



4300315

Introdução à Física Atômica e Molecular

Aproximação *Tight-Binding*: Bandas de Energia

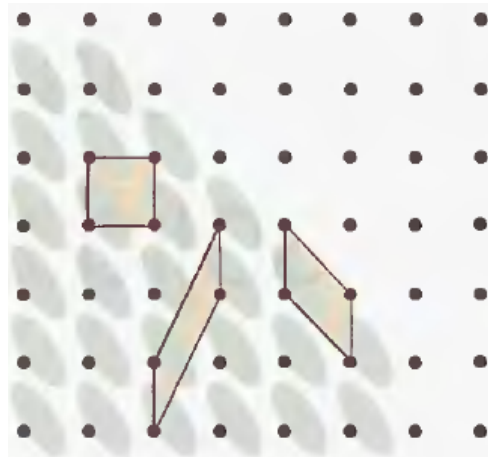
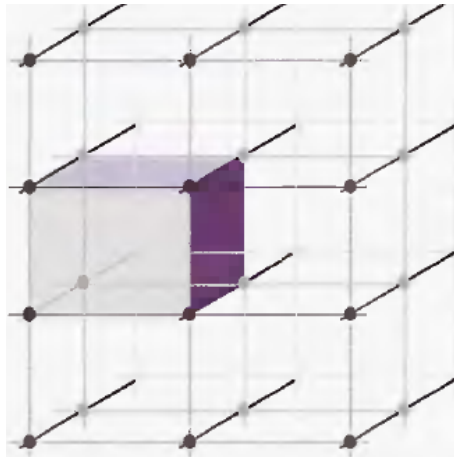
Referências Principais:

[1]. Atkins, *Physical Chemistry*

[2]. Vianna, Fazzio, Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*

Periodicidade

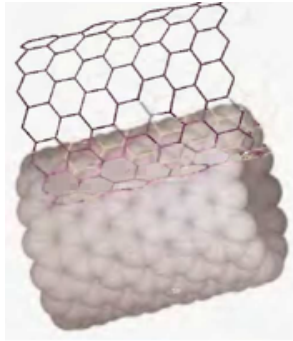
Periodicidade: Uma das características essenciais dos sólidos é a existência de *periodicidade espacial*, que caracteriza os *cristais*. Essa periodicidade diz respeito a um arranjo regular de moléculas (átomos) ou grupos de moléculas (átomos), que se repete indefinidamente em n dimensões ($n = 1,2,3$).



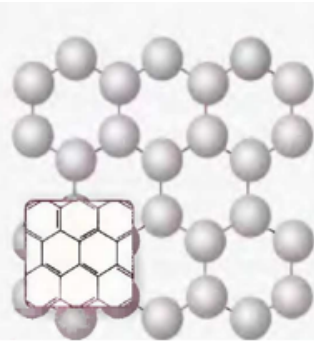
Uma *célula unitária* é um paralelepípedo construído a partir de pontos adjacentes da rede, que podem ser entendidos como a unidade básica da estrutura cristalina: o cristal é constituído por repetições regulares da célula unitária (em analogia, um muro infinito pode ser entendido como a repetição periódica de um tijolo). A escolha da célula unitária não é única, sendo possível construir uma dada rede utilizando diferentes células unitárias, como mostrado na figura da direita.

Periodicidade

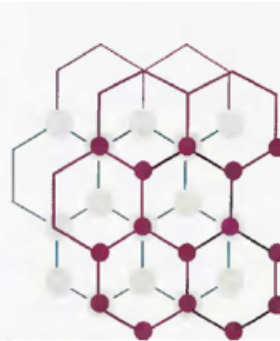
O propósito aqui é construir um entendimento elementar sobre o conceito de *banda de energia* por meio de um protótipo: a rede unidimensional de átomos ou moléculas. Vale notar que existem diversos exemplos importantes de sólidos covalentes e sólidos moleculares:



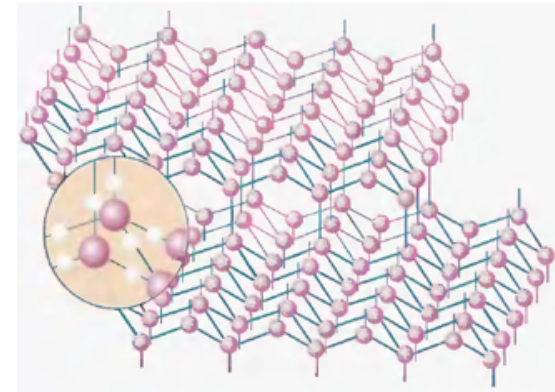
nanotubo de carbono



folha de grafeno

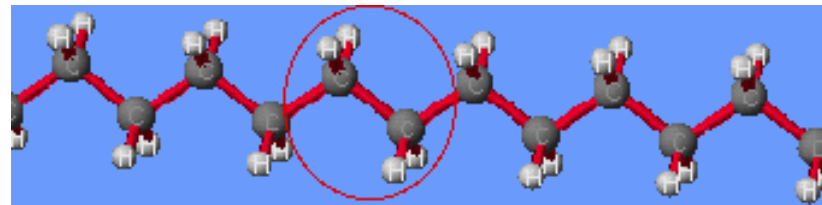
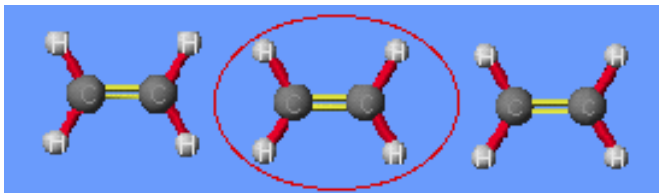


crystal de grafite



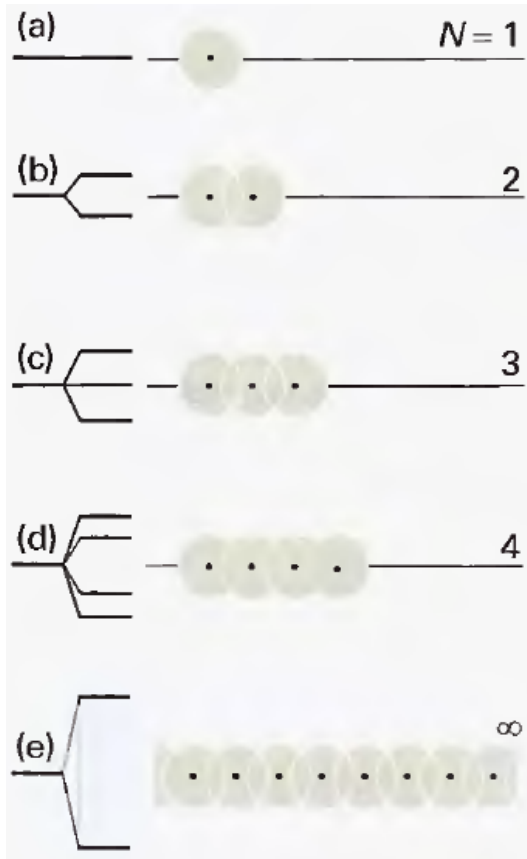
gelo (crystal I)

Iremos nos ocupar de uma cadeia de átomos, mas o modelo é mais geral, podendo tratar de uma cadeia de *sítios*. A figura abaixo ilustra o sítio de uma cadeia de polietileno, cuja fórmula é $(C_2H_4)_nH_2$.



Aproximação *Tight-Binding*

A estrutura eletrônica de sólidos cristalinos será discutida na aproximação *Tight-Binding*, muito semelhante à aproximação de Hückel: a energia do sistema estendido (cadeia periódica) se caracteriza pela energia de sítio (α) e pela energia de interação entre primeiros vizinhos (β). As integrais de *overlap* são desprezadas.



Admitiremos que cada átomo (ou sítio) contribua com 1 orbital atômico (OA) de valência para formar orbitais moleculares (OMs). Assim, em uma cadeia de N átomos (sítios), obteremos N OMs resultantes do determinante secular na aproximação *Tight-Binding*:

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

Aproximação *Tight-Binding*

Como discutido por Vianna, Fazzio e Canuto, será interessante introduzir a variável $x = (E - \alpha) / \beta$, e buscar soluções do sistema abaixo (omite-se o índice n por simplicidade, de modo que $C_{nk} \equiv c_k$):

$$\begin{pmatrix} -x & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & -x & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -x & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -x & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ \vdots \\ c_{N-1} \\ c_N \end{pmatrix} = 0$$

Como discutido a seguir, a solução *Tight-Binding* (ou Hückel) da cadeia linear de N átomos é dada por:

