

El método Tight Binding

Departamento de Física
EPN

Leonardo Basile
2021



La molécula de hidrógeno

$$\varphi_1(\mathbf{r})$$

$1s$

$$\varphi_2(\mathbf{r})$$

$1s$

$$\varphi_1(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$$

2 orbitales del mismo tipo

$$\varphi_2(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$$

Sean $|\mathbf{R}_1\rangle$ y $|\mathbf{R}_2\rangle$ los estados trasladados con funciones de onda:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{R}_1 \rangle = \varphi_1(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)$$

Los dos orbitales forman la base de estados.

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{R}_2 \rangle = \varphi_2(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$$

El objetivo es resolver la ecuación de Schrödinger.

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

La molécula de hidrógeno

En la base de estados de los dos orbitales el hamiltoniano es una matriz 2×2 , es decir tiene 4 elementos, los elementos de la diagonal corresponden a las energía del electrón en cada orbital $1s$, es decir,

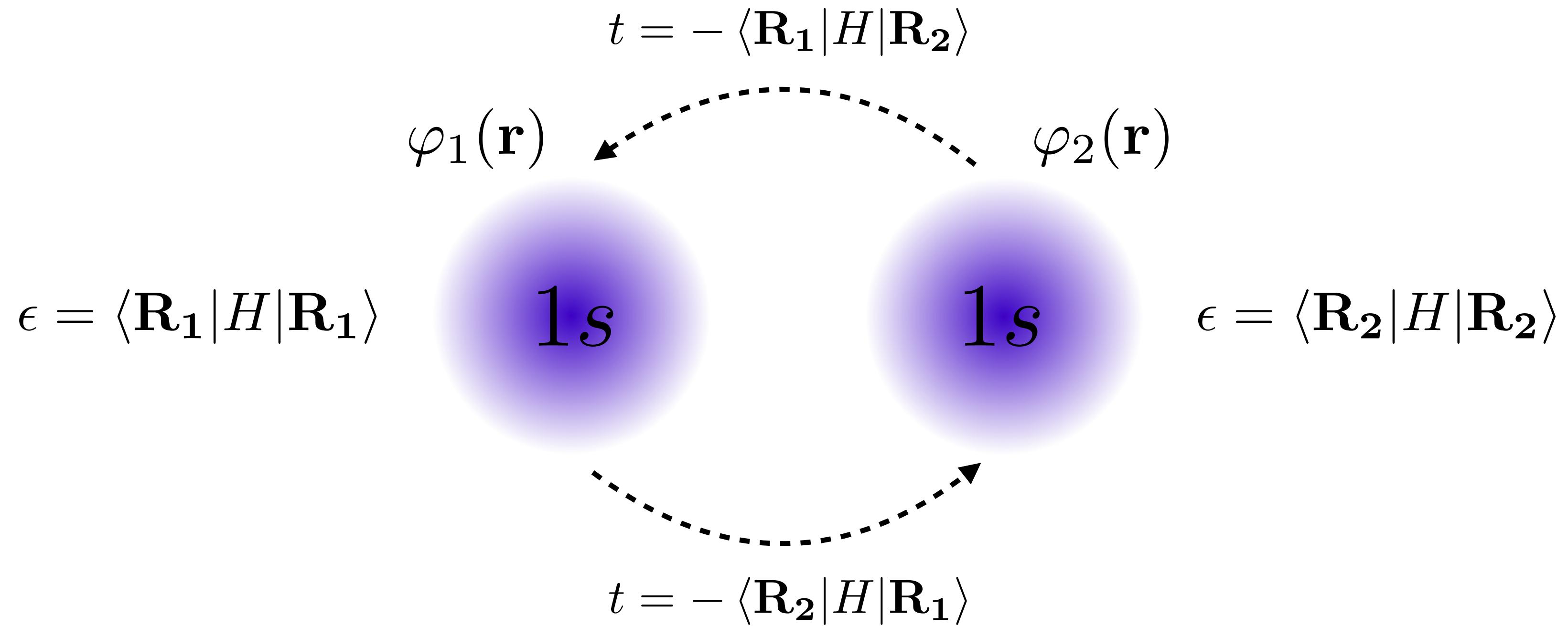
$$\epsilon = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) H \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) H \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$$

$$t = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) H \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) = \left(\int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) H \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \right)^*$$

$$\epsilon = \langle \mathbf{R}_1 | H | \mathbf{R}_1 \rangle = \langle \mathbf{R}_2 | H | \mathbf{R}_2 \rangle$$

$$t = - \langle \mathbf{R}_1 | H | \mathbf{R}_2 \rangle = - \langle \mathbf{R}_2 | H | \mathbf{R}_1 \rangle$$

La molécula de hidrógeno



Tenemos únicamente dos parámetros e y t . La energía del sitio no depende la posición. Para los átomos de Hidrógeno, si obtenemos

$$\text{Si } |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \rightarrow \infty, \epsilon = -13.6 \text{ eV} \quad \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \Leftrightarrow 1s$$

El electrón en la función de onda en el sitio R_1 no siente el potencial del núcleo en el sitio R_2 .

t es el elemento matricial de transferencia o la integral de *hopping*.

La molécula de hidrógeno

Entonces el Hamiltoniano del sistema es

$$H = \begin{pmatrix} \langle \mathbf{R}_1 | H | \mathbf{R}_1 \rangle & \langle \mathbf{R}_1 | H | \mathbf{R}_2 \rangle \\ \langle \mathbf{R}_2 | H | \mathbf{R}_1 \rangle & \langle \mathbf{R}_2 | H | \mathbf{R}_2 \rangle \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon & -t \\ -t & \epsilon \end{pmatrix}$$

En este ejemplo, para un orbital 1s, t es un número real.

Cualquier vector puede ser ahora escrito como una combinación lineal,

$$|\psi\rangle = a_1 |\mathbf{R}_1\rangle + a_2 |\mathbf{R}_2\rangle$$

donde,

$$|\mathbf{R}_1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ y } |\mathbf{R}_2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

La molécula de hidrógeno

Antes de resolver la ec. de Schrödinger, apliquemos el Hamiltoniano a $|\mathbf{R}_1\rangle$

$$H|\mathbf{R}_1\rangle = \begin{pmatrix} \epsilon & -t \\ -t & \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon \\ -t \end{pmatrix} = \epsilon|\mathbf{R}_1\rangle - t|\mathbf{R}_2\rangle$$

Si $t = 0$, $H|\mathbf{R}_1\rangle = \epsilon|\mathbf{R}_1\rangle$, $|\mathbf{R}_1\rangle$ sería un estado propio del Hamiltoniano

El elemento matricial t lleva un electrón del átomo 1 al átomo 2.

Ahora sí, resolvemos la ec. de Schrödinger,

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

$$\langle\mathbf{R}_i|H|\psi\rangle = E\langle\mathbf{R}_i|\psi\rangle \quad \text{con } i=1,2$$

$$\text{Si } S = \langle\mathbf{R}_1|\mathbf{R}_2\rangle = \int d\mathbf{r} \varphi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1)\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) \neq 0$$

Tarea 1 Escribir los términos correspondiente de la matriz de superposición

$$\begin{pmatrix} \epsilon & -t \\ -t & \epsilon \end{pmatrix} |\psi\rangle = E \begin{pmatrix} \quad \\ \quad \end{pmatrix} |\psi\rangle$$

La molécula de hidrógeno

$$\begin{pmatrix} \epsilon & -t \\ -t & \epsilon \end{pmatrix} |\psi\rangle = E \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} |\psi\rangle \quad \langle \mathbf{R}_1 | \mathbf{R}_1 \rangle = \langle \mathbf{R}_2 | \mathbf{R}_2 \rangle = 1$$

Los valores propios pueden ser encontrados calculando el determinante

$$\begin{vmatrix} \epsilon - E & -t - ES \\ -t - ES & \epsilon - E \end{vmatrix} = 0$$

Tarea1 Resolver el determinante

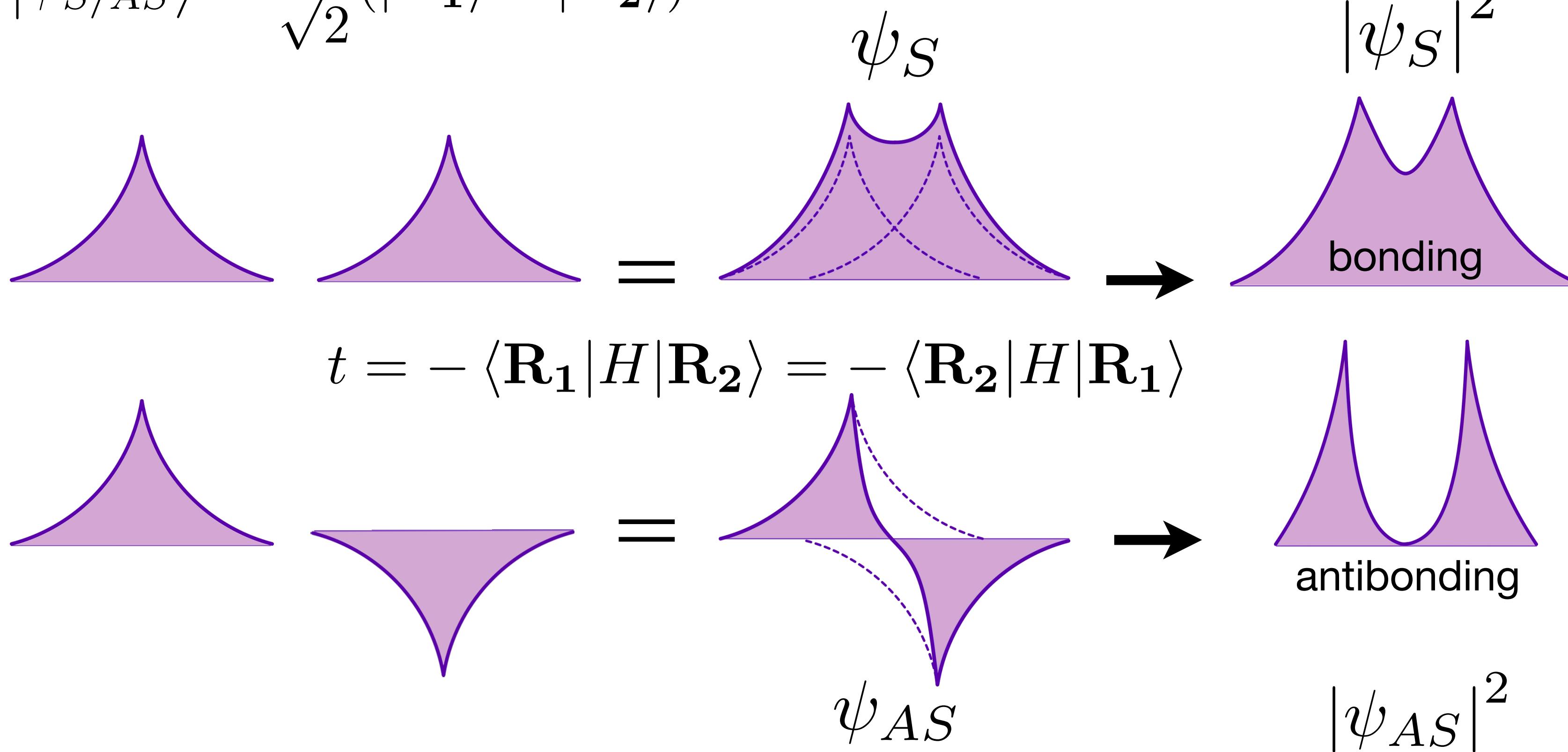
La molécula de hidrógeno

$$(\epsilon - E)^2 - (-t - ES)^2 \Rightarrow \epsilon - E = \pm(-t - ES) \Rightarrow E_{S/AS} = \frac{\epsilon \mp t}{1 \pm S}$$

