\vec{j} + a_z\vec{k}$, $\vec{b} = b_x\vec{i} + b_y\vec{j} + b_z\vec{k}$, $\vec{c} = c_x\vec{i} + c_y\vec{j} + c_z\vec{k}$ es el determinante de la matriz cuyas filas son las componentes de \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} :

$$\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix} \quad (86)$$

(b) A partir del resultado del apartado anterior prueba el caracter cíclico del producto mixto.

(c) Prueba que el producto mixto $\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$ es el volumen subtendido por los tres vectores.

(d) Demuestra que el producto mixto de los tres vectores primitivos $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ de una red de Bravais es:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3 = a_1 a_2 a_3 (1 - \cos^2 \alpha_1 - \cos^2 \alpha_2 - \cos^2 \alpha_3 + 2 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3)^{\frac{1}{2}}.$$

2. Una celda primitiva unidad en \mathcal{R}_B se caracteriza por los vectores $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ y los tres ángulos entre ellos $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$. Las constantes de la celda son $a_1 = |\vec{a}_1|$, $a_2 = |\vec{a}_2|$, $a_3 = |\vec{a}_3|$, $\alpha_1 = \arccos(\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 / (a_2 \cdot a_3))$, $\alpha_2 = \arccos(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_3 / (a_1 \cdot a_3))$, $\alpha_3 = \arccos(\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 / (a_1 \cdot a_2))$.

(a) Obtén los elementos de la matriz métrica de la red recíproca, $M_{ij} = \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j$, en términos de las constantes de celda de la primitiva en \mathcal{R}_B .

(b) Obtén las expresiones para los ángulos entre los \vec{b}_i , $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ a partir de los elementos de la matriz métrica \mathbf{M} .

(c) Comprueba que la red recíproca de una red ortogonal es ortogonal.

(d) Calcula los elementos de la matriz métrica de la red recíproca de una red ortogonal y comprueba que la raíz cuadrada del determinante de esta matriz es $8\pi^3/v_B$, siendo v_B el volumen de la celda unidad de la red directa.

3. La red cúbica simple, $23P$, puede generarse con los tres vectores primitivos $a\vec{x}$, $a\vec{y}$, $a\vec{z}$, donde a es la constante de celda y \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} tres vectores ortogonales unitarios. La red cúbica centrada en el cuerpo, bcc o $23I$, puede generarse con los vectores $\vec{a}_1 = a\vec{x}$, $\vec{a}_2 = a\vec{y}$, $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$.

(a) Calcula la matriz del producto escalar de la base $(a_1 a_2 a_3)$, \mathbf{M} , (matriz métrica) con $M_{ij} = \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$; comprueba que es simétrica y que $\text{Tr } \mathbf{M} = 11a^2/4$.

(b) Calcula la matriz \mathbf{N} , $N_{ij} = \vec{a}_i \times \vec{a}_j$ expresándola en función de los $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$. Comprueba que es antisimétrica y de traza nula.

(c) Encuentra la transformación que da los $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ en función de los $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$.

(d) Encuentra los enteros que fijan los puntos $P = a\vec{z}$ y $Q = a(\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$ en la base $(a_1 a_2 a_3)$.

(e) Utilizando la fórmula del producto mixto, comprueba que el volumen de la celda primitiva $23P$ es a^3 y calcula el volumen de la $23I$

4. Una segunda base primitiva para la red $23I$ es: $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{x} + \vec{y} + \vec{z})$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{x} - \vec{y} + \vec{z})$, $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y} - \vec{z})$. Comprueba que estos tres vectores no son ortogonales, tienen la misma longitud y producen el mismo volumen para $v_C(23I)$ que la base $(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)$ del problema anterior.
5. Una base primitiva adecuada para la red cúbica centrada en las caras, fcc ó $23F$, es la dada por los vectores $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{y} + \vec{z})$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{z})$, $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y})$.
- Obtén los módulos de estos vectores y los ángulos entre dos cualesquiera de ellos.
 - Comprueba que no forman una base ortonormal.
 - Calcula el volumen de la celda primitiva y comprueba que la densidad de $23P$, $23I$ y $23F$ se obtiene considerando en los tres casos un volumen igual a a^3 (celdas convencionales) y una ocupación de 1, 2 y 4 respectivamente o bien considerando las tres primitivas con ocupación unidad y los volúmenes que has obtenido.
6. La red de Bravais hexagonal simple tiene una celda unidad primitiva, $3P$, formada por el paralelepípedo recto de base rómbica que es un tercio del prisma hexagonal de lado a y altura c . Esta red se genera por apilamiento de planos con redes de triángulos equiláteros de lado a a una distancia c , de modo que los triángulos se superponen al tender c a cero. La celda primitiva se genera con la base $\vec{a}_1 = a\vec{x}$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}\vec{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\vec{y}$, $\vec{a}_3 = c\vec{z}$.
- Calcula la matriz métrica de la base y comprueba que está parcialmente diagonalizada porque los vectores del plano de triángulos son ortogonales al vector vertical.
 - Comprueba que \vec{a}_1 y \vec{a}_2 forman un ángulo de 60° .
 - Calcula el volumen de la celda unidad primitiva.
7. La estructura hexagonal compacta, hcp , no es una red de Bravais pero tiene importancia comparable a la de las redes $23P$, $23I$ y $23F$ porque unos 30 elementos químicos cristalizan en ella. Se forma por interpenetración de dos redes hexagonales simples de modo que un plano de hexágonos tiene los vértices alineados con los centros de los triángulos de los planos contiguos, y la distancia entre planos es $c/2$. Una base primitiva adecuada para generar esta red es: $\vec{d}_1 = \vec{a}_1$, $\vec{d}_2 = \vec{a}_2$, $\vec{d}_3 = \frac{1}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3$, siendo $(\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3)$ la base de la red $3P$.
- Calcula la matriz métrica de esta base.
 - Obtén la relación c/a ideal exigiendo que los tres \vec{d}_i tengan igual módulo.
 - Calcula el volumen de la celda primitiva hcp .
 - Calcula la densidad del Be ($a = 2.29 \text{ \AA}$, $c = 3.58 \text{ \AA}$), Mg ($a = 3.21 \text{ \AA}$, $c = 5.21 \text{ \AA}$) y Zn ($a = 2.66 \text{ \AA}$, $c = 4.95 \text{ \AA}$), metales que cristalizan en la estructura hcp . Los valores experimentales son $\rho(\text{Be}) = 1.85$, $\rho(\text{Mg}) = 1.74$, $\rho(\text{Zn}) = 7.14 \text{ g/cm}^3$.
 - El Na sufre la transición de fase martensítica a 23 K desde la estructura bcc hasta la hcp . El valor de a de la forma cúbica es 4.23 \AA y la densidad de la fase hcp es 0.97 g/cm^3 . Calcula el cambio de volumen de la transición. Las transiciones martensíticas son transiciones sin difusión que transcurren a composición constante. Consisten en desplazamientos coordinados de los átomos o iones del cristal de amplitud menor que las distancias internucleares de la fase original.

5. El gas de Fermi de electrones libres e independientes

En este apartado estudiamos las propiedades básicas de un gas de electrones despreciando la repulsión interelectrónica (electrones independientes), la interacción con los *cores* atómicos (electrones libres) y la repulsión entre los *cores*. Supondremos sólomente que los electrones obedecen la estadística de Fermi-Dirac y cumplen el Principio de Pauli. Esta aproximación fue aplicada por Sommerfeld para mejorar el modelo clásico de Drude de los electrones metálicos. En el modelo de Drude se acepta que los electrones obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann.

En el apartado siguiente estudiamos el estado fundamental, es decir, las propiedades a $T = 0$ K. La distribución de Fermi da lugar a una colección de conceptos que caracterizan este sistema y que se utilizan profusamente en la teoría del sólido: energía de Fermi, vector de onda de Fermi, etc. Sumando las contribuciones de todos los estados ocupados, obtendremos, en el apartado 5.2, las ecuaciones de la energía, la presión y magnitudes derivadas, como la compresibilidad. En el apartado 5.3, discutimos el cálculo de propiedades físicas a temperatura diferente de cero, especialmente la dependencia de la capacidad calorífica electrónica con la temperatura. En el último apartado hacemos una breve referencia a las dos correcciones cuánticas más estudiadas en el modelo de electrones libres: la interacción de cambio y la correlación electrónica.

5.1. Propiedades del estado fundamental

Para estudiar el estado fundamental resolvemos la ecuación de Schrödinger con potencial nulo ($\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$) en un recinto que supondremos cúbico, de lado a , con condiciones de contorno periódicas. La condición de contorno $\psi(\vec{r}) = 0$ en las paredes del recinto, habitual en el modelo del electron confinado en un recinto de potencial constante, produce ondas estacionarias que no son convenientes para estudiar propiedades de transporte como la conductividad eléctrica. Las condiciones de contorno periódicas, o condiciones de Born y von Karman, suponen que el estado electrónico es idéntico en las caras opuestas del recinto, $\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r})$, o bien:

$$\begin{aligned}\psi(x + a, y, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y + a, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y, z + a) &= \psi(x, y, z),\end{aligned}\tag{87}$$

y su interpretación es que si una partícula llega a una pared, no se refleja sino que penetra en una supuesta caja contigua mientras que, simultáneamente, una partícula idéntica entra en la caja de referencia por la cara opuesta.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger con potencial nulo, en ausencia de condiciones de contorno, son ondas planas:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = V^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = |k\rangle,\tag{88}$$

y los autovalores son

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},\tag{89}$$

donde \vec{k} es el vector de onda y $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ está normalizada a un volumen V arbitrario. Estas soluciones tiene varias propiedades importantes que conviene subrayar. En primer lugar, como el operador momento lineal, $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, conmuta con el hamiltoniano $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$, las ondas planas son también autofunciones de \hat{p} con autovalor $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, de modo que los estados permitidos tienen a la vez energía total, que es cinética pura, y momento lineal bien definidos. Este resultado es una consecuencia de la simetría traslacional del hamiltoniano de potencial nulo, que no contiene

coordenadas de posición, por lo que el momento lineal es una constante de movimiento. El que el momento lineal sea un *buen número cuántico* permite hablar de velocidad del electrón, dada por:

$$\vec{v} = \vec{p}/m = \hbar\vec{k}/m, \quad (90)$$

imagen que revela el gran paralelismo con la versión clásica del problema, ya que podemos escribir la energía como

$$E = p^2/2m = mv^2/2 = \hbar^2k^2/2m. \quad (91)$$

En segundo lugar, toda onda plana tiene una longitud de onda asociada dada por la relación de de Broglie:

$$|\vec{p}| = h/\lambda = \hbar|\vec{k}| \Rightarrow |\vec{k}| = 2\pi/\lambda. \quad (92)$$

Finalmente, una onda plana tiene idéntico valor en todos los puntos de un plano perpendicular a \vec{k} , pues la ecuación de tal plano es $\vec{k} \cdot \vec{r} = \text{constante}$, así como en todos los planos perpendiculares a \vec{k} separados entre sí por una distancia igual a un número entero de longitudes de onda. Es decir, la transformación $\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \vec{r} + \vec{u}_k m \lambda$ deja la onda invariante, si \vec{u}_k es el unitario en la dirección \vec{k} y m un entero.

Veamos ahora las consecuencias de las condiciones de contorno periódicas. Las expresiones deducidas de la ecuación 87:

$$e^{ik_x a} = e^{ik_y a} = e^{ik_z a} = 1, \quad (93)$$

implican que:

$$k_x = 2\pi n_x/a, \quad k_y = 2\pi n_y/a, \quad k_z = 2\pi n_z/a, \quad (94)$$

siendo n_x, n_y, n_z enteros. Estas ecuaciones muestran la relación entre el espacio k y el espacio n discutido cuando se imponen condiciones de contorno de anulación de la función de onda en las paredes del recinto.

En el espacio k , el espaciado entre dos valores contiguos de k es $2\pi/a$ y el volumen del paralelepípedo elemental que contiene un sólo estado es $(2\pi/a)^3 = 8\pi^3/V$. Si el volumen por estado en el espacio k es $8\pi^3/V$, en un recinto de volumen Ω tendremos $\Omega V/8\pi^3$ estados. La magnitud $V/8\pi^3$ es el número de estados por unidad de volumen en el espacio k , o densidad de estados.

El estado fundamental de una sistema de N electrones libres e independientes que cumplen el Principio de Pauli se obtiene asignando dos electrones a cada valor de \vec{k} con valores diferentes del número cuántico de espín m_s . Cuando el número de electrones es del orden del número de Avogadro, la región Ω del espacio k que los contiene puede aproximarse por una esfera, despreciando los errores de superficie. Los estados ocupados en esta asignación implican valores de k entre cero y un valor máximo, k_F , que se identifica con el radio de la esfera. Esta esfera es la esfera de Fermi y k_F es el vector de onda de Fermi. En el interior de la esfera de Fermi hay $(4\pi k_F^3/3)(V/8\pi^3) = V k_F^3/6\pi^2$ valores de \vec{k} diferentes, por lo que el número de electrones será el doble, debido a la doble ocupación con distinto espín, es decir, $N = V k_F^3/3\pi^2$, lo que conduce a la densidad electrónica:

$$\rho = n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (95)$$

La densidad se relaciona, por tanto, con el vector de onda de Fermi k_F y con el llamado radio de la esfera de Wigner-Seitz, r_s . Esta esfera es el volumen que contiene un electrón de conducción (electrón libre):

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{V}{N} = \frac{3\pi^2}{k_F^3}, \quad (96)$$

y por tanto:

$$k_F = \left(\frac{9\pi}{4r_s^3} \right)^{1/3} = \frac{1,9192}{r_s}. \quad (97)$$

Asimismo, la ecuación 96 muestra que el radio r_s es inversamente proporcional a la densidad electrónica:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}, \quad (98)$$

por lo que frecuentemente se utiliza como medida de esta magnitud. Así, suele hablarse de gas electrónico de *baja densidad* cuando $r_s > 1$ bohr y de gas de *alta densidad* si $r_s < 1$ bohr. En muchos casos, el régimen de alta densidad corresponde, *grosso modo*, a regiones de *core* y el de baja densidad a regiones de valencia.

En un metal, la densidad electrónica n , en electrones/m³, se puede obtener a partir de la densidad del metal ρ , en g/cm³, el número de Avogadro N_A , en átomos/mol, el número de electrones de conducción Z , en electrones/átomo, y la masa molar M , en g/mol:

$$n = 10^6 \rho N_A Z / M. \quad (99)$$

Así, el cobre, con $\rho = 8,96$ g/cm³, $Z = 1$ y $M = 63,54$ g/mol, tiene una densidad $n = 8,49 \times 10^{28}$ electrones/m³, con lo que su radio de Wigner-Seitz es $r_s = 1,41 \times 10^{-10}$ m = 1,41 Å y $k_F = 1,36 \times 10^{10}$ m⁻¹ = 1,36 Å⁻¹.

El valor de k_F da el momento de Fermi, $p_F = \hbar k_F$, y la energía de los estados en la superficie de la esfera de Fermi, o energía de Fermi, $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m = k_F^2 / 2$ hartree. Esta energía es pues inversamente proporcional al cuadrado del radio de Wigner-Seitz. Igualmente se define la velocidad de Fermi como $v_F = p_F / m$ y la temperatura de Fermi como $T_F = E_F / k_B$, siendo k_B la constante de Boltzmann. Estas definiciones dan, para el caso del cobre, $p_F = 1,44 \times 10^{-24}$ kg m s⁻¹, $E_F = 1,14 \times 10^{-18}$ J = 0,26 hartree = 7,1 eV, $v_F = 1,58 \times 10^6$ m/s y $T_F = 8,24 \times 10^4$ K. Si comparamos estos valores con magnitudes familiares, vemos que esta velocidad de Fermi es dos órdenes de magnitud mayor que la velocidad molecular media, a temperatura ambiente, de la teoría cinética. La energía de Fermi es del orden de las energías de enlace químico y la temperatura de Fermi es dos órdenes de magnitud mayor que la temperatura ambiente.

5.2. Ecuación de la energía y ecuación de estado

Para obtener la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones independientes en un volumen V , sumamos las energías de todos los valores permitidos de k , desde $k = 0$ hasta $k = k_F$ y multiplicamos el resultado por dos, por la doble ocupación debida al espín. En general, en el cálculo de propiedades observables, tendremos que hacer sumas de funciones de \vec{k} , $F(\vec{k})$, sobre el rango especificado de \vec{k} . Una forma habitual de hacerlo es recordando que el volumen de espacio k asociado a un estado permitido es el volumen del cubo elemental de lado $2\pi/a$, $\Delta\vec{k} = 8\pi^3/V$, lo que permite escribir la identidad

$$\sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) \Delta\vec{k}. \quad (100)$$

En esta expresión, tomamos el límite $\Delta\vec{k} \rightarrow 0$, que implica $V \rightarrow \infty$, y aceptamos que en tal límite los valores de \vec{k} están tan próximos que podemos aproximar la suma por una integral:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) \right\} = \frac{1}{8\pi^3} \int F(\vec{k}) d\vec{k}, \quad (101)$$

ecuación que reduce el cálculo de la propiedad $F(\vec{k})$ a cuadraturas.

Para el cálculo de la energía, la función $F(\vec{k})$ es el escalar $\hbar^2 k^2/2m$, por lo que la integral sobre $d\vec{k}$ es inmediata en coordenadas polares. Incluyendo la doble ocupación por espín, tenemos:

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{8\pi^3} \int_{k=0}^{k_F} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{\hbar^2 k^2}{m} k^2 dk \sin \theta d\theta d\phi = \frac{\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m}, \quad (102)$$

y también la energía por partícula:

$$\frac{E}{N} = \frac{E}{V} \cdot \frac{V}{N} = \frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m} = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{5} k_B T_F, \quad (103)$$

ecuación formalmente análoga a la de la energía clásica de un sistema de N partículas independientes, $E/N = 3k_B T/2$, debido a la definición de la temperatura de Fermi como E_F/k_B .

La ecuación anterior se convierte en una relación entre la energía y la densidad electrónica introduciendo el valor del vector de Fermi, $k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3}$, deducido de la ecuación 95:

$$E = \frac{3N\hbar^2}{10m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (104)$$

Este es un resultado característico del gas de electrones libres: la energía del gas viene dada por la potencia 2/3 de la densidad electrónica. De esta relación deducimos la ecuación de la presión:

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_N = \frac{2E}{3V} = \frac{2N}{5V} E_F = \frac{2}{15\pi^2} E_F k_F^3, \quad (105)$$

que muestra que el gas de Fermi cumple la relación del gas ideal clásico $p = 2E/3V$.

De la ecuación de la presión deducimos el módulo de compresibilidad:

$$B = -V \frac{\partial p}{\partial V} = -V \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{2E}{3V} \right) = \frac{10E}{9V} = \frac{2N}{3V} E_F = \frac{2}{9\pi^2} E_F k_F^3 = \frac{5}{3} p. \quad (106)$$

En la Tabla 4 mostramos valores de las magnitudes discutidas en este apartado para varios metales. Vemos que la presión electrónica del gas de Fermi es del orden del GPa, como el módulo de compresibilidad. Al comparar estos valores de B con los experimentales, deducimos que el valor observado no viene dado solamente por la contribución electrónica, aunque ésta es ciertamente importante.

Tabla 4. Propiedades del gas electrónico para varios metales^(a)

| Metal | $N/V(10^{28} \text{ elec}/\text{m}^3)$ | $r_s (\text{Å})$ | $k_F(\text{Å}^{-1})$ | $v_F(10^6 \text{ m/s})$ | $E_F(\text{eV})$ |
|-------|--|------------------|----------------------|-------------------------|------------------|
| Li | 4.70 | 1.72 | 1.12 | 1.29 | 4.75 |
| Na | 2.65 | 2.08 | 0.922 | 1.07 | 3.24 |
| K | 1.40 | 2.57 | 0.746 | 0.863 | 2.12 |
| Rb | 1.15 | 2.74 | 0.698 | 0.808 | 1.86 |
| Cs | 0.91 | 2.97 | 0.646 | 0.748 | 1.59 |
| Cu | 8.47 | 1.41 | 1.36 | 1.57 | 7.03 |
| Ag | 5.86 | 1.60 | 1.20 | 1.39 | 5.50 |
| Al | 18.1 | 1.10 | 1.75 | 2.03 | 11.7 |

Tabla 4. Propiedades del gas electrónico para varios metales^(a) (Cont.)

| Metal | p (GPa) | T_F (10^4 K) | B (GPa) | $B_{\text{observado}}$ (GPa) |
|-------|-----------|-------------------|-----------|------------------------------|
| Li | 14.3 | 5.51 | 23.8 | 11.5 |
| Na | 5.50 | 3.76 | 9.17 | 6.42 |
| K | 1.90 | 2.46 | 3.17 | 2.81 |
| Rb | 1.37 | 2.16 | 2.28 | 1.92 |
| Cs | 0.927 | 1.84 | 1.55 | 1.43 |
| Cu | 38.2 | 8.26 | 63.6 | 134 |
| Ag | 20.7 | 6.38 | 34.4 | 99.9 |
| Al | 135 | 13.5 | 226 | 76.0 |

(a) Valores tomados de la Ref. [33].

5.3. Propiedades térmicas del gas de Fermi

En este apartado estudiamos las propiedades del gas de Fermi a temperaturas finitas, lo que requiere contabilizar las contribuciones de los estados excitados que se ocupan siguiendo la estadística de Fermi-Dirac (FD):

$$f(E)dE = \left[e^{(E-\mu)/k_B T} + 1 \right]^{-1} dE, \quad E \geq 0, \quad (107)$$

donde μ es el potencial químico, T la temperatura Kelvin y k_B la constante de Boltzmann. La función $f(E)dE$ da el número de electrones ocupando niveles de energía comprendida entre E y $E + dE$. Podemos escribir la distribución como $f[E(\vec{k})]d\vec{k}$, para recordar que depende de \vec{k} a través del escalar $E = \hbar^2 k^2 / 2m$.

La función $f(E)$ en la ecuación 107 tiene un comportamiento a $T = 0$ que depende del signo de $E - \mu$. Si $E < \mu$, $f(E)$ es la unidad y si $E > \mu$, $f(E) = 0$. En $E = \mu$, $f(E)$ tiene un escalón de pendiente vertical. En el apartado anterior hemos visto que en el estado fundamental, a $T = 0$, los niveles con $E < E_F$ están ocupados y los que tienen energía mayor que la energía de Fermi están vacíos. Para que esta imagen sea compatible con la ecuación 107, ha de cumplirse que $\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F$, lo que aporta una interpretación adicional para la energía de Fermi.

Para la mayoría de los metales, μ y E_F son indistinguibles en la práctica, incluso a temperatura ambiente. Aquí veremos una relación cuantitativa entre estas dos magnitudes que muestra que μ difiere de E_F en un término del orden de $(k_B T)^2$. En cálculos precisos y en sólidos no metálicos, es necesario distinguir entre E_F y μ .

Calcularemos ahora la energía y la densidad electrónica en función de la temperatura. De la energía deduciremos la ecuación de la capacidad calorífica y de la densidad, la relación entre la energía de Fermi y el potencial químico. El cálculo en ambos casos es general y por tanto adecuado para obtener cualquier otra propiedad térmica. Calculamos magnitudes por unidad de volumen como promedios estadísticos sobre la distribución FD. De acuerdo con la notación de las ecuaciones 100 y 101, la energía macroscópica es:

$$u = \frac{U}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int E(\vec{k}) f[E(\vec{k})] d\vec{k}, \quad (108)$$

que incluye el factor 2 de la doble ocupación de espín. Asimismo, la densidad de estados (de volumen) es la normalización de la distribución:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int f[E(\vec{k})] d\vec{k}. \quad (109)$$

Las dos ecuaciones anteriores requieren el cálculo de una integral sobre $d\vec{k}$ de la forma:

$$\frac{1}{4\pi^3} \int F[E(\vec{k})] d\vec{k}, \quad (110)$$

donde $F = Ef(E)$ para la energía y $F = f(E)$ para la densidad. Cualquier otra propiedad térmica puede escribirse en esta forma. Como antes, la relación entre E y \vec{k} sugiere expresar la integral en coordenadas polares, con $d\vec{k} = k^2 \sin \theta dk d\theta d\phi$, $k^2 = 2mE/\hbar^2$, $dk = \left(\frac{m}{2\hbar^2}\right)^{1/2} E^{-1/2} dE$ y $k^2 dk = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi^3} \int F[E(\vec{k})] d\vec{k} &= \frac{1}{4\pi^3} \int_{k=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} F[E(\vec{k})] k^2 \sin \theta dk d\theta d\phi \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} F(E) E^{1/2} dE, \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} g(E) F(E) dE, \end{aligned} \quad (111)$$

donde $g(E)dE$ es la densidad de estados:

$$\begin{aligned} g(E)dE &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE, \quad \text{si } E > 0 \\ &= 0, \quad \text{si } E < 0, \end{aligned} \quad (112)$$

que es el número de estados, por unidad de volumen, con energía comprendida entre E y $E + dE$. $g(E)$ depende de la energía como $E^{1/2}$ y sus dimensiones son energía recíproca por volumen recíproco, de modo que $g(E)dE$ es un volumen recíproco.

La función $g(E)$ puede expresarse en términos de la energía de Fermi utilizando las expresiones $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ y $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$, es decir, $E_F = (3\pi^2 n)^{2/3} \hbar^2 / 2m$, de donde tenemos $2m/\hbar^2 = (3\pi^2 n)^{2/3} / E_F$, y:

$$g(E)dE = \frac{3n}{2E_F} \left(\frac{E}{E_F}\right)^{1/2} dE, \quad \text{si } E > 0, \quad (113)$$

ecuación que permite deducir el valor de $g(E)$ en $E = E_F$:

$$g(E_F) = \frac{3n}{2E_F} = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2}. \quad (114)$$

Los valores en la Tabla 4 muestran que $g(E_F)$ es del orden de 10^{47} niveles por metro cúbico y por julio.

