Aula 1

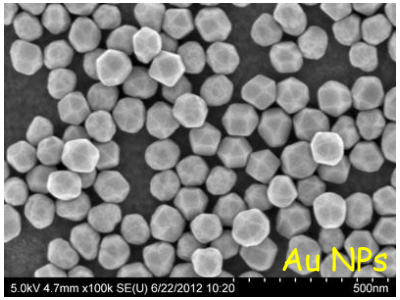
Introdução: do sólido à superfície

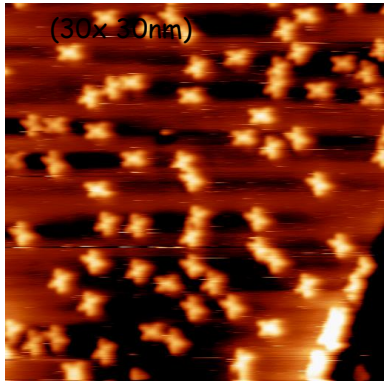
https://sites.ifi.unicamp.br/asiervo/

Why surface is so important?

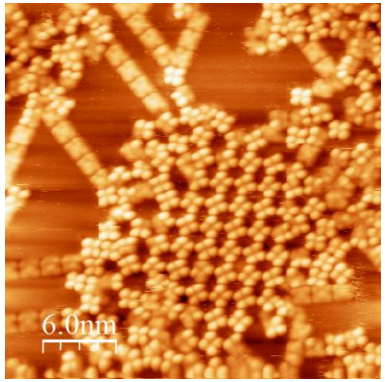
Innumerous applications in physics, chemistry, engineering, biology, etc ...
It is also a laboratory for the "2D world" phenomena.

Interface between solids and other enviroments





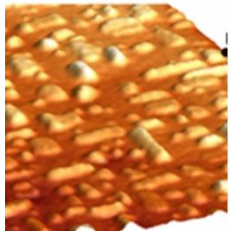
273K



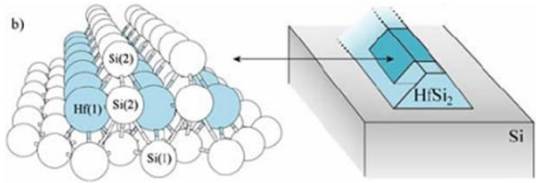
RT

1D and 2D lab: Atomic manipulation of nanostructures

experiment

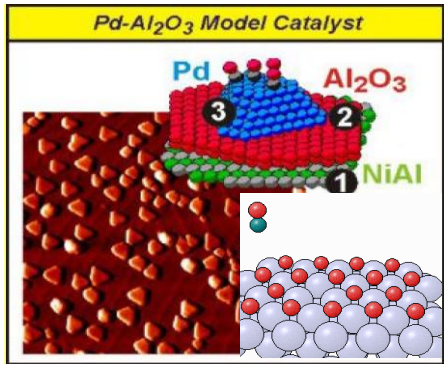


Atomic model

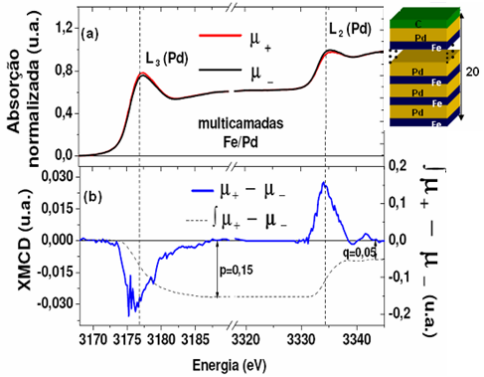


catalysis

Material grows for catalysis and other applications



Courtesy HJ Freund Group (FHI-Berlin).

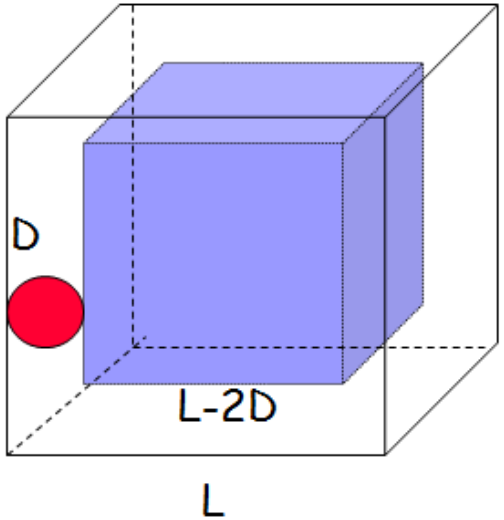


Engineering new Materials and properties

Nanoscience is surface science !

Surface atoms versus bulk atoms in a nanoparticle: $\frac{L^3 - (L-2D)^3}{L^3}$

D = atomic diameter ~ 0.2nm



L	fraction at surface
1000 nm	0.001 ~ 0.1%
100 nm	0.012 ~ 1.2%
10 nm	0.115 ~ 11.5%
1 nm	**0.784 ~ 78.4%**

In this limit size matters a lot !

Examples of relevant surface phenomena

- **Heterogeneous catalysis**: $$$ (petrochemistry, fertilizing, metallurgy (C_xH_y, NH_3, H_2SO_4)
- **Tribology and friction:** bearings, brakes, lubricants, antistatic coatings, wetting
- **Optics:** anti-reflective coatings
- **Energy:** new generation of solar cells, batteries
- **Homo and heteroepitaxial growth:** new materials
- **Semiconductor electronics:** transistors, contact resistance
- **Data storage:** magnetic thin films, GMR, spintronics

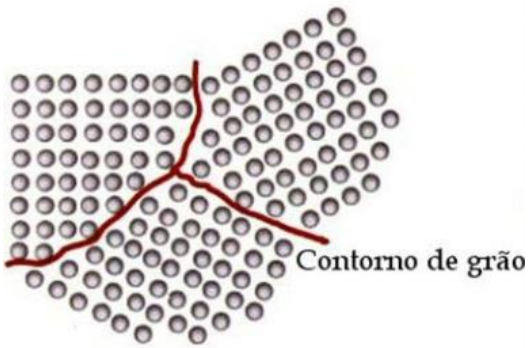
Revisão: Física do Estado Sólido

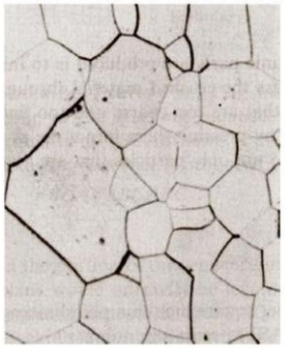
(a maior parte desta revisão encontra-se no Cap. 2 Hofmann)

Rede de Bravais

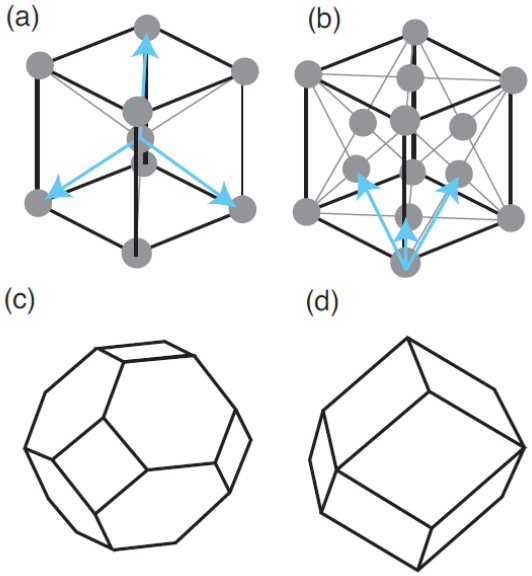
Sólido policristalino pode ser tipicamente formado por inúmeros cristais com dimensões muito maiores que as distâncias inter atômicas. A ideia de descrever um sólido por unidades periódicas pode facilitar imensamente a descrição de um problema.

