

Modelo de Tight-binding para sólidos

Huckel: moléculas com N átomos. Usamos 1 orbital/átomo para construir orbitais moleculares

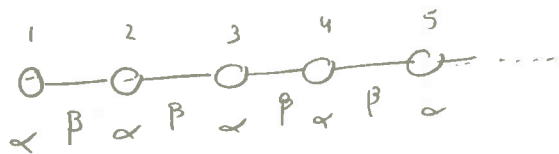
$$|\Psi\rangle = \sum_{r=1}^N C_r |\phi_r\rangle$$

dentro de aproximação ($S=0$, α, β independentes de r ; β apenas entre primeiros vizinhos).

Pergunta: E se $N \rightarrow \infty$?

Neste caso, a descrição se aproxima da de um sólido. Os estados $|\Psi\rangle$ representam estados de 1 elétron estendido ao longo do sólido. Com aproximação tipo Huckel, denominamos esta descrição de método de tight-binding.

Exemplo: Sólido em 1D



$$|\Psi\rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{r=1}^N C_r |\phi_r\rangle$$

$$\alpha = \langle \phi_r | H | \phi_r \rangle$$

$$\beta = \langle \phi_r | H | \phi_{r \pm 1} \rangle$$

Representa um alinhamento infinito de átomos em uma cadeia.

Novamente, usaremos as aproximação tipo Huckel:

- 1) Apenas um orbital por átomo
- 2) Integrais de overlap: $\langle \phi_r | \phi_{r'} \rangle = \delta_{rr'}$
- 3) Energia "on-site" $\alpha = \langle \phi_r | H | \phi_r \rangle$ igual para todos os átomos

- 4) Integrais de "primeiros vizinhos"
 - $\beta = \langle \phi_r | H | \phi_{r \pm 1} \rangle = \beta \cdot \delta_{r(r \pm 1)}$
 - (Possível porém incluir termos como $\beta' = \langle \phi_r | H | \phi_{r \pm 2} \rangle$, etc.)

Sólido em 1D: tight-binding.

Façamos para N átomos e tomemos o limite $N \rightarrow \infty$



Funções de onda: $|\Psi\rangle = \sum_{r=1}^N C_r |\phi_r\rangle$

Determinante

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & \dots & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \beta & \dots & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Raízes (resultado analítico) ($\alpha, \beta < 0$)

$$E_n^{(N)} = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{n\pi}{N+1}\right) \quad n=1, 2, \dots, N$$

Definições: $K_n = \frac{n\pi}{(N+1)a} \Rightarrow K = \frac{\pi}{(N+1)a}, \frac{2\pi}{(N+1)a}, \dots$

$$E_K^{(N)} = \alpha + 2|\beta| \cos(K_n a)$$

Limite $\begin{cases} a \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty \end{cases}$: K_n (discreto) $\rightarrow K$ (contínuo)

Escalas de comprimento:

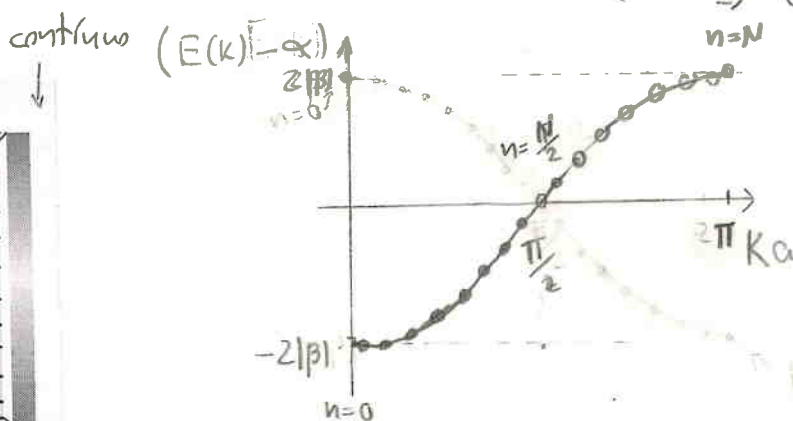
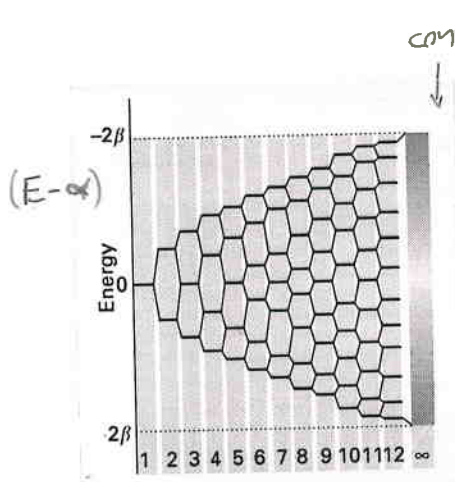
$L = (N-1)a \rightarrow$ comprimento da cadeia

