

Cadena infinita de átomos y cadena de Coulomb: método *tight binding*

Infinite chain of atoms and Coulomb chain: tight binding method

Cristhian Aguirre¹, Miryam Rincón-Joya^{2a}, José Barba-Ortega^{2b}

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, Brasil. Correo electrónico: caaguirret@unal.edu.co

²Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Colombia. Correos electrónicos: ^amrinconj@unal.edu.co, ^bjjbarbao@unal.edu.co

Recibido: 6 mayo, 2018. Aceptado: 11 agosto, 2018. Versión final: 2 octubre, 2018.

Resumen

La solución en mecánica cuántica para sistemas, en la cual el operador de Hamilton no depende del tiempo (estados estacionarios), se centra en la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Sin embargo, cuando el sistema se transforma en un sistema con muchas partículas, la solución de la ecuación no se puede abordar por medios analíticos. Por tal motivo, existen varios métodos de solución aproximada, los cuales se enmarcan en dos grandes categorías: los numéricos y los autoconsistentes. La diferencia esencial radica en el proceso que debe seguirse para encontrar las soluciones. Entre todos los métodos, uno que es de gran aplicación en problemas con muchas partículas es el denominado *tight binding* (enlace fuerte), ya que permite cierta libertad de programación y de seguimiento del algoritmo, y además cuenta con muy buenos márgenes de aproximación. De acuerdo con lo anterior, en el presente trabajo de investigación se establecerán las generalidades del método, así como su aplicación en dos problemas específicos (conjunto de cargas lineales y potencial coulombiano). Adicionalmente, se desarrollarán los dos sistemas mencionados por tres razones principales. La primera se asocia con la simplicidad del proceso y esclarecimiento del método; la segunda se relaciona con la utilidad de aplicación práctica del modelo físico en la ingeniería, los circuitos integrados, alternadores de resistencia y demás sistemas complejos, y la tercera, porque en algunas referencias se realiza una comparación de los métodos alternativos (generalmente autoconsistentes) a problemas muy similares.

Palabras clave: ecuación de Schrödinger; métodos numéricos; sistemas electrónicos; *tight binding*.

Abstract

The solution in quantum mechanics for systems in which the Hamilton operator is not time-dependent (stationary states) focuses on the solution of the Schrodinger equation independent of time. However, when the system becomes one with many particles, the solution of the equation cannot be addressed by analytical means. Therefore, there are several methods of approximate solution; these fall into two broad categories: the numerical and the self-consistent. The essential difference lies in the process that must be followed to find those solutions. Among these methods, one that is widely applied to problems with many particles is the so-called Tight Binding (Hold Strong) as it allows some freedom of programming and tracking algorithm besides having very good approximation margins. In this article, an overview of the method and its application to three specific problems (set of linear loads and Coulomb potential) will be provided. These two systems will be developed for three main reasons. The first is associated with the simplicity of the process and clarification of the method, the second is related to the utility of practical application of the physical

model in engineering such as integrated circuits, resistance alternators and other complex systems, and the third is because in some references a comparison is made with alternative (usually self-consistent) methods to very similar problems.

Keywords: tight binding; Schrödinger equation; infinite chain; Coulomb chain.

1. Introducción

Las generalidades del *Tight Binding Method* (TBM) y el método que se ha de seguir en cada uno de las etapas del cálculo numérico se abordan de acuerdo con los sistemas utilizados en las aplicaciones de ingeniería. Por tal motivo, se establece una metodología en la que la periodicidad de la red atómica puede desarrollarse mediante las celdas de Bravais, lo que facilita la solución de los problemas que presentan estructuras cristalinas [1]. La estructura de los materiales sólidos cristalinos puede representarse aproximadamente por medio de la figura (1), en la que el potencial eléctrico que experimenta cada átomo es la suma de todos los potenciales, porque el potencial asociado es una variable de configuración en cada sistema estudiado (véase ecuación [1]).

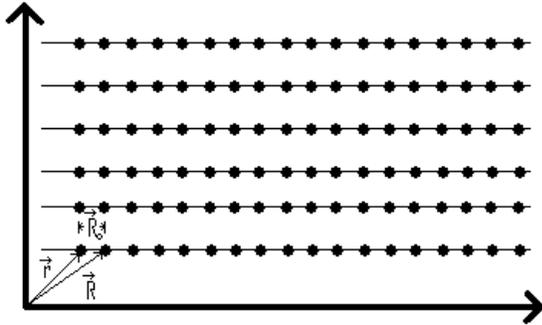


Figura 1. Red de Bravais del sistema estudiado.

$$\hat{V}(r) = \sum_{n=1}^{\infty} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (1)$$

