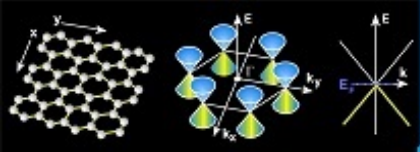


05 - TEOREMA DE BLOCH E NÍVEIS ELETRÔNICOS EM POTENCIAL PERIÓDICO

PROF. CÉSAR AUGUSTO DARTORA - UFPR

E-MAIL: CADARTORA@ELETRICA.UFPR.BR

CURITIBA-PR



Roteiro do Capítulo:

- Átomos, Moléculas e Ligações Químicas
- Periodicidade da Rede e o Teorema de Bloch
- Níveis Eletrônicos em Potencial Periódico
- Modelo de Kronig-Penney
- Superfície de Fermi
- Modelo Semiclássico da Dinâmica dos Elétrons



Átomos e Hibridização

A estrutura atômica é determinada pela solução da equação de Schrödinger, levando em conta:

- Potencial do núcleo e das interações de repulsão entre elétrons
 - Efeitos do spin e acoplamento spin-órbita, correções relativísticas, etc.
- ↪ O átomo mais simples é o Hidrogênio, que possui um único próton e um único elétron.
- ↪ Somente para este é conhecida a solução exata da equação de Schrödinger.



- Negligenciando efeitos de spin-órbita para um átomo qualquer de número atômico Z , na ausência de campo magnético externo, temos:

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}, \quad (1)$$

$$\hat{H}_N = \sum_{j=1}^A \frac{\mathbf{p}_j^2}{2M} + U_N(p, n), \quad (2)$$

sendo Z o número atômico, $A = Z + N_n$ o número atômico (N_n é o número de nêutrons), \hat{H}_N o hamiltoniano do núcleo e $U_N(p, n)$ um termo de energia potencial bastante complexo que depende de interações fortes e eletromagnéticas entre prótons e nêutrons.



Em geral, é possível fatorizar a função de ondas na forma de um produto:

$$\Psi_A(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_Z, \mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2 \dots) = \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \dots \mathbf{x}_Z) \otimes \Psi_N(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2 \dots) ,$$

de tal forma que:

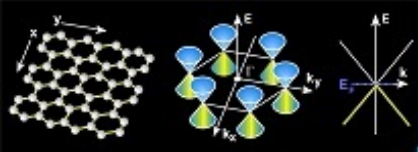
$$\hat{H}_N \Psi_N = E_N \Psi_N ,$$

resumindo o problema à solução de :

$$\hat{H}_0 \Psi = E \Psi .$$

onde

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} , \quad (3)$$



No Hamiltoniano eletrônico o significado dos termos é:

→ O primeiro termo corresponde à energia cinética dos elétrons:

$$T = \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^Z \nabla_i^2.$$

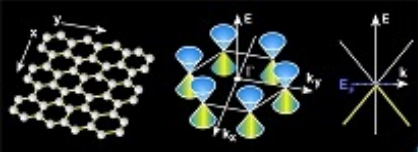
→ O segundo termo é a energia de interação dos elétrons com o potencial elétrico criado pelo núcleo, correspondendo à uma atração coulombiana:

$$U_{EN} = - \sum_{i=1}^Z \frac{Z|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i|}.$$

→ O último termo é a repulsão coulombiana entre pares de elétrons:

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{|q|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}$$

- Métodos usuais de solução: Hartree e Hartree-Fock. Hartree-Fock leva em conta a antissimetria das funções de ondas de férmions.



- Para o Hidrogênio a solução é exata. Para os demais átomos a solução é obtida por métodos perturbativos. Considera-se como primeira aproximação átomos ionizados de tal forma que apenas um único elétron esteja presente.

⇒ Nesse caso o problema a ser resolvido será:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Zq^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(r, \theta, \varphi, \sigma) = E\psi(r, \theta, \varphi, \sigma) , \quad (4)$$

onde σ denota o grau de liberdade de spin.

⇒ A função ψ é parametrizada por 4 coordenadas independentes, $\mathbf{x} = (r, \theta, \varphi)$ e o spin σ que para os elétrons pode ser $\sigma = \uparrow$ ou $\sigma = \downarrow$, correspondente aos autovalores da matriz de Pauli σ_z .



Impondo as seguintes condições de contorno:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi(r) \rightarrow 0, \quad \int_V \psi^\dagger \psi dV = 1,$$

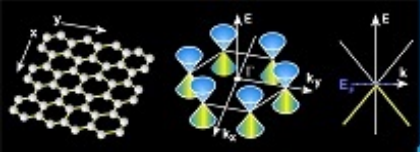
encontraremos as seguintes soluções:

$$\Psi_{nlm\sigma}(r, \theta, \varphi, \sigma) = P_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \chi_\sigma, \quad (5)$$

→ $P_{nl}(r)$ são os polinômios radiais dados pelas funções de Laguerre;

→ $Y_l^m(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos (autoestados da componente L_z do operador momento angular orbital, $\mathbf{L} = -i\hbar \mathbf{x} \times \nabla$ e simultaneamente de \mathbf{L}^2).

→ χ_σ é um spinor de Pauli, definido anteriormente.



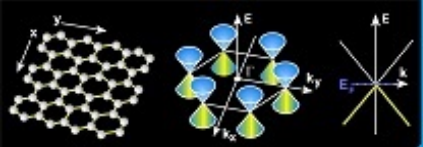
↪ A forma do orbital é definida essencialmente pela função $Y_l^m(\theta, \varphi)$ enquanto a distância radial a partir do núcleo de maior probabilidade de encontrar o elétron é definida essencialmente por $P_{nl}(r)$.

Alguns harmônicos esféricos:

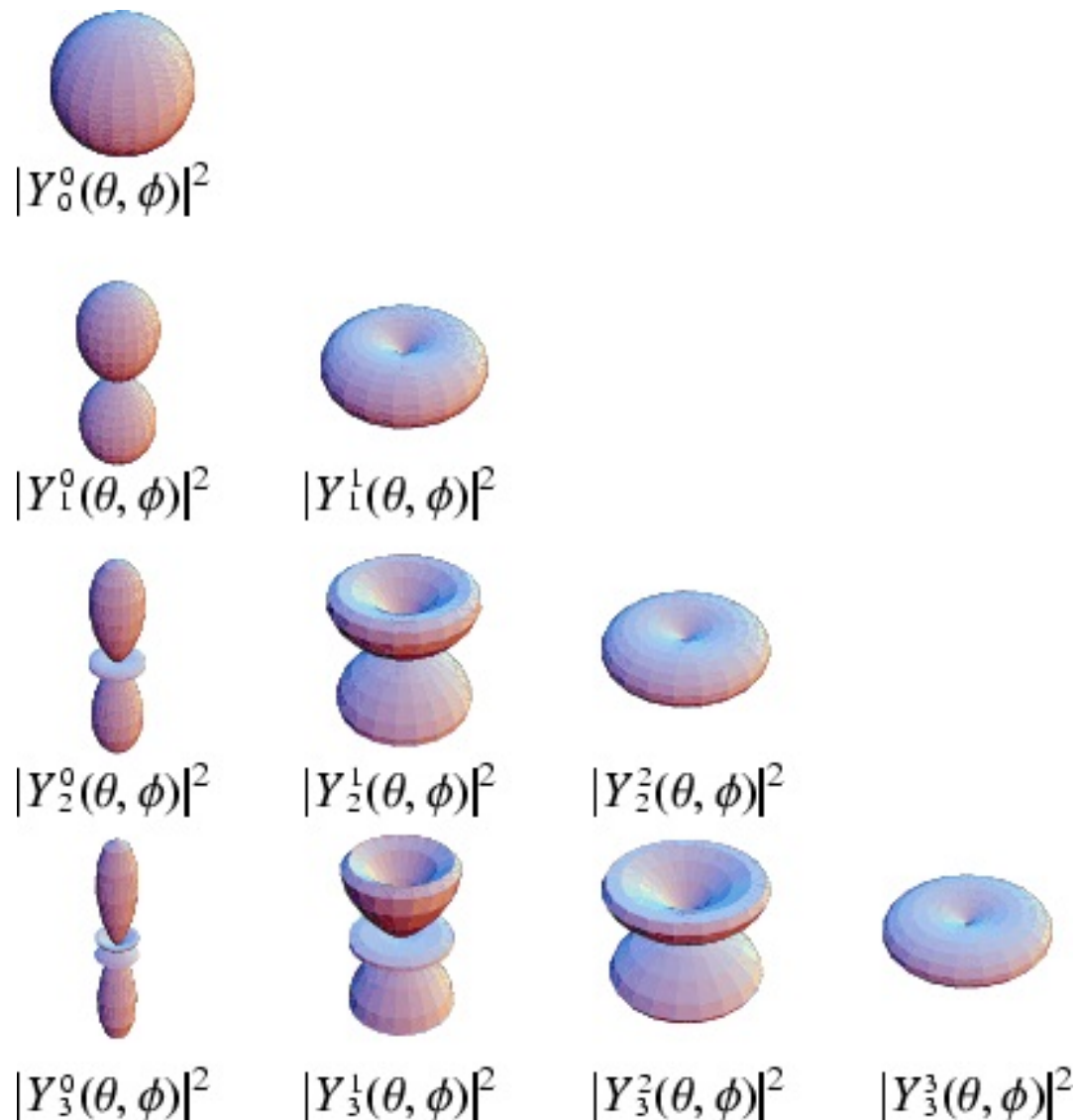
$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (6)$$

$$Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (7)$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (8)$$



Forma dos harmônicos esféricos que dão origem aos orbitais atômicos:





- Existem quatro números quânticos, correspondentes às quatro coordenadas $(r, \theta, \varphi, \sigma)$:
 - O número quântico n é dito número principal e refere-se à camada de energia e a proximidade em relação ao núcleo. Quanto menor o número n mais próximo o orbital estará do núcleo. Pode assumir somente valores inteiros $n = 1, 2, 3, 4, \dots$;
 - O número quântico l determina o momento angular e é denominado número quântico azimutal, assumindo os valores $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Existe ainda a nomenclatura s, p, d, f, \dots correspondendo aos valores $0, 1, 2, 3, \dots$, respectivamente. Determina a forma dos orbitais;



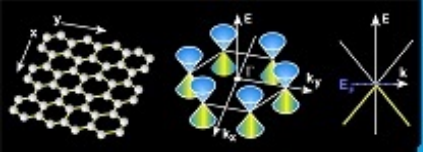
→ O número quântico m corresponde à projeção do momento angular sobre o eixo de referência z . Uma vez que o momento angular é quantizado m somente pode assumir valores inteiros na forma $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$.

m é denominado também número quântico magnético, pois o momento angular orbital está associado ao momento de dipolo magnético orbital e nesse caso a aplicação do campo magnético externo modifica as energias de acordo com o valor de m ;

→ O número σ corresponde ao spin, e para partículas de spin $1/2$ somente pode assumir dois valores, $\sigma = \pm 1$ para os autovalores de σ_z (ou de acordo com a notação $\pm 1/2$.)



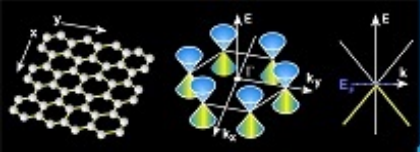
- Conhecidos os orbitais $\psi_{nlm\sigma}(r, \theta, \varphi, \sigma)$ para um átomo de número atômico Z , é possível preencher os orbitais de 1 até Z elétrons, recalculando as energias do átomo até finalizar o processo - método autoconsistente.
- Algumas regras empíricas para o preenchimento dos orbitais:
 - Princípio de Exclusão de Pauli: elétrons são férmions, e nesse caso não podem dois elétrons ocupar o mesmo orbital (não podem ter os quatro números quânticos iguais).
 - Para $n = 1$, $l = 0$ e $m = 0$ obrigatoriamente e ficamos então com o máximo de 2 elétrons nessa camada, correspondendo às duas possibilidades de spin. Para $n = 2$, $l = 1$, há três possibilidades de $m = -1, 0, +1$ e duas de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$, tendo 6 possibilidades no total;



→ Regra de Hund: o estado fundamental de um átomo maximiza o momento angular de spin, e adota o valor de momento angular orbital compatível com a maximização do momento angular de spin total.

Esse procedimento simetriza a parte do spin e anti-simetriza a parte espacial da função de ondas, fazendo com que os elétrons tenham probabilidades maiores de estarem mais distantes, o que minimiza a repulsão coulombiana.

→ Diagramas de Linus Pauling: permite determinar através de uma forma diagramática o estado fundamental dos átomos.



Orbitais s , p_x , p_y , p_z e Híbridização

↪ Em algumas situações, principalmente quando átomos fazem ligações químicas para formar moléculas, é energeticamente favorável o que costuma denominar-se *Híbridização*.

↪ Corresponde essencialmente à mistura de orbitais atômicos para formar novas funções de ondas mais direcionais.

↪ A estrutura cristalina deve-se em grande parte à forma direcional como as ligações químicas são realizadas, ou seja, depende essencialmente das camadas de valência e da forma dos orbitais híbridos.



Vamos definir os orbitais de nosso interesse para o que segue na forma abaixo:

$$s = Y_0^0(\theta, \varphi) , \quad (9)$$

$$p_x = \frac{1}{2}(Y_1^{+1} + Y_1^{-1}) , \quad (10)$$

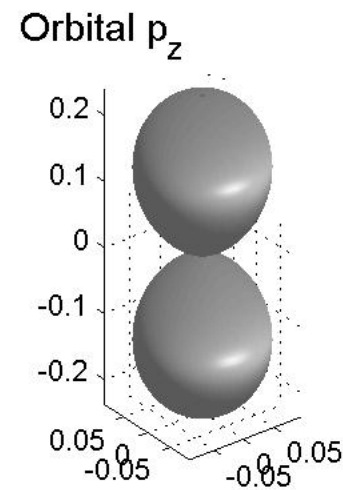
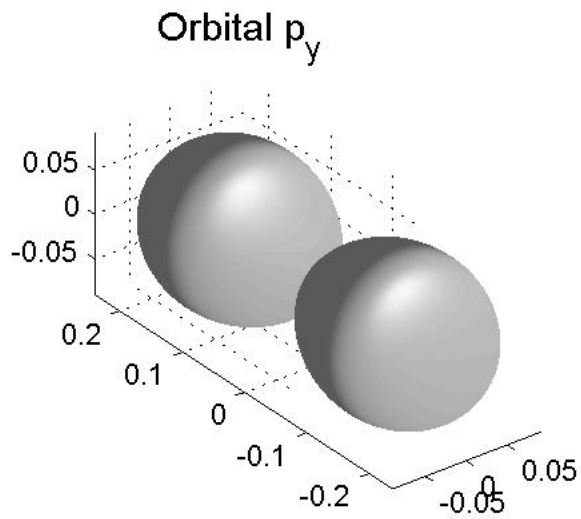
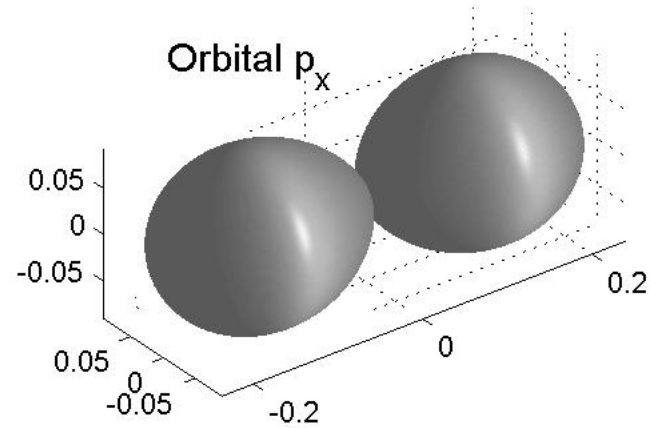
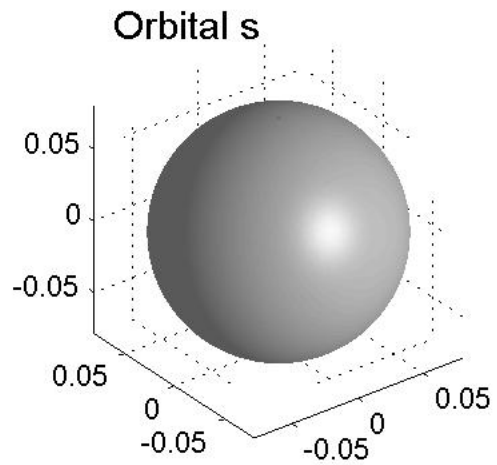
$$p_y = \frac{1}{2i}(Y_1^{+1} - Y_1^{-1}) , \quad (11)$$

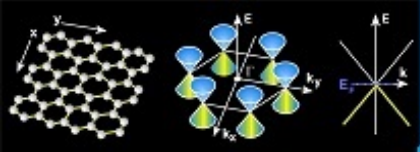
$$p_z = Y_1^0 , \quad (12)$$

↪ Considerando os orbitais do tipo $d(l = 2)$ e $f(l = 3)$ as possibilidades de combinação ampliam-se consideravelmente.