Los cálculos son más sencillos si despreciamos la superposición entre los orbitales (de ahí el nombre *tight binding*), entonces $S = 0$.

$$E_{S/AS} = \epsilon \mp t$$

$$|\psi_{S/AS}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\mathbf{R}_1\rangle \pm |\mathbf{R}_2\rangle)$$



La molécula de hidrógeno

La energía cinética es proporcional $\nabla^2\psi$. Una función de onda deslocalizada tiene menor energía y es importante en mantener los sólidos, sólidos.

La función de onda de los dos electrones (cada átomo contribuye con 1 electrón en la molécula de Hidrógeno) en estado enlace (“bonding”):

$$|\psi_{S\uparrow}\psi_{S\downarrow}\rangle = \frac{1}{2}(|\mathbf{R}_{1\uparrow}\mathbf{R}_{1\downarrow}\rangle + |\mathbf{R}_{1\uparrow}\mathbf{R}_{2\downarrow}\rangle + |\mathbf{R}_{2\uparrow}\mathbf{R}_{1\downarrow}\rangle + |\mathbf{R}_{2\uparrow}\mathbf{R}_{2\downarrow}\rangle)$$

Donde podemos poner dos electrones en el mismo orbital de enlace debido al grado de libertad de espín. Notar que la probabilidad de encontrar los dos electrones en el mismo átomo es igual a la probabilidad de encontrar un electrón en cada átomo.

Tarea 2 ¿Por qué no hay helio molecular?

Sistemas finitos

En forma general consideramos un sistema como una molécula o cluster que consiste de átomos indexados por ℓ localizados en las posiciones \mathbf{t}_i

$$\varphi_\ell(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)$$

Escogemos orbitales atómicos, como los del átomo de hidrógeno. Tipo s -, p - o d -

$$\varphi_{1s} = R_0 \times Y_{00}(\theta, \phi)$$

Podemos escoger la función de onda de prueba como solución del Hamiltoniano

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\ell,i} C_{n\ell i} \varphi_\ell(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)$$

Los coeficientes de la expansión C corresponden al estado propio n del orbital ℓ , i
 $H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$ obtenemos la solución resolviendo la siguiente ecuación matricial:

$$(H - E_n S)C_n = 0$$

Los indices i,j corresponden al número de orbitales más el número de átomos, M . H y S son matrices de orden $M \times M$

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle$$
$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

Sistemas finitos

$$(H - E_n S)C_n = 0$$

C_n es un vector columna de M , C_n tiene j coeficientes. Los elementos diagonales de la matriz Hamiltoniana H son llamados energías de sitio y los elementos fuera de la diagonal son los “*hoppings*”, o elementos matriciales de hopping. S se conoce como la matriz de superposición.

La filosofía de un cálculo *tight binding* consiste en los siguiente:

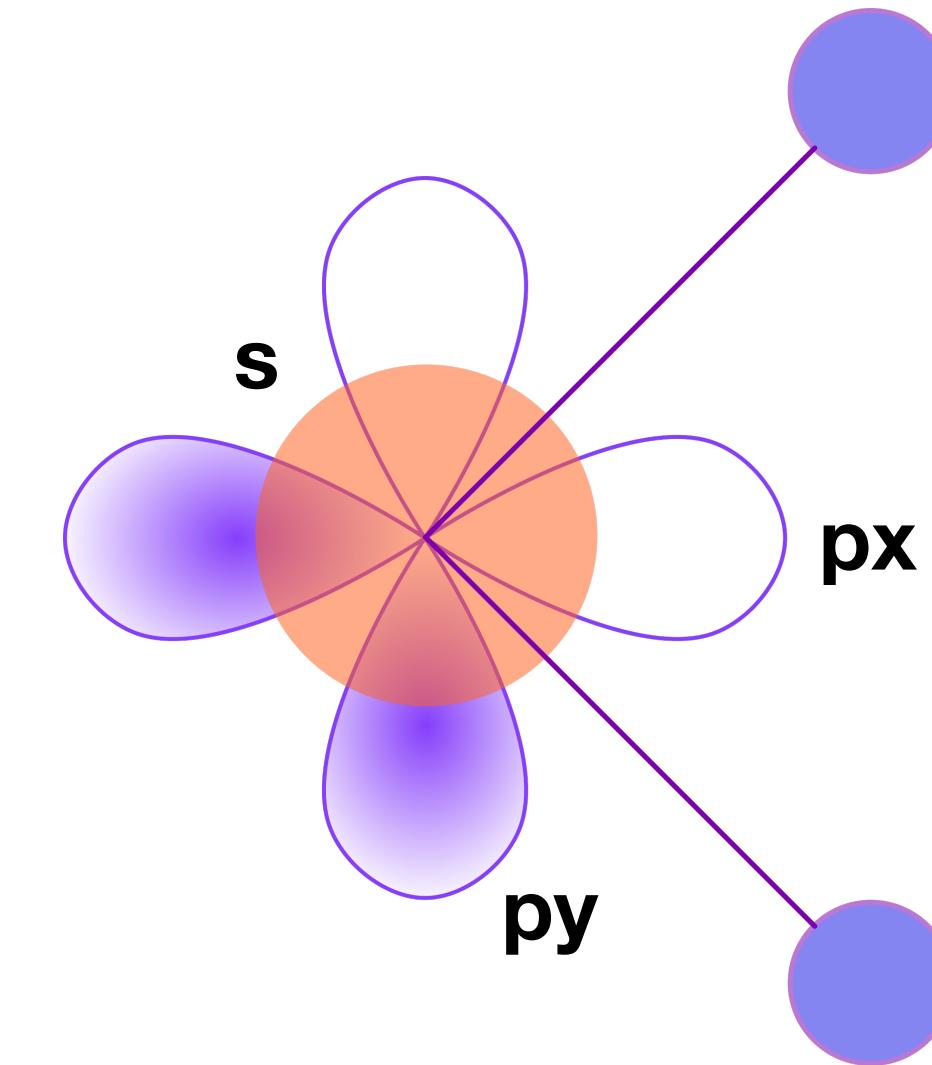
- Primero: considerar únicamente los orbitales necesarios para describir los estados de valencia y los estados de conducción de menor energía del sistema de interés.
- Segundo: estos orbitales nunca son explícitamente construidos, son parámetros del modelo, es decir debe ser dados. En general se usan datos de la literatura o se puede hacer un ajuste de curvas a dispersiones de energía medidas experimentalmente.
- Usualmente los hoppings entre orbitales son truncados a los vecinos más cercanos o segundos vecinos, veremos ejemplos de ambos.
- La matriz de superposición se la toma como $S = 1$, es decir, *tight binding* ortogonal.

La molécula de H₂O

Como otro ejemplo podemos estudiar la molécula de agua. Consideremos los orbitales s, px, py, pz para el O y h1 y h2 para el hidrógeno. Asumimos que los estados son ortonormales