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

$$\psi_n = \sum_{k=1}^N C_{nk} \chi_k = A_n \sum_{k=1}^N \text{sen} \left(\frac{nk\pi}{N+1} \right) \chi_k$$

Perceba que o sistema linear (slide anterior) resulta nas equações:

$$\begin{cases} -xC_{n,1} + C_{n,2} = 0 & \text{(I)} \\ C_{n,k-1} - xC_{n,k} + C_{n,k+1} = 0 & \text{(II)} \\ C_{n,N-1} - xC_{n,N} = 0 & \text{(III)} \end{cases}$$

Solução geral: $C_{n,k} = A_n e^{ik\theta_n} + B_n e^{-ik\theta_n}$

Substituindo a solução em (II): $\begin{cases} x_n = 2 \cos(\theta_n) \\ E_n = \alpha + 2\beta \cos(\theta_n) \end{cases}$

Substituindo x_n e C_{nk} em (I): $\begin{cases} A = -B \\ C_{n,k} = 2iA_n \text{sen}(k\theta_n) \end{cases}$

Substituindo x_n e C_{nk} em (III): $\theta_n = \frac{n\pi}{(N+1)}, \quad n = 1, 2, \dots, N$

Arbitrando a fase dos coeficientes C_{nk} de forma conveniente (escolha da fase global dos autoestados (ψ_n):

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

$$\psi_n = \sum_{k=1}^N C_{nk} \chi_k = A_n \sum_{k=1}^N \text{sen}\left(\frac{nk\pi}{N+1}\right) \chi_k$$

Os autovalores estão compreendidos no intervalo $\Delta E = (E_N - E_1)$. Tomando o limite $N \gg 1$ (é razoável considerar $N \sim 10^{23}$):

$$\begin{aligned} \Delta E &= (E_N - E_1) = 2\beta \left[\cos\left(\frac{N\pi}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \right] \\ &= -4\beta = 4|\beta| \end{aligned}$$

Separação entre níveis de energia: $\delta E = (E_{n+1} - E_n)$. Tomando o limite $N \gg 1$:

$$\begin{aligned}\delta E &= (E_{n+1} - E_n) = 2\beta \left[\cos \left(\frac{(n+1)\pi}{N+1} \right) - \cos \left(\frac{n\pi}{N+1} \right) \right] \\ &= 2\beta \left[\underbrace{\cos(\theta_n + \delta\theta_n)}_{\delta\theta_n = \frac{\pi}{N+1}} - \cos(\theta_n) \right] \\ &\approx -2\beta \operatorname{sen}(\theta_n) \delta\theta_n = 2|\beta| \operatorname{sen}(\theta_n) \delta\theta_n\end{aligned}$$

Em ótima aproximação, os níveis de energia da cadeia formam um conjunto contínuo no intervalo ΔE :

$$\Delta E = -4\beta = 4|\beta|$$

$$dE = -2\beta \operatorname{sen}\theta d\theta = 2|\beta| \operatorname{sen}\theta d\theta, \quad 0 \leq \theta \leq \pi$$