La introducción de la función $g(E)$ hace que las ecuaciones 108 y 109 puedan expresarse como:

$$u = \frac{U}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) E f(E) dE, \quad (115)$$

y

$$n = \frac{N}{V} = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) f(E) dE, \quad (116)$$

respectivamente. Estas expresiones son completamente generales, de modo que las características de la aproximación del gas de electrones libres entran sólo en la densidad de estados.

Veamos ahora como pueden obtenerse estas integrales [37]. Ambas son expresables en la forma:

$$I = \int_0^{\infty} H(E) f(E) dE = \int_0^{\infty} H(E) \left[e^{(E-\mu)/k_B T} + 1 \right]^{-1} dE, \quad (117)$$

en la que haciendo $E - \mu = xk_B T$ y dividiendo el rango de E en, $[0, \mu] + [\mu, \infty)$, hallamos:

$$I = k_B T \int_{-\mu/k_B T}^0 \frac{H(\mu + xk_B T)}{e^x + 1} dx + k_B T \int_0^\infty \frac{H(\mu + xk_B T)}{e^x + 1} dx. \quad (118)$$

En la primera integral cambiamos x por $-x$ y obtenemos:

$$I = k_B T \int_0^{\mu/k_B T} \frac{H(\mu - xk_B T)}{e^{-x} + 1} dx + k_B T \int_0^\infty \frac{H(\mu + xk_B T)}{e^x + 1} dx. \quad (119)$$

Haciendo en la primera integral $\frac{1}{e^{-x}+1} = 1 - \frac{1}{e^x+1}$, encontramos:

$$I = k_B T \int_0^{\mu/k_B T} H(\mu - xk_B T) dx - k_B T \int_0^{\mu/k_B T} \frac{H(\mu - xk_B T)}{e^x + 1} dx + k_B T \int_0^\infty \frac{H(\mu + xk_B T)}{e^x + 1} dx. \quad (120)$$

La primera integral es $\int_0^\mu H(E) dE$. La segunda y la tercera pueden combinarse invocando que $\mu \gg k_B T$ incluso a temperaturas ordinarias y aproximando la cota superior de la segunda por infinito:

$$I = \int_0^\mu H(E) dE + k_B T \int_0^\infty \frac{H(\mu + xk_B T) - H(\mu - xk_B T)}{e^x + 1} dx, \quad (121)$$

que permite el desarrollo en serie de potencias de $xk_B T$ en torno a μ en el numerador de la segunda integral. La diferencia deja sólo las potencias impares:

$$I = \int_0^\mu H(E) dE + 2k_B^2 T^2 H'(\mu) \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx + \frac{k_B^4 T^4}{3} H'''(\mu) \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x + 1} dx + \dots \quad (122)$$

Estas integrales pueden escribirse en términos de la función zeta de Riemann, usando la expresión general [37]:

$$\int_0^\infty \frac{x^{z-1}}{e^x + 1} dx = (1 - 2^{1-z}) \Gamma(z) \zeta(z), \quad z > 0, \quad (123)$$

donde

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx \quad (124)$$

es la función gamma y

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-z} \quad (125)$$

es la función zeta. La expresión 123 es indeterminada para $z = 1$ porque $\Gamma(1) = 1$ y $\zeta(1) = \infty$. Los valores de $\zeta(z)$ de argumento par que se necesitan en la ecuación 122 pueden obtenerse a partir de la expresión [38]:

$$\zeta(2n) = (-1)^{n-1} \frac{B_{2n} (2\pi)^{2n}}{2(2n)!}, \quad (126)$$

donde los B_{2n} son los números de Bernoulli, dados por la función generatriz [38]:

$$\frac{t}{e^t - 1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{B_k t^k}{k!} = 1 - \frac{t}{2} + \frac{t^2}{12} - \frac{t^4}{720} + \frac{t^6}{30240} - \dots, \quad (127)$$

que da lugar a los resultados: $B_0 = 1$, $B_1 = -\frac{1}{2}$, $B_2 = \frac{1}{6}$, $B_3 = 0$, $B_4 = -\frac{1}{30}$, $B_5 = 0$, $B_6 = \frac{1}{42}$, etc. La ecuación 126 da los valores: $\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$, $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$, $\zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}$, etc. El caso $z = 1$ en la ecuación 123 produce la integral inmediata (haciendo $u = e^x/(e^x + 1)$):

$$\int_0^\infty \frac{dx}{e^x + 1} = \ln 2, \quad (128)$$

y los casos $z = 2$ y $z = 4$ son:

$$\int_0^\infty \frac{x dx}{e^x + 1} = \frac{1}{2}\Gamma(2)\zeta(2) = \frac{\pi^2}{12}, \quad \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x + 1} = \frac{7}{8}\Gamma(4)\zeta(4) = \frac{7\pi^4}{120}, \quad (129)$$

con los que la ecuación 122 se convierte en:

$$I = \int_0^\mu H(E)dE + \frac{\pi^2}{6}k_B^2T^2H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}k_B^4T^4H'''(\mu) + \dots, \quad (130)$$

que es el desarrollo de Sommerfeld. Los valores numéricos indican que es suficiente considerar los dos primeros términos de este desarrollo para obtener la parte esencial de las ecuaciones de la energía y de la densidad. Para la energía, $H(E) = E g(E)$ y $H'(E) = g(E) + E g'(E)$, y por tanto $H'(\mu) = g(\mu) + \mu g'(\mu)$, mientras que para la densidad, $H(E) = g(E)$ y $H'(\mu) = g'(\mu)$. Así, podemos escribir:

$$u = \int_0^\mu E g(E) dE + \frac{\pi^2}{6}k_B^2T^2 [g(\mu) + \mu g'(\mu)] + \mathcal{O}(T^4), \quad (131)$$

$$n = \int_0^\mu g(E) dE + \frac{\pi^2}{6}k_B^2T^2 g'(\mu) + \mathcal{O}(T^4). \quad (132)$$

La última ecuación permite demostrar que μ difiere de su valor a temperatura nula, E_F , en una serie de potencias cuyo término más bajo es del orden de $(k_B T)^2$ y que no tiene término independiente de T . La demostración consiste en suponer que la diferencia $\mu - E_F$ es del orden de $k_B T$, desarrollar la ecuación 132 hasta $\mathcal{O}(T^2)$ y encontrar que, a densidad electrónica constante, esta diferencia es, en realidad, un término en $(k_B T)^2$. El desarrollo de la ecuación 132 en torno a E_F hasta $\mathcal{O}(T^2)$ es:

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE + (\mu - E_F) g(E_F) + \frac{1}{2}(\mu - E_F)^2 g'(E_F) + \frac{\pi^2}{6}k_B^2T^2 g'(E_F). \quad (133)$$

Si suponemos densidad electrónica constante, el valor de n a cualquier temperatura debe coincidir con el valor a $T = 0$ K, que es $n_0 = \int_0^{E_F} g(E) dE$. Por tanto, los tres términos restantes en la ecuación 133 suman cero. Esta condición es una ecuación cuadrática en μ . Para resolverla, recordamos que $g(E)$ varía con E como $E^{\frac{1}{2}}$, por lo que $g'(E) = g(E)/(2E)$ y $g'(E_F)/(g(E_F)) = 1/(2E_F)$. La solución con sentido físico resulta ser:

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2E_F} \right)^2 \right], \quad (134)$$

que demuestra que μ difiere de E_F en un término en $(k_B T)^2$. Este término es pequeño a temperatura ambiente ya que los valores de E_F son, para muchos metales, del orden de 1-5 eV. La constante de Boltzmann vale $8,6173 \times 10^{-5}$ eV/K, por lo que el término $\frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2E_F} \right)^2$ vale, a 300 K, $1,4 \times 10^{-4}$, si $E_F = 2$ eV.

Además, si $\mu - E_F$ es del orden de $(k_B T)^2$, la ecuación 133 se reduce a:

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE + (\mu - E_F) g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}k_B^2T^2 g'(E_F). \quad (135)$$

que es correcta hasta $\mathcal{O}(T^2)$ y que debe tener nula la suma de los términos segundo y tercero del miembro derecho, condición que conduce al resultado de la ecuación 134. Esta suma nula simplifica el desarrollo de la ecuación 131:

$$u = \int_0^{E_F} E g(E) dE + (\mu - E_F) E_F g(E_F) + \frac{\pi^2}{6}k_B^2T^2 [g(E_F) + E_F g'(E_F)], \quad (136)$$

correcta hasta $\mathcal{O}(T^2)$, pues en ella la suma de los términos segundo y cuarto es nula, por lo que obtenemos:

$$u = \int_0^{E_F} E g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 g(E_F) = u_0 + \frac{\pi^2}{6} k_B^2 T^2 g(E_F), \quad (137)$$

siendo u_0 la energía a $T = 0\text{K}$.

La energía térmica del gas de Fermi $u - u_0$ es relacionable con la expresión clásica, $E = 3nk_B T/2$, si en la ecuación 137 introducimos el valor de $g(E_F)$ dado por la ecuación 114, con lo que obtenemos la expresión:

$$u - u_0 = \frac{3}{2} nk_B T \left(\frac{\pi^2 k_B T}{6 E_F} \right). \quad (138)$$

Esta ecuación puede interpretarse entendiendo que el número de electrones que se excitan térmicamente no es n sino $n \left(\frac{\pi^2 k_B T}{6 E_F} \right)$. El paréntesis es un factor de reducción que crece con la temperatura y que es del orden de 10^{-3} a 300 K. Esta reducción revela que a temperatura T , sólo los electrones con energía en el rango $k_B T$ se escapan del mar de Fermi.

Finalmente, de la ecuación 137 deducimos la capacidad calorífica electrónica:

$$C_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(E_F), \quad (139)$$

que para electrones libres es:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) nk_B = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) nk_B. \quad (140)$$

Comparada con el valor de la teoría clásica, $3nk_B/2$, esta expresión muestra una reducción dada por el factor $\pi^2 k_B T / (3E_F)$, del orden de 10^{-3} a 300 K. Por esta razón no son detectables las contribuciones electrónicas a la capacidad calorífica de los metales a temperatura ambiente. Un calor específico lineal en T es una de las propiedades más características del gas de Fermi.

El efecto de la temperatura en la energía puede estimarse mediante un argumento basado en la conducta de la función de Fermi-Dirac. Al crecer T , el escalón vertical en el nivel de Fermi se convierte en una curva sigmoidea que pasa por el punto $[E = E_F, f(E) = 1/2]$, indicando que una porción de electrones abandona estados con energía menor que E_F y puebla estados con energía mayor que E_F . El rango de energía involucrado en esta excitación resulta ser del orden de $k_B T$, pues si $E - \mu = 5k_B T$, $f(E)$ es ya 0.007. Es decir, la energía de excitación por electrón es del orden de $k_B T$. El número de electrones que se excitan por unidad de volumen es el producto de la energía puesta en juego ($\approx k_B T$) por la densidad de niveles: $k_B T g(E_F)$. Así, la energía total de excitación es del orden de $(k_B T)^2 g(E_F)$. Este resultado difiere del dado por la ecuación 137 en un factor $\pi^2/6$, pero suministra una imagen sencilla de la excitación.

Para comparar este pronóstico sobre la capacidad calorífica con los valores experimentales, hay que recordar que a alta temperatura esta magnitud está dominada por las contribuciones de los iones del cristal. Al disminuir T , la contribución iónica disminuye según la ley T^3 de Debye y a temperaturas muy bajas puede hacerse menor que la contribución electrónica. Es costumbre representar la dependencia de C_V con T a bajas temperaturas en la forma:

$$C_V = \gamma T + AT^3, \quad (141)$$

y examinar el cumplimiento de esta ecuación enfrentando los valores observados del cociente C_V/T frente a T^2 . Si la representación es una recta, γ es la ordenada en el origen. Los dos términos son comparables en muchos metales cuando T es del orden de unos pocos kelvin.

Los valores de γ suelen darse en forma molar. Un metal con Z electrones de valencia tiene ZN_A electrones de conducción por mol, que ocupan un volumen medio de ZN_A/n . Como C_V es la capacidad calorífica por unidad de volumen, el valor molar ser:

$$C = \frac{ZN_A}{n} C_V = \frac{ZN_A}{n} \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{T_F} \right) nk_B = \frac{\pi^2}{2} ZR \left(\frac{T}{T_F} \right), \quad (142)$$

y por tanto:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{ZR}{T_F}. \quad (143)$$

Así, para el Li, con $Z = 1$ y $T_F = 5,51 \times 10^4 \text{K}$, $\gamma = 7,45 \times 10^{-4} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. El valor deducido del análisis de los experimentos es del orden de $17 \times 10^{-4} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. En la Tabla 5 se recogen los valores de γ calculados con la ecuación 143 y los deducidos de los experimentos. Vemos que los metales nobles y los alcalinos presentan acuerdos teoría-experiencia aceptables. Sin embargo, los metales de transición y el Bi revelan grandes discrepancias, lo que ilustra las limitaciones cuantitativas de este modelo estadístico de la estructura electrónica de los metales.

Tabla 5. Valores experimentales y calculados con el modelo del gas de Fermi del coeficiente electrónico molar γ de la capacidad calorífica, en unidades de $10^{-4} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Los valores experimentales se han tomado de la Tabla 2.3 de la referencia [33].

| Metal | $\gamma(\text{exptal.})$ | $\gamma(\text{calc.})$ | $\gamma(\text{exptal.})/\gamma(\text{calc.})$ |
|-------|--------------------------|------------------------|---|
| Li | 17.6 | 7.53 | 2.3 |
| Na | 14.6 | 10.9 | 1.3 |
| K | 19.7 | 16.7 | 1.2 |
| Rb | 24.3 | 19.2 | 1.3 |
| Cu | 6.69 | 5.02 | 1.3 |
| Ag | 6.70 | 6.28 | 1.1 |
| Au | 6.70 | 6.30 | 1.1 |
| Fe | 50.2 | 6.27 | 8.0 |
| Mn | 167 | 6.30 | 27 |
| Bi | 0.837 | 18.0 | 0.047 |

5.4. Interacción de cambio y correlación electrónica

En la aproximación de electrones libres e independientes, el hamiltoniano del modelo de gas electrónico se reduce al operador energía cinética electrónica, cuyas soluciones son ondas planas. Esta aproximación equivale a aceptar que la suma de la repulsión interelectrónica y la repulsión internuclear coulombiana cancela exactamente la atracción electrón-núcleo. Si aplicamos tal aproximación a la descripción Hartree-Fock (HF) de un sistema de N electrones, la ecuación de Fock del orbital ϕ_i se reduce a la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_X^{(i)} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (144)$$

donde el operador de cambio $\hat{V}_X^{(i)}$ se define por la expresión:

$$\hat{V}_X^{(i)}(1)\phi_i(1) = -\sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\int \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_i(2) d\tau_2 \right] \phi_j(1), \quad (145)$$

y depende, por tanto, de la forma de ϕ_i en todo el espacio. La delta de Kronecker en los números cuánticos de espín recuerda que esta interacción es no nula sólo entre espinorbitales de igual orientación de espín.

La interacción de cambio procede de la estructura antisimétrica de la función multieletrónica impuesta por el principio de Pauli y es, por tanto, un fenómeno enteramente cuántico. Su significado físico, en relación con la repulsión interelectrónica coulombiana, se hace más transparente en la descripción de Slater [39], quien propone, en primer lugar, multiplicar y dividir la ecuación 145 por la densidad $\phi_i^*(1)\phi_i(1)$:

$$\hat{V}_X^{(i)}(1)\phi_i(1) = - \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\frac{\int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_j(1)\phi_i(2) d\tau_2}{\phi_i^*(1)\phi_i(1)} \right] \phi_i(1). \quad (146)$$

expresión que permite escribir la ecuación de Fock canónica para el orbital ϕ_i en la forma:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i, \quad (147)$$

con el operador de Fock:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_j(2) d\tau_2 - \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \left[\frac{\int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_j(1)\phi_i(2) d\tau_2}{\phi_i^*(1)\phi_i(1)} \right], \quad (148)$$

donde \hat{h} es la suma de la energía cinética y la atracción electrón-núcleo y el segundo término es la repulsión interelectrónica coulombiana descrita como suma de operadores locales de Coulomb.

En esta forma, el orbital ϕ_i es autofunción de un operador que contiene la energía monoeléctronica, la repulsión coulombiana con los N electrones del sistema distribuidos en los orbitales ocupados, y el término de cambio. Dado que el electrón que puebla el orbital ϕ_i no se repele a sí mismo, el término de cambio debe corregir esta interacción erróneamente incluida en el segundo término de la derecha de la ecuación 148. Esta corrección puede entenderse como la energía potencial, en el punto \vec{r}_1 del electrón descrito por ϕ_i , de una *densidad de carga de cambio* no local, dada por la función:

$$\rho_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \frac{\psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\psi_j(1)\psi_i(2)}{\psi_i^*(1)\psi_i(1)}, \quad (149)$$

de modo que el término de cambio en la ecuación de Fock 147 sea:

$$\hat{V}_X^{(i)}(1)\phi_i(1) = - \left[\int \rho_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2) r_{12}^{-1} d\tau_2 \right] \phi_i(1). \quad (150)$$

Esta densidad tiene varias propiedades interesantes. En primer lugar, está formada por densidad de carga de igual espín que el asignado al orbital ϕ_i . En segundo lugar, si integramos $\rho_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sobre $d\tau_2$, vemos que todos sus términos son nulos, por la ortonormalidad de los ϕ_i , salvo el $j = i$, lo que da un valor total de densidad igual a la unidad si ϕ_i es uno de los N orbitales de la suma, es decir, si es un estado ocupado. Si es un estado vacío, el término $j = i$ no aparece en la suma y la densidad total de cambio es cero. Un orbital ocupado sufre así una interacción de cambio que corrige la interacción de Coulomb y recupera la imagen intuitiva de que cada electrón interactúa con $N - 1$ electrones. Un orbital vacío, sin embargo, no sufre esta corrección y puede imaginarse como una carga ficticia que sufre la acción de los N electrones del sistema. En tercer lugar, el límite de $\rho_X(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ cuando $2 \rightarrow 1$ es $\sum_{j=1}^N \delta(m_{s_i}, m_{s_j})\phi_j^*(1)\phi_j(1)$, que es la densidad total de espín igual al del electrón descrito por ϕ_i en la posición 1. Es decir, la carga electrónica neta de espín igual al de un electrón dado tiende a cero en las proximidades de tal electrón, de acuerdo con el

principio de Pauli, lo que suele describirse en términos de un hueco de densidad de carga de su mismo espín en torno a él, que es el llamado *hueco de Fermi*.

Volviendo a la ecuación 144 del gas de electrones, vemos que los efectos de la interacción de cambio pueden analizarse por teoría de perturbaciones, considerando el operador energía cinética como el hamiltoniano de orden cero. Es decir, la integral de la ecuación 145 puede calcularse analíticamente utilizando ondas planas para las funciones ϕ_i y la suma sobre j puede aproximarse por una integral en el espacio k , desde $k = 0$ hasta $k = k_F$. Siguiendo esta idea, Bloch investigó las propiedades magnéticas del gas de electrones y Dirac trató la interacción de cambio como una corrección al modelo atómico estadístico de Thomas-Fermi. Más tarde, y en esta misma línea, Slater [39] propuso aproximar la interacción de cambio de las ecuaciones HF mediante el uso de ondas planas y substitución de los operadores de cambio individuales $\hat{V}_X^{(i)}$ por un operador de cambio con carácter de promedio estadístico sobre todos los operadores presentes:

$$\hat{V}_{XS} = \sum_i \hat{V}_X^{(i)} \omega^{(i)}, \quad (151)$$

donde la suma recorre los orbitales ocupados y $\omega^{(i)}$ es un factor de peso que da la probabilidad de que en el punto 1 el electrón esté descrito por la función ϕ_i :

$$\omega^{(i)} = \frac{\phi_i^*(1)\phi_i(1)}{\sum_k \phi_k^*(1)\phi_k(1)}. \quad (152)$$

Con esta elección de los $\omega^{(i)}$, la acción del operador \hat{V}_{XS} sobre ϕ_i es:

$$\hat{V}_{XS}(1) \phi_i(1) = - \left[\frac{\sum_i \sum_j \delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) r_{12}^{-1} \phi_j(1)\phi_i(2) d\tau_2}{\sum_k \phi_k^*(1)\phi_k(1)} \right] \phi_i(1), \quad (153)$$

que muestra que \hat{V}_{XS} es común a todos los orbitales ϕ_i .

Slater [39] calculó la densidad de cambio con ondas planas. Con esta opción, la integral de cambio $K(i, j)$ en las ecuaciones 146 y 153 resulta valer:

$$K(i, j) = \frac{4\pi}{V^2 |\vec{k}_i - \vec{k}_j|^2}, \quad (154)$$

donde V es el volumen que ocupa el gas de Fermi.

La suma sobre j en la ecuación 146 puede hacerse integrando en el espacio k desde $k = 0$ hasta $k = k_F$. El resultado se detalla en el Apéndice 22 del texto de Slater [40]:

$$\hat{V}_X^{(i)} = -\frac{2k_F}{\pi} F(\xi), \quad (155)$$

donde la variable adimensional $\xi = |\vec{k}_i|/|\vec{k}_F|$ y la función de Fermi $F(\xi)$ es:

$$F(\xi) = \frac{1}{2} + \frac{1 - \xi^2}{4\xi} \ln \frac{1 + \xi}{1 - \xi}, \quad (156)$$

que es la unidad en $\xi = 0$ y vale $\frac{1}{2}$ en el nivel de Fermi, $\xi = 1$.

Si utilizamos la relación 95 entre la densidad electrónica y el vector de Fermi, hallamos:

$$\hat{V}_X^{(i)} = -4 \left(\frac{3}{8\pi} \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} F(\xi) = -4 \left(\frac{3}{8\pi} \sum_i |\phi_i|^2 \right)^{\frac{1}{3}} F(\xi). \quad (157)$$

El operador de cambio promedio se obtiene, en esta aproximación, promediando la función $F(\xi)$ sobre el rango $0 \leq \xi \leq 1$. Como la variable ξ es un múltiplo de k , el número de estados entre ξ y $\xi + d\xi$ es proporcional a $\xi^2 d\xi$, con lo que el promedio de $F(\xi)$ es:

$$\langle F(\xi) \rangle = \frac{\int_0^1 F(\xi) \xi^2 d\xi}{\int_0^1 \xi^2 d\xi} = \frac{3}{4}, \quad (158)$$

y por tanto:

$$\hat{V}_{\text{XS}} = -3 \left(\frac{3}{8\pi} \sum_i |\phi_i|^2 \right)^{\frac{1}{3}} = -3 \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (159)$$

La expresión 159 es el operador de cambio de Slater expresado como un funcional de la densidad electrónica. El subíndice S hace referencia a la inicial del autor. Este operador es análogo al hallado por Kohn y Sham [41] en su análisis de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT) de Hohenberg y Kohn [42]. Para el gas electrónico débilmente no homogéneo (cuya densidad electrónica varía suavemente), Kohn y Sham encontraron una forma del operador de cambio igual a $\frac{2}{3} \hat{V}_{\text{XS}}$. Mostraron que tal expresión es correcta hasta segundo orden en el desarrollo de la energía electrónica en serie de potencias del gradiente de la densidad, mientras que la forma de Slater da lugar a errores de ese orden de magnitud. Slater señaló [43] que la forma Kohn-Sham es más apropiada para aproximar la energía total del sistema, pero que por la naturaleza de su deducción, la ecuación 159 debe dar una descripción más próxima al pronóstico de Hartree-Fock y, en particular, debe producir energías orbitales más parecidas a los valores HF.

El operador de cambio KS equivale a tomar para la función $F(\xi)$ su valor en el nivel de Fermi en lugar del valor promedio utilizado en la ecuación 159. Esta situación dio lugar al desarrollo del método Hartree-Fock-Slater, o $X\alpha$, así llamado porque el operador de cambio se escribió como $\alpha \hat{V}_{\text{XS}}$, con un coeficiente α acotado entre 1 y $2/3$ ($\alpha = 1$ es el operador de Slater; $\alpha = 2/3$ es el operador KS). Este factor α se consideró un parámetro ajustable, argumentando que tanto el operador de Slater como el de Kohn-Sham proceden de análisis aproximados. El método $X\alpha$ es el precursor de los métodos modernos de la DFT y ha sido utilizado extensivamente en el cálculo de la estructura electrónica de los sólidos.

La forma de la función $F(\xi)$ modifica drásticamente la densidad de estados $g(E)dE$ deducida de la aproximación de electrones libres e independientes. La ecuación 112 muestra que $g(E)dE$ varía con la energía como $E^{1/2}$ y la ecuación 114 conduce a una densidad de estados en el nivel de Fermi $g(E_F) = mk_F/\pi^2\hbar^2$. La densidad de estados calculada con la interacción de cambio de la ecuación 157 se hace cero en el nivel de Fermi, en obvia contradicción con la evidencia experimental. Como ha señalado Pisani [44], este resultado fue el origen de una mala reputación del método HF entre los físicos del estado sólido, en claro contraste con su universal aceptación entre los químicos teóricos. El efecto se debe a la derivada negativa de $F(\xi)$ en $\xi = 1$ y su origen último es la falta de correlación electrónica en la descripción HF. La energía de correlación del gas de electrones fue estudiada en una serie de trabajos por Bohm y Pines [45]-[48] quienes demostraron que la variación de la energía de correlación con el vector \vec{k} tiende a oponerse a la mostrada por la interacción de cambio, lo que da lugar a una imagen de $E(\vec{k})$, cuando se incluyen el cambio y la correlación, más próxima a la del electrón libre que la de la energía que sólo contiene cambio.

