

Guía 4: Modelo de enlaces fuertes

1. Derivación del modelo enlaces fuertes (TB, *tight-binding*).

Considere un cristal periódico descripto por

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = [\hat{H}_A + \Delta U(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

donde \hat{H}_A es un Hamiltoniano local de referencia y $\Delta U(\mathbf{r})$ es un potencial periódico.

Sea $\{|n, \mathbf{R}\rangle\}$ una base de orbitales localizados centrados en los sitios \mathbf{R} de la red de Bravais, con $n = 1, \dots, N_{\text{orb}}$. En la aproximación de enlaces fuertes, este subespacio describe bien las bandas de interés. Suponga ortonormalidad:

$$\langle n, \mathbf{R} | m, \mathbf{R}' \rangle = \delta_{nm} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}.$$

a) **Expansión LCAO.** Aproxime un autoestado del cristal como

$$|\psi\rangle = \sum_{n, \mathbf{R}} c_{n\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}\rangle.$$

Inserte esta expansión en $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ y proyecte con $\langle n, \mathbf{R} |$ para mostrar que los coeficientes satisfacen un sistema lineal homogéneo:

$$\sum_{m, \mathbf{R}'} H_{nm}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') c_{m\mathbf{R}'} = E c_{n\mathbf{R}}, \quad H_{nm}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \equiv \langle n, \mathbf{R} | \hat{H} | m, \mathbf{R}' \rangle.$$

b) **Invariancia translacional.** Usando que el cristal es periódico, muestre que

$$H_{nm}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = H_{nm}(\mathbf{0}, \mathbf{R}' - \mathbf{R}) \equiv h_{nm}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}).$$

c) **Energías de sitio (*onsite*) y salto (*hoppings*).** Defina

$$\varepsilon_n \equiv \langle n, \mathbf{R} | \hat{H} | n, \mathbf{R} \rangle, \quad \gamma_{nm}(\mathbf{R}) \equiv -\langle n, \mathbf{0} | \hat{H} | m, \mathbf{R} \rangle \quad (\mathbf{R} \neq \mathbf{0}),$$

y deduzca

$$\langle n, \mathbf{R} | \hat{H} | m, \mathbf{R}' \rangle = \varepsilon_n \delta_{nm} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} - \gamma_{nm}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}).$$

d) **Transformada de Fourier en la red (Wannier–Bloch).** Defina los estados de Bloch construidos a partir de la base localizada:

$$|n, \mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |n, \mathbf{R}\rangle, \quad \mathbf{k} \text{ en la 1ZB.}$$

Muestre que la transformación inversa puede escribirse como

$$|n, \mathbf{R}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |n, \mathbf{k}\rangle.$$

Interprete $|n, \mathbf{R}\rangle$ como una **función de Wannier** (estado localizado) y $|n, \mathbf{k}\rangle$ como el estado de **Bloch** correspondiente (estado extendido).

e) **Hamiltoniano en espacio recíproco.** Calcule

$$H_{nm}(\mathbf{k}) \equiv \langle n, \mathbf{k} | \hat{H} | m, \mathbf{k} \rangle$$

y muestre que

$$H_{nm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_n \delta_{nm} - \sum_{\mathbf{R} \in \mathcal{R}_D} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \gamma_{nm}(\mathbf{R}),$$

donde \mathcal{R}_D es el conjunto de desplazamientos retenidos. La aproximación de enlaces fuertes práctica consiste en truncar \mathcal{R}_D a unos pocos vecinos (por ejemplo, primeros o segundos vecinos), asumiendo que $\gamma_{nm}(\mathbf{R})$ decae rápidamente con $|\mathbf{R}|$.

f) **(Opcional) Hermiticidad.** A partir de $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$, pruebe que

$$\gamma_{mn}(-\mathbf{R}) = \gamma_{nm}^*(\mathbf{R}),$$

y concluya que $H(\mathbf{k})$ es hermítico para todo \mathbf{k} .

2. Modelo TB sin base (1NN – 1D/2D/3D).

Considere el modelo de enlaces fuertes (TB) en redes monoatómicas con un orbital s por sitio, energía de sitio ε y salto t sólo a primeros vecinos. Estudie:

- a) cadena lineal (1D),
- b) red cuadrada (2D),
- c) cúbica simple (3D).

Para cada caso:

- a) Halle la dispersión $E(\mathbf{k})$ y grafíquela a lo largo de los puntos de alta simetría (Γ, X, M, R , según corresponda). A $T = 0$, ubique E_F para 1 electrón por orbital.
- b) A partir de la dispersión, dibuje cualitativamente $g(E)$ sobre el mismo eje de energía, indicando los bordes de banda y el tipo de singularidades de van Hove.