Donde $\hat{V}(r)$ es el potencial sobre el átomo establecido como inicio de la red, y el potencial generado debido a los vecinos más cercanos se define por la expresión (2) [2], [3].

$$\hat{V}(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}_0 - \vec{R}) \quad (2)$$

Al introducir una nueva variable ($\vec{R}' = \vec{R} + \vec{R}_0$) en la expresión matemática (2), resulta la ecuación (3):

$$\hat{V}(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{n=1}^{\infty} V_{at}(\vec{r} - \vec{R}') \quad (3)$$

En general, la ecuación (3) es la relación que describe el potencial en una red periódica, con un átomo por celda unitaria [4]. Sin embargo, para los átomos internos de la celda, el método se generaliza al ser aplicado a la cadena lineal de átomos; en la solución de la ecuación de Schrödinger se debe definir el operador de Hamilton [2], [3].

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = \sum_i -\nabla^2 + \hat{V}(r_i) \quad (4)$$

El operador de Hamilton tiene en cuenta la contribución para los n átomos, y por esto se establece como sumatoria, bajo el índice i , que recorre todas las partículas. Ya con este operador definido, se puede hacer uso de la ecuación de Schrödinger, independiente del tiempo [4], [5].

$$\hat{H}|\phi_n\rangle = E|\phi_n\rangle \quad (5)$$

La ecuación (5) no es separable por el término de interacción entre los átomos [6], que depende de dos coordenadas del sistema; por tal motivo, una de las técnicas usadas para solucionar la ecuación (5) es aplicar la técnica de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) [4],[6].

En aplicaciones en ingenierías, tales como el estudio del transporte electrónico en conductores en los que se insertan nanoporos que restringen el flujo de portadores, el conductor se describe mediante el método de enlaces fuertes (*tight-binding*) [2],[7]. El cálculo de los coeficientes de transmisión a través del sistema se realiza mediante la fórmula de Landauer, en el régimen balístico a bajas temperaturas, y las funciones de Green fuera del equilibrio nos permiten determinar la influencia de los contactos semiinfinitos sobre el conductor con nanoporos, mediante un algoritmo recursivo [3],[6], [7].

2. Técnica

Dada la expresión (3), resulta más sencilla la solución (por lo menos para programar) si se expresa la función $|\phi_n\rangle$, como una superposición lineal de funciones de Bloch [2].

$$B_{n,R}(r) = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})} \phi_n(r-R) \quad (6)$$

La suma se realiza sobre la variable R , ya que cambia al recorrer cada una de las celdas. N es el número de partículas que se consideran. Además, estas funciones deben cumplir ciertos requisitos. Uno de ellos es que, al evaluarse en otro punto (átomo), debe resultar la misma función por el producto de un término constante [8].

$$\begin{aligned} & B_{n,R}(r+R_0) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i(\vec{k}\cdot(\vec{r}+R_0))} \phi_n(rR_0) \end{aligned} \quad (7)$$

Se realiza un cambio de variable $(R+R_0) = R'$, y se expande el exponente en la función exponencial.

$$B_{n,R}(R') = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i(\vec{k}\cdot R')} \phi_n(R') \quad (8)$$

El método general aplicado en LCAO se basa en la expansión de la función de onda en funciones de Bloch. Esto es de gran importancia, ya que mediante estas funciones la solución autoconsistente del sistema es simple en términos de programación [6],[8]. Ahora bien, para los sólidos, los niveles están tan solapados, que no se puede diferenciar el uno del otro. Por esto se puede abordar el sistema como, si en vez de tener niveles discretos, se tuviese un continuo de nivel (Banda) [9], [10]. Mediante lo anterior, expandimos la función de onda teniendo como base las funciones de Bloch.

$$\psi(r) = \sum_n b_n(r) B_{n,r} \quad (9)$$

Donde los coeficientes $b_n(r)$ deben determinarse mediante un proceso que se indicará un poco más adelante. Con esto, la ecuación de Schrödinger adquiere la siguiente forma [9]:

$$\hat{H}_{m,n} b_n(r) = \epsilon_n \delta_{n,m} b_n(r) \quad (10)$$

Donde H_{mn} es el valor esperado del hamiltoniano como base de las funciones de Bloch; S_{mn} es la matriz de solapamiento, que indica que las funciones no son necesariamente ortonormales. Ya en principio la solución de (7) se puede hacer del modo usual, mediante la ecuación secular [2].

