

# Modelo de tight-binding

①

Um modelo relativamente simples e bastante útil para descrever sistemas (ou mesmo materiais!) em que a repulsão Coulombiana é relativamente fraca (sistemas fracamente correlacionados) é o modelo de tight-binding. (TB).

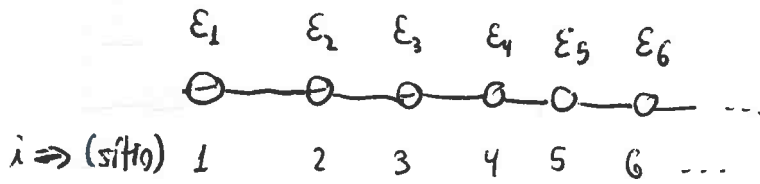
Em segunda quantização, podemos escrever um Hamiltoniano "genérico" de TB na forma:

$$H_{TB} = \sum_{\substack{ij \\ \nu}} t_{ij}^{\nu\nu'} (C_{i\nu}^{\dagger} C_{j\nu'} + C_{j\nu'}^{\dagger} C_{i\nu}) + \sum_{i\nu} E_{i\nu} \hat{N}_{i\nu}$$

onde  $C_{i\nu}^{\dagger}$  cria um elétron em um sítio  $i$  de uma rede (a ser especificada) em um estado  $\nu$  (que pode representar um estado orbital ou de spin ou ambos). e  $t_{ij}^{\nu\nu'}$  é o acoplamento entre os sítios  $i$  e  $j$  e estado  $\nu$  e  $\nu'$ .  $E_{i\nu}$  é a energia "on-site".

Este modelo se aplica a várias situações como redes bidimensionais ou tri-dimensionais com um ou vários orbitais por sítio. Em muitos casos (por exemplo, grafeno ou sistemas  $\pi$ -conjugados) descreve razoavelmente bem a estrutura de bandas (em sistemas  $\pi$ -conjugados é equivalente à "aproximação de Huckel"). Nestes casos,  $t$  é a "integral de transferência"  $\times (-1)$ .

Vejamus o exemplo mais simples: o modelo de TB em 1D com um orbital e com acoplamento de primeira vizinhança. Neste caso:  $U=1$  ("spinless electrons") e



$$t_{ij}^{uu'} = t \delta_{i(i\pm 1)}$$

considerem ainda  $\underline{E_{iU} = E_i}$ .

O Hamiltoniano em 2ª quantização será: (considerem  $N$

$$\hat{H}_{1D} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \hat{N}_i + t \sum_{i=1}^{N-1} C_i^\dagger C_{i+1} + C_{i+1}^\dagger C_i$$

com  $\{C_i, C_j\} = \{C_i^\dagger, C_j^\dagger\} = 0$  e  $\{C_i, C_j^\dagger\} = \delta_{ij}$ . (vamos usar  $\epsilon_i = \epsilon$  t.b.)

A pergunta é: qual o espectro de  $\hat{H}_{1D}$  para uma cadeia infinita?

Há diferentes maneiras de responder a esta pergunta.

Comencem com o mais "pedestre" dos métodos; escrever  $\hat{H}_{1D}$  em uma base e "diagonalizá-lo". Uma base adequada é aquela que diagonaliza o primeiro termo ( $\sum_{i=1}^N \epsilon \hat{N}_i = \epsilon \hat{N}_e$ ), ou seja, em que  $\hat{N}_e$  é um bom número quântico. Na rep. de números de ocupação, temos:

$$\{(n_1, n_2, \dots, n_N)\} \quad \text{t.q.} \quad \underline{\sum_{i=1}^N n_i = N_e} \quad \underline{n_i = 0, 1}$$

onde  $N_e$  é o número de elétrons no sistema.

Consideremos o caso  $N_e=1$  (partícula única). A base será:

$$|100\dots 0\rangle, |010\dots 0\rangle, |001\dots 0\rangle, \dots, |000\dots 1\rangle$$

ou seja, dado o estado de vácuo  $|000\dots 0\rangle$ :

$$\left\{ \begin{array}{l} |100\dots 0\rangle = C_1^\dagger |000\dots 0\rangle \\ |010\dots 0\rangle = C_2^\dagger |000\dots 0\rangle \\ \vdots \\ |000\dots 1\rangle = C_N^\dagger |000\dots 0\rangle \end{array} \right. \text{formam a base.}$$