$$O : [1s^2]2s^2sp^4$$

$$H : 1s^1$$

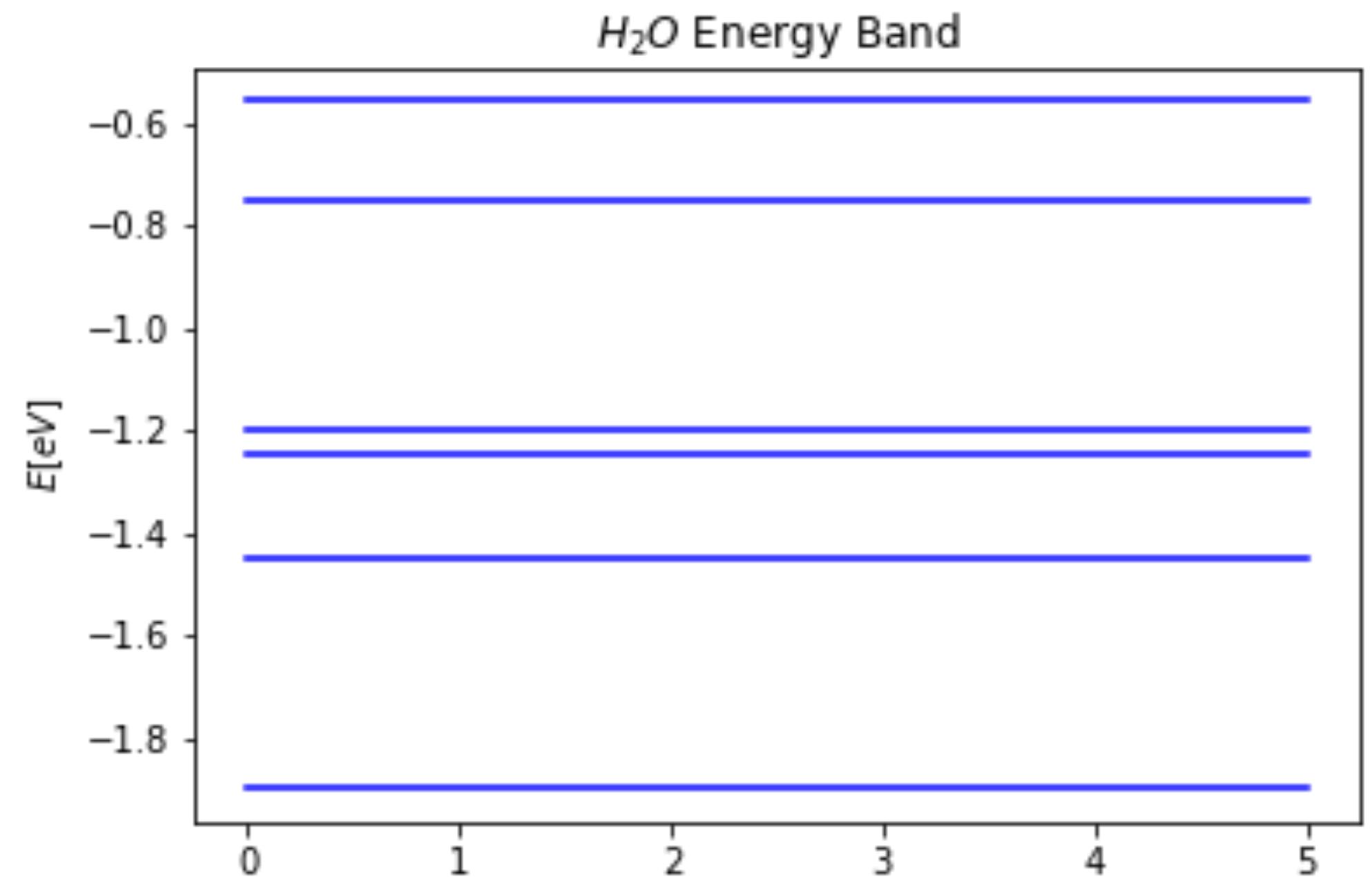


$$H_{H_2O} = \begin{pmatrix} \langle s | \hat{H} | s \rangle & \langle s | \hat{H} | p_x \rangle & \langle s | \hat{H} | p_y \rangle & \langle s | \hat{H} | p_z \rangle & \langle s | \hat{H} | h_1 \rangle & \langle s | \hat{H} | h_2 \rangle \\ \langle p_x | \hat{H} | s \rangle & \langle p_x | \hat{H} | p_x \rangle & \langle p_x | \hat{H} | p_y \rangle & \langle p_x | \hat{H} | p_z \rangle & \langle p_x | \hat{H} | h_1 \rangle & \langle p_x | \hat{H} | h_2 \rangle \\ \langle p_y | \hat{H} | s \rangle & \langle p_y | \hat{H} | p_x \rangle & \langle p_y | \hat{H} | p_y \rangle & \langle p_y | \hat{H} | p_z \rangle & \langle p_y | \hat{H} | h_1 \rangle & \langle p_y | \hat{H} | h_2 \rangle \\ \langle p_z | \hat{H} | s \rangle & \langle p_z | \hat{H} | p_x \rangle & \langle p_z | \hat{H} | p_y \rangle & \langle p_z | \hat{H} | p_z \rangle & \langle p_z | \hat{H} | h_1 \rangle & \langle p_z | \hat{H} | h_2 \rangle \\ \langle h_1 | \hat{H} | s \rangle & \langle h_1 | \hat{H} | p_x \rangle & \langle h_1 | \hat{H} | p_y \rangle & \langle h_1 | \hat{H} | p_z \rangle & \langle h_1 | \hat{H} | h_1 \rangle & \langle h_1 | \hat{H} | h_2 \rangle \\ \langle h_2 | \hat{H} | s \rangle & \langle h_2 | \hat{H} | p_x \rangle & \langle h_2 | \hat{H} | p_y \rangle & \langle h_2 | \hat{H} | p_z \rangle & \langle h_2 | \hat{H} | h_1 \rangle & \langle h_2 | \hat{H} | h_2 \rangle \end{pmatrix}$$

La molécula de H₂O

Los orbitales del mismo átomo son ortogonales, por tanto sus hoppings son cero. Además, la mayoría de los orbitales están en el plano y por tanto se produce la interacción entre los orbitales $\left|s\right\rangle$, $\left|p_x\right\rangle$, $\left|p_y\right\rangle$ del átomo de oxígeno y los orbitales $\left|h_1\right\rangle$, $\left|h_2\right\rangle$ de los átomos de hidrógeno. Debido a la simetría esférica de los orbitales de tipo s , su interacción no depende de la geometría de la molécula, pero la interacción entre los orbitales de tipo s y p si depende de su ubicación en la molécula. Puesto que el orbital $\left|p_z\right\rangle$ es ortogonal a los demás orbitales no interactúa con ellos y se tiene:

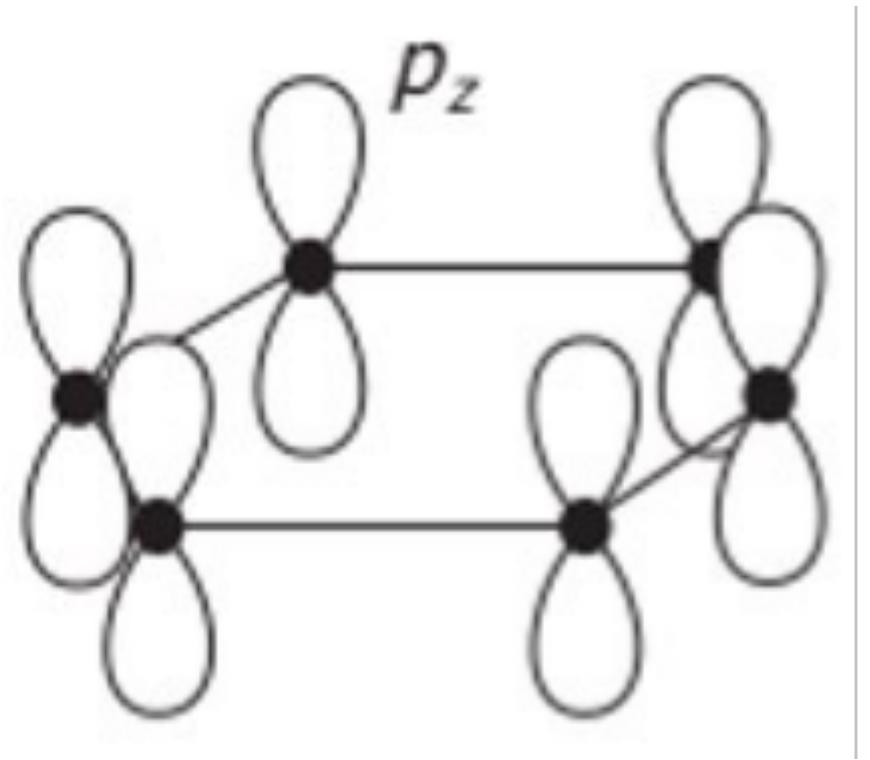
$$H_{H_2O} = \begin{pmatrix} E_s & 0 & 0 & 0 & t_s & t_s \\ 0 & E_p & 0 & 0 & t_p \cos(\alpha) & t_p \cos(\alpha) \\ 0 & 0 & E_p & 0 & t_p \sin(\alpha) & -t_p \sin(\alpha) \\ 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 \\ t_s & t_p \cos(\alpha) & t_p \sin(\alpha) & 0 & E_h & 0 \\ t_s & t_p \cos(\alpha) & -t_p \sin(\alpha) & 0 & 0 & E_h \end{pmatrix}$$



$$E_s=-1.5, E_p=-1.2, E_h=-1.0, t_s=-0.4, t_p=-0.3 \text{ y } \alpha=52^\circ$$

Ejercicio la molécula de Benceno

Ahora, otro sistema muy conocido que puede ser tratado mediante el modelo tight-binding discreto es la molécula de benzeno. Como observación, la configuración electrónica del carbono es $[1s^2]2s^22p^2$, donde en el caso de la molécula de benzeno, los dos orbitales s y un orbital p se ubican en el plano y forman enlaces σ que no contribuyen notablemente a la configuración electrónica, solamente a mantener su estructura. Así, mayormente los orbitales p_z contribuyen a la configuración electrónica de la molécula de benzeno y forman una nube de electrones deslocalizados debajo y sobre el plano de la molécula mediante enlaces π .



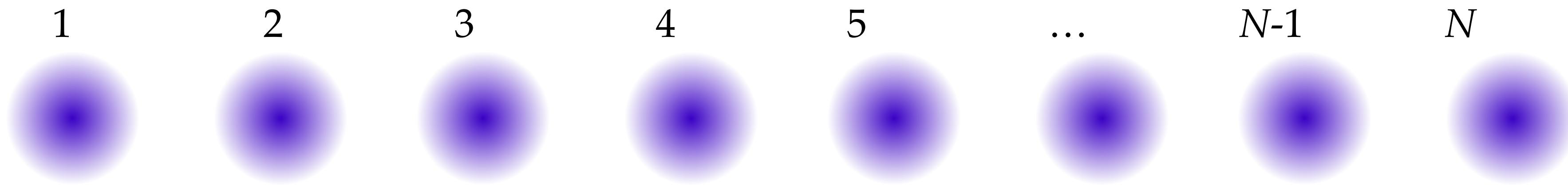
$$H = \begin{pmatrix} \langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(1)} \rangle & \langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle & \langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(3)} \rangle & \langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(4)} \rangle & \langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(5)} \rangle & \langle p_z^{(1)} | \hat{H} | p_z^{(6)} \rangle \\ \langle p_z^{(2)} | \hat{H} | p_z^{(1)} \rangle & \langle p_z^{(2)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle & \langle p_z^{(2)} | \hat{H} | p_z^{(3)} \rangle & \langle p_z^{(2)} | \hat{H} | p_z^{(4)} \rangle & \langle p_z^{(2)} | \hat{H} | p_z^{(5)} \rangle & \langle p_z^{(2)} | \hat{H} | p_z^{(6)} \rangle \\ \langle p_z^{(3)} | \hat{H} | p_z^{(1)} \rangle & \langle p_z^{(3)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle & \langle p_z^{(3)} | \hat{H} | p_z^{(3)} \rangle & \langle p_z^{(y)} | \hat{H} | p_z^{(4)} \rangle & \langle p_z^{(3)} | \hat{H} | p_z^{(5)} \rangle & \langle p_z^{(3)} | \hat{H} | p_z^{(6)} \rangle \\ \langle p_z^{(4)} | \hat{H} | p_z^{(1)} \rangle & \langle p_z^{(4)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle & \langle p_z^{(4)} | \hat{H} | p_z^{(3)} \rangle & \langle p_z^{(4)} | \hat{H} | p_z^{(4)} \rangle & \langle p_z^{(4)} | \hat{H} | p_z^{(5)} \rangle & \langle p_z^{(4)} | \hat{H} | p_z^{(6)} \rangle \\ \langle p_z^{(5)} | \hat{H} | p_z^{(1)} \rangle & \langle p_z^{(5)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle & \langle p_z^{(5)} | \hat{H} | p_z^{(3)} \rangle & \langle p_z^{(5)} | \hat{H} | p_z^{(4)} \rangle & \langle p_z^{(5)} | \hat{H} | p_z^{(5)} \rangle & \langle p_z^{(5)} | \hat{H} | p_z^{(6)} \rangle \\ \langle p_z^{(6)} | \hat{H} | p_z^{(1)} \rangle & \langle p_z^{(6)} | \hat{H} | p_z^{(2)} \rangle & \langle p_z^{(6)} | \hat{H} | p_z^{(3)} \rangle & \langle p_z^{(6)} | \hat{H} | p_z^{(4)} \rangle & \langle p_z^{(6)} | \hat{H} | p_z^{(5)} \rangle & \langle p_z^{(6)} | \hat{H} | p_z^{(6)} \rangle \end{pmatrix}$$

Ejercicio la molécula de Benceno

$$H_{C_6H_6} = \begin{pmatrix} E_p & t & 0 & 0 & 0 & t \\ t & E_p & t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & t & E_p & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & E_p & t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & t & E_p & t \\ t & 0 & 0 & 0 & t & E_p \end{pmatrix}$$

Sistemas Extendidos

Extendamos este procedimiento a una cadena de longitud arbitraria N . Primero estudiamos este caso particular y luego generalizamos. Consideraremos una cadena de átomos numerados $1, 2, 3, \dots, N$.