La energía de correlación es también decisiva en el cálculo de la energía de cohesión del gas electrónico. La interacción de cambio es una contribución estabilizante que modifica radicalmente la imagen repulsiva del término de energía cinética, propio de la aproximación de electrones independientes. Pero en los metales alcalinos, donde el modelo de gas electrónico es más justificable, la ausencia de correlación produce energías de cohesión menores que las experimentales.

El análisis de la energía de correlación en el gas de electrones ha dado lugar a múltiples investigaciones, desde los cálculos pioneros de Bohm y Pines [45]-[48] y Gell-Man y Brueckner [49] hasta

la simulación estocástica de Ceperley y Alder [50] de la solución de la ecuación de Schrödinger, que permite localizar las diferentes fases del sistema a $T = 0$ K. Utilizando estos resultados, Perdew y Zunger [51] han propuesto ecuaciones sencillas que dan la energía de correlación en función de la densidad electrónica o, equivalentemente, en términos del radio de Wigner-Seitz, r_s , como:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{corr}}(\rho) &= 0,0311 \ln r_s - 0,048 + 0,0020 r_s \ln r_s - 0,0116 r_s, & r_s < 1 \\
 &= -0,1423(1 + 1,0529 r_s^{1/2} + 0,3334 r_s) & r_s > 1.
 \end{aligned} \tag{160}$$

La ecuación 160 y otras variantes análogas son de uso común en las metodologías de la DFT.

5.5. Problemas

1. El gas de Fermi en dos dimensiones.
 - (a) Cuál es la relación entre la densidad electrónica $n = \frac{N}{A}$ (electrones/área) y el vector de Fermi k_F , en dos dimensiones?
 - (b) Cuál es la relación entre k_F y el radio r_0 del círculo que asignamos a un electrón?
 - (c) Prueba que, en dos dimensiones, la densidad de niveles del gas de Fermi $g(E)$ es una constante independiente de E para $E > 0$ y cero para $E < 0$. Obtén el valor de la constante.
 - (d) Demuestra que al ser $g(E)$ constante, todos los términos del desarrollo de Sommerfeld en la ecuación de la densidad electrónica son nulos, salvo el primero que corresponde a $T = 0K$. Deduce que $\mu = E_F$ para cualquier temperatura en este problema.
 - (e) Utilizando la expresión $u = \int_0^\infty g(E)f(E)dE$, deduce que $E_F = \mu + k_B T \ln(1 + e^{-\mu/k_B T})$. Evalúa la diferencia cuantitativa entre μ y E_F , recordando que $\mu \gg k_B T$ (puedes tomar $\mu = 100k_B T$) y discute esta aparente contradicción en la relación entre μ y E_F del modelo de Sommerfeld.
 - (f) Calcula la densidad de energía $u(T)$ y obtén la expresión para $u_0 = u(T = 0)$. Observa que u_0 depende sólo de la energía de Fermi. Calcula el valor de u_0 si la densidad electrónica $n(2D) \simeq [n(3D)]^{2/3} \simeq 10^{18}$ electrones/ m^2 . Calcula C_v y comprueba que es lineal en T como en el caso tridimensional. Observa que el coeficiente γ es independiente del tipo de metal y calcula su valor molar, para un metal alcalino y $n = 10^{18} e/m^2$.
2. La ecuación 132 da la densidad electrónica, correcta hasta $\mathcal{O}(T^4)$, en términos de la densidad de niveles $g(E)$ y su derivada respecto de la energía $g'(E)$ valoradas en $E = \mu$. Desarrollando μ en torno a E_F y suponiendo que la diferencia $\mu - E_F$ es del orden de $k_B T$ se obtiene la ecuación 111 correcta hasta $\mathcal{O}(T^2)$. La condición de densidad constante en la ecuación 111 implica que $(\mu - E_F)g(E_F) + \frac{1}{2}(\mu - E_F)^2 g'(E_F) + \frac{\pi^2}{6}k_B^2 T^2 g'(E_F) = 0$.

- (a) Comprueba que la ecuación tiene las raíces :

$$\mu = E_F - \frac{g(E_F)}{g'(E_F)} \pm \frac{1}{g'(E_F)} \left[g(E)^2 - \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T^2 g'(E)^2 \right]^{1/2} \quad (161)$$

- (b) Para el gas de Fermi, $g(E) = aE^{1/2}$, luego $g'(E) = \frac{1}{2} \frac{g(E)}{E}$ y $g'(E_F) = \frac{1}{2} \frac{g(E_F)}{E_F}$. Utiliza este resultado para convertir la ecuación del apartado anterior en: $\mu = -E_F \pm 2E_F \sqrt{1 - x^2/3}$ con $x = \pi k_B T / 2E_F$.
- (c) Desarrolla la función $f(x) = \sqrt{1 - x^2/3}$ en serie de Taylor hasta tercer orden en torno a $x = 0$ y encuentra que $f(x) = 1 - x^2/6 + \mathcal{O}(x^4)$. Comprueba que para $x = 1/2$ esta aproximación produce un error menor que 10^{-3} .
- (d) Comprueba que con la aproximación del apartado anterior, correcta hasta $\mathcal{O}(T^4)$, las raíces de la ecuación de μ son $E_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2E_F} \right)^2 \right]$ y $E_F \left[-3 + \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2E_F} \right)^2 \right]$. Observa que la segunda no es físicamente aceptable. La raíz válida es la ecuación 112.

6. Niveles electrónicos en un potencial periódico

En este capítulo discutimos las propiedades de los niveles de energía electrónica deducibles de la periodicidad del cristal. Esta periodicidad aparece en el hamiltoniano cristalino a través del potencial:

$$\hat{H}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r}), \quad \hat{U}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{U}(\vec{r}) \quad (162)$$

donde $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, (n_1, n_2, n_3 enteros), es un vector de la red de Bravais \mathcal{R}_B y $\hat{U}(\vec{r})$ contiene la atracción electrón-núcleo, la repulsión interelectrónica y la repulsión internuclear.

La periodicidad es una idealización que se ve truncada por la presencia de defectos cristalinos, impurezas y la vibración nuclear. Las separaciones de la periodicidad producen una multitud de fenómenos observables y pueden tratarse, en general, como perturbaciones del cristal ideal de simetría traslacional.

En física del estado sólido se utiliza frecuentemente la aproximación de electrones independientes, en la que los electrones están sometidos a un potencial monoeléctrico efectivo, difícil de determinar, al que se le exige simetría traslacional. Veremos brevemente las importantes consecuencias de este requisito, derivadas del teorema de Bloch.

Evidentemente, el problema del gas de Fermi es un caso particular de esta aproximación pues el potencial nulo es el ejemplo más simple de potencial periódico. Así como la aproximación de Fermi permite hablar de sistemas de *electrones libres*, la aproximación de electrones independientes en un potencial periódico corresponde a la imagen de *electrones de Bloch*.

6.1. Teorema de Bloch

Este teorema afirma que los autoestados $\psi(\vec{r})$ de un hamiltoniano periódico monoeléctrico $\hat{H}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{U}(\vec{r})$, con $\hat{U}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{U}(\vec{r}) \forall \vec{R} \in \mathcal{R}_B$, pueden escribirse como producto de una onda plana y una función periódica:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (163)$$

donde $u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \forall \vec{R} \in \mathcal{R}_B$. El número n es el *índice de banda* y etiqueta los autoestados independientes distintos para un vector de onda \vec{k} determinado.

Dado que $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ es periódica por serlo el hamiltoniano y $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ también, la onda plana debe satisfacer la condición $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1 \forall \vec{R} \in \mathcal{R}_B$, condición que establece que \vec{k} es un vector de la red recíproca \mathcal{R}_R . Por eso, el teorema puede enunciarse también en la forma:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (164)$$

que muestra que a cada autofunción de \hat{H} le corresponde un vector de la red recíproca \vec{k} .

Este importante teorema es una característica de las funciones periódicas. Lo cumplen las funciones del gas de Fermi, por ser el potencial nulo un caso especial de potencial periódico. El teorema lleva el nombre de Felix Bloch, físico suizo-norteamericano (1905-1981), por su teoría cuántica de los sólidos de 1928. Bloch recibió el premio Nobel de Física en 1952, con Edward Purcell, por el descubrimiento de la resonancia magnética nuclear en sólidos. El teorema de Bloch se llama también, especialmente en una dimensión, teorema de Floquet, por el matemático francés Gascón Floquet (1847-1920), que investigó la teoría de las ecuaciones diferenciales lineales.

El teorema de Bloch puede probarse de varias formas. Aquí veremos su conexión con los operadores de traslación ya discutidos. A cada vector \vec{R} de la red cristalina puede asociarse un operador

de traslación unitario e independiente del tiempo, $\hat{U}(\vec{R})$. Los $\hat{U}(\vec{R})$ forman un grupo abeliano y transforman los estados electrónicos $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ de acuerdo con la ecuación:

$$\hat{U}(\vec{R}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (165)$$

que conserva la norma de $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$. Estos operadores obedecen la regla de multiplicación:

$$\hat{U}(\vec{R}) \hat{U}(\vec{S}) = \hat{U}(\vec{R} + \vec{S}) \quad (166)$$

y conmutan con el hamiltoniano periódico $\hat{H}(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R})$ ya que

$$\hat{U}(\vec{R}) \hat{H}(\vec{r}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r}) \hat{U}(\vec{R}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (167)$$

y como $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ es aquí una función arbitraria, $[\hat{U}(\vec{R}), \hat{H}] = 0$.

Como consecuencia de esta conmutación, es posible encontrar funciones $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ que formen un conjunto ortonormal completo de autofunciones comunes a los dos operadores. La ecuación de autovalores de $\hat{U}(\vec{R})$ es:

$$\hat{U}(\vec{R}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = C(\vec{R}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (168)$$

donde el valor propio depende de \vec{R} . La acción de dos operadores es:

$$\begin{aligned} \hat{U}(\vec{R}) \hat{U}(\vec{S}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \hat{U}(\vec{R}) C(\vec{S}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = C(\vec{S}) C(\vec{R}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ \hat{U}(\vec{R} + \vec{S}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= C(\vec{R} + \vec{S}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (169)$$

que conduce a la relación:

$$C(\vec{R} + \vec{S}) = C(\vec{R}) C(\vec{S}). \quad (170)$$

La ecuación anterior la cumplen las funciones exponenciales y por tanto podemos elegir un autovalor escalar de la forma:

$$C(\vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}, \quad (171)$$

con lo que la ecuación 168 puede escribirse como:

$$\hat{U}(\vec{R}) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (172)$$

que es la forma 164 del teorema de Bloch y también la ecuación 84. La elección de la ecuación 171 asegura que las autofunciones comunes de $\hat{U}(\vec{R})$ y $\hat{H}(\vec{r})$ tienen bien definidos los valores de energía y vector de onda \vec{k} , que es un vector de la red recíproca, y permite afirmar que $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ transforma como la representación irreducible k del grupo abeliano de traslaciones. Se dice también que una función que cumple esta condición es una función de Bloch. Sin embargo, esta definición no es unívoca porque si consideramos el vector \vec{k}' que difiere de \vec{k} en un vector \vec{K} de la red recíproca:

$$\vec{k} = \vec{K} + \vec{k}' \quad (173)$$

vemos que

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (174)$$

porque $e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = 1$, de modo que $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ cumple el teorema de Bloch tanto con \vec{k} como con cualquier otro vector que difiera de \vec{k} en un vector de la red recíproca. Para definir la representación irreducible inequívocamente, debemos limitar el valor de \vec{k} a la celda unidad de la red recíproca o primera zona de Brillouin (PBZ), es decir, considerar el valor de \vec{k} mínimo de la serie $k a = 2\pi n$ (en el caso monodimensional). Esta ligadura puede escribirse como:

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq +\frac{\pi}{a} \quad (175)$$

En el ejemplo monodimensional, la energía del electrón libre en hartree, $\epsilon(\vec{k}) = k^2/2$, tiene su valor mínimo en $\vec{k} = 0$. Cuando esta parábola alcanza la abscisa $k = \pi/a$, se refleja hacia la izquierda convertida en la parábola $(k - 2\pi/a)^2/2$, que tiene el mínimo en $k = 2\pi/a$. Simétricamente, en $k = -\pi/a$, la parábola $k^2/2$ se refleja hacia la derecha convertida en la parábola $(k + 2\pi/a)^2/2$, con mínimo en $-2\pi/a$. Estas parábolas recorren la PZB y se reflejan cada vez que inciden en sus límites, convertidas en parábolas que tienen su mínimo desplazado una distancia $2\pi/a$ respecto de la parábola incidente. Así se obtiene la imagen de las bandas reducida a la PZB.

6.2. Condiciones de contorno periódicas

Como en el caso del gas de Fermi, imponemos condiciones de contorno periódicas a la ecuación de Schrödinger que reflejan la simetría traslacional del cristal y limitan el número de valores permitidos de \vec{k} en la celda primitiva de la red recíproca. Si consideramos un cristal arbitrario con $N = N_1 N_2 N_3$ celdas primitivas y vectores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, las condiciones de Born-von Karman pueden expresarse como:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_1\vec{a}_1 + N_2\vec{a}_2 + N_3\vec{a}_3) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (176)$$

El teorema de Bloch exige la relación:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_1\vec{a}_1 + N_2\vec{a}_2 + N_3\vec{a}_3) = e^{i\vec{k}\cdot(N_1\vec{a}_1 + N_2\vec{a}_2 + N_3\vec{a}_3)} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (177)$$

y si $\vec{k} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2 + m_3\vec{b}_3$, el cumplimiento de 176 y de 177 conduce a la relación:

$$N_i m_i = \ell_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (178)$$

donde los ℓ_i deben ser enteros, de modo que

$$\vec{k} = \frac{\ell_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{\ell_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{\ell_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad (179)$$

De esta ecuación deducimos que el volumen de espacio recíproco comprendido entre los valores ℓ_i y $\ell_i + 1$, ($i = 1, 2, 3$), $\Delta\vec{k}$, es el volumen de un paralelepípedo elemental de aristas \vec{b}_i/N_i ($i = 1, 2, 3$) al que corresponde un único valor de \vec{k} , es decir, un único estado electrónico:

$$\Delta\vec{k} = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} = \frac{v_R}{N}, \quad (180)$$

siendo v_R el volumen de la celda primitiva de \mathcal{R}_R . El cociente $v_R/\Delta\vec{k}$ es, por tanto, el número de valores permitidos de \vec{k} o número de estados posibles, que, según 180, coincide con el número de celdas primitivas en \mathcal{R}_B o número de sitios en el cristal elegido.

Como $v_R = 8\pi^3/v_B = 8\pi^3 N/V$, $\Delta\vec{k} = 8\pi^3/V$, en coincidencia con el resultado del modelo del gas de Fermi. Así pues, las condiciones de contorno periódicas:

- (i) limitan el número de estados electrónicos permitidos,
- (ii) hacen que el número de estados en la celda primitiva del espacio k coincida con el número de sitios en el cristal, y
- (iii) establecen que el volumen de tal espacio asociado a un estado sea $8\pi^3/V$, siendo V el volumen del cristal.

6.3. Momento cristalino, estructura de bandas, velocidad y masa efectiva del electrón

En este apartado vemos algunas características importantes de las funciones de Bloch del hamiltoniano periódico. En primer lugar, a diferencia de lo observado en el problema del electrón libre, en el caso del potencial periódico la simetría traslacional no es continua sino discreta, regulada por los vectores \vec{R} de la red de Bravais y los operadores $\hat{U}(\vec{R})$. El potencial no es constante y la dependencia del hamiltoniano con la coordenada de posición hace que sus autofunciones, caracterizadas por el vector \vec{k} , no sean autofunciones del operador momento lineal, $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$. En efecto:

$$\hat{p}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \hat{p}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar\vec{k}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\hat{p}u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (181)$$

que, en general, no es una ecuación de valores propios. El valor esperado de \hat{p} en el estado $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ es:

$$\langle\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})|\hat{p}|\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})\rangle = \hbar\vec{k} + \langle u_{n\vec{k}}(\vec{r})|\hat{p}|u_{n\vec{k}}(\vec{r})\rangle, \quad (182)$$

que difiere del valor de electrón libre, $\hbar\vec{k}$, en el promedio de \hat{p} sobre la función periódica. Este vector $\hbar\vec{k}$ se llama *momento cristalino* del electrón por analogía con el gas de Fermi, pero hay que recordar que aunque \vec{k} identifica el estado electrónico $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$, no es un momento lineal dividido por \hbar .

En segundo lugar, la forma de $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ especificada por el teorema de Bloch en la ecuación 163 transforma la ecuación de Schrödinger $\hat{H}(\vec{r})\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ en una ecuación de valores propios en la función periódica $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$. En efecto, la acción del operador ∇^2 sobre $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ es:

$$\begin{aligned} \nabla^2\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \vec{\nabla} [i\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\nabla} u_{n\vec{k}}(\vec{r})] \\ &= -k^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + 2i\vec{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \vec{\nabla} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \nabla^2 u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (183)$$

y como el potencial periódico $\hat{U}(\vec{r})$ es un operador multiplicativo, encontramos la ecuación de autovalores:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (-i\vec{\nabla} + \vec{k})^2 + \hat{U}(\vec{r}) \right] u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (184)$$

Esta ecuación está sometida a la condición periódica $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$, que equivale a confinar las soluciones en una celda primitiva del cristal. El confinamiento implica la aparición de un conjunto completo infinito y discreto de autovalores, que etiquetamos con el número cuántico n , el índice de banda. Como \hat{H} contiene \vec{k} como parámetro, los autovalores dependen de \vec{k} de un modo continuo y los designamos por $E_n(\vec{k})$.

Aunque los autovalores y los autovectores de \hat{H} se describen completamente en una celda primitiva, conviene recordar que \vec{k} se extiende por todo el espacio recíproco. Tanto la energía como la función de onda son periódicas en tal espacio, de modo que para un n dado la periodicidad es:

$$\psi_{n,\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}) = \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (185)$$

$$E_n(\vec{k} + \vec{K}) = E_n(\vec{k}),$$

De este modo, los niveles de energía de un potencial periódico se escriben en términos de las funciones $E_n(\vec{k})$ que son periódicas en el espacio k . La información contenida en estas funciones es la estructura de bandas del cristal. Para cada valor de n , la función $E_n(\vec{k})$ es la banda n de

energía electrónica del sistema. La periodicidad de $E_n(\vec{k})$ exige que la banda tenga límites superior e inferior, es decir que la energía esté acotada.

Podemos deducir una tercera conclusión importante de la forma de las autofunciones del hamiltoniano periódico si consideramos que la ecuación de Schrödinger $\hat{H}(\vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, con autofunciones y autovalores conocidos, se somete a la transformación $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{q}$, con $|\vec{q}| \ll |\vec{k}|$. Los autovalores del hamiltoniano resultante podrán entonces aproximarse en serie de potencias de las componentes de \vec{q} :

$$E_n(\vec{k} + \vec{q}) = E_n(\vec{k}) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} q_i q_j + \mathcal{O}(q^3). \quad (186)$$

Como el hamiltoniano perturbado tiene la forma:

$$\hat{H}(\vec{k} + \vec{q}) = \hat{H}(\vec{k}) + \frac{\hbar^2}{2m} q^2 + \frac{\hbar^2}{m} \vec{q} \cdot (-i\vec{\nabla} + \vec{k}), \quad (187)$$

la corrección de primer orden será:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_i} q_i &= \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^3 \langle u_{n\vec{k}}(\vec{r}) | q_i (-i\vec{\nabla} + \vec{k})_i | u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^3 \langle \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) | -i\vec{\nabla}_i | \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \rangle q_i, \end{aligned} \quad (188)$$

de donde deducimos que

$$\frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial k_i} = -\frac{i\hbar^2}{m} \langle \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) | \vec{\nabla}_i | \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \rangle. \quad (189)$$

Como el operador $-i\hbar\vec{\nabla}/m$ es el operador velocidad, la magnitud $\hbar^{-1}\partial E_n(\vec{k})/\partial k_i$ resulta ser el valor esperado de la componente i -ésima de la velocidad del electrón en el estado $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$. En forma vectorial:

$$\langle \hat{v}_n(\vec{k}) \rangle = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}), \quad (190)$$

ecuación que informa de que en un potencial periódico, el electrón tiene una velocidad media dada por el gradiente k de la banda de energía, de modo que en los extremos de la banda la velocidad media se anula. La corrección de segundo orden permite escribir:

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} q_i q_j = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle u_{n\vec{k}}(\vec{r}) | \frac{\hbar^2}{m} \vec{q} \cdot (-i\vec{\nabla} + \vec{k}) | u_{m\vec{k}}(\vec{r}) \rangle|^2}{E_n(\vec{k}) - E_m(\vec{k})}. \quad (191)$$

En esta ecuación, igualamos los coeficientes del término $q_i q_j$. Para ello, expresamos $\hbar^2 q^2/2m$ como $\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \sum_j q_i q_j \delta_{ij}$, escribimos la integral sobre las $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ en la forma $\langle \psi_{n\vec{k}} | -i\vec{\nabla} | \psi_{n\vec{k}} \rangle$ y aprovechando que este operador es hermítico, escribimos:

$$\frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} = \frac{\hbar^2}{m} \delta_{ij} + \frac{\hbar^4}{m^2} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n\vec{k} | -i\vec{\nabla}_i | m\vec{k} \rangle \langle m\vec{k} | -i\vec{\nabla}_j | n\vec{k} \rangle + \text{c.c.}}{E_n(\vec{k}) - E_m(\vec{k})} \quad (192)$$

donde $|n\vec{k}\rangle \equiv \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$. La ecuación anterior refleja que el coeficientes del término $q_i q_j$ en las derivadas segundas coincide con el del término $q_j q_i$, mientras que en la suma de cuadrados complejos del miembro derecho el coeficiente del término $q_i q_j$ es la suma de un número y su complejo conjugado. La magnitud $\hbar^{-2} \partial^2 E_n(\vec{k}) / \partial k_i \partial k_j$ tiene dimensiones de masa recíproca y es el inverso del *tensor de masa efectiva*, o hessiano k de la banda, dividido por \hbar^2 . La ecuación 192 se conoce como teorema o relación de la masa efectiva. Este tensor es importante en la dinámica de electrones y huecos en los sólidos.

6.4. Superficie de Fermi y densidad de estados

La superficie de Fermi es la superficie del espacio k de energía constante e igual a la energía de Fermi, E_F . Esta superficie separa los estados electrónicos ocupados de los vacíos a $T = 0K$, es decir, los vectores $|\vec{k}\rangle$ en su interior corresponden a estados ocupados y los estados vacíos son puntos exteriores a ella. La superficie de Fermi es, por tanto, normal al gradiente k de la energía, $\vec{\nabla}_k E(\vec{k})$, en todos sus puntos.

En el modelo del gas de Fermi, la superficie de Fermi es una esfera de radio igual al radio de Fermi deducido de la concentración de electrones de valencia en el cristal. En el caso de un potencial periódico la forma de la superficie puede ser muy diferente de una esfera y depende de los detalles del potencial.

La ocupación electrónica de los estados $|\vec{k}\rangle$, con dos electrones de distinto m_s , puede dar lugar a dos tipos básicos de llenado. En el primero, una serie de bandas quedan completamente llenas y el resto quedan vacías. Surge entonces un espaciado energético interbanda (*bandgap*) entre el techo de la banda ocupada de mayor energía y el fondo de la banda vacía de menor energía. Si este espaciado es mucho mayor que kT (digamos, mayor que 4 eV), el material es un aislante. Si es comparable a kT , es un semiconductor intrínseco. Los semiconductores son aislantes a $T = 0K$ y se vuelven conductores al subir la temperatura debido al pequeño valor de su *bandgap*. El número de portadores de carga crece con T . Este tipo de llenado aparece típicamente en sistemas con un número par de electrones por celda primitiva, dado que el número de estados $|\vec{k}\rangle$ es igual al número de celdas y cada $|\vec{k}\rangle$ admite dos electrones con distinto m_s .

En el segundo tipo de llenado quedan bandas parcialmente ocupadas. El nivel de Fermi aparece entonces en el rango de energía de una o varias de estas bandas. Para cada banda parcialmente ocupada, hay una superficie en el espacio k que separa los niveles ocupados de los vacíos. El conjunto de estas superficies forma la superficie de Fermi. La contribución de la banda n a esta superficie es su rama n , que se determina, en principio, a través de la ecuación $E_n(\vec{k}) = E_F$ y es periódica en el espacio k . De hecho, *la superficie de Fermi tiene la simetría del cristal*, de modo que es invariante ante las operaciones de simetría cristalina.

La superficie de Fermi puede representarse en el esquema de zonas periódico, mostrando su estructura periódica completa, o bien en el esquema reducido, si se limita la información a la primera zona de Brillouin.

