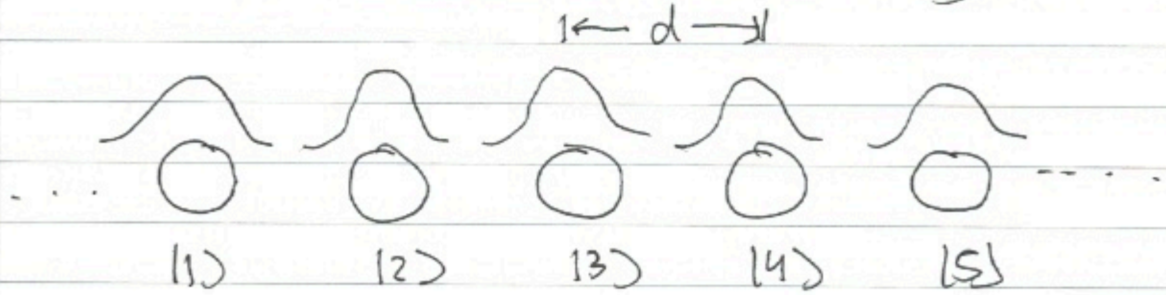
Modelo Tight-Binding



$|n\rangle$ = orbital molecular del ion-n-ésimo <u>aislado</u>

N iones, CBC.

Como los orbitales están <u>localizados</u>, tomamos

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$$

Take $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$

reemplazo en $\check{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$

$$\sum_a c_a \check{H}|a\rangle = E \sum_b c_b |b\rangle \quad / \langle q|$$

$$\sum_a c_a \underbrace{\langle q|\check{H}|a\rangle}_{H_{qa}} = \underbrace{E \sum_b c_b \langle q|b\rangle}_{E c_q}$$

$$\boxed{\sum_a c_a H_{qa} = E c_q} \qquad (1)$$

$$H_{atómico}|m\rangle = \epsilon_{atom}\cdot|m\rangle \qquad (3)$$

$$\Rightarrow \quad H_{nm} = \langle n|H|m\rangle = \epsilon_{atom}\langle n|m\rangle + \sum_{j\neq m}\langle n|V_j|m\rangle$$

$\sum_{j\neq m}\langle n|V_j|m\rangle$: amplitud de prob. que vía la interacción con un ión $\neq$ m-ésimo, el e^- del m-ésimo ión puede ser transferido al ión n-ésimo $(n\neq m)$

Esto sólo ocurre si n y m son muy cercanos

$$\Rightarrow \quad \sum_{j\neq m}\langle n|V_j|m\rangle = \begin{cases} V_0 & n=m \\ V & n=m\pm 1 \\ 0 & \text{caso contrario}\end{cases}$$

$$(4) \quad \Rightarrow H_{nm} = \epsilon_0\,\delta_{nm} + V\left[\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}\right]$$ ← matriz tri-diagonal

donde $\epsilon_0 \equiv \epsilon_{atom} + V_0$

usando (4) en (1)':

$$\underbrace{\sum_m c_m H_{nm}} = E c_n$$

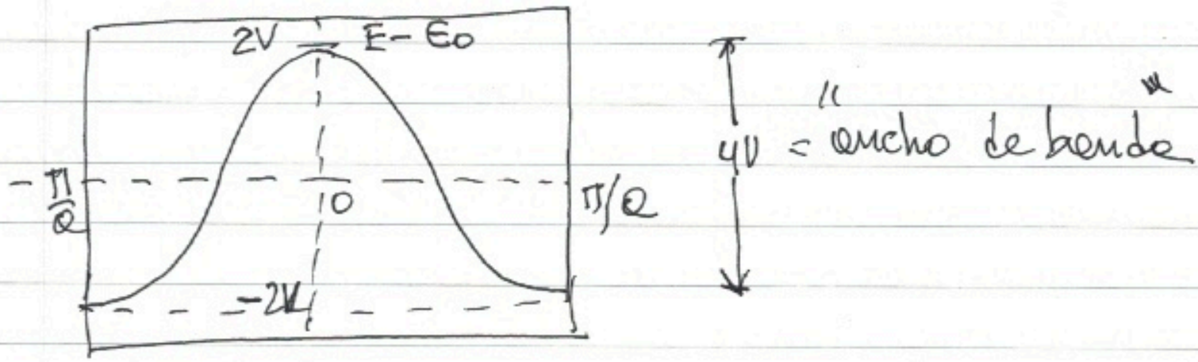
$$\sum \left[\epsilon_0 C_m \ldots mn + V C_m\left[\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}\right]\right\}$$