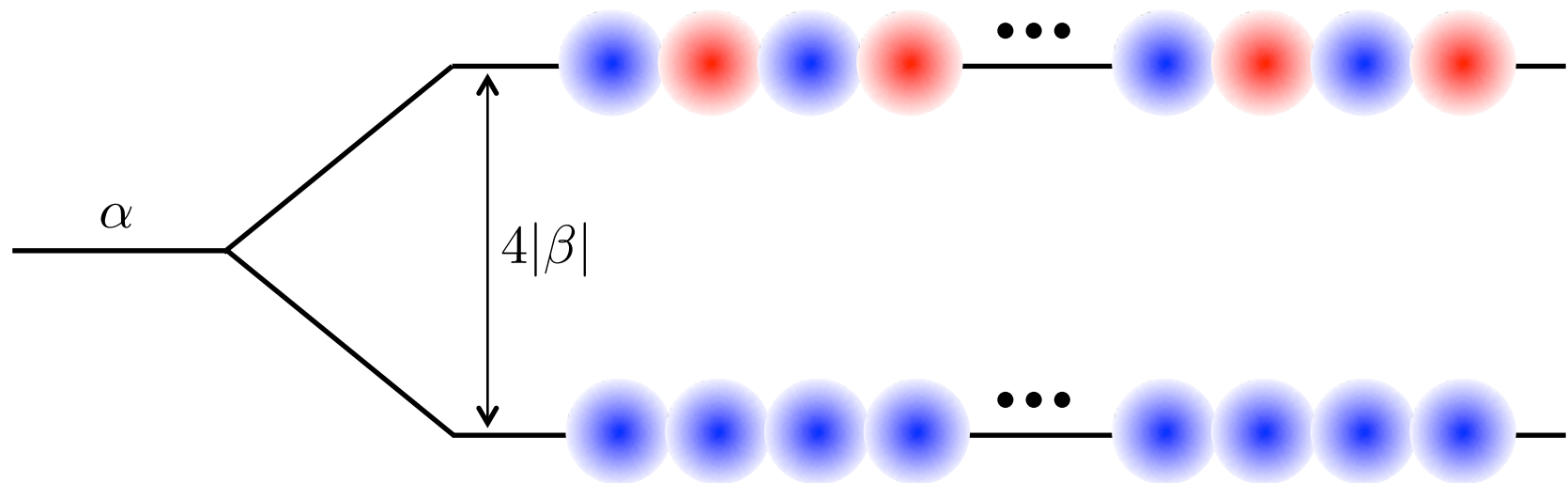
Autoestado de menor energia:

$$\psi_1 = A_1 \sum_{k=1}^N \text{sen} \left(\frac{k\pi}{N+1} \right) \chi_k \equiv A_1 \sum_{k=1}^N \text{sen}(\theta_k) \chi_k$$

$$\left(\frac{\pi}{N+1} \right) \leq \theta_k \leq \left(\frac{N\pi}{N+1} \right) \implies \text{sen}(\theta_k) > 0, \quad \forall k$$

Autoestado de maior energia:

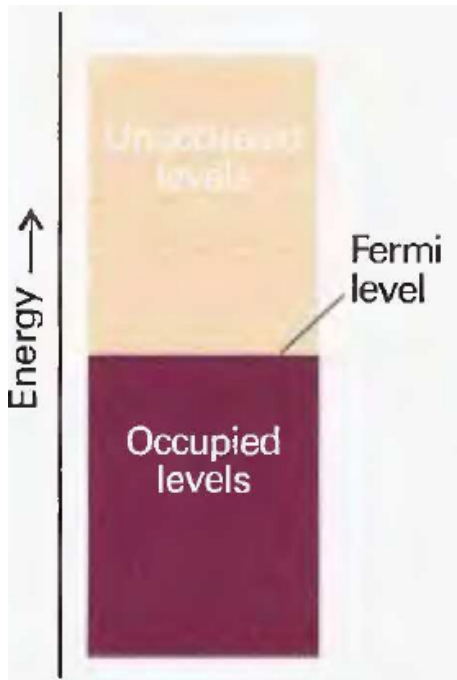
$$\psi_N = A_N \sum_{k=1}^N \text{sen} \left(\frac{Nk\pi}{N+1} \right) \chi_k \approx \frac{A_N}{N} \sum_{k=1}^N \cos(k\pi) \chi_k = \frac{A_N}{N} \sum_{k=1}^N (-1)^{k+1} \chi_k$$



Aproximação *Tight-Binding*

Vamos considerar, agora, a ocupação dos orbitais em uma banda s . Para iniciar por um caso simples, iremos considerar que cada átomo contribui com apenas 1 elétron de valência (como os metais alcalinos, Li, Na, K, etc.).

Havendo N átomos na rede, teremos N orbitais na banda s , e N elétrons para ocupá-los. De acordo com o princípio de Pauli, será possível ocupar os primeiros ($N/2$) níveis, resultando em uma banda semi-preenchida.



A figura ao lado mostra a banda s semi-preenchida, com os níveis ocupados indicados em vermelho e os desocupados na cor mais clara. A energia do nível ocupado de maior energia é denominada *nível de Fermi* (ou *energia de Fermi*), sendo análogo ao HOMO em moléculas isoladas.

A rigor, a representação ao lado só vale no zero absoluto, $T = 0$ K. Uma vez que a separação δE entre os níveis da banda é infinitesimal, os elétrons podem ser excitados aos níveis desocupados pela agitação térmica. Portanto, o nível de Fermi é definido pela ocupação da banda em $T = 0$ K.