3. Átomos en la red

Los desarrollos anteriores consideraban que solo existía un átomo por celda unitaria; sin embargo, se puede expandir el análisis a átomos interiores a la red unitaria, adicionando un término τ_i , [3],[5], para el

posicionamiento de dicho átomo, de lo que queda la expresión para la suma de Bloch.

$$B_{n,k,i} = \frac{1}{\sqrt{n}} e^{i(\vec{k}\cdot(r+\tau_i))} \phi_n(r+\tau_i) \quad (11)$$

Se iguala esta suma de Bloch en la ecuación de Schrödinger [10], [11].

$$\hat{H}_{m,n,i} b_n(r) = \epsilon_n \delta_{n,m} i b_n(r) \quad (12)$$

Esta expresión contiene los átomos que posiblemente no están en la red, con lo cual puede establecerse la solución de cualquier red cristalina (periódica) con la inclusión de átomos externos [7], [12].

4. Espacio real y espacio TB

En la solución de cualquier sistema vía TB, debe realizarse una aclaración, y es que el espacio real de la red cristalina es diferente al espacio usado por el TBM [13], con lo cual esta transformación se debe realizar antes de poder hacer la inclusión de los términos en ecuación de Schrödinger [14]. Por tal motivo, partiremos de la expresión (7), la cual escribiremos implícitamente.

$$\hat{H}_{m,n,i} = \int_0^r \phi_m^*(r) \hat{H} \phi_n dr \quad (13)$$

Que, en notación de Dirac, puede resultar un poco más cómoda.

$$\hat{H}_{m,n,i} = \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle \quad (14)$$

Donde el término anterior informa cómo es la transición desde el orbital ϕ_n a ϕ_m , dado por el hamiltoniano. Sin embargo, el TBM opera bajo la función de Bloch [15], que implica una solución a los paquetes de onda electrónicos en el cristal, y su respectiva modulación. Esto quiere decir que debe realizarse una transformación a las ecuaciones en función de K , y no de la posición real de los átomos en la red. Esta transformación se hace vía transformada rápida de Fourier FFT [16], de la siguiente forma:

$$\hat{H}_{m,n,i,j} = \sum e^{ikr} \hat{H}_{n,m,i,j}(R) \quad (15)$$

$\hat{H}_{m,n,i,j}$ es el operador de Hamilton en función de la modulación electrónica en la red cristalina [14]. Aquí la suma se hace sobre todas las posibles posiciones de los átomos en la red. Este término es el primero en calcularse, junto con la matriz de solapamiento S_{nm} .

5. Terminología - parámetros de orden TB

Se introduce aquí la terminología usual para el desarrollo de TBM. Es importante resaltar esta notación, porque

existen términos que deben calcularse, y, aunque se dejen expresados –como, por ejemplo, el parámetro de salto \hat{t}_{ij} –, es importante resaltar que es una integral que debe calcularse[12] con las restricciones de la función escogida. Así pues, el primer término por calcular es el parámetro de salto, que indica cuál es la posibilidad de que un electrón en la red pase de ocupar un orbital ϕ_n a ocupar uno ϕ_m , y esta capacidad está relacionada por el hamiltoniano, que indica la energía que posee en el sistema, ya que es, para este caso específico, independiente del tiempo. Claro está que debe existir un parámetro de salto mínimo, y este es el de las primeras vecindades; es decir, el electrón tiene una mayor probabilidad de saltar a su vecino más cercano, y no directamente a una ocupación superior, para la cual es necesaria una energía mucho mayor:

$$\hat{H}_{mn,ij}(k) = \hat{t}_{ij} \quad (16)$$

Con ello calcularemos la energía del estado base.

$$\hat{t}_{ij}(0) = \int_0^r \phi_m^* \hat{H} \phi_n dr = \epsilon_n \delta_{nm} \quad (17)$$

Como se considera que los orbitales son ortonormales [1], la integral se transforma en la unidad. Además, esta energía debe ser equivalente para todas las posiciones de la red, y, por supuesto, para los vecinos cercanos, ya que es consecuencia de la periodicidad de la red.

$$\hat{t}_{ij}(0) = \epsilon_n \quad (18)$$

El siguiente término, en la terminología TBM, es el correspondiente a la matriz de solapamiento.

$$\hat{S}_{ij}(R) = \int_0^r \phi_m^* \phi_n dr = \langle \phi_m | \phi_n \rangle \quad (19)$$

Para lo cual obtendremos el primer término, ya que, como se indicó en la sección anterior, uno es el espacio real de la red, y otro, el espacio que maneja el TBM.

$$\hat{S}_{ij}(0) = \int_0^r \phi_m^* \phi_n dr = \langle \phi_m(0) | \phi_n(0) \rangle = 1 \quad (20)$$

$$\hat{S}_{ij}(0) = 1 \quad (21)$$

A continuación, se desarrollarán los dos ejemplos dados en la introducción (cadena lineal y cadena lineal con interacción tipo Coulomb). Hasta este punto ya la matemática del método está completa; falta establecer cómo opera en un problema específico.