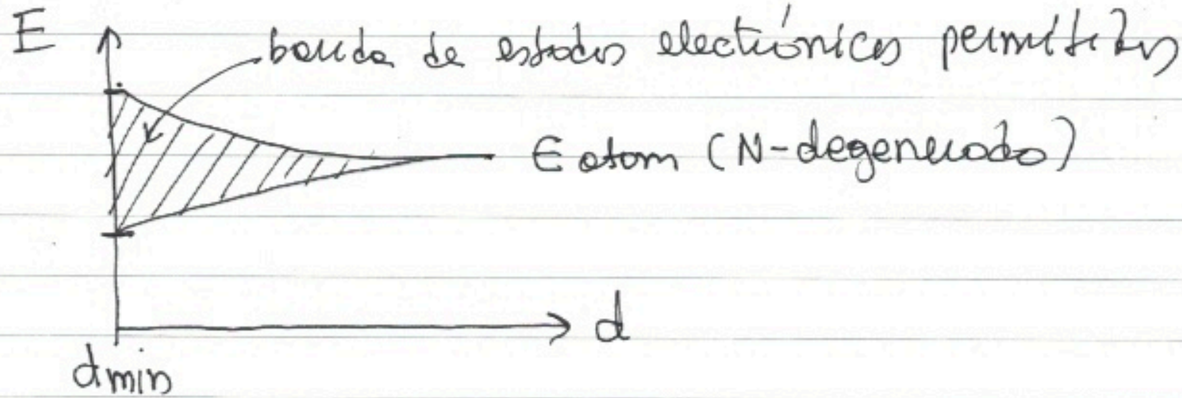
o sea, $\boxed{\epsilon_0 C_n + V[C_{n+1} + C_{n-1}] = E C_n}$ (5)

Tome, $C_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna}$

$$\Rightarrow \frac{\epsilon_0}{\cancel{\sqrt{N}}} \cancel{e^{ikna}} + \frac{V \cancel{e^{ikna}}}{\cancel{\sqrt{N}}} [e^{ika} + e^{-ika}] = \frac{E}{\cancel{\sqrt{N}}} \cancel{e^{ikna}}$$

$$\Rightarrow \boxed{E = \epsilon_0 + 2V\cos(ka)} \quad (6)$$





Si introducimos el tiempo:

$$i\frac{dc_n}{dt} + \epsilon_0 c_n + V(c_{n+1}+c_{n-1}) = 0 \qquad (7)$$

Ejercicios) tomar $c_n(0) = \delta_{n0}$, $-50 \leq n \leq 50$

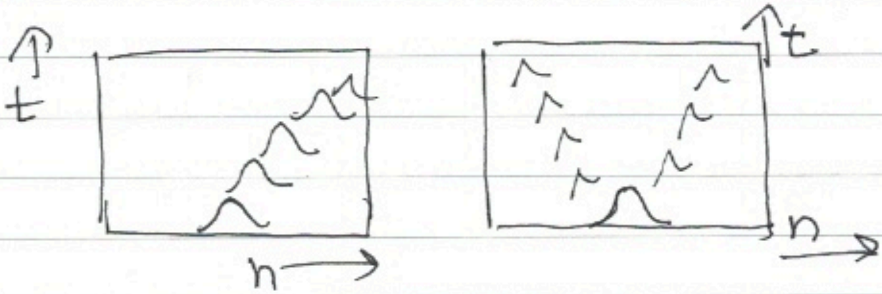
y calcular numéricamente la evolución de $|c_n(t)|^2$ para $Vt = 0, 10, 20$.