$a \rightarrow$ espaçamento entre os átomos

$a \rightarrow$ parâmetro de rede.

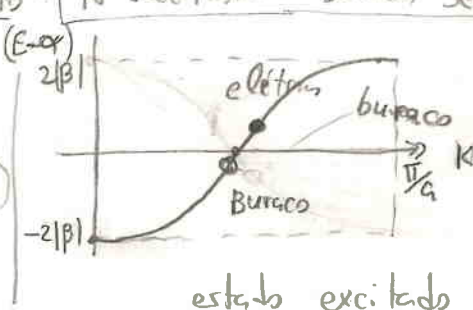
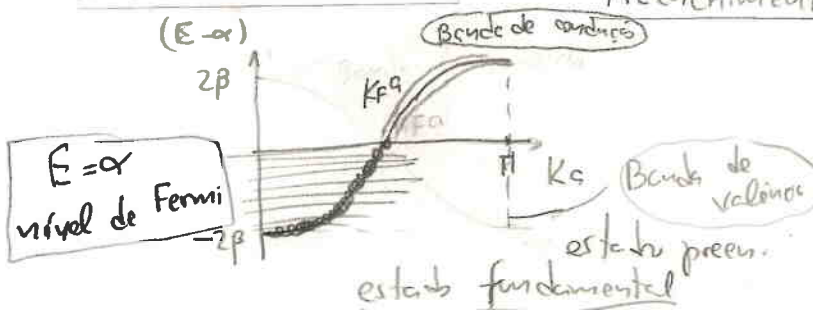
$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ a \rightarrow 0}} K_n = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow E_K = \alpha - 2|\beta| \cos(ka)$

$\Rightarrow 0 \leq K \leq \frac{\pi}{a}$ $\frac{n=N}{L} = \frac{1}{Na}$



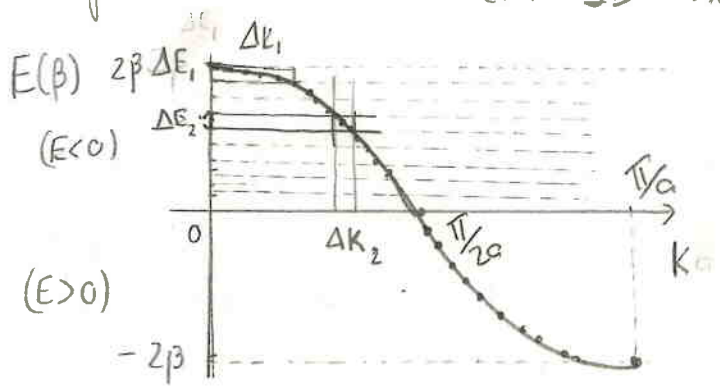
Banda de energia!!

Preenchimento: N elétrons: banda semi-preenchida



Densidade de Estados em 1D

A densidade de estados $\rho(E)$ é definida como o número de estados entre energias E e $E+dE$. Podemos calcular esta quantidade para o sólido em 1D na aproximação de tight-binding.



