

# EFECTOS DE LA NO-ORTOGONALIDAD ENTRE ORBITALES VECINOS EN SISTEMAS UNIDIMENSIONALES DE DOS BANDAS

D. A. Mirabella, C. M. Aldao

Instituto de Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata y CONICET,  
Juan B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata

R. R. Deza

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata,  
Deán Funes 3350 (7600) Mar del Plata

En dos sistemas típicos de dos bandas – una cadena diatómica de tipo AB y una monoatómica con orbitales  $s$  y  $p$  – con interacciones a primeros vecinos y en la aproximación de enlace fuerte, se estudian los efectos que sobre la estructura de bandas tiene el considerar un solapamiento finito entre orbitales vecinos. Se encuentra que el solapamiento afecta la forma funcional de las bandas de valencia y de conducción.

The effects on band structure of considering a finite overlap between nearest-neighbor orbital is studied for two typical two-band system – a diatomic chain of type AB and a monoatomic one with orbitals  $s$  and  $p$  – with nearest-neighbor interactions and in tight-binding approximation. It is found that orbital nonorthogonality affects the functional form of both valence and conduction bands.

## I. INTRODUCCIÓN

La *aproximación de enlace fuerte* (AEF) es uno de los métodos más utilizados en la física del estado sólido para calcular la estructura electrónica de cristales<sup>1</sup>. En su versión más simple, las funciones de onda extendidas pueden ser aproximadas como combinaciones lineales de los orbitales de los átomos constituyentes. Para cristales perfectos, los coeficientes del desarrollo contienen factores de fase de Bloch [ $\exp(ika)$ ] de modo que la estructura de banda es esencialmente una serie de Fourier en el vector de onda  $k$ , donde los términos sucesivos corresponden a interacciones entre vecinos distantes. Una simplificación muy común, es considerar que el conjunto de base es ortogonal: esto no es estrictamente cierto para orbitales pertenecientes a átomos distintos una vez que éstos interactúan, pero se puede contruir una base ortogonal a partir de estos orbitales no ortogonales, por ejemplo mediante el procedimiento de Löwdin<sup>2</sup>. Cabe notar que los nuevos orbitales ortogonales son más extensos, induciendo interacciones entre vecinos más distantes<sup>3</sup>.

En trabajos anteriores<sup>4-6</sup> hemos estudiado los efectos de la *no-ortogonalidad entre orbitales veci-*

*nos* (NOOV) sobre el espectro energético de un electrón, calculado en la AEF, para una cadena infinita de átomos idénticos con interacciones restringidas a primeros vecinos y un orbital por sitio. Hemos mostrado que aun para solapamientos pequeños (pero finitos) la estructura de bandas se vuelve rápidamente *asimétrica* con respecto al nivel atómico corregido, cambiando las masas efectivas del tope y del fondo de la banda. Hicimos notar, sin embargo, que la aproximación de incluir sólo la NOOV y despreciar el solapamiento entre vecinos más distantes que el primero es válida sólo para valores de  $S = \langle n | n+1 \rangle < 0,5 = 1/Z$  ( $Z = 2$  es el número de coordinación característico de los problemas en  $1 - D$ ), ya que no sólo el ancho de banda crece y tiende a infinito para  $S = 0,5$ , sino que la derivada segunda del espectro, y por ende las masas efectivas, muestra un comportamiento oscilatorio ya para  $S = 0,125$ . En otros trabajos hemos mostrado la manera de evitar estos inconvenientes<sup>7-8</sup>.

En este trabajo, estudiamos los efectos de la NOOV en un modelo de dos bandas, generado en un caso por un cristal iónico (tipo AB) y en el otro a partir de un cristal monoatómico con dos orbitales ( $s$  y  $p$ ) por átomo.

