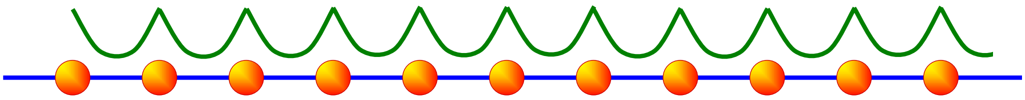
Huckel periòdic (Tight Binding a una banda)

Josep Planelles

December 16, 2010

1 Sistema 1D

En la Figura mostrem un cristall 1D i un element de base centrat en cada punt de la xarxa. Anomenem la constant de xarxa a.



Escrivim una funció no normalitzada en la forma[1],

$$u(r) = \chi_0 + c_1\chi_1(r) + c_{-1}\chi_{-1}(r) + \cdots = \sum_{-\infty}^{\infty} c_i\chi_i(r) \tag{1}$$

Fem notar que $\chi_m(r) = \chi_0(r - m\,a)$ de manera que també

$$u(r) = \sum_{-\infty}^{\infty} c_i\chi_0(r - i\,a) \tag{2}$$

Calculem els quoficients per a que $u(r)$ siga base de la k-èssima irrep del grup de translacions i escrivim $u_k(r)$, i.e., explicitem la irrep k en la notació. Tenim que:[2]

$$\begin{aligned}
\hat{T}(a)\,u_k(r) &= e^{ika}\,u_k(r) = e^{ika}\sum_{-\infty}^{\infty} c_i\chi_i(r) \\
\hat{T}(a)\sum_{-\infty}^{\infty} c_i\chi_i(r) &= \sum_{-\infty}^{\infty} c_i\hat{T}(a)\chi_i(r) = \sum_{-\infty}^{\infty} c_i\chi_{i-1}(r) = \sum_{-\infty}^{\infty} c_{i+1}\chi_i(r)
\end{aligned}$$

amb la qual cosa,

$$c_{i+1} = c_i\,e^{ika} \tag{3}$$

Des de (3) i com que $c_0 = 1$, concloem que $c_1 = e^{ika}$, i, per tant, $c_n = e^{ikna}$.

Veiem que tots els quoficients tenen doncs mòdul unitat, per la qual cosa la funció *normalitzada* la podrem escriure com

$$u_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{ikn}\chi_n(r) \tag{4}$$

on N és el nombre de centres o punts de la xarxa.

[1] Fixem-nos que hem triat el quoficient $c_0 = 1$.

[2] En la deducció cal tenir present que si $\hat{R}$ és una operació de simetria, $\hat{R}f(r) = f(\hat{R}^{-1}\,r)$. Per tant, per al cas de la translació $\hat{T}(a)$ tindrem que $\hat{T}(a)\chi_i(r) = \hat{T}(a)\chi_0(r - i\,a) = \chi_0(r - (i-1)\,a) = \chi_{i-1}(r)$.

Com que l'Hamiltonià commuta amb les translacions, $[\hat{\mathcal{H}}, \hat{T}(n\,a)] = 0$, l'element de matriu de l'Hamiltonià entre dues funcions $u_k(r)$ i $u_{k'}(r)$, que siguen base d'irreps differents, és nul: $\langle u_k(r)|\hat{\mathcal{H}}|u_{k'}(r)\rangle = 0$. Aleshores, la representació matricial de l'Hamiltonià en la base $\{u_k(r)\}$ és diagonal, de manera que,

$$E_k = \langle u_k|\hat{\mathcal{H}}|u_k\rangle = \frac{1}{N}\sum_{n\,m} e^{ik(m-n)a}\langle \chi_n|\hat{\mathcal{H}}|\chi_m\rangle \tag{5}$$

Anomenem $\langle \chi_n|\hat{\mathcal{H}}|\chi_n\rangle = \alpha$ i $\langle \chi_n|\hat{\mathcal{H}}|\chi_{n\pm1}\rangle = \beta$. La resta d'integrals són zero (en l'aproximació usualment utilitzada de primers veïns). Aleshores,

$$E_k = \frac{1}{N}\left[\sum_n \alpha + \sum_n (e^{ika} + e^{-ika})\beta\right] = \alpha + 2\beta\cos ka \tag{6}$$

2 Sistema 2D

Considerem una xarxa 2D generada per dos vectors ortogonals de diferent longitud $\vec{a}$ i $\vec{b}$. Anomenem $\vec{G}_1 = n\vec{a}$, $\vec{G}_2 = m\vec{b}$ i $\chi_{G_1G_2}$ l'element de base situat en el punt G_1, G_2.