La función densidad de estados se define como la función de la energía que da el número de estados con energía comprendida entre E y $E + dE$. Es, equivalentemente, la distribución de probabilidad de existencia de los estados en el rango de energía establecido. Frecuentemente se da también por unidad de volumen del espacio directo. Hemos encontrado esta función, en el estudio del gas de Fermi, en los apartados 5.2 y 5.3, al considerar el cálculo de magnitudes físicas que implican sumas sobre los estados electrónicos accesibles. Así, si la magnitud F tiene el valor $F_n(\vec{k})$ en el punto \vec{k} de la banda n , valor que supondremos independiente del espín, y si las bandas se ocupan con dos electrones de distinto m_s por cada estado $|\vec{k}\rangle$, el valor total, F , sobre los estados ocupados será expresable como:

$$F = 2 \sum_n \sum_{\vec{k}} F_n(\vec{k}). \quad (193)$$

El volumen en el espacio k asignable a un valor de \vec{k} es $\Delta\vec{k} = 8\pi^3/V$, con lo que podemos escribir:

$$F = \frac{V}{4\pi^3} \sum_n \sum_{\vec{k}} F_n(\vec{k}) \Delta\vec{k}. \quad (194)$$

Para un cristal macroscópico, $V \rightarrow \infty$, luego $\Delta\vec{k} \rightarrow 0$ y los valores de \vec{k} están muy próximos. Podemos entonces substituir la suma sobre $\Delta\vec{k}$ por una integral y obtener el valor la magnitud

por unidad de volumen:

$$f = \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{F}{V} \right) = \frac{1}{4\pi^3} \sum_n \int F_n(\vec{k}) d\vec{k}, \quad (195)$$

donde la integral se extiende sobre una celda primitiva.

Como hicimos en el caso del gas de Fermi, en el apartado 5.3, la integral sobre \vec{k} puede transformarse en una integral sobre la energía si incorporamos la estructura de bandas $E = E_n(\vec{k})$. Este cambio de variable transforma $F_n(\vec{k})$ en $F(E)$ y el resultado puede expresarse como:

$$f = \sum_n \int F(E) g_n(E) dE = \int F(E) g(E) dE, \quad (196)$$

con

$$g(E) = \sum_n g_n(E), \quad (197)$$

donde $g_n(E)$ es la densidad de estados de la banda n y $g(E)$ es la densidad total, que recoge todos los términos resultantes de cambiar n y \vec{k} por E .

Una expresión directa de la densidad de estados por unidad de volumen en el rango comprendido entre E y $E + dE$ es la integral del volumen del espacio k restringido mediante una delta de Dirac:

$$g_n(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int \delta(E - E_n(\vec{k})) d\vec{k}, \quad (198)$$

relación que incluye el factor 2 por la doble ocupación con distinto m_s .

Esta forma hace especialmente evidente la propiedad de la densidad de estados de ser un depósito de información sobre la estructura de bandas, forzosamente simplificado por ser una función de una sola variable.

En el apartado 5.3 tratamos el gas de Fermi, que se caracteriza por la relación analítica $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$, y encontramos que para este modelo $g(E)$ es una función uniforme proporcional a $E^{1/2}$.

Ahora consideramos el cambio de variable $\vec{k} \rightarrow E$ en forma general, sin especificar la estructura de bandas de un sistema particular, con lo que hallamos una relación general para $g_n(E) dE$ de la que podemos deducir ideas importantes. Empezamos observando que el número de estados por unidad de volumen en el rango de energía comprendido entre E y $E + dE$ puede calcularse dividiendo el volumen del espacio k correspondiente a ese rango por el volumen de un estado, que es $8\pi^3/V$. El volumen del numerador de este cociente puede expresarse en términos de una integral de superficie. Para ello imaginamos una celda del espacio k y en ella dos superficies de energía constante, $S_n(E)$ y $S_n(E + dE)$, correspondientes a las condiciones $E_n(\vec{k}) = E$ y $E_n(\vec{k}) = E + dE$, respectivamente. La distancia entre ellas es $\delta\vec{k}$ y el volumen de espacio k comprendido entre ellas es la integral $\int_{S_n(E)} d\vec{S} \cdot \delta\vec{k}$, que al ser $d\vec{S}$ y $\delta\vec{k}$ paralelos es $\int_{S_n(E)} dS \delta k$. Por tanto, el número de estados permitidos en este recinto, por unidad de volumen, es la magnitud buscada $g_n(E) dE = \frac{1}{4\pi^3} \int_{S_n(E)} dS \delta k$, incluyendo el factor 2 por la doble ocupación con distinto m_s . Como $dE = |\vec{\nabla}_k E_n(\vec{k})| \delta k$, obtenemos finalmente:

$$g_n(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{S_n(E)} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_k E_n(\vec{k})|}. \quad (199)$$

Esta ecuación es general y revela que la función $g_n(E)$ tiene singularidades en los puntos en los que se anula el gradiente de la energía, llamados puntos críticos analíticos. También aparecen singularidades en los puntos en los que el gradiente cambia de signo de forma discontinua. Estos son los puntos críticos no analíticos. Los primeros se clasifican por los signos de los coeficientes de las derivadas segundas de la función. Pueden ser máximos, mínimos o puntos de silla y pueden

encontrarse mediante argumentos de teoría de grupos y de topología, además de computacionalmente. Una discusión detallada de este tipo de análisis puede encontrarse en el capítulo 1 y el Apéndice 1.6 de la referencia [6]. De una forma intuitiva observamos que dado que $E_n(\vec{k})$ es una función periódica, tiene al menos un máximo y un mínimo en cada celda primitiva. En un cristal monodimensional es fácil ver que $g_n(E)$ se hace infinita en los puntos críticos de $E_n(\vec{k})$. En el caso tridimensional, sin embargo, las singularidades son integrables y la densidad de estados no se hace infinita, aunque su derivada respecto de la energía se hace discontinua. Estas discontinuidades en la pendiente son las singularidades de van Hove, análogas a las que aparecen en la dinámica de redes. Han sido profusamente investigadas. La presencia de estas singularidades hace que la densidad de estados del problema del potencial cristalino continuo varíe con la energía de un modo marcadamente diferente del que aparece en el caso del electrón libre, que es la curva $E^{1/2}$ modulada, en las proximidades de E_F , por la discontinuidad de la distribución de Fermi-Dirac.

6.5. Funciones de Wannier

Las funciones de Bloch reflejan la periodicidad del potencial cristalino pero es posible realizar una descripción del cristal en términos de funciones localizadas que recuerdan los orbitales atómicos. Las funciones localizadas han recibido gran atención recientemente en relación con los métodos de cálculo de la estructura electrónica cristalina que escalan con el número de electrones. Las funciones de Wannier son un importante ejemplo de este tipo de representación. Hemos visto que las funciones de Bloch son continuas en el vector \vec{k} y periódicas en la red cristalina y en la red recíproca, de modo que pueden clasificarse tanto a través de \vec{k} como de $\vec{k} + \vec{K}$, $\vec{K} \in \mathcal{R}_R$. Por ello, podemos escribir el desarrollo para la banda n :

$$\psi_{\vec{k}n}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \omega_{\vec{R}n}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}, \quad (200)$$

que multiplicada por $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{S}}$ e integrada sobre la PZB queda:

$$\begin{aligned} \int_{v_R} \psi_{\vec{k}n}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{S}} d\vec{k} &= \sum_{\vec{R}} \omega_{\vec{R}n}(\vec{r}) \int_{v_R} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{S})} d\vec{k} \\ &= \sum_{\vec{R}} \omega_{\vec{R}n}(\vec{r}) \delta_{\vec{R},\vec{S}} v_R \\ &= \omega_{\vec{S}n}(\vec{r}) v_R, \end{aligned} \quad (201)$$

y por tanto:

$$\omega_{\vec{S}n}(\vec{r}) = v_R^{-1} \int_{v_R} \psi_{\vec{k}n}(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{S}} d\vec{k}, \quad (202)$$

donde $\vec{S} \in \mathcal{R}_R$, v_R es el volumen de la PZB y la integral sobre $e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{S})}$ es $\delta_{\vec{R},\vec{S}} v_R$ porque si $\vec{R} = \vec{S}$ la exponencial es la unidad y la integral es v_R y si $\vec{R} \neq \vec{S}$, $\vec{R} - \vec{S}$ es un vector en \mathcal{R}_B y la integral es nula por reducir a exponenciales de la forma $e^{2\pi im}$, con m entero.

El teorema de Bloch permite escribir la ecuación 202 en la forma:

$$\omega_{\vec{R}n}(\vec{r}) = v_R^{-1} \int_{v_R} \psi_{\vec{k}n}(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{k} = \omega_n(\vec{r} - \vec{R}) \quad (203)$$

que es la definición más común de la función de Wannier. Decimos que $\omega_n(\vec{r} - \vec{R})$ es la función de Wannier de la banda n , centrada en el sitio \vec{R} . Que está centrada en \vec{R} puede apreciarse con el ejemplo monodimensional $\psi_k(x) = e^{ikx} u_0(x)$. Como $v_R = 2\pi/a$, la ecuación 203 produce:

$$\omega(x - x_R) = \frac{a}{2\pi} u_0(x) \int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{ik(x-x_R)} dk = \frac{u_0(x) \sin[(x - x_R)\pi/a]}{(x - x_R)\pi/a}, \quad (204)$$

que en $x = x_R$ tiene el máximo y se convierte en $u_0(x_R)$ y cuando x se separa de x_R decae sinusoidalmente.

Las funciones de Wannier son ortogonales respecto del sitio y respecto del índice. En efecto, usando 202:

$$\begin{aligned}
\int_{v_B} \omega_n^*(\vec{r} - \vec{R}) \omega_m(\vec{r} - \vec{S}) dV &= v_R^{-2} \int_{v_R} \int_{v_R} e^{i\vec{k}\vec{R} - i\vec{k}'\vec{S}} d\vec{k} d\vec{k}' \int_{v_B} \psi_{\vec{k}n}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}'m}(\vec{r}) dV \\
&= v_R^{-2} \delta_{m,n} \int_{v_R} \int_{v_R} e^{i\vec{k}\vec{R} - i\vec{k}'\vec{S}} d\vec{k} d\vec{k}' \delta(\vec{k} - \vec{k}') \\
&= v_R^{-2} \delta_{m,n} \int_{v_R} e^{i\vec{k}(\vec{R} - \vec{S})} d\vec{k} = \delta_{m,n} \delta_{R,S} / v_R.
\end{aligned} \tag{205}$$

Esta ortogonalidad las hace más útiles que los orbitales atómicos centrados en diferentes sitios, que no son ortogonales. De hecho, las funciones de Wannier forman un conjunto ortonormal completo.

6.6. La representación k

Hemos visto que los autoestados del hamiltoniano periódico son expresables como funciones de Bloch:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \tag{206}$$

donde $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ es una función con la periodicidad de la red cristalina. Hemos visto, también, que las ondas planas son funciones periódicas, por lo que constituyen una base adecuada para representar cualquier función periódica. Por tanto, podremos expresar las funciones $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ en serie de ondas planas:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} A_{\vec{q}}(\vec{k}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}, \tag{207}$$

donde los \vec{q} son vectores de la red recíproca. Entonces $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ es expresable como:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} A_{\vec{q}}(\vec{k}) e^{i(\vec{k} + \vec{q})\cdot\vec{r}}, \tag{208}$$

lo que muestra que esta función de Bloch tiene probabilidad $|A_{\vec{q}}|^2$ de poseer momento $\vec{k} + \vec{q}$. Las amplitudes de probabilidad $A_{\vec{q}}(\vec{k})$ forman una representación del estado electrónico $|k\rangle$ en el espacio recíproco. Es la llamada representación k o representación momento, y se obtiene, en principio, mediante la transformación:

$$A_{\vec{q}}(\vec{k}) = v_B^{-1} \int_{v_B} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \tag{209}$$

siendo v_B el volumen de la celda elemental de la red cristalina.

Esta ecuación puede modificarse utilizando la periodicidad de $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ en el espacio k :

$$A_{\vec{q}}(\vec{k}) = v_B^{-1} \int_{v_B} \psi_{\vec{k} + \vec{q}}(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\cdot\vec{r}} d\vec{r} = A(\vec{k} + \vec{q}), \tag{210}$$

es decir, la función $A_{\vec{q}}(\vec{k})$ depende de \vec{q} en la forma $\vec{k} + \vec{q}$, lo que permite escribir el desarrollo de la ecuación 208 en la forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} A(\vec{k} - \vec{q}) e^{i(\vec{k} - \vec{q})\cdot\vec{r}} \quad \forall \vec{q} \in \mathcal{R}_R. \tag{211}$$

Asimismo, el potencial periódico $U(\vec{r})$ es desarrollable en serie de ondas planas:

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} U_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (212)$$

Si llevamos ahora los desarrollos 211 y 212, a la ecuación de Schrödinger, la multiplicamos por la onda plana $e^{-i(\vec{k}-\vec{m})\cdot\vec{r}}$, $\vec{m} \in \mathcal{R}_R$, integramos sobre el volumen de la celda, v_B , y aplicamos la ortogonalidad de las ondas planas en la celda elemental:

$$\int_{v_B} e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{r}} e^{i(\vec{k}-\vec{m})\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \int_{v_B} e^{i(\vec{q}-\vec{m})\cdot\vec{r}} d\vec{r} = v_B \delta_{\vec{q},\vec{m}}, \quad (213)$$

obtemos el sistema de ecuaciones homogéneas en las variables $A(\vec{k} - \vec{q})$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{m}|^2 - E(\vec{k}) \right] A(\vec{k} - \vec{m}) + \sum_{\vec{q}} U_{\vec{q}-\vec{m}} A(\vec{k} - \vec{q}) = 0. \quad (214)$$

Este sistema de ecuaciones es el sistema secular del método variacional cuando la función de prueba se expresa en serie de funciones conocidas. Lo que encontramos aquí es algo más elaborado porque el estado electrónico es una función de Bloch, que incorpora un vector recíproco \vec{k} , y el potencial se expresa también en serie de ondas planas. Diagonalizando este sistema obtenemos la representación k , $A(\vec{k} - \vec{m})$. Para cada valor de \vec{k} hay tantos valores de energía como ondas planas forman la base. No todos tienen que ser diferentes. Con cada raíz $E(\vec{k})$ determinamos los coeficientes $A(\vec{k} - \vec{m})$.

Si examinamos la ecuación 214 para el modelo de electrones libres, en el que $U(\vec{r}) = 0$ y, por tanto, todos los $U_{\vec{q}}$ nulos, obtenemos la ecuación:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{m}|^2 - E(\vec{k}) \right] A(\vec{k} - \vec{m}) = 0, \quad (215)$$

que para $\vec{m} = 0$ tiene la solución $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$, y como en este caso la función $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ es la onda plana $v_B^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, la ecuación 210 da el valor $A(\vec{k}) = v_B^{-1/2}$. Si $m \neq 0$, $A(\vec{k} - \vec{m}) = 0$. Pero la ecuación 214 admite también las soluciones de potencial nulo $E(\vec{k}) = \hbar^2 |\vec{k} - \vec{m}|^2 / 2m$, $A(\vec{k} - \vec{m}) = v_B^{-1/2}$ para un valor de \vec{m} dado, junto con $A(\vec{k} - \vec{m}') = 0$ para $m' \neq m$. Estas son las llamadas soluciones de *red vacía*. La representación k del sistema de electrones libres es, de acuerdo con la ecuación 210, la constante $v_B^{-1/2}$.

La solución de $\vec{m} = 0$ produce una energía que se extiende más allá de la primera zona de Brillouin. Su energía $E(\vec{k})$ es una función unívoca de \vec{k} y la imagen resultante es el esquema de *zona extendida*. La solución de red vacía, que evidentemente es la de $\vec{m} = 0$ tras la transformación $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{m}$, permite restringir los valores de \vec{k} a la PZB, desplazando las porciones que desbordan esta zona mediante la acción de vectores de la red recíproca \vec{m} apropiados. Entonce la energía deja de ser unívoca en el vector de onda y hay que etiquetar las diferentes ramas con índices de banda. La imagen resultante es el esquema de *zona reducida*.

El análisis de la ecuación 214 es ciertamente más interesante cuando el potencial periódico $U(\vec{r})$ es pequeño pero no nulo, una situación que se conoce como el caso de *electrones cuasilibres*. El problema es tratable por teoría de perturbaciones, que brevemente indicamos aquí.

De la ecuación 214 podemos despejar $A(\vec{k} - \vec{m})$:

$$A(\vec{k} - \vec{m}) = \sum_{\vec{q}} \left[\frac{U_{\vec{q}-\vec{m}} A(\vec{k} - \vec{q})}{E - \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{m}|^2} \right], \quad (216)$$

que sugiere un cálculo iterativo, ya que expresa la representación k , $A(\vec{k} - \vec{m})$, en términos de $A(\vec{k} - \vec{q})$, lo que puede interpretarse como una relación de recurrencia. Podemos tomar como funciones de orden cero las funciones de electrón libre, con $A(\vec{k}) = v_B^{-1/2}$ para $\vec{q} = 0$ y $A(\vec{k} - \vec{q}) = 0$ si $\vec{q} \neq 0$. Con ello, la suma en la ecuación 216 se reduce al término en $\vec{q} = 0$:

$$A(\vec{k} - \vec{m}) = \frac{U_{-\vec{m}} v_B^{-1/2}}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |\vec{k} - \vec{m}|^2)} \quad (217)$$

que es la aproximación de primer orden y en la que hemos escrito la energía de orden cero como $\hbar^2 k^2 / 2m$. Esta aproximación da lugar a la función de primer orden al llevarla a la ecuación 211:

$$\psi_{\vec{k}}^{(1)}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \frac{U_{-\vec{q}} v_B^{-1/2}}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |\vec{k} - \vec{q}|^2)} e^{i(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{r}}, \quad (218)$$

que, a su vez, permite estimar la corrección de energía de segundo orden utilizando $E_n^{(2)} = \langle \psi_n^0 | \hat{U} | \psi_n^{(1)} \rangle$:

$$\begin{aligned} E^{(2)}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \left[\frac{v_B^{-1} U_{\vec{q}'} U_{-\vec{q}} \int_{v_B} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{r}} e^{i(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{r}} d\vec{r}}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |\vec{k} - \vec{q}|^2)} \right] \\ &= \sum_{\vec{q}} \sum_{\vec{q}'} \left[\frac{v_B^{-1} U_{\vec{q}'} U_{-\vec{q}} \int_{v_B} e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}} d\vec{r}}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |\vec{k} - \vec{q}|^2)} \right] \\ &= \sum_{\vec{q}} \left[\frac{U_{\vec{q}} U_{-\vec{q}}}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |\vec{k} - \vec{q}|^2)} \right] = \sum_{\vec{q}} \left[\frac{|U_{\vec{q}}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |\vec{k} - \vec{q}|^2)} \right], \end{aligned} \quad (219)$$

donde hemos usado la integral $\int_{v_B} e^{i(\vec{q}' - \vec{q}) \cdot \vec{r}} d\vec{r} = v_B \delta_{\vec{q}, \vec{q}'}$ y la propiedad de los coeficientes $U_{\vec{q}}$, que, de la ecuación 212, son:

$$U_{\vec{q}} = v_B^{-1} \int_{v_B} U(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (220)$$

y, por tanto, si $U(\vec{r})$ es real, $U_{\vec{q}}^* = U_{-\vec{q}}$.

Como la energía de primer orden es:

$$\begin{aligned} E^{(1)}(\vec{k}) &= v_B^{-1} \sum_{\vec{q}} U_{\vec{q}} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= v_B^{-1} \sum_{\vec{q}} U_{\vec{q}} \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \\ &= v_B^{-1} \sum_{\vec{q}} U_{\vec{q}} v_B \delta_{\vec{q}, 0} = U_0, \end{aligned} \quad (221)$$

la expresión correcta hasta segundo orden es:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_0 + \sum_{\vec{q}} \left[\frac{|U_{\vec{q}}|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |\vec{k} - \vec{q}|^2)} \right] \quad (222)$$

Esta es la expresión buscada que pone de manifiesto la deformación de la estructura de bandas del gas electrónico por la acción del potencial débil. Conociendo los coeficientes del desarrollo de este potencial podemos estimar los valores de la energía en los distintos puntos de la PZB.

Como ejemplo sencillo, veamos la respuesta del sistema de ecuaciones 214 para el caso de dos niveles cuyas funciones de onda tienen vectores \vec{q}_1 y \vec{q}_2 . Tendremos una ecuación para $\vec{m} = \vec{q}_1$ y otra para $\vec{m} = \vec{q}_2$ y la suma sobre \vec{q} tendrá dos términos: $\vec{q} = \vec{q}_1$ y $\vec{q} = \vec{q}_2$:

$$\begin{aligned} \vec{m} = \vec{q}_1 &\Rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{q}_1|^2 - E(\vec{k}) \right) A(\vec{k} - \vec{q}_1) + U_0 A(\vec{k} - \vec{q}_1) + U_{\vec{q}_2 - \vec{q}_1} A(\vec{k} - \vec{q}_2) = 0 \\ \vec{m} = \vec{q}_2 &\Rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{q}_2|^2 - E(\vec{k}) \right) A(\vec{k} - \vec{q}_2) + U_{\vec{q}_1 - \vec{q}_2} A(\vec{k} - \vec{q}_1) + U_0 A(\vec{k} - \vec{q}_2) = 0. \end{aligned} \quad (223)$$

Si hacemos $E_{\vec{k} - \vec{q}}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} - \vec{q}|^2 + U_0$, estas ecuaciones se escriben:

$$\begin{aligned} [E(\vec{k}) - E_{\vec{k} - \vec{q}_1}^{(1)}] A(\vec{k} - \vec{q}_1) - U_{\vec{q}_2 - \vec{q}_1} A(\vec{k} - \vec{q}_2) &= 0 \\ -U_{\vec{q}_1 - \vec{q}_2} A(\vec{k} - \vec{q}_1) + [E(\vec{k}) - E_{\vec{k} - \vec{q}_2}^{(1)}] A(\vec{k} - \vec{q}_2) &= 0, \end{aligned} \quad (224)$$

que pueden simplificarse si $\vec{q} = \vec{k} - \vec{q}_1$ y $\vec{G} = \vec{q}_2 - \vec{q}_1$, con lo que $\vec{k} - \vec{q}_2 = \vec{q} - \vec{G}$, y por tanto:

$$\begin{aligned} [E(\vec{k}) - E_{\vec{q}}^{(1)}] A_{\vec{q}} - U_{\vec{G}} A(\vec{q} - \vec{G}) &= 0 \\ -U_{\vec{G}}^* A_{\vec{q}} + [E(\vec{k}) - E_{\vec{q} - \vec{G}}^{(1)}] A(\vec{q} - \vec{G}) &= 0. \end{aligned} \quad (225)$$

Si estos dos niveles de primer orden $E_{\vec{q}}^{(1)}$ y $E_{\vec{q} - \vec{G}}^{(1)}$ están próximos, sus vectores tendrán magnitudes análogas, $|\vec{q}| \simeq |\vec{q} - \vec{G}|$, y el extremo de \vec{q} estará cerca del plano normal a \vec{G} en su punto medio (plano de Bragg), lo que corresponde a la casi satisfacción de la condición de difracción elástica.

Así pues, el potencial periódico débil que estamos considerando produce la mayor perturbación en aquellos niveles de primer orden cuyos vectores de onda terminan cerca del plano de Bragg que permite la difracción. Cuando hay un solo plano de Bragg, las ecuaciones 224 tienen soluciones no triviales si su determinante del sistema es nulo:

$$\begin{vmatrix} E - E_{\vec{q}}^{(1)} & -U_{\vec{G}} \\ -U_{\vec{G}}^* & E - E_{\vec{q} - \vec{G}}^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (226)$$

que tiene las raíces:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_{\vec{q}}^{(1)} + E_{\vec{q} - \vec{G}}^{(1)}) \pm \frac{1}{2} \left[(E_{\vec{q}}^{(1)} - E_{\vec{q} - \vec{G}}^{(1)})^2 + 4|U_{\vec{G}}|^2 \right]^{1/2}. \quad (227)$$

Si \vec{q} termina en un plano de Bragg normal a \vec{G} en su punto medio, $|\vec{q}| = |\vec{q} - \vec{G}|$ y $E_{\vec{q}}^{(1)} = E_{\vec{q} - \vec{G}}^{(1)}$, con lo que:

$$E_{\pm} = E_{\vec{q}}^{(1)} \pm |U_{\vec{G}}|, \quad \text{si } \vec{q} \text{ termina en un plano de Bragg.} \quad (228)$$

Las parábolas que dan la energía de primer orden $\hbar^2 q^2 / 2m + U_0$, se cortan, por tanto, en este plano. A segundo orden, el desdoblamiento de la ecuación 228 evita el cruce y se produce, en $\vec{q} = \vec{q} - \vec{G}$, una separación o *bandgap* de $2|U_{\vec{G}}|$. Este es el efecto más llamativo de la aproximación de segundo orden.

Asimismo, en el centro del *bandgap* la energía es:

$$\bar{E} = \frac{E_+ + E_-}{2} = \frac{1}{2} (E_{\vec{q}}^{(1)} + E_{\vec{q} - \vec{G}}^{(1)}) \quad (229)$$

y su gradiente con respecto a \vec{q} es:

$$\vec{\nabla}_{\vec{q}} \bar{E} = \frac{\hbar^2}{m} \left(\vec{q} - \frac{1}{2} \vec{G} \right). \quad (230)$$

El vector $\vec{q} - \frac{1}{2}\vec{G}$ está en el plano de Bragg que biseca \vec{G} , luego el gradiente q de energía es paralelo a este plano y las superficies de energía constante, normales al gradiente, son perpendiculares.