La función de onda general para N sitios puede ser escrita como:

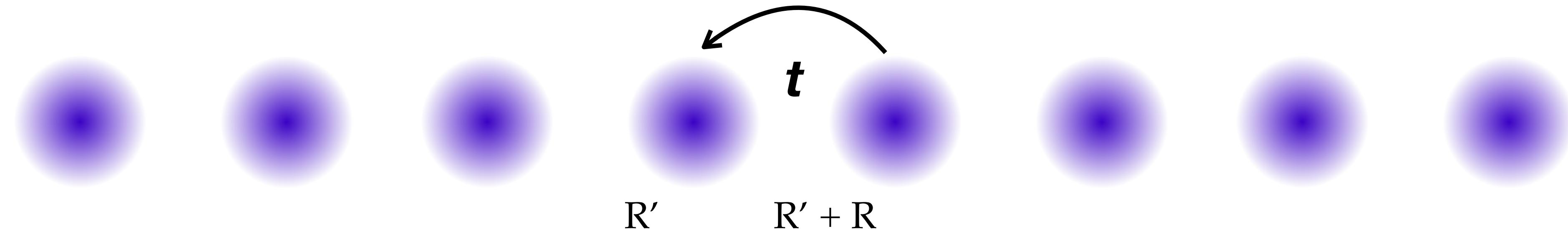
$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} C_{\mathbf{R}} \varphi_{\ell}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad \text{o} \quad |\psi\rangle = \sum_{\mathbf{R}} C_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}\rangle$$

De nuevo, queremos resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\langle \mathbf{R}' | H | \psi \rangle = E \langle \mathbf{R}' | \psi \rangle \Rightarrow \sum_i \langle \mathbf{R}' | H | \mathbf{R} \rangle C_{\mathbf{R}} = E \sum_{\mathbf{R}} \langle \mathbf{R}' | \mathbf{R} \rangle C_{\mathbf{R}}$$

$$\langle \mathbf{R} | \mathbf{R}' \rangle = \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$$

Cadena unidimensional

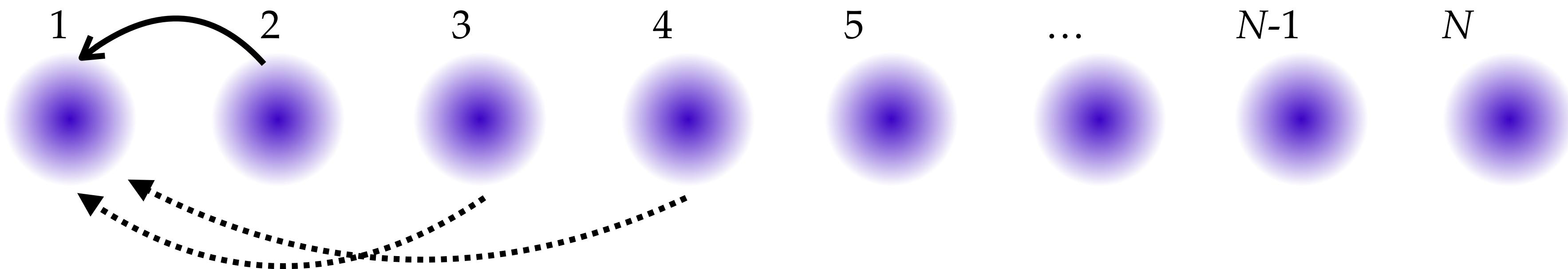


$$\langle \mathbf{R}' | H | \mathbf{R}' + \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{0} | H | \mathbf{R} \rangle$$

Donde \mathbf{R} es ahora un índice de vector de red relativo. Es decir, el elemento matricial es el que aparece en esta expresión corresponde a un hopping del átomo en la celda $\mathbf{R}' + \mathbf{R}$ al átomo en la celda \mathbf{R}' , o equivalentemente usando simetría translacional, del átomo en la celda \mathbf{R} al átomo en la celda unidad $\mathbf{R}=0$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & \dots & H_{1N} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{N1} & \dots & H_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ \dots \\ C_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_1 \\ \dots \\ C_N \end{pmatrix}$$

Cadena unidimensional



$$H = \begin{pmatrix} \epsilon & -t & 0 & 0 & \dots & & & \\ -t & \epsilon & -t & 0 & 0 & \dots & & \\ 0 & -t & \epsilon & -t & 0 & 0 & \dots & \\ 0 & 0 & -t & \epsilon & -t & 0 & 0 & \dots \\ \dots & 0 & 0 & -t & \epsilon & -t & 0 & 0 & \dots \\ & \dots & 0 & 0 & -t & \epsilon & -t & 0 & 0 & \dots \\ & & & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$H_{nn} = \epsilon$$

On-site energies, energías del orbital

$$H_{n,n+1} = -t$$

hopping entre vecinos más cercanos

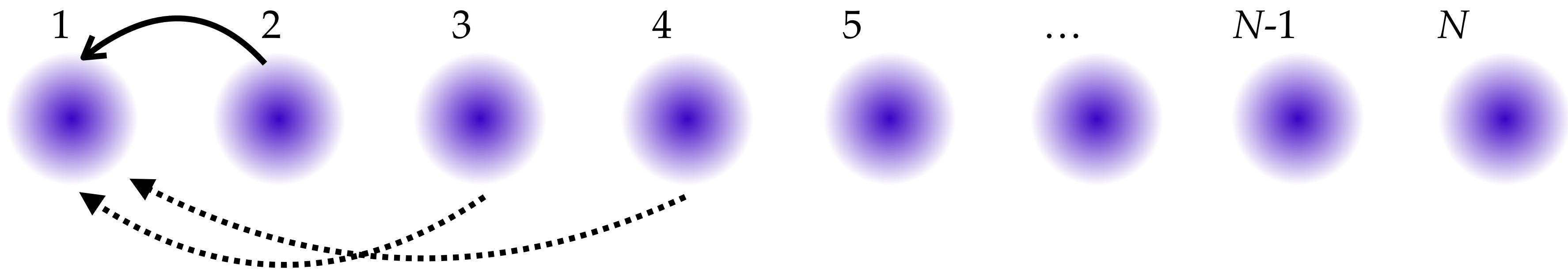
$$H_{n,n+2}$$

hopping entre segundos vecinos

$$H_{n,n+3}$$

hopping entre terceros vecinos

Cadena unidimensional



$$H = \begin{pmatrix} \epsilon & t & 0 & 0 & \cdots & t \\ t & \epsilon & t & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & t & \epsilon & t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t & \epsilon & t & 0 \\ \cdots & 0 & 0 & t & \epsilon & t \\ t & \cdots & 0 & 0 & t & \epsilon \end{pmatrix}$$

Sistemas Extendidos

En sistemas periódicos existe la posibilidad de simplificar el problema utilizando la Trasformada de Fourier del sistema real, es decir, utilizar lo que se conoce en el Estado Sólido, el espacio recíproco .

$$\phi_{\mathbf{R}_j}(\mathbf{r}) = \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau_j)$$

$$\langle \phi_{\mathbf{R}_i} | \phi_{\mathbf{R}'_j} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}$$

$$H_{ij}(\mathbf{R}) = \langle \phi_{\mathbf{R}'_i} | \hat{H} | \phi_{(\mathbf{R}+\mathbf{R}')_j} \rangle = \langle \phi_{\mathbf{0}_i} | \hat{H} | \phi_{\mathbf{R}_j} \rangle$$

$$\langle r | \phi_{\mathbf{R}'_i} \rangle = \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}' - \tau_i)$$

$$\langle r | \phi_{(\mathbf{R}+\mathbf{R}')_j} \rangle = \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}' - \tau_j)$$

Sistemas Extendidos

En este caso, debido a la periodicidad del sistema, antes de calcular la matriz hamiltoniana se deben construir estados que cumplan con el teorema de Bloch y de ahí construir los estados propios del sistema. Esto se lo realiza mediante los orbitales base que se consideran al inicio del análisis por medio del modelo tight-binding. Para la construcción de la base de Bloch existen dos convenciones muy utilizadas por lo que se mencionan a continuación así como la convención que se sigue en adelante.