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3.$$



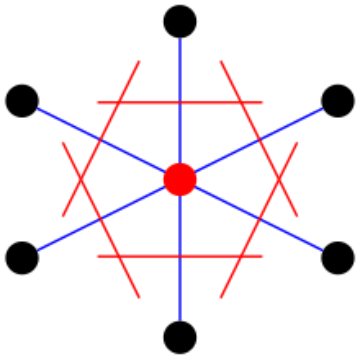


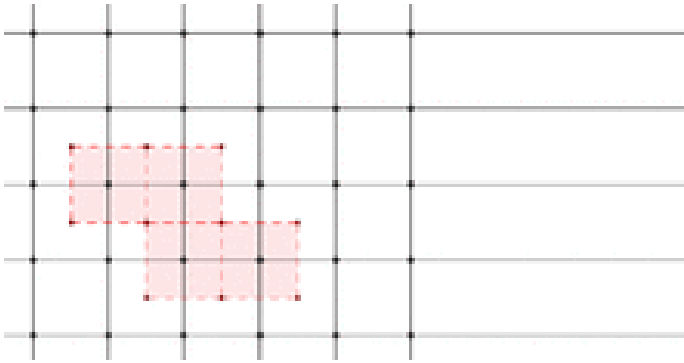
Microestrutura do Pd (100x)



A escolha da célula primitiva pode ser feita de inúmeras maneiras. A mais típica é conhecida como **Célula de Wigner-Seitz**.

A célula de Wigner-Seitz é definida com a região de pontos mais próxima a um determinado ponto da rede que qualquer outro naquela direção.



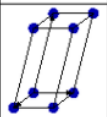
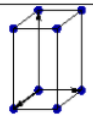
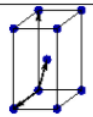
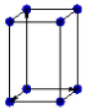
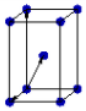
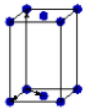
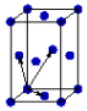
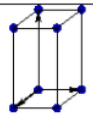
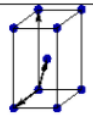
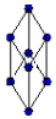
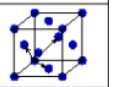
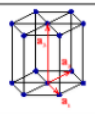


a) Célula de uma rede cúbica de corpo centrado (bcc).
b) Célula de uma rede cúbica de face centrada (fcc).
c) e d) respectivas células de Wigner-Seitz das redes fcc e bcc

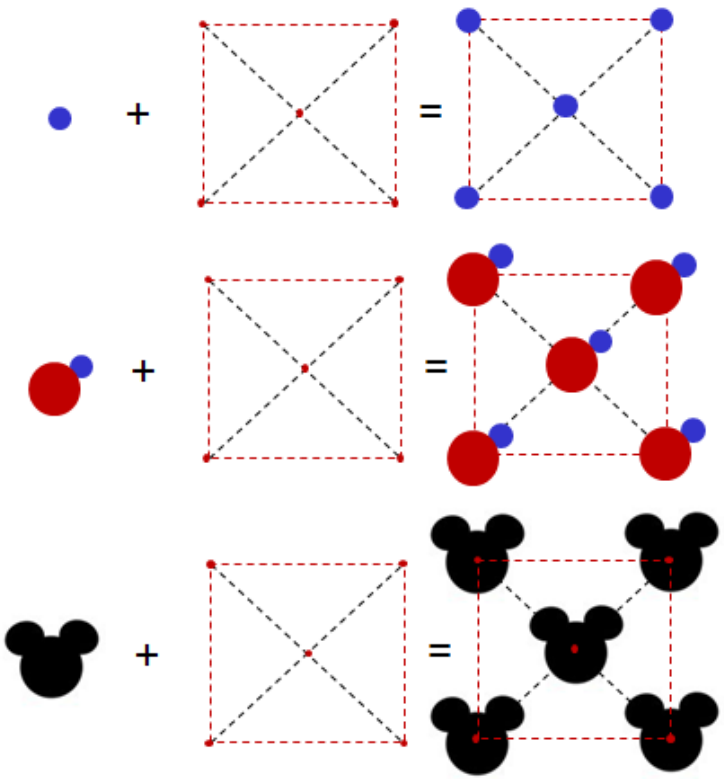
Construção de uma célula de Wigner-Sietz. (fonte: wikipedia)

Rede de Bravais e base

Um cristal pode ser descrito por 14 diferentes redes de Bravais possíveis . Este pode conter apenas um átomo na célula unitária, o qual se repete; ou por milhares de átomos, em por exemplo uma proteína, que ser repete.

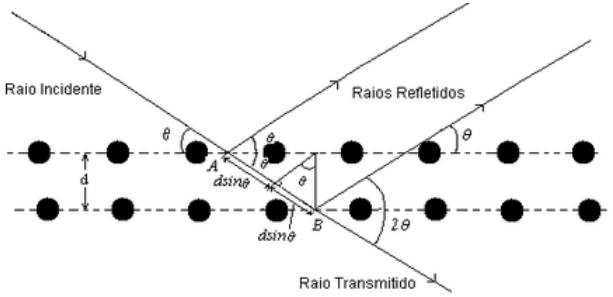
Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$ $\alpha_{12} \neq 90°$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120°$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120°$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90°$				