Si \vec{q} acaba en un plano de Bragg de modo que $\vec{q} = \frac{1}{2}\vec{G}$, las energías 228 llevadas al sistema secular de la ecuación 225 permiten hallar $A_{\vec{q}}$ y $A_{\vec{q}-\vec{G}}$ o $A_{\frac{1}{2}\vec{G}}$ y $A_{-\frac{1}{2}\vec{G}}$ en este caso particular. La función $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ en la ecuación 211 está dominada por estos dos términos y encontramos que estos dos coeficientes son iguales u opuestos, según el signo de $U_{\vec{G}}$, que supondremos real. El resultado es, para $U_{\vec{G}} > 0$:

$$\begin{aligned} |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 &\simeq \cos^2\left(\frac{1}{2}\vec{G} \cdot \vec{r}\right) \quad \text{si } E = E_{\vec{q}}^0 + |U_{\vec{G}}| \\ &\simeq \sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{G} \cdot \vec{r}\right) \quad \text{si } E = E_{\vec{q}}^0 - |U_{\vec{G}}|, \end{aligned} \quad (231)$$

y si $U_{\vec{G}} < 0$:

$$\begin{aligned} |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 &\simeq \sin^2\left(\frac{1}{2}\vec{G} \cdot \vec{r}\right) \quad \text{si } E = E_{\vec{q}}^0 + |U_{\vec{G}}| \\ &\simeq \cos^2\left(\frac{1}{2}\vec{G} \cdot \vec{r}\right) \quad \text{si } E = E_{\vec{q}}^0 - |U_{\vec{G}}|. \end{aligned} \quad (232)$$

Las funciones que van como el seno suelen llamarse *tipo p* y las que van como el coseno *tipo s*, por analogía con los orbitales atómicos y su variación con la coordenada cerca de los sitios de red. La función tipo *tipo s*, como el orbital hidrogenoide 1s, no se anula en el origen, mientras que la *tipo p*, como los orbitales *p*, se anula.

En el caso del problema monodimensional, el efecto general del potencial periódico débil es modificar las parábolas del diagrama $E - \vec{k}$ correspondientes al gas de Fermi, particularmente en las cercanías de los planos de Bragg, que en este diagrama aparecen en $\vec{k} = \pm\frac{1}{2}\vec{K}$, $\pm\vec{K}$, $\pm\frac{3}{2}\vec{K}$, etc. Para estos valores de \vec{k} , la corrección de segundo orden deforma la parábola para evitar el cruce con las parábolas $E(k - n\vec{K})$. Así, en $\vec{k} = \pm\frac{1}{2}\vec{K}$, se producen los cruces evitados entre $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$, y $E(\vec{k} \pm \vec{K}) = \hbar^2 (\vec{k} \pm \vec{K})^2 / 2m$ y las soluciones E_{\pm} de la ecuación 228 generan el *bandgap* y la pendiente horizontal de los niveles. Análogamente, en $\vec{k} = \pm\vec{K}$, el cruce de $E(\vec{k})$ con $E(\vec{k} \pm 2\vec{K})$ produce una copia del fenómeno descrito pero a mayor energía. Así se originan los *gaps* en las verticales de Bragg, fácilmente identificables en el esquema de zona extendida. El esquema de zona reducida recoge toda esta información en la ventana $-\frac{1}{2}\vec{K} \leq \vec{k} \leq \frac{1}{2}\vec{K}$ y surge una estructura de bandas con el estado fundamental que presenta el mínimo en $\vec{k} = 0$ y a mayor energía una colección de ramas de máximo y ramas de mínimo alternadas, con el extremo siempre en $\vec{k} = 0$ y en los límites de la ventana, donde están los *gaps*. La repetición de esta imagen reducida a lo largo del eje \vec{k} , en las dos direcciones, produce el esquema de zona repetida. En este esquema aparece la rama fundamental como una onda de baja amplitud, un primer estado excitado como una segunda onda de mayor amplitud y en oposición de fase con la fundamental, un segundo estado excitado en fase con el fundamental y de amplitud todavía mayor, y así sucesivamente. Las sucesivas ramas de energía creciente están separadas por los *gaps* mínimos que enfrentan los máximos de una banda con los mínimos de la inmediata superior.

En el caso tridimensional la estructura de bandas suele representarse dibujando la energía como función de \vec{k} a lo largo de líneas de especial simetría e importancia. En este caso, el esquema más frecuente es el de zona reducida, porque todas las líneas en el espacio k no son necesariamente periódicas en la curva $E(\vec{k})$. Como cabe esperar, esta representación puede ser muy complicada, incluso en el límite de electrones libres, donde los cruces no se evitan.

La estructura de las bandas de energía en la aproximación del potencial periódico débil da lugar a estructuras de gran complejidad. Un objetivo importante del estudio de esta estructura

es determinar la superficie de Fermi y la conducta de la función $E(\vec{k})$ en sus proximidades. Tal análisis suele iniciarse dibujando la esfera de Fermi centrada en $\vec{k} = 0$. Esta esfera se deforma en sus cruces con un plano de Bragg de manera análoga a la que hemos visto para las parábolas $E(\vec{k})$ de electrón libre en el caso monodimensional y, como es lógico, de forma mucho más compleja en las proximidades de *varios* planos de Bragg. Estos efectos fracturan la esfera de Fermi dibujada en el esquema extendido. El esquema reducido requiere la traslación de las diferentes piezas de la esfera deformada hasta la primera esfera de Brillouin, utilizando los vectores de la red recíproca. Este procedimiento se sistematiza haciendo uso de las zonas de Brillouin de orden superior.

La primera zona de Brillouin es, como vimos, la celda Wigner-Seitz del espacio k , es decir, el conjunto de puntos de este espacio que están más cerca del punto $\vec{k} = 0$ que de ningún otro vector de la red recíproca. Dado que los planos de Bragg bisecan las rectas que unen el origen con los puntos de la red recíproca, la PZB puede también definirse como el conjunto de puntos de la red recíproca alcanzables desde el origen *sin* cruzar ningún plano de Bragg; la segunda zona de Brillouin es el conjunto de puntos alcanzables desde la superficie exterior de la PZB cruzando un solo plano de Bragg; la zona $n + 1$ es el conjunto de puntos alcanzables desde la zona n -sima cruzando uno solo de estos planos. Asimismo, la zona n -sima de Brillouin puede definirse como el conjunto de puntos de la red recíproca alcanzables desde el origen cruzando $n - 1$ planos de Bragg.

Las zonas de Brillouin sufren los efectos del potencial periódico especialmente cerca de sus superficies, mientras que en su interior los niveles de energía se asemejan a los de electrón libre. La representación de la superficie de Fermi correspondiente al potencial periódico suele hacerse preferentemente en el esquema de zona repetida. La forma general de construir sus ramas en este esquema consiste también en dibujar la esfera de Fermi de electrón libre, deformarla en las inmediaciones de cada plano de Bragg y después trasladar los fragmentos de esfera correspondientes a la zona n -sima de Brillouin a lo largo de las direcciones seleccionadas del espacio k mediante vectores adecuados de la red recíproca.

6.7. Electrones fuertemente enlazados

En este apartado examinamos una aproximación muy diferente y, en cierto sentido, complementaria de la presentada en los apartados anteriores. En ellos hemos visto la descripción de los electrones libres mediante ondas planas y cómo un potencial periódico débil perturba estas funciones, especialmente en las inmediaciones de los planos de Bragg. En la aproximación de electrones fuertemente enlazados (*tight binding*, TB), imaginamos el cristal como una colección de átomos débilmente interaccionantes, de modo que en las inmediaciones de un punto de la red cristalina el hamiltoniano periódico del cristal, \hat{H} puede aproximarse por el hamiltoniano de un átomo aislado, \hat{H}_0 , ubicado en ese punto. Suponemos también que las funciones propias y los valores propios de \hat{H}_0 son conocidos:

$$\hat{H}_0 \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r}) = E_{n_l}^{(0)} \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r}) \quad (233)$$

En el tratamiento original, $\hat{H}^{(0)}$ es un hamiltoniano de electrones independientes, que olvida los efectos de la repulsión interelectrónica. Una descripción más adecuada es suponer que $\hat{H}^{(0)}$ contiene esta interacción promediada, como en el modelo Hartree-Fock.

Las soluciones atómicas $\psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r})$ describen bien los estados de menor energía del cristal, ya que los orbitales atómicos de *core* tienen un solapamiento muy pequeño con los orbitales de los otros centros, incluso con los primeros vecinos. Sin embargo, esta imagen no puede mantenerse para los electrones de valencia, como los 4s de los metales de transición del cuarto período, que son estados muy extendidos. Por eso el hamiltoniano del problema debe ser $\hat{H}^{(0)}$ ampliado con una corrección

cristalina que recoja la parte del potencial periódico no presente en $\hat{H}^{(0)}$.

En un cristal compuesto de N átomos iguales podemos imaginar que en cada centro tenemos la colección completa de los $\psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r})$, que designamos como $\psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})$ para el centro de vector de posición \vec{R} . Dado que estas N funciones con igual n, l, m_l están degeneradas, localizadas y por tanto *no* satisfacen el teorema de Bloch, podemos combinarlas para obtener una representación que satisfaga el teorema. Si escribimos

$$\psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r} - \vec{R}), \quad (234)$$

la combinación lineal posee vector de onda \vec{k} y cumple el teorema, como podemos ver escribiendo:

$$\begin{aligned} \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{k}, \vec{r} + \vec{S}) &= \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r} - \vec{R} + \vec{S}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{S})} \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{S})). \end{aligned} \quad (235)$$

Esta suma puede interpretarse como un recuento de N celdas primitivas pero es más conveniente entenderla como extendida a todo el cristal, bajo condiciones de contorno periódicas que imponen ligaduras a los valores permitidos del vector de onda. En tal caso, podemos introducir el vector de red $\vec{T} = \vec{R} - \vec{S}$ y cambiar la suma sobre \vec{R} en la ecuación 235 por una suma sobre \vec{T} , con lo que :

$$\begin{aligned} \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{k}, \vec{r} + \vec{S}) &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r} - \vec{T}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}} \psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{k}, \vec{r}), \end{aligned} \quad (236)$$

que es una forma del teorema de Bloch.

Así pues la función 234 es una función periódica, con energía $E_{n_l}^0$, que cumple el teorema de Bloch y posee vector de onda \vec{k} . El número de valores permitidos de \vec{k} en la celda primitiva de la red recíproca es el número de sitios del cristal. Esta función es una cruda aproximación a la estructura electrónica del cristal, justificable en la medida en que la interacción entre centros sea muy débil. La estructura de bandas que genera se reduce al espectro de \hat{H}_0 , independiente de \vec{k} .

Para eliminar esta dificultad, la aproximación TB invoca la substitución del orbital atómico $\psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r})$ en la ecuación 234, por una combinación lineal de orbitales atómicos, es decir:

$$\psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{r} - \vec{R}) \rightarrow \phi(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_p A_p \psi_p^{(0)}(\vec{r} - \vec{R}), \quad (237)$$

donde los A_p son coeficientes a determinar y p es un contador que recorre orbitales de simetría adecuada.

La función 234 pasa a ser:

$$\psi_{nlm_l}^{(0)}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_p \sum_{\vec{R}} A_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_p^{(0)}(\vec{r} - \vec{R}), \quad (238)$$

y en esta base funcional calculamos el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \Delta\hat{U}(\vec{r}) \quad (239)$$

donde $\Delta\hat{U}(\vec{r})$ es la fracción de potencial cristalino no incluido en \hat{H}_0 , que es muy pequeño cerca de los núcleos del cristal y más importante en las zonas entre núcleos.

Las formas 238 y 239 conducen a un determinante secular que puede bloquearse por simetría y dar lugar a las energías s , p , d , etc., en función de \vec{k} , que es la estructura de bandas. Sin embargo, es interesante seguir el análisis clásico que permite encontrar expresiones aproximadas de la energía que ilustran las magnitudes importantes en la determinación de la estructura de bandas.

La ecuación de Schrödinger del hamiltoniano 239 puede escribirse:

$$(\hat{H}_0 + \Delta\hat{U}(\vec{r}))|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle = E(\vec{k})|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle, \quad (240)$$

donde $|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle$ es la función 238 en notación abreviada.

Multiplicando la ecuación 240 por $\langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|$, uno de los orbitales del desarrollo 238, encontramos

$$\langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\hat{H}_0|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle + \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle = E(\vec{k})\langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle. \quad (241)$$

La primera integral es $E_m^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle$, luego podemos poner:

$$(E(\vec{k}) - E_m^{(0)})\langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle = \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi(\vec{k}, \vec{r})\rangle. \quad (242)$$

Incorporando el desarrollo 238 en esta ecuación, hallamos

$$(E(\vec{k}) - E_m^{(0)}) \sum_p \sum_{\vec{R}} A_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})\rangle = \sum_p \sum_{\vec{R}} A_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})\rangle. \quad (243)$$

En esta ecuación desdoblamos la suma de \vec{R} en el término $\vec{R} = 0$ y el resto:

$$(E(\vec{k}) - E_m^{(0)}) \left[\sum_p A_p \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r})\rangle + \sum_p \sum_{\vec{R}\neq 0} A_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})\rangle \right] = \sum_p A_p \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r})\rangle + \sum_p \sum_{\vec{R}\neq 0} A_p e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})\rangle. \quad (244)$$

La ortogonalidad de los orbitales atómicos reduce la suma sobre p del primer término del miembro izquierdo de esta ecuación a A_m , con lo que la expresión se puede escribir:

$$(E(\vec{k}) - E_m^{(0)})A_m = -(E(\vec{k}) - E_m^{(0)}) \sum_p \left[\sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})\rangle \right] A_p + \sum_p A_p \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r})\rangle + \sum_p \left[\sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\psi_m^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi_p^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})\rangle \right] A_p. \quad (245)$$

En la ecuación 245, el primero y el tercer término del miembro derecho son pequeños por contener integrales bicéntricas. El segundo término contiene los orbitales en el mismo centro pero también es pequeño porque en las zonas en las que $\Delta\hat{U}(\vec{r})$ es significativo, los orbitales tienen valores muy pequeños. Por tanto, el miembro derecho en la ecuación 245 es pequeño, lo que indica que o bien $E(\vec{k})$ es muy próximo a $E_m^{(0)}$, o bien A_m es pequeño. Podemos continuar el análisis aceptando que $E(\vec{k})$ es muy próximo a $E_m^{(0)}$ y que $A_{m'}$ es prácticamente nulo para todo $m' \neq m$. Esta hipótesis permite simplificar la ecuación 245 eliminando la suma sobre p , para el caso en el que $E_m^{(0)}$ sea no degenerado (banda ns) o reduciéndola a tres términos para la banda np , a cinco para la nd , etc. Así, para la banda ns podremos escribir:

$$(E(\vec{k}) - E_{ns}^{(0)}) = -(E(\vec{k}) - E_{ns}^{(0)}) \sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\psi_{ns}^{(0)}(\vec{r})|\psi_{ns}^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})\rangle + \langle\psi_{ns}^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi_{ns}^{(0)}(\vec{r})\rangle + \sum_{\vec{R}\neq 0} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle\psi_{ns}^{(0)}(\vec{r})|\Delta\hat{U}(\vec{r})|\psi_{ns}^{(0)}(\vec{r} - \vec{R})\rangle, \quad (246)$$

o en forma más compacta:

$$E(\vec{k}) = E_{ns}^{(0)} + \frac{\beta + \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{1 + \sum_{\vec{R} \neq 0} \alpha(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}, \quad (247)$$

donde

$$\begin{aligned} \beta &= \langle \psi_{ns}^{(0)}(\vec{r}) | \Delta \hat{U}(\vec{r}) | \psi_{ns}^{(0)}(\vec{r}) \rangle \\ \gamma(\vec{R}) &= \langle \psi_{ns}^{(0)}(\vec{r}) | \Delta \hat{U}(\vec{r}) | \psi_{ns}^{(0)}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle \\ \alpha(\vec{R}) &= \langle \psi_{ns}^{(0)}(\vec{r}) | \psi_{ns}^{(0)}(\vec{r} - \vec{R}) \rangle, \end{aligned} \quad (248)$$

son las magnitudes clave del modelo. Para bandas ns , la simetría esférica de $\psi_{ns}^{(0)}(\vec{r})$ hace que $\alpha(\vec{R}) = \alpha(-\vec{R})$. Si el cristal tiene simetría de inversión $\Delta \hat{U}(-\vec{r}) = \Delta \hat{U}(\vec{r})$, de modo que $\Delta \hat{U}(\vec{r})$ se comporta como un orbital ns y $\gamma(-\vec{R}) = \gamma(\vec{R})$.

Si $\alpha(\vec{r})$ es suficientemente pequeño como para despreciar el sumatorio del denominador de la ecuación 247 y si, como corresponde a la versión clásica de la aproximación TB, consideramos solo interacciones no nulas entre primeros vecinos, obtenemos

$$E(\vec{k}) = E_{ns}^{(0)} + \beta + \sum' \gamma(\vec{R}) \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}) \quad (249)$$

donde la prima en la suma recuerda que sólo se cuentan los primeros vecinos y como la energía es real, tomamos la parte real de $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$.

Como ejemplo, podemos aplicar la ecuación 249 a la estructura fcc , tomando el origen en un vértice de la celda convencional, los unitarios $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ a lo largo de las direcciones 100, y los vectores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ a lo largo de las direcciones 110: $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k})$, $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$. La transformación inversa es $\vec{i} = \frac{1}{a}(-\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$, $\vec{j} = \frac{1}{a}(\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + \vec{a}_3)$, $\vec{k} = \frac{1}{a}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2 - \vec{a}_3)$, siendo a la constante de red. Los doce primeros vecinos del origen son los vectores $\vec{R} = \pm \frac{a}{2}(\vec{i}) \pm \frac{a}{2}(\vec{j})$, $\pm \frac{a}{2}(\vec{i}) \pm \frac{a}{2}(\vec{k})$, $\pm \frac{a}{2}(\vec{j}) \pm \frac{a}{2}(\vec{k})$, que en la base primitiva son $\vec{R} = \pm \vec{a}_1, \pm \vec{a}_2, \pm \vec{a}_3, \pm(\vec{a}_1 - \vec{a}_2), \pm(\vec{a}_1 - \vec{a}_3),$ y $\pm(\vec{a}_2 - \vec{a}_3)$. La simetría del cristal asegura que la interacción entre el metal ns en el centro de referencia y los doce vecinos es idéntica, por lo que hay una única integral γ y la suma en la ecuación 249 se convierte en $\gamma \sum_{i=1}^{12} \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_i)$. Si el vector \vec{k} lo escribimos como $k_x \vec{b}_1 + k_y \vec{b}_2 + k_z \vec{b}_3$, los doce productos escalares $(\vec{k} \cdot \vec{R}_i)$ se obtienen inmediatamente de las relaciones de ortonormalidad $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$. La suma de doce términos es la función trigonométrica:

$$F(\vec{k}) = 2(c(k_x) + c(k_y) + c(k_z) + c(k_x - k_y) + c(k_x - k_z) + c(k_y - k_z)), \quad (250)$$

en la que $c(x) = \cos(2\pi x)$. Con ella, la ecuación 249 puede expresarse en la forma:

$$E(\vec{k}) = E_{ns}^{(0)} + \beta + \gamma F(\vec{k}) \quad (251)$$

Esta expresión da la estructura de bandas en términos de las integrales β y γ y el factor trigonométrico $F(\vec{k})$. La energía $E(\vec{k})$ suele representarse a lo largo de varios ejes de alta simetría. Algunos importantes son:

- (a) el que une el origen (punto Γ) con el centro de las caras cuadradas de la primera zona de Brillouin (punto X). Este eje coincide con el eje \vec{b}_1 , por lo que el vector $\vec{k} = k_x \vec{b}_1 = \frac{2\pi k_x}{a}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$. Con $k_y = k_z = 0$, la ecuación 251 se convierte en:

$$E(\Gamma X, \vec{k}) = E_{ns}^{(0)} + \beta + 6\gamma(1 + \cos(2\pi k_x)). \quad (252)$$

En este sistema, el punto X corresponde a $k_x = 1$. La ecuación 252 tiene un mínimo en $k_x = 1/2$ y pendiente horizontal en Γ y en X . La imagen recuerda la del estado fundamental del problema del potencial periódico débil.

- (b) el eje que une Γ con L , el centro de las caras hexagonales, o dirección $\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3$, que con $k_x = k_y = k_z = k$ produce una ecuación como la 252. El punto L está en $k = 1/2$, por lo que la energía decrece continuamente desde Γ hasta L , que es el mínimo.
- (c) El eje $\Gamma \rightarrow K$, dirigido al centro de las aristas entre caras hexagonales. Es el eje $\vec{b}_1 + \vec{b}_2$, que con $k_z = 0$ y $k_x = k_y$ da lugar a la ecuación:

$$E(\vec{k}) = E_{ns}^{(0)} + \beta + 4\gamma(1 + 2\cos(2\pi k_x)). \quad (253)$$

Esta ecuación tiene también un mínimo en $k_x = 1/2$, pero no tiene pendiente nula en el punto K porque sus coordenadas son $(3/4, 3/4, 0)$.

- (d) la dirección $\Gamma \rightarrow W$, que pasa por los vértices de la PZB. Es el eje $\vec{b}_1 + \frac{1}{2}\vec{b}_2$, ($k_x = 2k_y$, $k_z = 0$), y su energía es:

$$E(\vec{k}) = E_{ns}^{(0)} + \beta + 2\gamma(1 + 3\cos(\pi k_x)) + 2\cos(2\pi k_x)). \quad (254)$$

Esta energía tiene el mínimo en $k_x = \frac{1}{\pi} \arccos(-3/8)$ y en el punto $W(k_x = 1)$ tiene pendiente horizontal.

Estos ejemplos muestran que para cualquier eje que cruza la PZB, la diferencia $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$, o anchura de banda es un factor trigonométrico multiplicado por la integral γ . Como, en general, γ es una magnitud pequeña, la aproximación TB predice bandas estrechas, tanto más cuanto más pequeña sea γ . En el límite de $\gamma = 0$ las bandas colapsan en el espectro de niveles atómico.

Otra idea deducible de la ecuación 250 es que para valores bajos del vector \vec{k} los cosenos tienden a confundirse con la unidad, la energía deja de depender de los ángulos y tiende a un múltiplo de la integral γ . Es decir, las superficies de energía constante en las cercanías del origen de la PZB tienden a la simetría esférica, otra característica del modelo TB.

De forma general, podemos también concluir que cuando crece la energía orbital, la anchura de las bandas debe crecer, por hacerlo la deslocalización orbital y con ella la integral γ . Por eso las bandas más profundas son más estrechas y las de valencia tienden a ser anchas. En los metales estas bandas son muy anchas y la aproximación TB es de aplicación dudosa, salvo en los metales de transición, con orbitales $3d$ parcialmente ocupados y, en general, muy localizados.

La estructura de bandas con momento angular mayor que cero se complica por la degeneración de los estados atómicos. Esta degeneración se rompe parcialmente en el cristal, en diferente medida para los diferentes ejes, lo que aporta una considerable riqueza a la estructura.

La forma de la función de onda TB muestra que la densidad de probabilidad es igual para todas las celdas del cristal, debido a que el cambio en la función, de celda a celda, viene dado por el factor $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$. Esto hace que la imagen localizada en el interior de la celda se repita a lo largo del cristal con una frecuencia determinada por este factor y por tanto sinusoidal. Este aspecto de onda viajera introducido por la exponencial compleja es consistente con el valor no nulo de la derivada de $E(\vec{k})$ con respecto a \vec{k} , que está relacionado con la velocidad media, o promedio del operador $-i\hbar\vec{\nabla}/m$ en el estado TB. Solo si esta derivada es nula (lo que ocurre en el límite de $\alpha = \beta = \gamma = 0$ en las ecuaciones anteriores) están los electrones absolutamente ligados a sus núcleos. La función de onda se vuelve estacionaria en ese límite.

Si el cristal contiene más de un átomo por celda elemental, la estructura de bandas se complica porque las interacciones entre átomos de una celda son, en general, más relevantes que las interacciones intercelda. La descripción del esquema discutido hasta aquí debe dar paso a una descripción

de carácter molecular, en la que los orbitales moleculares de una celda deben deslocalizarse para dar funciones TB que cumplan el teorema de Bloch.

La estructura de bandas se hace más compleja al considerar la interacción espín-órbita, cuya importancia crece con el número atómico de los componentes del cristal. Esta interacción puede incorporarse al hamiltoniano periódico como la suma de términos monoeléctricos $\hat{\ell}_i \cdot \hat{s}_i$ habitual en teoría atómica. Las combinaciones lineales de orbitales atómicos que componen la función TB se transforman en combinaciones lineales de funciones espinorbitales, lo que duplica el tamaño de las matrices. Como en el caso atómico, el acoplamiento espín-órbita produce desdoblamiento en los niveles obtenidos en ausencia de espín y mezcla estados de diferente momento angular orbital, que ya no es un buen número cuántico.

La aproximación TB, discutida en este apartado en su forma más simple, muestra la conexión existente entre la estructura de bandas y la distancia internuclear, a través de la variación de las diferentes integrales de interacción con esta magnitud. La idea cualitativa general es que cuando la separación internuclear crece, las interacciones se hacen más débiles, las banda más estrechas y la estructura general tiende a la imagen del átomo libre. A medida que la banda de conducción se hace más estrecha, la velocidad de los electrones que la ocupan disminuye y la conductividad eléctrica disminuye. Una estructura metálica que se dilata sufre, por tanto, una caída de conductividad eléctrica en la descripción TB. Inversamente, una reducción de las constantes de red, como la inducida por la presión exterior aplicada al cristal, exalta la conductividad y un sólido semiconductor puede volverse metálico a altas presiones. La aproximación TB aporta argumentos cualitativos sencillos para relacionar la conductividad eléctrica con la geometría cristalina, así como las transiciones de fase metal \leftrightarrow aislante y metal \leftrightarrow semiconductor con la dilatación y la compresión.