## II. CRISTAL IÓNICO

El sistema que consideramos es un cristal iónico unidimensional infinito (...ABAB...) con interacciones restringidas a primeros vecinos y un orbital tipo  $s$  por átomo. El hamiltoniano efectivo de un electrón en dicho sistema, escrito en representación de sitios y despreciando la no-ortogonalidad (NO) del conjunto de base es:

$$H = (-1)^j \sum_j |j\rangle \langle j| - \gamma \sum_j (|j\rangle \langle j+1| + |j+1\rangle \langle j|), \quad (1)$$

Cuando el estado del electrón en el cristal se describe como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) de la forma

$$|\psi\rangle = \sum_j A_{2j+1} |2j+1\rangle + B_{2j} |2j\rangle,$$

el problema de autovalores  $(E - H)|\psi\rangle = 0$  da como resultado la siguiente matriz:

$$\begin{bmatrix} [E+\epsilon] & -2\gamma \cos\theta \\ -2\gamma \cos\theta & [E-\epsilon] \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

La solución de la ecuación secular es

$$\lambda = \pm \{X^2 + 4\cos^2\theta\}^{1/2} \quad (3)$$

donde  $\theta = ka/2$ , mientras que  $\lambda = (E/\gamma)$  y  $X = (\epsilon/\gamma)$  son cantidades adimensionales que representan la *energía reducida* y la *ionicidad* respectivamente. La Ec. (3) muestra que el espectro consiste de dos bandas simétricas de ancho

$$\Delta W = \{ [X^2 + 4]^{1/2} - X \}$$

separadas por una brecha  $\Delta = 2X$  (Fig. 1).

Cuando la NOOV es tomada en cuenta, el problema de autovalores  $(ES - H)|\psi\rangle = 0$  se transforma en:

$$\begin{bmatrix} [E+\epsilon] & -2\gamma \cos\theta [\gamma + (E-\epsilon)S] \\ -2\gamma \cos\theta [\gamma + (E+\epsilon)] & [E-\epsilon] \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Como puede observar de la Ec. (4), la NOOV introduce términos no diagonales dependientes de la energía en la ecuación secular de modo que el espectro resultante es:

$$\lambda = \frac{4S\cos\theta \pm [4\cos^2\theta + X^2(1-4S^2\cos^2\theta)^2]^{1/2}}{(1-4S^2\cos^2\theta)} \quad (5)$$

A partir de la Ec. (5) se ve que la NOOV produce una asimetría en la estructura de bandas en el sentido que, conforme  $S$  aumenta, el ancho  $\lambda^+$  de la banda de conducción tiende a crecer, mientras que el ancho  $\lambda^-$  de la banda de valencia tiende a disminuir (ver Fig. 1). Este comportamiento es heredado del modelo de una banda,<sup>5-6-7</sup> ya que la ionicidad abre la brecha justo en el nivel atómico: la parte del espectro que está por debajo del nivel atómico (de carácter ligante y que corresponde a la banda de valencia) tiende a comprimirse, mientras que la que está por encima (de carácter antiligante y que corresponde a la banda de conducción) tiende a ensancharse. Esta asimetría, como en el caso de una banda, ocurre a expensas de que las masas efectivas disminuyan en el tope de la banda de conducción, y aumenten las correspondientes al fondo de la banda de valencia, manteniéndose constante su valor en el borde  $X$  ( $\theta = \pi/2$ ) de la zona de Brillouin, de modo que la brecha se mantiene inalterada por la NOOV. Hemos encontrado que este comportamiento del espectro ocurre tanto si se considera un solo orbital (de tipo  $s$ ) por átomo, como si se asigna un orbital de tipo  $s$  al catión y uno de tipo  $p$  al anión.

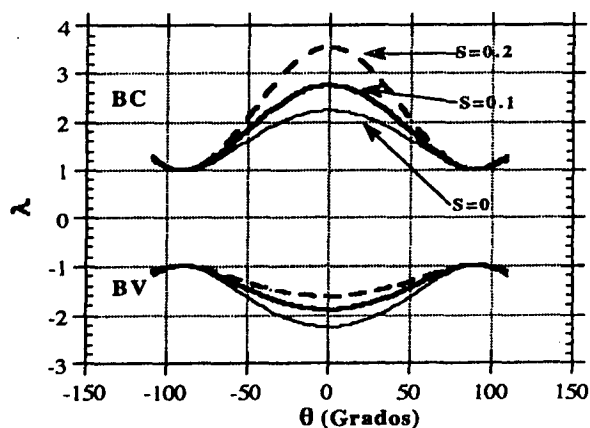


Fig. 1: Efectos de la NOOV sobre la relación de dispersión del cristal iónico ( $X=1$ ) para tres valores de  $S$ . Notar como a medida que  $S$  aumenta la banda de conducción crece, en tanto la de valencia se vuelve más angosta. Notar los efectos de  $S$  sobre las masas efectivas (curvatura) en  $\Gamma$ .