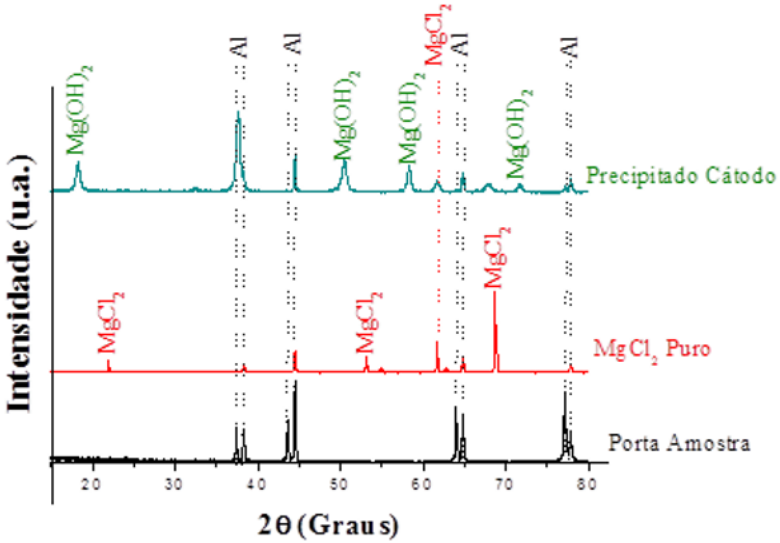
base rede cristal

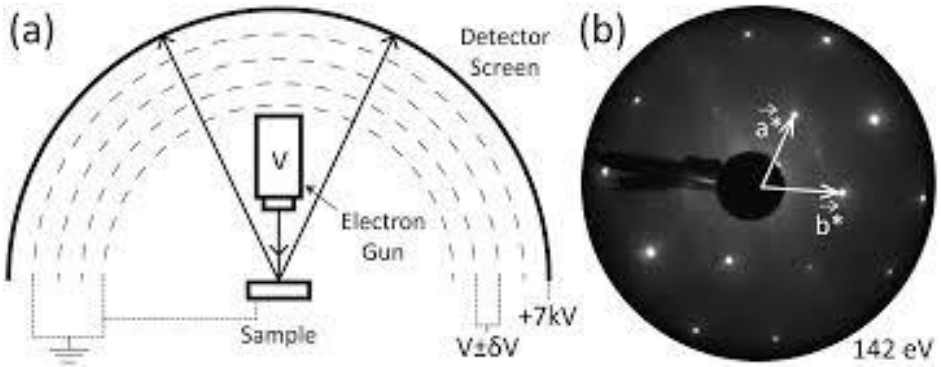


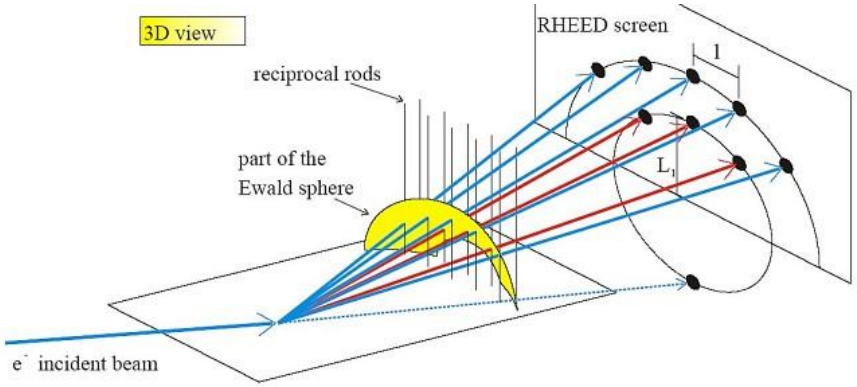
Rede Recíproca

Um grande número de experimentos de espalhamento permitem sondar a rede periódica. Em particular experimentos de difração com diferentes partículas (fótons, elétrons, íons, etc). Neste sentido é razoável definir uma rede que esteja ligada com a transformada de Fourier da rede real: a rede recíproca.









Rede Recíproca

Um grande número de experimentos de espalhamento permitem sondar a rede periódica. Em particular experimentos de difração com diferentes partículas (fótons, elétrons, íons, etc). Neste sentido é razoável definir uma rede que esteja ligada com a transformada de Fourier da rede real: a rede recíproca.

A rede recíproca é definida por um conjunto de vetores **G** que descrevem as ondas com a periodicidade da rede de Bravais. **G** da rede recíproca de Bravais está relacionado com **R** da rede real pela relação:

$$\boxed{e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}} \qquad \text{ou} \qquad \boxed{e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1}$$

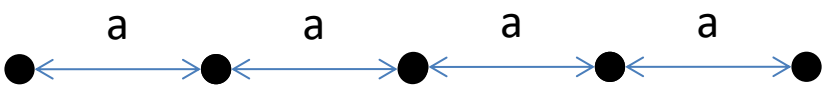
$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \qquad \mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \qquad \mathbf{b}_2 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \qquad \mathbf{b}_3 = 2\pi\frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \qquad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

O conceito de rede recíproca nos permite escrever muito problemas de física do estado sólido usando a simetria do cristal. Esta é por exemplo a ideia da função de Block (uma função com a periodicidade da rede que descreve, por exemplo, função de onda do sólido, a densidade de estados, carga, e outras propriedades do material).

Rede Recíproca : Exemplo para densidade de carga

Tomemos como exemplo uma rede periódica 1-D onde queremos descrever a densidade de cargas ρ.



$$\rho(x) = \rho(x + na),$$

Sendo a densidade periódica, podemos escrevê-la como uma série de Fourier $(\omega = \frac{2\pi}{a})$ $\rho(x) = \sum_n \rho_n e^{i(n2\pi/a)x}$

Em 3-D o problema equivalente será : $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \longrightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

Escrever esta série no caso de um sólido real pode não ser trivial. Mas em muitos casos, poucos termos da série são suficientes para escrever com boa precisão a série. (Veremos isto adiantes para o caso do Modelo de sólidos covalentes).

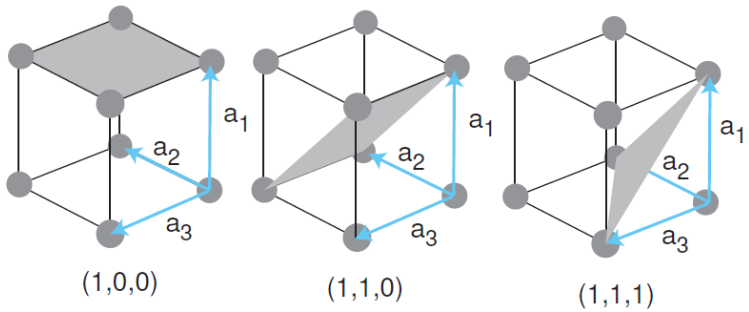
Em especial, podemos descrever todas as propriedades da rede recíproca em uma unidade primitiva neste espaço recíproco. Esta tem particular importância para a descrição de problemas eletrônicos e vibracionais, ela é o equivalente da célula de Wigner-Seitz na rede recíproca e é conhecida como ***Primeira Zona de Brillouin***.

Índices de Miller

Em conexão ao tópico desta disciplina, Indíces de Miller são utilizados para definir uma direção cristalográfica, planos atômicos, ou orientação de uma superfície.

O plano com índices *(h,k,l)* é definido como aquele perpendicular ao vetor $h\mathbf{b_1} + k\mathbf{b_2} + l\mathbf{b_3}$

Encontramos o índice h, k, l simplesmente com 1/x onde x é a distância no espaço real onde o plano intercepta o eixo. Este resultado é trivial para células cúbicas pois o plano (h,k,l) também será perpendicular $h\mathbf{a_1} + k\mathbf{a_2} + l\mathbf{a_3}$



Definições para índice de Miller no espaço real e recíproco

(h,k,l) ou (hkl) ou $(h-kl)$ ou $(h\bar{k}l)$ ⇒ Índices de Miller indicando direção no espaço recíproco ou superfície perpendicular a esta direção

$\{hkl\}$ ⇒ Família de planos equivalentes. Para um cristal cúbico {100} é a família de planos equivalente a (100),(010),(001),(-100),(0-10),(00-1).