Elementos de matriz de  $\hat{H}_{1D}$

Dado que os estados da base são auto-estados de  $\hat{N}_i$  (já que  $\hat{N}_i |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$  (prove!)) nos preocupamos com o termo não-diagonal. Note que a ação de  $C_i^\dagger C_{i+1}$  será diferente de zero apenas se o sítio  $i+1$  estiver ocupado e o sítio  $i$  estiver vazio. Por exemplo:

$$\begin{aligned} C_2^\dagger C_1 |010\dots 0\rangle &= C_1^\dagger C_2 C_2^\dagger |000\dots 0\rangle = C_1^\dagger (1 - C_2^\dagger C_2) |000\dots 0\rangle \\ &= C_1^\dagger |000\dots 0\rangle - C_1^\dagger C_2^\dagger \overbrace{C_2 |000\dots 0\rangle}^{\text{Zero}} \\ &= C_1^\dagger |000\dots 0\rangle = |100\dots 0\rangle // \end{aligned}$$

Analogamente

$$C_2^\dagger C_1 |100\dots 0\rangle = |010\dots 0\rangle \quad \text{e a ação em todos os outros estados resulta em zero.}$$

O elemento diagonal é simples

$$\hat{H}_1 |100 \dots 0\rangle = \epsilon_1 |100 \dots 0\rangle \text{ (e zero p/ outros estados)}$$

$$\hat{H}_2 |010 \dots 0\rangle = \epsilon_2 |010 \dots 0\rangle$$

⋮

Com isso, a representação matricial de  $\hat{H}_D$  nesta base fica:

$$\begin{matrix}
 1 & |000 \dots 0\rangle \\
 2 & |010 \dots 0\rangle \\
 3 & |001 \dots 0\rangle \\
 \vdots & \vdots \\
 N-1 & |000 \dots 01\rangle \\
 N & |00 \dots 01\rangle
 \end{matrix}
 \begin{pmatrix}
 \epsilon_1 & t & 0 & \dots & 0 & 0 \\
 t & \epsilon_2 & t & \dots & 0 & 0 \\
 0 & t & \epsilon_3 & \dots & 0 & 0 \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\
 0 & 0 & 0 & \dots & \epsilon_{N-1} & t \\
 0 & 0 & 0 & \dots & t & \epsilon_N
 \end{pmatrix}
 = (\hat{H}_D)_{\alpha\alpha'}$$

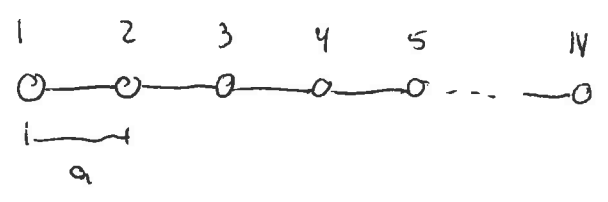
Matriz tridiagonal.  
 $N \times N$

$N \rightarrow$  número de sítios.

Para diagonalizar esta matriz, podemos usar o seguinte resultado para os auto-valores de uma matriz tridiagonal  $N \times N$  com diagonal igual a  $\underline{\epsilon_0}$  e elementos fora da diagonal  $\underline{t}$ :

$$E_n = \epsilon_0 + 2t \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) \text{ onde } n = 1, 2, \dots, N$$

Vejamos a interpretação física deste resultado para  $N$  grande (digamos  $N$  por). Se a cadeia de sítios representar, por exemplo, átomos espaçados por uma distância  $\underline{a}$ , o comprimento do sistema será



$$L = (N-1) \cdot a$$

Com isso, podemos tomar o limite de  $N$  grande e manter  $L$  finito ao mesmo tempo. Definimos:

$$k_n \equiv \frac{n\pi}{(N+1)a} = \frac{n\pi}{L+2a}$$

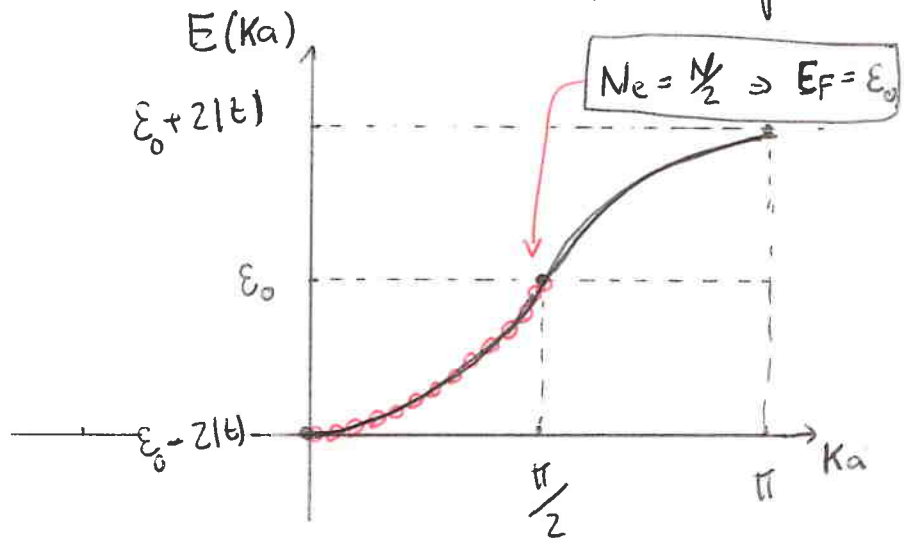
Supondo  $t < 0$  (como é o caso quando  $t$  é identificado como uma integral de transferência entre orbitais atômicos):

$$E(k_n) = \epsilon_0 - 2|t| \cos(k_n a) \quad \text{e tomamos o limite:}$$

$$\begin{cases} N \rightarrow \infty \\ a \rightarrow 0 \\ L \rightarrow \text{cte} \end{cases} \Rightarrow k_n a \rightarrow \frac{n\pi a}{L} ; (k_{n+1} - k_n)a = \frac{\pi a}{L}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta k a \rightarrow 0} \quad (\text{contínuo})$$

Neste "limite contínuo", a dispersão da energia fica:



Preenchimento dos estados  
 1e<sup>-</sup> por estado ("spinless")  
 No caso  $N_e = N_F$   
 $E_F = E(K_{N_F} \cdot a)$  Energia de Fermi  
 como  $n=1, 2, \dots, N$   
 antes podemos colocar até  $N$   
 elétrons no sistema.

- $N_e = 0 \rightarrow E_F = \epsilon_0 - 2|t|$  (vazio)
- $N_e = \frac{N}{2} \rightarrow K_F a = \frac{\pi}{2} \rightarrow E_F = \epsilon_0$  (banda - semi-preenchida)  $\rightarrow$  Estado FUNDAMENTAL
- $N_e = N \rightarrow K_F a = \pi \rightarrow E_F = \epsilon_0 + 2|t|$  (banda cheia) do  $N_e$  corpos!!

# Densidade de Estados

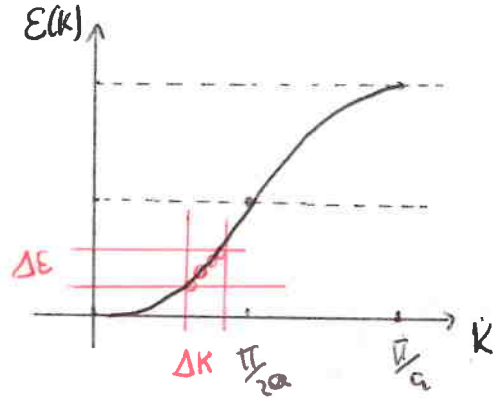
(6)

Como cada  $K$  representa um estado no nosso modelo de 1 banda, calculamos  $\rho(E)dE$  "contando" quanto  $K$ s estao compreendidas em um intervalo  $\Delta E$ . Ou seja:

$$\rho(E)\Delta E = \Delta K a = a \left( \frac{\Delta K}{\Delta E} \right) \Delta E.$$

No limite contínuo

$$\rho(E) = a \frac{dK}{dE} = a \left( \frac{dE}{dK} \right)^{-1}(E)$$



como  $E(K) = E_0 - 2|t| \cos(Ka)$

$$\begin{aligned} \frac{dE(K)}{dK} &= +2|t| \sin(Ka) = 2|t| \sqrt{1 - \cos^2(Ka)} \\ &= 2|t| a \sqrt{1 - \frac{(E(K) - E_0)^2}{4|t|^2}} = a \sqrt{4|t|^2 - (E(K) - E_0)^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \rho(E) = \frac{1}{\sqrt{4|t|^2 - (E - E_0)^2}}$$

$$-2|t| \leq E - E_0 \leq 2|t|$$

$\rho(E) \rightarrow \infty$   $\forall E - E_0 \rightarrow \pm 2|t|$  ("band edges")