Calcular la evolución de $\sigma = \frac{\sum_n n^2 |c_n(t)|^2}{\sum_n |c_n(t)|^2}$ y plotear.

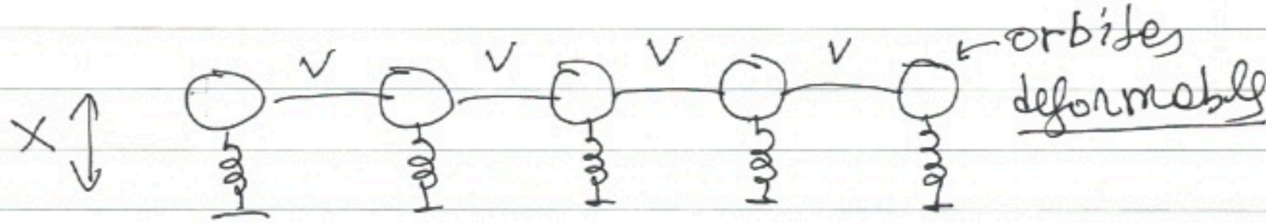
Tomar un pulso gaussiano inicial

$$c_n(0) = e^{-\frac{(n-n_0)^2}{\alpha^2}} e^{ikna} \qquad a \equiv 1, \quad k = 0, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{2}$$

graficar la evolución de $|c_n(t)|^2$ en un density plot.



Interacción electrón-fonón



$$i\frac{dC_n}{dt} + \epsilon C_n + V(C_{n+1} + C_{n-1}) - \alpha x C_n = 0$$

$$m x'' + kx = \alpha |C_n|^2$$

m pequeño $\Rightarrow x \simeq \frac{\alpha}{k}|C_n|^2$

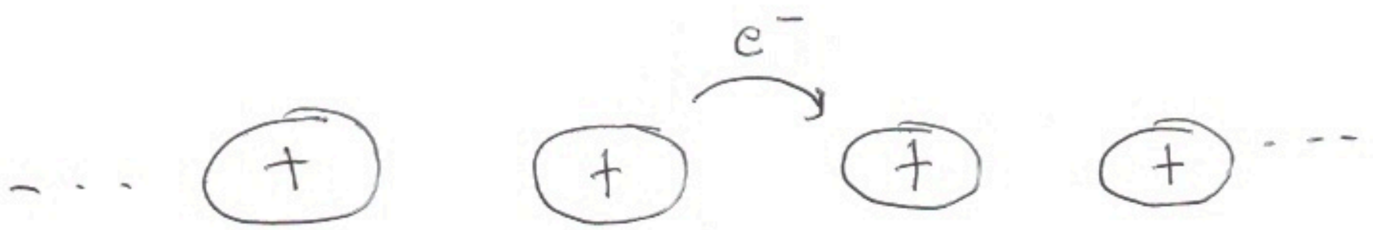
$$\Rightarrow i\dot{C}_n + \epsilon C_n + V(C_{n+1} + C_{n-1}) - \left(\frac{\alpha^2}{k}\right)|C_n|^2 C_n$$

$$\therefore \boxed{i\frac{dC_n}{dt} + V[C_{n+1} + C_{n-1}] + \chi |C_n|^2 C_n = 0} \quad \chi = -\frac{\alpha^2}{k}$$

Ec. DNLS.

Ejercicio tomar $C_n(0) = \delta_{n0}$ y seguir la evolución de $|C_n|^2$ para toda la cadena, para $\chi = 0, 1, 2, 3, 4$ $(N = 101, Vt_{max} = 20)$

Modelo Semiclásico del Problema electrón - fonón Acoplados.