6. Cadena lineal de átomos

El primer problema que se desarrollará es el de la cadena lineal de átomos. Primero, se aplicará el TBM para los dos primeros términos (vecinos cercanos), y luego para una cadena infinita. Se inicia con el cálculo del hamiltoniano en el espacio del TBM, ya que todos los términos deben pertenecer a este espacio:

$$\hat{H}_{nm}(K) = \sum_R e^{iK(R)} \hat{H}_{nm}(R) \quad (22)$$

Con la condición de que la expresión sea:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nm}(R) &= \int_0^r \phi_m^* \hat{H} \phi_n dr \end{aligned} \quad (23)$$

Se evalúa para el vecino de la izquierda ($R = -R_1$) del origen, y a la derecha del origen ($R = R_1$):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{nm}(R) &= e^{ik(0)} \hat{H}_{nm}(0) + e^{ik(R_1)} \hat{H}_{nm}(R_1) \\ &+ e^{ik(-R_1)} \hat{H}_{nm}(-R_1) + \dots \end{aligned} \quad (24)$$

Teniendo en cuenta la notación de la sección 3, se obtiene para cada término:

$$\hat{H}_{mn}(K) = \epsilon_n + \hat{t}_1(e^{ikR_1} + e^{-ikR_1}) \quad (25)$$

Se usan las propiedades de las funciones de Euler:

$$\hat{H}_{mn}(K) = \epsilon_n + 2\hat{t}_1(\cos(kR_1)) \quad (26)$$

Ahora para la matriz de solapamiento:

$$\hat{S}_{mn}(K) = \sum_R e^{ikR} \int_0^r \phi_m^*(R) \phi_n dr \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_{mn}(K) &= e^{ik(0)} + \int_0^r \phi_m^*(0) \phi_n(0) dr + e^{ikR_1} \\ &+ \int_0^r \phi_m^*(R_1) \phi_n(r_1) dr + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

Se obtiene:

$$\hat{S}_{mn}(K) = 1 + \hat{s}_1(e^{ikR_1} + e^{-ikR_1}) \quad (29)$$

Finalmente:

$$\hat{S}_{mn}(K) = 1 + 2\hat{s}_1(\cos(kR_1)) \quad (30)$$

Ahora debe igualarse esta expresión en (9):

$$\hat{H}_{mn}(K) b_n(k) = \epsilon_k \hat{S}_{nm} b_n(k) \quad (31)$$

$$(\epsilon_n + 2\hat{t}_1 \cos(kR_1))b_n(k) = \epsilon_k(1 + 2\hat{s}_1 \cos(kR_1)) \quad (32)$$

Al despejar ϵ_k , se obtiene:

$$\epsilon_k = \frac{(\epsilon_n + 2\hat{t}_1 \cos(kR_1))}{(1 + 2\hat{s}_1 \cos(kR_1))} \quad (33)$$

Que es la energía del sistema, hay que aclarar que los términos \hat{t}_1 y \hat{s}_1 son integrales que se realizan sobre un intervalo, por lo cual debe darse las funciones ϕ_m y ϕ_n , no existe un acuerdo, ya que esto se hace vía métodos *ab-initio*[2],[6], en los cuales se calculan estas integrales con dos tipos de funciones iniciales, las STO y GTO, y sobre estas mismas funciones existen variaciones como son las 3GTO y 2-STO, que implica la cantidad de núcleos en las que se va a desarrollar, esto agrega o baja la exactitud de la aproximación. Con esto en mente puede generalizarse el problema a n átomos, que en principio desarrollara la cadena infinita, aunque en esencia se trunca en algún punto.

$$\epsilon_k = \frac{(\epsilon_n + 2\hat{t}_1 \cos(kR_1) + \dots + 2\hat{t}_2 \cos(kR_2))}{(1 + 2\hat{s}_1 \cos(kR_1))} \quad (34)$$

7. Cadena lineal de átomos, cadena lineal de átomos con interacción de Coulomb

Ahora abordaremos el problema de una cadena de átomos, bajo interacción coulombiana, con lo cual el hamiltoniano en la base de las posiciones quedaría representado de la siguiente forma [3], [5]:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{k_e q}{r} \quad (35)$$

Con lo cual K_e es la constante eléctrica; q , la carga, y r , la distancia entre una carga y otra. Esta constante depende de la estructura estudiada. En general la solución vía *tight binding* es similar a la ya obtenida. Sin embargo, existe un término adicional, que da cuenta, a su vez, de dos términos adicionales, llamados de intercambio y de Coulomb.