$[lmn]$ ⇒ Direção no espaço real, dado por *l* **a1** + *m* **a2** + *n* **a3**

$\langle 001 \rangle$ ⇒ Família de planos equivalentes no espaço real. Para um cristal cúbico <100> é a família de planos equivalente a [100],[010],[001],[-100],[0-10],[00-1].

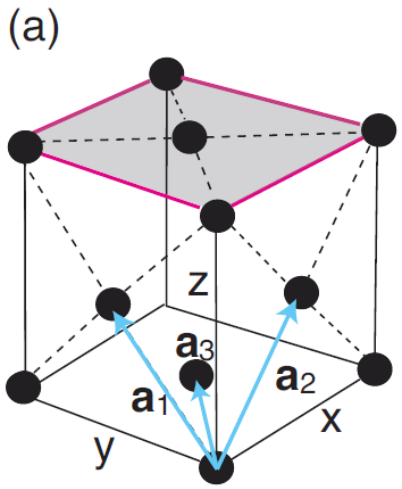
$(hkil)$ ⇒ Redes hexagois usam 4 índices onde o último l indica o vetor c e $i = -(h+k)$

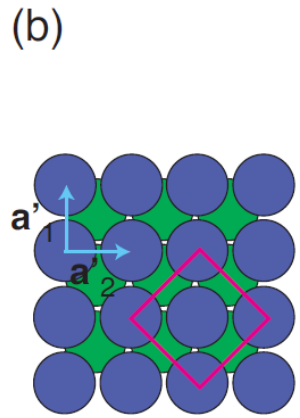
Rede real e rede recíproca em superfícies

Primeira consequência de uma superfície: Quebra da periodicidade translacional na direção perpendicular à superfície. Algo mais drástico ainda pode ocorrer: **relaxações e reconstruções**.

A superfície pode ser vista como um perfeito sistema periódico 2-D, no entanto, raramente podemos ignorar a influência do volume. Veremos mais adiante exemplos para estes casos em metais, óxidos, e sistemas lamelares ou cristais de van der Walls.

Ilustremos o caso de uma superfície fcc.



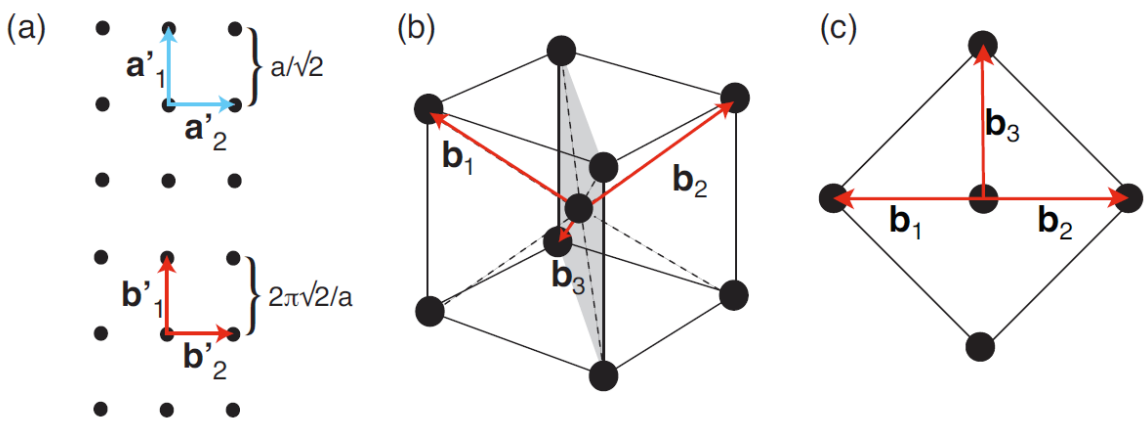


$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}0\\1\\1\end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}$$

$$\mathbf{a}'_1 = \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}1\\1\\0\end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}'_2 = \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\begin{pmatrix}-1\\1\\0\end{pmatrix}$$

Esta construção é suficiente se queremos descrever apenas os átomos da 1ª camada. Ela é formada neste caso por **um único átomo**. Mas insuficiente para descrever os átomos das camadas inferiores, teríamos que incluí-los na base.

Rede real e rede recíproca em superfícies



a) Construção da rede recíproca da superfície (001) fcc.
b) Construção da rede recíproca de volume de uma rede **fcc**. <u>Note que ela é idêntica a rede real **bcc**</u>. O plano em cinza será mostrado adiante na discussão.
c) Projeção da rede visto de cima.

Usando a definição de rede recíproca:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Rede real e rede recíproca em superfícies

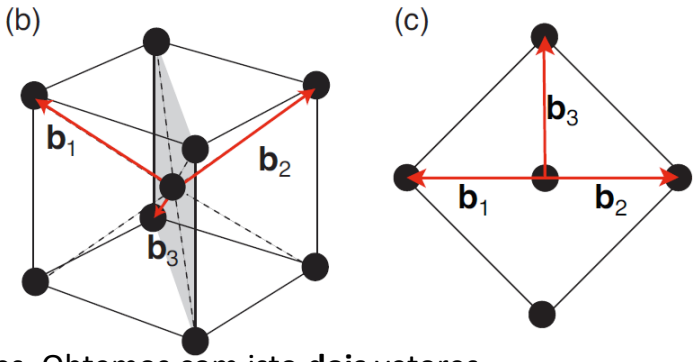
$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

É um vetor perpendicular a superfície de interesse (direção z!). No entanto este não deve ser utilizado como índice de Miller. No caso dos índices de Miller o vetor perpendicular à (001) será (110).

Para projetar os vetores da rede recíproca na superfície de interesse, subtraímos a componente que é perpendicular à superfície de cada um deles.

$$\mathbf{b}_1 - (\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} - \frac{2\pi}{a}\left(\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}\right)\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{b}_2 - (\mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_3 - (\mathbf{b}_3 \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} = \frac{2\pi}{a}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

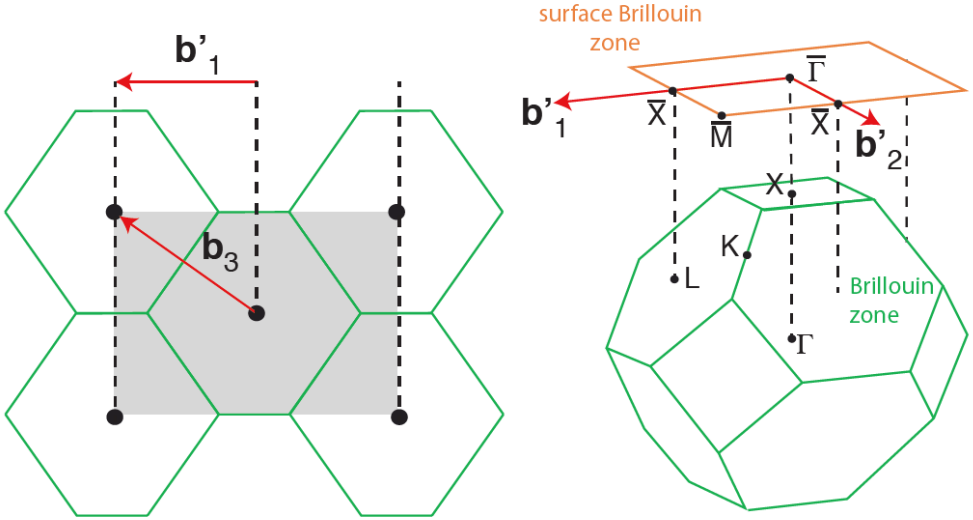


Note: Os dois primeiros são um oposto ao outro e o terceiro perpendiculares a eles. Obtemos com isto **dois** vetores independentes para descrever a superfície da rede recíproca.

