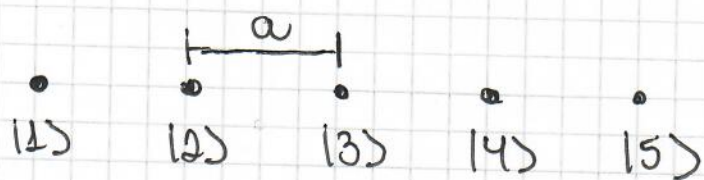


# - Modelo tight-binding (TBH) em 1d

(1)

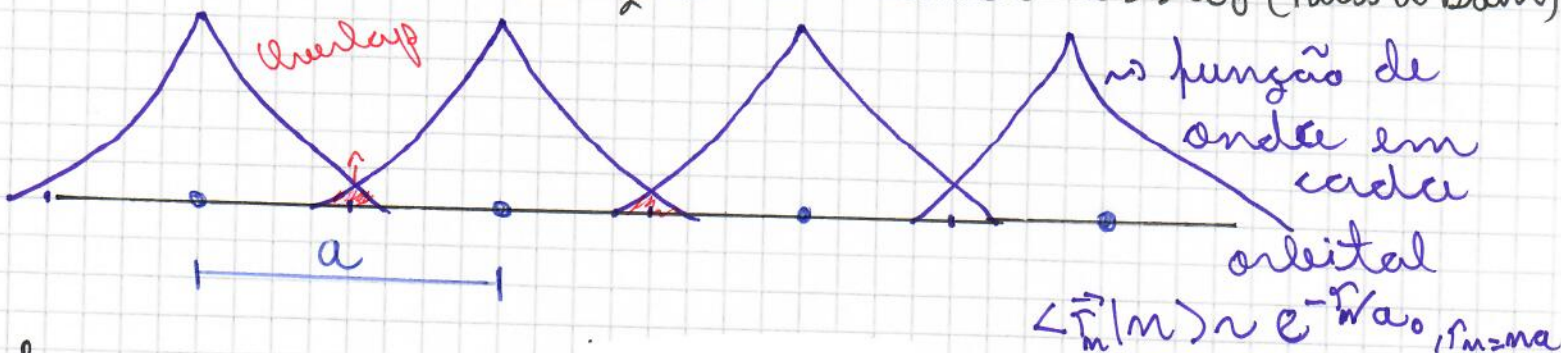
Vamos agora estudar o que ocorre quando colocamos elétrons não-interagentes em nossa cadeia atômica. Por simplicidade, vamos considerar o limite estático da cadeia (sem fônons!). Nosso objetivo é entender qual será a relação de dispersão dos elétrons (que também são ondas) em um potencial periódico. Como no caso anterior, muito da física que veremos de forma geral mais à frente já aparece nesse modelinho.



$|n\rangle \rightarrow$  orbital do sítio  $n$ .

Condições periódicas de contorno.  $N$  sítios.

Por simplicidade, imagine apenas um orbital por sítio. Vamos começar no limite  $a \gg a_0$  (rais de Bohr)



Para  $a \rightarrow \infty$ , os elétrons ficam cada um deles presos (fortemente localizados/ligados) ao seu respectivo ion e nada ocorre. Esse limite é conhecido como limite atômico (colégio de átomos individuais) e corresponde a um isolante, naturalmente. Nesse limite, temos que as funções de onda de sítios vizinhos são

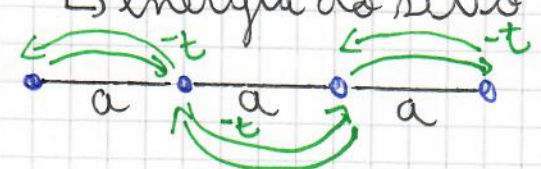
ortogonais:  $\langle m | m \rangle = \delta_{m,m} = \begin{cases} 1, & m=m \\ 0, & \text{c.c.} \end{cases}$  (2)

Pense agora que aproximamos nossos átomos aos poucos e que as funções de onda tenham um pequeno overlap. Isso agora permite que um elétron possa se mover para seus sítios vizinhos com uma amplitude de probabilidade  $-t$ , amplitude de hopping.