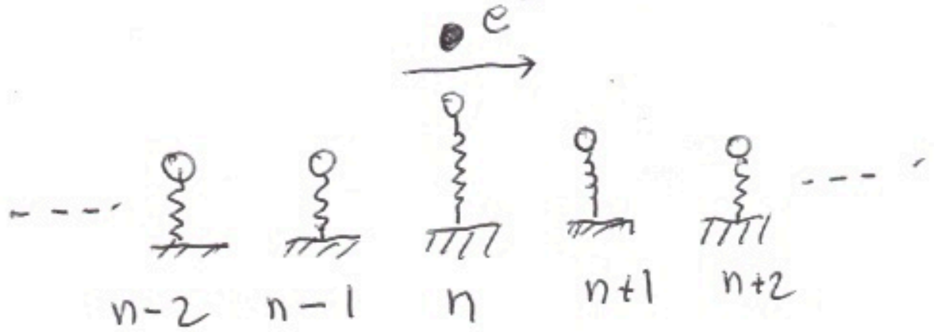


arreglo periódico de iones deformables

En la vecindad del e^-, la molécule se deforma. La polarización actúe sobre el e^-. Al alejarse el e^-, el ion quede oscilando. (fonones)

Problema e^--fonón cuántico es complejo.

<u>Modelo sencillo</u>: iones modelados como osciladores desacoplados (tipo Einstein)



osciladores se describen clásicamente:

$$m\ddot{u}_n + k u_n = \underbrace{\alpha |C_n|^2}_{\text{campo externo debido al } e^-}$$

EL e^- se describe cuánticamente:

$$i\dot{C}_n + V(C_{n+1} + C_{n-1}) + \underbrace{\alpha u_n C_n}_{\text{interacción } e^- \text{-ion } (e^- \text{-fonón})} = 0$$

Next: desprecia la inercia del oscilador

$$m\ddot{u}_n \simeq 0$$

$$\Rightarrow u_n \simeq (\alpha/k)|C_n|^2$$

$$\Rightarrow \underbrace{\boxed{i\dot{C}_n + V(C_{n+1} + C_{n-1}) + (\alpha^2/k)|C_n|^2 C_n = 0}}_{\text{Ec. de S. nolineal discreta (DNLS)}}$$

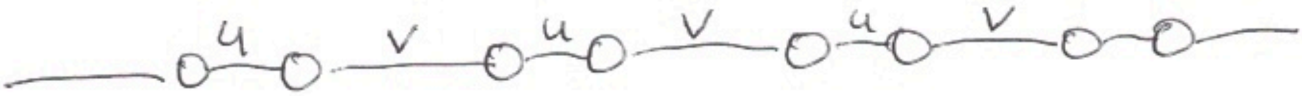
Ecuación efectiva para el e^-

Caso mas general

$$i\dot{C}_n + \epsilon_n C_n + V_{n,n+1} C_{n+1} + V_{n,n-1} C_{n-1} + \chi |C_n|^2 C_n = 0$$

$\epsilon_n \rightarrow$ tipo ión n-ésimo
$V_{n,m} \rightarrow$ distancia entre iones n y n+1

Caso SHH : Dimerización de la Cadena 1D



o sea,

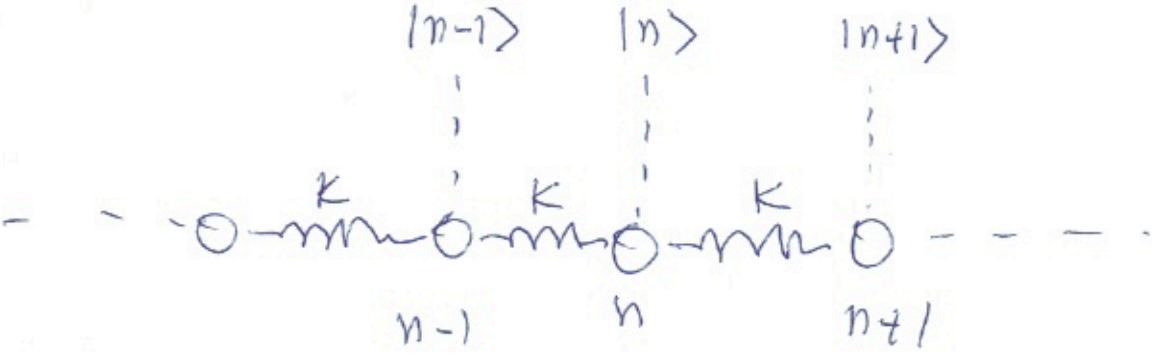
$$V_{2n-1,2n} = u$$

$$V_{2n,2n+1} = v$$

ϵ_n = cte (iones del mismo tipo)

↳ puede tomarse como cero.