El espectro correspondiente a este último se obtiene a partir de la Ec. (5), cambiando los términos  $\cos^2 ka$  por  $\sin^2 ka$ . Nuevamente, la aproximación de la NOOV resulta válida en el rango de  $S < 0,5 = 1/Z$ . Como en los casos anteriores, esta limitación puede superarse tomando en cuenta interacciones y solapamientos entre vecinos distantes <sup>7-9</sup>.

$$H = \epsilon_s \sum_j |j, s\rangle \langle j, s| + \epsilon_p \sum_j |j, p\rangle \langle j, p| + \gamma_{ss} \sum_j (|j, s\rangle \langle j+1, s| + |j+1, s\rangle \langle j, s|) + \gamma_{pp} \sum_j (|j, p\rangle \langle j+1, p| + |j+1, p\rangle \langle j, p|) + \gamma_{sp} \sum_j (|j, s\rangle \langle j+1, p| + |j+1, p\rangle \langle j, s|) - \gamma_{ps} \sum_j (|j, p\rangle \langle j+1, s| + |j+1, s\rangle \langle j, p|).$$

Cuando el estado del electrón en el cristal se escribe como una CLOA y nos restringimos al modelo con bandas simétricas ( $-\gamma_{ss} = \gamma_{pp} = \gamma_{ps} = -\gamma_{sp}$ ,  $-\epsilon_s = \epsilon_p = \epsilon$ ), el problema de autovalores  $(ES - H) |\psi\rangle = 0$  da como resultado el siguiente espectro:

$$\lambda = \left\{ \left[ 2S \pm \left[ 4S^2 + X^2 (1 - 4S^2)^2 + (2X \cos\theta + 1) (1 - 4S^2) \right]^{1/2} \right] (1 - 4S^2)^{-1} \right\}; \quad (6)$$

ahora  $\theta = ka$ ,  $\lambda = (E/2\gamma)$  es la energía adimensional y  $X = (\epsilon/2\gamma)$  es el llamado *parámetro de hibridación*. Nótese que cuando  $S \rightarrow 0$  la Ec. (6) da como resultado el espectro del modelo simétrico:

$$\lambda = \pm [X^2 + 2X \cos\theta + 1]^{1/2} \quad (7)$$

El espectro de la Ec. (7) está compuesto por dos bandas simétricas (Fig. 2): los autovalores en el centro  $\Gamma$  de la zona de Brillouin ( $\theta = 0$ ) son  $\lambda^-(0) = X + 1$  y los autoestados correspondientes están compuestos por orbitales puros de tipo  $s$  y  $p$  respectivamente; los autovalores en  $X$  ( $\theta = \pi$ ) son  $\lambda^\pm = \pm(X - 1)$  (los signos corresponden al fondo de la banda de conducción y al tope de la banda de valencia respectivamente) y los autoestados correspondientes son del tipo  $s$  y  $p$  sólo si  $X < 1$  (si  $X > 1$ , los orbitales cambian su composición cuando  $\theta$  varía entre  $\Gamma$  y  $X$ ). Así, el efecto de considerar un  $\gamma$  grande es que las bandas se cruzan creando una brecha de hibridación <sup>9</sup>.

Como resulta de la Ec. (6) y muestra la Fig. 2, la NOOV no afecta los anchos de las bandas sino que las desplaza hacia energías mayores en forma asimétrica (Fig. 3), aumentando el ancho de la bre-

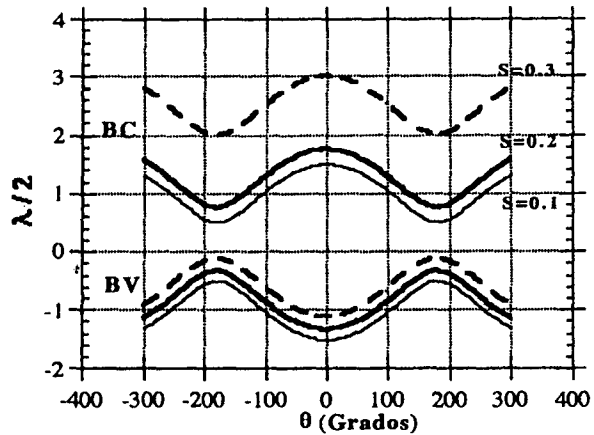


Fig. 2: Estructura de bandas del cristal con orbitales  $s-p$  ( $X = 0,5$ ) para distintos valores de  $S$ . Notar como a medida que  $S$  aumenta, la brecha aumenta sin alterar el ancho de las bandas.