6.8. Problemas

1. Un potencial periódico monodimensional extendido sobre una cadena de $2N + 1$ sitios equiespaciados una distancia a (la constante de red), con posiciones $x_n = (n + 1/2)a$, ($n = -N, N$), puede representarse en la forma:

$$U(x) = \sum_{n=-N}^{+N} v(x - na), \quad (255)$$

donde $v(x)$ es la barrera entre dos sitios contiguos. La estructura de banda de la cadena puede explorarse a partir de una única barrera, tal como $v(x)$ entre $x_{-1} = -a/2$ y $x_0 = a/2$. En este problema no se especifica la forma de la barrera más allá de pedir que sea una función par, $v(-x) = v(x)$, que se anula para $x_{-1} \leq x \leq x_0$. Un ejemplo es $v(x) = A(a^2 - 4x^2)^{1/2}$, donde A es una constante. Supondremos que un electrón que incide en esta barrera por la izquierda puede describirse mediante la onda plana:

$$\begin{aligned} \psi_i(x) &= e^{ibx} + re^{-ibx}, & x \leq -a/2 \\ &= te^{ibx}, & x \geq a/2, \end{aligned}$$

donde r y t son los coeficientes de reflexión y transmisión, respectivamente, de la onda plana incidente. Análogamente, un electrón que incide por la derecha se describe con la función:

$$\begin{aligned} \psi_d(x) &= e^{-ibx} + re^{ibx}, & x \geq a/2 \\ &= te^{-ibx}, & x \leq -a/2, \end{aligned}$$

siendo r y t los mismos que en $\psi_i(x)$ porque la simetría de $v(x)$ exige que $\psi_i(-x) = \psi_d(x)$.

- (a) Comprueba que $\psi_i(x)$ y $\psi_d(x)$ tienen energía $E = \hbar^2 b^2 / 2m$.
- (b) Las funciones $f_1(x)$ y $f_2(x)$ satisfacen la ecuación de Schrodinger con

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \quad \text{y} \quad E_i = \frac{\hbar^2 b^2}{2m}, \quad i = 1, 2. \quad (256)$$

Comprueba que su wronskiano $w(f_1, f_2) = f_1' f_2 - f_1 f_2'$ es independiente de x .

- (c) Dado que $v(x)$ es una función real, $\psi_i^*(x)$ es autofunción de \hat{H} , como $\psi_i(x)$, con energía $\hbar^2 b^2 / 2m$, en $x \leq -a/2$ y $x \geq a/2$. Del apartado anterior, $w(\psi_i, \psi_i^*)$ es independiente de x . Calcula este wronskiano en $x \leq -a/2$ y $x \geq a/2$, iguala los resultados y comprueba que $|r|^2 + |t|^2 = 1$.
- (d) Dado que ψ_d^* es también autofunción de \hat{H} con energía $\hbar^2 b^2 / 2m$, $w(\psi_i, \psi_d^*)$ es independiente de x . Calcula este wronskiano para $x \geq a/2$ y para $x \leq -a/2$ y de la igualación de los resultados deduce que rt^* es imaginario puro.
- (e) Como ψ_i y ψ_d son autofunciones de \hat{H} con igual energía, cualquier solución con esta energía podrá escribirse como combinación lineal de las dos: $\psi(x) = A\psi_i(x) + B\psi_d(x)$. En particular, esta forma debe ser válida para $-a/2 \leq x \leq a/2$. El teorema de Bloch permite escribir $\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x)$, que puede derivarse respecto a x para dar $\psi'(x+a) = e^{ika}\psi'(x)$. Aplica estas dos condiciones a $\psi(x)$ para $x = -a/2$ y de estas dos relaciones deduce que la parte real de e^{ika} da lugar a la expresión:

$$\cos(ka) = \frac{t^2 - r^2}{2t} e^{iba} + \frac{1}{2t} e^{-iba} \quad (257)$$

- (f) El coeficiente de transmisión t puede escribirse como $|t|e^{i\delta}$, donde δ es el desplazamiento de fase entre la onda transmitida y la incidente. El carácter imaginario del producto rt^* permite escribir r como $\pm i|r|e^{i\delta}$, que conduce a $rt^* = \pm i|r| \cdot |t|$. Usando $|r|^2 + |t|^2 = 1$, demuestra que la ecuación final del apartado anterior puede ponerse como:

$$\cos(ka) = \frac{\cos(ba + \delta)}{|t|} \quad (258)$$

- (g) Si la barrera de potencial es muy débil, $|t| \simeq 1$, $|r| \simeq 0$ y $\delta \simeq 0$. La anchura del intervalo prohibido en torno a cada valor $b_n = \pi n/a$ puede estimarse a partir de los valores $b_n \pm q$ para los que $\cos(ba + \delta)/|t|$ es, en magnitud, la unidad. Aceptando que δ es despreciable frente a ba , demuestra que q está relacionado con $|r|$ y que la anchura del *gap* es $\Delta E \simeq 2n\pi \frac{\hbar^2}{ma^2} |r|$.
- (h) Si la barrera es muy fuerte, $|t| \simeq 0$ y $|r| \simeq 1$. Demuestra que la anchura de la banda de energía entre el valor $b_n = n\pi/a$ y el inmediato superior, $b_{n+1} = (n+1)\pi/a$ es del orden de $(2n+1) \frac{\pi\hbar^2}{ma^2} |t|$. Este resultado es consistente con el límite de barrera infinita o impenetrable, en el que $|t| = 0$ y por tanto la anchura de banda es nula. En este límite el espectro de \hat{H} se hace discreto.

7. Métodos de cálculo de la estructura de bandas

En las secciones anteriores hemos examinado el modelo del electrón libre y las aproximaciones límite de electrones cuasilibres y de electrones fuertemente ligados, o *tight binding*, TB. En la primera, la estructura de bandas se obtiene utilizando ondas planas y aproximando la ecuación de Schrödinger por teoría de perturbaciones. En la segunda, las funciones cristalinas se aproximan por combinaciones lineales de funciones atómicas modificadas con exponenciales complejas para que cumplan el teorema de Bloch. El límite de electrones cuasilibres no es apropiado, en general, para tratar sistemas reales, dada la crudeza de sus aproximaciones. El modelo TB es sólo adecuado, al menos en sus versiones más simples, para describir niveles de *core*, donde genera bandas estrechas y bien separadas, o sistema con electrones muy localizados, como los de los cristales aislantes o los de algunos compuestos iónicos con iones de metales de transición.

En esta sección examinamos algunos métodos desarrollados para tratar sistemas en los que los estados de valencia no son representables de forma razonable por los esquemas anteriores. Estos estados se caracterizan, en líneas generales, por tener densidad apreciable en las regiones entre *cores* y acusadas oscilaciones en las zonas próximas a los núcleos. La primera propiedad es claramente incompatible con las hipótesis de la aproximación TB, que imaginan densidad electrónica despreciable entre los *cores*. La segunda lo es con el límite de electrones cuasilibres, dada la complejidad de representar la estructura nodal de los estados de valencia con ondas planas. Los métodos de cálculo de estructura de bandas de valencia tienen en común el objetivo de obtener funciones de onda cristalinas con densidad apreciable en las regiones entre *cores*, que sean ortogonales a los orbitales de los *cores* y que tengan simetría de traslación. Todos ellos pretenden encontrar soluciones aceptables de la ecuación de valores propios del hamiltoniano monoeléctrico del cristal:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (259)$$

y deducir de ella los autovalores $E(\vec{k})$, que son funciones periódicas de \vec{k} y constituyen la estructura de bandas, así como las funciones cristalinas, $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, con las que se puede obtener la densidad electrónica y las diferentes magnitudes observables de interés, a través de los valores esperados de los correspondientes operadores.

En los apartados 7.1-7.5 describimos brevemente varios de los métodos clásicos de determinación de la estructura de bandas desarrollados antes del advenimiento de la era computacional. Son métodos ricos en intuiciones físicas e ideas fértiles y forman los fundamentos teóricos de la mayoría de los métodos actuales. En el apartado 7.6 presentamos una breve referencia a las dos teorías fundamentales del hamiltoniano monoeléctrico que tienen más aplicación en la actualidad: la teoría del funcional de la densidad y la teoría de Hartree-Fock. Ambas forman parte de la asignatura *Métodos de la Química Cuántica*, por lo que aquí sólo señalaremos algunas de sus analogías y diferencias básicas, haciendo especial hincapié en su aplicación al cálculo de la estructura electrónica de los sólidos.

7.1. El método celular

El método celular de Wigner y Seitz fue el primer método cuantitativo de obtención de la estructura de bandas [52]-[55]. En él, el sólido se imagina formado por celdas (las celdas WS discutidas al final de la sección 4.1) en las que el potencial se aproxima por el potencial esférico de los átomos aislados. En este método, el teorema de Bloch juega un papel clave. En primer lugar, su enunciado:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (260)$$

sugiere que la ecuación 259 se resuelva sólo en una celda y que la ecuación 260 genere los valores de $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ en cualquier otra celda \vec{R} a partir de los obtenidos en la celda de referencia.

Dado que la función de onda y sus derivadas deben ser continuas en las paredes de la celda, no todas las soluciones son aceptables. Si $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ o $\vec{\nabla}\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ fueran discontinuas en los límites de la celda, $\nabla^2\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ tendría singularidades en esos puntos y la ecuación 259 no podría cumplirse ya que el potencial periódico $U(\vec{r})$ no tiene singularidades. Las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned}\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{r}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \\ \vec{\nabla}\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{r}\cdot\vec{R}} \vec{\nabla}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}),\end{aligned}\quad (261)$$

son las que introducen el vector \vec{k} en la función de onda, limitan el número de soluciones a un conjunto discreto etiquetable con los valores de \vec{k} y hacen que la energía dependa del vector de onda. En la ecuación 261, tanto el punto \vec{r} como el $\vec{r} + \vec{R}$ están en las paredes de la celda. Si el vector \vec{n}_r es el unitario normal a la superficie de la celda en \vec{r} y \vec{n}_{r+R} el correspondiente en $\vec{r} + \vec{R}$, la segunda ecuación de contorno puede escribirse como:

$$\vec{n}_{r+R} \cdot \vec{\nabla}\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = -e^{i\vec{r}\cdot\vec{R}} \vec{n}_r \cdot \vec{\nabla}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}),\quad (262)$$

porque los unitarios \vec{n}_r y \vec{n}_{r+R} son paralelos y opuestos.

La siguiente aproximación consiste en suponer que el potencial en el interior de la celda tiene simetría esférica, lo que equivale a ignorar el papel de los inmediatos vecinos y, en rigor, del resto del cristal. Tal papel es, desde luego, no despreciable, especialmente en las inmediaciones de las paredes de la celda. Podemos recordar que los primeros vecinos producen, en estados de valencia nd y nf , desdoblamientos orbitales con energías del orden de 1-3 eV.

La simetría esférica permite escribir la función de onda $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ como producto de una parte radial $R(r)$ y un armónico esférico $Y_{lm}(\theta, \phi)$. La función radial se obtiene resolviendo la ecuación radial para cada valor de l , como en teoría atómica. La diferencia con el problema atómico está en que aquí no se impone la condición de contorno: $\lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = 0$. Esta condición es la que introduce el número cuántico n y el espectro discreto de los átomos. Al no imponerla, cualquier valor de energía, E , produce, para una forma dada del potencial esférico, una única función permitida $R_l(r; E)$. La ecuación radial suele integrarse numéricamente o desarrollando la función sobre una base de funciones conocidas.

La posibilidad de obtener funciones radiales con distinto valor de l y la misma energía permite afirmar que la solución general de la ecuación de Schrödinger podrá escribirse en la forma:

$$\psi(r, \theta, \phi; E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} A_{lm} R_l(r; E) Y_{lm}(\theta, \phi),\quad (263)$$

en la que los coeficientes A_{lm} deben asegurar el cumplimiento de las condiciones de contorno para dar soluciones adecuadas para el cristal.

Aceptando que para valores muy altos de l la función de onda será pequeña en cualquier punto de la celda, la suma sobre l en la ecuación 263 se reduce a un conjunto finito de términos. Además, las condiciones de contorno pueden establecerse en tantos puntos de la pared celular como coeficientes A_{lm} se incluyan en la función 263. Las soluciones no triviales del sistema secular, dependientes de \vec{k} por la acción de las condiciones de contorno, son la estructura de bandas $E(\vec{k})$ buscada.

El método se ha aplicado con una amplia variedad de formas de resolución de las condiciones de contorno, de modo que un esquema de tanta tradición puede ser una herramienta competitiva.

Los resultados históricos de Wigner y Seitz sobre la banda $3s$ del sodio metálico constituyen el origen de los cálculos cuantitativos de la estructura de bandas de los metales. Substituyeron la celda WS por una esfera de radio r_0 de igual volumen, lo que produce una función de onda esférica

($l = 0$) que se diferencia del orbital $3s$ del átomo libre en que tiene derivada con respecto a r nula a largas distancias en lugar de aniquilarse cuando $r \rightarrow \infty$.

Las limitaciones del método celular son, básicamente, el tratamiento de las condiciones de contorno, que es un problema matemático complicado, y la aproximación de simetría esférica del potencial, que claramente debe ser no esférico en las paredes poligonales de la celda WS. Estas y otras dificultades dieron lugar a una variante del método en la que en torno a cada punto de la red se define una esfera de radio r_0 en cuyo interior el potencial es el de un átomo aislado y fuera de la esfera el potencial se hace cero. Este potencial compuesto es el potencial *muffin tin*, MT, porque recuerda la forma de los moldes con ese nombre. El valor de r_0 suele tomarse como menor o igual que la distancia entre primeros vecinos, por lo que la esfera queda inscrita en la celda WS.

El potencial MT ha sido ampliamente utilizado en el cálculo de la estructura de bandas de los metales simples. En 1975, Andersen [56] formuló el método lineal de orbitales MT (LMTO), en el que las funciones de onda fuera de las esferas se desarrollan en serie de armónicos esféricos y se fuerzan a coincidir, en la superficie de las esferas, con las funciones radiales $R(r)$ y $R'(r)$ previamente obtenidas. Después se plantea un sistema secular para encontrar los coeficientes de las funciones esféricas. Los detalles de este método, sus principales aplicaciones y una amplia bibliografía pueden encontrarse en la referencia [57]. Asimismo, las relaciones entre el método LTMO y otros métodos y esquemas derivados de la aproximación MT se discuten en el texto de Ohno *et al.* [58].

7.2. Método de las ondas planas aumentadas

Las ondas planas son adecuadas para representar los estados electrónicos en regiones donde el potencial es casi constante, pero son ineficaces para describir la función cristalina en las inmediaciones de los núcleos. Slater propuso una solución a esta dificultad introduciendo el método de las ondas planas aumentadas (APW, de *augmented plane waves*) [59], [60]. La idea básica del método es dividir el espacio cristalino en esferas en torno a los átomos, donde el potencial varía abruptamente, y regiones intersticiales donde el potencial es más plano. Una onda plana aumentada puede definirse entonces como una función $\psi_{\vec{k},E}(\vec{r})$ que cumple tres condiciones:

- (i) $\psi_{\vec{k},E}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ en la región de potencial plano entre las esferas. La onda no tiene ligaduras en esta región ya que no se le exige que sea autofunción del hamiltoniano periódico monoeléctrico, ecuación 259, fuera de las esferas. Por ello, su vector k puede tomar cualquier valor y la onda plana puede tener valores arbitrarios de energía.
- (ii) $\psi_{\vec{k},E}(\vec{r})$ satisface la ecuación de autovalores 259 en el interior de la esfera de radio r_0 centrada en torno al sitio \vec{R} del cristal, donde el potencial se supone esférico. El operador de esta ecuación no contiene \vec{k} pero la APW adquiere vector de onda a través de la tercera condición:
- (iii) $\psi_{\vec{k},E}(\vec{r})$ es continua en la superficie de la esfera.

Las dos primeras condiciones pueden condensarse escribiendo la APW en la siguiente forma:

$$\psi_{\vec{k},E}(\vec{r}) = \theta(r - r_0)e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \theta(r_0 - r) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) R_l(r; E), \quad (264)$$

donde $\theta(x)$ es la función escalón, que es la unidad si $x \geq 0$ y cero si $x < 0$.

Los coeficientes A_{lm} pueden elegirse exigiendo la condición (iii). Para ello, se hace uso del desarrollo de las ondas planas en serie de productos de funciones de Bessel y armónicos esféricos

[21]:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k), \quad (265)$$

donde $j_l(kr)$ es la función esférica de Bessel de orden l y los ángulos $[\theta, \phi]$ y $[\theta_k, \phi_k]$ especifican las direcciones de los vectores \vec{r} y \vec{k} , respectivamente. Las funciones esféricas $j_n(x)$ están ligadas a las funciones de Bessel de primera clase, $J_{n+1/2}(x)$, por la expresión [31]:

$$j_n(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{1/2} J_{n+1/2}(x), \quad (266)$$

y pueden obtenerse por la definición explícita [31]:

$$j_n(x) = x^n \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^n \frac{\sin x}{x}, \quad (267)$$

que conduce a las formas: $j_0(x) = \frac{1}{x} \sin x$, $j_1(x) = \frac{1}{x^2} \sin x - \frac{1}{x} \cos x$, $j_2(x) = \left(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}\right) \sin x - \frac{3}{x^2} \cos x$, etc. Llevando el desarrollo 265 a la ecuación 264 y valorándola en la superficie de la esfera de radio r_0 , encontramos:

$$A_{lm} = 4\pi i^l Y_{lm}^*(\theta_k, \phi_k) \frac{j_l(kr_0)}{R_l(r_0; E)}. \quad (268)$$

Evidentemente, la continuidad de la APW en $r = r_0$ quedaría asegurada si la suma sobre los números l y m fuera completa, es decir, si l fuera hasta infinito. Como esta suma se trunca en la práctica para un l finito, la onda adquiere cierta discontinuidad en la superficie de la esfera. En todo caso, su primera derivada es, en general, discontinua, lo que produce una singularidad en la derivada segunda. Esta dificultad es debida a que una onda plana no puede conectar con suavidad con una función esférica del seno de una cavidad, lo que *no* impide que las APW formen una buena base para desarrollar funciones cristalinas continuas en la superficie de la esfera, mediante suma sobre diferentes vectores de la red recíproca:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m \psi_{\vec{k}+\vec{K}_m}(\vec{r}) C(\vec{k}, \vec{K}_m), \quad (269)$$

donde las diferentes $\psi_{\vec{k}+\vec{K}_m}(\vec{r})$ tiene todas la misma energía. Los coeficientes y la energía del desarrollo 269 se obtienen variacionalmente, pero la solución del sistema secular es más compleja que la habitual, debido a la necesidad de mantener la continuidad de la función cristalina en la superficie de las esferas y al hecho de que las expresiones que multiplican a los coeficientes $C(\vec{k}, \vec{K}_m)$ dependen de la energía de forma no lineal. Los detalles no los discutiremos aquí. Pueden verse en los textos de Ohno *et al.* [58] y Calaway [21].

El método APW se ha aplicado con frecuencia en combinación con la aproximación *muffin tin* para el potencial cristalino. Ha producido muy buenos resultados en la determinación de la estructura de bandas de los metales. En semiconductores, semimetales y cristales iónicos, el método ha tenido menos éxito, probablemente porque la aproximación MT es menos adecuada. En metales pesados se ha utilizado con funciones de onda atómicas relativistas. Andersen [56] propuso la versión lineal del método APW (LAPW) en la que las funciones no lineales del determinante secular se aproximan hasta primer orden de un desarrollo en serie. Dos buenas referencias generales sobre el método APW son los textos de Slater [61] y Loucks [62].

7.3. Método de las funciones de Green

Este método fue propuesto por Korringa en 1947 [63] y reformulado por Kohn y Rostoker en 1954 [64]. Se conoce en la literatura como método KKR y se basa en la resolución de una ecuación integral equivalente a la ecuación diferencial de Schrödinger. La técnica de las funciones de Green aparece en el estudio de ecuaciones diferenciales no homogéneas que contienen un operador diferencial y hermítico con autofunciones conocidas. En estas ecuaciones, las soluciones son expresables en serie de autofunciones de tal operador y la función de Green resultante queda definida por la forma del operador, su dominio y las condiciones de contorno apropiadas. La ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial no homogénea que puede estudiarse con las técnicas de las funciones de Green, como vamos a ver.

La aparición de la función de Green puede ilustrarse considerando la ecuación diferencial no homogénea [65]:

$$\hat{O}u(\vec{r}) - \lambda u(\vec{r}) = f(\vec{r}), \quad (270)$$

definida sobre un dominio Ω , siendo λ una constante y \hat{O} un operador diferencial y hermítico con autofunciones y autovalores conocidos:

$$\hat{O}u_n(\vec{r}) = \lambda_n u_n(\vec{r}). \quad (271)$$

La ecuación 270 puede resolverse expresando $u(\vec{r})$ y $f(\vec{r})$ en serie de las autofunciones de \hat{O} :

$$u(\vec{r}) = \sum_n c_n u_n(\vec{r}), \quad f(\vec{r}) = \sum_n d_n u_n(\vec{r}). \quad (272)$$

Llevando estas expresiones a la ecuación diferencial hallamos:

$$\sum_n c_n (\lambda_n - \lambda) u_n(\vec{r}) = \sum_n d_n u_n(\vec{r}). \quad (273)$$

Como las autofunciones $u_n(\vec{r})$ son linealmente independientes, podemos escribir:

$$c_n = \frac{d_n}{\lambda_n - \lambda}, \quad (274)$$

y como $d_n = \int_{\Omega} u_n^*(\vec{r}') f(\vec{r}') d\vec{r}'$,

$$u(\vec{r}) = \sum_n \frac{u_n(\vec{r})}{\lambda_n - \lambda} \int_{\Omega} u_n^*(\vec{r}') f(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (275)$$

que puede escribirse en la forma:

$$u(\vec{r}) = \int_{\Omega} G(\vec{r} - \vec{r}'; \lambda) f(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (276)$$

donde la función de Green viene dada por la expresión:

$$G(\vec{r} - \vec{r}'; \lambda) = \sum_n \frac{u_n(\vec{r}) u_n^*(\vec{r}')}{\lambda_n - \lambda}, \quad (277)$$

que indica que $G(\vec{r} - \vec{r}'; \lambda)$ queda determinada por las características del operador \hat{O} , el dominio Ω y las condiciones de contorno propias de la ecuación diferencial 270.

Si ahora suponemos que la función $f(\vec{r})$ en la ecuación 270 es la delta de Dirac $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$, las soluciones $u(\vec{r})$ son:

$$u(\vec{r}) = \int_{\Omega} G(\vec{r} - \vec{r}'; \lambda) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_0) d\vec{r}' = G(\vec{r} - \vec{r}_0; \lambda), \quad (278)$$

lo que muestra que $G(\vec{r} - \vec{r}'; \lambda)$ cumple la ecuación diferencial:

$$(\hat{O} - \lambda)G(\vec{r} - \vec{r}'; \lambda) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (279)$$

con las condiciones de contorno correspondientes. Es decir, la función de Green es la solución de un problema con un *potencial* puntual, o en delta de Dirac.

La ecuación de Schrödinger monoeléctronica tiene la forma de la ecuación 270. En el límite de electrones libres (potencial nulo), la función $f(\vec{r})$ de tal ecuación es cero y el operador \hat{O} es el operador energía cinética, cuyas funciones propias son ondas planas. Por ello, la función de Green de la ecuación de Schrödinger monoeléctronica podrá escribirse en términos de ondas planas.

En el método KKR hay que encontrar la función de Green $G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E)$, que en el límite de electrones libres (potencial nulo) satisface la ecuación diferencial:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E \right) G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (280)$$

bajo las condiciones de contorno periódicas:

$$G_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R} - \vec{r}'; E) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E), \quad (281)$$

para cualquier vector \vec{R} de la red cristalina.

Las soluciones de la ecuación 280 son expresables en términos de las autofunciones y autovalores del operador energía cinética:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_j = E_j \psi_j, \quad (282)$$

en la forma:

$$G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E) = \sum_j \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{E - E_j}, \quad (283)$$

como puede comprobarse aplicando el operador $\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E \right)$ a la ecuación anterior:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E \right) G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E) = \sum_j \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E \right) \psi_j(\vec{r})}{E - E_j} = \sum_j \psi_j(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (284)$$

porque las autofunciones del operador $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ pueden elegirse de modo que formen un conjunto completo ortonormal. Estas funciones son ondas planas, que normalizadas al volumen de la celda elemental v_B , pueden escribirse como:

$$\psi_j(\vec{r}) = v_B^{-1/2} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}, \quad (285)$$

donde \vec{K} es un vector arbitrario de la red recíproca. Si llevamos estas ondas planas a la expresión 283, la función de Green resulta:

$$G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E) = v_B^{-1} \sum_j \frac{e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{E - |\vec{k} + \vec{K}|^2}, \quad (286)$$

que, como puede comprobarse directamente, cumple la periodicidad de Bloch y tiene la simetría:

$$G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E) = G_{\vec{k}}^*(\vec{r}' - \vec{r}; E). \quad (287)$$

Por otra parte, la ecuación de Schrödinger escrita en la forma:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E \right) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (288)$$

equivale a la ecuación integral:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \int_{v_B} G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E) V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (289)$$

pues, actuando sobre esta función con el operador $\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + E \right)$ y utilizando la ecuación 280, obtenemos la ecuación de Schrödinger 288.

Aunque no es necesario especificar la forma del potencial para discutir el formalismo general de equivalencia entre la solución habitual de la ecuación de Schrödinger y el método de la función de Green, conviene examinar la forma que adopta la función 289 si $V(\vec{r})$ es un potencial MT. Si escribimos este potencial como:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}), \quad (290)$$

entendiendo que si $|\vec{r} - \vec{R}| > r_0$, el radio de la esfera MT, el potencial es constante o cero, la función 289 se convierte en:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \int_{v_B} \sum_{\vec{R}} G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}'; E) V(\vec{r}' - \vec{R}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (291)$$

Si hacemos el cambio $\vec{r}' \rightarrow \vec{r}'' = \vec{r}' - \vec{R}$ y usando el teorema de Bloch escribimos la función $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}'' + \vec{R})$ del integrando como $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}'')$, hallamos:

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \int_{v_B} \left[\sum_{\vec{R}} G_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{r}''; E) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \right] V(\vec{r}'') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}'') d\vec{r}'' \\ &= \int_{v_B} G_{\vec{k}}^{\Gamma}(\vec{r} - \vec{r}''; E) V(\vec{r}'') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}'') d\vec{r}''. \end{aligned} \quad (292)$$

La función $G_{\vec{k}}^{\Gamma}(\vec{r} - \vec{r}''; E)$ es una función de la estructura cristalina y puede calcularse de una vez para siempre para una colección de estructuras, valores de energía y un vector \vec{k} .