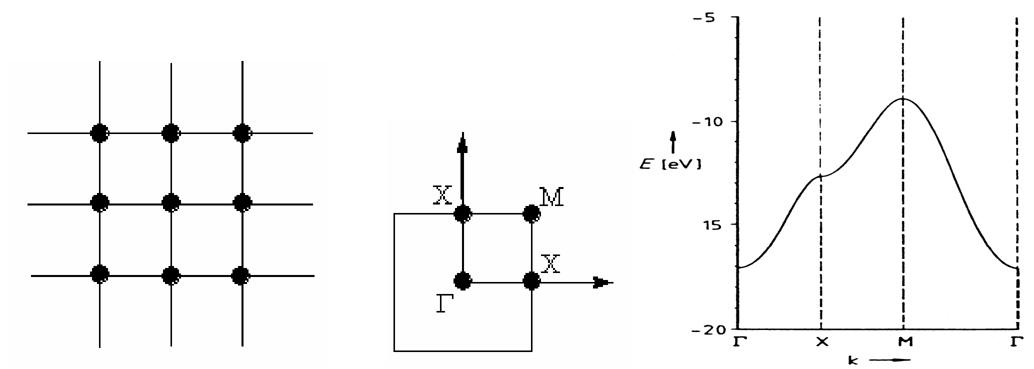
Anàlogament al cas anterior, definim la funció $u_{k_1k_2}(\vec{r})$, base de la irrep (k_1, k_2) del grup de translacions 2D:

$$u_{k_1k_2}(\vec{r}) = \frac{1}{N}\sum_{n,m} e^{ik_1na}e^{ik_2nb}\chi_{n,m}(\vec{r}) \tag{7}$$

on $\chi_{n,m}(\vec{r}) = \chi_0(\vec{r} - n\vec{a} - m\vec{b})$. I, anàlogament, concloem que,

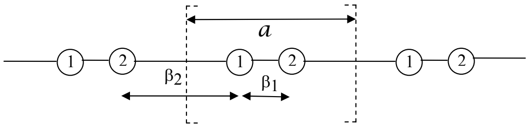
$$\begin{aligned}
E_{k_1,k_2} &= \langle u_{k_1k_2}|\hat{\mathcal{H}}|u_{k_1k_2}\rangle = \frac{1}{N}\sum_{n,m,p,q} e^{ik_1(m-n)a}e^{ik_2(q-p)b}\langle \chi_{n,p}|\hat{\mathcal{H}}|\chi_{m,q}\rangle \\
&= \frac{1}{N}\Bigg[\sum_{n,p}\alpha + \sum_{n,p} e^{ik_2b}\langle \chi_{n,p}|\hat{\mathcal{H}}|\chi_{n,p-1}\rangle + e^{-ik_2b}\langle \chi_{n,p}|\hat{\mathcal{H}}|\chi_{n,p+1}\rangle \\
&+ \sum_{n,p} e^{ik_1a}\langle \chi_{n,p}|\hat{\mathcal{H}}|\chi_{n-1,p}\rangle + e^{-ik_1a}\langle \chi_{n,p}|\hat{\mathcal{H}}|\chi_{n+1,p}\rangle\Bigg] \\
&= \frac{1}{N}\left[\sum_{n,p}\alpha + (e^{ik_2b} + e^{-ik_2b})\beta_1 + (e^{ik_1a} + e^{-ik_1a})\beta_2\right] \\
&= \alpha + \beta_1 2\cos k_2b + \beta_2 2\cos k_1a
\end{aligned} \tag{8}$$

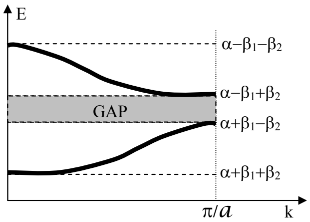
En la figura, que representa el cas particular $|\vec{a}| = |\vec{b}|$, mostrem projeccions de la banda E_{k_1,k_2} estudiada en les direccions $\Gamma \to X \to M \to \Gamma$ de la 1BZ.