Orbitais de interesse:

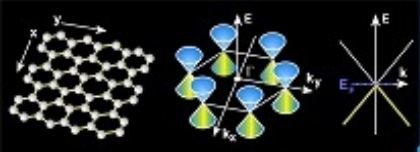




- Entre orbitais s e p existem três formas de hibridização principais:

A) Hibridização do tipo sp , que combina orbital s com apenas um orbital p formando dois orbitais mais direcionais ao longo de um determinado eixo. Exemplo para o eixo x : $s + p_x$ e $s - p_x$.

B) Hibridização do tipo sp^2 , que combina um orbital s com dois orbitais p formando três novos orbitais contidos em um plano e formando 120° entre eles: $s + p_x + p_y$, $s - p_x$, $s + p_x - 2p_y$.



C) Hibridização do tipo sp^3 , combina um orbital s com os três orbitais p , para formar uma estrutura tetraédrica:

$$\Psi_1 = s + p_x + p_y + p_z,$$

$$\Psi_2 = s + p_x - p_y - p_z,$$

$$\Psi_3 = s - p_x + p_y - p_z,$$

$$\Psi_4 = s - p_x - p_y + p_z,$$

↪ O Carbono pode realizar qualquer uma dessas hibridizações, daí sua grande facilidade para se combinar com outros elementos, sendo essencial para a vida. Na forma sp^3 forma a estrutura diamante, a mesma do Germânio e Silício, enquanto o sp^2 corresponde ao grafite.



Orbitais híbridos sp^2 : 3 orbitais no plano com ângulo de 120° e um perpendicular ao plano, formam estrutura hexagonal (p. ex. o grafite).

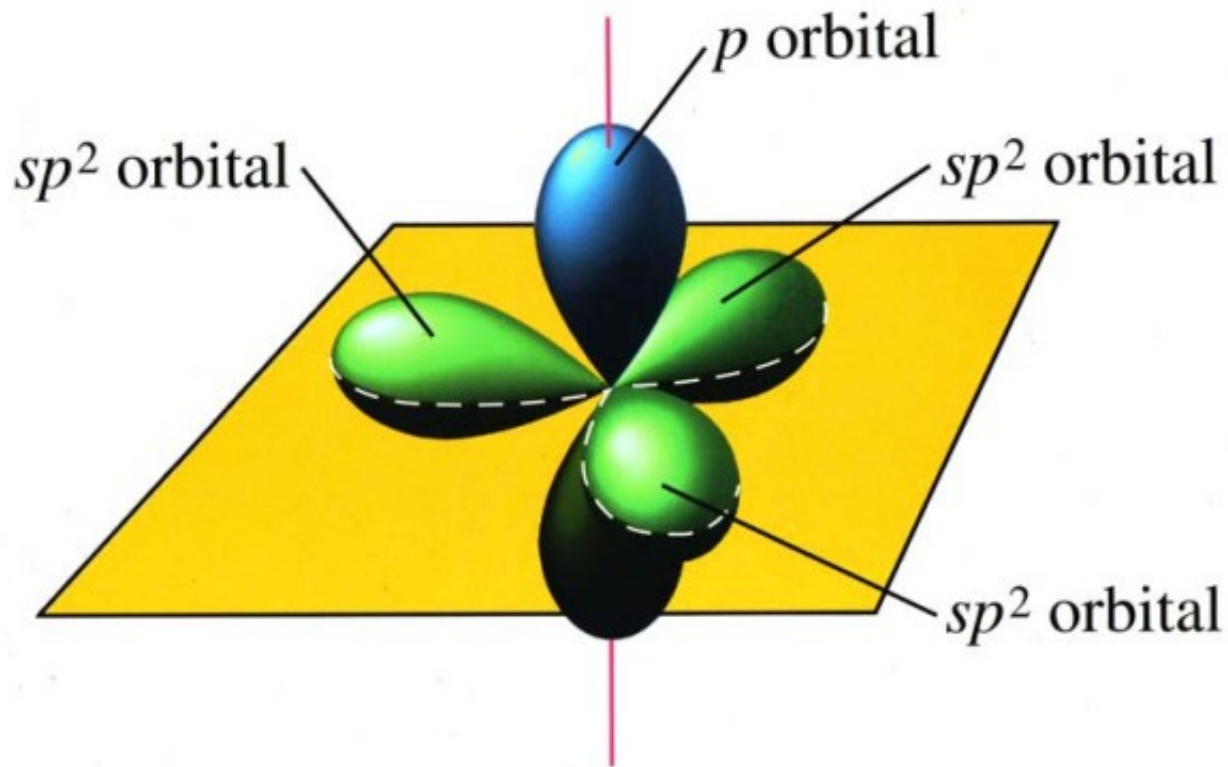
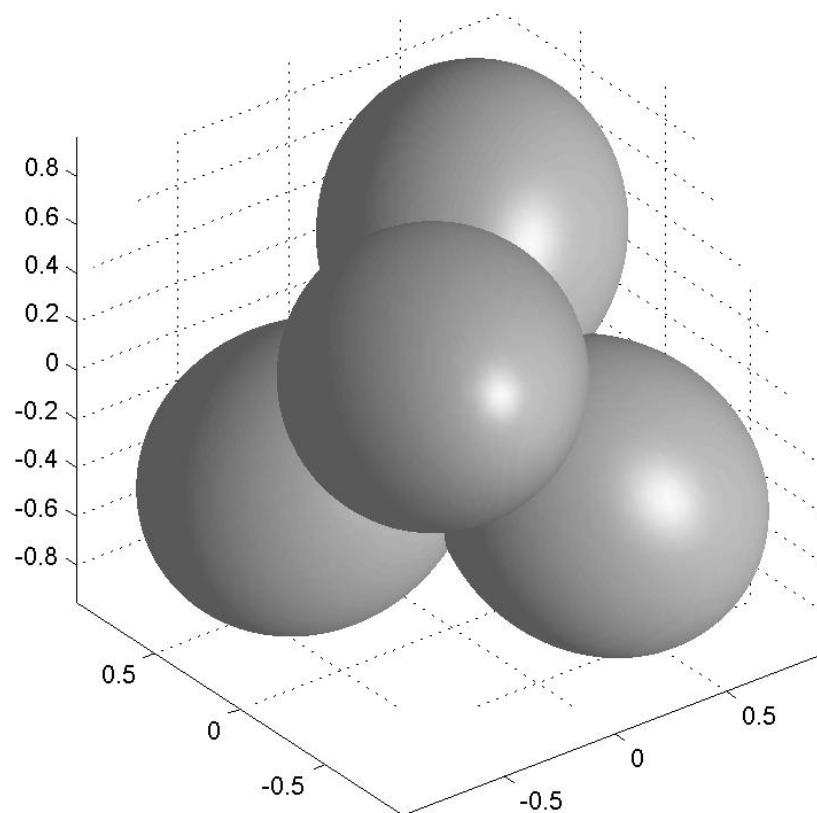


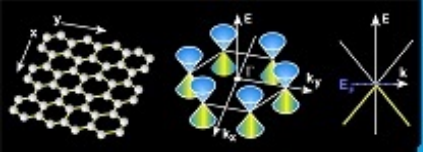
Figure 9.10
An sp^2 hybridized C atom

Steven S. Zumdahl, *Chemistry*, Third Edition, © 1993 by D. C. Heath and Company



Orbitais híbridos sp^3 formando um tetraedro: estrutura cristalina diamante.





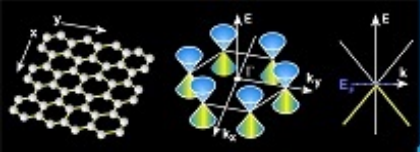
Moléculas e Ligações Químicas

Uma vez conhecida a estrutura eletrônica de um átomo de número atômico Z sabe-se que:

↪ Camadas eletrônicas totalmente preenchidas (para o nível $n = 2$, teríamos $2s^2 2p^6$) tem simetria esférica e compensação quase perfeita de momento angular, momentos de dipolo elétrico e magnético, etc.

↪ Somente os elementos da família VIII-A (*Gases Nobres*) da tabela periódica tem camadas eletrônicas totalmente preenchidas, daí sua pouca habilidade para efetuar ligações químicas.

↪ Nos átomos eletricamente neutros momentos de multipolo surgem nas devido às camadas incompletas, fazendo-os interagir eletromagneticamente.



↪ Camadas eletrônicas incompletas ou não compensadas são denominadas **camadas de valência** dos átomos e fazem com que estes tenham efetivamente momento de dipolo elétrico, momento de dipolo magnético, etc.

↪ Através destes momentos, dois ou mais átomos podem interagir para encontrar uma configuração energética mais estável, formando assim moléculas.

↪ *REGRA DO OCTETO*: os átomos tendem a interagir para encontrar uma configuração mais estável, similar à dos gases nobres, e para tanto formam moléculas, nas quais elétrons são compartilhados de tal modo a completar a camada de valência de cada um dos átomos.



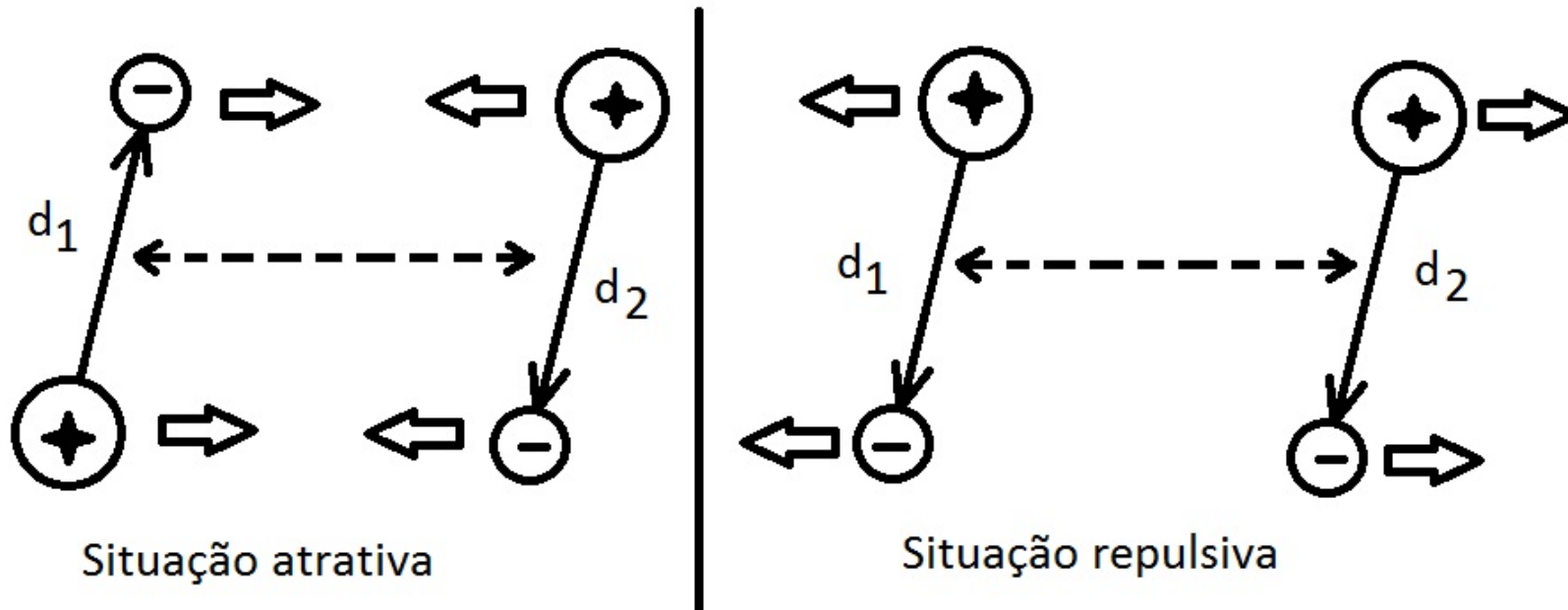
↪ Considerando dois átomos de hidrogênio por simplicidade, cada um contendo um próton e um elétron, é fácil ver que flutuações quânticas permitem a existência de momento de dipolo elétrico instantâneo, tal que quando não muito próximos, os dois átomos vão interagir com energia :

$$\Delta E \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2 .$$

↪ Se a energia ΔE é negativa para uma certa configuração haverá atração e os dois átomos tendem a formar uma molécula com vantagem em relação aos átomos isolados.



Visão pictórica: interação entre dois átomos de Hidrogênio por interação entre momentos de dipolo elétrico instantâneos.



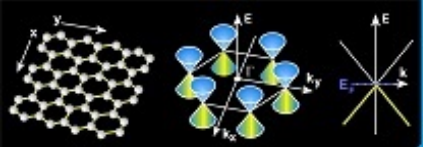
~> É possível, conhecendo-se o raio atômico de Bohr para o hidrogênio, estimar a distância interatômica na molécula H_2 através de considerações eletrostáticas!



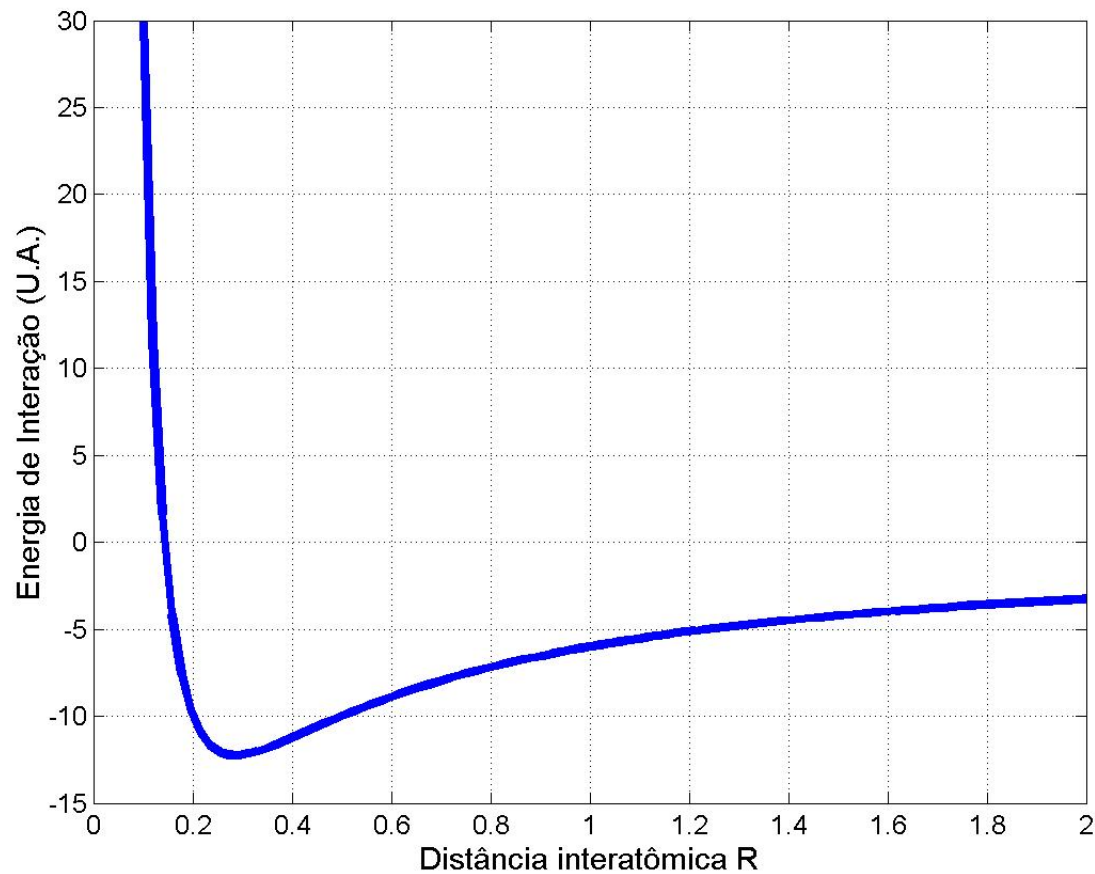
↪ O cálculo correto para uma molécula geral deve levar em conta interações coulombianas entre todas as cargas do problema:

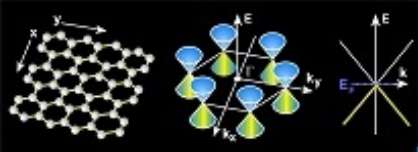
$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Z_i^{\text{eff}} Z_j^{\text{eff}}}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{Z_j^{\text{eff}}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (13)$$

→ 1^o e 2^o termos: repulsão $e^- - e^-$ e repulsão núcleo-núcleo cuja carga é parcialmente compensada parcialmente pelos elétrons de caroço, que não participam das interações. Último termo: atração elétron-núcleo.