El método KKR hace uso de la posibilidad de obtener la función $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ de la ecuación anterior a partir de un principio variacional. Es decir, esta ecuación integral puede deducirse de una lagrangiana:

$$L = \int_{v_B} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) V(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} - \int_{v_B} \int_{v_B} \psi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) V(\vec{r}) G_{\vec{k}}^{\Gamma}(\vec{r} - \vec{r}'; E) V(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}', \quad (293)$$

anulando la variación de L inducida por cambios en la función de onda. La versión lineal de este principio consiste en desarrollar la función de prueba en términos de una base funcional $\{\chi_i\}$ de dimensión N :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_m \chi_m(\vec{r}) C_m, \quad (294)$$

que llevada a la definición de L en la ecuación 293, da lugar a:

$$L = \sum_m \sum_n C_m^* C_n L_{mn}, \quad (295)$$

donde las integrales L_{mn} forman la representación de L en la base $\{\chi_i\}$. La condición $\delta L = 0$ implica que $\partial L / \partial C_m = 0 \quad \forall m$, lo que produce un sistema lineal homogéneo en los coeficientes C_m :

$$0 = \sum_n L_{mn} C_n, \quad (m = 1, N), \quad (296)$$

cuyas soluciones no triviales existen si el determinante de la matriz de elementos L_{mn} es nulo. La resolución del problema variacional en la aproximación MT puede hacerse con funciones esféricas, como las de la ecuación 263, con lo que los coeficientes C_n son de la forma A_{lm} descrita en esa ecuación, es decir, dependientes de los números cuánticos de momento angular. Dependen también de la energía y del vector de ondas a través de la función de estructura G_k^Γ en L , así como de la función radial en las $\{\chi_i\}$. El problema secular resultante implica una relación entre E y \vec{k} que, como en los métodos celular y APW, puede resolverse buscando los valores de energía que anulan el determinante $|L_{mn}|$ para un vector de ondas dado o, alternativamente, fijando la energía y buscando los correspondientes valores de \vec{k} , lo que da las superficies de energía constante $E(\vec{k})$.

Tanto el método KKR como el APW dan lugar a un problema secular de dimensión infinita que hay que truncar. En el método APW, el sistema se etiqueta con \vec{k} y la función intersticial es, por tanto, una función aproximada. En el método KKR, el etiquetado del problema secular corre a cargo de los números cuánticos de momento angular y el error de truncamiento afecta especialmente a la función esférica en el interior de las esferas MT. Cuando ambos métodos se aplican con el mismo potencial MT dan resultados muy próximos. El método KKR da, en metales sencillos como el aluminio, bandas $3s$ y $3p$ muy parecidas a las obtenidas en la aproximación de electrones cuasilibres. Tanto el método APW como el KKR se han aplicado con potenciales más sofisticados que el potencial MT. Una referencia reciente que discute estas aplicaciones es la revisión de Ohno *et al.* [58].

7.4. Método de ondas planas ortogonalizadas

El método de las ondas planas ortogonalizadas, OPW, de *orthogonalized plane waves*, fue propuesto por Herring en 1940 [66] como una alternativa para dar cuenta de las fuertes oscilaciones de los estados de valencia en las proximidades de los núcleos. La propuesta consiste en utilizar como funciones de base ondas planas ortogonalizadas a los orbitales de *core*. En primer lugar, y como en la aproximación *tigh binding*, se construyen orbitales de *core* que satisfacen el teorema de Bloch a partir de orbitales atómicos. Así, si $u_j(\vec{r} - \vec{R})$ es un orbital de *core* en el sitio \vec{R} con simetría j (especificada por los números cuánticos l y m_l), se crean los orbitales:

$$f_{j\vec{k}}^c(\vec{r}) = N \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (297)$$

donde N es la constante de normalización y el superíndice en la función f recuerda que se trata de una función de *core*. Estas funciones cumplen el teorema de Bloch puesto que:

$$\begin{aligned} f_{j\vec{k}}^c(\vec{r} + \vec{S}) &= N e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{S})} u_j(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{S})) \\ &= N e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}} \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{T}} u_j(\vec{r} - \vec{T}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{S}} f_{j\vec{k}}^c(\vec{r}), \end{aligned} \quad (298)$$

donde $\vec{T} = \vec{R} - \vec{S}$ es un vector de la red cristalina y la suma sobre \vec{T} cuenta los mismos términos que la suma sobre \vec{R} .

Escrita en términos de los orbitales $f_{j\vec{k}}^c(\vec{r})$, una OPW tiene la forma:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = V^{-1/2} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_j c_j f_{j\vec{k}}^c(\vec{r}), \quad (299)$$

donde V es el volumen del recinto considerado y la suma recorre todos los orbitales de *core*. Los coeficientes c_j se eligen de modo que la OPW sea ortogonal a las funciones $f_{j\vec{k}}^c(\vec{r})$ de igual \vec{k} , por ejemplo mediante la ortogonalización de Schmidt:

$$0 = \langle f_{m\vec{k}}^c(\vec{r}) | \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = \langle f_{m\vec{k}}^c(\vec{r}) | \vec{k} \rangle + \sum_j c_j \delta_{jm}, \quad (300)$$

pues los orbitales de *core* forman un conjunto ortonormal. De esta relación deducimos:

$$c_j = -\langle f_{j\vec{k}}^c(\vec{r}) | \vec{k} \rangle. \quad (301)$$

En las ecuaciones anteriores el ket $|\vec{k}\rangle$ es la onda plana $V^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$. La ortogonalidad entre la OPW $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ y los orbitales de *core* $f_{j\vec{k}'}^c(\vec{r})$, con $\vec{k}' \neq \vec{k}$, queda asegurada por simetría, ya que tales funciones transforman como representaciones irreducibles diferentes del grupo espacial del cristal.

Una onda plana ortogonalizada al *core* se comporta como onda plana en las regiones alejadas de los núcleos, donde los orbitales de *core* son muy pequeños. Cerca de los núcleos, presenta las oscilaciones propias de los orbitales atómicos correspondientes al sumatorio de la ecuación 299. Como la onda plana $|\vec{k}\rangle$ y las $f_{m\vec{k}}^c(\vec{r})$ en esta ecuación satisfacen el teorema de Bloch, la OPW también los satisface. Estas propiedades hacen de las OPW's una familia de funciones muy apropiada para formar un base funcional en la que representar los estados de valencia del cristal:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}}(\vec{r}). \quad (302)$$

Este desarrollo conduce a un problema secular en el que aparecen integrales del hamiltoniano monoeléctrico y del operador unidad sobre la base de OPW's, pues la base no es ortonormal, como puede verse reescribiendo la ecuación 299 en la forma abreviada:

$$|\phi_{\vec{k}}\rangle = |\vec{k}\rangle - \sum_c |c\rangle \langle c | \vec{k} \rangle, \quad (303)$$

y tomando el producto escalar de esta ecuación con el vector $|\phi_{\vec{k}'}\rangle$:

$$\langle \phi_{\vec{k}'} | \phi_{\vec{k}} \rangle = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} - \sum_c \langle \vec{k}' | c \rangle \langle c | \vec{k} \rangle, \quad (304)$$

que es una magnitud no nula, en general. Los elementos de matriz del hamiltoniano son:

$$\langle \phi_{\vec{k}'} | \hat{H} | \phi_{\vec{k}} \rangle = \langle \vec{k}' | \hat{H} | \vec{k} \rangle - \sum_c \sum_{c'} \langle \vec{k}' | c \rangle \langle c | \hat{H} | c' \rangle \langle c' | \vec{k} \rangle, \quad (305)$$

y si los orbitales de *core* son autoestados del operador \hat{H} con autoenergía E_c , prodemos escribir:

$$H(\vec{k}', \vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta(\vec{k}', \vec{k}) + U(\vec{k}', \vec{k}) - \sum_c E_c \langle \vec{k}' | c \rangle \langle c | \vec{k} \rangle, \quad (306)$$

donde el término en k^2 es la energía cinética de la onda $|\vec{k}\rangle$ y los $U(\vec{k}', \vec{k})$ son los elementos de matriz del potencial periódico entre los estados $|\vec{k}\rangle$ y $|\vec{k}'\rangle$, que son negativos porque $U(\vec{r})$ es un potencial atractivo. Asimismo, las energías de *core*, E_c , son también negativas y los productos de

los coeficientes de ortogonalización son positivos, por lo que los dos últimos términos del miembro derecho de la ecuación anterior tienen signos opuestos y su suma suele ser [21] un número mucho más pequeño que el valor absoluto de cualquiera de los dos. Esta tendencia a la cancelación fue uno de los argumentos para interpretar la semejanza observada entre las estructuras de bandas calculadas con el método OPW y la descripción de electrones cuasilibres, en la que los elementos de matriz del potencial periódico débil son menores o mucho menores que los del operador de energía cinética.

Finalmente, debemos señalar que un refinamiento del método OPW, llamado *aproximación de base mixta*, utiliza como elementos de la base funcional ondas planas y orbitales atómicos que cumplen el teorema de Bloch, en la forma de la ecuación 297. Cuando se incluyen orbitales atómicos de *core* en la base funcional, la solución del problema secular proporciona no sólo funciones cristalinas de valencia, como en el método OPW, sino también orbitales de *core*. Esta aproximación fue empleada por Kunz [67], [68], Butler *et al.* [69] y Bendt y Zunger [70]. La formulación general de base mixta consiste, lógicamente, en incluir orbitales de *core* y de valencia para tratar todos los electrones en pie de igualdad. Este esquema se ha utilizado con orbitales gaussianos, orbitales exponenciales confinados en esferas que no solapan a fin de eludir las integrales multicéntricas y también con orbitales numéricos. El grupo de Ohno, en Japón, ha realizado numerosos cálculos estáticos con esta metodología en materiales semiconductores como Si, GaP o GaAs, así como simulaciones de dinámica molecular en *clusters* como Xe@C₆₀ [58], [71].

7.5. El pseudopotencial

El método del pseudopotencial tiene una larga tradición en la teoría del estado sólido, en la que aparece como un desarrollo natural del método de las ondas planas ortogonalizadas. Se base en la idea comúnmente aceptada de que los electrones de *core* juegan un papel mucho menor que el de los electrones de valencia en la determinación de la estructura electrónica del cristal. La descripción del método se remonta al trabajo de Phillips y Kleinman [72]. Las aplicaciones originales centraron la atención en mostrar que la teoría del pseudopotencial era una justificación del uso del modelo de los electrones cuasilibres, pero los desarrollos de los últimos veinte años han mostrado que el método tiene mucha más generalidad, que permite obtener pseudopotenciales muy eficientes con propiedades establecidas de antemano, y que es una herramienta muy valiosa para estudiar cuantitativamente sistemas con muchos electrones, tanto en cristales como en moléculas, sin considerar explícitamente los electrones de *core*.

En un átomo, el pseudopotencial se obtiene a través de una transformación de los orbitales de valencia. Si describimos la estructura electrónica del átomo mediante el operador monoeléctrico \hat{h} que contiene energía cinética electrónica, atracción nuclear y el efecto de la repulsión interelectrónica a través de un potencial promedio, podemos escribir las ecuaciones de valores propios en la forma:

$$\begin{aligned}\hat{h}|v\rangle &= \epsilon_v|v\rangle, \\ \hat{h}|c\rangle &= \epsilon_c|c\rangle,\end{aligned}\tag{307}$$

donde $|v\rangle$ y $|c\rangle$ son, respectivamente, estados electrónicos de valencia y de *core* y ϵ_v y ϵ_c sus correspondientes autovalores. Como los $|v\rangle$ no contiene contribuciones de *core*, podemos escribir la transformación $|v\rangle \rightarrow |\bar{v}\rangle$ en la forma:

$$|v\rangle = |\bar{v}\rangle - \sum_c |c\rangle\langle c|\bar{v}\rangle.\tag{308}$$

A los nuevos estados $|\bar{v}\rangle$ los llamamos pseudoestados de valencia. Esta transformación es idéntica a la utilizada en el método OPW, donde la función de valencia $\psi_v(\vec{r})$ se expresa como superposición

de una onda plana $\phi_v(\vec{r})$ y una serie de orbitales atómicos de *core*:

$$\psi_v(\vec{r}) = \phi_v(\vec{r}) + \sum_c \psi_c(\vec{r}) b_c, \quad (309)$$

pues si determinamos los coeficientes b_c multiplicando por la izquierda esta ecuación por $\psi_{c'}^*(\vec{r})$ e integrando, la ortogonalidad *core*-valencia implica que:

$$0 = \int \psi_{c'}^*(\vec{r}) \phi_v(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_c b_c \delta(c, c'), \quad (310)$$

y por tanto:

$$\psi_v(\vec{r}) = \phi_v(\vec{r}) - \sum_c \psi_c(\vec{r}) \int \psi_c^*(\vec{r}') \phi_v(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (311)$$

ecuación que recuerda que en el proyector $|c\rangle\langle c|$ el *bra* y el *ket* dependen de coordenadas diferentes.

Si actuamos con el hamiltoniano monoeléctrico efectivo sobre la ecuación de transformación 308, hallamos:

$$\begin{aligned} \hat{h}|\bar{v}\rangle &= \epsilon_v|v\rangle + \sum_c |c\rangle\epsilon_c\langle c|\bar{v}\rangle \\ &= \epsilon_v \left[|\bar{v}\rangle - \sum_c |c\rangle\langle c|\bar{v}\rangle \right] + \sum_c |c\rangle\epsilon_c\langle c|\bar{v}\rangle \\ &= \epsilon_v|\bar{v}\rangle - \sum_c |c\rangle(\epsilon_v - \epsilon_c)\langle c|\bar{v}\rangle, \end{aligned} \quad (312)$$

que escrita en la forma:

$$\left[\hat{h} + \sum_c |c\rangle(\epsilon_v - \epsilon_c)\langle c| \right] |\bar{v}\rangle = \epsilon_v|\bar{v}\rangle, \quad (313)$$

muestra que los vectores transformados $|\bar{v}\rangle$ son autovectores del hamiltoniano transformado, $\hat{h}^T = \hat{h} + \sum_c |c\rangle(\epsilon_v - \epsilon_c)\langle c|$, con idéntico autovalor que los vectores verdaderos $|v\rangle$ tienen con \hat{h} . Podemos, así, interpretar la transformación orbital $|v\rangle \rightarrow |\bar{v}\rangle$ como una transformación del potencial nominal del problema que lleva $\hat{V}(\vec{r})$ al pseudopotencial:

$$\hat{V}_{PP}(\vec{r}, \vec{r}') = \hat{V}(\vec{r}) + \sum_c |\psi_c(\vec{r})\rangle(\epsilon_v - \epsilon_c)\langle\psi_c(\vec{r}')|. \quad (314)$$

Este pseudopotencial consta de dos términos: el potencial coulombiano atractivo $\hat{V}(\vec{r})$ y el operador de proyección de *core*. Como $\epsilon_v > \epsilon_c$, este proyector es un operador de repulsión. La descripción del hamiltoniano monoeléctrico en términos del operador $\hat{V}_{PP}(\vec{r}, \vec{r}')$ sugiere que en la medida que el pseudopotencial sea pequeño, como consecuencia del signo opuesto de sus dos componentes, el modelo debe tender al de electrones cuasilibres, lo que ayuda a entender el buen funcionamiento general de esta aproximación.

Los pseudovectores $|\bar{v}\rangle$ no tienen nodos en la región de *core*. Como los $\psi_c(\vec{r})$ se agotan a distancias relativamente pequeñas del núcleo, los $|\bar{v}\rangle$ sufren, a distancias mayores, un potencial muy parecido al potencial nominal $\hat{V}(\vec{r})$ y resultan, en ese rango de distancias, muy parecidos a los vectores verdaderos $|v\rangle$. A distancias menores, los $|\bar{v}\rangle$ sufren un potencial coulombiano apantallado por los componentes del *core*. Este apantallamiento puede hacer que $\hat{V}_{PP}(\vec{r}, \vec{r}')$ no tenga la singularidad en el origen propia del potencial coulombiano.

La representación de la estructura electrónica del átomo en la aproximación del pseudopotencial contiene, como vemos, un potencial efectivo que puede ser no nulo en el origen, que evoluciona suavemente hasta la zona de valencia y que allí se identifica con el potencial nominal. Los correspondientes pseudoestados no tienen estructura nodal, son nulos en el origen y forman réplicas

muy fieles de los orbitales de valencia en la región de valencia. Como los orbitales verdaderos, los pseudoestados son funciones normalizables.

Una forma común de pseudopotencial es, para el centro A :

$$\hat{V}_{\text{PP}}^A = -\frac{Z^A - n_c^A}{4\pi\epsilon_0 r_A} + \sum_{l=0}^{L_A} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle U_l(r_A) \langle lm| + W(r_A), \quad (315)$$

donde $\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{R}$, siendo \vec{r} y \vec{R} las posiciones del electrón y el núcleo A , respectivamente, n_c^A el número de electrones de *core* del centro A , y Z^A la carga nuclear. Las funciones de corto alcance U_l y W contienen parámetros para modular los detalles de \hat{V}_{PP} y L_A es el momento angular máximo de los estados de *core* en A . A largas distancias, \hat{V}_{PP} tiende al valor coulombiano apantallado $-(Z^A - n_c^A)/(4\pi\epsilon_0 r_A)$. La función U_l conecta estados de valencia con momento angular l .

El pseudopotencial tiene varias características que merecen ser subrayadas:

- (i) \hat{V}_{PP} es un operador *no* local porque sus efectos sobre un estado de valencia ϕ_v dependen no sólo del valor de sus funciones constitutivas en el punto \vec{r} sino de los valores que toman ϕ_v y todos los ψ_c en todo el espacio.
- (ii) \hat{V}_{PP} depende de ϵ_v , el valor propio del orbital de valencia que se desea obtener. Esto hace que no haya un operador común a todos los pseudoorbitales $|\bar{v}\rangle$, con las consiguientes pérdidas de ortogonalidad entre dos estados que pertenecen a valores propios diferentes.
- (iii) \hat{V}_{PP} no está definido unívocamente puesto que la adición de una combinación lineal arbitraria de orbitales de *core* al vector $|\bar{v}\rangle$, lo transforma en un vector $|\bar{\bar{v}}\rangle$ que satisface la misma ecuación de autovalores con el hamiltoniano transformado, \hat{h}^T , que $|\bar{v}\rangle$ (ecuación 313). En efecto, si $|\bar{\bar{v}}\rangle = |\bar{v}\rangle + \sum_c |c\rangle \beta_c$, con coeficientes β_c arbitrarios, la acción de \hat{h}^T resulta ser:

$$\begin{aligned} \hat{h}^T |\bar{\bar{v}}\rangle &= \hat{h}^T |\bar{v}\rangle + \hat{h}^T \sum_c |c\rangle \beta_c \\ &= \epsilon_v |\bar{v}\rangle + \sum_c \epsilon_c |c\rangle \beta_c + \sum_c \sum_{c'} |c\rangle (\epsilon_v - \epsilon_c) \langle c|c'\rangle \beta_{c'} \\ &= \epsilon_v |\bar{v}\rangle + \sum_c \epsilon_c |c\rangle \beta_c + \sum_c |c\rangle (\epsilon_v - \epsilon_c) \beta_c \\ &= \epsilon_v |\bar{v}\rangle + \sum_c \epsilon_v |c\rangle \beta_c \\ &= \epsilon_v |\bar{\bar{v}}\rangle. \end{aligned} \quad (316)$$

Estas tres características se han utilizado, entre otras cosas, para obtener (i) pseudopotenciales que generan funciones de valencia $|\bar{v}\rangle$ sin nodos y muy fieles a los orbitales obtenidos en cálculos con todos los electrones, (ii) funciones de corto alcance U_l y W transferibles a diferentes entornos y (iii) pseudopotenciales con correcciones relativistas que son muy útiles para cálculos de valencia con metales pesados. Conviene señalar que estas propiedades pueden interpretarse como posibilidades de variación del modelo o como arbitrariedades en su definición. Específicamente, a la hora de diseñar un pseudopotencial hay que tomar decisiones sobre aspectos importantes como la elección del radio de corte que define el límite de la región de *core*, las condiciones de conectividad entre las partes interna y externa de los $|\bar{v}\rangle$ en el punto de corte (igualdad de funciones y sus derivadas), o la forma de $|\bar{v}\rangle$ en la región de *core*.

El operador pseudopotencial cristalino suele expresarse como suma de pseudopotenciales atómicos:

$$\hat{V}_{\text{PP}}^{\text{cristal}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_A \hat{V}_{\text{PP}}^A(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{r}_A)), \quad (317)$$

donde el pseudopotencial atómico corresponde al átomo A en la posición \vec{r}_A de la celda elemental \vec{R} . Este pseudopotencial cristalino puede expresarse en serie de ondas planas, en la forma:

$$\hat{V}_{\text{PP}}^{\text{cristal}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} \hat{V}_{\text{PP}}^{\text{cristal}}(\vec{K}) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}. \quad (318)$$

El apantallamiento del campo coulombiano propio del pseudopotencial hace que los coeficientes de Fourier $\hat{V}_{\text{PP}}^{\text{cristal}}(\vec{K})$ decaigan rápidamente cuando crece la magnitud del vector recíproco \vec{K} . Si, por sencillez, suponemos que el cristal tiene varios átomos iguales en la celda unidad, el coeficiente de Fourier será:

$$\hat{V}_{\text{PP}}^{\text{cristal}}(\vec{K}) = \frac{1}{nv_B} \int \hat{V}_{\text{PP}}^{\text{cristal}}(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{nv_B} \sum_{\vec{R}} \sum_A \int \hat{V}_{\text{PP}}^A(\vec{r} - (\vec{R} + \vec{r}_A)) e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \quad (319)$$

donde v_B es el volumen de la celda elemental y n el número de celdas en el fragmento de cristal sobre el que se extiende la integración. Si hacemos el cambio $\vec{r}' = \vec{r} - (\vec{R} + \vec{r}_A)$, hallamos:

$$\hat{V}_{\text{PP}}^{\text{cristal}}(\vec{K}) = \frac{1}{n} \sum_{\vec{R}} \sum_A \left[\frac{1}{v_B} \int \hat{V}_{\text{PP}}^A(\vec{r}') e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}'} d\vec{r}' \right] e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_A} = \hat{V}_{\text{PP}}^A(\vec{K}) \sum_A e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_A}, \quad (320)$$

donde la expresión entre paréntesis rectos es el coeficiente de Fourier atómico, $\hat{V}_{\text{PP}}^A(\vec{K})$, que, si todos los átomos de la celda son iguales, es factor común en la suma sobre A . Además, la suma sobre celdas \vec{R} es una colección de términos iguales y cancela el n del denominador. La suma sobre los átomos iguales de la celda:

$$F(\vec{K}) = \sum_A e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_A}, \quad (321)$$

es un factor de estructura, determinado por las posiciones de los átomos en la celda unidad, que se hace cero para ciertos valores del vector \vec{K} . Los valores del coeficiente de Fourier cristalino, $\hat{V}_{\text{PP}}^{\text{cristal}}(\vec{K})$, son nulos para tales valores de \vec{K} . Vemos que sólo unos pocos valores de este vector contribuyen al coeficiente cristalino ya que los valores altos no contribuyen debido al apantallamiento del pseudopotencial y de los valores bajos varios tampoco contribuyen por generar factores de estructura nulos. Como consecuencia, es posible desarrollar el pseudopotencial y los pseudoestados en una base de ondas planas que conduce a un problema secular tratable. La solución del problema secular es la estructura de bandas, $E(\vec{K})$.

Los pseudopotenciales se han utilizado extensivamente en el estudio de la estructura electrónica de los sólidos. Particularmente útiles han sido los llamados pseudopotenciales con conservación de norma, que producen pseudoestados $|\bar{v}\rangle$ que coinciden con los orbitales verdaderos para $r > r_c$, tienen igual norma que los verdaderos y satisfacen la continuidad en r_c tanto para la función de onda como para su primera derivada. Fueron generados por Bachelet *et al.* [73], [74] para todos los átomos del sistema periódico con el objetivo de ser utilizados en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham [41] en la aproximación de densidad local.

Los pseudopotenciales ultrasuaves de Vanderbilt [75] y Rappe *et al.* [76] no conservan la norma pero son muy poco abruptos en la zona de *core* en comparación con el potencial de Coulomb. Esta menor curvatura hace que requieran un número menor de ondas planas en su diseño. Estas ventajas son especialmente útiles al tratar estados $3d$, que no tienen estados de *core* de igual l , lo que los hace muy localizados, por la ausencia de repulsión con el *core*, y difíciles de simular con ondas planas. Comparados con los anteriores, estos pseudopotenciales ultrasuaves producen mejores réplicas de los estados de referencia y son más transferibles. Los pseudopotenciales del grupo de Toulouse [77], [78] se diseñaron para ser utilizados en cálculos Hartree-Fock y han tenido gran éxito, junto con los más recientes de Hay y Wadt [79], [80].