Importe: Note que podemos obter no espaço real a rede da superfície, apenas pegando um plano de átomos da rede de Bravais. No entanto, para obter a rede recíproca de superfícies, precisamos projetar a rede recíproca na superfície (e não apenas pegar um plano!)

Rede recíproca e superfície da zona de Brillouin

Para a rede recíproca a projeção é necessária pois a <u>periodicidade na direção perpendicular à superfície é perdida</u> e portanto o número quântico *k* perpendicular à superfície perde o sentido. Não importa qual o valor de *k* nesta direção, somente as componentes iniciais do valor de **k** paralelo à superfície manterão o significado.

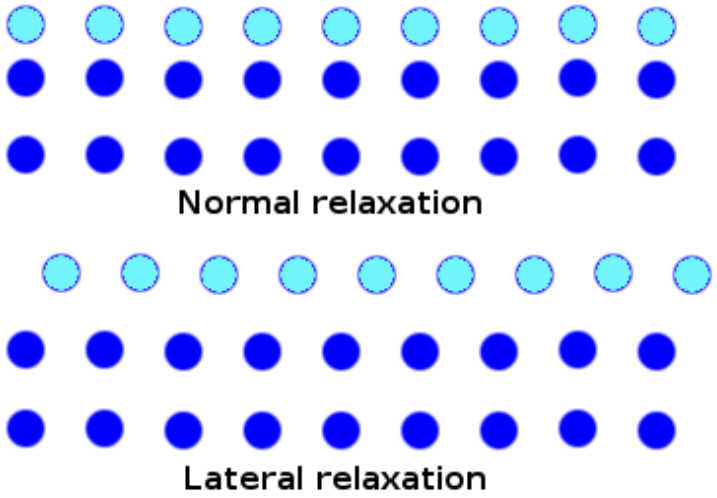


Note que obtemos **b´1** (da superfície) projetando **b3** (volume). Se o valor de *k* perpendicular à superfície é irrelevante, então cada ponto da rede recíproca que difere de **b´1** é totalmente equivalente. De fato, note que os pontos (volume) quando projetados nas linhas tracejadas (superfície da zona de Brillouin) são conectados por **b´1.**

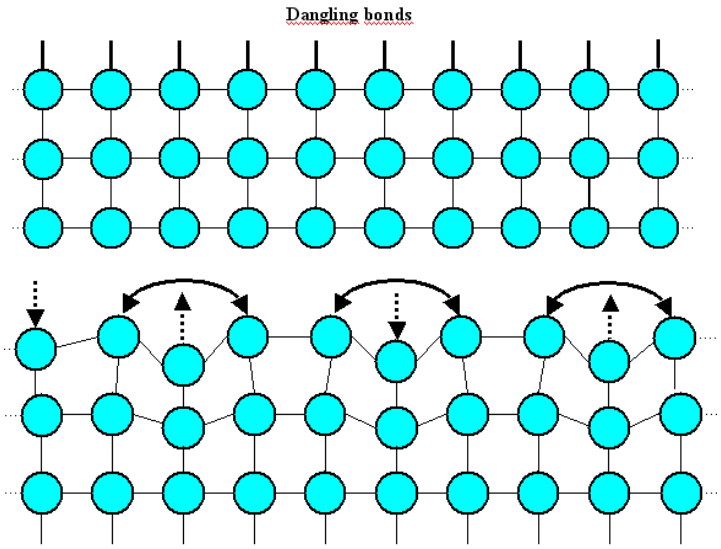
Considerações sobre relaxação e reconstrução

Todas as considerações até o momento foram que os átomos da superfície permanecem em suas posições de volume. Isto tipicamente não é verdade. Ao formar a superfície a energia livre pode resultar em uma nova configuração para os planos atômicos e posições dos átomos.

Relaxação (vertical / lateral)



Reconstrução



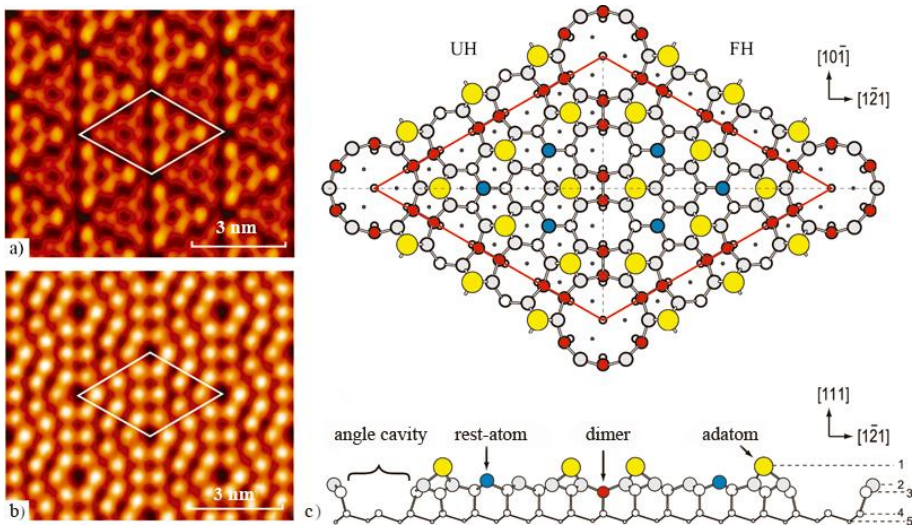
As reconstruções podem ser muito complexas e difíceis de serem resolvidas!

"God made the bulk; surfaces were invented by the devil"
(Wolfgang Pauli)

Considerações sobre relaxação e reconstrução

Podemos observar os efeitos da reconstrução por experimentos de difração, ou diretamente medindo a densidade de carga via STM. De fato, se fizermos uma transformada de Fourier da imagem STM iremos obter o equivalente de um experimento de difração.

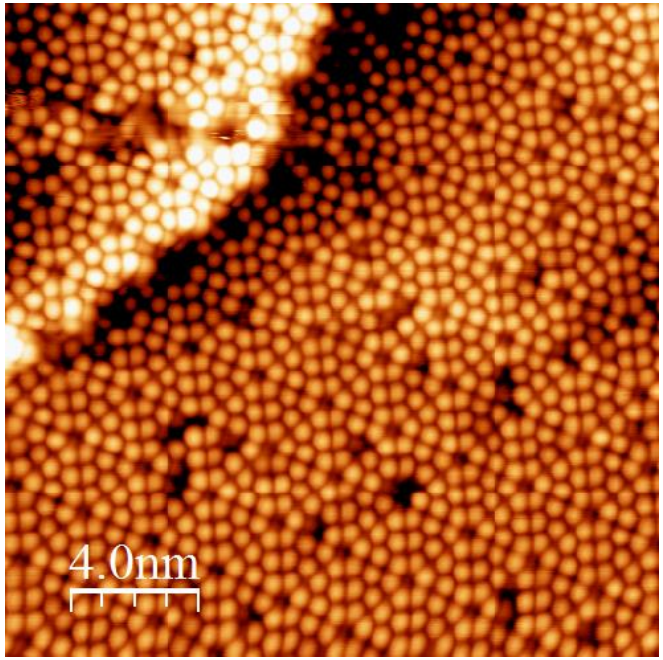
Um dos maiores quebra-cabeças foi desvendar a estrutura do Si(111) (7x7).