- Forma típica da energia potencial de interação para moléculas diatômicas, em função da distância entre os núcleos:





↪ A energia potencial tem uma região atrativa: atração entre os elétrons de valência e os núcleos supera a repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo. Aproximando demais os átomos a repulsão entre os núcleos de carga positiva e as eletrosferas de caroço superará as forças atrativas.

↪ O mínimo corresponde à distância de equilíbrio da molécula. Em torno do mínimo o potencial toma a forma de um oscilador harmônico, $V(x) = m\omega_0 x^2 / 2$.

- Vibrações moleculares correspondem a pequenas oscilações na distância entre os átomos em relação ao ponto de equilíbrio. Em geral há ressonâncias na faixa de microondas.



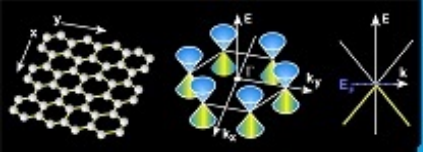
Moléculas Diatômicas

- Vamos considerar por simplicidade uma molécula de dois átomos apenas, e ao final generalizar algumas conclusões.
- Os átomos A e B contribuem com apenas um orbital atômico para formar o orbital molecular ψ :

$$\psi = a\psi_A + b\psi_B . \quad (14)$$

- A amplitude a é o peso do orbital ψ_A proveniente do átomo A na formação do orbital molecular e b o peso do orbital atômico ψ_B do átomo B .

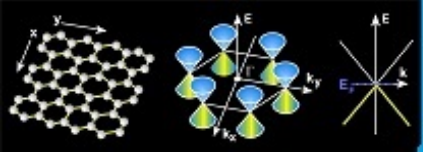
↪ Objetivos: determinar a e b e as energias da molécula, dados os orbitais atômicos e energias correspondentes a estes, bem como a energia de interação entre os átomos.



- O Hamiltoniano do sistema na forma matricial está dado por:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_A & -\Delta \\ -\Delta & \varepsilon_B \end{pmatrix}, \quad (15)$$

- ε_A é a energia correspondente ao orbital ψ_A no átomo A isolado.
- ε_B é a energia correspondente ao orbital ψ_B no átomo B isolado.
- $\Delta(r)$ é o potencial de interação dos dois átomos, que toma a forma geral apresentada anteriormente, em geral possuindo um mínimo, que corresponderá ao equilíbrio.



↪ Quando expressamos o Hamiltoniano em uma forma matricial,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2N} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} \end{pmatrix} \quad (16)$$

cada elemento de matriz H_{ij} deve ser calculado na forma:

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle = \int d^3 \mathbf{x} \psi_i^\dagger(\mathbf{x}) \hat{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \psi_j(\mathbf{x}) . \quad (17)$$



$\leadsto \hat{H}_{nn}$: valor médio da energia $\langle \hat{H} \rangle$ com relação ao estado $\psi_n(\mathbf{x})$

$\leadsto \hat{H}_{mn}, m \neq n$: expectativa de transição entre um estado ψ_m e outro ψ_n , através de interações contidas em \hat{H} .

A diagonalização do Hamiltoniano \hat{H} consiste em encontrar os autovalores e autovetores correspondentes

$$\det[\hat{H} - E\mathbf{1}] = 0$$

onde $\mathbf{1}$ é a matriz identidade com a dimensão de \hat{H} . As soluções de $E = \{\epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_N\}$ serão as autoenergias com autovetores satisfazendo:

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle .$$



↪ O problema da molécula diatômica com apenas dois orbitais envolvidos na ligação tem dimensão 2 e a função de onda $\psi = a\psi_A + b\psi_B$ pode ser representadas por um ket de Dirac:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} .$$

↪ Temos então um problema de autovalor da forma:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle ,$$

ou explicitamente:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_A & -\Delta \\ -\Delta & \varepsilon_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$



- Solução dos autovalores:

$$\det \begin{pmatrix} \epsilon_A - E & -\Delta \\ -\Delta & \epsilon_B - E \end{pmatrix} = (E - \epsilon_A)(E - \epsilon_B) - \Delta^2 = 0 ,$$

possuindo duas raízes:

$$E_{\pm} = \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\epsilon_A - \epsilon_B)^2 + \Delta^2} . \quad (18)$$

Definindo $\delta\epsilon = \epsilon_A - \epsilon_B$ tem-se as autofunções:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_{\pm}}} \left[2\Delta\psi_A + (\delta\epsilon \mp \sqrt{\delta\epsilon^2 + \Delta^2})\psi_B \right] , \quad (19)$$

onde $\mathcal{N}_{\pm} = 4\Delta^2 + (\delta\epsilon \mp \sqrt{\delta\epsilon^2 + \Delta^2})^2$ normaliza ψ_{\pm} .

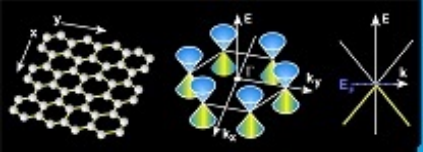


Algumas conclusões importantes:

- O nível de energia E_- encontra-se abaixo do valor médio de energia dos átomos isolados $\bar{\epsilon} = (\epsilon_A + \epsilon_B)/2$ e também da menor energia entre ϵ_A e ϵ_B ou seja $E_- \leq \min(\epsilon_A, \epsilon_B)$:

$$E_- = \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} - \frac{|\delta\epsilon|}{2} \sqrt{1 + \frac{\Delta^2}{\delta\epsilon^2}} .$$

- Nesse caso, deve favorecer a ligação molecular em relação aos dois átomos isolados.



- Já o outro nível de energia E_+ encontra-se acima do valor médio, sendo favorável energeticamente os átomos não ligarem.

↷ A autofunção ψ_- é dita *ligante* enquanto ψ_+ é denominada *anti-ligante*.

- A diferença entre as energias dos orbitais atômicos $\delta\varepsilon = \varepsilon_A - \varepsilon_B$ vai definir o tipo de ligação:

↳ Polares ou Iônicas;

↳ Apolares ou Covalentes e Covalentes Metálicas;



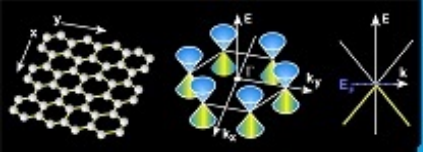
⇒ Ligações Polares ou Iônicas:

- Quando $\delta\epsilon \neq 0$ o peso dos orbitais atômicos provenientes de cada átomo em ψ é diferente.

↪ Portanto um elétron deverá ficar mais próximo de um átomo do que do outro, formando regiões de carga elétrica não homoganeamente distribuída.

↪ A região onde o elétron tem maior probabilidade de estar define o íon negativo.

↪ Ao final pode-se entender a energia de ligação entre os dois átomos como uma interação de Coulomb entre dois íons de cargas opostas.



↪ Considere como exemplo que a diferença de energia seja igual à energia de interação, $\delta\varepsilon = \Delta$ e $\varepsilon_A > \varepsilon_B$.

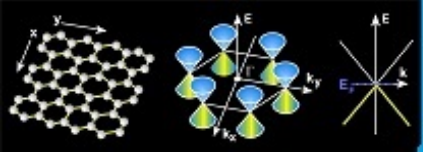
Nesse caso:

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{7 \mp 2\sqrt{2}}} [2\Psi_A + (1 \mp \sqrt{2})\Psi_B]$$

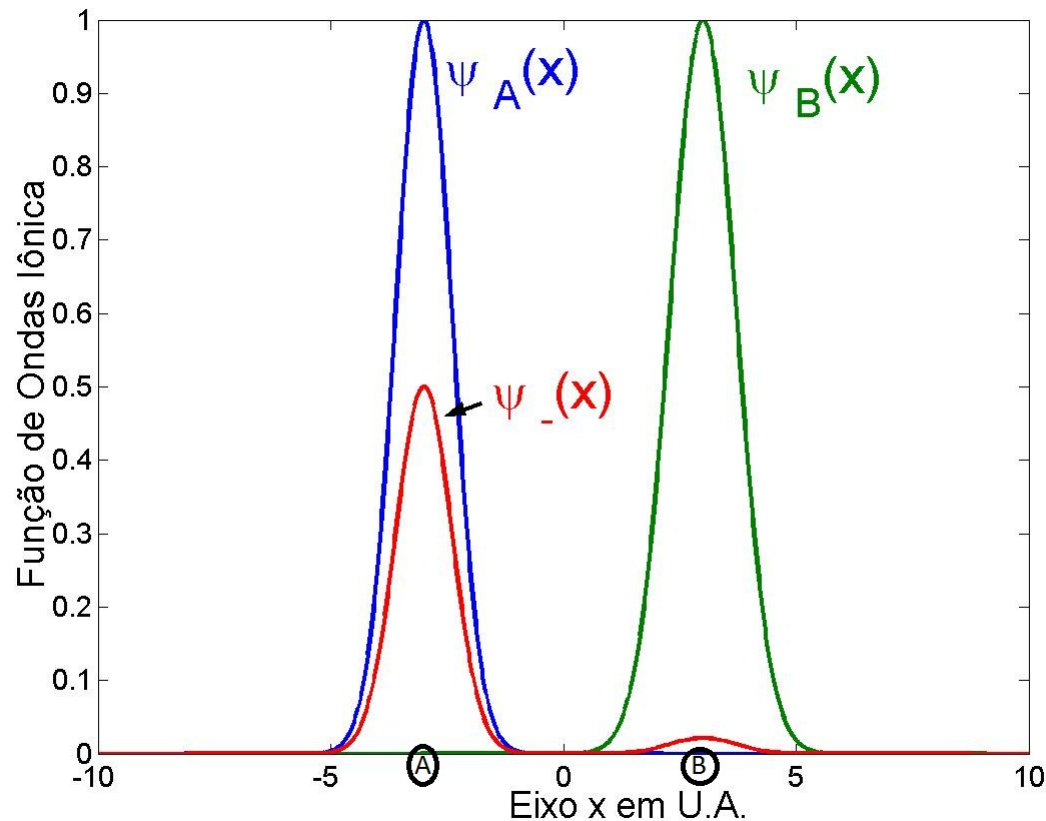
e assumir aproximação gaussiana para orbitais tipo s :

$$\Psi_A = \Psi_0 \exp[-c(x + x_0)^2]$$

$$\Psi_B = \Psi_0 \exp[-c(x - x_0)^2]$$



⇒ Orbital iônico ligante ψ_- , comparado aos orbitais atômicos: a probabilidade de o elétron estar mais próximo do átomo A é maior do que do átomo B . Nesse caso A será o íon negativo.





⇒ Ligações Apolares ou Covalentes:

Quando os átomos que fazem parte da molécula são idênticos ou semelhantes, de forma que $\delta\varepsilon \rightarrow 0$ o peso dos orbitais atômicos provenientes de cada átomo em ψ torna-se igual.

↪ Portanto a distribuição de cargas tenderá a ser mais homogênea e compartilhada pelos átomos, e tenderá a ficar entre os dois átomos para o caso diatômico.

↪ Fazendo $\delta\varepsilon = 0$ temos $\varepsilon_A = \varepsilon_B$ e obtém-se facilmente

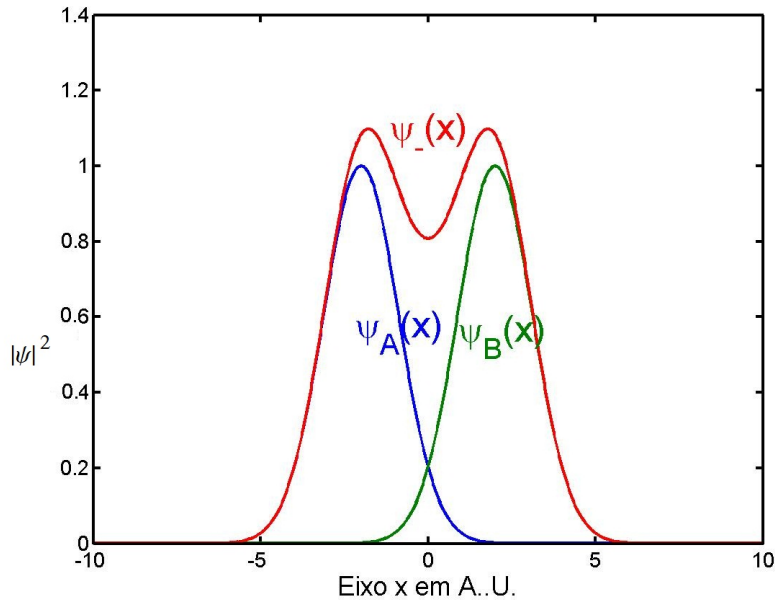
$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_A \mp \psi_B]$$

$$E_{\pm} = \varepsilon_A \pm \Delta .$$

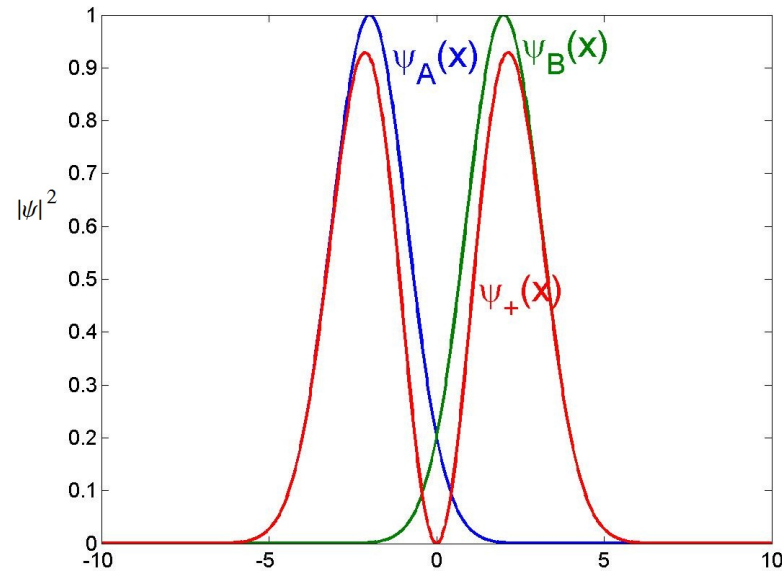


- Orbitais covalentes, assumindo a aproximação gaussiana para orbitais tipo s :

$$\psi_A = \psi_0 \exp[-c(x + x_0)^2] \text{ e } \psi_B = \psi_0 \exp[-c(x - x_0)^2]:$$



(a)



(b)

(a) Orbital covalente ligante ψ_- . Os elétrons compartilhados tem maior probabilidade de estar entre os dois átomos. (b) Orbital covalente anti-ligante ψ_+ . Os elétrons tendem a ficar em seus próprios átomos e não favorece a ligação.



⇒ Observações adicionais importantes:

- A interação favorece um estado de menor energia do que os dois átomos separados.

- Níveis de energia se desdobram por efeito de interação.

↪ Pode-se dizer que isto é um dos efeitos da quebra de simetria esférica do átomo, para uma simetria menor (axial no caso de molécula diatômica), o que produz a remoção de degenerescências do espectro de energias.



- No caso de dois átomos iguais temos uma ligação covalente:

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_A\rangle \pm |\psi_B\rangle) \rightarrow E_{\pm} = \varepsilon \pm \Delta \quad (20)$$

- Quando há um elétron vindo de cada átomo, se $r \rightarrow \infty$, $\Delta \rightarrow 0$ e a energia do sistema soma 2ε .

- Aproximando os 2 átomos, forma-se a molécula no estado ligante $|\psi_{-}\rangle$, com energia menor que os átomos separados. Os 2 elétrons estarão no estado singleto de spin. A energia da molécula vale $E = 2E_{-} = 2\varepsilon - 2\Delta$.

- 1 orbital de cada átomo: desdobramento do nível atômico ε em 2 níveis $\varepsilon \pm \Delta$. Se mais átomos e/ou um número maior de orbitais atômicos participam da ligação o desdobramento de um nível se dá para N níveis.

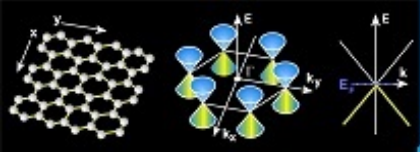


↪ As propriedades dos sólidos são ditadas em grau elevado pela forma como os átomos e moléculas que o formam fazem suas ligações.

- Metais: camadas de valência com número de elétrons ≤ 3 . Para completar essas últimas camadas muitos átomos participam da ligação, tornando elétrons praticamente deslocalizados, o que irá formar a banda de condução, formada por elétrons quase livres.