3. Modelo TB sin base (1NN+2NN – 3D).

Considere una red cúbica simple (SC) de parámetro a con un orbital s por sitio, energía de sitio ε , salto t a primeros vecinos (distancia a) y salto t' a segundos vecinos (distancia $\sqrt{2}a$).

- a) Halle la dispersión $E(\mathbf{k})$ en la aproximación 1NN+2NN.
- b) Grafique $E(\mathbf{k})$ a lo largo del recorrido $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow R \rightarrow \Gamma$, con

$$\Gamma = (0, 0, 0), \quad X = \left(\frac{\pi}{a}, 0, 0\right), \quad M = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0\right), \quad R = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right).$$

- c) A partir de la dispersión, dibuje cualitativamente $g(E)$ sobre el mismo eje de energía, indicando los bordes de banda y cómo se modifican las energías asociadas a singularidades de

van Hove al variar t' .

- d) A $T = 0$, ubique E_F para 1 electrón por orbital. Discuta qué cambia respecto del caso $t' = 0$.

4. Modelo TB con base (1NN – 1D).

Considere modelos TB en 1D con una base (más de un sitio/orbital por celda). En cada caso, halle la relación de dispersión $E_n(k)$ (todas las bandas), ubique el nivel de Fermi E_F a $T = 0$ para distintas ocupaciones y dibuje cualitativamente la densidad de estados $g(E)$, indicando bordes de banda y singularidades de van Hove.

- a) **Cadena dimerizada (dos sitios por celda).** Cadena 1D con dos átomos A y B por celda y saltos alternados t y t' entre primeros vecinos.
- b) **Red tipo escalera (dos cadenas acopladas).** Dos cadenas 1D acopladas: salto t_{\parallel} a lo largo de cada pierna y salto t_{\perp} entre piernas (peldaños). Suponga un orbital por sitio.
- c) **Cadena con dos orbitales por sitio (s y p_x).** Cadena 1D con dos orbitales por sitio, s y p_x , con energías ε_s y ε_p . Los saltos a primeros vecinos son $-t_s$ (entre $s-s$), $+t_p$ (entre p_x-p_x) y t_{sp} (hibridación $s-p_x$).

Para cada modelo, discuta el efecto de igualar o anular saltos (por ejemplo $t = t'$, $t_{\perp} = 0$, $t_{sp} = 0$): ¿se abren o cierran gaps?, ¿cómo cambia $g(E)$? y ¿cuándo espera un comportamiento metálico o aislante a $T = 0$?

5. Modelo TB con base (1NN+2NN – 2D).

Un material está formado por una capa bidimensional de átomos idénticos que forman una red cuadrada de parámetro a en el plano xy . En cada sitio hay dos orbitales, p_x y p_y , con la misma energía de sitio ε . Considere un modelo TB con acoplamientos hasta segundos vecinos:

- **Primeros vecinos (1NN)** a distancia a . Por simetría, sólo hay acoplamiento entre orbitales del mismo tipo. Los parámetros de salto se definen como

$$\begin{aligned} t_{xx}(\pm a\hat{x}) &= t, & t_{yy}(\pm a\hat{x}) &= -t', & t_{xy}(\pm a\hat{x}) &= 0, \\ t_{yy}(\pm a\hat{y}) &= t, & t_{xx}(\pm a\hat{y}) &= -t', & t_{xy}(\pm a\hat{y}) &= 0. \end{aligned}$$

- **Segundos vecinos (2NN)** a distancia $\sqrt{2}a$. Sólo hay acoplamiento entre orbitales distintos:

$$t_{xy}(a, a) = -t'', \quad t_{xy}(-a, -a) = -t'', \quad t_{xy}(a, -a) = +t'', \quad t_{xy}(-a, a) = +t'',$$

mientras que $t_{xx}(2\text{NN}) = t_{yy}(2\text{NN}) = 0$. Suponga hermiticidad: $t_{yx}(\mathbf{R}) = t_{xy}(\mathbf{R})$.

- a) Escriba el Hamiltoniano $H(\mathbf{k})$ en la base $\{p_x, p_y\}$ y halle las bandas $E_{\pm}(\mathbf{k})$.
- b) Grafique $E_{\pm}(\mathbf{k})$ a lo largo del recorrido $\Gamma \rightarrow X \rightarrow M \rightarrow \Gamma$, con $\Gamma = (0, 0)$, $X = (\pi/a, 0)$, $M = (\pi/a, \pi/a)$.
- c) Dibuje cualitativamente la densidad de estados total $g(E)$ e identifique las energías asociadas a singularidades de van Hove.