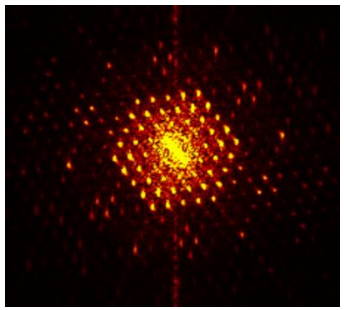


DAS Model (**D**imer **A**datom **S**tacking fault)

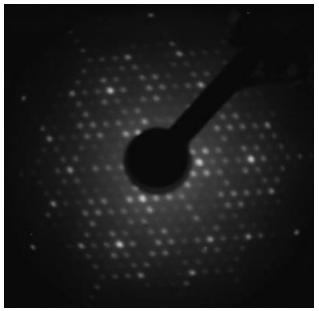
Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S., Takahashi M. // Surf. Sci. 1985. V. 164. P. 367

Somente resolvido após a invenção do STM em 1981 por Rohrer & Binnig (IBM-Zurich) (Nobel Física 1986).





FFT-STM



LEED

Descrevendo um sólido: Elétrons livre

A primeira aproximação para o tratamento da estrutura eletrônica de um sólido é considerar **elétrons livre em uma caixa**. Em metais este modelo é uma aproximação de primeira ordem. Negligenciamos as interações entre as partículas e assumindo que o potencial se anula nas paredes da caixa.

$$H\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \longrightarrow \psi(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + Be^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2|\mathbf{k}|^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

A condição de contorno onde a função de onda é nula nas paredes da caixa leva aos seguintes valores possíveis para **k**.

$$\psi(\mathbf{r}) \propto \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$$

$$k_x = \frac{\pi}{L}n_x;\ n_x = 1, 2, 3, \ldots$$
$$k_y = \frac{\pi}{L}n_y;\ n_y = 1, 2, 3, \ldots$$
$$k_z = \frac{\pi}{L}n_z;\ n_z = 1, 2, 3, \ldots,$$

Podemos ainda escolher condições periódicas de contorno:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L). \longrightarrow \psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}}$$

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x;\ n_x = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots$$
$$k_y = \frac{2\pi}{L}n_y;\ n_y = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots$$
$$k_z = \frac{2\pi}{L}n_z;\ n_z = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots.$$

A escolha das condições de contorno não afetam as propriedades obtidas (E(k), por exemplo). Isto não parece ser razoável para descrever uma quebra de simetria como a da superfície.

Potencial periódico: elétrons quase livre

Em um sólido real, o **<u>potencial não é zero ou constante</u>**, mas pode ser considerado periódico na maior parte dos casos, e **conhecemos a periodicidade**. Isto faz toda a diferença para resolver a equação de Schrödinger.

$$H\psi(\mathbf{r}) = (-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + U(\mathbf{r}))\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$ Sendo $$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}+\mathbf{R})$$

A solução para um problema com potencial periódico é dado por uma função de onda periódica, a **função de Block**.

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

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

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ descreve uma propriedade, ex.: densidade de carga.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r})$$ Função de onda de Block tem a propriedade de não mudar por um incremento de **G.**

Consequentemente: $E_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$

Uma consequência do potencial periódico é a função de onda que descreve o problema ser também periódica e todas outras propriedades decorrentes também. Nada mais razoável do que tratar todos os detalhes da estrutura eletrônica na primeira zona de Brillouin.

Potencial periódico: elétrons quase livre

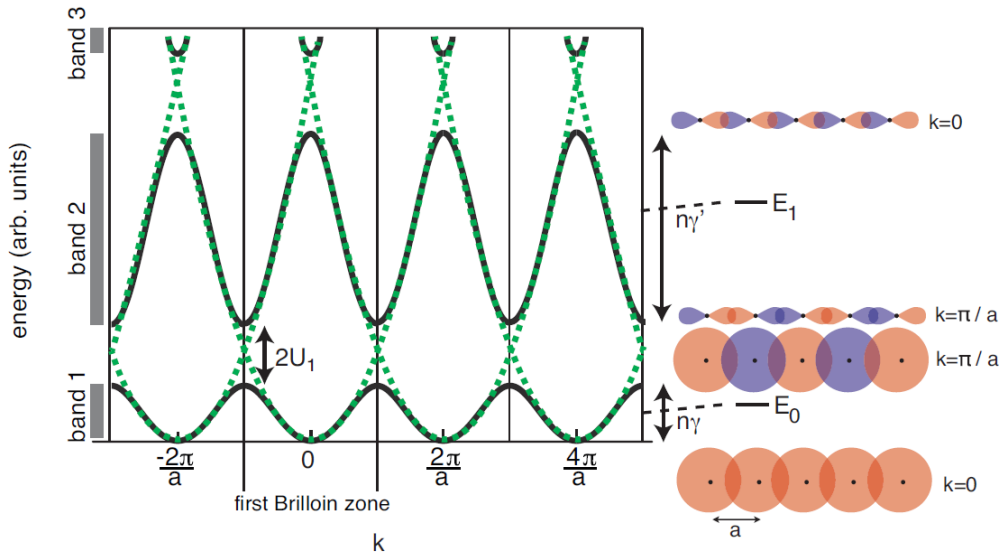
Voltando ao caso de elétrons em um metal, a primeira abordagem é considerar o potencial muito fraco e portanto, os elétrons são quase livres.

Vejamos o caso de um arranjo 1D:

As linhas verdes descrevem solução parabólicas (elétron livre), mas periódicas (**G=2π/a**).

Se o potencial não é mais aproximadamente zero. Teremos U sendo descrito por uma série de Fourier:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$



Assumindo um potencial suficientemente fraco para Utilizar apenas o primeiro termo não nulo da série, a solução muda como o mostrado na figura pelas linhas pretas.

No caso de apenas U1 ≠0, as bandas abrem gaps próximos aos limites da 1ª zona de Brillouin igual a duas vezes este primeiro termo da série de Fourier. Para outros termos diferentes de zero, abriremos gaps em outros valores de **k**.

Potencial periódico: Modelo *Tightly binding*

Começando a descrição primeiramente com elétrons livre, depois a inclusão de um fraco potencial periódico. Em alguns sistema é mais interessante uma outra abordagem, **elétrons fortemente ligado/localizados!.**

Começando com orbitais atômicos representando os átomos que compõem o cristal. Depois construímos uma função periódicas pela combinação linear destes orbitais atômicos. Este é o **modelo *tightly binding***, que representa muito bem sistema com **ligações mais covalentes/direcionais** ou **elétrons localizados** (exemplo, elétrons d em metais de transição).

$$H_{at} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + V_{at}(\mathbf{r})$$

Hamiltoniano atômico com energias e função de onda dados por E_n e ϕ_n

$$H_{sol} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{R}} V_{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + V_{at}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} V_{at}(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \Rightarrow H_{sol} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + V_{at}(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})$$

Se considerarmos que os átomos estão suficientemente "longes" um do outro, podemos usar as <u>funções atômicas</u> para calcular as autoenergias do sólido.