- Isolantes: geralmente formados por elementos com número de elétrons ≥ 5 . Poucos átomos participam da ligação para dar estabilidade ao sistema. Os elétrons ficam localizados numa região delimitada por poucos átomos, sendo menos aptos a se mover e reduzindo propriedades como a condutividade elétrica.

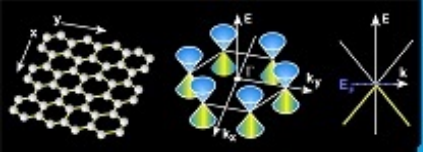
- Semicondutores: ficam numa situação intermediária, onde o número de elétrons de valência é igual a 4.



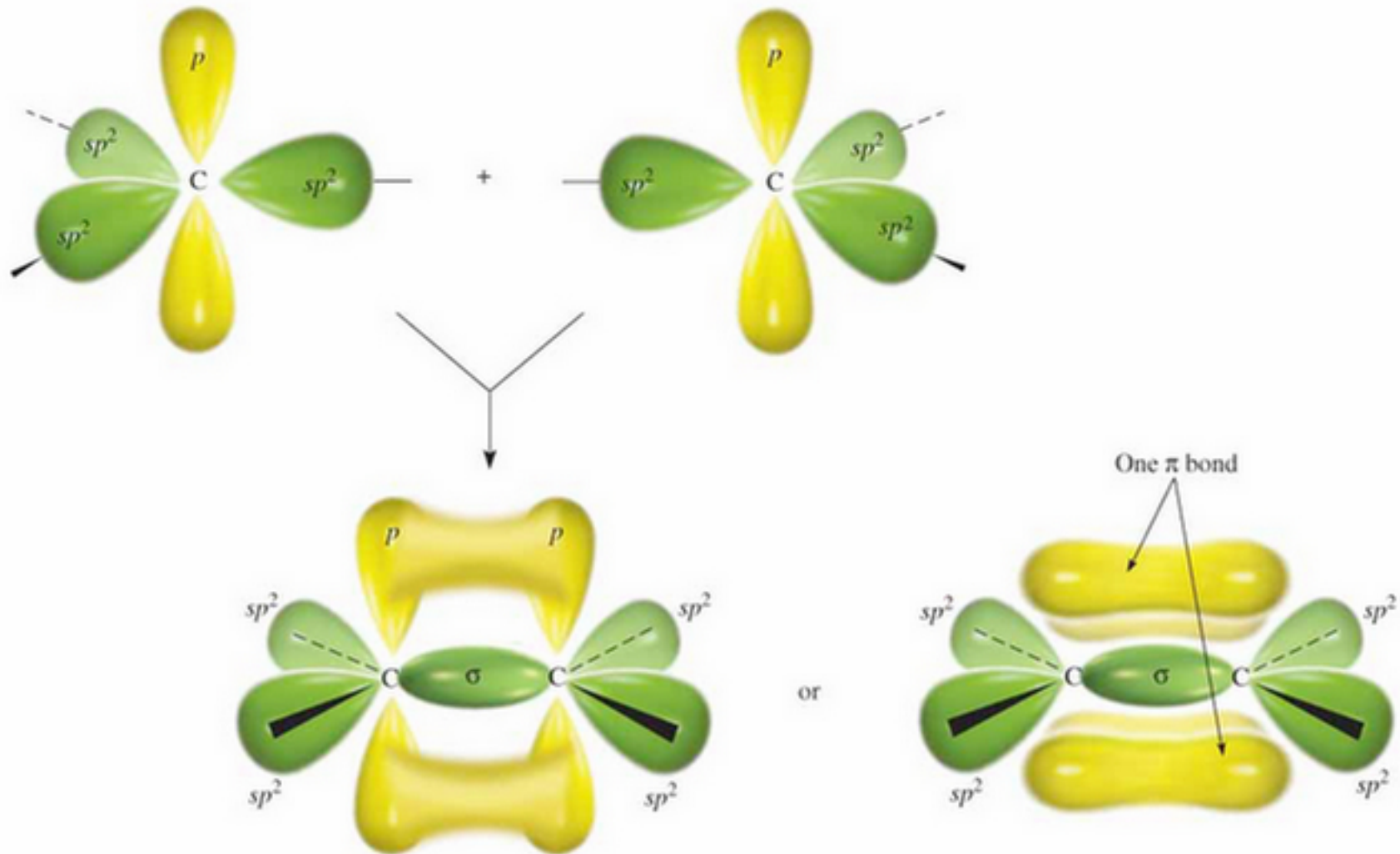
- Ligações Químicas podem ser classificadas ainda por sua configuração geométrica:

→ Ligação σ : orbitais se sobrepõem na linha que une os átomos que formam ligação. Usualmente tem energias de ligação grandes.

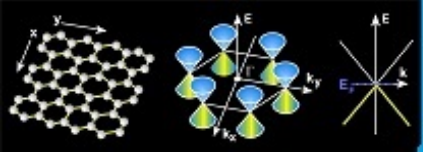
→ Ligação π : orbitais que compõem à ligação são ortogonais à linha que une os átomos que formam ligação. A ligação tem a forma de π daí o nome. Usualmente tem menores energias de ligação.



- Exemplos de ligações σ e π



© 2004 Thomson/Brooks Cole



Teorema de Bloch

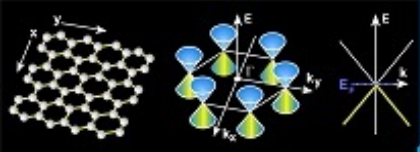
⇒ Cada cela unitária é equivalente às demais e se repete periodicamente por todo o cristal.

↪ O potencial de interação a qual elétrons do material estão sujeitos é primeiramente criado pelos íons da rede cristalina e deve ser o mesmo em dois pontos do cristal que diferem por um vetor de translação \mathbf{R} .

↪ Em outras palavras, o potencial a que os elétrons estão sujeitos deve ter a periodicidade da rede cristalina:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} \pm \mathbf{R}) , \quad (21)$$

onde $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ é uma translação na rede.



↪ Podemos definir um operador de translação $\hat{\tau}(\mathbf{R})$, da seguinte forma:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R}) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{R} \cdot \mathbf{p} \right] = \exp [-\mathbf{R} \cdot \nabla] , \quad (22)$$

Observe que operando sobre uma função $\psi(\mathbf{r})$ temos:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \exp [-\mathbf{R} \cdot \nabla] \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \mathbf{R} \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) + \dots = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) .$$



→ O potencial $V(\mathbf{r})$, dito potencial cristalino, a que estão sujeitos os elétrons é invariante por translações, e nesse caso pode ser expandido em séries de Fourier!

$$\hat{\mathbf{t}}(\mathbf{R})V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) .$$

→ Se consideramos o Hamiltoniano de um elétron na presença do potencial cristalino, teremos dois termos:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) ,$$

sendo o termo cinético obviamente invariante por translações.



↪ Observe que $\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H} = \hat{H}$, se a translação realizada pertence ao grupo da simetria de translações de \hat{H} , ou seja, se \mathbf{R} é um vetor de translação que leva de um ponto a outro equivalente na rede cristalina.

Agora consideremos a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) ,$$

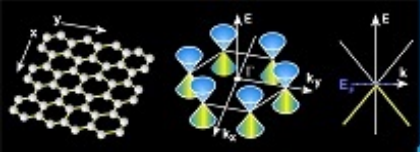
aplicando a seguir o operador de translações:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = \hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\hat{\tau}^{-1}(\mathbf{R})\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = E\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) ,$$

↪ Observe que:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\hat{H}\hat{\tau}^{-1}(\mathbf{R}) = \hat{H}$$

uma vez que temos uma transformação de similaridade.

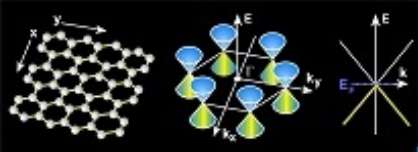


Por outro lado:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) ,$$

mas $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ deve ter a mesma energia que $\psi(\mathbf{r})$.

- Dessa forma, $\psi(\mathbf{r})$ deve ser idêntica a $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ a menos de uma fase, que pode ser expressa na forma $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$!!!



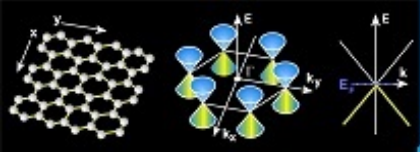
↪ Tendo em vista o exposto, o teorema de Bloch é expresso da seguinte forma:

A função de ondas do elétron $\psi(\mathbf{r})$ em um cristal deve conter a mesma periodicidade do potencial da rede cristalina e assume a forma abaixo:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad (23)$$

ou seja, é uma onda plana uniforme modulada pelo potencial cristalino, onde

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) .$$



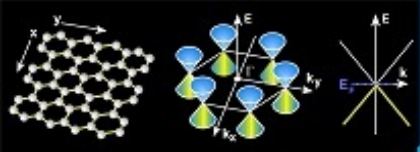
É fácil verificar que

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \hat{\tau}(\mathbf{R})[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R})}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

Utilizando a propriedade de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ temos:

$$\hat{\tau}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})] = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) ,$$

conforme requer a simetria do grupo de translação do Hamiltoniano.

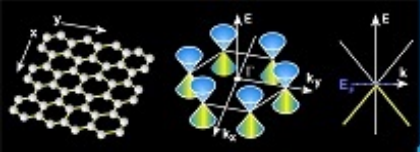


Comentários gerais sobre o Teorema de Bloch:

⇒ O vetor de onda \mathbf{k} é a extensão natural do vetor $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ do elétron livre no modelo de Sommerfeld e é conhecido como momento cristalino do elétron, no potencial periódico.

Todavia $\hbar\mathbf{k}$ não é um autovalor do operador de momento $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ para a função $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

⇒ O vetor \mathbf{k} pode sempre ser rebatido para a primeira zona de Brillouin por uma translação $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$.



⇒ Pode-se obter um conjunto de soluções de energia $E_n(\mathbf{k})$ para um dado valor de \mathbf{k} . Nesse caso é importante adicionar um índice n à solução na forma $\psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. O índice n que designa uma solução particular é denominado índice de banda.

⇒ A simetria da rede recíproca implica que $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{K})$. A velocidade de um elétron no cristal é dada por

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) . \quad (24)$$



Superfície de Fermi

⇒ O estado fundamental de N elétrons é construído ocupando-se cada estado eletrônico com energia $E_n(\mathbf{k})$, da menor para a maior, sempre satisfazendo o princípio de exclusão de Pauli.

⇒ Regiões proibidas no espectro $E_n(\mathbf{k})$, onde não existe nenhuma solução de energia E_n em um certo intervalo, especificados os valores de \mathbf{k} são denominados *gap* ou *bandgap*.



⇒ Duas situações podem acontecer:

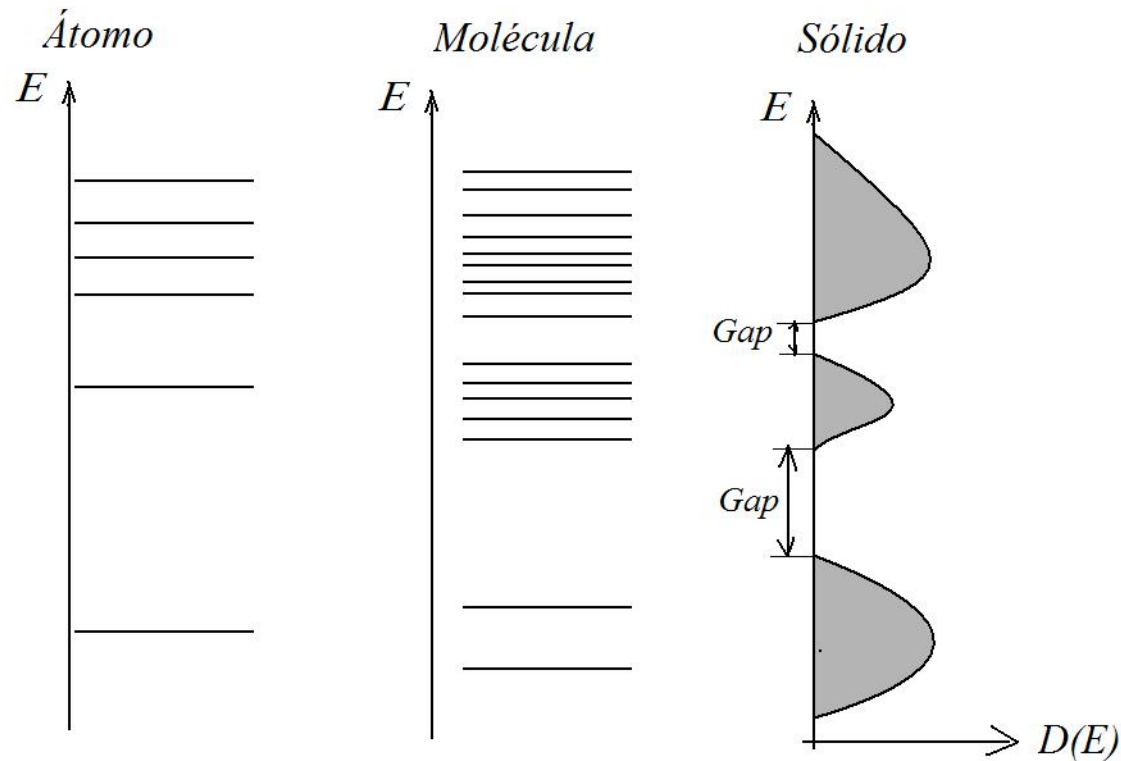
- Um certo número de bandas é completamente preenchido, e todos os níveis acima estão desocupados, havendo um bandgap entre essas duas regiões. Isso define isolantes e semicondutores intrínsecos em baixas temperaturas
- Um conjunto de bandas fica apenas parcialmente preenchido. Nesse caso o nível de energia mais alto ocupado, denominado energia de Fermi E_F define uma superfície no espaço \mathbf{k} . Esta é conhecida como superfície de Fermi, definida por

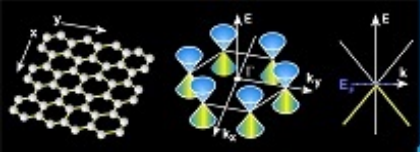
$$E_n(\mathbf{k}) = E_F . \quad (25)$$



Densidades de Estados

→ Níveis atômicos discretos assumem no sólido um contínuum.
Diz-se então que formou-se uma estrutura de bandas.





• Ao passar de um único átomo para um sólido é conveniente falar em densidades de estados de energia, definida como:

$$D(E) = \frac{\Delta N(E)}{\Delta E}, \quad (26)$$

→ $\Delta N = D(E)\Delta E$ é o número de estados disponíveis para os elétrons.

→ Para um átomo ou uma estrutura molecular simples, é claro que os níveis são discretos, e podem ser representados, em termos de uma densidade, por funções delta de Dirac:

$$D_n(E) = \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (27)$$

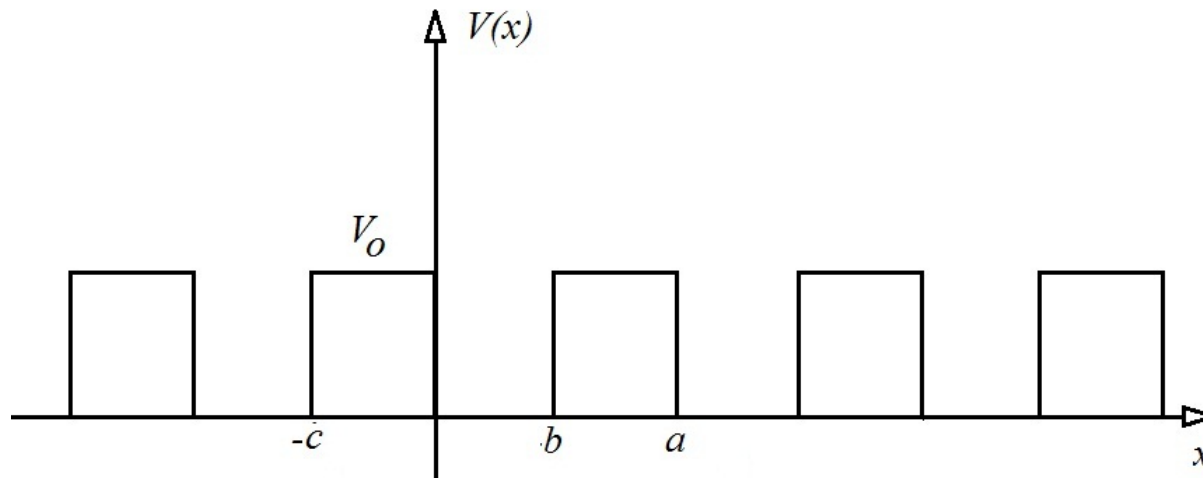
Desse modo, para a n-ésima banda:

$$D_n(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int d^3\mathbf{k} \delta(E - E_n(\mathbf{k})). \quad (28)$$



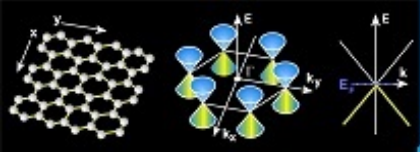
Cristal Unidimensional: O modelo de Kronig-Penney

→ Modelo 1D útil no entendimento do surgimento de uma estrutura de bandas de energia. O potencial $V(x) = V(x - a)$ é periódico, sendo a a periodicidade do cristal:



A equação de Schrödinger a ser resolvida é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi ,$$



↪ A função de onda de Bloch, $\psi(x) = e^{ikx} u_k(x)$, toma a forma:

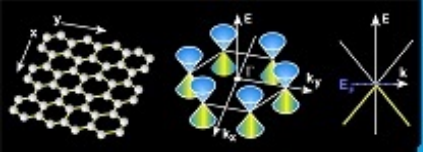
$$\psi(x) = A \cos(\beta x) + B \sin(\beta x) \quad , \quad 0 \leq x \leq b \quad , \quad (29)$$

$$\psi(x) = C \exp(\alpha x) + D \exp(-\alpha x) \quad , \quad b \leq x \leq a \quad , \quad (30)$$

onde A, B, C, D devem ser determinados pelas condições de continuidade da função ψ e sua derivada $d\psi/dx$ nas regiões de interface.