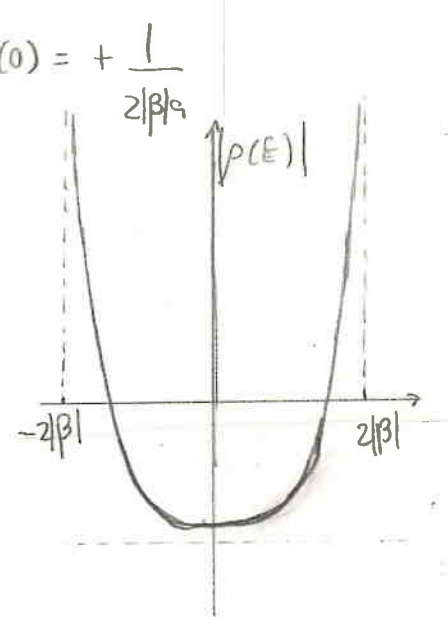
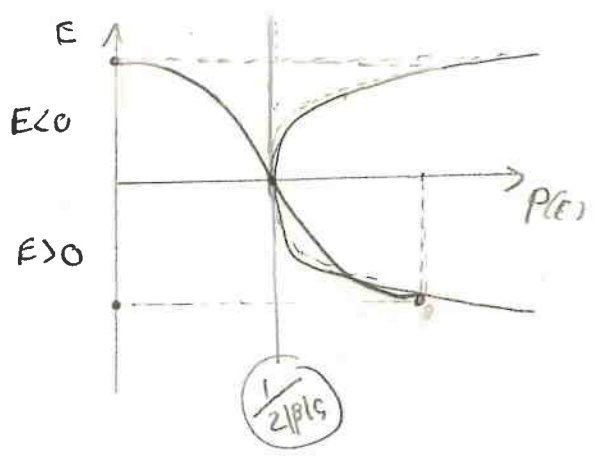
Como cada k representa um estado, obtemos $\rho(E)$ "contando" quantos k s estarão compreendidos em um intervalo ΔE . Essa quantidade será:

$\rho(E)\Delta E = \Delta k = \left(\frac{dk}{dE}\right) \cdot \Delta E$ que, no caso, depende da energia em que pegarmos ΔE .

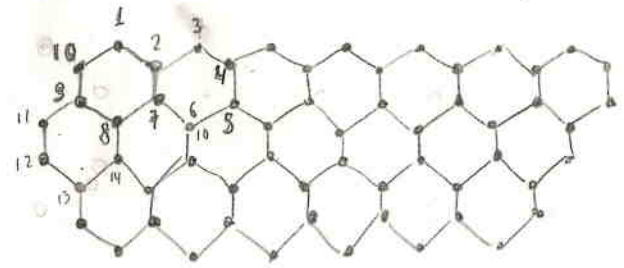
Matematicamente: $E(k) = -2|\beta| \cos(ka)$ (usando $\alpha=0$)

$\frac{dE}{dk} = +2|\beta| \sin(ka) = +2|\beta| \sqrt{1 - \cos^2(ka)}$

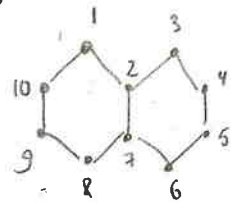
Logo: $\rho(E) = \frac{dk}{dE} = \left(\frac{dE}{dk}\right)^{-1} = \frac{1}{2|\beta| \sqrt{1 - (E/2\beta)^2}}$ // Note que $\rho(E) \rightarrow \infty$ p/ $E = \pm 2\beta$



Caso 2D : Grafeno



N=10



10 x 10 → determinante secular

1	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	β	
2	β	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	β	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	β	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	β	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	β	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	β	0	0	0	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0	0	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	β	0	0	0	0	0	0	0	$\alpha - E$	β	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(vide slides)