Contudo, ainda assumiremos que  $\langle m | m \rangle \approx \delta_{m,m}$  de modo que esses estados dos sítios ainda formem um conjunto completo:  $\mathbb{1} = \sum_m |m\rangle \langle m|$ . Isso é verdade de maneira geral se tomarmos  $|m\rangle$  não como uma função de onda atômica, mas sim como uma combinação de funções de onda atômicas centradas em  $r_m$ . Essas são conhecidas como funções de Wannier. Aqui, não nos preocuparemos com esse importante fato porque ele não altera qualitativamente a física. Podemos então escrever o TBH:

$$\mathcal{H} = E_0 \sum_n |n\rangle \langle n| - t \sum_{n,m} |n\rangle \langle m|$$

$\xrightarrow{\text{diagonal}}$   $\xrightarrow{\text{não-diagonal}}$   
 $\xrightarrow{\text{energia do sítio}}$   $\xrightarrow{\text{primeiros vizinhos}}$



$$\mathcal{H} = E_0 \sum_n |n\rangle \langle n| - t \sum_n (|n\rangle \langle n+1| + |n\rangle \langle n-1|)$$

Podemos encontrar as autoenergias do problema supondo que nossa solução para o problema seja meramente dada por modos normais, como no caso das vibrações da cadeia harmônica.

Por isso, tentamos o palpite:

(3)

$$|M\rangle = \sum_{K \in 1^a \text{ BZ}} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-iKna} |K\rangle$$

$\rightarrow$  modo normal

Soma restrita  $\leftarrow$  à  $1^a$  BZ.  $\rightarrow$  superposição de ondas planas.

• A solução não muda se fizermos  $K \rightarrow K + \frac{2\pi}{a}$  e por isso  $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$  ( $1^a$  BZ)

$$|M+N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_K e^{-iKna} e^{iKNa} |K\rangle \equiv |M\rangle$$

Condições periódicas de contorno

$$\Rightarrow e^{iKNa} = e^{iKL} = 1 \Rightarrow K = \frac{2\pi}{L} l, \quad l = 0, \pm 1, \dots, L/2a$$

• Essa solução é a transformada de Fourier do estado  $|M\rangle$ . Devido à periodicidade da rede, contudo,  $K$  é o momento cristalino e  $\in 1^a$  BZ.

De qualquer forma tiramos proveito da invariância translacional discreta do problema bem como do fato de que o elétron ganha energia se delocalizando para  $t \neq 0$ .

• Para prosseguir, vamos demonstrar um importante resultado:

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^N e^{iKma} &= \sum_{m=0}^{N-1} e^{iKma} \quad \left( e^{iKNa} \underset{N \rightarrow 0}{=} e^{iKL} = 1! \right) \\ &= \sum_{m=0}^{N-1} r^m, \quad r = e^{iKa} \\ &= \frac{1-r^N}{1-r} = \frac{1-e^{iKNa}}{1-e^{iKa}} = 0 \quad (r = e^{iKa} \neq 1 \Rightarrow K \neq 0) \end{aligned}$$

Por outro lado

$$\sum_{m=1}^N e^{i \cdot 0 \cdot ma} = N \quad \text{e temos assim que}$$

$$\sum_m e^{iKma} = N \cdot \delta_{K,0}$$

Vamos agora substituir esse palpite para  $|m\rangle$  na massa hamiltoniana. Vamos estudar seus termos separadamente: (4)

$$\begin{aligned}
 E_0 \sum_m |m\rangle \langle m| &= E_0 \sum_{kk'} \frac{1}{N} \sum_m e^{-ikma} |k\rangle e^{ik'ma} \langle k'| \\
 &= E_0 \sum_{kk'} |k\rangle \langle k'| \frac{1}{N} \sum_m e^{i(k'-k)ma} \\
 &= E_0 \sum_k |k\rangle \langle k|, \quad \text{com } \delta_{k'-k,0} \cdot N \Rightarrow k=k'!
 \end{aligned}$$

vemos que esse termo é, de fato, diagonal na base  $\{|k\rangle\}$ , ou seja só depende de  $|k\rangle \langle k|$

$$\begin{aligned}
 -t \sum_m (|m\rangle \langle m+1| + |m\rangle \langle m-1|) &= N \delta_{k'-k=0} \\
 &= -t \sum_{kk'} |k\rangle \langle k'| \frac{1}{N} \left[ \left( \sum_m e^{-ikma} e^{ik'ma} \right) e^{ik'a} \right. \\
 &\quad \left. + \left( \sum_m e^{-ikma} e^{ik'ma} \right) e^{-ik'a} \right] \\
 &= -t \sum_k |k\rangle \langle k| \left[ e^{ika} + e^{-ika} \right] = -2t \cos ka
 \end{aligned}$$

Podemos então escrever  $\mathcal{H}$  no espaço recíproco

$$\mathcal{H} = \sum_k E(k) |k\rangle \langle k|, \quad E(k) = E_0 - 2t \cos ka,$$

e mostramos explicitamente que ela é diagonal, com autovalores dados por  $E(k)$ . Esse é o espectro ou relação de dispersão.