↪ As expressões para α e β são mostradas abaixo:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad ,$$
$$\beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

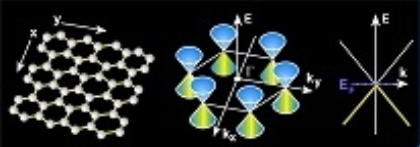


- A condição de continuidade de $\psi(x)$ e sua derivada $d\psi/dx$ em $x = 0$ e considerando a periodicidade da rede cristalina, o que significa que as mesmas condições se aplicam a $x = a$ fornece:

$$A = [C \exp(\alpha a) + D \exp(-\alpha a)] e^{ika}$$
$$\beta B = \alpha [C \exp(\alpha a) - D \exp(-\alpha a)] e^{ika}$$

- Fazendo a condição de continuidade em $x = b$ obtemos:

$$A \cos(\beta b) + B \sin(\beta b) = C \exp(\alpha b) + D \exp(-\alpha b)$$
$$\beta [-A \sin(\beta b) + B \cos(\beta b)] = \alpha [C \exp(\alpha b) - D \exp(-\alpha b)]$$



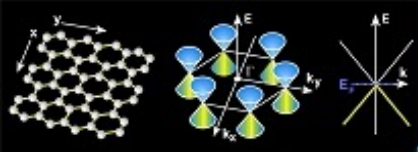
↪ O conjunto de equações pode ser colocado numa forma matricial:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -e^{ika+\alpha a} & -e^{ika-\alpha a} \\ 0 & \beta & -\alpha e^{ika+\alpha a} & \alpha e^{ika-\alpha a} \\ \cos(\beta b) & \sin(\beta b) & -e^{\alpha b} & -e^{-\alpha b} \\ -\beta \sin(\beta b) & \beta \cos(\beta b) & -\alpha e^{\alpha b} & \alpha e^{-\alpha b} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = 0 \quad (31)$$

• Somente há solução se o det da matriz acima se anula, resultando em

$$\cos(ka) = \cosh(\alpha c) \cos(\beta b) + \frac{\alpha^2 - \beta^2}{\alpha\beta} \sinh(\alpha c) \sin(\beta b) , \quad (32)$$

onde $c = a - b$. Sendo $\alpha = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$, $\beta = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ e especificadas as constantes (m, V_0, a, b) , devemos buscar soluções de E em função de k .



↪ O lado esquerdo acima está limitado a $-1 \leq \cos(ka) \leq +1$. Já o direito contém funções hiperbólicas e pode ultrapassar esses valores.

↪ Portanto, para certos valores de energia E no lado direito, não há solução real de k e essas serão energias proibidas. Formam-se gaps na relação $E(k)$!!!

Definindo $L(E)$ na forma abaixo:

$$L(E) = \cosh(\alpha c) \cos(\beta b) + \frac{\alpha^2 - \beta^2}{\alpha\beta} \sinh(\alpha c) \sin(\beta b)$$

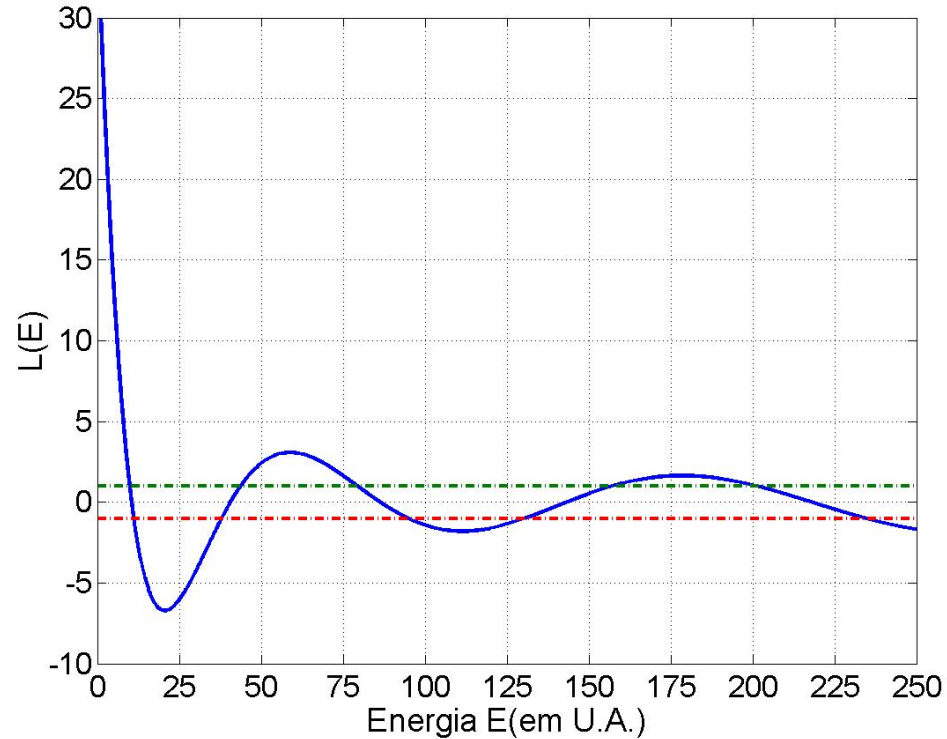
podemos escrever:

$$k = \frac{1}{a} \arccos[L(E)] .$$

• Buscam-se soluções reais $[k, E(k)]$ que satisfaçam a equação acima.



→ Exemplo: $2mV_0/\hbar^2 = 250$, $a = 1$ unidades de comprimento e $b = 0.9$ unidades de comprimento:





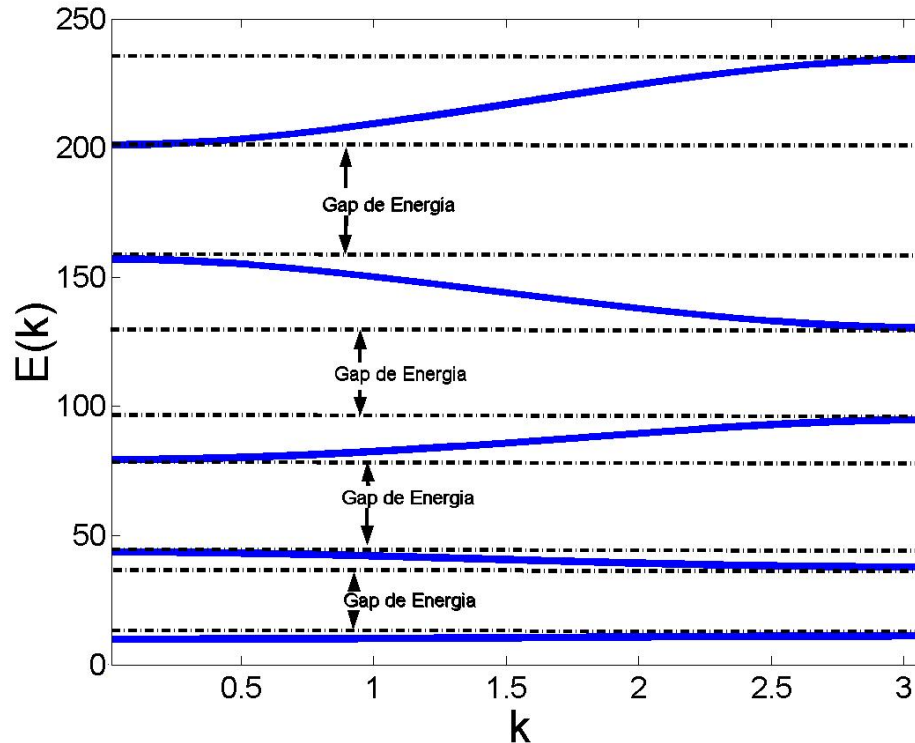
↪ As bandas de energia permitidas correspondem às regiões da função $L(E)$ no intervalo $[-1, +1]$, para o qual temos uma solução real para o número de onda k .

↪ Entre as bandas permitidas formam-se gaps de energias, ou seja, valores não permitidos.

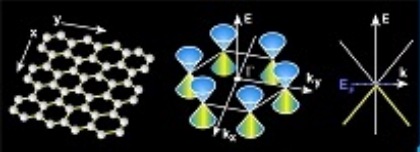
A relação entre k e $E(k)$ forma o que é denominado estrutura de bandas.



↪ Estrutura de bandas resultante no modelo de K-P em 1D.



↪ Em um sólido 3D também ocorre formação de estrutura de bandas, mas as características essenciais são ditadas pelo grupo de simetrias do cristal.



- Observando o comportamento da função $L(E)$ é possível facilmente perceber que esta é linearizável no intervalo $-1 \leq L(E) \leq +1$.

Para as regiões crescentes de $L(E)$, tal que $L(E_1) = -1$, $L(E_2) = +1$, $E_1 < E_2$ temos:

$$\cos(ka) = L(E) = -1 + \frac{2(E - E_1)}{(E_2 - E_1)}$$

e isolando E podemos obter facilmente:

$$E(k) = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{E_2 - E_1}{2} \cos(ka) , \quad (33)$$

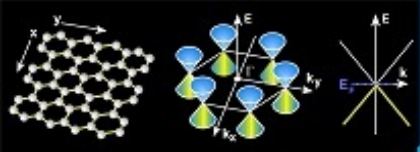


- Para as regiões decrescentes de $L(E)$, tal que $L(E_3) = +1$, $L(E_4) = -1$, $E_3 < E_4$ temos:

$$\cos(ka) = L(E) = 1 - \frac{2(E - E_3)}{(E_4 - E_3)}$$

ou seja:

$$E(k) = \frac{E_3 + E_4}{2} - \frac{E_4 - E_3}{2} \cos(ka) , \quad (34)$$



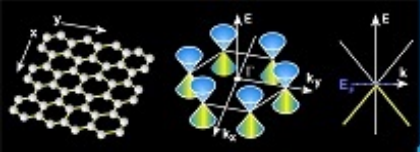
↪ A função de energia $E(k)$ nas bandas permitidas é periódica e o período em k é $2\pi/a$.

↪ No espaço real o período da rede é a . Devemos identificar $2\pi/a$ como a periodicidade da rede recíproca. Uma vez que

$$E(k) = \bar{E} \pm \Delta \cos(ka)$$

é fácil ver que os pontos $k = -\pi/a$ e $+\pi/a$ são equivalentes.

↪ A primeira zona de Brillouin no modelo de Kronig-Penney se estende de $-\pi/a$ até $+\pi/a$.



Níveis Eletrônicos em Potencial Periódico:

⇒ Em sua forma mais simples, o problema dos níveis eletrônicos no estado sólido cristalino corresponde à solução da equação de Schrödinger para a função de ondas $\psi(\mathbf{r})$ na presença do potencial cristalino $V(\mathbf{r})$ que contém a simetria da estrutura cristalina:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) . \quad (35)$$

⇒ Em uma primeira instância pode-se omitir o spin e a interação spin-órbita, bem como campos aplicados. Todos esses efeitos são tratados usualmente como perturbações.



- Considerando o teorema de Bloch devemos escrever

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (36)$$

⇒ Uma vez que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ deve ter a periodicidade da rede cristalina, bem como o potencial $V(\mathbf{r})$, podemos expandir em componentes de Fourier, como segue:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} ,$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} ,$$



- Utilizando a expansão de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ na equação para $\psi_{\mathbf{k}}$, temos:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} . \quad (37)$$

- Introduzindo as expressões acima na equação de Schrödinger obtemos:

$$\sum_{\mathbf{K}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 c_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}+\mathbf{K}')\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$$



- Multiplicando toda a equação por $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ e integrando sobre todo o volume, podemos utilizar a identidade seguinte:

$$\int_{vol} d^3\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{q} - \mathbf{q}') ,$$

ou na versão discreta trocamos a delta de Dirac $\delta^3(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$ pela delta de Kronecker $\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$, para obter:

$$\sum_{\mathbf{K}} \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 c_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{K}, -\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{K}, (\mathbf{q}-\mathbf{k}-\mathbf{K}')} = \epsilon \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{K}, -\mathbf{k}+\mathbf{q}}$$

e finalmente somando sobre as variáveis da delta de Kronecker:

$$\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m} - \epsilon_{\mathbf{k}} \right) c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0 \quad (38)$$



- Condições de contorno de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ implicam que o $c_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}$ seja um dos $c_{\mathbf{K}}$, onde \mathbf{K} é um vetor da rede recíproca. Desse modo $\mathbf{q} - \mathbf{k} = \mathbf{K}$ e temos:

$$\left(\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2}{2m} - \varepsilon \right) c_{\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{K}-\mathbf{K}'} = 0 \quad (39)$$

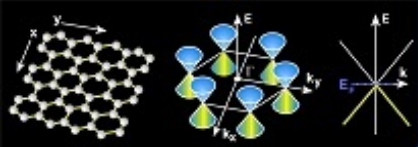
- Esta é a eq. de Schrödinger no espaço recíproco, na presença do potencial cristalino, cujas componentes de Fourier são dadas por $V_{\mathbf{K}}$.
- Para potenciais cristalinos fracos podemos utilizar a teoria de perturbações para determinar o efeito do potencial.
- Se $V_{\mathbf{K}} = 0$ para todo \mathbf{K} : espectro de uma partícula livre, que é o ponto de partida na teoria das perturbações.