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r}) H_{sol} \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \phi_n^*(\mathbf{r}) H_{at} \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \phi_n^*(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx E_n$$

Nesta aproximação a <u>segunda integral</u> irá se anular pois a função de onda se anula antes que v(r) do próximo átomo seja significativo.

Potencial periódico: Modelo *Tightly binding*

De forma óbvia, vemos que a solução obtida nesta aproximação também resolve a equação de Schrödinger para o átomo na posição **R'**, bastando reescrever apropriadamente o Hamiltoniano. Ou seja, para N átomos temos N níveis de energia E_n.
Se os átomos estão longe, eles não interagem e as bandas de energia E_n não tem dispersão, ou seja, são degeneradas.

Considerando alguma interação que perturbe o "tight binding" :

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{k},\mathbf{R}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

A função de onda do sólido é uma combinação linear das funções de onda que descrevem cada átomo.

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\mathbf{r})$$

Uma combinação linear das autofunções atômicas.

No exemplo, vamos considerar que $\phi_0(\mathbf{r})$ está muito deslocada das outras bandas e domina.

A escolha correta dos coeficientes $C_{k,R}$ nos levará a solução:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

Potencial periódico: Modelo *Tightly binding*

Solução é normalizada e satisfaz a condição de Block.

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}') = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r})$$

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}') =$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R}+\mathbf{R}') =$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}'}\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}\phi_0(\mathbf{r}-(\mathbf{R}-\mathbf{R}')) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}'}\sum_{\mathbf{R}''} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''}\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R}'') = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}).$$

Agora podemos usar esta função de onda para calcular a estrutura de banda do sólido: ***E(k)*.**

$$H_{sol}\psi(\mathbf{r}) = (H_{at}+v(\mathbf{r}))\,\psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\psi(\mathbf{r}).$$

$$\int \phi_0^*(\mathbf{r})H_{at}\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \phi_0^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E(\mathbf{k})\int \phi_0^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

$$\int \phi_0^*(\mathbf{r})H_{at}\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int (H_{at}\phi_0(\mathbf{r}))^*\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E_0\int \phi_0^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

Potencial periódico: Modelo *Tightly binding*

$$E_0 \int \phi_0^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \phi_0^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E(\mathbf{k}) \int \phi_0^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$

Substituindo na equação acima a função de onda $\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})$

$$E_0 \left(1 + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \int \phi_0^*(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}d\mathbf{r}\right)$$
$$+ \int |\phi_0|^2(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \int \phi_0^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}d\mathbf{r}$$
$$= E(\mathbf{k}) \left(1 + \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \int \phi_0^*(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}d\mathbf{r}\right).$$

Portanto, uma expressão para a dispersão da estrutura de banda será:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \frac{-\int |\phi_0|^2(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \int \phi_0^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}d\mathbf{r}}{1 + \cancel{\sum_{\mathbf{R}\neq 0} \int \phi_0^*(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}d\mathbf{r}}}$$

Negligenciamos pois as função são localizadas nas posições atômicas.

Como a superposição da funções de onda é pequena, consideramos apenas os primeiros vizinhos. Nesta aproximação:

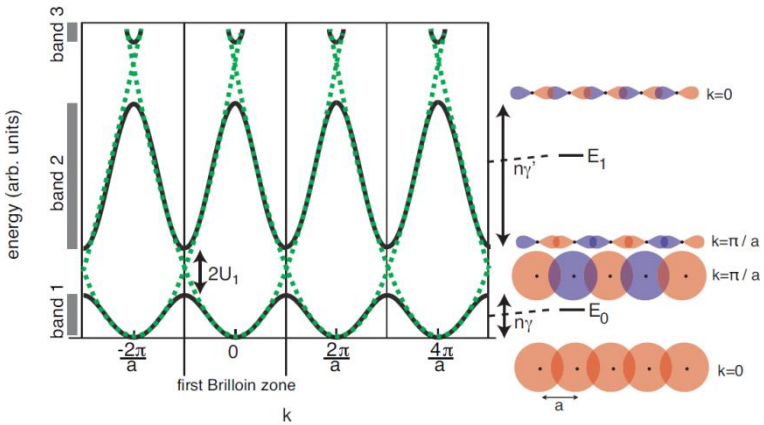
$$\beta = -\int |\phi_0|^2(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \qquad \gamma(\mathbf{R}) = -\int \phi_0^*(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\phi_0(\mathbf{r}-\mathbf{R})d\mathbf{r}.$$

Potencial periódico: Modelo *Tightly binding*

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \beta - \sum_{\mathbf{R}\neq 0} \gamma(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$$

$$E(k) = E_0 - \alpha - 2\gamma \cos ka.$$

Menor energia em k=0 e maior energia da banda em K=π/a.

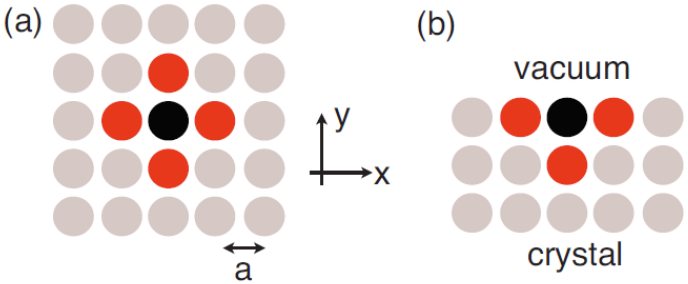


Estado anti-ligante

Estado ligante

Caso 2-D

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - \gamma(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a})$$
$$= E_{at} - \alpha - 2\gamma(\cos k_x a + \cos k_y a).$$

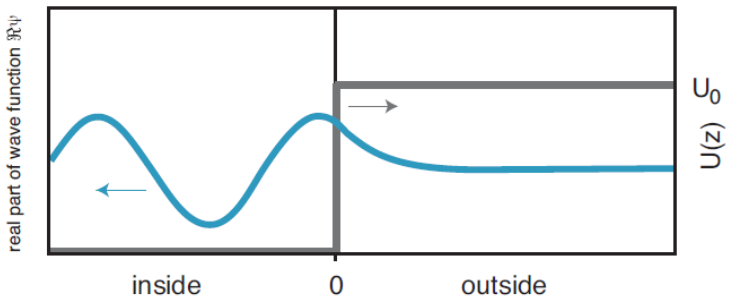


Sistema 2D quadrado onde no modelo tight-binding, consideramos apenas os primeiros vizinhos (vermelho) interagindo com os orbitais do átomo central (preto)

Estrutura eletrônica na superfície

Usamos o modelo Tight-binding para descrever o volume. Vimos que a largura da banda depende do número de vizinhos considerados. **Na superfície este número/tipo de vizinhos é obviamente diferente!**

Para uma visão qualitativa, podemos representar o que acontece na superfície pelo problema de uma partícula próxima de uma barreira do tipo degrau U_0. Um degrau é uma região de menos vizinhos que tipicamente aprisionam elétron.



$$\psi_i(z) = e^{ik_i z} + Re^{-ik_i z} \qquad k_i = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}}$$

K_i número real e portanto uma onda plana dentro do sólido (onda que vai e onda que volta).

$$\psi_o(z) = Te^{ik_o z} \qquad k_0 = \sqrt{\frac{2m_e(E - U_0)}{\hbar^2}}$$

K_O número imaginário e portanto, fora do sólido a solução é uma exponencial decrescente.

$$|R| = 1 \Rightarrow$$

Verificamos que a construção da barreira não afeta a estrutura interna do material, por exemplo, o elétron não sai do sólido. No entanto, temos agora uma onda evanescente que se estende para o vácuo. Esta será importante para permitir experimentos de STM.