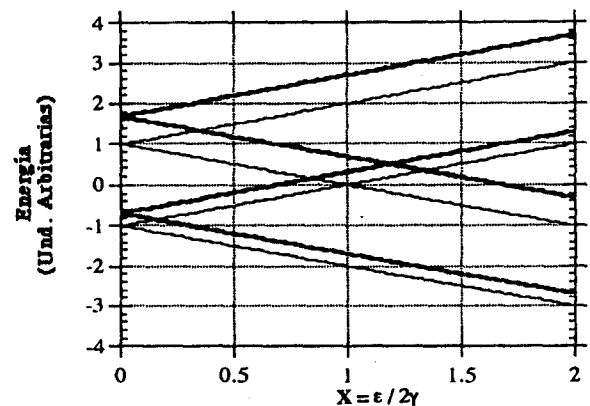


Fig. 3: Gráfico de las bandas de "bulk" como función de  $X$  para tres valores del solapamiento  $S$ . Notar como a medida que  $S$  aumenta, la brecha de hibridación se produce para valores de  $X > 1$ .

cha. Por otra parte, este desplazamiento en energía hace que la brecha de hibridación se produzca para  $X > 1$ . Esto afecta las condiciones bajo las cuales aparecen estados superficiales del tipo de Shockley al considerar cristales finitos. Encontramos que la energía correspondiente a dicho estado, cuando se tiene en cuenta la NOOV, es

$$E_{ss} = \frac{2S}{(1 - 4S^2)}.$$

### III. CONCLUSIONES

#### A - CRISTAL IÓNICO

1) Cuando se tiene en cuenta explícitamente la no-ortogonalidad entre orbitales vecinos, la estructura de bandas se vuelve *asimétrica* en el sentido de disminuir el ancho de la banda de valencia y aumentar el de la banda de conducción, pero la brecha originada por la ionicidad se mantiene constante.

2) Se encuentra que las *masas efectivas* en  $\Gamma$  son muy sensibles a cambios en  $S$  y varían en el sentido de disminuir la masa efectiva del fondo de la banda de valencia y aumentar la del tope de la banda de conducción, manteniéndose en cambio constantes las correspondientes a  $X$ .

#### B - CRISTAL CON ORBITALES $s$ Y $p$

1) La NOOV no afecta los anchos de las bandas, sólo las desplaza en energía.

2) Se encuentra que a medida que  $S$  aumenta, la brecha de hibridación se produce para valores de  $X$  más grandes.

3) Si se toma en cuenta la NOOV, se obtienen distintos valores de  $X$  y de la energía para la que se producen estados superficiales del tipo de Shockley.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el apoyo del CONICET.

#### REFERENCIAS

1. G. F. Koster y J. C. Slater. Phys. Rev. **95**, 1167-1174 (1954).
2. P. O. Löwdin. J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
3. J. Tejeda y N. J. Shevchick. Phys. Rev. **B13**, 2548-2552 (1976).
4. D. A. Mirabella, C. M. Aldao y R. R. Deza. Anales AFA **3**, 323-326 (1992).
5. D. A. Mirabella, C. M. Aldao y R. R. Deza. Am. J. Phys. **62**, 1 (1994).
6. D. A. Mirabella, C. M. Aldao y R. R. Deza. Anales AFA **4**, (en prensa).
7. D. A. Mirabella, C. M. Aldao y R. R. Deza. Anales AFA **4**, (en prensa).
8. D. A. Mirabella, C. M. Aldao y R. R. Deza. *Effects of Orbital Nonorthogonality on Band Structure within the Tight-Binding Scheme*. (Enviado a Phys. Rev. B).
9. W. Shockley. Phys. Rev. **56**, 317-323 (1939).