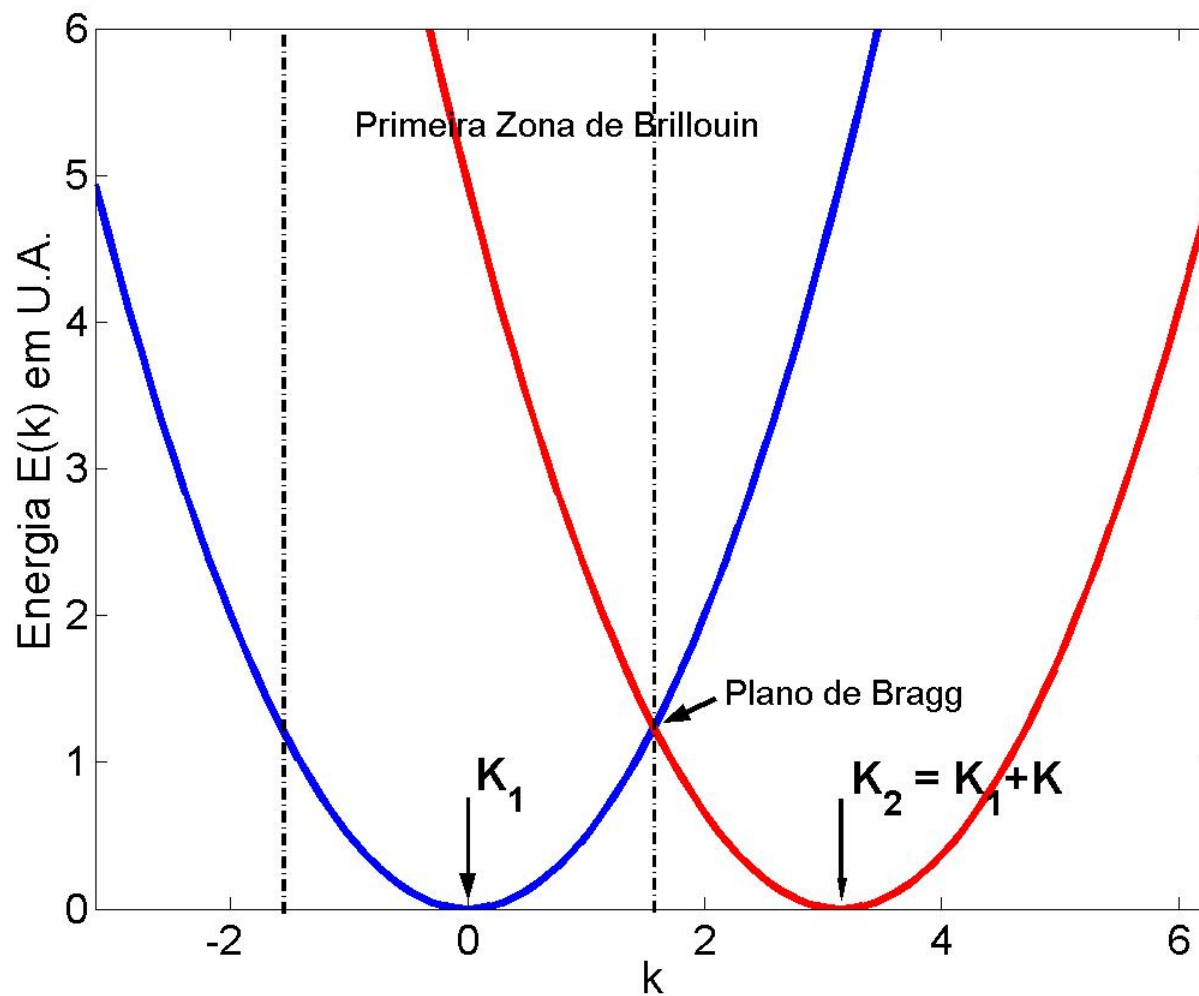
- Considerando o espectro de partícula livre temos:

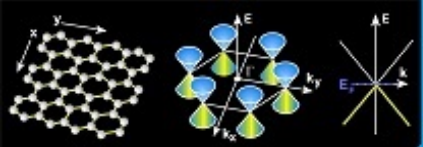
$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 . \quad (40)$$

- Periodicidade da rede recíproca faz com que a definição da origem no espaço k seja arbitrária e portanto $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{K})$.
- Todo o espectro pode ser representado dentro da 1^a Zona de Brillouin, aplicando uma translação da rede recíproca ao vetor \mathbf{k} tal que o mesmo fique dentro da 1ZB. Essa é conhecida como **esquema reduzido**.
- Região problemática: planos de Bragg, onde passa-se de uma zona de Brillouin para outra.

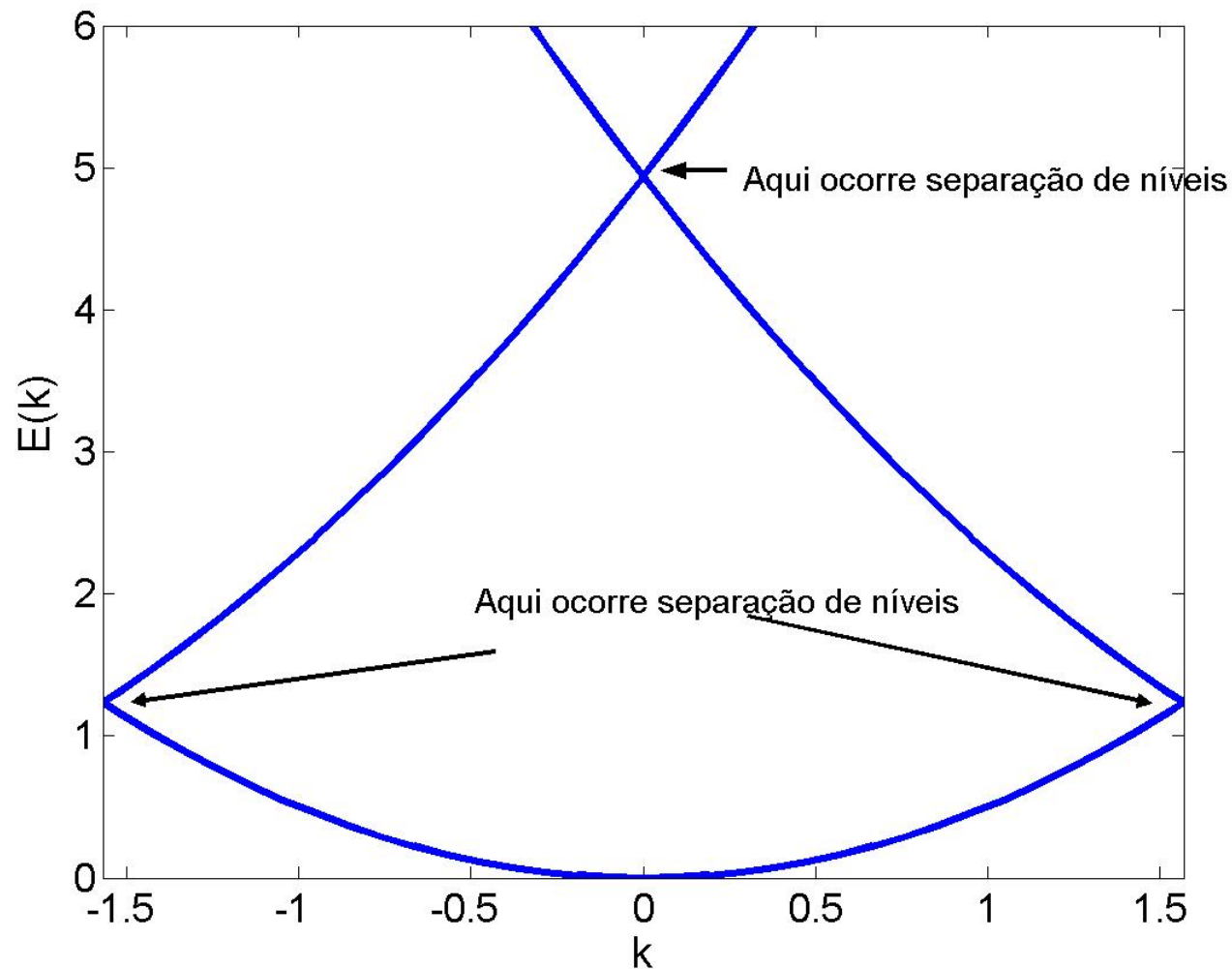


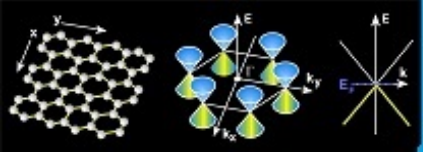
- Representação do espectro de energia, periódico no espaço k .





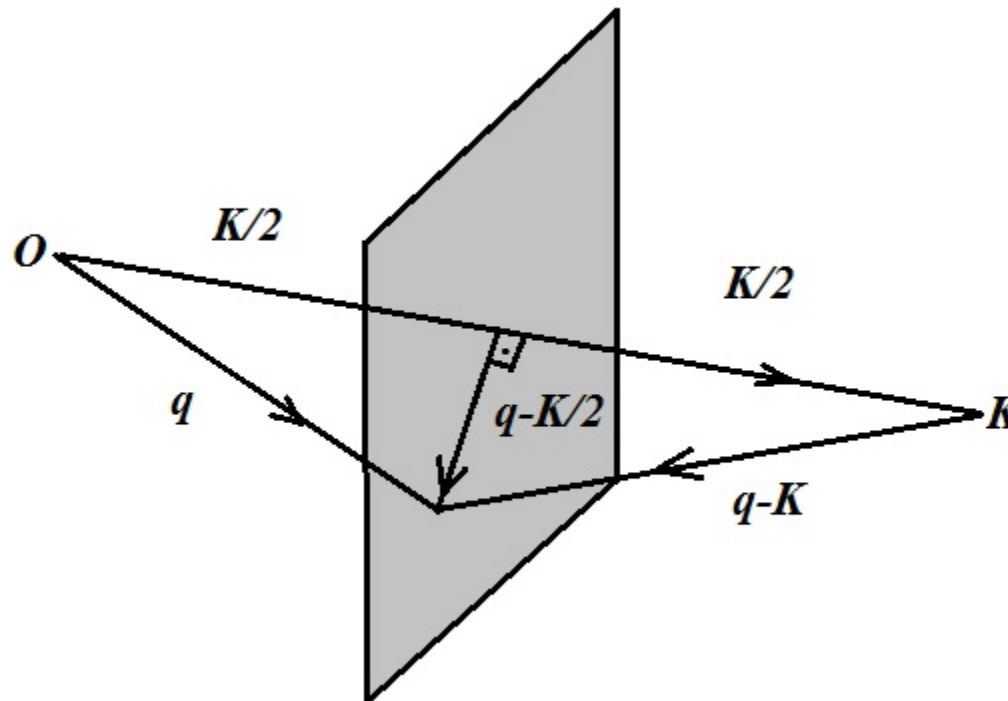
- Representação do espectro de energia rebatido para a 1ª Zona de Brillouin.





Níveis de Energia Próximo de um Plano de Bragg

- Efeito mais pronunciado do potencial cristalino ocorre nos planos de Bragg, na região limítrofe de uma zona de Brillouin: produz remoção da degenerescência e abre-se um gap de energia.





- Nos planos de Bragg, se a condição dos vetores de onda é satisfeita, reflexões podem ocorrer. Temos que observar o que ocorre com $E(\mathbf{q})$.
- Observe que para um vetor de onda \mathbf{q} pertencente a um plano de Bragg

$$\varepsilon_{\mathbf{q}} = E(\mathbf{q}) = E(\mathbf{q} - \mathbf{K})$$

se $\mathbf{K} \cdot \mathbf{q} = K^2/2$, ou seja, se a condição de Bragg/Laue é satisfeita.



Nesse caso podemos utilizar a teoria de perturbações entre esses estados:

$$(\epsilon_{\mathbf{q}}^0 - \epsilon_{\mathbf{q}})c_{\mathbf{0}} + V_{\mathbf{K}}c_{-\mathbf{K}} = 0 , \quad (41)$$

$$(\epsilon_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}^0 - \epsilon_{\mathbf{q}})c_{-\mathbf{K}} + V_{\mathbf{K}}^*c_{\mathbf{0}} = 0 , \quad (42)$$

onde $V_{-\mathbf{K}} = V_{\mathbf{K}}$, e utilizamos as equações (39) considerando somente o valor de \mathbf{K}' para o qual a condição de Bragg se satisfaz e $\epsilon_{\mathbf{q}}^0 = \hbar^2 q^2 / (2m)$. A solução do sistema no plano de Bragg nos dá:

$$\epsilon_{\mathbf{q}} = \epsilon_{\mathbf{q}}^0 \pm |V_{\mathbf{K}}| , \quad (43)$$

ou seja, a interação do potencial cristalino remove a degenerescência e cria-se um gap $2|V_{\mathbf{K}}|$.



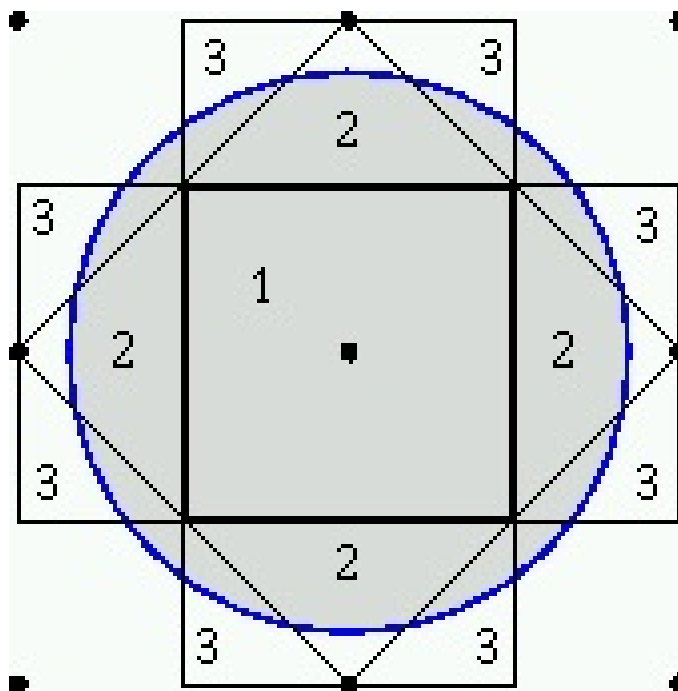
Estrutura de Bandas e Simetrias da Rede Recíproca

- A estrutura de bandas de energia e o seu preenchimento pelos elétrons provenientes dos íons da rede definem a maior parte (se não todas) das propriedades dos materiais.
- Para potenciais cristalinos fracos ocorre a formação de gap nos planos de Bragg, que no esquema reduzido, virão corresponder aos limites de 1ZB. Longe dessa região, a relação de dispersão pode ser aproximada pela relação de energia do elétron livre $E(k) = \hbar^2 k^2 / (2m)$.
- Simetrias da rede recíproca e da 1ZB são fundamentais e podem ser utilizadas para esboçar as bandas de energia. A rede recíproca é diretamente relacionada à rede direta e portanto a estrutura de bandas tem relação direta com a simetria da estrutura cristalina.



Exemplo: A rede quadrada

- As zonas de Brillouin de uma rede cristalina bidimensional quadrada são mostradas na figura abaixo:





⇒ A **construção de Harrison** para determinar a ocupação das zonas de Brillouin:

- Dado o valor da energia de Fermi E_F , que está associada à densidade de elétrons, obtém-se uma esfera de raio k_F assumindo a relação de dispersão parabólica:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} .$$

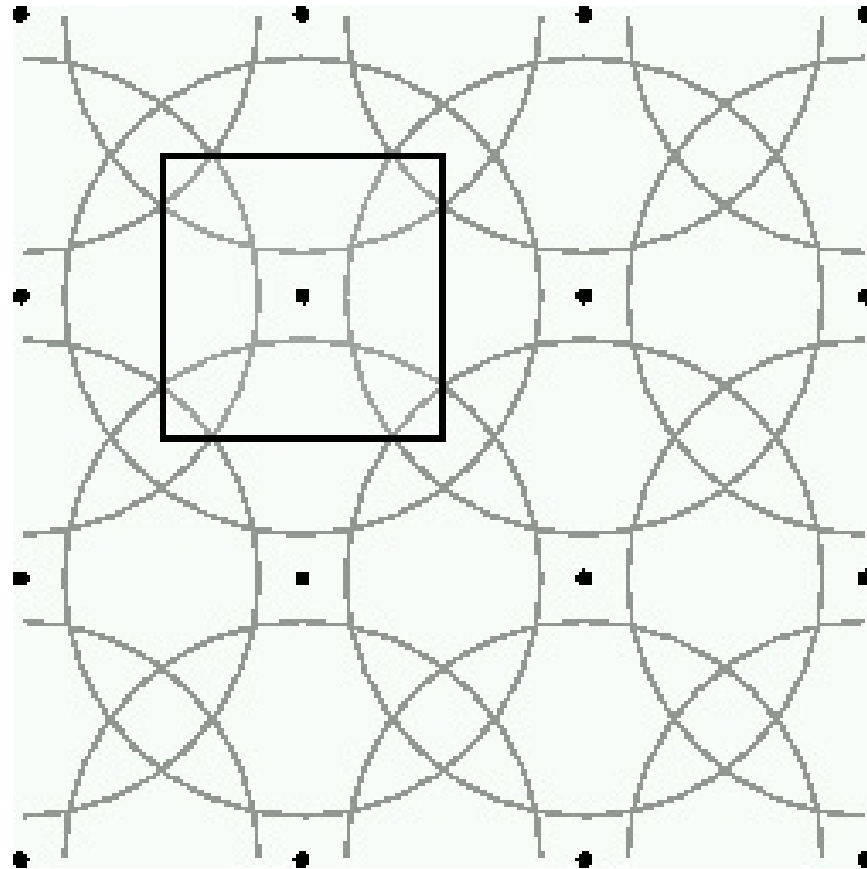
- Determinam-se todos os pontos da rede recíproca e então uma esfera de Fermi com raio k_R (no caso 2D um círculo) é desenhada cada ponto da rede recíproca.

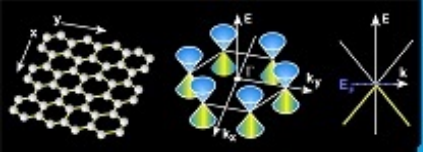
- Pode-se obter facilmente o preenchimento de todas as zonas de Brillouin e a forma das órbitas das partículas no espaço k .

- Vamos mostrar a seguir o exemplo com a rede quadrada.