Estrutura eletrônica na superfície: Densidade de carga

Ao invés de olhar o problema simplista de uma função de onda se propagando entre o volume e a superfície, podemos olhar como a densidade de carga reage à criação de uma superfície.

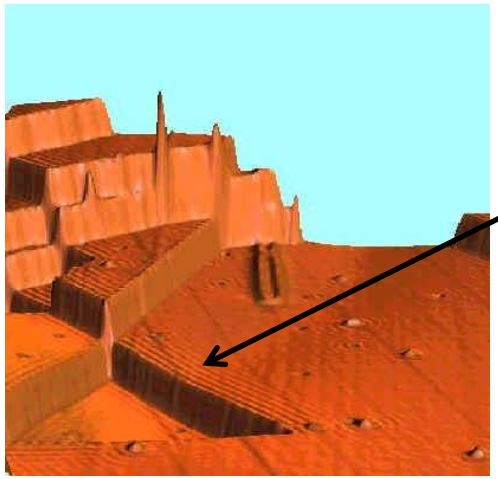
Jellium model: elétrons em um metal sob ação de um densidade de carga positiva e uniforme terminado na superfície.

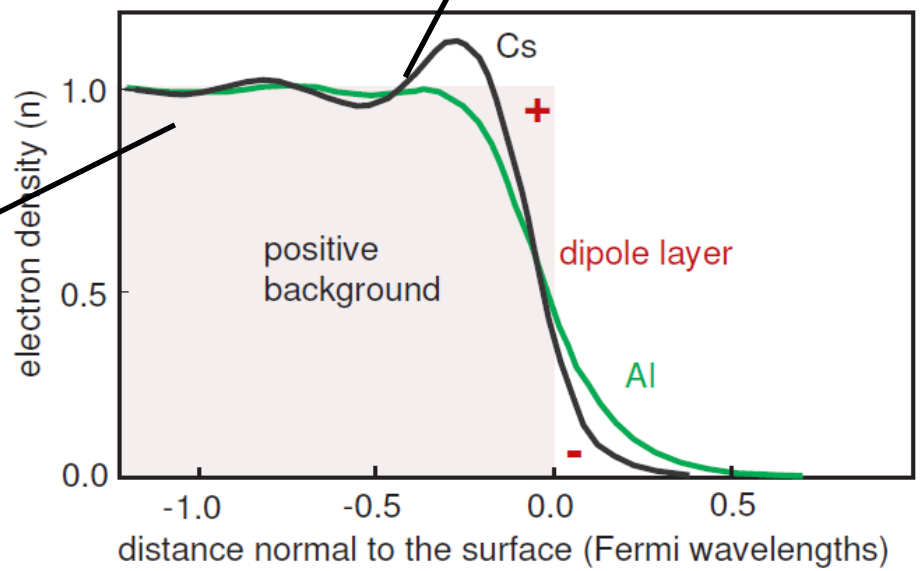
Densidade de carga decresce próximo da superfície e sai em direção do vácuo.

$$n_+(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \bar{n}, & z \leq 0 \\ 0, & z > 0 \end{cases}$$

Oscilações de Fridel
Oscilações da densidade de carga que se rearranjam para minimizar a energia. $\lambda = \pi/KF$

No entanto a formação de um dipolo elétrico apontando na direção perpendicular à superfície impede que os elétrons saiam livres para o vácuo. Veremos adiante que este dipolo contribui para a função trabalho do material .





Oscilações de Fridel observadas em STM (Superfície de Cu).
http://www.sc.ehu.es/waporcoj/nanolab/surface_states_at_vicinal_surfac.htm

Estrutura eletrônica na superfície: estados local. de superfície

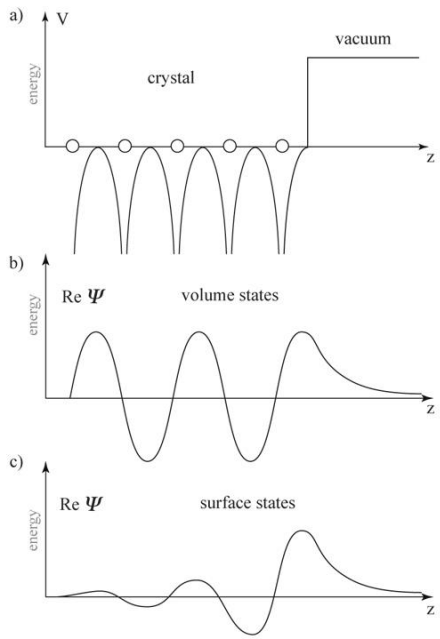
Ao criar a superfície, perdemos a simetria translacional nesta direção, mas ainda temos uma periodicidade no plano. Esta não é necessariamente a mesma do volume devido a reconstruções.

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

Um estado do volume propagando para a superfície, não é como um elétron que encontra uma barreira de potencial, mas podemos olhar para o superfície como assim fosse, em primeira aproximação.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{\Im(k_z)z} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \longrightarrow$$

Consideramos a possibilidade de um ***k'***=$k_x, k_y, \Re(k_z)$ com um termo complexo na direção z. Com isto teremos uma solução que oscila para dentro do cristal, mas decai na superfície. O estado não conseguirá penetrar dentro do cristal porque ele não deve existir lá, desta forma, teremos um estado confinado à superfície.



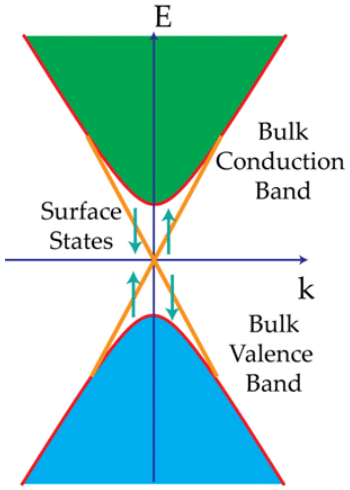


Fig. 1 A cartoon dispersion of a topological insulator, showing Dirac dispersing surface states lying in the bulk band gap.

http://hoffman.physics.harvard.edu/materials/Topological.php

Maiores detalhes: Hüfner (cap.8) ; Hofmann (Cap. 8)