$$\hat{H}_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (36)$$

Para el cual debe evaluarse para los vecinos cercanos:

$$\hat{H}_{\mu\nu}(R_1, -R_1) = \langle \phi_\mu \left| \frac{1}{R_1} \right| \phi_\nu - \langle \phi_\mu \left| \frac{1}{R_1} \right| \phi_\nu \rangle \quad (37)$$

En el caso de que las bases sean ortonormales, el término anterior será nulo. Sin embargo, en la gran generalidad de los casos, no lo son, y esto se ve reflejado en el hecho

de que exista la matriz métrica \hat{S} . Ahora bien, supondremos que, para el caso general, no es una base ortonormal, y que adicionalmente se deben calcular las integrales dobles, que significa que el núcleo de las funciones es diferente.

$$\hat{H}_{\mu\nu\psi\omega} = \langle \phi_{\mu\nu} \left| \frac{1}{R_1} \right| \phi_{\psi\omega} \rangle \quad (38)$$

La cual debe ser evaluada en $R_1, -R_1, R_2$ y $-R_2$, con lo cual la expresión para la solución del sistema vía *tight binding* quedaría:

$$\epsilon_k = \frac{(\epsilon_n + 2\hat{t}_1 \cos(kR_1) + \dots + 2\hat{t}_2 \cos(kR_2)) - \hat{H}_{\mu\nu\psi\omega}}{(1 + 2\hat{s}_1 \cos(kR_1)) + \hat{H}_{\mu\nu\psi\omega}} \quad (39)$$

8. Conclusiones

En mecánica cuántica, los sistemas complejos tienen extensas complicaciones, dado que la solución vía métodos analíticos es inviable, y, en algunos más puntuales, imposible. Bajo dicha visión, es importante establecer métodos aproximados de solución a dichos problemas. En el caso puntual de este artículo se dio cuenta de la forma de aplicación y proceso del TB (*tight binding*), para dos sistemas de interés: la cadena infinita de átomos y la red tipo Coulomb. Se escogieron estos sistemas por su interés aplicado a los sistemas de circuitos integrados y los sistemas operacionales basados en semiconductores. Su aplicación en la ingeniería ha sido de basta importancia en circuitos eléctricos, electrónicos, alternadores de resistencias e integrados complejos, lo que da cuenta del comportamiento físico del sistema cuántico, y de cómo implementar sistemas basados en ellos, para el mejoramiento del rendimiento, procesamiento y eficiencia de diferentes dispositivos electrónicos [17].

Referencias

- [1] W. Harrison, *Solid State Physics*. New York: Mac-Graw Hill, 2003.
- [2] A. Szabo, N Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. New York: Mac-Graw Hill, 1996.
- [3] M Ascroft, *Solid State Physics*. London: CPI Group, 2013.
- [4] Nouredine Zettili, *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. Chichester: John-Wiley, 2009.

- [5] L. Ballentine, *Quantum Mechanic Modern development*. London: World Scientific, 2005.
- [6] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*. New York: Mac-Graw Hill, 1989.
- [7] J. J Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*. London: Cambridge University, 2017.
- [8] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*. New York: Pergamon Press ed., 2011.
- [9] K. Huang, *Statistical Mechanics*. Ontario: John Wiley and Sons, 1987.
- [10] N. March, *Many-body Problem in Quantum Mechanics*. New York: Mac-Graw Hill, 1996.
- [11] R. Shankar, *Principles to quantum mechanics*. New York: Springer, 1998.
- [12] H. Ilback, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science (Advanced Texts in Physics)*. New York: Springer, 2003.
- [13] H. Høgaasen, J.M. Richard, P. Sorba, “Two-electron atoms, ions, and molecules,” *Am. J. Phys.*, vol. 78, no. 1, pp. 78-86, 2009. doi: 10.1119/1.3236392
- [14] W. Kohn, “Density functional theory: fundamentals and applications”, *Highlights of Condensed Matter Theory*, no. 2, pp. 1–15, 1985.
- [15] F. Mandl and G. Shaw, *Quantum Field Theory*. New York, Wiley-Interscience, 1984.
- [16] D. Gamermann, tesis doctoral, Universidad de Valencia, 2010.
- [17] E. Abreu, J. Pérez, A. Santo, “Lagrangian-Eulerian approximation methods for balance laws and hyperbolic conservation laws,” *Rev. UIS Ing.*, vol. 17, no. 1, pp. 191 - 200, 2018. doi: 10.18273/revuin.v17n1-2018018