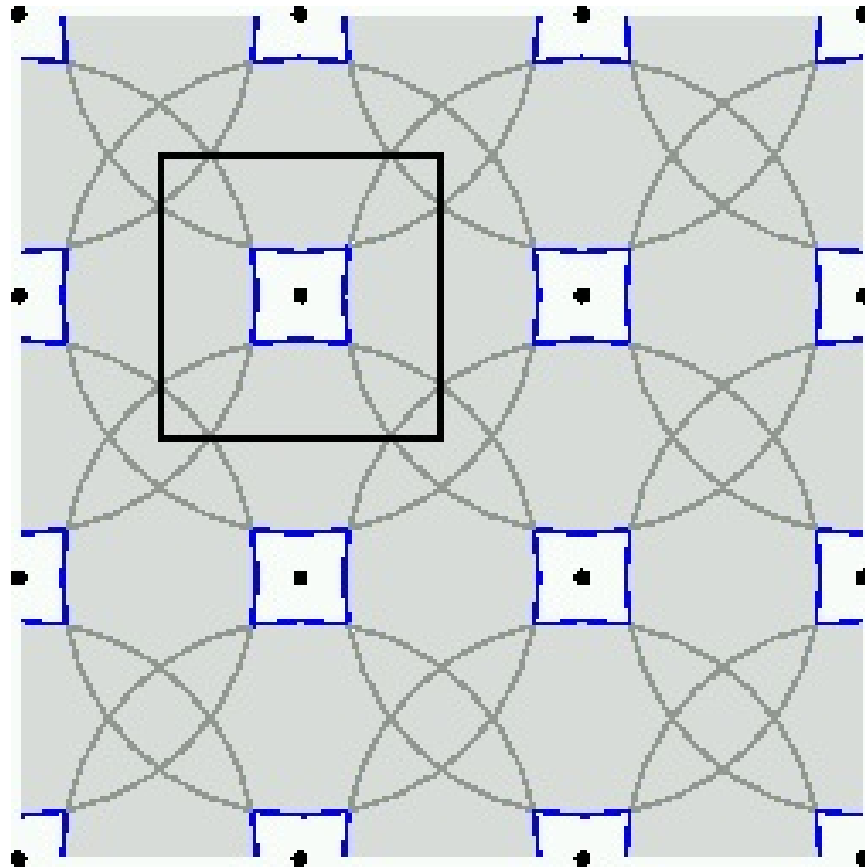


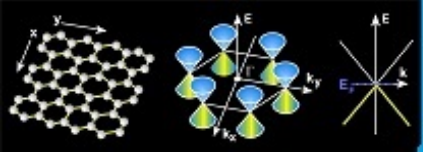
Preenchimento da Primeira Zona de Brillouin



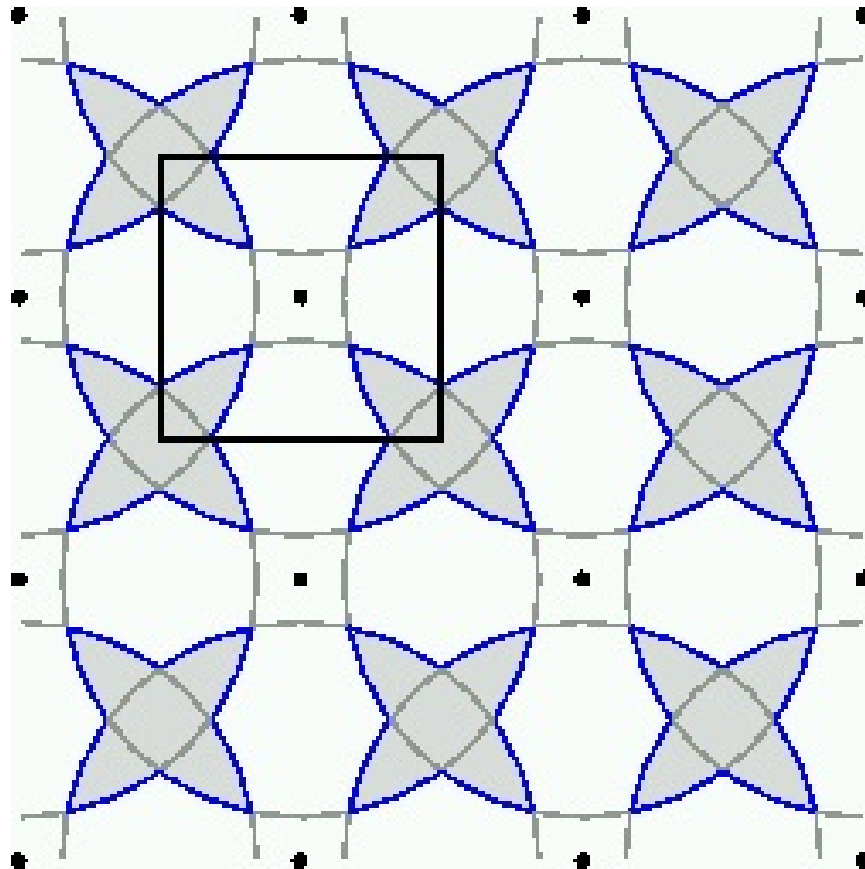


Preenchimento da Segunda Zona de Brillouin



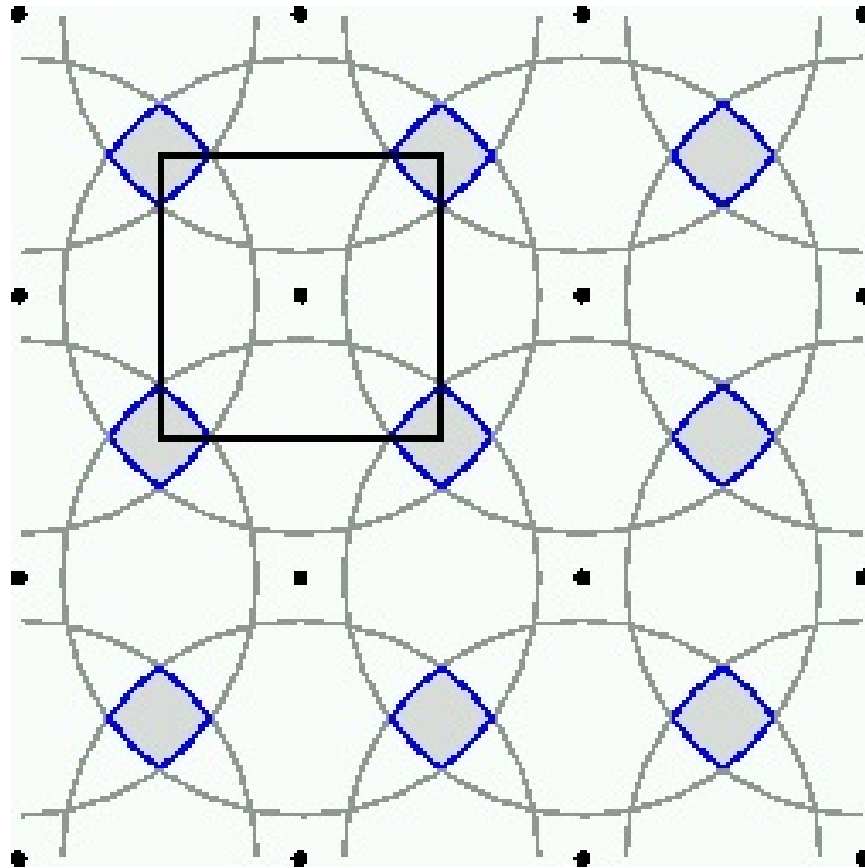


Preenchimento da Terceira Zona de Brillouin



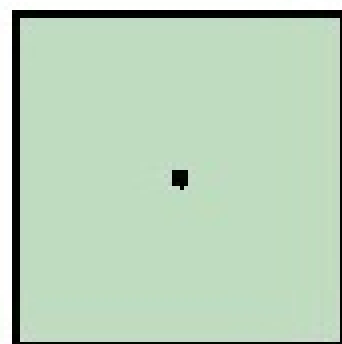


Preenchimento da Quarta Zona de Brillouin

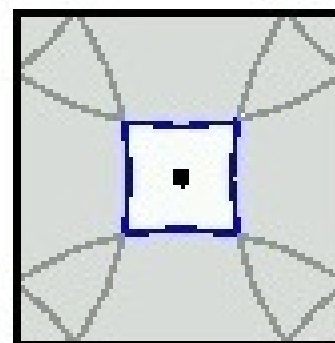




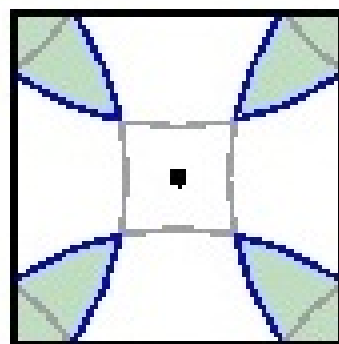
Rebatimento das Zonas de Brillouin para dentro da Primeira ZB:



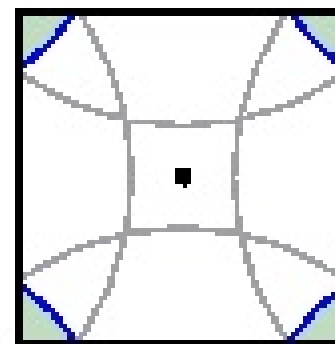
1a ZB



2a ZB



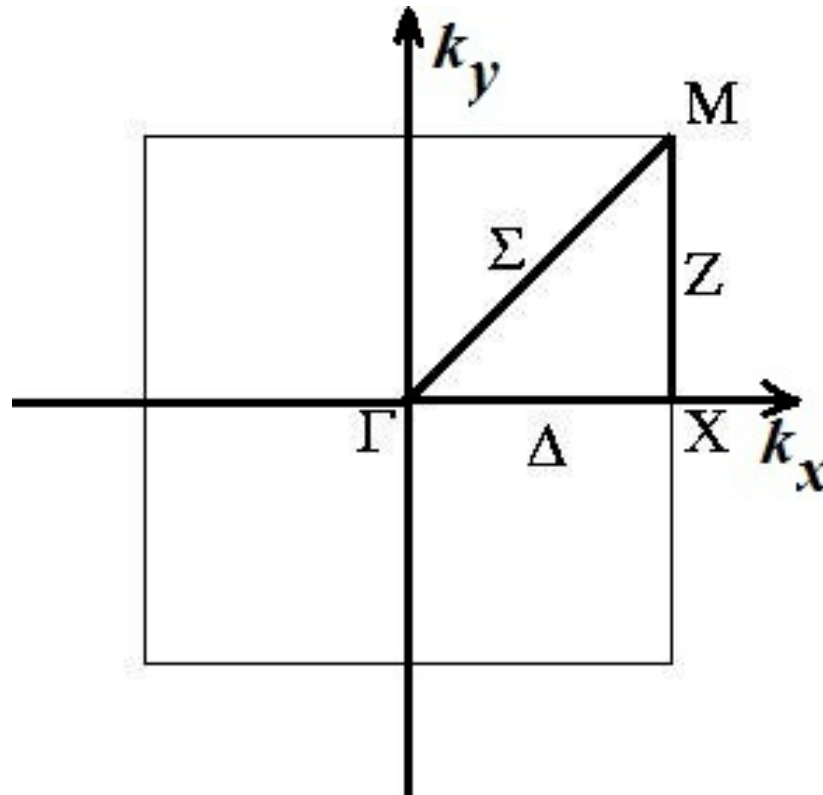
3a ZB



4a ZB

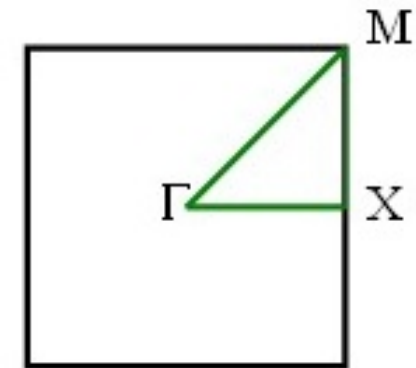
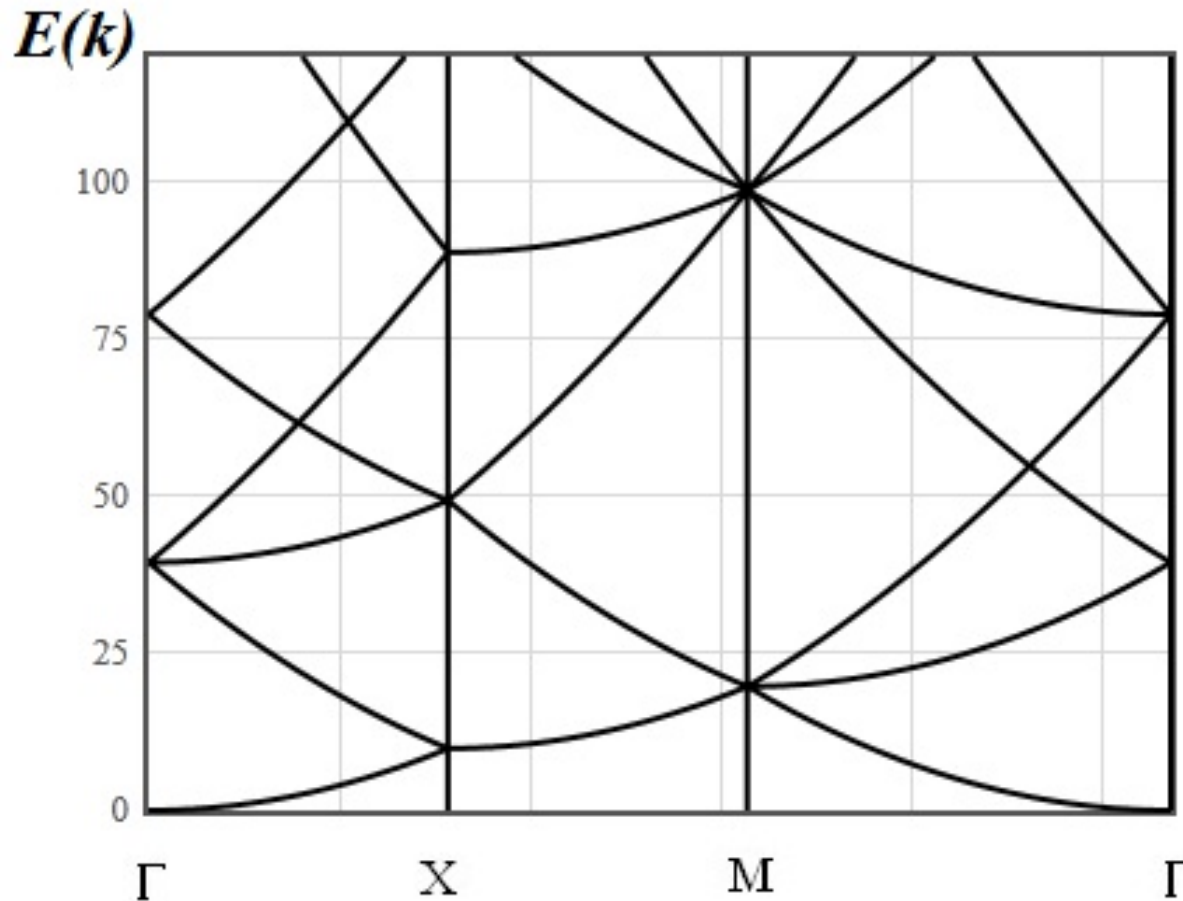


⇒ Pontos e linhas de alta simetria da 1^a Zona de Brillouin da rede quadrada são mostradas na figura abaixo:



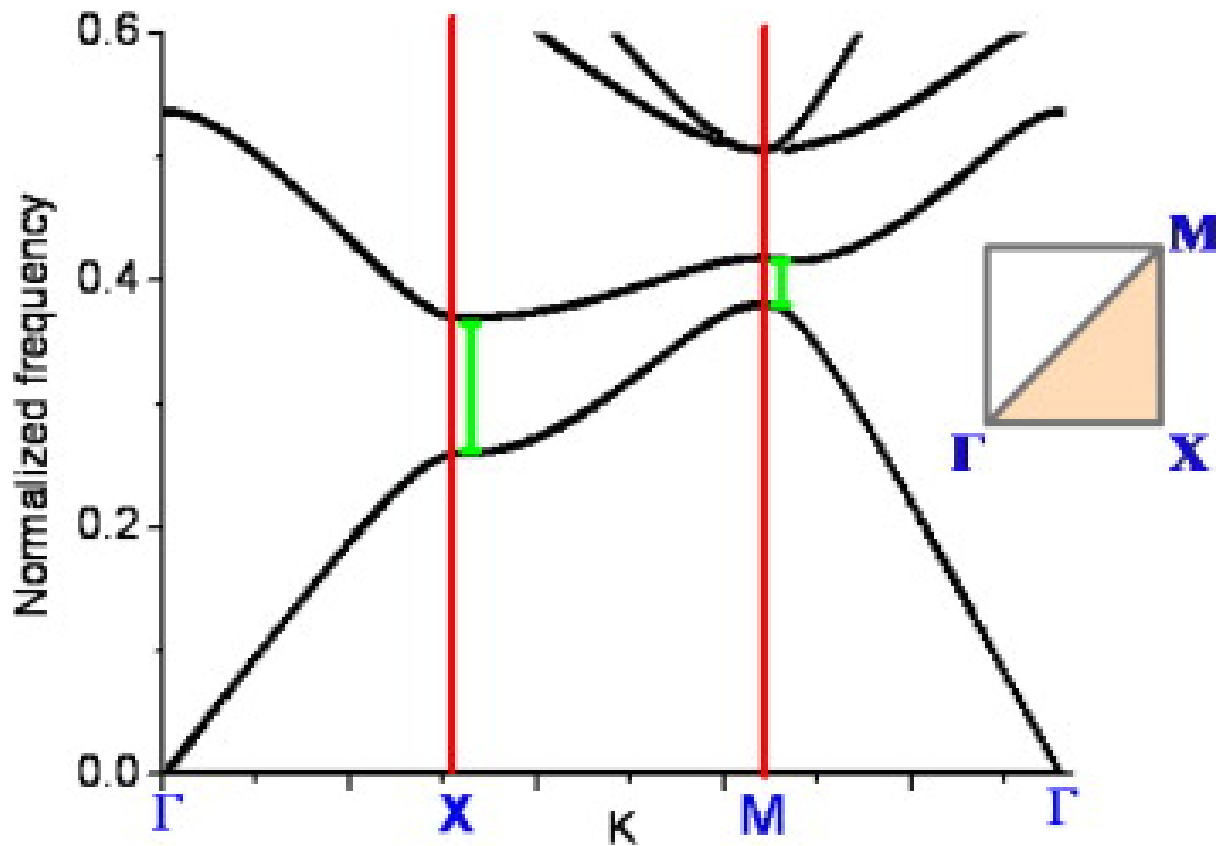


- Estrutura de bandas da rede quadrada ao longo das linhas de simetria (aproximação do elétron livre):



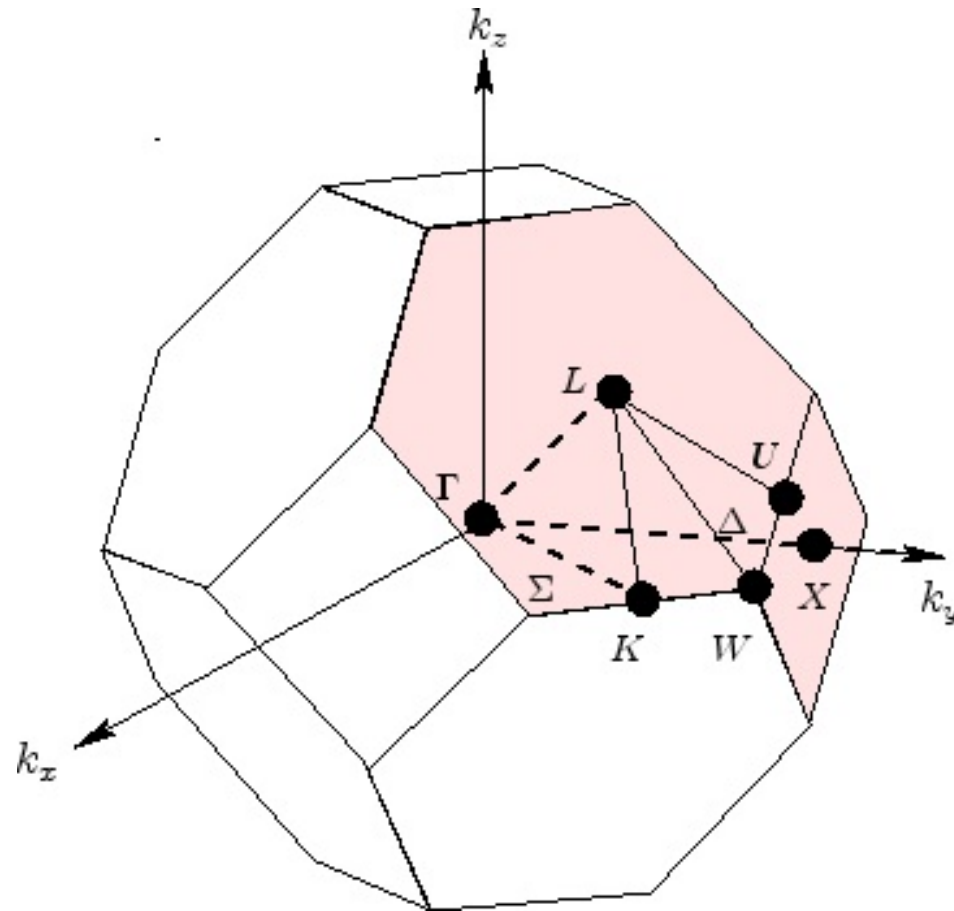


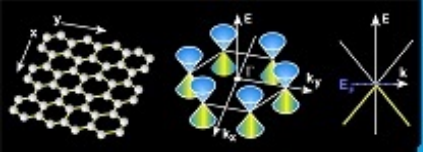
- Estrutura de bandas da rede quadrada ao longo das linhas de simetria (influência de um potencial cristalino):



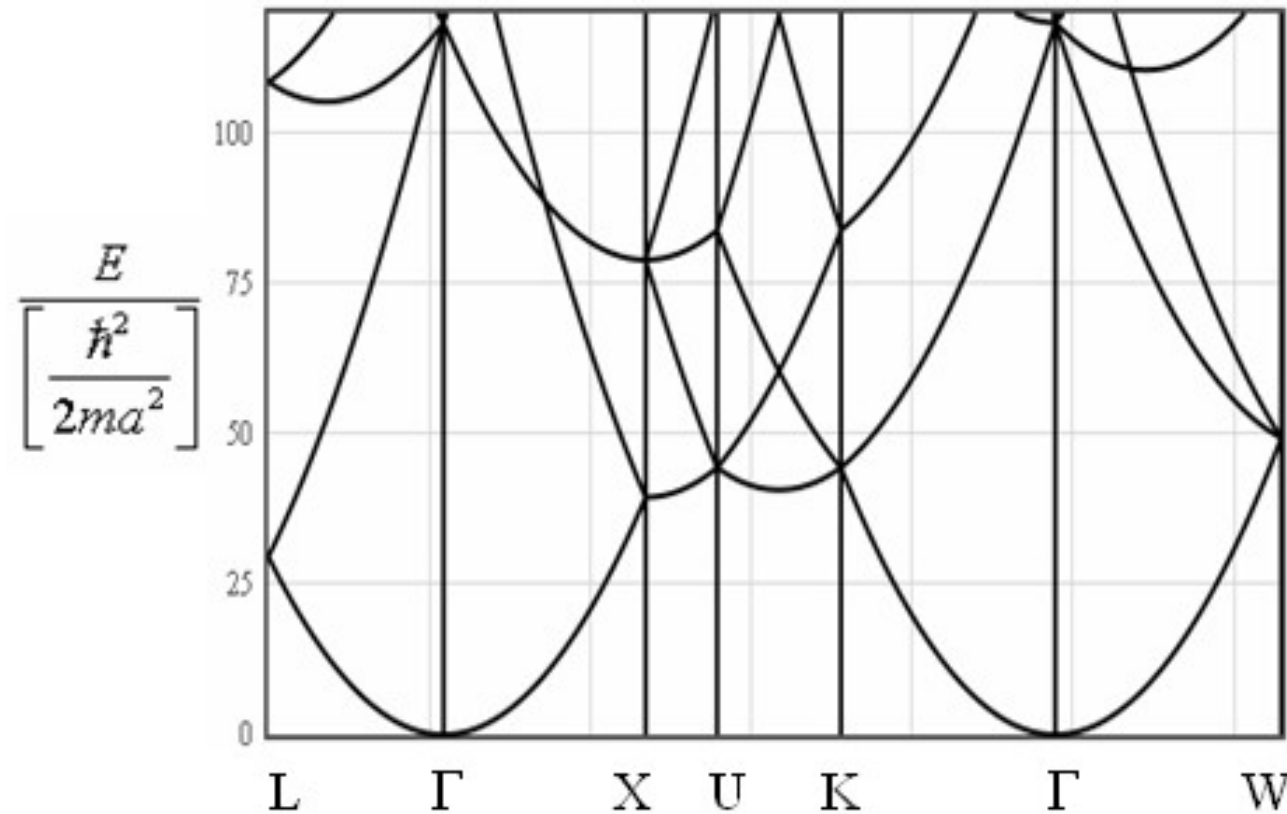


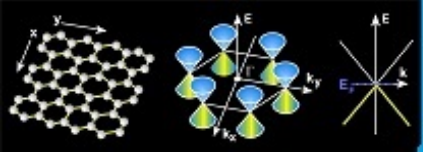
Primeira Zona de Brillouin da Rede FCC



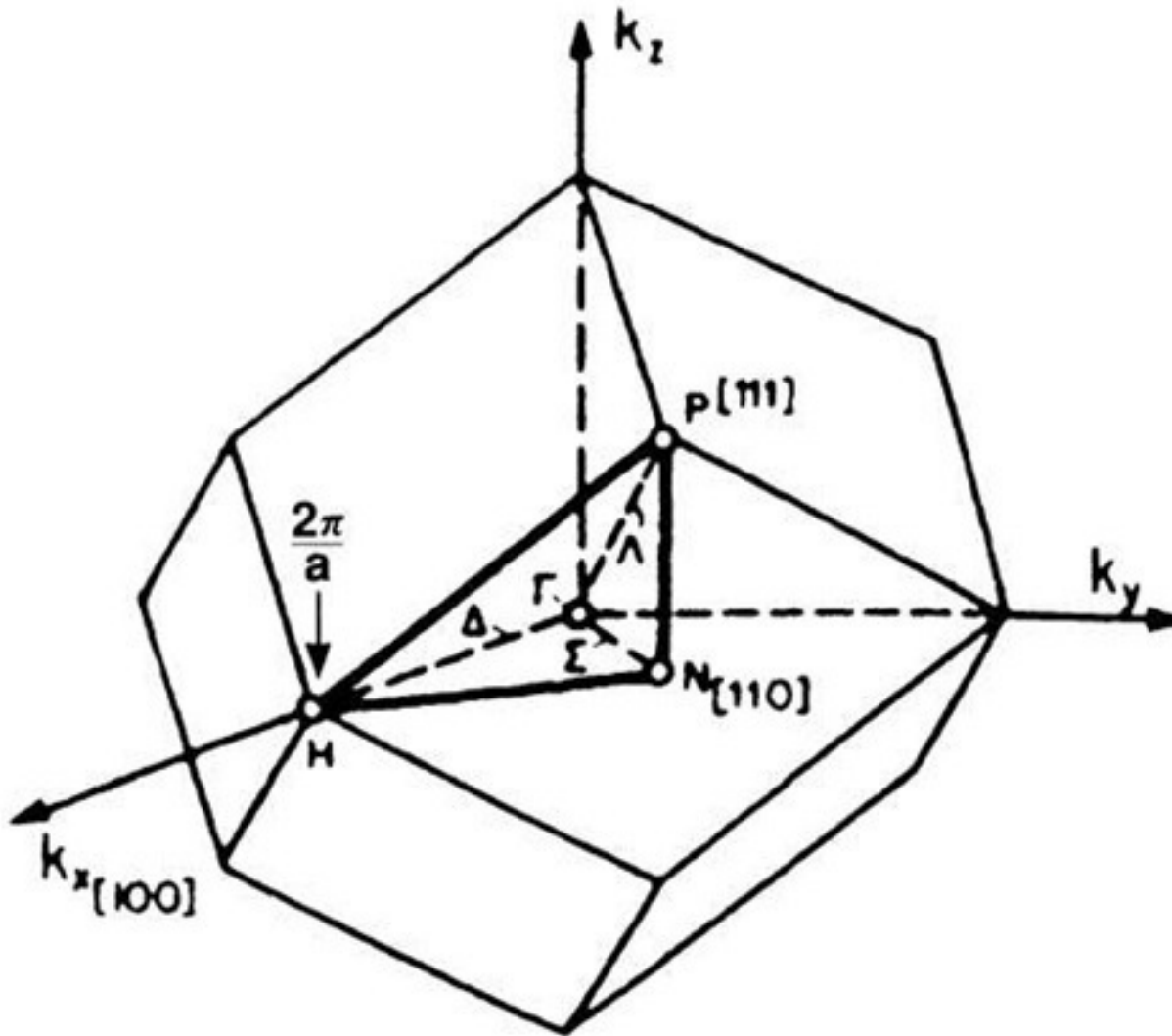


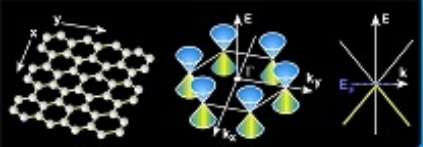
Estrutura de Bandas de um Cristal com Rede Direta FCC



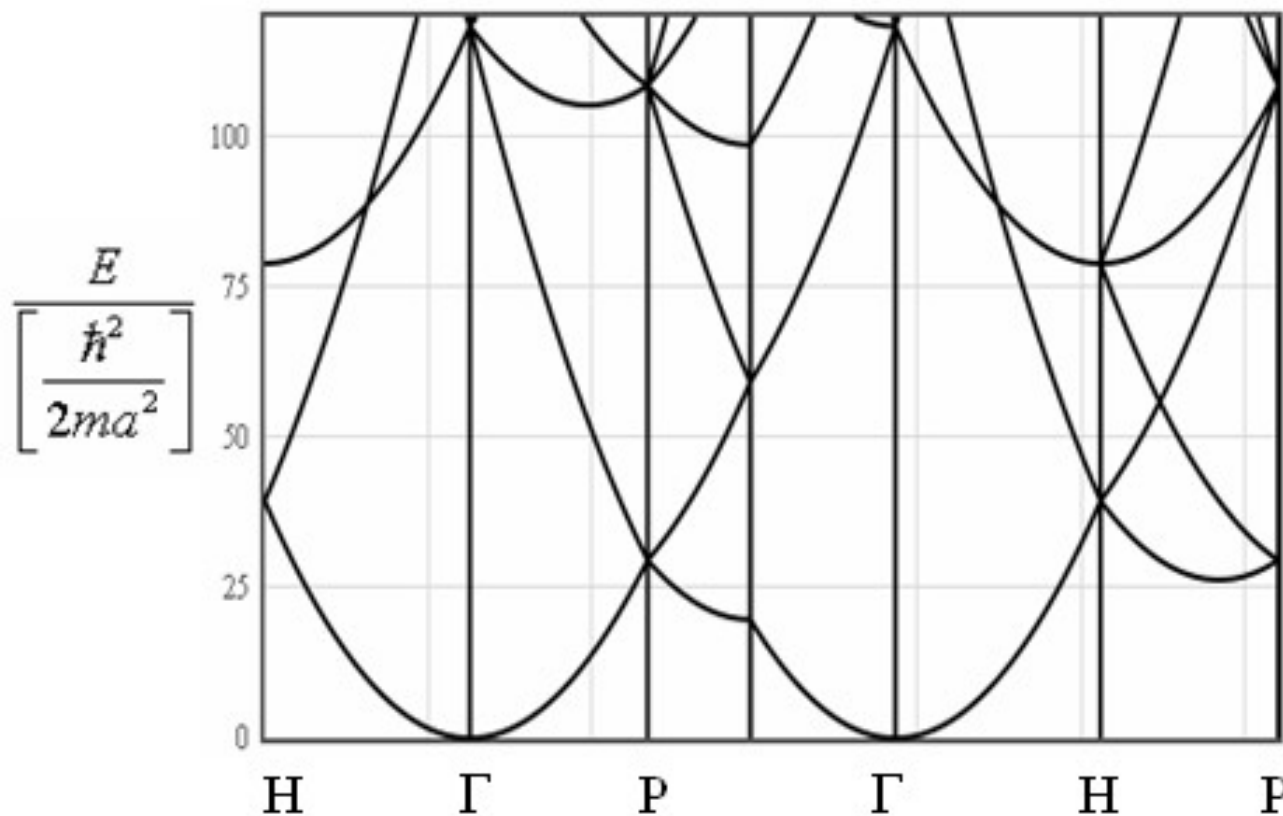


Primeira Zona de Brillouin da Rede BCC





Estrutura de Bandas de um Cristal com Rede Direta BCC





Referências deste Capítulo

- [1] Ashcroft/Mermin, **Solid State Physics**
- [2] C. Kittel, *Introduction to Solid State Theory*.
- [3] C. Kittel, *The Quantum Theory of Solids*.
- [4] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*.