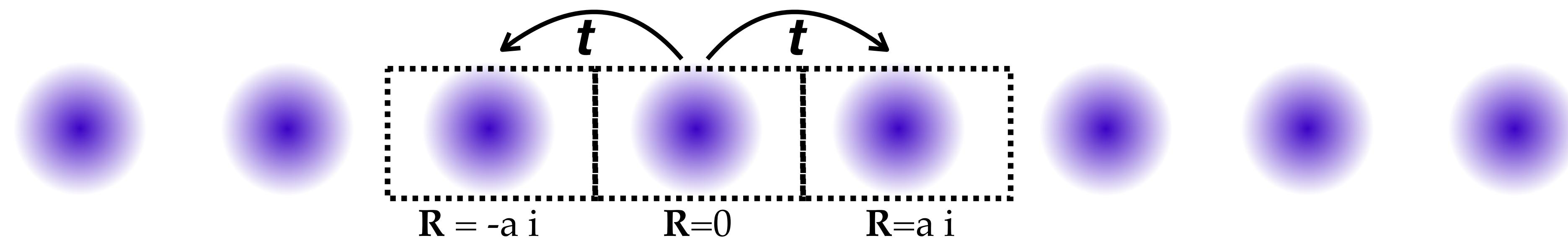
$$|\psi_{n,\mathbf{k}}\rangle = \sum_j C_j^{n,\mathbf{k}} |\chi_j^\mathbf{k}\rangle \quad |\chi_j^\mathbf{k}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\tau_j)} |\phi_{\mathbf{R}_j}\rangle \quad \langle \chi_i^\mathbf{k} | \chi_j^\mathbf{k} \rangle = \delta_{ij}$$

$$H_{ij}^\mathbf{k} = \langle \chi_i^\mathbf{k} | \hat{H} | \chi_j^\mathbf{k} \rangle$$

$$H_{ij}^\mathbf{k} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\tau_j-\tau_i)} H_{ij}(\mathbf{R})$$

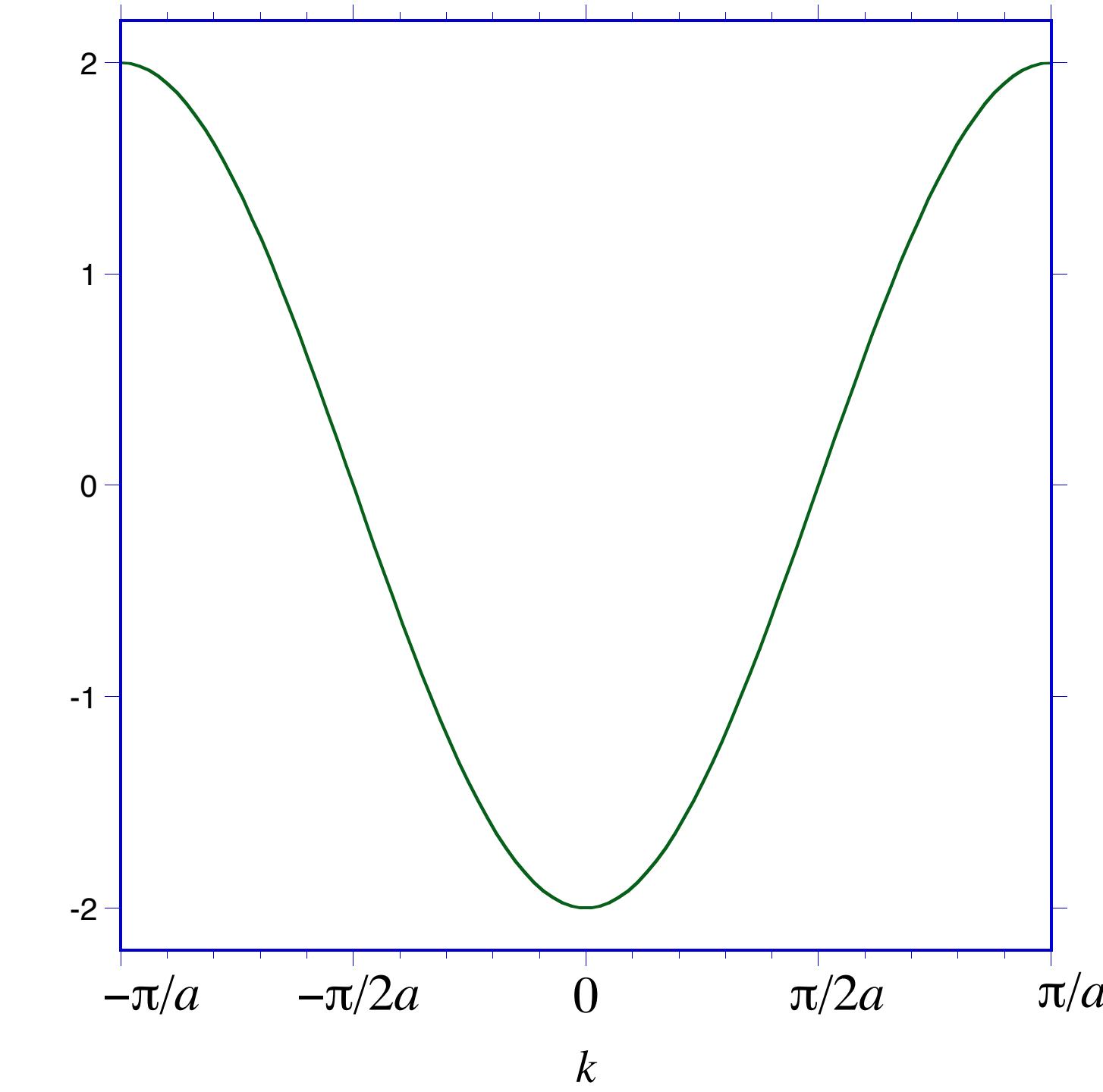
$$H_\mathbf{k} C_{n,\mathbf{k}} = E_{n,\mathbf{k}} C_{n,\mathbf{k}}$$

Sistemas Extendidos

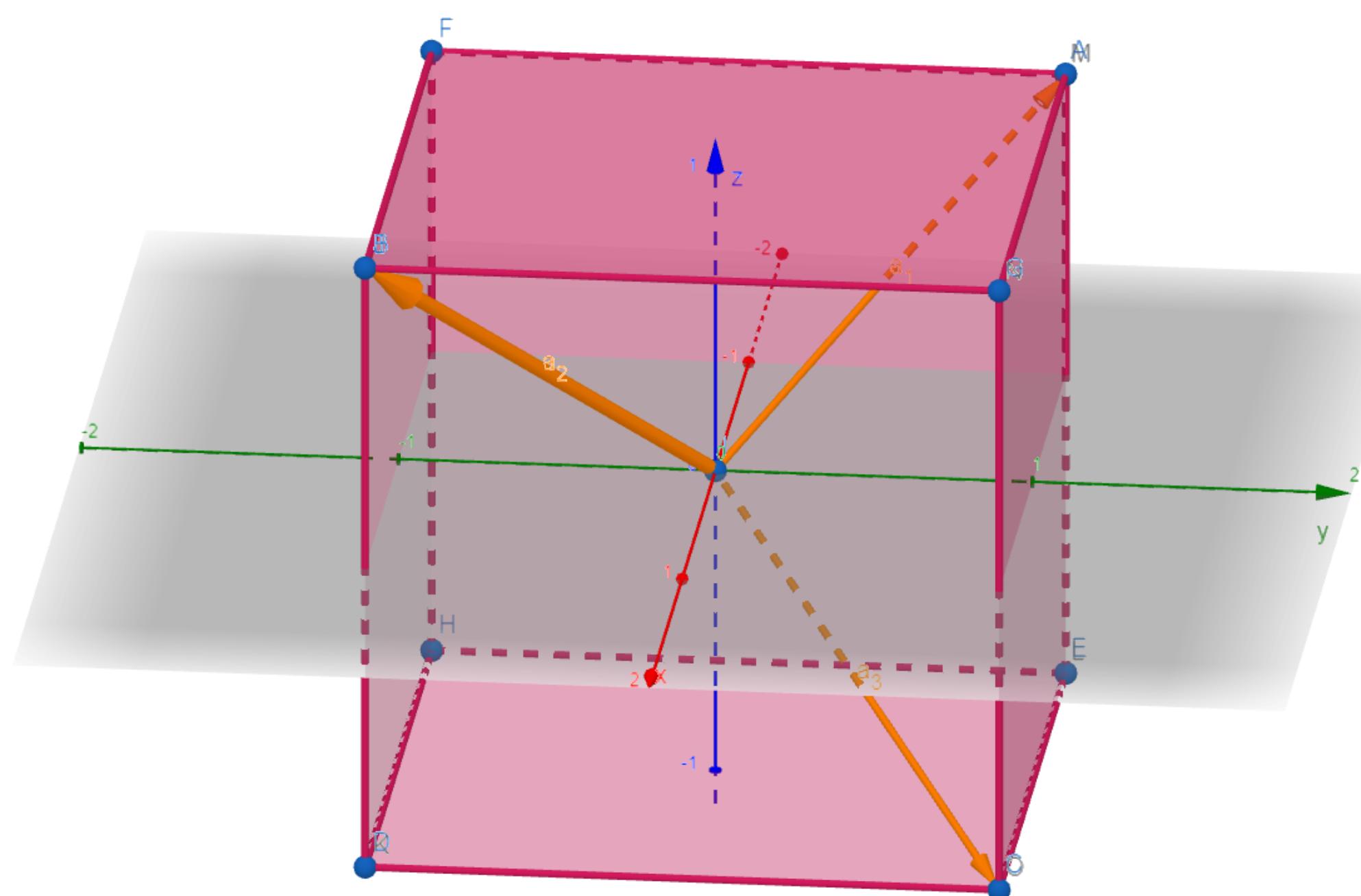


$$H(-a) = t \quad H(0) = \epsilon \quad H(a) = t$$

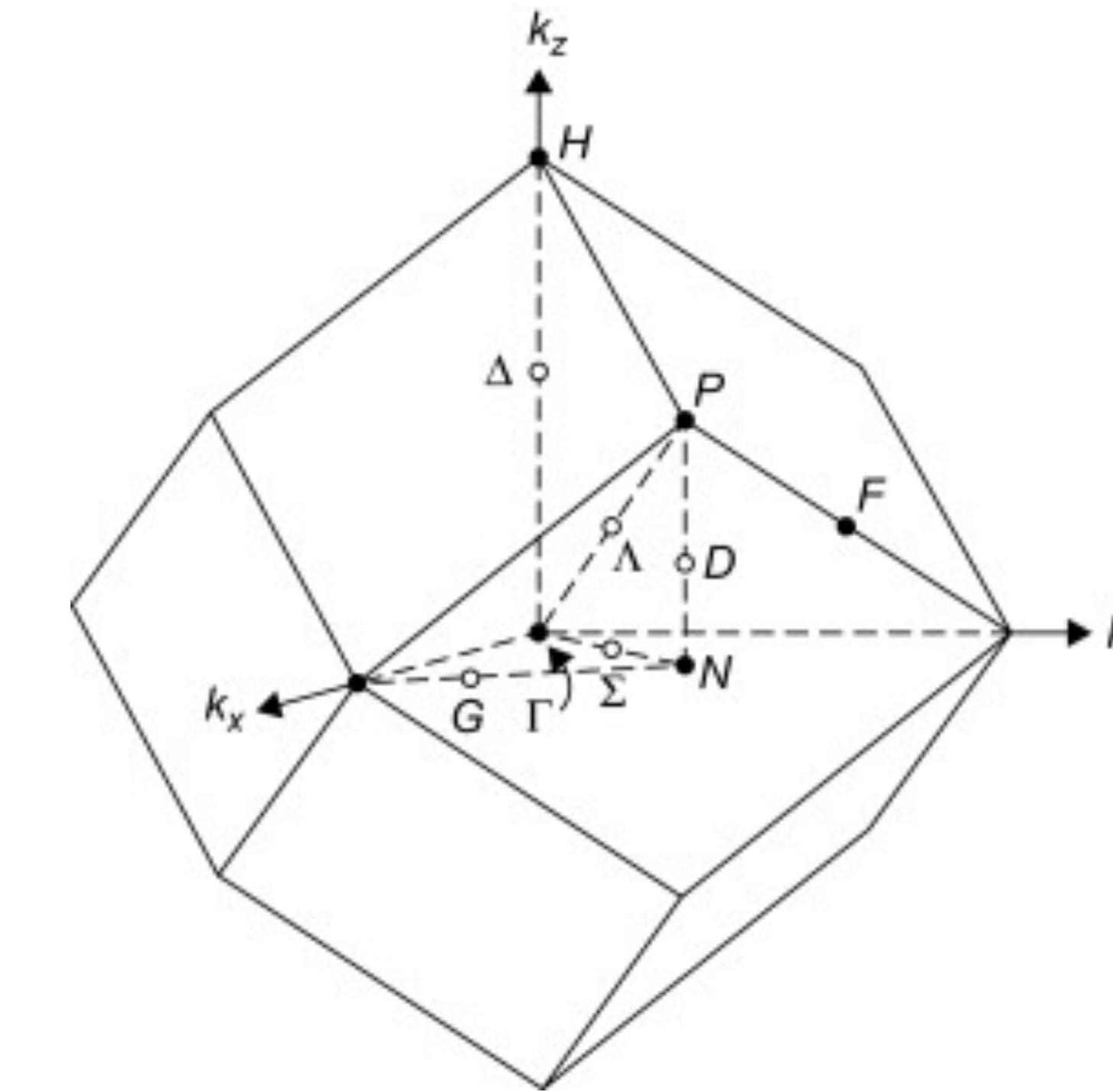
$$\begin{aligned} H(k) &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\tau_j-\tau_i)} H(\mathbf{R}) && \text{Es un número} \\ &= \epsilon + t e^{ika} + t e^{-ika} \\ &= \epsilon + 2t \cos ka && t < 0 \end{aligned}$$