- Se  $t \neq 0$ , os elétrons de fato diminuem a energia se delocalizando;

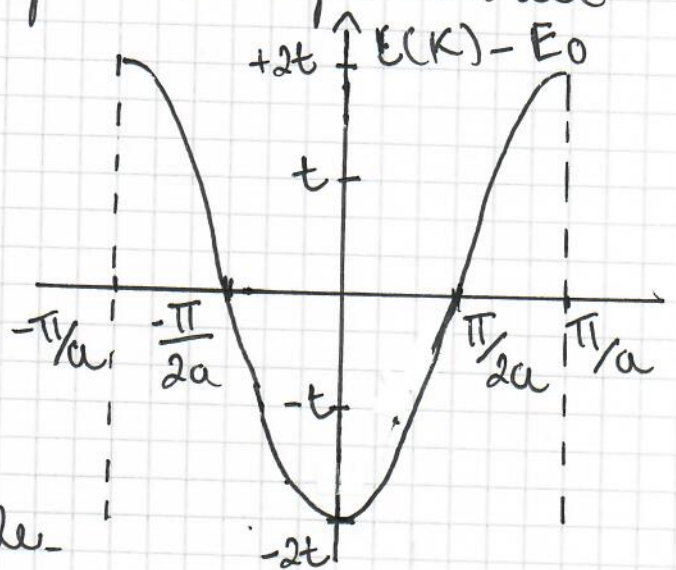
- Diferentemente de elétrons livres, a energia dos elétrons possui um valor máximo ( $E_0 + 2t$ )

e um valor mínimo ( $E_0 - 2t$ ). Isso quer dizer que os elétrons possuem autoestados apenas dentro de uma banda de energia. A diferença entre  $E_{\max}$  e  $E_{\min}$  dá a largura de banda  $W$ . No presente exemplo  $W = 4t$ . Essa é uma medida da energia cinética dos elétrons.

Note que essa discussão é muito similar àquela das ligações covalentes. De fato, o ganho energético encontrado aqui é o responsável pela ligação metálica.

- $\epsilon(k) = \epsilon(k + \frac{2\pi}{a})$ , como deveria

- É instrutivo pensar no preenchimento desses níveis quando adicionamos  $N_e$  elétrons ao sistema considerando-os como não interagentes



→ distribuição de  $F_D$  para  $T=0$

$$N_e = 2 \times \sum_k \Theta(\epsilon(k) - E_F)$$

↳ spin
↳ energia de Fermi

$$= 2 \cdot L \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk \Theta(\epsilon(k) - E_F) = L \cdot \frac{1}{\pi} \int_{-k_F}^{k_F} dk$$

$$= 2 k_F L \cdot \frac{1}{\pi} = 2 k_F a \cdot N / \pi$$

Para esse caso há uma relação direta entre  $E_F$  e  $k_F$ :

$$E_F - E_0 = -2t \cos k_F a \Rightarrow k_F a = \arccos\left(\frac{E_F - E_0}{-2t}\right)$$

Se definirmos o preenchimento da banda como  $n \equiv N_e/N$  temos:  $n = \frac{2 k_F a}{\pi}$ . Assim, o vetor de onda de Fermi é  $\frac{\pi}{2a}$  fixado pelo número

de elétrons no sistema. Um caso relevante é o semi-preenchimento  $n = 1$  (um elétron por sítio). Nesse caso  $k_F = \pi/2a$  e temos que  $E_F - E_0 = 0$ . (6)

Outro caso importante é o de baixo preenchimento  $n \ll 1$ . Nesse caso, temos  $k_F \approx 0$  e só preenchemos, como esperado, os estados do fundo da banda. Para  $k \rightarrow 0$  temos

$$E(k) - E_0 \approx -2t \left( 1 - (ka)^2/2 \right)$$

$$E(k) = \underbrace{E_0 - 2t}_{E_{\min}} + t(ka)^2$$

Se agora definirmos  $E(k) = E(k) - E_{\min} = \hbar^2 a^2 k^2$  e vemos que  $E(k)$  tem a mesma dependência de um elétron livre (faz sentido, pois assim como no caso dos fônons esse é o limite de grandes comprimentos de onda).

$$E(k) = \hbar^2 a^2 k^2 \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \Rightarrow m^* = \frac{\hbar}{2ta^2}, \text{ massa efetiva}$$

Ou seja, os elétrons podem ser entendidos como livres, exceto pelo fato de que sua massa é agora  $m^*$ .

Para  $n \ll 1$  esse resultado parece OK. Contudo se  $S = 2 - n \ll 1$  (banda quase cheia) temos que a curvatura da dispersão se inverte e agora  $m^* < 0$ !

Vamos explorar esses conceitos com cuidado no futuro.