La libertad de definición de la forma detallada del pseudopotencial permite elegir referencias diferentes de la descripción atómica canónica, como es el caso de los pseudopotenciales adaptados al cristal (CAPS, de *crystal-adapted pseudopotential*) de Luaña *et al.* [81], especialmente diseñados para tratar con iones negativos. Estos pseudopotenciales generan estados consistentes con el potencial del cristal y han dado buenos resultados en el análisis de diferentes tipos de defectos cristalinos.

El uso de pseudopotenciales ha conocido una gran difusión en las técnicas de análisis de defectos e impurezas y en las simulaciones de dinámica molecular. Sólo en los problemas en los que los orbitales de *core* son importantes tropieza esta metodología con su limitación constitutiva. Tales problemas aparecen en el estudio de las excitaciones electrónicas de muy alta energía y en la investigación de alta presión.

Finalmente, hay que señalar que el método del pseudopotencial tiene un homólogo en química computacional en el método del Potencial Modelo *ab initio* (AIMP), desarrollado por Huzinaga, Seijo y Barandiarán [82], [83]. Este método utiliza orbitales de valencia que, a diferencia de los pseudoorbitales, tienen la estructura nodal correcta y se optimizan variacionalmente en lugar de por ajuste a los orbitales verdaderos. El potencial modelo contiene términos de atracción nuclear, repulsión local coulombiana, cambio no local y proyección de *core* que asegura la necesaria ortogonalidad *core*-valencia. Los potenciales obtenidos hasta el Zn [83] dieron paso a los potenciales cuasi-relativistas de la segunda serie de transición [84], [85] y a los relativistas para los elementos *6p* del sexto período [86] y el Pt [87]. El método ha dado muy buenos resultados en cálculos de estructura electrónica molecular y en estudios estructurales y espectroscópicos de sistemas de impurezas formadas por iones *nd* en cristales iónicos y semiconductores.

7.6. Teoría de Hartree-Fock y Teoría del Funcional de la Densidad

El uso de hamiltonianos monoeléctricos efectivos se inicia con los trabajos de Hartree sobre los átomos. Estos operadores contienen la energía cinética electrónica, la atracción coulombiana electrón-núcleo y la repulsión interelectrónica aproximada por un operador suma de operadores monoeléctricos de simetría adecuada. En esta representación es posible interpretar la Tabla Periódica y las propiedades generales de la estructura electrónica de los átomos.

En sólidos, sin embargo, la simetría dominante es la traslacional y la densidad electrónica puede llegar a ser del orden de 10^{29} electrones por metro cúbico. Estas circunstancias sugieren que cualquier modelo de repulsión interelectrónica promedio debe ser insuficiente. En contra de esta sospecha, se observa que los niveles de energía y las autofunciones de un hamiltoniano monoeléctrico que contiene un potencial cristalino promedio permiten entender una extensa colección de propiedades electrónicas de los sólidos. Esta situación se interpretó inicialmente en el contexto de la descripción colectiva del gas electrónico presentada por Bohm y Pines [45]-[48], quienes mostraron que la repulsión coulombiana de largo alcance puede producir una conducta colectiva de los electrones de conducción de un metal en la que la repulsión resultante es más débil y de menor alcance que la nominal de Coulomb. Estos autores demostraron también que la contribución de cambio puede ser en gran parte compensada por la correlación electrónica, de modo que el efecto conjunto de estas dos contribuciones en la densidad y en la capacidad calorífica electrónicas puede ser relativamente menor. Por ejemplo, obtuvieron para el sodio metálico un calor específico del orden del 80% del valor deducido del modelo del electrón libre. Además, las excitaciones colectivas son inapreciables en condiciones ordinarias [6], por lo que el modelo del hamiltoniano monoeléctrico ha jugado un papel preponderante en la teoría de la estructura electrónica de los sólidos.

El hamiltoniano monoeléctrico más sencillo es el del modelo de gas de electrones independien-

tes y libres, examinado en el apartado 5, donde hemos visto que sus soluciones son ondas planas y que puede refinarse añadiendo las correcciones de cambio y de correlación electrónica. Estas dos correcciones se investigaron desde los primeros días de la teoría cuántica como funcionales de la densidad electrónica, en trabajos pioneros de Bloch, Dirac, Wigner, Seitz y Slater, entre otros. Esta forma de análisis ha alcanzado una enorme importancia en las últimas décadas debido al desarrollo de la teoría del Funcional de la Densidad (DFT), a partir de los trabajos de Hohenberg y Kohn [42] y Kohn y Sham [41].

La aproximación HF pretende encontrar las funciones monoeléctricas que dan una energía mínima para un estado multieletrónico considerado. La DFT no pretende estimar la función multieletrónica del sistema de N electrones, $\Psi(1, N)$. Es más bien una teoría de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, magnitud observable y mucho más manejable que $\Psi(1, N)$. Se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn [42] que establecen que la estructura electrónica del estado fundamental de un sistema y sus observables asociados están unívocamente determinados por $\rho(\vec{r})$.

La densidad puede obtenerse a partir de un principio variacional, extremando un funcional $E[\rho(\vec{r})]$ con respecto a $\rho(\vec{r})$. La teoría HF también es formulable en un lenguaje variacional, si se extrema el valor esperado del hamiltoniano multieletrónico en el estado $\Phi(1, N)$ bajo las condiciones de que los espinorbitales que forman $\Phi(1, N)$ sean un conjunto ortonormal.

Las ecuaciones de Euler-Lagrange de la formulación variacional son las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) en la DFT. En HF, si $\Phi(1, N)$ es un simple producto de Hartree, estas ecuaciones son las ecuaciones de Hartree, que no contienen interacción de cambio. Si $\Phi(1, N)$ es un determinante de Slater, las ecuaciones de Euler-Lagrange son las ecuaciones de Fock, deducidas independientemente en 1930 por Vladimir A. Fock [88] y John C. Slater [89]. Las ecuaciones KS y las de Fock se pueden escribir en la forma:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{ef}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (322)$$

donde el operador potencial efectivo tiene una forma en HF y otra en DFT. En HF es:

$$\hat{V}_{\text{ef}}^{\text{HF}}(\vec{r}) = - \sum_{\vec{R}} \frac{Z_R |\vec{r} - \vec{R}|^{-1}}{4\pi\epsilon_0} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j), \quad (323)$$

donde la primera suma es la atracción coulombiana electrón-núcleo y la suma sobre j la repulsión interelectrónica en términos de los operadores de Coulomb y cambio:

$$\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_j(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1) \quad (324)$$

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1), \quad (325)$$

el primero de los cuales es un operador local porque su acción sobre ψ_i en \vec{r}_1 depende del valor de ψ_i en \vec{r}_1 , mientras que el segundo es no local porque su acción sobre ψ_i en \vec{r}_1 depende de la forma de esta función en todo el rango de sus variables. Las integrales $K_{ij} = \langle \psi_i | \hat{K}_j | \psi_i \rangle$ son no nulas sólo si $m_{s_i} = m_{s_j}$.

El potencial efectivo en DFT puede escribirse como:

$$\hat{V}_{\text{ef}}^{\text{DFT}}(\vec{r}) = - \sum_{\vec{R}} \frac{Z_R |\vec{r} - \vec{R}|^{-1}}{4\pi\epsilon_0} + \int \rho(\vec{r}') |\vec{r} - \vec{r}'|^{-1} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (326)$$

donde la integral sobre la densidad es la repulsión coulombiana clásica entre el electrón en la posición \vec{r} y la densidad, y el tercer término es la derivada funcional del funcional $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$ que contiene las contribuciones cuánticas no incluidas en los términos anteriores: (i) corrección

de energía cinética, (ii) corrección de cambio, y (iii) corrección de correlación electrónica. Estas correcciones describen fenómenos de muchos cuerpos propios de un sistema de N electrones interactuantes.

La DFT no trata con el sistema de N electrones interactuantes sino con un sistema dinámicamente equivalente de N electrones ficticios no interactuantes que tiene la misma densidad electrónica que el sistema real. Por eso los orbitales KS no simulan los orbitales del sistema, ni los autovalores KS son las energías orbitales, ni la función determinante $\Psi(1, N)$ que podemos construir con los orbitales KS tiene relación explícita con la función multielectrónica del sistema real, más allá de generar ambas la misma densidad. A pesar de ello, los orbitales KS obtenidos en cálculos en sólidos son con frecuencia muy parecidos a los orbitales HF y se han utilizado en muchos casos para describir excitaciones electrónicas.

En ambas teorías, el potencial efectivo está definido en términos de las soluciones ψ_i de las ecuaciones KS o de Fock. En las últimas, la relación es explícita a través de los operadores de Coulomb y cambio. En las ecuaciones KS, lo es a través de la densidad, que se obtiene a partir de los ψ_i ocupados mediante la suma:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (327)$$

Esta característica común impone una solución común autoconsistente, alcanzable a partir de un descripción inicial razonable. El sistema de ecuaciones integrodiferenciales en derivadas parciales se transforma en un problema algebraico si los orbitales buscados se expresan como combinaciones lineales de una base de funciones conocida. El procedimiento fue descrito detalladamente por Roothaan en 1951, en el contexto HF, para sistemas de capa cerrada [90] y extendido en 1960 a sistemas con capas abiertas [91]. El método es aplicable a ambas teorías ya que las ecuaciones de Euler-Lagrange son, en ambas, de la forma:

$$\hat{h}\psi_i = \epsilon_i\psi_i, \quad (328)$$

donde \hat{h} es el hamiltoniano monoeléctrico. Si en estas ecuaciones tratamos con n espinorbitales $\boldsymbol{\psi} = \{\psi_1, \dots, \psi_n\}$, podemos escribir:

$$\hat{h}\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}\boldsymbol{\epsilon}, \quad (329)$$

donde $\boldsymbol{\epsilon}$ es la matriz diagonal $n \times n$ de autovalores $(\boldsymbol{\epsilon})_i = \epsilon_i$. Si los ψ_i se desarrollan en serie de una base $\boldsymbol{\chi} = \{\chi_1, \dots, \chi_m\}$, siendo $m \geq n$, podemos escribir:

$$\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{C}, \quad \text{o bien,} \quad \psi_i = \sum_{k=1}^m \chi_k C_{ki}, \quad (330)$$

donde la matriz $(m \times n)$ \mathbf{C} es la matriz de los coeficientes desconocidos. Llevando esta expresión a la ecuación 329, tenemos:

$$\hat{h}\boldsymbol{\chi}\mathbf{C} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \quad (331)$$

y multiplicando por la izquierda por $\boldsymbol{\chi}^\dagger$:

$$\mathbf{h}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \quad (332)$$

donde $\mathbf{h} = \boldsymbol{\chi}^\dagger \hat{h} \boldsymbol{\chi}$ y $\mathbf{S} = \boldsymbol{\chi}^\dagger \boldsymbol{\chi}$. La última ecuación es el sistema algebraico homogéneo:

$$\sum_j [h_{ij} - \epsilon_k S_{ij}] C_{jk} = 0, \quad (333)$$

con soluciones no triviales si

$$|\mathbf{h} - \boldsymbol{\epsilon}\mathbf{S}| = 0. \quad (334)$$

La matriz \mathbf{C} se inicia con valores de prueba y alcanza la convergencia cuando se satisface la tolerancia establecida para sus elementos.

Las ecuaciones de Fock son más difíciles de resolver que las de KS, especialmente, en cristales, debido al carácter no local de las contribuciones de cambio, frente al carácter multiplicativo del funcional E_{XC} . Esta dificultad es la que llevó a Slater a proponer una aproximación para el cambio en las ecuaciones HF en términos del funcional de la densidad derivado del modelo del gas de electrones. En parte por esta dificultad y en parte por el fallo de la aproximación HF en el problema del gas de electrones, donde produce densidad de estados nula en el nivel de Fermi contra toda evidencia experimental, su uso ha sido mucho menos general e intensivo en sólidos que en química computacional. Son importantes en sólidos las contribuciones de la escuela de Turin, iniciadas por Pisani [92] y continuadas con el desarrollo del código CRYSTAL [93], así como las del grupo de Fulde en Dresde y Stoll en Stuttgart [94]-[96].

Las ecuaciones de Fock permiten dar un sentido a las energías orbitales a través del teorema de Koopmans [98], que puede utilizarse para estimar potenciales de ionización a partir de valores de energías orbitales. Aunque el teorema sugiere también utilizar las ϵ_i para calcular afinidades electrónicas, la tendencia a la cancelación de los errores de correlación y relajación orbital en el cálculo de potenciales de ionización se convierte, al calcular afinidades, en una suma de errores. En DFT el teorema no es aplicable en sentido estricto y, de hecho, los autovalores KS no suelen dar buenas estimaciones del potencial de ionización.

El problema clave de la teoría HF es que no incluye en su hamiltoniano monoelectrónico contribuciones de correlación electrónica. Este error es especialmente importante para electrones de distinto espín, ya que los de igual espín se describen mejor como consecuencia de la acción del principio de Pauli. El error de correlación, medido como energía, se define con la fórmula de Löwdin [97]:

$$E_{\text{corr}} = \langle \hat{H} \rangle_{\text{exacto}} - \langle \hat{H} \rangle_{\text{HF}}, \quad (335)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano N -electrónico no relativista del sistema. Este error puede estimarse y corregirse *a posteriori* mediante el uso de un funcional de correlación adecuado. Aunque la teoría HF da valores de la energía total del estado fundamental que se separan del valor experimental en torno al 1%, el error de correlación es determinante en el cálculo de diferencias de energía, como en el cálculo de excitaciones electrónicas o energías de enlace. Por eso, en química teórica, el tratamiento del error de correlación ha sido y es un campo de investigación intenso y fértil, en el que se ha desarrollado una gran variedad de métodos: interacción de configuraciones (CI), HF multiconfiguracional (MCSCF), teoría de perturbaciones de Moeller-Plesset (MPn), teoría de clusters acoplados (CC), etc. [99], [98], denominados comúnmente métodos *post-HF*, que sólo recientemente se han empezado a utilizar en el estudio de los sólidos [96].

El problema clave en la DFT es la obtención del funcional de cambio y correlación, que no queda especificado por la teoría. En el estudio de los sólidos, donde la aplicación de la DFT ha sido intensiva desde los años 1960's, a diferencia de lo ocurrido en química computacional, que ha conocido la generalización de las aplicaciones de la DFT a partir de 1990, ha sido muy frecuente invocar la llamada aproximación de densidad local (LDA, de *local density approximation*). En esta aproximación se olvida el carácter no local del funcional de cambio y correlación, que se substituye por un funcional local:

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\rho) d\vec{r}, \quad (336)$$

siendo ϵ_{xc} la energía de correlación y cambio por electrón del modelo de gas de electrones. La derivada funcional de este funcional es:

$$\frac{\delta E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}}{\delta \rho} = \epsilon_{\text{xc}} + \rho \frac{\partial \epsilon_{\text{xc}}}{\partial \rho}, \quad (337)$$

y ϵ_{xc} puede expresarse en la forma:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c, \quad (338)$$

siendo:

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}, \quad (339)$$

es decir, el valor del gas de electrones. El valor de ϵ_c suele tomarse de las ecuaciones de Perdew y Zunger [51] que reproducen los cálculos estadísticos de Ceperley y Alder [50] y de otras fuentes análogas. El método $X\alpha$ de Slater, comentado en el apartado 5.4, puede entenderse como una forma de LDA en la que la contribución de correlación se desprecia.

La aproximación LDA representa el nivel cero de un desarrollo del funcional de cambio y correlación en potencias de las derivadas de la densidad. Cuando se avanza en la serie, las magnitudes ϵ_{xc} dependen tanto de la densidad como de sus derivadas. Utilizando este desarrollo serial, se han obtenido diferentes funcionales que incluyen esta dependencia en las derivadas de ρ . Su uso se ha llamado la aproximación GGA, de *generalized-gradient approximation*. La convergencia de esta serie de potencias no se conoce con detalle, pero la investigación en estos problemas es muy activa.

La DFT se ha aplicado a sistemas de capa abierta y a estados excitados. Ha incorporado también correcciones relativistas y se ha desarrollado para tratar fenómenos dependientes del tiempo [100]. En el estudio de la estructura electrónica de los sólidos, dos desarrollos recientes en el marco de la DFT son los siguientes.

La metodología incorporada en el código WIEN95, desarrollado en la Universidad Técnica Wien, de Viena [101], [102], hace uso del método de ondas planas aumentadas en forma linearizada y resuelve las ecuaciones KS en las aproximaciones LDA o GGA. El método permite obtener geometrías de equilibrio y llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular en cristales complejos, incluyendo metales.

El código PWSCF de Dal Corso [103] resuelve las ecuaciones KS para un sistema periódico utilizando la aproximación LDA, una base de ondas planas y pseudopotenciales con conservación de norma para describir los electrones de *core*. El método da buenos resultados en el cálculo de densidad electrónica, geometrías de equilibrio y compresibilidades en cristales iónicos, semiconductores y metales. Las revisiones de Pisani [44] y Ohno *et al.* [58] discuten con cierto detalle otros métodos de simulación de la estructura electrónica de los sólidos.

Agradecimientos

El autor quiere dar las gracias a los Profs. Víctor Luaña, Angel Martín Pendás, Evelio Francisco y Margarita Bermejo, así como a la Dirección General de Investigación del Ministerio de Ciencia y Tecnología y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación a través de los Proyectos BQU2000-0466 y BQU2003-06553.

Referencias

- [1] F. Seitz, *The Modern Theory of Solids*, McGraw-Hill Book Company, New York (1940). La edición de Dover es de (1987).
- [2] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bond*, Dover Publications, Inc. New York (1989).
- [3] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai y G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).

- [4] I. N. Remediakis y E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **59**, 5536 (1999).
- [5] J. Zaanen, G. A. Sawatzky y J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [6] W. Jones y N. H. March, *Theoretical Solid State Physics*, Vol. 1, *Perfect Lattice in Equilibrium*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York (1985).
- [7] C. L. Dong, C. Persson, L. Vayssieres, A. Augusstson, T. Schmitt, M. Mattesini, R. Ahuja, C. L. Chang y J.-H. Guo, *Phys. Rev. B* **70**, 195325 (2004).
- [8] S. Serventi, G. Allodi, C. Buzzi, R. De Renzi, G. Guidi, E. Pavarini, P. Manfrinetti y A. Palenzona, *Phys. Rev. B* **67**, 134518 (2003).
- [9] E. Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [10] E. S. Ziglstra, J. Kortus, M. Krajci, Z. M. Stadnik y S. K. Bose, *Phys. Rev. B* **69**, 094206 (2004).
- [11] E. Gnani, S. Reggiani y M. Rudan, *Phys. Rev. B* **66**, 195205 (2002).
- [12] E. Kogan y B. Rosenstein, *Phys. Rev. B* **69**, 113105 (2004).
- [13] F. Dogan y F. Marsiglio, *Phys. Rev. B* **68**, 165102 (2003).
- [14] B. Rafferty y L. M. Brown *Phys. Rev. B* **58**, 10326 (1998).
- [15] T. Privalov, F. Gelmucharov y A. Ågren, *Phys. Rev. B* **59**, 9243 (1999).
- [16] S. Knief y W. von Niessen, *Phys. Rev. B* **59**, 12940 (1999).
- [17] Y. V. Kudryavtsev, Y. P. Lee y J. Y. Rhee, *Phys. Rev. B* **69**, 195104 (2004).
- [18] J. Frenkel, *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931); *ibidem* 1276, (1931).
- [19] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
- [20] C. Kittel *Quantum Theory of Solids*, John Wiley and Sons, Inc. New York (1963).
- [21] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, Inc., New York (1974).
- [22] E. I. Rashba y M. D. Sturge, Eds., *Excitons*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam (1987).
- [23] P. Lefebvre, P. Christal y H. Mathieu, *Phys. Rev. B* **48**, 17308 (1993).
- [24] W. M. C. Foulkes y R. Haydock *Phys. Rev. B* **39**, 12520 (1989).
- [25] M. T. Yin y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 5668 (1982).
- [26] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **32**, 7988 (1985).
- [27] A. Y. Liu y M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **41**, 10727 (1990).
2472 (1985).
- [28] E. U. Wigner, *Group Theory and its Applications to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press, New York, (1959).
- [29] L. Schiff *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Co., International Student Edition, New York (1968).
- [30] M. Hamermesh, *Group Theory and its Applications to Physical Problems*, Dover Publications, Inc., New York (1962).
- [31] A. Galindo y P. Pascual, *Mecánica Cuántica*, Alhambra, Madrid, (1978).
- [32] A. P. Willis, *Vector Analysis with an Introduction to Tensor Analysis*, Dover Publications, Inc., New York (1958).
- [33] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, Edición Internacional (1988).
- [34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7ª Ed., John Wiley and Sons, Ltd., New York (1996).
- [35] R. W. G. Wyckoff *Crystal Structures*, 2ª Ed., Interscience, New York (1963).
- [36] N. F. M. Henry y K. Lonsdale, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham (1952)-(1974).
- [37] L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Curso de Física Teórica*. Vol. 5, *Física Estadística*, Reverté, Barcelona (1969).

- [38] R. W. Hamming, *Numerical Methods for Scientists and Engineers*, 2^a Ed., Dover Publications, Inc., New York (1973).
- [39] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [40] J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol. 2, McGraw-Hill Book, Co., New York (1960).
- [41] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [42] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [43] J.C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill Book, Co., New York (1968).
- [44] C. Pisani, en *Quantum-Mechanical Ab Initio Calculations of the Properties of Crystalline Materials*, C. Pisani, Ed., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1996).
- [45] D. Bohm y D. Pines, *Phys. Rev.* **82**, 625 (1951).
- [46] D. Pines y D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 338 (1952).
- [47] D. Bohm y D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 609 (1953).
- [48] D. Pines, *Phys. Rev.* **92**, 626 (1953).
- [49] M. Gell-Mann y K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).
- [50] D. M. Ceperley y B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [51] J. P. Perdew y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [52] E. Wigner y F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933).
- [53] E. Wigner y F. Seitz, *Phys. Rev.* **46**, 509 (1934).
- [54] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **45**, 794 (1934).
- [55] W. Shockley, *Phys. Rev.* **52**, 866 (1937).
- [56] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [57] H. Skriver, *The LTMO Method*, Springer, Berlin (1984).
- [58] K. Ohno, K. Esfarjani e Y. Kawazoe, *Computational Material Science. From Ab Initio to Monte Carlo Methods*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1999).
- [59] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [60] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **92**, 603 (1953).
- [61] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, *Symmetry and Energy Bands in Crystals*, McGraw-Hill Book, Co., New York (1965).
- [62] T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave Methods*, Benjamin-Cummings, New York (1967).
- [63] J. Korryng, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [64] W. Kohn y N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [65] J. Mathews y R. L. Walker, *Mathematical Methods of Physics*, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California (1973).
- [66] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [67] A. B. Kunz, *Phys. Lett. A* **27**, 401 (1968).
- [68] A. B. Kunz, *Phys. Rev.* **180**, 934 (1969).
- [69] F. A. Butler, F. K. Bloom y E. Brown, *Phys. Rev.* **180**, 744 (1969).
- [70] P. Bendt y A. Zunger, *Phys. Rev. B* **26**, 3114 (1982).
- [71] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe, Y. Maruyama y K. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 967 (1998).
- [72] J. C. Phillips y L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [73] G. B. Bachelet, D. R. Hamann y M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [74] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **40**, 2980 (1989).

- [75] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [76] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras y J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- [77] P. Durand y J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta* **38**, 283 (1975).
- [78] J. C. Barthelat, P. Duran y A. Serafini, *Mol.Phys.* **33**, 159 (1977).
- [79] P. J. Hay y W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270; 299 (1985).
- [80] W. R. Wadt y P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [81] V. Luaña, J. M. Recio, A. Martín Pendás, M. A. Blanco, L. Pueyo y R. Pandey, *Phys. Rev. B* **64**, 104102 (2001).
- [82] S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Barandiarán y M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.* **86**, 2132 (1987).
- [83] L. Seijo, Z. Barandiarán y S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **91**, 7011 (1989).
- [84] Z. Barandiarán, L. Seijo y S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **93**, 5843 (1990).
- [85] Z. Barandiarán y L. Seijo, *J. Chem. Phys.* **101**, 4049 (1994).
- [86] L. Seijo *J. Chem. Phys.* **102**, 8078 (1995).
- [87] M. Casarrubios y L. Seijo, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 510 (1995).
- [88] V. A. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [89] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **35**, 210 (1930).
- [90] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [91] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
- [92] C. Pisani, R. Dovesi y C. Roetti, *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Solids*, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 48, Springer-Verlag, Berlin-Heilderberg (1988).
- [93] R. Dovesi, C. Roetti y V. R. Saunders, *CRYSTAL92 User Documentation*, University of Torino, Torino (1992).
- [94] A. Shukla, M. Dolg, P. Fulde y H. Stoll, *Phys. Rev. B* **57**, 1471 (1998).
- [95] S. Kalvoda, M. Dolg, H.-J. Flad, P. Fulde y H. Stoll, *Phys. Rev. B* **57**, 2127 (1998).
- [96] A. Shukla, M. Dolg, P. Fulde y H. Stoll, *Phys. Rev. B* **60**, 5211 (1999).
- [97] P.O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
- [98] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*, John Wiley and Sons, Ltd., New York (2002).
- [99] A. Szabo y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McMillan Publishing Co., Inc., New York (1982).
- [100] R. Parr y W. Yang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 701 (1995).
- [101] P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin y S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [102] K. Schwarz y P. Blaha, en *Quantum-Mechanical Ab Initio Calculations of the Properties of Crystalline Materials*, C. Pisani, Ed., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1996).
- [103] A. Dal Corso, en *Quantum-Mechanical Ab Initio Calculations of the Properties of Crystalline Materials*, C. Pisani, Ed., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1996).