Ejemplo Litio



(a) Celda en el espacio real



(b) Primera zona de Brillouin con sus puntos de alta simetría [6].

Figura 8: Celdas primitivas del litio en el espacio real y en el espacio recíproco.

Ejemplo Litio

Tomando los vectores de la red como:

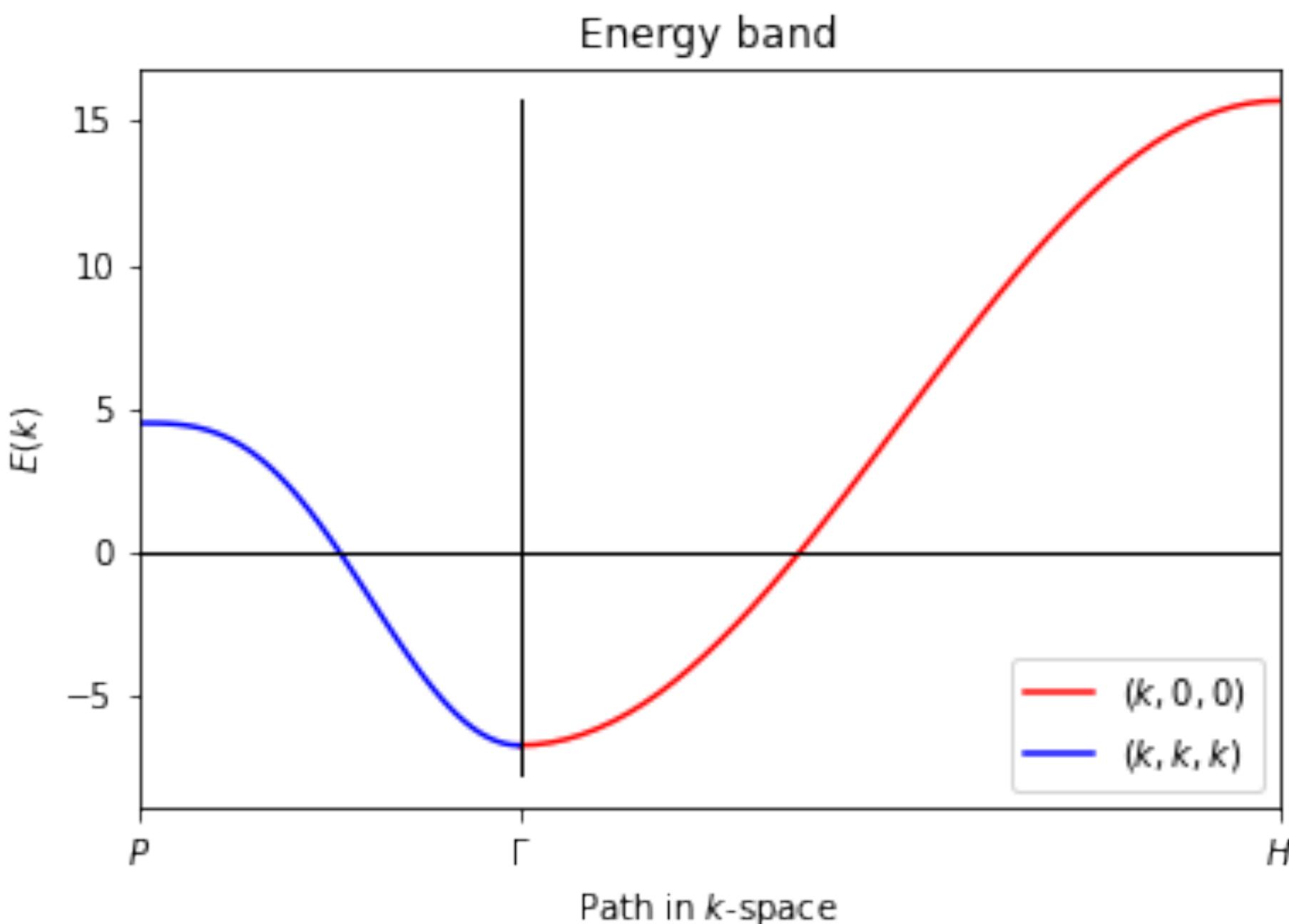
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Los vecinos más cercanos son: $\mathbf{R} \in \{0, \pm \mathbf{a}_1, \pm \mathbf{a}_2, \pm \mathbf{a}_3, \pm (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)\}$

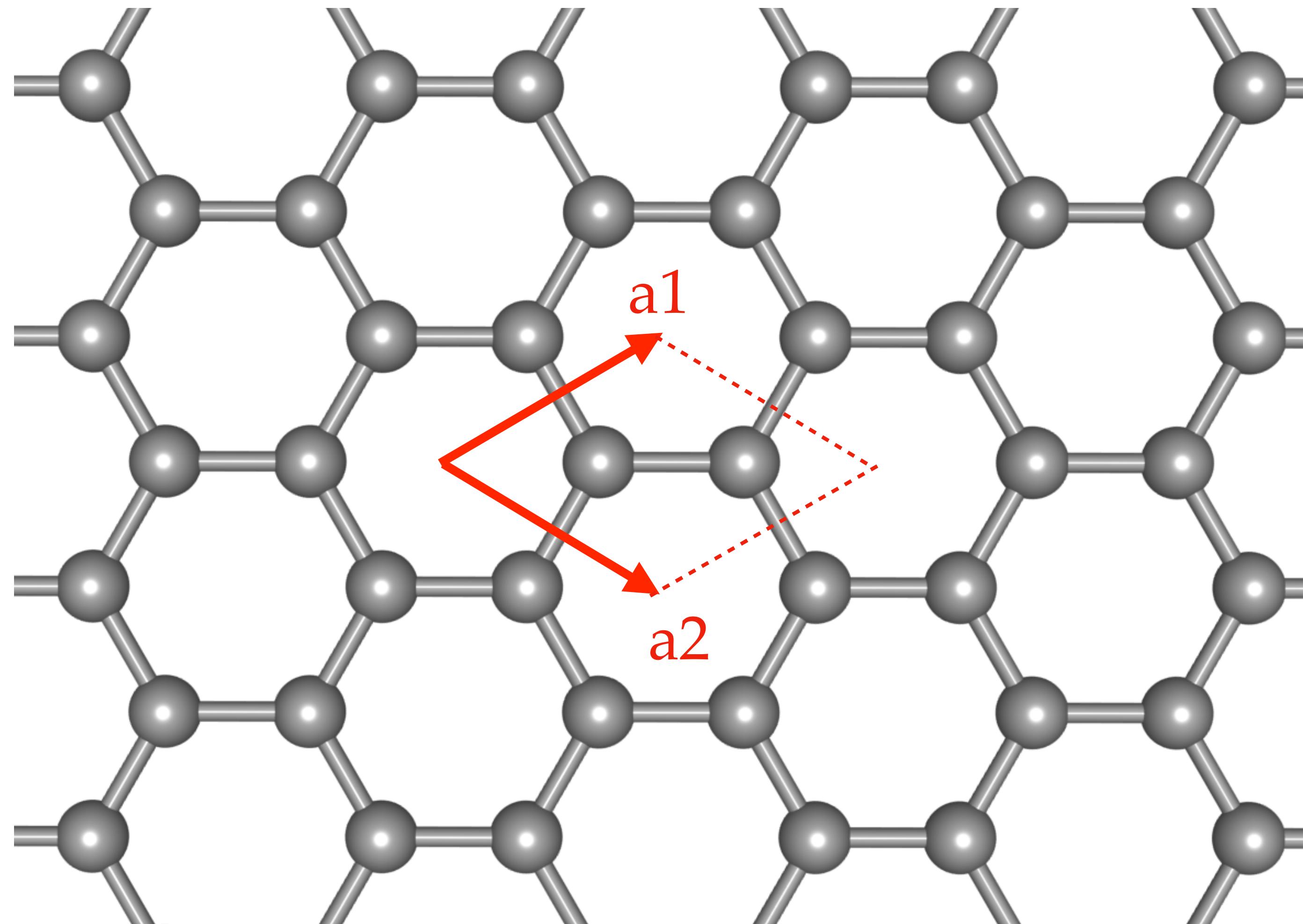
$$\begin{aligned} H(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\tau_j-\tau_i)} H(\mathbf{R}) \\ &= E_s + t \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_3} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_3} \right) + \\ &\quad + t \left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_3} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_3} \right) \\ &= E_s + 2t[\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2) + \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3) + \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3))] \\ &= E_s + 2t \left[\cos\left(\frac{a}{2}(-k_x + k_y + k_z)\right) + \cos\left(\frac{a}{2}(k_x - k_y + k_z)\right) + \cos\left(\frac{a}{2}(k_x + k_y - k_z)\right) \right] \\ &\quad + 2t \cos\left(\frac{a}{2}(k_x + k_y + k_z)\right) \\ &= E(\mathbf{k}) \end{aligned}$$