Cadena Acústica



$$H_{armonico} = \sum_n \frac{1}{2} K (U_{n+1} - U_n)^2$$

↓

estrechamiento / expansión de los "resortes"

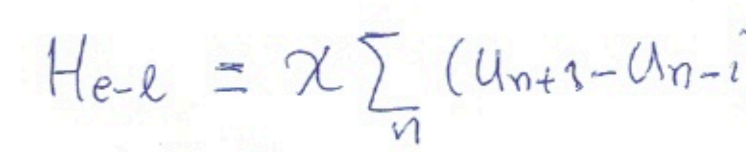
$$H_e = V \sum_n \left(C_n C_{n+1}^* + C_n^* C_{n+1} \right)$$ ← "hopping" de electrones

$$H_{e-l} = \chi \sum_n (U_{n+1} - U_{n-1}) |C_n|^2$$

energía de interacción $\propto \vec{p} \cdot \vec{E}$

$p \sim$ carga (ión) × desplazamiento

P_{neto} at n: $\sim q(U_{n+1} - U_n) - q(U_n - U_{n-1}) = q(U_{n+1} - U_{n-1})$



$$y \quad E \propto e \propto |C_n|^2$$

$$\Rightarrow H_{e-e} = \chi \sum_n (u_{n+1} - u_{n-1}) |C_n|^2$$

$$H = \sum_n \tfrac{1}{2} k (u_{n+1} - u_n)^2 + V \sum_n (C_n C_{n+1}^* + h.c.) + \chi \sum_n (u_{n+1} - u_{n-1}) |C_n|^2$$

$$i \dot{C}_n = \frac{\partial H}{\partial C_n^*} = V (C_{n+1} + C_{n-1}) + \chi (u_{n+1} - u_{n-1}) C_n$$

$$m \ddot{u}_n = \frac{-\partial H}{\partial u_n} = -\frac{k}{2} (2u_n + 2u_n - 2u_{n+1} - 2u_{n-1})$$

$$= -\frac{\cancel{2}k}{\cancel{2}} (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})$$

$$+ \chi (|C_{n-1}|^2 - |C_{n+1}|^2)$$

neglecting oscillator inertia, $m \ddot{u}_n \approx 0$

$$k (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) = \chi (|C_{n-1}|^2 - |C_{n+1}|^2)$$

$$\underbrace{u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n}_{(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})} = \underbrace{\chi (|C_{n+1}|^2 - |C_{n-1}|^2)}_{\chi \left[|C_{n+1}|^2 + |C_n|^2 - (|C_n|^2 + |C_{n-1}|^2) \right]}$$

$$u_{n+1} - u_n = |C_{n+1}|^2 + |C_n|^2$$

$$u_n - u_{n-1} = |C_n|^2 + |C_{n-1}|^2$$

This implies,

$$u_{n+1} - u_{n-1} = 2|C_n|^2 + |C_{n+1}|^2 + |C_{n-1}|^2$$

$$\Rightarrow \boxed{i\dot{C}_n = V(C_{n+1} + C_{n-1}) + \chi\left(|C_{n+1}|^2 + 2|C_n|^2 + |C_{n-1}|^2\right)C_n}$$

DNLS-acustica

$$P = \sum |C_n|^2$$

$$H_{eff} = V\sum_n \left(C_n C_{n+1}^* + C_n^* C_{n+1}\right) + \chi \sum_n \left(|C_{n+1}|^2 |C_{n+2}|^2 + |C_n|^4\right)$$

cantidades conservadas

$$\frac{dP}{dt} = 0 \quad (\text{easy}) \checkmark$$

(proximo capitulo)

$$\frac{dH_{eff}}{dt} = 0$$