3 Dos bandes en sistemes 1D

Considerem ara que cada punt de la xarxa 1D inclou dos àtoms i ubiquem una funció en cadascún d'ells (el cristall podria ser una cadena de molècules fortament interaccionats, vegeu Figura). Considerem tots els àtoms iguals. Per tant, les integrals monocèntriques seran totes iguals[3] $\langle\chi_i|\hat{\mathcal{H}}|\chi_i\rangle = \alpha$. Tenim dos tipus de integrals entre primers veïns: β_1 si els àtoms estan en el mateix punt de la xarxa i β_2 si són veïns però pertanyen a cel·les diferents (vegeu Figura).





Ara tenim dos orbitals en cada punt de xarxa $\chi_1(r - na - d/2)$ i $\chi_2(r - na + d/2)$, on d és la distància entre els àtoms 1 i 2. Formem orbitals de Bloch (i.e., orbitals adaptats a la simetria translacional) amb cada tipus d'orbital de base,

$$u_{1k}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{ikna}\chi_1(r - na - d/2) \qquad \text{i} \quad u_{2k}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_n e^{ikna}\chi_2(r - na + d/2) \tag{9}$$

Sabem que si les simetries k i k' del dos orbitals de Bloch són diferents, aleshores, $\langle k|\hat{\mathcal{H}}|k'\rangle = 0$. Tenim, doncs, que la matriu Hamiltoniana expandida amb aquesta base queda en forma de blocks de 2×2

$$\langle\hat{\mathcal{H}}\rangle = \begin{bmatrix} \langle 1k|\hat{\mathcal{H}}|1k\rangle & \langle 1k|\hat{\mathcal{H}}|2k\rangle \\ \langle 2k|\hat{\mathcal{H}}|1k\rangle & \langle 2k|\hat{\mathcal{H}}|2k\rangle \end{bmatrix} \tag{10}$$

Calculem els diferents elements de matriu,

$$\begin{aligned}
\langle 1k|\hat{\mathcal{H}}|1k\rangle &= \frac{1}{N}\sum_n \langle\chi_1(r - d/2)|\hat{\mathcal{H}}|\chi_1(r - d/2)\rangle = \alpha \\
\langle 2k|\hat{\mathcal{H}}|2k\rangle &= \frac{1}{N}\sum_n \langle\chi_2(r + d/2)|\hat{\mathcal{H}}|\chi_2(r + d/2)\rangle = \alpha \\
\langle 1k|\hat{\mathcal{H}}|2k\rangle &= \frac{1}{N}\sum_n \langle\chi_1(r - d/2)|\hat{\mathcal{H}}|\chi_2(r + d/2)\rangle + \frac{1}{N}\sum_n \langle\chi_1(r - d/2)|\hat{\mathcal{H}}|\chi_2(r - a + d/2)e^{ika}\rangle \\
&= \beta_1 + \beta_2 e^{ika} \\
\langle 2k|\hat{\mathcal{H}}|1k\rangle &= \beta_1 + \beta_2 e^{-ika}
\end{aligned}$$

Les energies variacionals les calcularem igualant a zero el determinant següent,

$$\begin{bmatrix} \alpha - E & \beta_1 + \beta_2 e^{ika} \\ \beta_1 + \beta_2 e^{-ika} & \alpha - E \end{bmatrix} = 0 \tag{11}$$

que dóna lloc a,

$$E = \alpha \pm \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2 \cos ka} \tag{12}$$

En la figura grafiquem les dues bandes obtingudes, que observem separades per un *gap* d'energies prohibides.

[3]Podríem considerar el cas d'atoms diferents en les posicions 1 i 2, de manera que tindríem dues intergrals monocèntriques α_1 i α_2.