Ejemplo Litio

$$E(\mathbf{k}) = \begin{cases} E_s + 2t \cos\left(\frac{ka}{2}\right) & \mathbf{k} = (k, 0, 0) \\ E_s + 6t \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 2t \cos\left(3\frac{ka}{2}\right) & \mathbf{k} = k(1, 1, 1) \end{cases}$$



Ejemplo Grafeno

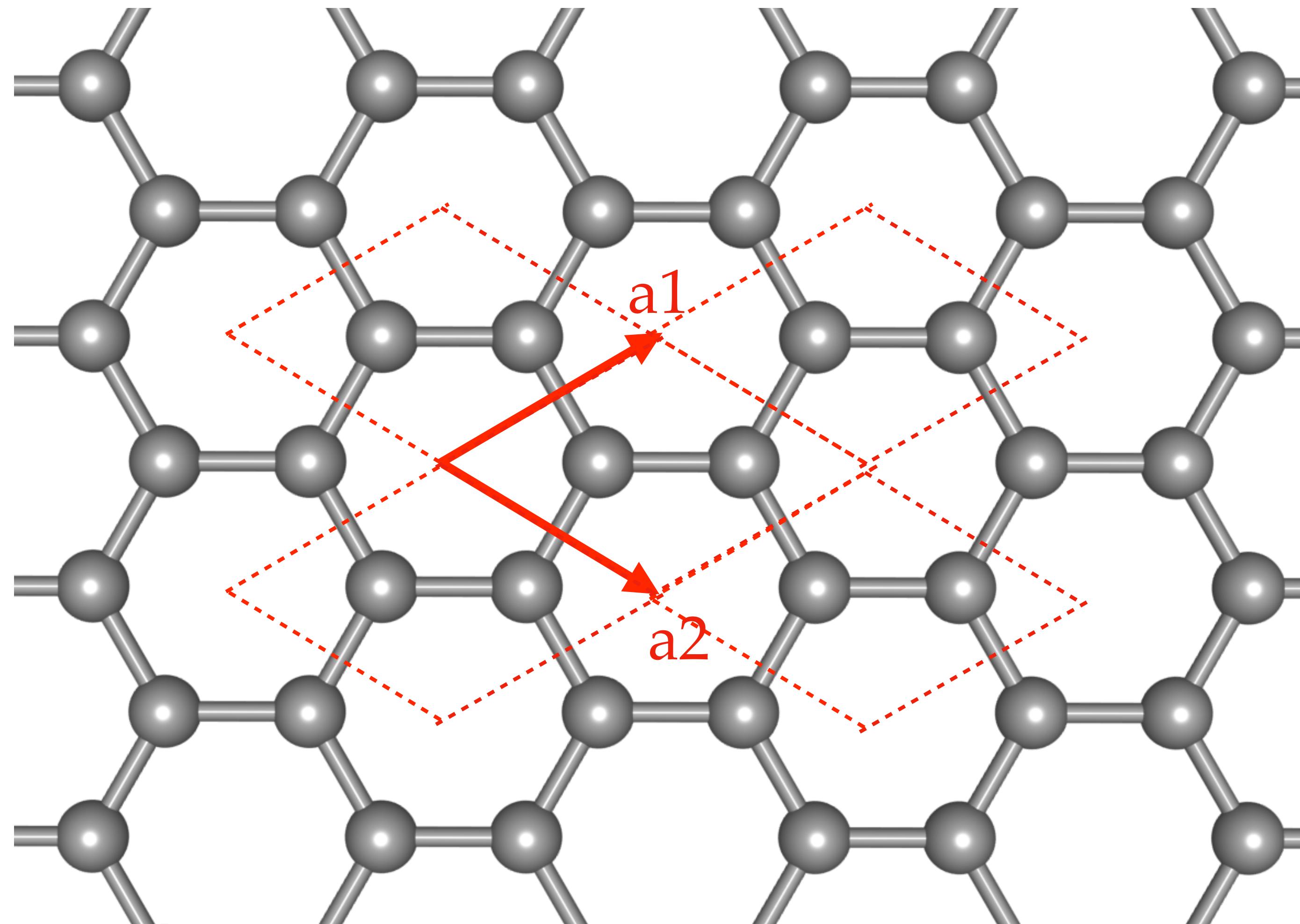


Ejemplo Grafeno

$$H(0) = \begin{pmatrix} E_p & t \\ t & E_p \end{pmatrix}$$

....

Ejemplo Grafeno



Ejemplo Grafeno

$$H(\mathbf{0}) = \begin{pmatrix} E_p & t \\ t & E_p \end{pmatrix}$$

$$H(\mathbf{a}_1) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t & 0 \end{pmatrix} \quad H(-\mathbf{a}_1) = \begin{pmatrix} 0 & t \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$H(\mathbf{a}_2) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ t & 0 \end{pmatrix} \quad H(-\mathbf{a}_2) = \begin{pmatrix} 0 & t \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$H(-\mathbf{a}_1) = H^\dagger(\mathbf{a}_1) \quad H(-\mathbf{a}_2) = H^\dagger(\mathbf{a}_2)$$

Ejemplo Grafeno

$$H_{11}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(0+\tau_1-\tau_1)} Ep = Ep$$

$$H_{12}(\mathbf{k}) = te^{i\mathbf{k}\cdot(\tau_2-\tau_1)} \left(e^{i\mathbf{k}\cdot 0} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} \right)$$

$$H_{21}(\mathbf{k}) = (H_{21}^{\mathbf{k}})^\dagger$$

$$H_{22}(\mathbf{k}) = H_{11}^{\mathbf{k}}$$

Ejemplo Grafeno: vecinos cercanos

Por lo que el hamiltoniano en el espacio recíproco es:

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} E_p & t\alpha(\mathbf{k}) \\ t\alpha^*(\mathbf{k}) & E_p \end{pmatrix}$$

con

$$\alpha(\mathbf{k}) = e^{i(\tau_2 - \tau_1)} \cdot (1 + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2})$$

Por tanto, los valores propios de energía son:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_p \pm t|\alpha(\mathbf{k})|$$

donde

$$|\alpha(\mathbf{k})|^2 = 3 + f(\mathbf{k})$$

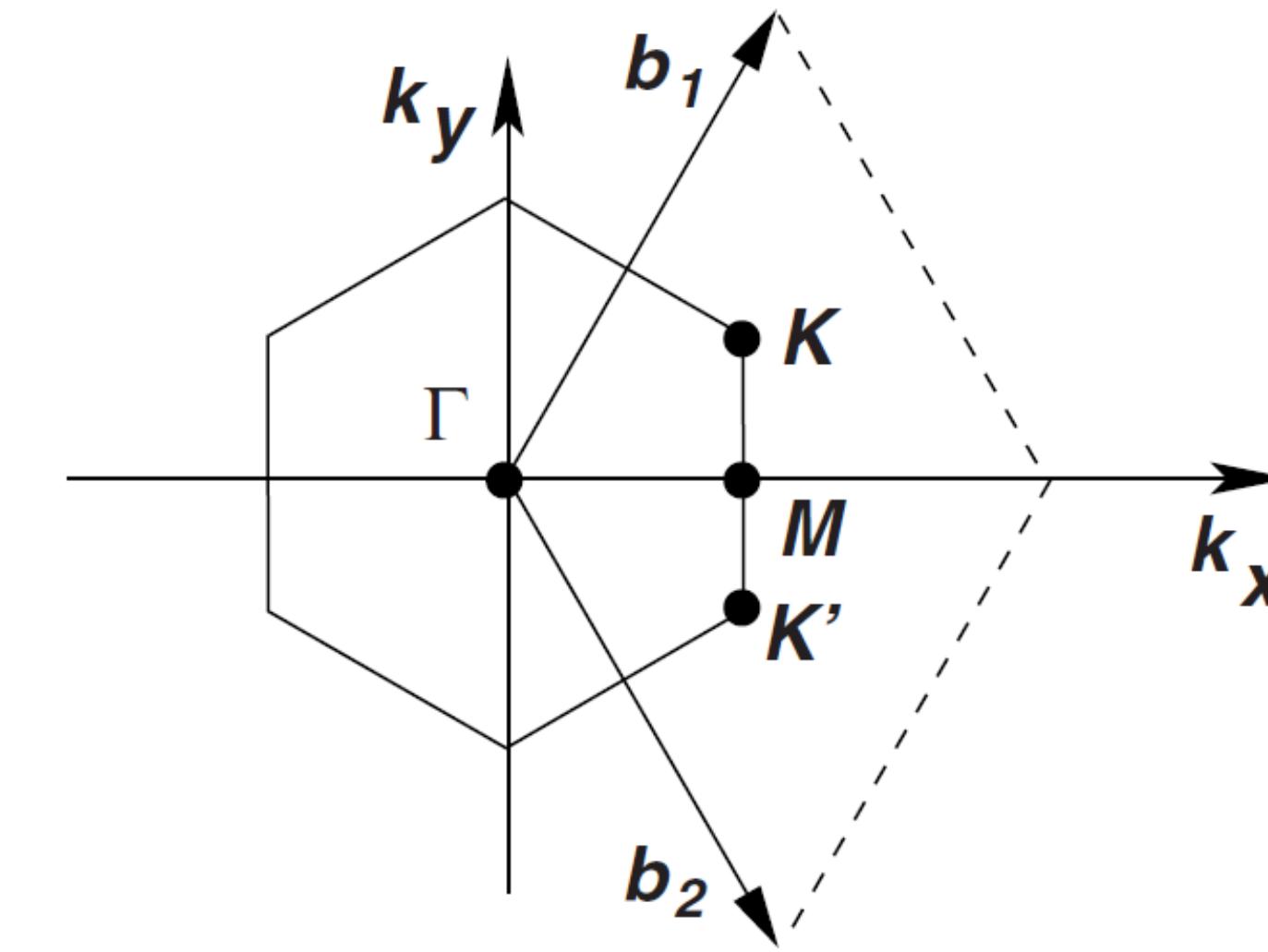
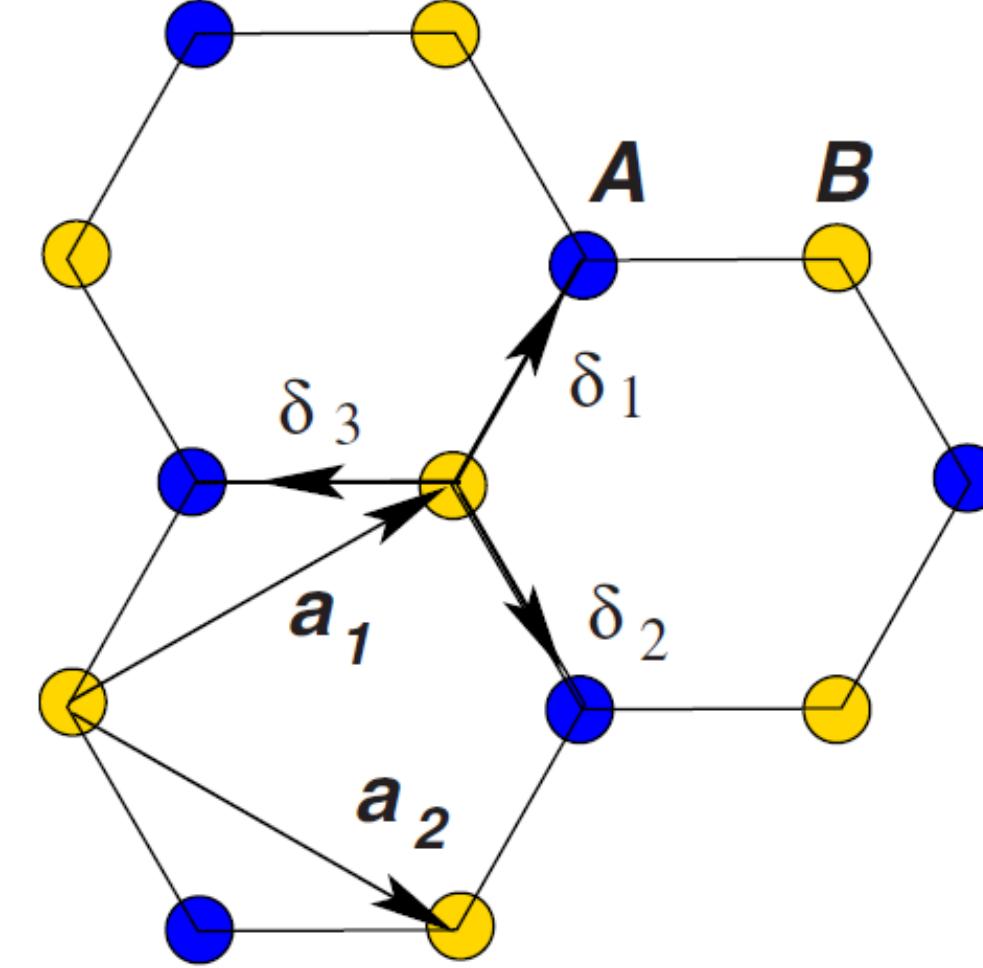
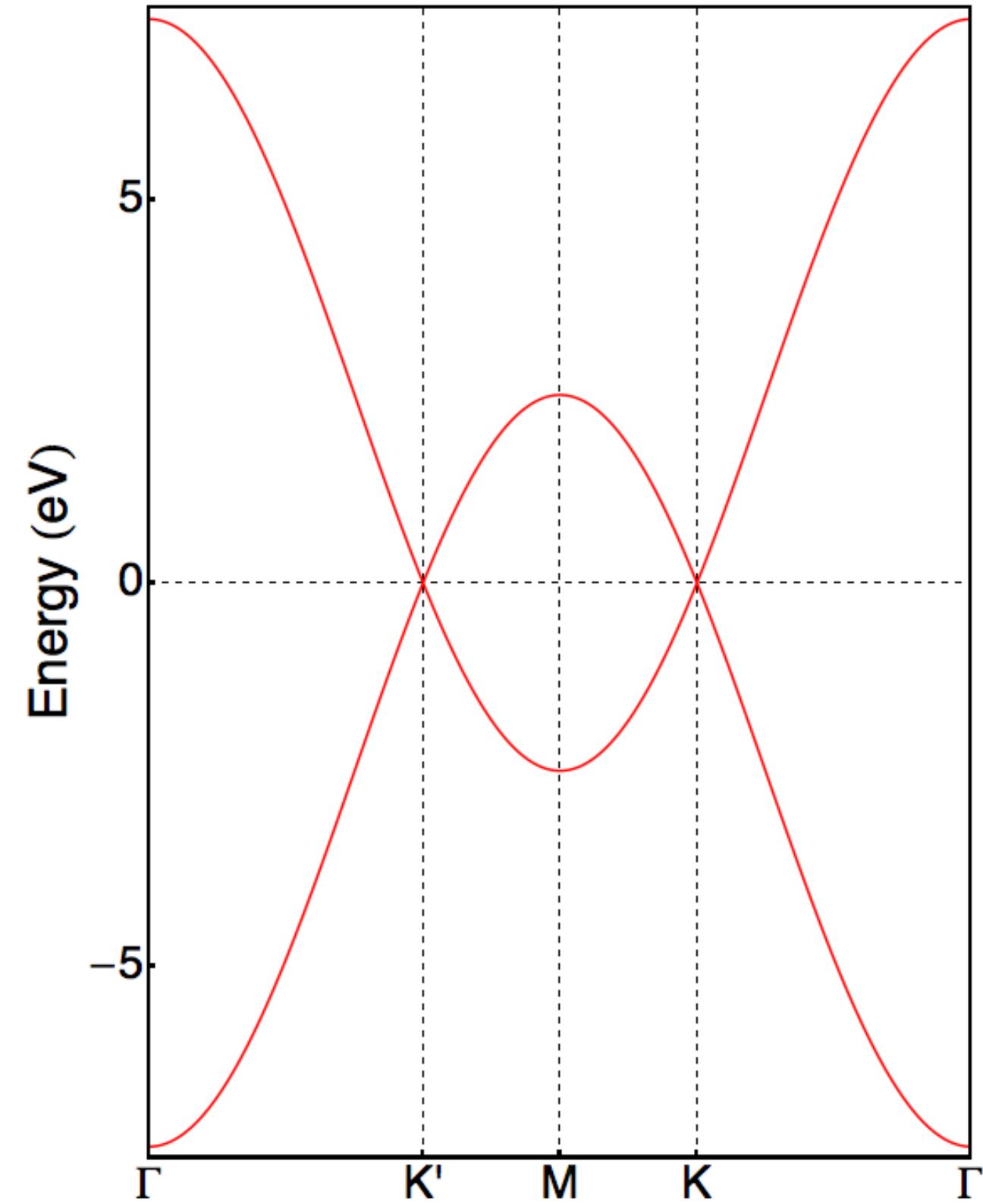
con

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_x a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_y a\right)$$

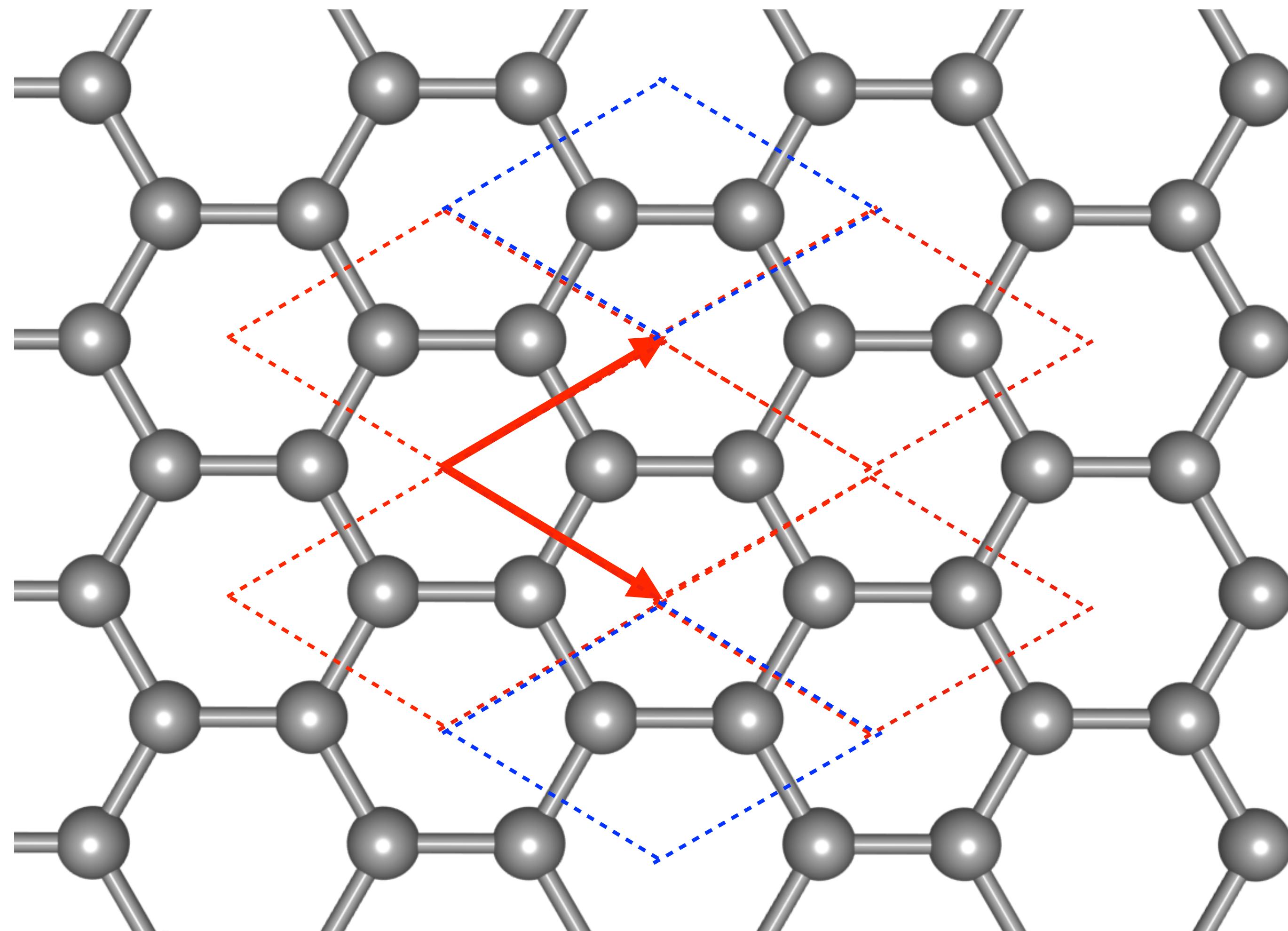
Así,

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = E_p \pm t\sqrt{3 + f(\mathbf{k})}$$

Ejemplo Grafeno: vecinos cercanos



Ejemplo Grafeno: segundos vecinos cercanos



¿Qué más podemos hacer?

PythTB

- 0D clusters
- 1D chains and ladders
- 2D layers (square lattice, hexagonal lattice, honeycomb lattice, etc.)
- 3D crystals
- clusters, ribbons, slabs, etc., cut from higher-dimensional crystals
- etc.
- adiabatic charge transport
- electric polarization
- anomalous Hall conductivity
- topological indices
- etc.

QuSpin 0.3.6

kwant

Quantum Transport

